

# **Kernmagnetische $^7\text{Li}$ -, $^{23}\text{Na}$ - und $^{17}\text{O}$ -Resonanz-Untersuchungen zu atomaren Austauschprozessen in Festkörpern**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

**Michael Storek**

im Juli 2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Vogel

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Atomare Dynamik in Festkörpern</b>	<b>3</b>
2.1. Zusammenhänge von Struktur und Dynamik	4
2.1.1. Leitfähigkeit	4
2.1.2. Kristalline Festkörper	5
2.1.3. Amorphe Festkörper	6
2.1.4. Das Perkolationsmodell	7
2.2. Der Misch-Matrix-Effekt in ionenleitenden Gläsern	9
<b>3. Kernmagnetische Resonanz</b>	<b>11</b>
3.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie	12
3.2. Die sphärischen Tensoroperatoren	13
3.3. Interne elektrische und magnetische Wechselwirkungen	15
3.3.1. Quadrupolwechselwirkung	15
3.3.2. Dipolwechselwirkungen	19
3.3.3. Chemische Verschiebung	20
3.4. Radiofrequenzpulse	21
3.4.1. Nicht-selektive Anregung	21
3.4.2. Selektive Anregung	23
3.5. Detektion dynamischer Prozesse in Festkörpern	25
3.5.1. Analyse von NMR-Spektren	26
3.5.2. Relaxationsprozesse	32
3.5.3. Stimulierte Echo-Spektroskopie	42
3.5.4. Mehr-Zeiten-Korrelationsfunktionen	54
3.5.5. Zweidimensionale Austauschspektroskopie	56
<b>4. Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>65</b>
4.1. Der schnelle Ionenleiter Lithiumindiumphosphat $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$	66
4.1.1. Struktur und Eigenschaften	66
4.1.2. Experimenteller Aufbau und Parameteroptimierung	67
4.1.3. Spin-Echos und transversale Relaxation	68
4.1.4. Stimulierte-Echo-Spektroskopie	69
4.1.5. Auswertung und Diskussion	72
4.1.6. Zusammenfassung	79
4.2. Lithiumtriborat $\text{LiB}_3\text{O}_5$	81
4.2.1. Struktur und Eigenschaften von Lithiumtriborat	81
4.2.2. Experimentelle Details	84
4.2.3. Spin-Echo-Spektren	85
4.2.4. Relaxationszeitmessungen	88
4.2.5. Selektiv invertierte Spin-Alignment-Spektren von einkristallinem $\text{LiB}_3\text{O}_5$	90
4.2.6. Zweidimensionale Austauschpektren und stimulierte Echos von $\text{LiB}_3\text{O}_5$	92

4.2.7.	Anfangs- und Endzustandskorrelationen . . . . .	97
4.2.8.	Diskussion . . . . .	100
4.2.9.	Zusammenfassung . . . . .	103
4.3.	Der Misch-Matrix-Effekt in Natriumborosilikat- und Natriumborophosphat-Gläsern . . . . .	105
4.3.1.	Experimentelle Details . . . . .	105
4.3.2.	Strukturmodelle für Natriumborosilikat- und Natriumborophosphat-Gläser . . . . .	106
4.3.3.	Die Natriumborosilikat-Gläser $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[\text{xB}_2\text{O}_3+(1-\text{x})2\text{SiO}_2]$ . . . . .	107
4.3.4.	Die Natriumborophosphat-Gläser $0,35\text{Na}_2\text{O}+0,65[\text{xB}_2\text{O}_3+(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ . . . . .	121
4.3.5.	Diskussion des positiven und negativen Misch-Matrix-Effektes . . . . .	126
4.3.6.	Zusammenfassung . . . . .	127
4.4.	Ultralangsame Reorientierungsdynamik in kristallinem Dimethylsulfon . . . . .	128
4.4.1.	Struktur und Eigenschaften . . . . .	128
4.4.2.	Experimentelle Details . . . . .	129
4.4.3.	$^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum und Spin-Relaxation . . . . .	131
4.4.4.	Stimulierte $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Echos an DMS . . . . .	134
4.4.5.	Zweidimensionales $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Austauschspektrum . . . . .	136
4.4.6.	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	139
<b>5.</b>	<b>Simulationen</b>	<b>141</b>
5.1.	Programmablauf der random-walk Simulationen . . . . .	142
5.2.	Details zum Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	143
5.3.	Simulation quadrupolarer und dipolarer Fluktuationen in der Lokalfeld-Näherung . . . . .	143
5.4.	Ergebnisse der Simulationen . . . . .	145
5.4.1.	Erweiterung auf mehrere Koordinationsschalen . . . . .	147
5.4.2.	Variation der Anzahl dipolarer Nachbarspins . . . . .	148
5.4.3.	Einfluss der Ionendynamik auf Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen . . . . .	149
5.5.	Diskussion . . . . .	151
5.5.1.	Quadrupolare und dipolare Anfangs- und Endzustandskorrelationen . . . . .	152
5.5.2.	Einfluss dipolarer Fluktuationen auf die Korrelationszeiten stimulierter Echos . . . . .	152
5.5.3.	Faktorisierung von Produktkorrelationsfunktionen . . . . .	154
5.6.	Zusammenfassung . . . . .	155
<b>6.</b>	<b>Kurzer Vergleich übergreifender methodischer Aspekte</b>	<b>157</b>
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>159</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>
	<b>Publikationen des Autors</b>	<b>173</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>175</b>
A.1.	FID-Zeitsignal eines Pake-Spektrums . . . . .	175
A.2.	Das Czjzek-Modell für die Verteilung elektrischer Feldgradienten in amorphen Festkörpern . . . . .	176
A.3.	Vergleich verschiedener Ratenmittelwerte . . . . .	180
A.4.	Phasenzyklen für Spin-Echos und stimulierte Echos . . . . .	182
A.5.	Korrelationszeiten und Endzustandskorrelationen von $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ bei 309 K . . . . .	183
A.6.	Lithiumtriborat $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . . . . .	184
A.7.	Zentrallinienspektren der Natriumborosilikat-Gläser . . . . .	187
A.8.	Zeitsignale der zweidimensionalen Austauschspektren von Dimethylsulfon . . . . .	188
A.9.	Reduktionsfaktor für stimulierte Echos . . . . .	188



---

# 1. Einleitung

Ein umfassendes Verständnis atomarer Bewegungsprozesse in Festkörpern ist sowohl von enormem wissenschaftlichen als auch von technologischem Interesse, denn diesen Bewegungen kommt bei vielen Vorgängen eine Schlüsselrolle zu, wie der Phasenumwandlungskinetik, in Oxidationsprozessen oder der Ionendiffusion. Besonders die Ionendiffusion hat durch das aktuell konzentrierte Bestreben hochleistungsfähige Festkörperionenbatterien zu entwickeln eine weitreichende Anwendungsbedeutung. Eine nachhaltige Abkehr von fossilen Brennstoffen hin zu einer zuverlässigen Energieversorgung durch erneuerbare Energien stellt wohl eine der größten Herausforderungen an unsere Generation dar. Dazu sind derzeit jedoch noch Lösungen zur Speicherung volatiler Energie notwendig [Yan11]. Für die zur Energiespeicherung konzipierte Entwicklung skalierbarer Li-Ionen-Technologien ist ein präzises Verständnis und die Charakterisierung der grundlegenden Transportprozesse in kristallinen und amorphen Li-Ionenleitern zwingend erforderlich [Tar10].

Gegenüber den dazu häufig eingesetzten experimentellen Methoden, wie Leitfähigkeits- und Radiotracerdiffusionsmessungen, gestattet die magnetische Kernspinresonanz (NMR, engl. „nuclear magnetic resonance“) einen isotopenselektiven Zugang zu Struktur und Dynamik auf einer lokalen Ebene [Eck92, Eck10, Bri92, Hei05, Epp16]. Durch ortsabhängige Resonanzfrequenzen decken verschiedene Techniken der NMR sehr breite Frequenz- und Längenskalenbereiche ab, welche von Nanosekunden bis Sekunden und von einfachen Atomabständen bis hin zu Mikrometern reichen können. Während gut etablierte, klassische Methoden, wie die Spin-Gitter-Relaxometrie und die Analyse von NMR-Linienformen für viele NMR-aktive Kerne relativ einfach durchgeführt werden können, ist deren korrekte Interpretation allerdings häufig theoretisch komplex und von einem Bewegungsmodell abhängig.

Andere, modellunabhängige Methoden der Festkörper-NMR sind dagegen auf wenige Isotope begrenzt. Eine in diesem Bereich relevante Methode ist die stimulierte Echo-Spektroskopie, welche durch Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen ein Studium von ultralangsamem Bewegungsprozessen im Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden ermöglicht. Die Anwendung dieser speziellen Technik ist in größerem Umfang bisher aber nur für wenige Kerne mit Kernspin  $I = 1/2$ , wie  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  oder  $^{109}\text{Ag}$ , durchgeführt worden, bei denen die chemische Verschiebung für die dominante spektrale Verbreiterung verantwortlich ist, und für die Quadrupolkerne  $^2\text{H}$  und  $^6\text{Li}$  (beide  $I = 1$ ) [Ern87, Sch94]. Für die Untersuchungen von Ionenleitern ist die Methode zwar auch auf die Isotope  $^7\text{Li}$  und  $^9\text{Be}$  (beide  $I = 3/2$ ) übertragen und erfolgreich angewendet worden [Tan98, Böh00, Böh07a, Wil12]. Darauf aufbauende, weitere Methoden wie die statische zweidimensionale Austauschspektroskopie waren an Pulverproben aber bislang nicht möglich. Zweidimensionale Austauschspektren bilden die Geometrie des Reorientierungsprozesses durch die vorherrschende interne Wechselwirkung ab und könnten daher genutzt werden, um z.B. die Pfade der Diffusion aufzuklären [Lan16].

Es ist eines der Ziele dieser Arbeit, die Methoden der stimulierten Echo-Spektroskopie für nicht-selektiv anregbare Quadrupolkerne zu erweitern und die Aufnahme zweidimensionaler Austauschspektren zugänglich zu machen. Die Umsetzbarkeit der theoretisch erarbeiteten Methoden soll in Experimenten an dem schnellen Ionenleiter Lithiumindiumphosphat,  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ , und an ein- und polykristallinem Lithiumtriborat,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , erforscht werden. Ein besonderer Fokus der vorliegenden Arbeit liegt also auf dem Isotop  $^7\text{Li}$ , da dieses zum einen aufgrund des hohen Ladung-zu-Masse-Verhältnisses für eine Vielzahl

technischer Anwendungen interessant ist. Zum anderen weil es gleichzeitig in einer großen natürlichen Häufigkeit gepaart mit einer hohen Sensitivität vorliegt und eine aufwendige Isotopenanreicherung für NMR-Experimente somit entfällt. Diese Vorteile bringen aber auch eine Schwierigkeit mit sich: Durch die starken Dipolfelder der  ${}^7\text{Li}$ -Kerne koppeln die mobilen Spins nicht nur an ihre direkte Umgebung, sondern wechselwirken auch stark untereinander. Dies führt dazu, dass in Experimenten statt Einteilchen-stets auch Mehrteilchen-Korrelationsfunktionen gemessen werden, deren Interpretation wiederum eine erhebliche Schwierigkeit darstellt. Daher ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit, durch einen simulativen Ansatz zu erforschen, in welchem Umfang Mehrteilchen-Korrelationen Einfluss auf stimulierte Echo-Experimente nehmen und ob diese eventuell von den Einteilchen-Korrelationen getrennt werden können.

Generell sind neben  ${}^7\text{Li}$  natürlich auch andere Alkali-Elemente für ein Studium der Diffusionseigenschaften interessant, insbesondere weil beispielsweise Natrium derzeit als Ladungsträger in kostengünstigen Ionenleitern diskutiert wird [Gui15]. In diesem Zusammenhang stehen im aktuellen Fokus der Forschung ionenleitende Gläser, welche den sogenannten Misch-Matrix-Effekt aufweisen [Zie07, Sch11, Chr13a]. Dieser Effekt bezeichnet eine nicht-lineare Erhöhung (positiv) oder Verminderung (negativ) der elektrischen Leitfähigkeit durch Mischung zweier Glasbildner bei konstanter Konzentration der mobilen Ladungsträger. Ein grundlegendes Verständnis dieses Effekts könnte die zukünftige Entwicklung amorpher Festkörperelektrolyte deutlich beschleunigen, da diese noch nicht die Leitfähigkeiten erreichen, die für viele Anwendungen notwendig wären. Die NMR liefert dazu für andere Methoden häufig nicht zugängliche Erkenntnisse, sodass für die vorliegende Arbeit zwei Serien von Na-Gläsern mit Misch-Matrix-Effekt zur Untersuchung ausgewählt wurden. Hierbei wurden bewusst zwei Serien aus Natriumborophosphat- und aus Natriumborosilikat-Gläsern gewählt, die jeweils entweder einen positiven oder einen negativen Misch-Matrix-Effekt aufweisen. Da für das einzige stabile Natrium-Isotop  ${}^{23}\text{Na}$  die Aufnahme von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen bei üblichen Magnetfeldstärken aufgrund der starken Quadrupolkopplung häufig schwierig ist, ist auf Methoden der Relaxometrie und Linienformanalyse zurückzugreifen. Diese Arbeit befasst sich daher auch mit den dafür benötigten theoretischen Modellen.

Schließlich wurde für Kerne mit *sehr* starker Quadrupolwechselwirkung, d.h. bei welchen die Aufspaltung einer selektiv angeregten Zentrallinie durch die Quadrupolwechselwirkung in Störungsrechnung zweiter Ordnung dominiert wird, gezeigt, dass auch unter diesen Bedingungen stimulierte Echos erzeugt werden können [AA14]. Da es sich hierbei um eine bisher nicht fest etablierte Methode handelt, wurde für die vorliegende Arbeit eine Studie der Modellsubstanz Dimethylsulfon vorgenommen. Ziel ist es, die zweizählige Reorientierungsdynamik dieses Moleküls, welche durch  ${}^{13}\text{C}$ - und  ${}^2\text{H}$ -NMR bereits bekannt ist [Sol83, Sch88], nun auch mit der  ${}^{17}\text{O}$ -NMR zu beobachten und zu charakterisieren. Das einzige mit der NMR spektroskopierbare Sauerstoff-Isotop  ${}^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) hat üblicherweise eine Quadrupolaufspaltung von mehreren MHz und muss aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit mit großem Aufwand angereichert werden. Wegen der Relevanz von Sauerstoff in organischen Verbindungen kommt der  ${}^{17}\text{O}$ -NMR aber eine immense Bedeutung im Bereich der Biowissenschaften zu.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kap. 2 wird zunächst auf die theoretischen Grundlagen und die Modelle der atomaren Dynamik in kristallinen und amorphen Festkörpern eingegangen und eine kurze Einführung zum Misch-Matrix-Effekt gegeben. Das darauf folgende Kap. 3 beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen und den teilweise neu entwickelten Methoden der NMR-Spektroskopie zur Detektion von Bewegungsprozessen in Festkörpern. In Kap. 4 werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Die Ergebnisse der Simulationen werden in Kap. 5 präsentiert. Abschließend wird eine Zusammenfassung dieser Arbeit und ein Ausblick auf zukünftige Experimente gegeben.

---

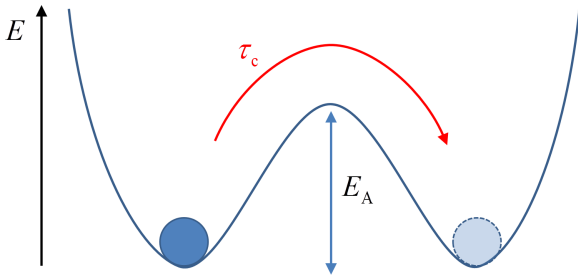
## 2. Atomare Dynamik in Festkörpern

2.1. Zusammenhänge von Struktur und Dynamik . . . . .	4
2.1.1. Leitfähigkeit . . . . .	4
2.1.2. Kristalline Festkörper . . . . .	5
2.1.3. Amorphe Festkörper . . . . .	6
2.1.4. Das Perkolationsmodell . . . . .	7
2.2. Der Misch-Matrix-Effekt in ionenleitenden Gläsern . . . . .	9

Atomare Bewegungsprozesse spielen in Festkörpern aller Art wie Metallen, Legierungen, Keramiken, Halbleitern, Gläsern oder Polymeren eine entscheidene Rolle für verschiedene mikrostrukturelle Umordnungsprozesse. Hierzu gehören z.B. die Nukleation neuer Phasen, Rekristallisation und thermische Oxidation [Meh05]. Durch äußere Einwirkung verursachte Defekte der Kristallstruktur können durch atomare Bewegung ausgeheilt werden [Mor89]. Da durch Ionen transport in Festkörpern viele technologische Anwendungen in Sensoren, photochromen und chemotronischen Geräten, Brennstoffzellen und als Festkörper-Elektrolyte für Batterien und Superkondensatoren abzusehen sind, beschäftigt sich seit mehr als 50 Jahren ein wachsender Teil sowohl der Materialwissenschaften und Elektrotechnik als auch der Festkörperchemie und -physik mit der Erforschung der atomaren Dynamik in Festkörpern [Ric78]. Zu den angewendeten Methoden zum Studium der Dynamik zählen unter anderen die dielektrische Spektroskopie, Radiotracer-Diffusionsmessungen, quasi-elastische Neutronenstreuung und Mößbauer- und kernmagnetische Resonanzspektroskopie. Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in die Thematik. Darüber hinaus seien dem Leser als allgemeine Literaturquellen die Bücher [Phi91, All93, Hei05] empfohlen.

Eine generelle Bedingung, um leistungsfähige Ionenakkumulatoren bauen zu können, ist eine ionische Leitfähigkeit von mindestens  $10^{-4} - 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei Betriebstemperatur erforderlich, während die elektronische Leitfähigkeit kleiner sein muss als  $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [Goo10]. Aktuell verwendete Flüssigelektrolyte, wie z.B. Lithiumhexafluorophosphat gelöst in einer 1:1 Mischung aus Ethylen- und Dimethylcarbonat, erreichen ausreichende ionische Leitfähigkeiten in der Größenordnung von  $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur [Xu04, Goo10]. Der Einsatz in hochskaliertem Maßstab in Automobilen oder zur stationären Speicherung von z.B. erneuerbaren Energien ist jedoch wegen der Entflammbarkeit mit hohen Bedenken bezüglich der Sicherheit zu hinterfragen. Durch den Einsatz von Festkörperelektrolyten könnte dieses Sicherheitsrisiko eliminiert werden [Tar10]. Obwohl Lithium-Ionen mit dem höchsten Ladung-zu-Masse-Verhältnis aller Alkali-Metalle die besten Energiedichten, Ausgangsspannungen und Transporteigenschaften versprechen, liegen die Leitfähigkeiten von schnellen Li-Festkörperionenleiter (engl. „lithium super ionic conductor“, LISICON) aktuell aber nur bei  $10^{-3} - 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur [Jun15] und müssen zukünftig noch gesteigert werden. Im aktuellen Fokus der Forschung stehen z.B. Materialien des Typs  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ) für die inzwischen auch ihre Natrium-basierten Analoga (NASICON) diskutiert werden [Ric16]. Auch wenn Natrium eine geringere Mobilität als Lithium aufweist, so verspricht der Einsatz wegen der höheren Ressourcenverfügbarkeit zukünftig nachhaltigere und kostengünstigere Batterien [Pal12]. Die Leitfähigkeiten bisheriger Natrium-Elektrolyte reichen allerdings nur bis ca.  $6,7 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  für z.B.  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  [Gui15].

## 2.1. Zusammenhänge von Struktur und Dynamik



**Abb. 2.1.1.** Schematische Darstellung eines Ions in einem symmetrischen Doppelmuldenpotential mit der Energiebarriere  $E_A$ .  $\tau_c$  beschreibt die Verweildauer des Ions bevor ein Sprung stattfindet.

Um systematisch neue Festkörperionenleiter mit verbesserter Leitfähigkeit entwickeln zu können, ist ein umfassendes Verständnis der mikroskopischen Ionenbewegungsprozesse notwendig. Eine grundlegende Voraussetzung für die Ionenbeweglichkeit besteht in der Verfügbarkeit eines freien Platzes auf den das Ion wechseln kann. Für den Mechanismus des Platzwechsels existieren verschiedene Theorien. In einem stark vereinfachten mikroskopischen Bild befindet sich ein mobiles Ion in einem Doppelmuldenpotential, welches die Position zweier energetisch günstiger Plätze darstellt, siehe Abb. 2.1.1. Um in die benachbarte, unbesetzte Position zu gelangen, muss eine Potentialbarriere der Höhe  $E_A$  überwunden werden. Wird die dafür benötigte Energie durch thermische Anregung aufgebracht, dann wird  $E_A$  auch als Aktivierungsenergie bezeichnet. Die Verweildauer des Ions auf einem der Plätze wird durch die Korrelationszeit  $\tau_c$  charakterisiert, deren Temperaturabhängigkeit im Allgemeinen einem Arrhenius-Gesetz

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

folgt. Der Vorfaktor  $\tau_0$  liegt üblicherweise auf der Zeitskala der Gitterschwingungen, d.h.  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  s, und wird auch als inverse Anklopf- oder Versuchsfrequenz bezeichnet. Im Sinne dieser Interpretation gibt die Exponentialfunktion in Gl. (2.1) die Erfolgswahrscheinlichkeit für einen Sprung an.

### 2.1.1. Leitfähigkeit

Die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  eines Materials ist in Abhängigkeit von der Konzentration der Ladungsträger  $n$ , deren Ladung  $q$  und der Beweglichkeit  $\mu$  gegeben durch

$$\sigma_{DC} = |q| \mu n. \quad (2.2)$$

Mit Hilfe der Beziehung  $D = \mu k_B T / q$  kann diese für den Fall einer freien Diffusion mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_\sigma$  in Verbindung gebracht werden, bekannt als Nernst-Einstein-Gleichung:

$$D_\sigma = \frac{\sigma_{DC} k_B T}{q^2 n}. \quad (2.3)$$

Dieser unterscheidet sich jedoch häufig von einem freien Diffusionskoeffizienten  $D$ , welcher z.B. durch die NMR gemessen werden kann, sodass für die Quantifizierung dieses Unterschieds das sogenannte Haven-Verhältnis  $H_R = D / D_\sigma$  eingeführt wurde [Hav65]. Haven-Verhältnisse mit  $H_R < 1$  sind z.B. dadurch zu erklären, dass starke Korrelationen zwischen den Sprüngen benachbarter Ionen bestehen (Leerstellenmechanismus) [Kah96].  $H_R > 1$  werden hingegen beobachtet, wenn Bewegungsprozesse vorliegen, die nicht zum Ladungstransport beitragen, wie z.B. ein Ringtausch der Ionen.

Die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  kann aus Leitfähigkeitsspektren  $\sigma(\omega)$  anhand eines zu niedrigen Frequenzen hin vorliegenden Plateaus bestimmt werden. Aber auch der Hochfrequenzbereich enthält Informationen über die Ionendynamik. Hier folgt die Frequenzabhängigkeit häufig einem Potenzgesetz  $\sigma(\omega) \propto \omega^s$  mit  $s < 1$ , wobei der Faktor  $1 - s$  das Verhältnis zwischen Wechselstrom- und Gleichstromenergiebarriere  $E_{A,AC} / E_{A,DC}$  wiedergibt [Alm84].  $E_{A,AC}$  ist im Verhältnis zu  $E_{A,DC}$  dadurch reduziert, dass nur die kleine-

ren Potentialbarrieren immer wieder in beide Richtungen überwunden werden, höhere Energiebarrieren aber nicht. Unter Vernachlässigung von Korrelationen zwischen verschiedenen Ladungsträgern wird ein Exponent  $s < 1$  häufig als Indiz dafür interpretiert, dass Vorwärts- Rückwärtskorrelationen für den Ladungstransport in Festkörpern eine wichtige Rolle spielen [Sid00].

### 2.1.2. Kristalline Festkörper

Im Gegensatz zu Gläsern, welche im hierauf folgenden Abschnitt besprochen werden, stehen in kristallinen Materialien freie Plätze für erfolgreiche Ionensprünge nicht per se zur Verfügung, sondern ergeben sich erst durch Fehlstellen in der periodischen Kristallstruktur. Für Kristalle wird zwischen der Diffusion über Leerstellen, welche in manchen Kristallstrukturen existieren oder durch Fremdatome erzeugt werden können, und der Diffusion über Zwischengitterplätze unterschieden. Letztere tritt für mobile Atome auf, die häufig deutlich kleiner sind als diejenigen, die das umgebende Gitter bilden. Unter manchen Bedingungen kann auch eine Kombination aus beiden Diffusionsmechanismen vorliegen. Nämlich dann, wenn ein Zwischengitteratom eine Leerstelle besetzt (engl. „dissociative mechanism“) oder ein reguläres Gitteratom auf einen anderen Zwischengitterplatz „stößt“ und dann dessen alte Position einnimmt (engl. „kick-out mechanism“) [Meh05]. Bezüglich der Fehlstellen wird zwischen drei Kategorien unterschieden [Ric78]:

- **Strukturelle Fehlordnung:** In einem Teilgitter des Kristalls übersteigt die Konzentration der Leerstellen die der Zwischengitterplätze. Dieses Gitter geht nun in einen quasi-geschmolzenen Zustand über und die mobilen Teilchen verteilen sich statistisch über die verfügbaren Plätze. Die Konzentration der Ladungsträger ist temperaturunabhängig. Materialien der „super ionic conductors“ gehören häufig zu dieser Klasse an Fehlordnung.
- **Punktdefekte:** Es existiert durch thermische Anregung eine endliche Konzentration von Leerstellen und von Ionen auf Zwischengitterplätzen. Die Anzahl an mobilen Ionen als „intrinsische“ Ladungsträger ist deshalb stark temperaturabhängig.
- **Extrinsische Fehlordnung:** Durch Dotierung mit Fremdatomen werden gezielt Fehlordnungszentren erzeugt. Die Anzahl der beweglichen Ladungsträger wird somit „extrinsisch“ festgelegt und ist temperaturunabhängig.

Einen aktuellen Überblick über die verschiedenen Unterklassen schneller kristalliner Li-Ionenleiter mit struktureller Fehlordnung bieten Tealdi [Tea15] und Chandra [Cha14]. Durch die langreichweitige, periodische Struktur des Kristalls erfolgt der Ladungstransport typischerweise entlang festgelegter Diffusionspfade, welche sich durch die energetisch günstige Verknüpfung von Sprungplätzen ergibt. Die makroskopische Leitfähigkeit ist begrenzt durch die Engstelle mit der größten Aktivierungsenergie entlang dieser Pfade. Durch die Periodizität im Kristall führen die Leitfähigkeitspfade oft zur Ausbildung von langreichweitigen Kanälen, welche zu einer starken Anisotropie der makroskopischen Leitfähigkeit führen. Die Aufklärung und die Dimensionalität der Leitfähigkeitspfade, z.B. durch die NMR [Xu95, Dup15, Lan16], liefert deshalb einen wichtigen Baustein zum Verständnis der Transporteigenschaften eines Materials. Um die Anisotropie der Leitfähigkeit zu umgehen – und auch um eine isotrope thermische Ausdehnung zu erreichen – werden für Batterien häufig Keramiken eingesetzt, in welchen Nanokristallite aller Orientierungen durch amorphe Phasen verknüpft werden. Die Leitfähigkeit über die sogenannten Korngrenzen hinweg kann sich allerdings sehr stark von der Leitfähigkeit der kristallinen Phase unterscheiden, sodass für die Verwendung als Elektrolyt schließlich beide Anteile optimiert werden müssen.



### 2.1.3. Amorphe Festkörper

Gegenüber Kristallen haben amorphe Materialien aufgrund ihrer Unordnung bereits eine inhärente meso- und makroskopische Isotropie. Schnelle ionenleitende Gläser (FIC Gläser, engl. „fast ion conducting glasses“) zeichnen sich dadurch aus, dass die Ionendynamik weit schneller ist als die strukturelle Relaxation des Festkörpers. Die Entkopplung der Zeitskalen kann dabei bis zu 13 Größenordnungen an der Glasübergangstemperatur ( $\tau_{\text{Struktur}} \approx 100 \text{ s}$ ) betragen [Ang92]. Amorphe Festkörperelektrolyte besitzen nicht nur den Vorteil in jede beliebige Form gebracht werden zu können, sondern auch in ihrer Zusammensetzung so variabel zu sein, dass weitere Materialeigenschaften an die jeweiligen speziellen Anwendungsanforderungen angepasst werden können.

Nach der Definition der „American Society for Testing and Materials International“ bezeichnet der Begriff „Glas“ ein „anorganisches Schmelzprodukt, das zu einem festen Zustand ohne Kristallisation abgekühlt ist“ [Jia14]. In diesem Sinne ist der Glaszustand keine eigene Phase sondern ein eingefrorener metastabiler Zustand, welcher nicht über seine Struktur, sondern über seine zum Erliegen gekommene Dynamik definiert ist. Da sich ein Glas also nicht im thermischen Gleichgewicht befindet, ist die Struktur stark von der thermischen Historie abhängig. Es liegt zwar eine Nahordnung im Bereich von 1,5 bis 3 Å vor aber keine Fernordnung für ca.  $> 3 \text{ Å}$ .

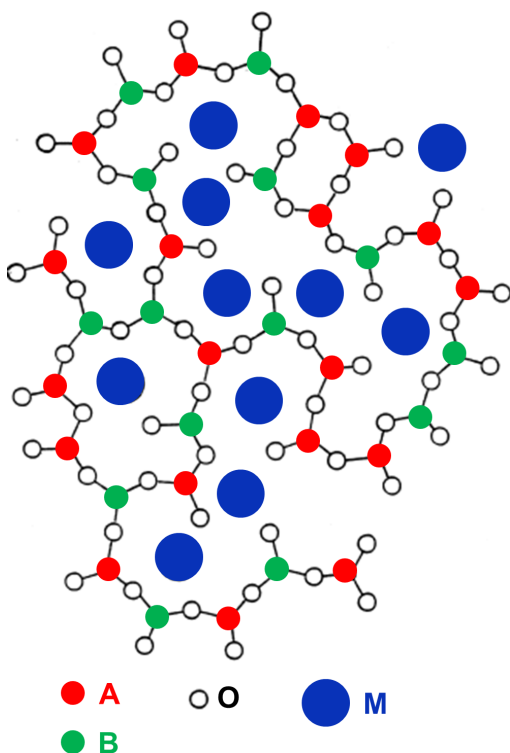


Abb. 2.1.2. Schematische Darstellung eines Oxid-Netzwerks nach dem klassischen Modell von Zachariasen [Zac32]. Die Netzwerkbildner A und B bilden ein unregelmäßiges Netzwerk in dessen Zwischenräumen die Kationen M Platz finden. Entnommen aus [Bun98].

Für eine Vielzahl von Gläsern liefert das Netzwerkmodell von Zachariasen und Warren ein plausibles mikroskopisches Bild der Glasstruktur [Zac32, War41]. Die sogenannten Netzwerkbildner (z.B.  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  oder Thioanaloga) bilden ein ungeordnetes, dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften Polyedern (z.B.  $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{BO}_4^-$ ,  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder) und trigonal-planaren Einheiten (z.B.  $\text{BO}_3$ ), siehe Abb. 2.1.2. Sogenannte Netzwerkwandler ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ) können in dieses Netzwerk eingebracht werden, wobei häufig durch das Aufbrechen von Sauerstoff-Bindungen das Netzwerk depolymerisiert wird. Die Kationen nehmen durch das Netzwerk geformte Plätze ein, bleiben aber zwischen diesen Plätzen unter Überwindung von unterschiedlichen Potentialbarrieren relativ frei beweglich. Neben den genannten Glaskonstituenten gibt es auch Zusammensetzungen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), welche sowohl als Netzwerkbildner als auch als Netzwerkwandler auftreten können [Jia14].

Aufgrund der komplexen Struktur und auch wegen der Vielzahl an sehr verschiedenen amorphen Materialien ist auch die Ionendynamik in Gläsern komplex. Diese Komplexität wird durch die große Zahl an im Laufe der Zeit entwickelten mikroskopischen und thermodynamischen Modellen widerspiegelt, über die z.B. [Bri92, Cha13, Tea15] einen Überblick geben. Eines der ältesten Modelle ist das von

Anderson und Stuart [And54]. Die zentrale Annahme dieses mikroskopischen Modells ist, dass der Großteil der Ionen mobil ist und sich durch die starre Glasmatrix fortbewegt. Die Aktivierungsenergie  $E_A$ , die für Sprünge zwischen Ionenplätzen aufgebracht werden muss, setzt sich aus einem elektrostatischen Bindungs-

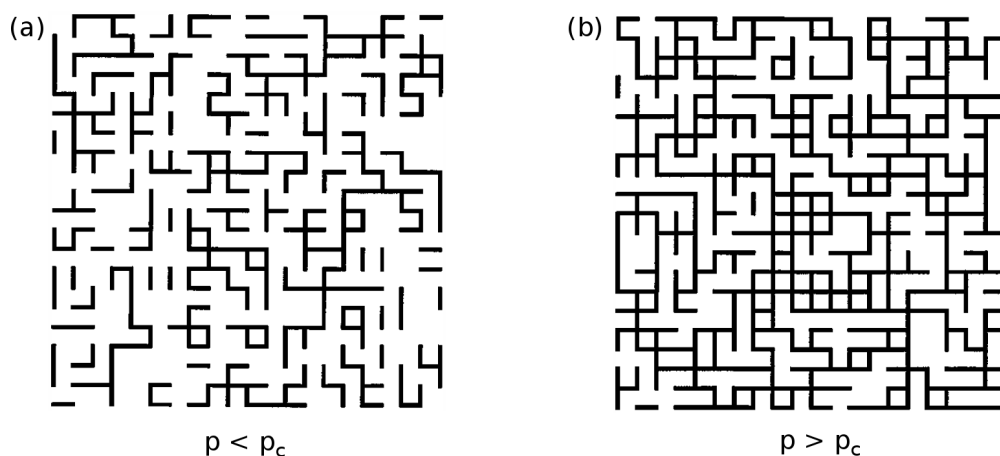
und einem mechanischen Deformationsbeitrag  $E_b$  bzw.  $E_s$  zusammen

$$E_A = E_b + E_s. \quad (2.4)$$

Der Beitrag  $E_s$  berücksichtigt die mechanischen Kräfte, die kurzzeitig aufgebracht werden müssen, um das Netzwerk zu weiten und einen ausreichend großen Migrationspfad zum benachbarten Platz zu schaffen. Mit dem Anderson-Stuart-Modell lassen sich zwar bereits einige experimentelle Beobachtungen, wie die erhöhte Ionenmobilität durch große, polarisierbare Anionen, verstehen [Pra92], nicht aber z.B. die durch Mischung von verschiedenen Alkali-Elementen hervorgerufene Reduktion der Leitfähigkeit (Mischalkaliefekt). Daher gehen andere Ansätze, wie das dynamische Strukturmodell [Bun94] davon aus, dass Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen eine wesentliche Rolle für deren Mobilität spielen. Gleichzeitig ist die Glasmatrix nicht vollständig starr, sondern passt sich dynamisch an die lokale Ionenkonfiguration an. Springt ein Ion der einen Kationensorte auf einen Platz, welcher zuvor auf die andere Kationensorte angepasst war, ergibt sich eine energetische Fehlanpassung (engl.: „mismatch“), die erst durch eine Relaxation des Netzwerks behoben werden kann. Weil diese Relaxation aber oft deutlich langsamer als die eigentlichen Ionensprünge ist, finden häufig direkte Rücksprünge auf den vorherigen Platz statt. Für den bisher nicht erbrachten experimentellen Nachweis solcher Rücksprünge stellt die NMR im Rahmen von Vier-Zeiten-Korrelationsexperimenten eine geeignete Methode dar.

#### 2.1.4. Das Perkulationsmodell

Sehr viele Gläser unterschiedlicher Zusammensetzungen mit nur einer Kationensorte zeigen sehr ähnliche frequenzabhängige Leitfähigkeiten  $\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$  charakterisiert durch eine frequenzunabhängige Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma'(\omega \rightarrow 0) = \sigma_{DC}$  und eine für höhere Frequenzen einsetzende exponentielle Dispersion  $\sigma(\omega)' \propto \omega^s$  mit einem für tiefe Temperaturen gegen Eins strebenden Exponenten  $s$ . Die Fähigkeit diese Universalität für stark ungeordnete Systeme zu beschreiben hat in jüngerer Zeit den Erfolg des simulativen Modells zufälliger Energiebarrieren (RBM, engl. „random barrier model“) vorangetrieben [Dyr00]. Die wesentliche Annahme für das RBM ist, dass für Nächste-Nachbar-Sprünge der Ionen die dafür zu überwindende Energiebarrieren  $E$  aus einer breiten Verteilungsfunktion  $g(E)$  zufällig gezogen werden. Da die Energiebarrieren also sehr stark variieren, wird als unmittelbare Folge die langreichweitige Leitfähigkeit durch die Perkolation über das Netzwerk dominiert. Das Perkulationsproblem wird nun im Folgenden kurz erläutert.



**Abb. 2.1.3.** Perkulation auf zweidimensionalen Quadratgittern. In (a) ist  $p = 0,4$ , was unterhalb der Perkulationsschwelle  $p_c = 0,5$  liegt. (b) Für  $p = 0,6 > p_c$  erstreckt sich der Perkulationscluster über das gesamte System. Entnommen aus [Dyr00].

Die Perkulationstheorie stellt einen der wenigen systematisch intuitiven Zugänge zu räumlich stark

ungeordneten Prozessen dar. Für eine umfangreichere Einführung in die Theorie der Perkolation sei auf die Literatur [Zal83, Bun05] verwiesen. Zur Vorstellung sind in Abb. 2.1.3 zweidimensionale Quadratgitter dargestellt, bei denen leitende Verknüpfungen zwischen benachbarten Plätzen mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  bestehen. Wenn  $p$  klein ist, dann sind auch die verknüpften Blöcke, sogenannte Cluster, klein. In diesem Fall besteht keine makroskopische Verbindung über das gesamte Netzwerk, die Gleichstromleitfähigkeit ist gleich Null. Mit steigendem  $p$  nimmt nun die mittlere Clustergröße zu, bis sie in unendlich großen Systemen bei  $p = p_c$  divergiert. Im RBM kommt  $p_c$  die Bedeutung zu, den Anteil der Energiebarrieren aus  $g(E)$  zu quantifizieren, der für eine langreichweitige Diffusion überwunden werden muss [Dyr00]:

$$p_c = \int_0^{E_{A,p}} g(E) dE. \quad (2.5)$$

Die Schwelle  $E_{A,p}$  entspricht genau dem „Flaschenhals“ für die langreichweitige Diffusion innerhalb des Perkolationsclusters. Sie ist mit einer charakteristischen Frequenz  $\omega^* \propto \exp(-E_{A,p}/k_B T)$  verknüpft, welche den Übergang von langreichweitiger Diffusion zu einem durch lokale Hin- und Rücksprünge geprägten subdiffusiven Verhalten markiert. Unterhalb dieser Frequenz ist die (Gleichstrom-) Leitfähigkeit durch  $E_{A,p}$  begrenzt. Für eine endliche Leitfähigkeit innerhalb des Perkolationsclusters muss dieser allerdings auch Energiebarrieren bis leicht oberhalb von  $E_{A,p}$  enthalten [Sch08]. Wie die Perkolationstheorie zeigt hat dies zur Folge, dass der Perkolationscluster auf kurzen Längenskalen fraktal, auf großen Längenskalen aber homogen erscheint. Der auf der Grundlage des RBM von Schröder und Dyre hergeleitete analytische Zusammenhang [Sch08, Dyr09]

$$\ln(\tilde{\sigma}) = \frac{i\tilde{\omega}}{\tilde{\sigma}} \left(1 + \frac{8}{3} \frac{i\tilde{\omega}}{\tilde{\sigma}}\right)^{-1/3} \quad (2.6)$$

für die komplexe Leitfähigkeit mit den Skalierungen  $\tilde{\sigma} = \sigma/\sigma_{DC}$  und  $\tilde{\omega} = \omega/\omega^*$  trägt dieser Tatsache Rechnung und liefert für sehr viele Gläser eine hervorragende Beschreibung sowohl für Frequenzen oberhalb als auch unterhalb von  $\omega^*$  [Dyr09].

Als Beispiel sind in Abb. 2.1.4 Realteile der Leitfähigkeiten  $\sigma'(\omega)$  eines Natriumsilikatglases mit der Zusammensetzung  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[2\text{SiO}_2]$  für verschiedene Temperaturen von 323 bis 573 K dargestellt [Chr15]. Mit steigender Temperatur ist ein Anstieg der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  als auch eine Verschiebung der charakteristischen Zeitskala  $\omega^*$  zu beobachten. Sowohl bei 323 als auch bei 383 K liefert das RBM eine hervorragende Beschreibung der experimentellen Daten.

Die Übereinstimmung des RBM mit den gemessenen Daten bedeutet nun aber nicht, dass die Struktur und die Eigenschaften aller Gläser, welche durch das Modell beschrieben werden, gleich oder ähnlich sind. Die Universalität der elektrischen Leitfähigkeit scheint nämlich bereits dadurch erfüllt zu werden, dass eine breite Verteilung  $g(E)$  vorliegt, gänzlich unabhängig von ihrer Form [Dyr09]. Auch Informationen z.B. über die lokale Struktur und die statistische Verteilung der Kationen können nicht aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnen werden. Hier bietet die NMR als Methode erhebliche Vorteile gegenüber der dielektrischen Spektroskopie, da durch die lokale Sonde sämtliche Sprünge in einem breiteren Zeitskalenbereich als durch  $\tau^* = 1/\omega^*$  definiert, erfasst werden.



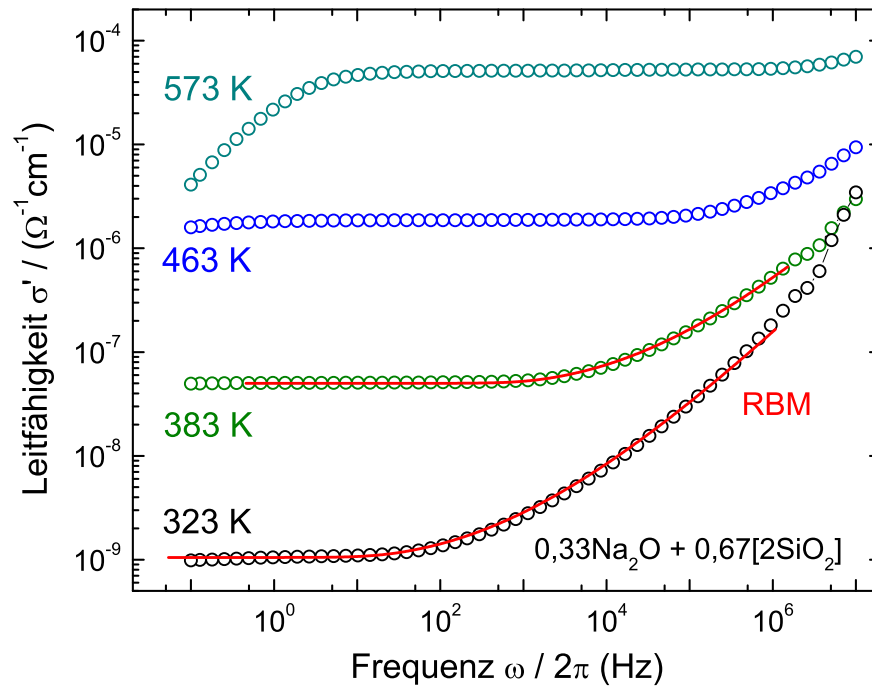


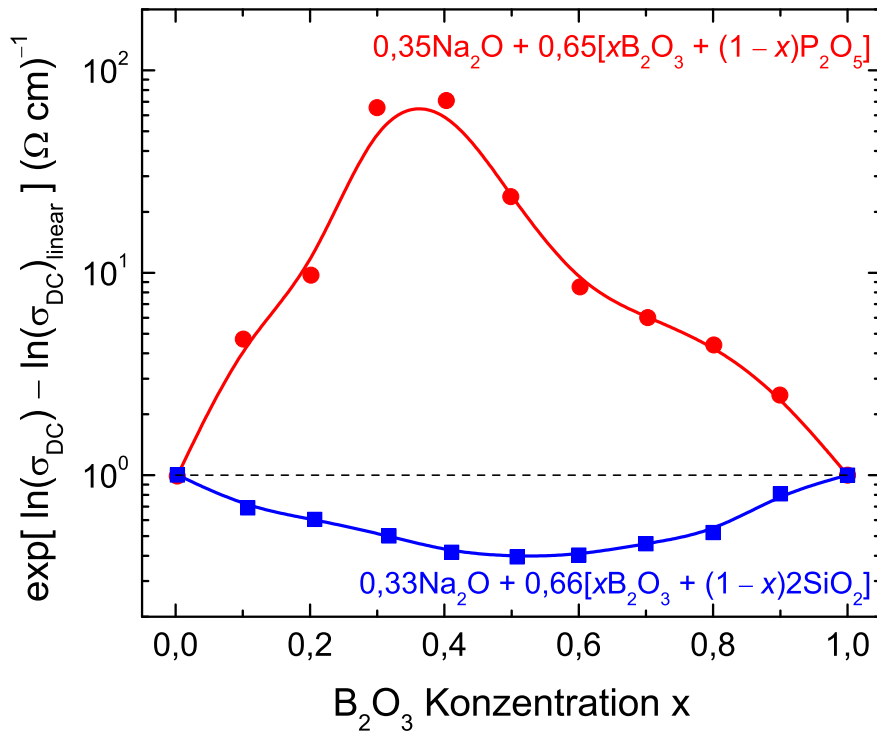
Abb. 2.1.4. Realteil der elektrischen Leitfähigkeit eines  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[2\text{SiO}_2]$ -Glases bei verschiedenen Temperaturen [Chr15]. Die durchgezogenen roten Linien zeigen den durch das Modell zufälliger Energiebarrieren (RBM) gegebenen Verlauf.

## 2.2. Der Misch-Matrix-Effekt in ionenleitenden Gläsern

Technisch relevant sind häufig Gläser, welche mehr als einen Glasbildner enthalten und hierdurch eine Anpassung der Materialeigenschaften an eine spezifische Anwendung ermöglichen. Durch die Wechselwirkung zweier Glasbildner können aber auch ganz neue physikalische Eigenschaften entstehen. So bezeichnet z.B. der Misch-Matrix-Effekt (MGFE, engl. „mixed glass former effect“) in ternären Systemen aus zwei variabel kombinierten Netzwerkbildnern und einem Netzwerkwandler in konstanter Konzentration das Phänomen einer nicht-linearen, nicht-additiven Leitfähigkeitsänderung zwischen den beiden binären Systemen mit nur je einem Glasbildner. Diese Leitfähigkeitsänderung kann dabei mehrere Größenordnungen betragen. Sie geht darüber hinaus häufig mit einem ebenso nicht-linearen Verhalten in den thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften einher [Zie07, Chr12b, Chr12a, Lar12]. Neben einer Erhöhung der Leitfähigkeit, welche als positiver MGFE bezeichnet wird, wird in manchen Gläsern auch eine Erniedrigung, ein negativer MGFE, beobachtet. So zeigen Alkaliborophosphat-Gläser (mit z.B.  $\text{Na}^+$  als Kation) einen positiven MGFE [Chr13a]. Wird aber dem Alkaliboratglas bei konstanter Alkalikonzentration statt Phosphor nun Silizium beigemischt, so ergibt sich eine starke Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit [Chr15].

Während für den positiven MGFE neben einer Vielzahl von durchgeführten Studien [Eck10, Fun16] bereits theoretische Modelle [Sch11] entwickelt wurden, die eine mikrostrukturelle Erklärung für den MGFE anbieten, ist der negative MGFE bisher wenig studiert worden [Mai04, Lar15] und theoretisch nicht verstanden. Für eine systematische Optimierung der Leitfähigkeit in MGFE-Gläsern ist jedoch ein grundlegendes Verständnis des Ursprungs der Leitfähigkeitsvariationen erforderlich, weshalb in die Serie der zu untersuchenden Systeme auch solche mit negativem MGFE mit einzuschließen sind. Um ein umfassendes Bild zu gewinnen, sind neben den sonst üblichen Leitfähigkeitsmessungen auch andere Methoden anzuwenden. So bietet die NMR z.B. durch Spin-Relaxations-Messungen Hinweise auf die Zusammenhänge zwischen lokalen Sprungprozessen und dem langreichweiten Ladungstransport.

In Abb. 2.2.1 sind die Abweichungen der Leitfähigkeiten von einem linearen Verhalten der für diese Arbeit zu NMR-Untersuchungen ausgewählten Natriumborophosphat- und Natriumborosilikatgläser dargestellt.



**Abb. 2.2.1.** Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten des  $0,35\text{Na}_2\text{O}+0,65[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ -Systems [Chr13a] mit positivem MGFE und des  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)2\text{SiO}_2]$ -Systems [Chr15] mit negativem MGFE.

Das System  $0,35\text{Na}_2\text{O}+0,65[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$  zeichnet sich durch eine starke Erhöhung der Leitfähigkeit im Bereich um  $x = 0,4$  aus, während das  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)2\text{SiO}_2]$ -System eine Reduktion mit einer maximalen Abweichung von einem linearen Verhalten, siehe die gestrichelte Linie, bei ca.  $x = 0,5$  aufweist. Die direkte Gegenüberstellung zeigt bereits, dass der positive MGFE in dem ersten System deutlich stärker ausfällt als der negative MGFE in dem zweiten System.

---

## 3. Kernmagnetische Resonanz

3.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie . . . . .	12
3.2. Die sphärischen Tensoroperatoren . . . . .	13
3.3. Interne elektrische und magnetische Wechselwirkungen . . . . .	15
3.3.1. Quadrupolwechselwirkung . . . . .	15
3.3.2. Dipolwechselwirkungen . . . . .	19
3.3.3. Chemische Verschiebung . . . . .	20
3.4. Radiofrequenzpulse . . . . .	21
3.4.1. Nicht-selektive Anregung . . . . .	21
3.4.2. Selektive Anregung . . . . .	23
3.5. Detektion dynamischer Prozesse in Festkörpern . . . . .	25
3.5.1. Analyse von NMR-Spektren . . . . .	26
3.5.2. Relaxationsprozesse . . . . .	32
3.5.3. Stimulierte Echo-Spektroskopie . . . . .	42
3.5.4. Mehr-Zeiten-Korrelationsfunktionen . . . . .	54
3.5.5. Zweidimensionale Austauschpektroskopie . . . . .	56

Die kernmagnetische Resonanz (NMR, engl. „nuclear magnetic resonance“) ist eine sehr leistungsfähige Methode, die sich als besonders nützlich erwiesen hat sowohl die Struktur als auch dynamische Eigenschaften in einer Vielzahl von Flüssigkeiten und Festkörpern zu untersuchen. Weil sie nicht invasiv ist, ergeben sich weite Einsatzfelder in vielen Gebieten der Physik, Chemie, Biologie und Materialwissenschaften als auch in der Medizin, wo sich die Kernspintomografie als bildgebende Methode seit Langem fest etabliert hat [Lau73].

Die Sensitivität Dynamik über eine breite Zeitskala von ca.  $10^{-10}$  bis  $10^1$  s zu detektieren sowie ihre Isotopenselektivität macht die NMR zu einem wertvollen Werkzeug molekulare Reorientierungsprozesse auf mikroskopischer Ebene gezielt mit einer lokalen Sonde zu studieren. Gegenüber den bekannten Möglichkeiten auf diese Art meist organische Moleküle zu untersuchen, steht das Interesse an der Dynamik ionischer Hüpfprozesse in Festkörpern. Trotz einer großen Menge an wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet bedingt eine Vielzahl technischer Anwendungen [Ang93] noch die Optimierung der Ionenbeweglichkeit, welche auf systematische Art nur durch umfassende Kenntnis über die mikroskopischen Mechanismen der Ionendiffusion erfolgen kann [Ste91, Ang92]. Unter den bekannten experimentellen Methoden spielt die NMR hier eine herausragende Rolle, denn sie bietet neben den klassischen Methoden der Linienformanalyse, der Relaxometrie oder der gepulsten Feldgradienten zur Auflösung mittlerer bis schneller Zeitskalen [Bri92, Hei05] seit ca. 15 Jahren mit der stimulierten Echo-Spektroskopie zumindest für Kerne mit moderater Quadrupolwechselwirkung wie z.B.  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^9\text{Be}$  eine Zwei-Zeiten-Korrelationsmethode, die experimentellen Zugang zu ultralangsamem Dynamik ermöglicht [Tan98, Böh07a, Wil12]. Da sich in der NMR an  $I \leq 1$ -Kernen innerhalb der stimulierten Echo-Spektroskopie bereits ein eigenes umfassendes Repertoire an hochentwickelten Experimenten gebildet hat, ist es eines der Ziele dieser Arbeit deren Anwendbarkeit

auch auf nicht-selektiv anregbare  $I = 3/2$ -Kerne, wie z.B.  ${}^7\text{Li}$  zu überprüfen und festzustellen, welche zusätzlichen Informationen über den Transportmechanismus erhalten werden können.

Im Hinblick auf nur selektiv anregbare Kerne mit sehr viel stärkerer Quadrupolaufspaltung wie  ${}^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ) und  ${}^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) ist die stimulierte Echo-Spektroskopie insgesamt noch nicht sehr weit etabliert und das gesamte Methodenspektrum daher so weit zu wählen, dass durch eine kombinierte Analyse der Ergebnisse ein übergreifendes, kohärentes Bild der Ionendynamik geschaffen werden kann.

In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der NMR-Spektroskopie die relevanten internen Wechselwirkungen auf Basis des Dichteoperator-Formalismus diskutiert. Anschließend werden verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt, wie ein Spinsystem von außen manipuliert werden kann, um dynamische Prozesse zu studieren. Die Methoden umfassen die Analyse von NMR-Spektren, Relaxationszeitmessungen im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem sowie die stimulierte Echo-Spektroskopie, welche letztlich die Grundlage für weitere Experimente wie z.B. die Aufnahme von zweidimensionalen Austauschpektren bildet. Für einen umfassenderen Gesamteinblick in die NMR über die vorliegende Arbeit hinaus sei auf die Literatur [Abr61, Sli89, Due04, Fre87] verwiesen.

### 3.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Grundlegend für die Anwendung der kernmagnetischen Resonanz ist die Wechselwirkung von Atomen mit Kernspin  $I \neq 0$  mit elektromagnetischen Feldern. Während äußere, gezielt angelegte magnetische Felder die Manipulation der Spinmagnetisierung ermöglichen, liefern interne, oft deutlich schwächere elektrische und magnetische Felder Informationen über lokale Eigenschaften des untersuchten Systems.

Die initiale Magnetisierung der Probe erfolgt durch Anlegen eines starken äußeren Magnetfeldes  $B_0 \vec{e}_z$ , welches in Wechselwirkung mit den jedem Kernspin zugeordneten magnetischen Momenten  $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$  tritt. Die Konstante  $\gamma$  bezeichnet das isotopenspezifische gyromagnetische Verhältnis, das für die Kerne  ${}^7\text{Li}$ :  $\gamma_{{}^7\text{Li}} = 16,55 \text{ MHz/T}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$ :  $\gamma_{{}^{23}\text{Na}} = 11,27 \text{ MHz/T}$  und  ${}^{17}\text{O}$ :  $\gamma_{{}^{17}\text{O}} = -5,77 \text{ MHz/T}$  beträgt. Aufgrund von  $B_0$  wird durch die Zeeman-Wechselwirkung  $H_Z$  die Entartung der  $2I + 1$  magnetischen Energieniveaus  $E_m$  aufgehoben:

$$E_m = -m\hbar\gamma B_0 = -m\hbar\omega_L \quad \text{mit} \quad m = -I, -(I+1), \dots, I. \quad (3.1)$$

$\omega_L$  bezeichnet die Larmor-Frequenz, welche gerade der Resonanzbedingung des Spinsystems entspricht. Im thermischen Gleichgewicht sind die Energieniveaus  $E_m$  entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt, sodass sich eine Gesamtmagnetisierung entlang  $\vec{e}_z$  einstellt. Mittels externer Radiofrequenzpulse  $H_{\text{RF}}$  der Frequenz  $\omega_L$  und einem Magnetfeld  $B_1$  senkrecht zu  $B_0$  können gezielt Übergänge des Spinsystems induziert werden. Da die Energieniveaus  $E_m$  aber auch von internen Wechselwirkungen  $H_\mu$  nochmals verschoben werden, liefert die anschließend detektierte Antwort des Systems Aufschluss über Eigenschaften der zu untersuchenden Probe. Zu diesen internen Wechselwirkungen zählen in der Reihenfolge abnehmender Relevanz bezüglich dieser Arbeit die Quadrupolwechselwirkung  $H_Q$ , die Dipolwechselwirkung  $H_D$ , sowie die chemische Verschiebung  $H_{\text{CS}}$ .

Zur quantenmechanischen Beschreibung der Zeitentwicklung des Gesamtsystems aus externen und internen Wechselwirkungen

$$H = H_Z + H_{\text{RF}} + \sum_{\mu} H_{\mu} \quad (3.2)$$

ist die Einführung des Dichteoperator-Formalismus sinnvoll. Durch den Dichteoperator  $\rho(t)$  wird der Zustand des Spinensembles zu einem Zeitpunkt  $t$  als Überlagerung von Einteilchen-Zuständen  $|\Psi\rangle$  mit

den Gewichten  $p_i$  dargestellt

$$\rho(t) = \sum_i p_i |\Psi_i(t)\rangle \langle \Psi_i(t)|. \quad (3.3)$$

Die zeitliche Entwicklung von  $\rho$  unter Einfluss des Hamilton-Operators  $H(t)$  ist durch die Liouville-von-Neumann Gleichung gegeben

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -i[H(t), \rho]. \quad (3.4)$$

Zur Lösung dieser Gleichung ist es üblich formal einen Übergang in ein mit  $\omega_L$  rotierendes Koordinatensystem durchzuführen. Im hier betrachteten Fall von dominierender Zeeman-Wechselwirkung kann die weitere Verschiebung der Energieniveaus  $E_m$  durch interne Wechselwirkungen dann in Störungsrechnung behandelt werden. Durch den Übergang in das rotierende System wird der Zeeman-Term  $H_Z$  aus Gl. (3.2) eliminiert und  $H(t)$  auf die säkularen<sup>1</sup> Anteile der wesentlich schwächeren Wechselwirkungen  $H_{RF}$  und  $H_\mu$  reduziert.<sup>2</sup> Das rotierende Koordinatensystem stellt nicht nur aus theoretischer Sicht eine Vereinfachung dar, sondern weist auch eine Analogie zum tatsächlichen NMR-Experiment auf, da das Signal üblicherweise relativ zu einer Trägerfrequenz  $\omega_L + \Delta\omega \approx \omega_L$  detektiert wird.

Für einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator  $H$  ist die Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung, Gl. (3.4), über den Propagator  $U(t) = \exp[-i(H_{RF} + \sum_\mu H_\mu)t]$  gegeben. Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators lautet

$$\tilde{\rho}(t) = U(t)\tilde{\rho}(0)U^{-1}(t), \quad (3.5)$$

worin  $\tilde{\rho}(t)$  den Dichteoperator im rotierenden Koordinatensystem bezeichnet. Für eine explizite Berechnung von  $\tilde{\rho}(t)$  ist die diagonale Darstellung  $H_{\text{Diag}} = SHS^{-1}$  des Hamilton-Operators erforderlich, sodass

$$S\tilde{\rho}(t) = \exp(-iH_{\text{Diag}}t)S\tilde{\rho}(t), \quad (3.6)$$

wobei  $S$  die  $H$  diagonalisierende unitäre Transformation bestehend aus den normierten Eigenvektoren von  $H$  ist. Der Erwartungswert einer Observablen  $O$  kann über die Spur des Produktes von Observable und Dichteoperator berechnet werden:

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Sp}[\tilde{\rho}(t)O]}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}. \quad (3.7)$$

## 3.2. Die sphärischen Tensoroperatoren

Für ein System aus ungekoppelten Einteilchen-Zuständen lässt sich der Dichteoperator  $\tilde{\rho}$  in einen Satz von  $(2l+1)^2$  orthogonalen Basisoperatoren zerlegen. Diese Basis ist frei wählbar und es hat sich gezeigt, dass die sphärischen Tensoroperatoren  $\hat{T}_{lm}$  mit Rang  $l \in \{0 \dots 2l\}$  und Kohärenzordnung  $m \in \{-l \dots l\}$  sich für die NMR als besonders günstig erweisen. Ähnlich wie die Kugelflächenfunktionen zeigen die  $\hat{T}_{lm}$  ein wohlbestimmtes Transformationsverhalten unter Rotationen und geben die Symmetrien der Wechselwirkungen besonders gut wieder [Spi78]. Es ist daher relativ einfach, die Entwicklung des Dichteoperators auch unter komplizierten Folgen von Pulsen und Evolutionszeiten nachzuvollziehen. Tabellierte  $\hat{T}_{lm}$  sind in der Literatur zu finden [Bow86]. Ein Satz von Operatoren  $T_{lm} = \lambda_{l,i} \hat{T}_{lm}$ , welche der Orthonormalitätsbedingung

<sup>1</sup>Die Anteile des Hamilton-Operators, die mit  $H_Z$  kommutieren werden als säkular bezeichnet.

<sup>2</sup>Für den Fall von Radiofrequenzpulsen mit hoher Leistung  $H_{RF} \gg \sum_\mu H_\mu$  kann als nächster Schritt sogar der Übergang in ein doppelt rotierendes gekipptes Koordinatensystem durchgeführt werden, um auch  $H_{RF}$  zu eliminieren. Siehe dazu [vdM01].

$\text{Sp}[T_{lm}T_{lm}^\dagger] = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$  mit  $T_{lm}^\dagger = (-1)^m T_{l-m}$  genügen, ergibt sich durch die Normierungsfaktoren [Mül87]

$$\lambda_{l,l} = \left[ \frac{(2l+1)2^l(2l)!(2l-l)!}{(l!)^2(2l+l+1)!} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.8)$$

Ausgedrückt durch den Basissatz aus  $T_{lm}$  lautet der Dichteoperator

$$\tilde{\rho}(t) = \sum_{l=0}^{2I} \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(t) T_{lm}, \quad (3.9)$$

wobei die  $\rho_{lm}(t)$  als Fano-Koeffizienten bezeichnet werden. Zur Berechnung der Spindynamik ist es darüber hinaus vorteilhaft die symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen

$$T_{lm}^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{lm} + T_{l-m}) \quad (3.10a)$$

$$T_{lm}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{lm} - T_{l-m}) \quad (3.10b)$$

zu definieren. In diesen Kombinationen sind die irreduziblen sphärischen Tensoroperatoren dipolaren Ranges  $l = 1$  mit der makroskopischen Magnetisierung über die einfachen Beziehungen  $I_z = \lambda_{1,1}^{-1} T_{10}$ ,  $I_x = -\lambda_{1,1}^{-1} T_{11}^{(a)}$  und  $I_y = i\lambda_{1,1}^{-1} T_{11}^{(s)}$  verknüpft. Während die Spinkohärenzen mit  $m \geq 1$  unter dem Einfluss von internen Wechselwirkungen für gewöhnlich schnell zerfallen, bezeichnen die Tensoren mit  $m = 0$  relativ langlebige Populationszustände. Je nach Rang beschreiben sie Zustände dipolarer ( $l = 1$ ), quadrupolarer ( $l = 2$ ) bzw. oktopolarer Ordnung ( $l = 3$ ).<sup>3</sup> Die beiden ersten Zustände tragen synonym auch die Namen Zeeman-Zustand bzw. Spin-Alignment-Zustand.

Es kann gezeigt werden, dass in der Darstellung der  $T_{lm}$  die Hamilton-Operatoren der Wechselwirkungen  $\mu$  im Laborsystem folgende Form annehmen [Due04, Anhang B]:

$$H_\mu = C_\mu \sum_{l=0}^{2I} \sum_{m=-l}^l (-1)^m T_{lm,\mu} F_{l-m,\mu}. \quad (3.11)$$

Hierin beschreibt der Kopplungstensor  $F_{l-m,\mu}$  einen spinunabhängigen Anteil der Wechselwirkung im Ortsraum. Der Faktor  $C_\mu$  wird als Kopplungskonstante bezeichnet.

Ein wesentlicher Vorteil der Darstellung des Hamilton-Operators in der Basis der  $T_{lm}$  besteht in der Möglichkeit die zeitliche Entwicklung nach Gl.(3.5) als Einzelkomponenten in einen Superoperator  $\mathcal{S}$  auszulagern:

$$\mathcal{S}_{lm,l'm'}(t) = \langle T_{lm} | U(t) T_{l'm'} U^{-1}(t) \rangle = \text{Sp} \left\{ (-1)^m T_{lm} U(t) T_{l'm'} U^{-1}(t) \right\}. \quad (3.12)$$

Von  $\mathcal{S}$  ist jedes der  $n = (2I + 1)$  Elemente unter der entsprechenden Wechselwirkung nur einmal auszurechnen, da die Basis der  $T_{lm}$  vollständig ist. Die Spindynamik kann anschließend relativ leicht durch einfache Matrixmultiplikationen im Liouville-Raum

$$T_{lm} \xrightarrow{Ht} \mathcal{S}_{lm,l'm'}(\omega_1, \dots, \omega_n, t) T_{l'm'} \quad (3.13)$$

in einer symbolischen Algebra-Software durchgeführt werden. Die Frequenzen  $\omega_i$  bezeichnen hier die von der Wechselwirkung abhängigen Entwicklungsfrequenzen. Für ein weiteres eingehendes Studium des Superoperator-Formalismus sei an dieser Stelle auf die Literatur [Jee82, Ern87] verwiesen.

<sup>3</sup>Es ist anzumerken, dass für einen Kernspin  $I = 5/2$ , wie z.B.  $^{17}\text{O}$ , zusätzlich auch die Populationszustände höheren Ranges  $T_{40}$  und  $T_{50}$  möglich sind.

### 3.3. Interne elektrische und magnetische Wechselwirkungen

Obwohl die Wechselwirkungen der Kerne mit den externen magnetischen Felder  $B_0$  und  $B_1$  in vielen Fällen die dominanten Wechselwirkungen darstellen, enthalten nur die internen Wechselwirkungen Informationen über Struktur und Dynamik der untersuchten Materialien. Sie sind daher für das Studium dieser Materialien essentiell. Verschiedene interne Wechselwirkungen, namentlich die elektrische Quadrupolwechselwirkung, die magnetische Dipolwechselwirkung und die chemische Verschiebung werden in diesem Kapitel diskutiert. Für die betrachteten Kerne  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$  und  ${}^{17}\text{O}$  gibt Tab. 3.3.1 einen Überblick über die typischen Größenordnungen dieser Wechselwirkungen.

Kern	$C_Q$ (kHz)	$\frac{\omega_Q}{2\pi}$ (kHz)	$\frac{\Delta\omega_Q^{(1)}}{2\pi}$ (kHz)	$\frac{\Delta\omega_{c,I}}{2\pi}$ (kHz)	$\frac{\sqrt{\langle\omega_D^2\rangle}}{2\pi}$ (kHz)	$\delta_{\text{CS,iso}}$ (kHz)	$\delta_{11} - \delta_{33}$ (kHz)
${}^7\text{Li}$	100	50	100	0,016	2,9	-2,6 bis 1,7	5
${}^{23}\text{Na}$	2000	1000	2000	9,4	1,4	-2,1 bis 2,3	1,5 <sup>(a)</sup>
${}^{17}\text{O}$	7000	1000	4000	49	0,4	0 bis 100	38

**Tab. 3.3.1.** Typische Werte der quadrupolaren Kopplungskonstanten  $C_Q$ , der Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$ , Gl. (3.21), sowie der zu erwartenden Größenordnung der maximalen ( $\eta = 1$ ) Aufspaltung durch die Quadrupolwechselwirkung. Die Angabe für letztere bezieht sich in Störungsrechnung erster Ordnung, relevant für  ${}^7\text{Li}$ , auf die volle Breite des äußeren Satellitenpaares und in zweiter Ordnung ( ${}^{23}\text{Na}$ ,  ${}^{17}\text{O}$ ) auf  $\Delta\omega_{c,I} = \xi_I(S_{\text{max}} - S_{\text{min}})$ , siehe Gl. (3.28), bei  $B_0 = 9,4\text{T}$ . Die Größenordnungen der dipolaren Wechselwirkungen wurden für einen mittleren Spin-Spin-Abstand von  $r_{\alpha\beta} = 3\text{\AA}$  und ein kubisches Gitter mit den Gln. (3.31) und (3.37) berechnet. Werte für den isotropen Anteil  $\delta_{\text{CS,iso}}$  sowie die spektrale Breite  $\delta_{11} - \delta_{33}$  durch den anisotropen Anteil der chemische Verschiebung werden ebenfalls in absoluten Frequenzeinheiten für  $B_0 = 9,4\text{T}$  angegeben. [Veg12] [Joh04] [Mac02, Kap. 10] [Kol94] [Wu08] [Wu12] [Ger10]

(a) Aufgrund geringer Zahl verfügbarer Studien entspricht dieser Wert  $[\text{Na}^+(12\text{C}_4)_2]\text{ClO}_4^-$  [Wu08].

Die indirekte Dipol-Dipol-Wechselwirkung, auch  $J$ -Kopplung genannt, ist gegenüber den anderen Wechselwirkungen in Festkörpern meist vernachlässigbar klein und wird daher hier nicht diskutiert.

#### 3.3.1. Quadrupolwechselwirkung

Etwa 74 % der NMR-aktiven Kerne haben einen Kernspin  $I \geq 1$  und tragen daher ein elektrisches Quadrupolmoment  $eQ$  welches mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG, engl. „Electric Field Gradient“) am Kernort wechselwirkt. Für viele Kerne bedingt diese Wechselwirkung die größte Korrektur der durch die Zeeman-Wechselwirkung gegebenen Energieniveaus  $E_m$ , so auch für die in dieser Arbeit betrachteten Kerne  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$  (beide  $I = 3/2$ ) und  ${}^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ). Die in diesem Abschnitt eingeführte Notation folgt der gängigen Literatur über quadrupolgestörte Kerne, siehe z.B. [Due04, Man00, Fre93], unterscheidet sich aber von der sog. Spieß-Notation, s. [Spi78].

Die bilineare Grundform des Quadrupol-Hamilton-Operators lautet

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \vec{I} \mathbf{V} \vec{I}, \quad (3.14)$$

worin  $\mathbf{V}$  den elektrischen Feldgradienten-Tensor und  $e$  die Elementarladung bezeichnet.  $\mathbf{V}$  ist symmetrisch und aufgrund der Gleichgewichtslage des Kerns auch spurlos, d.h. in jedem Koordinatensystem gilt  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ . In seinem Hauptachsensystem (PAS, engl. „Principle Axis System“) kann  $\mathbf{V}^{\text{PAS}}$  unter der Konvention  $V_{xx}^{\text{PAS}} \leq V_{yy}^{\text{PAS}} \leq V_{zz}^{\text{PAS}}$  geschrieben werden als

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_{xx}^{\text{PAS}} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy}^{\text{PAS}} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz}^{\text{PAS}} \end{pmatrix} = eq \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$



Durch die hier eingeführten Parameter der Anisotropie  $eq = V_{zz}^{\text{PAS}}$  und der Asymmetrie  $\eta = (V_{xx}^{\text{PAS}} - V_{yy}^{\text{PAS}})/V_{zz}^{\text{PAS}}$  ist der elektrische Feldgradient in seinem Hauptachsensystem bereits eindeutig definiert. Für den Hamilton-Operator im Hauptachsensystem ergibt sich

$$H_Q^{\text{PAS}} = \frac{\hbar \chi_Q}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right], \quad (3.16)$$

wobei die quadrupolare Kopplungskonstante  $\chi_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar}$  (in Einheiten von  $\frac{\text{rad}}{\text{s}}$ ) als Maß für die Kopplungsstärke gilt. In der Literatur wird die Kopplungskonstante  $C_Q = \frac{\chi_Q}{2\pi}$  auch häufig in Einheiten von Hertz angegeben. Auch wenn  $C_Q$  bereits die Wechselwirkungsstärke quantifiziert, so ist die tatsächliche Verschiebung der Resonanzlinien zusätzlich abhängig vom Kernspin  $I$ , was die Einführung einer weiteren Größe, der Kopplungsfrequenz  $\Omega_Q = \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar}$  motiviert.

Um die Korrektur der Zeeman-Niveaus durch die Quadrupolwechselwirkung zu bestimmen, muss  $H_Q$  aus Gl. (3.16) in das „rotierende“ Laborsystem transformiert werden. Ausgehend von Gl. (3.11) ergibt sich

$$H_Q(t) = \sum_{m=-2}^{+2} \frac{(-1)^m}{\lambda_{2,I}} \exp(im\omega_L t) T_{2m}^Q \sum_{m'=-2}^{+2} D_{m'-m}^{(2)}(\theta, \phi, 0) V_{2m'}^{\text{PAS}}, \quad (3.17)$$

wobei die Transformation der EFG-Komponenten durch die Wigner-Rotations-Matrizen  $D_{m'm}^{(l)}(\theta, \phi, 0)$ , s. [Ros95], ausgeführt wurde. Die beiden Winkel  $\theta$  und  $\phi$ , um die hier rotiert wurde, heißen Polarwinkel bzw. Azimutalwinkel. Sie definieren die Orientierung des äußeren Magnetfeldes  $B_0 \vec{e}_z$  im Hauptachsensystem des EFG.

**Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung** Ausgehend von der Darstellung (3.17) nimmt  $H_Q$  im zeitlichen Mittel über eine Oszillationsperiode der Larmorfrequenz in Störungsrechnung erster Ordnung folgende Form an:

$$H_Q^{(1)} = \frac{\omega_L}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega_L} H_Q(t) dt \quad (3.18)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\Omega_Q}{\lambda_{2,I}} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) T_{20} \quad (3.19)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\omega_Q}{\lambda_{2,I}} T_{20}. \quad (3.20)$$

Hier wurde im letzten Schritt die Quadrupolfrequenz

$$\omega_Q = 3\Omega_Q \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (3.21)$$

eingeführt, welche die Stärke der Quadrupolaufspaltung mit der Orientierung des EFG verknüpft. Über alle Orientierungen überspannt  $\omega_Q$  eine Breite von  $2\delta_Q = 6\Omega_Q$ . Die Größe  $\delta_Q$  wird als Anisotropieparameter des Frequenzspektrums<sup>4</sup> bezeichnet.

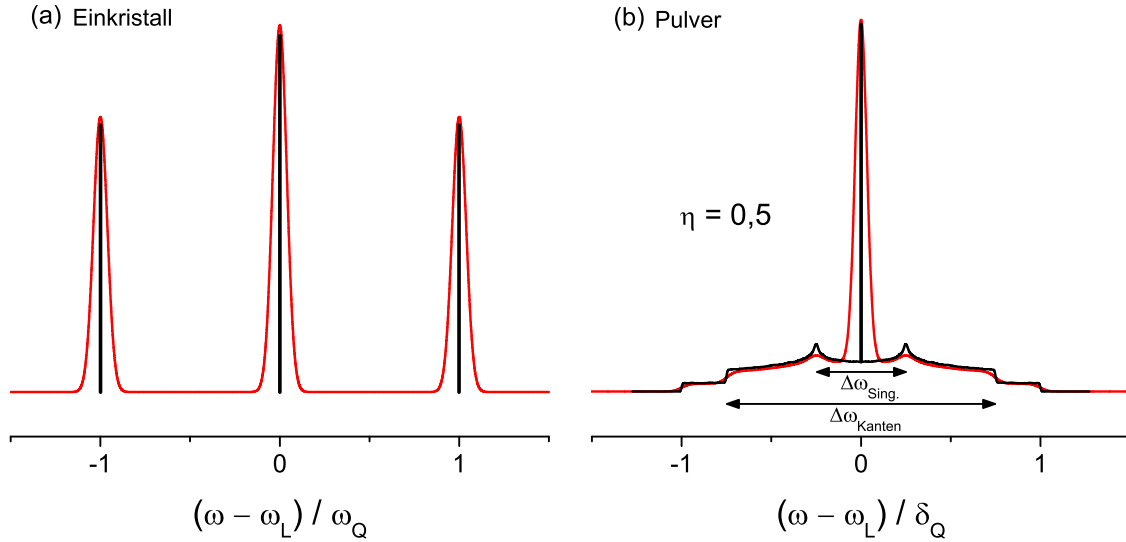
Es ist bemerkenswert, dass die Zentrallinie des Spektrums  $m = -\frac{1}{2} \rightarrow m = \frac{1}{2}$  keine weitere Aufspaltung durch die erste Ordnung der Quadrupolwechselwirkung erfährt, da die Korrektur der Energieniveaus  $E_m^{(1)} \propto m^2$  ist. Die Verschiebung der Übergänge  $E_m^{(1)} - E_{m-1}^{(1)}$  von der Larmorfrequenz beträgt

$$\omega_m = \left( m - \frac{1}{2} \right) \omega_Q. \quad (3.22)$$

<sup>4</sup>Für  $I > 3/2$  bezieht sich  $\delta_Q$  auf die Frequenzspanne des innersten Satellitenpaars.



Die Frequenzspanne des äußersten Satellitenspektrums beträgt also gerade  $\Delta\omega_Q^{(1)} = 2\delta_Q(I - \frac{1}{2})$ . In Abb. 3.3.1(a) ist das resultierende Spektrum für  $I = 3/2$  mit drei Resonanzlinien gezeigt, wie es sich für einen Einkristall mit nur einer Einbaulage ergibt. Wird stattdessen eine Pulverprobe untersucht, so ist entsprechend Gl. (3.21) über alle Orientierungen zu mitteln und es ergibt sich abhängig vom Asymmetrieparameter  $\eta$  die Linienform in Abb. 3.3.1(b). Für  $\eta > 0$  rücken die scharfen Singularitäten bei  $\omega_{Q,Sing.} = \pm \frac{\delta_Q}{2}(\eta - 1)$  weiter



**Abb. 3.3.1.** Quadrupolspektren erster Ordnung (a) eines Einkristalls und (b) einer Pulverprobe für einen  $I = 3/2$  Kern. Während beim Einkristall die Satelliten bei den orientierungsabhängigen Frequenzen  $\pm\omega_Q$  liegen, überspannt das Pulverspektrum eine Gesamtbreite von  $\chi_Q = 2\delta_Q$ . Die in rot eingezeichneten Spektren berücksichtigen eine dipolare Verbreiterung der Resonanzlinien.

nach innen und lassen nach außen rückende Kanten bei  $\omega_{Q,Kante} = \pm \frac{\delta_Q}{2}(\eta + 1)$  zurück. Aus den jeweiligen Differenzen  $\Delta\omega$  kann der Asymmetrieparameter  $\eta$  direkt bestimmt werden [Hae76]:

$$\eta = \frac{\Delta\omega_{Sing.}}{\delta_Q} + 1 \quad (3.23a)$$

$$\eta = \frac{\Delta\omega_{Kanten}}{\delta_Q} - 1. \quad (3.23b)$$

Die Varianz des Quadrupolspektrums beträgt [Hae76]

$$\langle\omega_Q^2\rangle = \frac{\delta_Q^2}{5} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right). \quad (3.24)$$

Die diskutierten Pulverspektren basieren immer noch allein auf der Orientierungsabhängigkeit eines einzigen EFG. Für eine endliche Zahl verschiedener EFG ergibt die Summe aus deren Subspektren das experimentell messbare NMR-Spektrum. In amorphen Materialien kann die lokale Ladungsumgebung wiederum derart viele zufällige Anordnungen annehmen, dass das Frequenzspektrum durch statistische Methoden, wie das Czjzek-Modell, erfasst werden kann [Czj81, Caë98]. Mehr zu den Verteilungen der Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_Q$ , der Asymmetrieparameter  $\eta$  sowie den daraus resultierenden NMR-Spektren findet sich in Kapitel 4.3 und in Anhang A.2.

**Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung** Entgegen der ersten Ordnung liefert die zweite Ordnung der Störungsrechnung auch eine Korrektur des Zentralliniensübergangs  $\omega_{c,I}$ , welche jedoch nur signifikant (größer  $\sim 20$  Hz) wird, sobald aufgrund sehr starker Quadrupolwechselwirkung etwa  $\Omega_Q^2/\omega_L > 2\pi \cdot 1$  Hz

ist. Der säkulare Beitrag zum Hamilton-Operator durch die zweite Ordnung beträgt [Due04]

$$H_Q^{(2)} = \frac{-i\omega_L}{4\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega_L}} dt_2 \int_0^{t_2} [H_Q(t_2), H_Q(t_1)]_- dt_1 \quad (3.25)$$

$$= \omega_{10}T_{10} + \omega_{30}T_{30}. \quad (3.26)$$

Die Darstellung der Entwicklungsfrequenzen  $\omega_{10}$  und  $\omega_{30}$  ist relativ länglich und kann der Literatur entnommen werden [Due04, AA15]. Der Beitrag zur Frequenz der Zentrallinie beträgt [Man00]

$$\omega_{c,I} = \xi \left[ A(\phi, \eta) \cos^4(\theta) + B(\phi, \eta) \cos^2(\theta) + C(\phi, \eta) \right], \quad (3.27)$$

worin

$$\xi_I = \frac{3}{2} \frac{\Omega_Q^2}{\omega_L} \left( I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \quad (3.28)$$

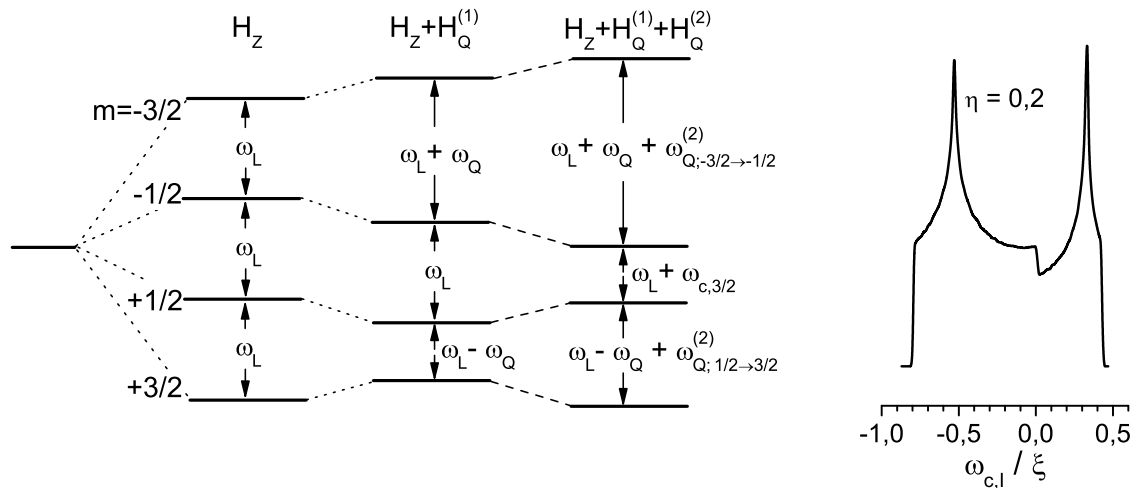
die Kernspinabhängigkeit von  $\omega_{c,I}$  beinhaltet. Die reduzierte Frequenz  $S(\theta, \phi, \eta) = \omega_{c,I} / \xi_I$  ist unabhängig von  $I$ . Die Koeffizienten in Gl. (3.27) sind

$$A(\phi, \eta) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8} [\eta \cos(2\phi)]^2 \quad (3.29a)$$

$$B(\phi, \eta) = \frac{30}{8} - \frac{1}{2}\eta^2 - 2\eta \cos(2\phi) + \frac{3}{4} [\eta \cos(2\phi)]^2 \quad (3.29b)$$

$$C(\phi, \eta) = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 - \frac{1}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8} [\eta \cos(2\phi)]^2. \quad (3.29c)$$

Integration von  $\omega_{c,I}(\theta, \phi)$  über alle Orientierungen zeigt, dass  $\omega_{c,I}$  auch einen orientierungsunabhängigen, isotropen Anteil  $\omega_{iso}$  enthält, sodass der Schwerpunkt des Spektrums nicht bei  $\omega_L$  sondern bei  $\omega_{iso} = \omega_L - \frac{\xi_I}{5} \left( 1 + \frac{1}{3}\eta^2 \right)$  liegt. Abhängig von der Asymmetrie reicht das Zentrallinienspektrum vom  $S_{\min}(\eta) = -\frac{2}{3}(1 + \eta)$  bis  $S_{\max}(\eta) = \frac{3}{8}(1 + \frac{1}{3}\eta)^2$  [Ger85]. In Abb. 3.3.2(a) ist die resultierende Verschiebung der Energieniveaus



**Abb. 3.3.2.** (a) Aufhebung der Energieentartung durch den Zeeman-Effekt für einen  $I = 3/2$  Kernspin. Durch die quadrupolare Wechselwirkung resultiert in 1. Ordnung eine zusätzliche Verschiebung der Resonanzfrequenzen der Satelliten um  $\pm\omega_Q$  sowie in 2. Ordnung auch der Zentrallinie um  $\omega_{c,3/2}$ . Nach [Ash12]. (b) Zentrallinienspektrum mit  $\eta = 0,2$ .

durch  $H_Q^{(1)}$  und  $H_Q^{(2)}$  noch einmal schematisch für  $I = 3/2$  dargestellt. Ein Zentrallinienspektrum für  $\eta = 0,2$  wird in Abb. 3.3.2(b) gezeigt. Der Schwerpunkt liegt bei  $S = -76/375 \approx -0,18$ .

Eingesetzt in Gl. (3.5) kann mit  $H_Q^{(1)}$  bzw.  $H_Q^{(2)}$  zwar die systematische Entwicklung des Dichteoperators berechnet werden, jedoch sind häufig noch weitere interne Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, können auf relativ leichte Art sowohl die chemische Verschiebung

als auch näherungsweise die dipolare Wechselwirkung durch Hinzunahme eines zusätzlichen Säkularterms  $\omega_{\text{CS,D}}T_{10}$  in den Phasen freier Präzession berücksichtigt werden kann.

### 3.3.2. Dipolwechselwirkungen

Obgleich die Quadrupolwechselwirkung die Spindynamik im rotierenden Koordinatensystem häufig dominiert, kann der Einfluss der Dipolwechselwirkung, Index  $\mu = \text{D}$ , in vielen Fällen nicht generell vernachlässigt werden. Dies gilt insbesondere für den Fall von  ${}^7\text{Li}$ , wo die Verbreiterung durch Dipolwechselwirkungen häufig bereits an der Zentrallinie abgelesen werden kann. Hier sind die Korrekturen durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung sowie durch die chemische Verschiebung sehr klein, vgl. Tab. 3.3.1, aber typischerweise erreicht die volle Halbwertsbreite (FWHM) durch starke Dipolwechselwirkungen trotzdem Werte von  $\Delta\omega \approx \Delta\omega_{\text{D}} \approx 2\pi \cdot 5 \text{ kHz}$ . Dies liegt im Falle von  ${}^7\text{Li}$  lediglich ca. eine Größenordnung unterhalb von  $\Delta\omega_{\text{Q}}^{(1)}$ , sodass der Einfluss der Dipolwechselwirkung  $H_{\text{D}}$  in den Phasen freier Evolution von signifikanter Bedeutung für die Entwicklung des Spinensembles ist. Der säkulare Anteil der homonuklearen Dipolwechselwirkung für  $N$  Paare von Spins  $\alpha$  und  $\beta$  beträgt [Abr61]

$$H_{\text{D}}^{\text{II}} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\alpha,\beta}^N \hbar \frac{\gamma^2}{r_{\alpha,\beta}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{\alpha,\beta} - 1) \left[ 2I_z^{(\alpha)} I_z^{(\beta)} - \frac{1}{2} (I_+^{(\alpha)} I_-^{(\beta)} + I_-^{(\alpha)} I_+^{(\beta)}) \right], \quad (3.30)$$

worin  $\theta_{\alpha,\beta}$  den Winkel zwischen dem internuklearen Vektor  $\vec{r}_{\alpha,\beta}$  und dem externen Magnetfeld  $B_0 \vec{e}_z$  bezeichnet. Neben der Orientierungsabhängigkeit ist die Stärke der Wechselwirkung insbesondere abhängig vom Abstand  $r_{\alpha,\beta}$  der wechselwirkenden Spins, was die Beiträge zu der Summe in Gl. (3.30) im Wesentlichen auf die nächste Nachbarschaft beschränkt. Das aus Gl. (3.30) theoretisch resultierende zweite Moment (van Vleck-Formel) [Abr61, S. 112]

$$\delta\omega_{\text{homo}}^2 = \langle \omega_{\text{D}}^2 \rangle = \frac{3}{5} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{\beta} \frac{1}{r_{\alpha\beta}^6} \quad (3.31)$$

konvergiert in seiner Berechnung entsprechend relativ schnell schon nach wenigen Beiträgen. Eine exakte analytische Betrachtung der Evolution unter der Dipolwechselwirkung gestaltet sich dennoch generell als sehr schwierig, da durch Flip-Flop Prozesse, siehe den Term  $(I_+^{(\alpha)} I_-^{(\beta)} + I_-^{(\alpha)} I_+^{(\beta)})$  in Gl. (3.30), das gesamte Spinsystem untereinander gekoppelt wird und effektiv ein kompliziertes Mehrteilchenproblem vorliegt [Jee68]. Lediglich für den Fall von nur paarweise aneinander gekoppelten  ${}^7\text{Li}$  Spins und der Annahme, dass diese Flip-Flop Prozesse nur über die Zentrallinie energieerhaltend stattfinden können, wurde von Qi et al. [Qi04] eine analytische Lösung vorgestellt. Diese Lösung erfordert jedoch bereits umfangreiche Produktoperatoren, was die Berechnungen des Dichteoperators sehr länglich macht.

In einem anderen Ansatz wurde der Beitrag der Flip-Flop Terme zum Hamilton-Operator einfach gänzlich verworfen und nur der lokale Feldterm  $I_z^{(\alpha)} I_z^{(\beta)}$  berücksichtigt, sodass das Vielteilchenproblem effektiv auf eine Summe von Einteilchen-Hamilton-Operatoren reduziert wird [Die95a, Die95b, Has08]

$$H_{\text{D}} = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\text{D}}^{(\alpha)} I_z^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\text{D}}^{(\alpha)} T_{10}^{(\alpha)}, \quad (3.32)$$

mit der lokalen Dipolfrequenz

$$\omega_{\text{D}}^{(\alpha)} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\beta} \hbar \frac{\gamma^2}{r_{\alpha,\beta}^3} (3 \cos^2 \theta_{\alpha,\beta} - 1) I_z^{(\beta)}. \quad (3.33)$$

Diese Lokalfeldnäherung lieferte für  ${}^6\text{Li}$  ( $I = 1$ , nat. Häufigkeit 7,4%) bereits gute Beschreibungen der experimentellen Linienformen, die jedoch keine Zentrallinie enthalten. Bevor der Ansatz auf  ${}^7\text{Li}$  übertragen

werden kann, ist zu berücksichtigen, dass die Dipol-Dipolwechselwirkung bei  ${}^7\text{Li}$  aufgrund der hohen natürlichen Häufigkeit von 92,6% sowie des um  $\sim 2,64$ -fach größeren gyromagnetischen Verhältnisses typischerweise deutlich stärker ist als bei  ${}^6\text{Li}$ . Für den statischen Grenzfall der Ionendynamik wurde die Anwendbarkeit der Lokalfeldnäherung auf  ${}^7\text{Li}$  bereits in [Sto11] erfolgreich getestet. Prinzipiell entspricht die homonukleare Dipolwechselwirkung ohne die Flip-Flop-Beiträge dem Fall der heteronuklearen Dipolwechselwirkung

$$H_{\text{D}}^{\text{IS}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\alpha,\beta}^N -\hbar \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{\alpha,\beta}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{\alpha,\beta} - 1) [2I_z^{(\alpha)} S_z^{(\beta)}], \quad (3.34)$$

mit unterschiedlichen Kernen  $I^{(\alpha)}$  und  $S^{(\beta)}$ , bei denen eine energieerhaltende Übertragung der Magnetisierung bereits durch die stark unterschiedlichen Larmorfrequenzen  $\omega_{L,I}$  und  $\omega_{L,S}$  unterdrückt ist. Aus einer Wechselwirkung des heteronuklearen Typs Gl. (3.34) resultiert immer eine symmetrische Aufspaltung der NMR-Linie mit  $+\omega_{\text{D}}^{(\alpha)}$  und  $-\omega_{\text{D}}^{(\alpha)}$  [Sch94, S. 53]. Wegen der hinzukommenden Vielzahl von Orientierungen kann die Linienform daher im Allgemeinen gut durch eine Gauß-Funktion

$$g(\omega_{\text{D}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\text{D}}} \exp\left(-\frac{\omega_{\text{D}}^2}{2\sigma_{\text{D}}^2}\right) \quad (3.35)$$

dargestellt werden, wobei  $\sigma_{\text{D}}^2 = \delta\omega^2$ . Zur Berechnung einer gesamten Dipolverbreiterung gilt durch Additivität der zweiten Momente:  $\delta\omega^2 = \delta\omega_{\text{homo}}^2 + \delta\omega_{\text{hetero}}^2$ , worin

$$\delta\omega_{\text{hetero}}^2 = \frac{4}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_{\beta} \frac{1}{r_{\alpha\beta}^6} \quad (3.36)$$

das zweite Moment der heteronuklearen dipolaren Verbreiterung ist.

Die Anzahl nächster Nachbarn  $z$  liegt in Festkörpern typischerweise zwischen 4 für tetraedrische Strukturen und 8 für kubisch raumzentrierte Kristallgitter. In Gläsern hat sich eine mittlere Koordinationszahl von  $z = 7$  durch Molekulardynamik-Simulationen [Vog04a] und Messungen der chemischen Verschiebung in Natrium-Silikaten [Xue93] als gute Annahme herausgestellt. Zur Abschätzung der Gittersumme

$$\sum_{\beta} \frac{1}{r_{\beta}^6} \approx \frac{A_z}{d^6} \quad (3.37)$$

für Gläser können in den Gln. (3.31) und (3.36) auf die Werte für einfach kubische  $A_{z=6} = 8,4$  bzw. für kubisch raumzentrierte Gitter  $A_{z=8} = 12,25$  mit 6 bzw. 8 nächsten Nachbarn bei der Gitterkonstanten  $d$  zurückgegriffen werden [Ash76, Kap. 20]. Typische Werte für  $\omega_{\text{D}}$  können für die in dieser Arbeit relevanten Kerne für  $A_{z=6}$  und  $r_{\alpha,\beta} = 3 \text{ \AA}$  aus Tab. 3.3.1 entnommen werden.

### 3.3.3. Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung, Index  $\mu = \text{CS}$ , beruht auf der magnetischen Abschirmung eines Kerns durch seine eigene Elektronenhülle. Die Elektronenverteilung kann dabei sowohl eine Abschwächung als auch eine Verstärkung des mit dem Kern wechselwirkenden Magnetfeldes verursachen. Aufgrund der linearen Feldabhängigkeit ist es üblich, die chemische Verschiebung relativ zu einer Referenzsubstanz als  $\delta_{\text{CS}} \approx \sigma_{\text{CS,Referenz}} - \sigma_{\text{CS,Probe}}$  unabhängig von der absoluten Feldstärke zu definieren.  $\delta_{\text{CS}}$  ist zumeist orientierungsabhängig und generell durch einen chemischen Verschiebungstensor mit den in guter Näherung reellen Eigenwerten  $\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$  beschreibbar. Die Differenz  $\delta_{11} - \delta_{33}$  gibt die spektrale Spannweite des

chemischen Verschiebungsspektrums um seinen Mittelwert [Wu08]

$$\delta_{\text{CS,iso}} = \frac{1}{3} (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) \quad (3.38)$$

an. Durch Trennung des isotropen und anisotropen Anteils,  $\delta_{\text{CS}} = \delta_{\text{CS,iso}} + \delta_{\text{CS,aniso}}$ , und durch Umsortierung der Hauptachsenteensorelemente

$$|\delta_{\text{ZZ}} - \delta_{\text{CS,iso}}| \geq |\delta_{\text{YY}} - \delta_{\text{CS,iso}}| \geq |\delta_{\text{XX}} - \delta_{\text{CS,iso}}| \quad (3.39)$$

können, analog zur Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung, für  $\delta_{\text{CS,aniso}}$  ein Anisotropie- und ein Asymmetrieparameter definiert werden [Hae76]:

$$\Delta\delta_{\text{CS}} \approx \delta_{\text{ZZ}} - \delta_{\text{CS,iso}} \quad (3.40a)$$

$$\eta_{\text{CS}} \approx (\delta_{\text{XX}} - \delta_{\text{YY}}) / \Delta\delta_{\text{CS}}. \quad (3.40b)$$

Mit diesen nimmt der Säkularanteil des Hamilton-Operators die Form

$$H_{\text{CS}} = \omega_{\text{L}} I_z \left[ \delta_{\text{CS,iso}} + \frac{\Delta\delta_{\text{CS}}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \right] = \omega_{\text{CS}} T_{10} \quad (3.41)$$

an, worin die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  die Orientierung des externen Magnetfeldes im Hauptachsensystem des chemischen Verschiebungstensors definieren. Typische Größenordnungen für die Verschiebungen  $\delta_{\text{CS,iso}}$  und  $\delta_{11} - \delta_{33}$  sind in Tab. 3.3.1 bei einer Magnetfeldstärke von 9,4 T angegeben.

## 3.4. Radiofrequenzpulse

In der NMR erlaubt die Manipulation des Spinsystems durch Radiofrequenzpulse (RF-Pulse) der magnetischen Feldstärke  $B_1$  die Induktion von Übergängen zwischen den Basiszuständen. Eine Abfolge von Pulsen und Evolutionszeiten ermöglicht durch ein Zusammenspiel von diesen induzierten Übergängen und der Spin-Entwicklung durch interne Wechselwirkungen die Erzeugung von komplexen Zuständen des Dichteoperators. Die Beobachtung dieser Zustände über einen einstellbaren Zeitraum bietet Zugang zu Zeitskalen von dynamischen Prozessen. Moderne Spektrometer ermöglichen RF-Pulse mit Rabifrequenzen von nicht wesentlich größer als ca.  $\omega_1 = 2\pi \cdot 100$  kHz, bei typischen Pulslängen von einigen Mikrosekunden. Die Anregungsbreite eines rechteckförmigen Pulses beträgt [Fre93, Kap. 2.1]

$$\delta\nu_{\text{Puls}} \approx \frac{0,886}{\tau_{\text{Puls}}}, \quad (3.42)$$

ist also invers proportional zur Einstrahldauer  $\tau_{\text{Puls}}$ . Für  $\tau_{\text{Puls}} \geq 3 \mu\text{s}$  ist  $\delta\nu_{\text{Puls}} \leq 300$  kHz, was für Kerne mit relativ kleiner Quadrupolwechselwirkung wie  $^7\text{Li}$  eine nicht-selektive Anregung des gesamten Spektrums ermöglicht, für  $^{23}\text{Na}$  und  $^{17}\text{O}$  jedoch bedeutet, dass nur eine selektive Anregung eines ausgewählten Übergangs möglich ist. Diese beiden Fälle werden in den folgenden Abschnitten einzeln behandelt.

### 3.4.1. Nicht-selektive Anregung

Die nicht-selektive Anregung ist an zwei Bedingungen geknüpft. Zum einen muss die Spinentwicklung vorherrschend durch einen Puls hoher Intensität festgelegt werden, d.h.  $H_{\text{RF}} \gg \sum_{\mu} H_{\mu}$ . Solche Pulse werden auch „harte“ Pulse genannt. Die zweite Bedingung ist, dass die Bandbreite des Probenkopfschwingkreises die spektrale Breite des anzuregenden Spektrums übersteigen muss. Ist eine dieser beiden Bedingungen nicht erfüllt, so führt dies wiederum zu einer selektiven Anregung eines Bereiches um die eingestrahlte

Frequenz.

Für einen genau mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  eingestrahnten, d.h. „on-resonanten“, harten Puls in Richtung  $I_\Phi$  gilt in guter Näherung für dem Hamilton-Operator im rotierenden Koordinatensystem

$$H_{\text{RF}} = \omega_1 I_\Phi = \omega_1 (I_y \cos \Phi + I_x \sin \Phi). \quad (3.43)$$

Dies entspricht der Erzeugenden einer Rotation um  $I_\Phi$ , was bedeutet, dass harte Pulse eine Präzession der Spinmagnetisierung um eine Achse in der  $xy$ -Ebene um den Winkel  $\varphi = \omega_1 \tau_{\text{Puls}}$  bewirken.  $\varphi$  wird auch als Puls- oder Flipwinkel bezeichnet. Der zugehörige Propagator ist  $U_{\text{RF}} = \exp(-i\varphi I_\Phi)$ . Der Kohärenztransfer von einem Spinoperator  $T_{lm}$  vor dem Puls zu den Operatoren  $T_{lm'}$  nach dem Puls ist in der Pfeilnotation gegeben durch

$$T_{lm} \xrightarrow{\varphi I_\Phi} \sum_{m'} d_{m'm}^{(l)}(\varphi) e^{-i(m'-m)\varphi} T_{lm'}. \quad (3.44)$$

Hier bezeichnet  $d_{m'm}^{(l)}$  ein reduziertes Wigner-Rotationsmatrixelement [Ros95]. Während des Pulses findet bei nicht-selektiver Anregung in guter Näherung keine weitere Evolution durch interne Wechselwirkungen statt, sodass in komplexen Pulsfolgen deren Einfluss nur in den Phasen freier Evolution berücksichtigt zu werden braucht. Die explizite Umwandlung der  $T_{lm}$  nach  $T_{lm'}$  entsprechend Gl. (3.44) geschieht stets in entweder symmetrischen oder antisymmetrischen trigonometrischen Zusammenhängen, sodass über die Addition oder Subtraktion mit dem Signal  $s(\varphi I_{-\Phi})$  nach Inversion der Pulsphase der Kohärenzpfad teilweise eingeschränkt werden kann. In dieser Arbeit wird die Notation so gehalten, dass  $\varphi_\pm I_\Phi$ , oder explizit  $X_{\varphi,\pm}$  für einen Puls in  $x$ -Richtung, einen entsprechenden Phasenzyklus  $s(\varphi_\pm I_\Phi) = s(\varphi I_{+\Phi}) \pm s(\varphi I_{-\Phi})$  anhand des Indexes  $\pm$  bereits impliziert. Die Intensität eines Überganges  $m \rightarrow m+1$  nach einem harten  $Y_{90^\circ,-}$  Puls auf eine Anfangsmagnetisierung  $I_z$  ergibt [Fre93, Kap. 2.3]

$$\left. \frac{\text{Sp}[\rho I_x]}{\langle I_x | I_x \rangle} \right|_{m \rightarrow m + \frac{1}{2}} = \frac{3 [I(I+1) - m(m+1)]}{2I(I+1)(2I+1)} \sin[\omega_1 \tau]. \quad (3.45)$$

Das Intensitätsverhältnis der  $2I+1$ -Übergänge beträgt demnach in auf- und in absteigender Reihenfolge  $3 : 4 : 3$  für  $I = 3/2$  und  $5 : 8 : 9 : 8 : 5$  für  $I = 5/2$ .

Liegen die Stärken der internen Wechselwirkungen etwa in der gleichen Größenordnung wie  $H_{\text{RF}}$ , so müssen diese auch während der Pulse in die Rechnungen mit einbezogen werden. In diesem Fall wird von „weichen“ Pulsen gesprochen. Die Berechnung des Propagators für eine starke Quadrupolaufspaltung erster Ordnung erfordert die Diagonalisierung des Hamilton-Operators  $H_{\text{RF}}^{\text{soft}} = H_{\text{RF}} + H_Q^{(1)}$ , welcher für einen Puls in  $-x$ -Richtung ausgedrückt wird durch

$$H_{\text{RF}}^{\text{soft}} = \frac{\omega_1}{\lambda_{1,I}} T_{11}^{(a)} + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\omega_Q}{\lambda_{2,I}} T_{20}. \quad (3.46)$$

Die Entwicklung des Dichteoperators ist durch die Differentialgleichung, s. Gl. (3.4),

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho} = -i \left[ \frac{\omega_1}{\lambda_{1,I}} T_{11}^{(a)} + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\omega_Q}{\lambda_{2,I}} T_{20}, \tilde{\rho} \right]_- \quad (3.47)$$

gegeben. Die analytische Lösung für verschiedene  $I > 1$  ist länglich und daher sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Jan88, Cam90, Cam93, Han00, vdM01, vdM03b, Böh07a]. In Kapitel 3.5.2.2 wird die Relaxation während der Einstrahlung eines Radiofrequenzfeldes für einen Spin  $I = 3/2$  betrachtet. Da dies die explizite Anwendung von weichen Pulsen erfordert, wird innerhalb des dortigen Rahmens auf die Lösung von Gl. (3.47) weiter eingegangen.

### 3.4.2. Selektive Anregung

Es wird nun der wichtige Spezialfall der vollständig selektiven Anregung eines einzelnen Überganges bei starker Quadrupolaufspaltung  $H_Q^{(1)} \gg H_{RF}$  diskutiert. Für pulverförmige Proben ist dies nur für die Zentrallinie  $m = -\frac{1}{2} \rightarrow m = \frac{1}{2}$  möglich, da die Satellitenübergänge wegen der Orientierungsabhängigkeit von  $\omega_Q(\theta, \phi)$ , vgl. Gl. (3.21), über einen weiten spektralen Bereich verteilt werden. Experimentell ist daher die Anregungsbreite  $\delta\nu_{\text{Puls}}$  so anzupassen, dass möglichst nur der Zentrallinienübergang angeregt wird [Fre93, Kap.2.4].

Aus theoretischer Sicht motiviert die selektive Anregung die Einführung von fiktiven Spin-1/2-Operatoren, welche eine einfache analytische Beschreibung ermöglichen [Fre93, Kap.2.4] [Abr61, Kap.2F]. Werden die zentralen  $2 \times 2$ -Matrizen  $I_{x,c}$ ,  $I_{y,c}$  und  $I_{z,c}$  aus den Spinoperatoren  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$  der Dimension  $2I + 1$  ausgewählt, so lassen sich diese in die üblichen Spin-1/2-Pauli-Matrizen  $S_x$ ,  $S_y$  und  $S_z$  zerlegen

$$I_{x,c} = \frac{W_c^I}{W_c^{I=1/2}} \begin{pmatrix} 0 & W_c^{I=1/2} \\ W_c^{I=1/2} & 0 \end{pmatrix} = 2W_c^I S_x, \quad (3.48a)$$

$$I_{y,c} = \frac{W_c^I}{W_c^{I=1/2}} \begin{pmatrix} 0 & -iW_c^{I=1/2} \\ iW_c^{I=1/2} & 0 \end{pmatrix} = 2W_c^I S_y, \quad (3.48b)$$

$$I_{z,c} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = S_z. \quad (3.48c)$$

Der Intensitätsfaktor der Zentrallinie  $W_c^I$  beträgt

$$W_c^I = \frac{1}{2} \sqrt{I(I+1) + \frac{1}{4}} = \frac{1}{2} \left( I + \frac{1}{2} \right). \quad (3.49)$$

Offensichtlich sind die selektiven Quermagnetisierungskomponenten  $I_{x,c}$  und  $I_{y,c}$  also über einen zusätzlichen Faktor  $2W_c^I$  mit den Spin-1/2-Matrizen verknüpft. Dies gilt jedoch nicht für  $I_{z,c}$ , woraus folgt, dass die hier eingeführten Zentrallinienoperatoren die Kommutatorrelation der Single-Transition-Operatoren [Wok77]

$$[S_i, S_j]_- = iS_k, \quad (3.50)$$

mit  $(i, j, k)$  als zyklische Permutation von  $(x, y, z)$ , nur bis auf genau diesen Faktor erfüllen. Die Zentrallinienoperatoren spannen dennoch einen vollständigen Unterraum auf, welcher unter Einwirkung selektiver Pulse nicht verlassen wird. Durch selektive Anregung ausgehend von  $I_z = \lambda_{1,I}^{-1} T_{10}$  durch  $H_{RF} = \omega_1 I_{y,c}$  folgt eine Zentrallinienquermagnetisierung

$$I_z = \lambda_{1,I}^{-1} T_{10} \xrightarrow{\varphi - I_{y,c}} \lambda_{1,I}^{-1} C_{\text{sel.}} \sin \left[ \left( I + \frac{1}{2} \right) \omega_1 \tau \right] I_{x,c}, \quad (3.51)$$

worin der Flipwinkel  $\varphi$  über eine erhöhte effektive Nutationsfrequenz

$$\varphi = \omega_{1,\text{sel.}} \tau = \left( I + \frac{1}{2} \right) \omega_1 \tau \quad (3.52)$$

mit der Pulsdauer  $\tau$  zusammenhängt und sich daher von dem bei nicht-selektiver Anregung im vorherigen Abschnitt unterscheidet. Der spinabhängige Amplitudenfaktor [AA15]

$$C_{\text{sel.}} = 2 \sqrt{\frac{3}{I(I+1)(2I+1)^3}} \quad (3.53)$$

beträgt  $\frac{1}{2\sqrt{5}}$  für  $I = 3/2$  und  $\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{35}}$  für  $I = 5/2$ . Im Gegenzug zur effektiven Nutationsfrequenz ist die



## Signalamplitude

$$I_c = \frac{\text{Sp}[\rho I_x]}{\langle I_x | I_x \rangle} \Big|_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}} = \frac{3}{4I(I+1)} \sin \left[ \left( I + \frac{1}{2} \right) \omega_1 \tau \right] \quad (3.54)$$

um einen Faktor  $I + \frac{1}{2}$  relativ zu einer nicht-selektiven Anregung reduziert, vgl. Gl. (3.45) und [Fre93, Kap.2.4]:

$$\frac{3 \left[ I(I+1) + \frac{1}{4} \right]}{2I(I+1)(2I+1)} = \frac{3 \left( I + \frac{1}{2} \right)^2}{4I(I+1) \left( I + \frac{1}{2} \right)} = \frac{3 \left( I + \frac{1}{2} \right)}{4I(I+1)}. \quad (3.55)$$

Eine anschauliche Erklärung für die Reduktion der Intensität bei gleichzeitiger Erhöhung der Nutationsfrequenz ist, dass bei nicht-selektiver Anregung die Anteile, welche von der Relaxation der angeregten Satellitenübergänge erfolgen, auch zu einer Erhöhung der Zentrallinienintensität führen, weil für jeden magnetischen Dipolübergang die Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$  erfüllt werden muss. Für eine vollständige Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichtszustandes sind also nur Ein-Quanten-Übergänge erlaubt, sodass zwangsläufig auch der Zentralübergang durchlaufen wird. Nach einer selektiven Anregung entfällt dagegen dieser Anteil aus der Satellitenanregung. Simultan führt die Reduktion der Frequenzbandbreite für selektive Pulse zu einer Erhöhung der eingestrahlt Energie auf die Zentrallinie, sodass die volle Anregung schneller erreicht wird [Fre93, Kap.2.4].

Die Entwicklung anderer Ausgangszustände durch Zentrallinienpulse kann aus der Literatur übernommen werden [AA14]. Eine wichtige Bedingung für die Verwendbarkeit der Zentrallinienmagnetisierung für komplexe Pulsfolgen ist noch die Tatsache, dass nicht nur durch die selektiven Pulse, sondern auch durch die internen Wechselwirkungen  $H_\mu$  der aufgespannte Unterraum von  $I_{x,c}$ ,  $I_{y,c}$  und  $I_{z,c}$  nicht verlassen wird. Dies ergibt sich jedoch aus der Tatsache, dass in der Hochfeldnäherung jeder Operator  $H_\mu$  als Linearkombination von Populationszuständen  $T_{l0}$  geschrieben werden kann. Diese können selbst wiederum immer in einen Zentrallinienanteil und andere Single-Transition-Operatoren zerlegt werden. Die Single-Transition-Operatoren kommutieren untereinander, woraus folgt, dass der aufgespannte Unterraum stets abgeschlossen bleibt [AA14], [Wok77].

	$I = 3/2$	$I = 5/2$
$I_{x,c}$	$-\frac{2}{\sqrt{5}} T_{11}^{(a)} + \sqrt{\frac{6}{5}} T_{31}^{(a)}$	$-\frac{9}{\sqrt{70}} T_{11}^{(a)} + \sqrt{\frac{6}{5}} T_{31}^{(a)} - \sqrt{\frac{15}{7}} T_{31}^{(a)}$
$I_{y,c}$	$i\frac{2}{\sqrt{5}} T_{11}^{(s)} - i\sqrt{\frac{6}{5}} T_{31}^{(s)}$	$i\frac{9}{\sqrt{70}} T_{11}^{(s)} - i\sqrt{\frac{6}{5}} T_{31}^{(s)} + i\sqrt{\frac{15}{7}} T_{51}^{(s)}$
$I_{z,c}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}} T_{10} - \frac{3}{2\sqrt{5}} T_{30}$	$\frac{1}{\sqrt{70}} T_{10} - \frac{2}{3\sqrt{5}} T_{30} + \frac{5}{3\sqrt{7}} T_{50}$

**Tab. 3.4.1.** Zentrallinienoperatoren  $I_{x,c}$ ,  $I_{y,c}$  und  $I_{z,c}$  dargestellt durch die sphärischen Tensoroperatoren  $T_{lm}$  [AA14].

Die direkte Analogie der Zentrallinienoperatoren  $I_{x,c}$ ,  $I_{y,c}$  und  $I_{z,c}$  zu den Spin-1/2 Operatoren, vgl. Gln. (3.48), ermöglicht die Übertragung vieler bereits bekannter Konzepte und Pulsfolgen, wie z.B. die der Erzeugung von Spin- und stimulierten Echos, auf stark quadrupolar gestörte Systeme mit ungeradzahligem Spin. Zur expliziten Berechnung von Pulssequenzen ist es dennoch sinnvoll wieder zu einer Darstellung durch die normierten sphärischen Tensoroperatoren  $T_{lm}$  zurückzukehren. Der Zusammenhang der Zentrallinienoperatoren mit den  $T_{lm}$  ist daher in Tabelle 3.4.1 für die Kernspins  $I = 3/2$  und  $I = 5/2$  angegeben.



### 3.5. Detektion dynamischer Prozesse in Festkörpern

Neben Untersuchungen zur Struktur einer Probe ist die NMR auch eine sensitive Methode zur Detektion von dynamischen Prozessen auf den Zeitskalen von Nanosekunden bis Sekunden. Die Reihe der dazu in dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen NMR-Methoden wird in diesem Kapitel vorgestellt. Die einzelnen Methoden umfassen die Spin-Gitter-Relaxation im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem sowie die Analyse der Linienformänderung zum Nachweis schneller bis langsamer Bewegung. Stimulierte Echo-Experimente erlauben die Detektion von Prozessen im Regime ultralangsamere Dynamik. Aus experimenteller Sicht bestehen diese grundsätzlich aus einer mehr oder wenigen komplizierten Abfolge von RF-Pulsen und Evolutionsphasen. Grundlegend ist bei allen hier vorgestellten Techniken das Vorhandensein einer anisotropen internen Wechselwirkung  $H_{\mu}$ , die zu einer lokalen Verschiebung der Resonanzfrequenz führt. Für die in dieser Arbeit betrachteten Fälle ist diese Bedingung bei  ${}^7\text{Li}$  durch die Quadrupolwechselwirkung in erster bzw. bei  ${}^{23}\text{Na}$  und  ${}^{17}\text{O}$  in zweiter Ordnung erfüllt.

Die zeitliche Entwicklung des Spinsystems in der jeweiligen Wechselwirkung unterliegt aufgrund dynamischer Prozesse stochastischen Fluktuationen der Ortsraumkomponenten  $F_{lm,\mu}$ . Diese Fluktuationen können mathematisch durch eine Korrelationsfunktion

$$G_{lm,\mu}(|\tau|) = \langle F_{lm,\mu}(t)F_{lm,\mu}(t + \tau) \rangle \quad (3.56)$$

erfasst werden, wobei die Klammern  $\langle \cdot \rangle$  ein Ensemble-Mittel bezeichnen. Der Zerfall dieser Korrelationsfunktion  $G_{lm,\mu}(|\tau|)$  unter stochastischer Dynamik wird durch die Korrelationszeit

$$\tau_c = \int_0^\infty \frac{\langle F_{lm,\mu}(t)F_{lm,\mu}(t + \tau) \rangle}{\langle |F_{lm,\mu}(t)|^2 \rangle} dt \quad (3.57)$$

charakterisiert. Im einfachsten Fall liefert eine monoexponentielle Zerfallsfunktion

$$G_{lm,\mu}(|\tau|) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right), \quad (3.58)$$

eine gute Beschreibung des zeitlichen Verlaufs. Während die stimulierte Echo-Methode ein direktes Abtasten von  $G_{lm,\mu}(|\tau|)$  im Zeitgebiet ermöglicht, erfassen die Relaxationsmethoden wie die Spin-Gitter und die Spin-Spin-Relaxation die Fluktuationen im Frequenzraum. Dort können die Fluktuationen durch die temperaturabhängige Spektraldichte  $J(\omega, T)$  dargestellt werden und nehmen für den Fall von Gl. (3.58) die Form<sup>5</sup>

$$J_{lm,\mu}(\omega, T) = \text{Re} \int_0^\infty \langle F_{lm,\mu}(t)F_{lm,\mu}(t + \tau) \rangle \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (3.59)$$

$$= \langle |F_{lm,\mu}|^2 \rangle \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (3.60)$$

an.  $\omega$  ist gerade die Frequenz bei der die Spektraldichte  $J_{lm,\mu}(\omega, T)$  abgetastet wird. Die Spektraldichte der monoexponentiellen Relaxation wird nach Bloembergen, Purcell und Pound [Blo48] auch  $J_{\text{BPP}}(\omega, T)$  genannt.

<sup>5</sup>Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass in der Literatur unterschiedliche Konventionen zur Spektraldichte  $J_{lm,\mu}(\omega, T)$  existieren. So entspricht z.B. die von Abragam gewählte Definition  $J'_{lm,\mu}(\omega, T) = \int_{-\infty}^\infty G_{lm,\mu}(|\tau|) \exp(i\omega\tau) d\tau = \langle |F_{lm,\mu}|^2 \rangle 2\tau_c / (1 + \omega^2\tau_c^2)$  gerade dem zweifachen der in dieser Arbeit verwendeten Notation, s. [Abr61, Kap. 8]. Spieß verwendet eine komplexe Spektraldichte  $g_{lm}(\omega, T) = \int_0^\infty f_{lm}(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau = (-1)^{l+m} \langle |R_{lm}|^2 \rangle \left[ \tau_c / (1 + \omega^2\tau_c^2) + i\tau_c^2\omega / (1 + \omega^2\tau_c^2) \right]$  [Spi78, Kap. 4].

Im Experiment wird häufig eine gestreckte Korrelationsfunktion der Form

$$G_{lm,\mu}(|\tau|) \propto \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)^\beta\right]. \quad (3.61)$$

beobachtet. Der Parameter  $\beta$  gibt die Abweichung von einer monoexponentiellen Relaxation an und kann Werte  $\leq 1$  annehmen. Der Streckung der Korrelationsfunktion können unterschiedliche Ursachen zugrunde liegen. In einem homogenen Szenario ist die Streckung eine intrinsische Eigenschaft der beobachteten Dynamik und in jeder noch so kleinen Untermenge der Spins beobachtbar. Dem gegenüber steht ein heterogenes Szenario, in dem erst die Überlagerung vieler Subensembles mit monoexponentiellen Korrelationsfunktionen aber unterschiedlichen Zeitskalen zu der beobachteten Streckung führt. Dieses Szenario entspricht der Vorstellung, dass sich die lokalen Umgebungen der Spins unterscheiden und eine Überlagerung verschiedener Korrelationszeiten  $\tau_c$  vorliegt. Für ein solches heterogenes Szenario kann von experimentell gemessenen Streckungsparametern  $\beta$  direkt auf die Breite der zugrunde liegenden Verteilung von Korrelationszeiten  $g(\tau_c)$  rückgeschlossen werden [Moy73, Bur94, Gei93a]. Die Heterogenität der lokalen Umgebungen führt auch bei spektraldichtesensitiven Methoden zu einer breiteren Verteilung, die in geeigneter Weise berücksichtigt werden kann, indem die jeweilige Messgröße  $M(\tau_c)$  über  $g(\tau_c)d\tau_c$  integriert wird [Ser08]

$$M = \int_0^\infty g(\tau_c)M(\tau_c)d\tau_c, \quad (3.62)$$

wobei  $M$  allgemein die Rolle des zweiten Momentes  $\delta\omega^2$  des NMR-Spektrums, der Spin-Gitter-Relaxationsrate im Laborsystem  $T_1^{-1}$  oder im rotierenden Koordinatensystem  $T_{1\rho}^{-1}$  annehmen kann. Die einzelnen Methoden werden im Folgenden näher sowohl in Theorie als auch in Bezug auf ihre praktische Implementierung und der Analyse experimenteller Daten betrachtet.

### 3.5.1. Analyse von NMR-Spektren

Im einfachsten, gepulsten Experiment wird die Gleichgewichtsmagnetisierung durch einen einzigen Rechteckpuls in die Detektionsebene gekippt. Das anschließend über Quadraturdetektion aufgenommene komplexe Zeitsignal

$$s(t_a) = \text{Sp} \left[ \tilde{\rho}(t_a)(I_x + iI_y) \right] = \left\langle \exp \left( i \int_0^{t_a} \omega_\mu(\tau) d\tau \right) \right\rangle \quad (3.63)$$

trägt die Bezeichnung „freier Induktionszerfall“ bzw. FID (engl. „free induction decay“) und kann mittels Fourier-Transformation in das NMR-Spektrum  $S(\omega)$  überführt werden. Die Klammern  $\langle \cdot \rangle$  bezeichnen wiederum das Pulvermittel. Für den exemplarischen Fall eines Systems mit Kernspins  $I = 3/2$  mit konstanter Quadrupolaufspaltung sowie einer dipolaren Wechselwirkung in der Lokalfeldnäherung aus Kap. 3.3.2 ergibt sich aus der Anfangsmagnetisierung  $T_{10} = I_z/\sqrt{5}$  durch einen harten  $Y_{\varphi,-}$ -Puls<sup>6</sup> das Zeitsignal

$$s(t_a) = \sin(\varphi) \left\langle \left[ \frac{2}{5} \exp(i\omega_{c,3/2}t_a) + \frac{3}{5} \cos(\omega_Q t_a) \right] \cos(\omega_D t_a) \right\rangle. \quad (3.64)$$

Das Signal ist offensichtlich optimal für einen Pulswinkel von  $\varphi = 90^\circ$ . Der außerhalb der eckigen Klammern stehende Term  $\cos(\omega_D t_a)$  bewirkt eine über dem gesamten Signal liegende dipolare Modulation, welche im Pulvermittel zu einer Gauß-artigen Verbreitung des gesamten Frequenzspektrums führt. Der erste Term in

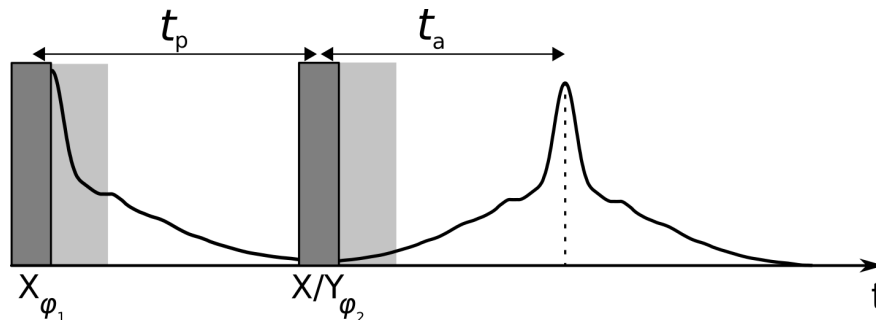
<sup>6</sup>Das Signal nach einer selektiven Anregung der Zentrallinie kann leicht erhalten werden, indem der Satellitenanteil  $\frac{3}{5} \cos(\omega_Q t_a)$  ignoriert und das Gesamtsignal um einen Faktor  $I + 1/2$  reduziert wird, s. Abschnitt 3.4.2.

der Klammer liefert die um  $\omega_{c,3/2}$  verschobene Zentrallinie, während die mit  $\cos(\omega_Q t_a)$  modulierten Terme die Satellitensignale bei  $\pm\omega_Q$  ergeben. Für letztere ist die Verschiebung durch Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung bei typischen Larmorfrequenzen von  $\omega_L \sim 2\pi \cdot 20$  bis 200 MHz vernachlässigbar klein.<sup>7</sup> Der grundsätzliche Nachteil dieses einfachen Experimentes ist, dass wesentliche Anteile des NMR-Signals in der unvermeidbaren Totzeit des Detektors verloren gehen. Insbesondere die große Frequenzverteilung durch  $\omega_Q$  lässt die Satellitensignale schnell dephasieren, sodass selbst bei den verhältnismäßig kleinen  $\omega_Q$  von  $^7\text{Li}$  diese oft nur wenige  $\mu\text{s}$  lang sichtbar sind. Um dieses Problem zu umgehen, werden Spin-Echo-Experimente durchgeführt.

Dieser Abschnitt gliedert sich im Folgenden in einen ersten Teil, in dem beschrieben wird, wie durch Spin-Echos phasenfehlerfreie Quadrupolspektren gewonnen werden können und in einen zweiten Teil, der deren Analyse behandelt.

### 3.5.1.1. Spin-Echo-Pulssequenzen

**Nicht-Selektive Anregung** Die Refokussierung der dephasierten Magnetisierung wird durch einen zweiten Puls erreicht, welcher im Abstand  $t_p$  zum ersten Puls eingestrahlt wird. Abbildung 3.5.1 zeigt den schematischen Ablauf des Experimentes. Idealerweise entspricht das Signal in der Detektionszeit  $t_a$  genau einem zeitverschobenen FID-Zeitsignal, sodass durch Fourier-Transformation ab dem Echomaximum ein getreues Bild des FID-Spektrums erhalten wird. Während für Kernspins  $I \leq 1$  bereits etablierte Methoden für eine solche vollständige Rephasierung existieren, siehe z.B. [Sch94, Lev08], so ist dies für nicht-selektive Anregung von  $I = 3/2$ -Systemen wesentlich komplizierter. Neben dem unvermeidlichen Verlust von Magnetisierung in andere als die detektierbaren Kohärenzen  $T_{11}^{(a,s)}$  treten auch oszillierende Transienten auf, welche im einfachen FID nicht vorhanden sind. Zum einen modulieren diese Transienten die Echoamplitude durch Oszillationen in der  $t_p$ -Abhängigkeit und andererseits verursachen sie Verzerrungen des erzeugten Frequenzspektrums durch Signalmodulation in der  $t_a$ -Dimension.

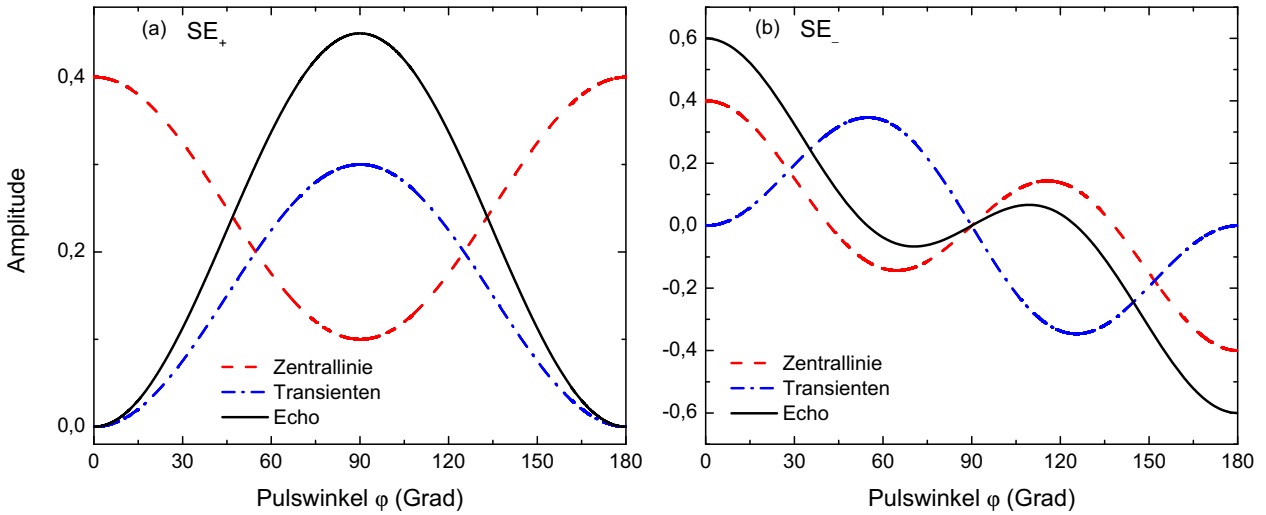


**Abb. 3.5.1.** Zweipulssequenz, bei der durch einen zweiten Puls nach der Zeit  $t_p$  ein Echo in der Detektionszeit zum Zeitpunkt  $t_a = t_p$  außerhalb der Totzeit (graue Schattierung) erzeugt wird. Sind beide Pulse um  $90^\circ$  zueinander phasenverschoben, dann heißt das Signal  $\text{SE}_+$ , werden sie in Phase eingestrahlt  $\text{SE}_-$ .

Im Folgenden werden zunächst die Signale nach der Pulsfolge  $\text{SE}_+$ :  $X_{90^\circ,-} - t_p - Y_{\varphi,+} - t_a$ , wo beide Pulse um  $90^\circ$  zueinander phasenverschoben sind, und nach der komplementären Folge  $\text{SE}_-$ :  $X_{90^\circ,-} - t_p - X_{\varphi,+} - t_a$  analysiert.<sup>8</sup> Anschließend wird gezeigt, wie transiente Anteile durch geeignete Kombination beider Signal eliminiert werden können. Dabei wird hier nur die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung  $H_Q^{(1)}$  berücksichtigt. Nach der Anwendung von  $\text{SE}_+$  bestehen sowohl nicht detektierbare Anteile in den

<sup>7</sup>Für  $I = 3/2$  beträgt die Breite der Satellitenaufspaltung durch die zweite Ordnung Quadrupolwechselwirkung  $\frac{4}{9} \left[ \frac{2}{3}(1 + \eta) + \frac{1}{24}(3 + \eta)^2 \right] \left( \frac{\omega_Q^2}{\omega_L} \right)$ , s. [Fre93, Kap. 1.4]. Für  $\eta = 1$  und  $\omega_Q/\omega_L = 100$  ergibt sich somit eine zusätzliche Aufspaltung von weniger als 0,3% der Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$ . Die isotrope Verschiebung beträgt ebenfalls weniger als 0,3%.

<sup>8</sup>Ein von  $90^\circ$  verschiedener Flipwinkel  $\varphi_1$  für den ersten Puls resultierte generell in einem zusätzlichen Dämpfungsfaktor  $\sin(\varphi_1)$ .



**Abb. 3.5.2.** Berechnete Signalbeiträge der Zentrallinie (rot gestrichelt), der Transiententerme (blau gestrichpunktet) und des Spin-Echos (schwarz durchgezogen) entsprechend der ersten, zweiten und dritten Zeile der Signale (a)  $SE_+$ , Gl. (3.65) und (b)  $SE_-$ , Gl. (3.67) in Abhängigkeit des Winkels  $\varphi$  des Refokussierungspulses. Bei  $SE_+$  liegen zwischen Anregungs- und Refokussierungspuls eine Phasenverschiebung von  $90^\circ$  während die Pulse bei  $SE_-$  in Phase eingestrahlt werden. Das Signal  $SE_+$  ist spiegelsymmetrisch und  $SE_-$  ist punktsymmetrisch zu  $\varphi = 90^\circ$ .

Kohärenzen  $T_{21}^{(a)}, T_{31}^{(s)}$  und  $T_{33}^{(s)}$  sowie ein detektierbares Signal im Y-Kanal ( $\propto -iT_{11}^{(s)}$ )

$$\begin{aligned}
 SE_+ = & \frac{1}{20} [5 + 3 \cos(2\varphi)] \\
 & + \frac{1}{20} [3 - 3 \cos(2\varphi)] \langle \cos(\omega_Q t_p) + \cos(\omega_Q t_a) \rangle \\
 & + \frac{1}{20} [9 + 3 \cos(2\varphi)] \langle c_2(t_p, t_a) \rangle - \frac{3}{5} \cos(2\varphi) \langle s_2(t_p, t_a) \rangle. \quad (3.65)
 \end{aligned}$$

Zur besseren Übersicht wurden in dieser Gleichung die Abkürzungen für die Korrelationsfunktionen  $s_2(t_p, t_a) = \sin(\omega_Q t_p) \sin(\omega_Q t_a)$  und  $c_2(t_p, t_a) = \cos(\omega_Q t_p) \cos(\omega_Q t_a)$  eingeführt. Der Term in der ersten Zeile ist während  $t_a$  als auch während  $t_p$  konstant und erscheint als Zentrallinie im Spektrum. Die restlichen Terme enthalten schnelle Quadrupoloszillationen mit der Frequenz  $\omega_Q$ . Die eingeführten Korrelationen  $c_2(t_p, t_a)$  und  $s_2(t_p, t_a)$  der letzten Zeile formen ein Echo bei  $t_a = t_p$ . Dies ist aus dem jeweils ersten Summanden in

$$\cos(\omega_Q t_p) \cos(\omega_Q t_a) = \frac{1}{2} \left\{ \cos[\omega_Q(t_a - t_p)] + \cos[\omega_Q(t_a + t_p)] \right\} \quad (3.66a)$$

$$\sin(\omega_Q t_p) \sin(\omega_Q t_a) = \frac{1}{2} \left\{ \cos[\omega_Q(t_a - t_p)] - \cos[\omega_Q(t_a + t_p)] \right\} \quad (3.66b)$$

ersichtlich. Diese Terme entsprechen gerade einem um  $t_p$  verschobenen FID der Satelliten und liefern somit durch Fourier-Transformation ab dem Echomaximum das gewünschte Frequenzspektrum. Die jeweils zweiten Summanden in den Gln. (3.66) formen ein Echo zu negativen Zeiten  $t_a = -t_p$  und werden daher auch Anti-Echo genannt. Ihr Beitrag zum detektierten Signal in  $t_a$  und insbesondere zum Echozeitpunkt  $t_a = t_p$  wird nur für sehr kleine Evolutionszeiten  $\omega_Q t_p \leq 3$  sichtbar. Die Terme der zweiten Zeile aus Gl. (3.65) enthalten dagegen nicht vernachlässigbare transiente Signale. Der Term  $\cos \omega_Q t_p$  liefert einen amplitudenmodulierten Beitrag zur Zentrallinie während der Term  $\cos(\omega_Q t_a)$  im Zeitsignal oszilliert und für ein störungsfreies Spektrum unterdrückt werden muss. Abbildung 3.5.2(a) zeigt die verschiedenen Signalanteile von  $SE_+$  als Funktion des Pulswinkels  $\varphi$ , woraus ersichtlich ist, dass insbesondere der Vorfaktor der Transiententerme keinen Nulldurchgang aufweist, welcher sich zur Unterdrückung durch

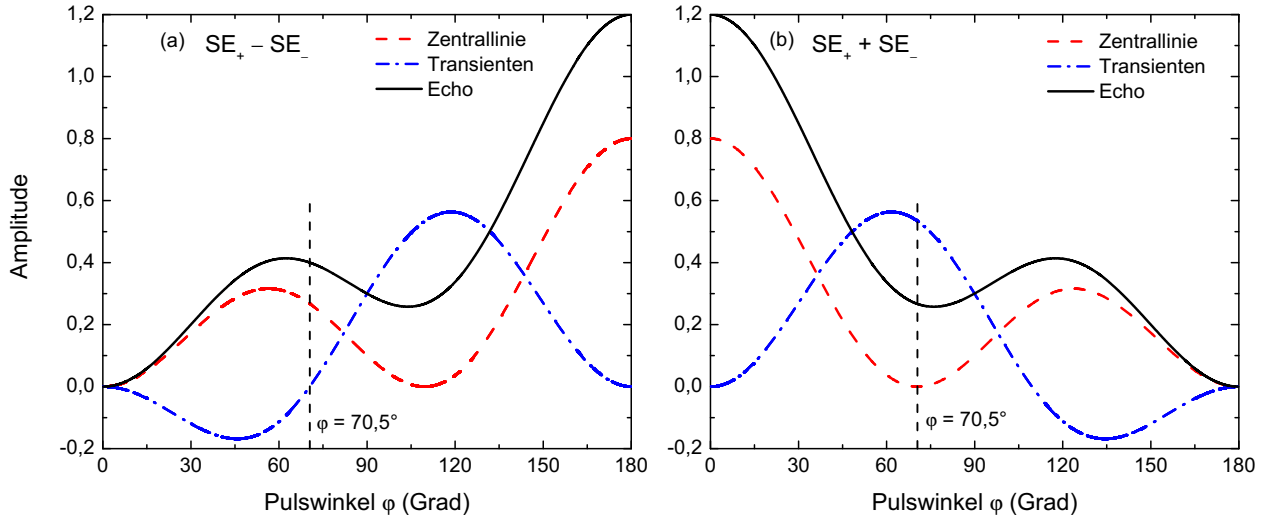
geeignete Pulswinkel nutzen ließe. Aus der komplementären Pulsfolge ergibt sich das Signal<sup>9</sup> ( $\propto -iT_{11}^{(s)}$ )

$$\begin{aligned} SE_- = & \frac{1}{40} [7 \cos(\varphi) + 9 \cos(3\varphi)] \\ & + \frac{9}{40} [\cos \varphi - \cos(3\varphi)] \langle \cos(\omega_Q t_p) + \cos(\omega_Q t_a) \rangle \\ & + \frac{3}{40} [5 \cos \varphi + 3 \cos(3\varphi)] \langle c_2(t_p, t_a) \rangle - \frac{3}{5} \cos \varphi \langle s_2(t_p, t_a) \rangle, \end{aligned} \quad (3.67)$$

bei welchem der Vorfaktor der Transienten wiederum nicht direkt unterdrückt werden kann, s. Abb. 3.5.2(b). Erst durch geeignete Subtraktion von  $SE_+$  und  $SE_-$  ergibt sich bei  $\varphi = \varphi_{\text{opt}} = \arccos(1/3) \approx 70,5^\circ$  das Differenzsignal

$$SE_+ - SE_- = \frac{2}{15} \langle 2 + 3c_2(t_p, t_a) + 5s_2(t_p, t_a) \rangle, \quad (3.68)$$

welches eine vollständige Elimination der Transienten aufweist. In der Literatur wird diese Kombination von  $SE_+$  und  $SE_-$  auch *Exorcycle* genannt [Bod77, Fur92]. Die Abbildung 3.5.3 zeigt in (a) die verschiedenen



**Abb. 3.5.3.** Berechnete Amplitudenbeiträge von Zentrallinie, Transienten und Echo für die (a) Differenz und für die (b) Summe der Spin-Echo-Signale  $SE_+$  und  $SE_-$ . Diese Kombinationen werden auch als Exorcycle bezeichnet. Für einen Pulswinkel von  $\varphi = 70,5^\circ$  durchläuft in  $SE_+ - SE_-$  die Transientenamplitude die Nulllinie während für  $SE_+ + SE_-$  bei diesem Winkel die Zentrallinie unterdrückt wird.

Beiträge der Differenz sowie in (b) die der Summe  $SE_+ + SE_-$ , welche für  $\varphi = \varphi_{\text{opt}}$  zwar Transienten aber dafür keinen nicht-modulierten Anteil zur Zentrallinie mehr aufweist

$$SE_+ + SE_- = \frac{4}{15} \langle 2 \cos(\omega_Q t_p) + 2 \cos(\omega_Q t_a) + c_2(t_p, t_a) + s_2(t_p, t_a) \rangle. \quad (3.69)$$

Aus der Abb. 3.5.3(b) ist jedoch zu entnehmen, dass die Zentrallinienintensität den Nullpunkt nur berührt und nicht durchläuft, sodass eine effektive Zentrallinienunterdrückung nur für sehr homogene RF-Felder, d.h. für präzise Pulswinkel über das gesamte Probenvolumen möglich ist. Ein Vergleich der Abbn. 3.5.3(a) und 3.5.3(b) zeigt weiterhin, dass die Pulswinkelabhängigkeiten von  $SE_+ - SE_-$  genau spiegelbildlich (bzgl.  $\varphi = 90^\circ$ ) zu  $SE_+ + SE_-$  verlaufen, d.h. dass  $(SE_+ + SE_-)(\varphi) = (SE_+ - SE_-)(180^\circ - \varphi)$  gilt.

Für  $\varphi = 54,74^\circ$  ist das Verhältnis der Zentrallinienintensität zu dem der Satelliten gerade 2 : 3 sowohl für  $SE_+$  als auch für  $SE_-$  und damit auch für jedwede Linearkombination aus beiden. Mit einer gewichteten

<sup>9</sup>Dies ist eine korrigierte Version der Gl. (14) in [Sto15].

Summe

$$SE_+ - \frac{1}{\sqrt{3}}SE_- = \frac{2}{3} \left\langle \frac{2}{5} + \frac{3}{5} \cos(\omega_Q(t_a - t_p)) \right\rangle \quad (3.70)$$

kann daher ebenfalls ein transientenfreies Signal erhalten werden, welches zudem das Intensitätsverhältnis des FID reproduziert. Im Vergleich mit dem FID, Gl. (3.64), ist dieses Signal um einen Faktor  $2/3$  reduziert und um  $t_p$  verschoben. Die *Exorcycle*-Kombination in Gl. (3.70) ermöglicht also für nicht-selektiv angeregte  $I = 3/2$  Kerne unverzerrte FID-artige Spektren auch für beliebige Pulsabstände  $t_p$  aufzunehmen.

Der Einfluss einer chemischen Verschiebung oder eines lokalen Dipolfelds kann durch Hinzunahme des Operators  $\omega_D T_{10}$  zu einer Gesamtwechselwirkung  $\omega_Q T_{20} + \omega_D T_{10}$  berücksichtigt werden. Das Spin-Echo-Signal  $SE_{\pm}^{(\alpha)}$  eines einzelnen sich im lokalen Dipolfeld befindenden Spins  $\alpha$  lautet [Sto11, Sto14]

$$SE_{\pm}^{(\alpha)} = SE_{\pm} \cos(\omega_D t_p) \cos(\omega_D t_a) - SE_{\mp} \sin(\omega_D t_p) \sin(\omega_D t_a). \quad (3.71)$$

**Selektive Anregung** Gemäß der Erwartung der in Kap. 3.4.2 gezeigten Analogie des Zentrallinienunterraums mit einem Spin-1/2-System lässt sich die Zentrallinienmagnetisierung vollständig refokussieren. Ausgehend von einer Gleichgewichtsmagnetisierung  $T_{10}$  ergibt sich durch Subtraktion der Spin-Echo Signale  $SE_{\pm}$  [Haa93, AA15]

$$SE_+ - SE_- = C_{\text{sel.}} \sin(\varphi_1) [1 - \cos(\varphi_2)] \cdot \left\{ -\cos[\omega_{c,I}(t_a - t_p)] I_{y,c} + \sin[\omega_{c,I}(t_a - t_p)] I_{x,c} \right\}, \quad (3.72)$$

mit dem Amplitudenfaktor  $C_{\text{sel.}}$  aus Gl. (3.53). Gleichung (3.72) stellt gerade eine um  $t_p$  verschobene Version des FID dar, aus der durch Fourier-Transformation ab dem Echomaximum das Spektrum berechnet werden kann. Eine Fehlstellung der Flipwinkel  $\varphi$  führt hier lediglich zu einer Reduktion der gesamten Signalamplitude. Die maximale Intensität, und damit die vollständige Refokussierung der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung, ergibt sich für die Flipwinkel  $\varphi_1 = 90^\circ$  und  $\varphi_2 = 180^\circ$ . Die Sequenz (3.72) eignet sich auch zur simultanen Refokussierung von Wechselwirkungen, welche linear in  $I_z$  sind, wie z.B. die chemische Verschiebung oder heteronukleare Dipolwechselwirkungen, was einem experimentell zu Gute kommt, wenn diese in der gleichen Größenordnung liegen wie  $H_Q^{(2)}$  [AA15].

Über die in diesem Abschnitt vorgestellten Pulsfolgen sind nun unverzerrte NMR-Frequenzspektren zugänglich. Neben lokalen statischen Eigenschaften können aus ihnen auch Information über die Dynamik der beobachteten Kerne gewonnen werden. Darauf wird im Folgenden eingegangen.

### 3.5.1.2. Bewegungsverschmälerung des NMR-Spektrums

Die Beobachtung Gauß-förmiger Spektren durch Dipol-Dipolwechselwirkungen oder solcher mit komplexerer Linienform, wie sie in Abschnitt 3.3.1 durch Quadrupolwechselwirkungen beschrieben wurden, sind eine Folge dessen, dass die Positionen und Orientierungen der relativen Spinpositionen sich über die Dauer des Experimentes nicht verändern. Es wird üblicherweise vom Spektrum im statischen Grenzfall gesprochen, was genauer bedeutet, dass die Zeitskala der molekularen Dynamik langsamer ist als das Inverse der Frequenzaufspaltung durch lokale Felder  $\tau_c \gg \langle \omega^2 \rangle^{-1/2} = \delta \omega^{-1}$ . Vollführen die Spins jedoch schnelle Relativbewegungen, dann unterliegen diese lokalen Felder schnellen Fluktuationen und das Feld welches ein einzelner Spin „spürt“ wird im Mittel deutlich kleiner ausfallen als zu einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt. Allgemein ist das zweite Moment  $\delta \omega^2 = \langle \omega^2 \rangle$  der NMR-Resonanzlinie mit der über das Frequenzspektrum verteilten magnetischen Energie verknüpft [Abr61, S. 426]

$$\delta \omega^2 = \langle F_{11,\mu}(t) F_{1-1,\mu}(t + \tau) \rangle = \frac{2}{\pi} \delta \omega_0^2 \int_0^\infty J_{11,\mu}(\omega) d\omega. \quad (3.73)$$



$\delta\omega_0^2$  bezeichnet das zweite Moment im Grenzfall tiefer Temperaturen. Zum Integral in Gl. (3.73) tragen nur die Frequenzen nahe Null, d.h. kleiner als die Linienbreite  $\delta\omega = \sqrt{\langle\omega^2\rangle}$ , signifikant bei, sodass näherungsweise mit der Spektraldichte  $J_{\text{BPP}}(\omega, T)$  [Abr61, S. 456]

$$\delta\omega^2 = \delta\omega_\infty^2 + \frac{2}{\pi}(\delta\omega_0^2 - \delta\omega_\infty^2) \int_0^{\delta\omega} J_{11,\mu}(\omega) d\omega \quad (3.74a)$$

$$= \delta\omega_\infty^2 + \frac{2}{\pi}(\delta\omega_0^2 - \delta\omega_\infty^2) \tan^{-1}(\tau_c \delta\omega) \quad (3.74b)$$

gilt, wobei eine ad hoc Modifikation für einen nicht verschwindenden Beitrag  $\delta\omega_\infty^2$  zum zweiten Moment eingeführt wurde.  $\delta\omega_\infty^2$  bleibt demnach auch unter schnellen Fluktuationen erhalten und kann z.B. von einer anderen Wechselwirkung herrühren.

Für thermisch aktivierte Dynamik in Festkörpern liefert das Arrhenius-Gesetz, siehe Gl. (2.1) in Kap. 2,

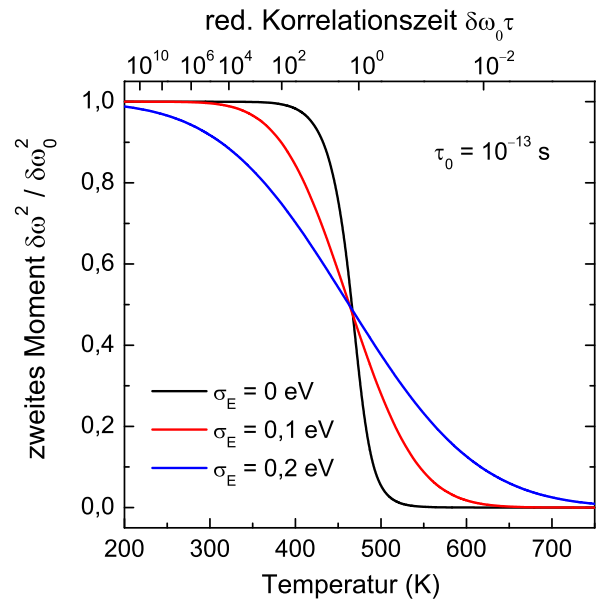
$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (3.75)$$

häufig eine gute Beschreibung für die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten. Unter Anwendung des Arrhenius-Gesetzes ergibt sich aus der selbstkonsistenten Gl. (3.74b) eine sigmoidale Kurve für die Linienbreite  $\delta\omega$  als Funktion der Temperatur, siehe die schwarze Linie in Abb. 3.5.4. Die Kurve charakterisiert implizit auch die Sensitivität der Linienbreite auf dynamische Sprungprozesse. Die Sensitivität wird maximal im Bereich des Wendepunktes, wo der Betrag der Steigung besonders groß ist, und fällt zu tieferen bzw. höheren Temperaturen hin ab.

Liegt eine Verteilung von Korrelationszeiten  $g(\tau_c)$  vor, so ist entsprechend Gl. (3.62) über diese zu integrieren. Die Verteilung  $g(\tau_c)$  ist jedoch im Allgemeinen temperaturabhängig. Basierend auf der Vorstellung von Sprungprozessen in einer weitläufigen Potentiallandschaft mit einer über einen weiten Bereich diversen Menge an Energiebarrieren  $E$  kann näherungsweise eine Gauß-förmige Verteilungsfunktion

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_E} \exp\left[-\frac{(E - E_A)^2}{2\sigma_E^2}\right] \quad (3.76)$$

angenommen werden, sodass  $E_A$  aus Gl. (2.1) die Bedeutung einer mittleren Energiebarriere annimmt. Ausgehend von der Tatsache, dass es sich um eine Eigenschaft der Festkörpermatrix handelt, kann davon ausgegangen werden, dass  $g(E)$  und damit auch die Varianz  $\sigma_E^2$  kaum temperaturabhängig sind. Da folglich  $g(\ln \tau_c) = k_B T g(E)$  ist, nimmt die Breite der Korrelationszeitenverteilung mit steigender Temperatur ab. Abbildung 3.5.4 zeigt die aus diesen Überlegungen resultierende Temperaturabhängigkeit der Varianz des NMR-Spektrums  $\delta\omega^2$  für verschiedene Werte von  $\sigma_E$ , welche zu einer zunehmenden Streckung der Kurvenform führen. Weiterhin wird durch den zusätzlichen Parameter  $\sigma_E$  die Bestimmung von  $\tau_c(T)$  durch die Messung von  $\delta\omega$  zusehends unzuverlässiger [Hen73, Bjo85]. Unabhängig von der Breite der



**Abb. 3.5.4.** Temperaturabhängigkeit des zweiten Momentes  $\delta\omega^2$  entsprechend Gl. (3.74b) für eine Tieftemperaturwert von  $\delta\omega_0^2 = (2\pi \cdot 5 \text{ kHz})^2$  und eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 0,8 \text{ eV}$  und  $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$ . Die gestreckten Kurven in rot und blau ergeben sich durch eine Verteilung von Energiebarrieren, Gl. (3.76), mit Standardabweichungen von  $\sigma_E = 0,1 \text{ eV}$  bzw.  $0,2 \text{ eV}$ .

Korrelationszeitenverteilung durchlaufen die Kurven einen gemeinsamen Wendepunkt wenn  $\tau_c \delta \omega_0 \approx \sqrt{2}$  ist. Bezüglich der experimentell leichter zugänglichen vollen Halbwertsbreite  $\Delta \omega(T)$  geben Bjorkstam et al. die empirische Relation [Bjo85]

$$\tau_{1/2} \approx \frac{0,3}{\delta \omega_0} \quad (3.77)$$

für die Korrelationszeit  $\tau_{1/2}$  bei der Temperatur an, bei der  $\Delta \omega$  dem halben Wert des statischen Gaußförmigen Spektrums entspricht.

### 3.5.2. Relaxationsprozesse

Die durch RF-Pulse generierten Spinzustände bleiben nicht fortwährend bestehen, sondern streben durch Relaxationsprozesse wieder dem thermischen Gleichgewichtszustand entgegen. Verantwortlich dafür sind die nicht-säkularen Anteile der Wechselwirkungsoperatoren  $H_{\mu}$ , die nicht mit dem Zeemanoperator  $H_Z$  vertauschen. Fluktuationen der Ortsraumkomponenten  $F_{lm,\mu}$  erzeugen zeitlich veränderliche lokale Felder, welche wiederum energetische Übergänge zwischen den  $2I + 1$  Zeeman-Niveaus induzieren, bis diese letztlich wieder nach der Boltzmann-Statistik besetzt sind. Die Spin-Gitter-Relaxationsrate  $T_1^{-1}$  quantifiziert die Zeitskala  $T_1$  auf der die longitudinale Gleichgewichtsmagnetisierung wieder hergestellt wird. Die detektierbaren Einquantenkohärenzen  $T_{11}^{(a,s)}$  relaxieren mit der in Festkörpern in der Regel deutlich kürzeren Spin-Spinrelaxationsrate  $T_2^{-1}$  der transversalen Relaxation. Die Relaxationszeiten der Populationszustände quadrupolarer und oktopolarer Ordnung tragen die Bezeichnungen  $T_{1Q}$  und  $T_{1O}$ .

#### 3.5.2.1. Relaxation der Magnetisierung im Laborsystem

Die Berechnung der Relaxation erfolgt im Rahmen der semiklassischen Redfield-Theorie, welche die Spinkomponenten  $T_{lm,\mu}$  quantenmechanisch, die Ortsraumfluktuationen  $F_{lm,\mu}$  jedoch klassisch beschreibt [Gol01, Red65]. Bei dominierender Quadrupolwechselwirkung ist die Ankopplung der Spins an das Gitter im rotierenden Koordinatensystem durch den zeitabhängigen Hamilton-Operator

$$H_r(t) = \chi_Q \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m} F_{2-m,Q} \exp(im\omega t) \quad (3.78)$$

mit der Kopplungskonstanten  $\chi_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar}$  gegeben. Sind die Veränderungen des Dichteoperators  $\tilde{\rho}$  klein auf der Zeitskala der Fluktuationen, d.h.  $\langle H_r(t)^2 \rangle \tau_c^2 \ll 1$ , so gilt für die Zeitabhängigkeit von  $\tilde{\rho}(t)$  die Mastergleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho} = -i[H, \tilde{\rho}]_- + R(\tilde{\rho}), \quad (3.79)$$

worin die Liouville-von Neumann Gl. (3.4) um den Relaxationsoperator (Redfield-Operator) [Abr61, Kap. 8]

$$R(\tilde{\rho}) = - \int_0^\infty \left\langle \left[ H_r(t), \left[ \exp(-iH\tau) H_r(t-\tau) \exp(iH\tau), \tilde{\rho} \right]_- \right]_- \right\rangle d\tau \quad (3.80)$$

in zweiter Ordnung Störungsrechnung ergänzt wurde. Ist die einzige statische Wechselwirkung (der Operator  $H$  in Gl. (3.79)) die Quadrupolwechselwirkung  $\sum_{\mu} H_{\mu} = H_Q$  selbst, so entfällt die systematische Entwicklung von  $H_r(t-\tau)$  im Doppelkommutator von (3.80) und die Zeitabhängigkeit des Dichteoperators



wird zu [vdM03a]

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho} = -i[H_Q, \tilde{\rho}]_- - \sum_{m=-2}^2 [T_{2m}, [(-1)^m T_{2-m}, \tilde{\rho}]]_- \cdot \langle \chi_Q^2 \rangle J_m. \quad (3.81)$$

Hierin wurde ein komplexer Beitrag zur Spektraldichte  $J_m = J_{2m}(m\omega_L)$  vernachlässigt, da dieser in der Regel sehr klein ist und nur zu einer kaum sichtbaren Verschiebung der Resonanzlinien führt [Wer79]. Da durch Gl. (3.81) die Entwicklungen der Spinzustände gekoppelt sind, ist die vollständige Lösung dieser Gleichung in der Regel sehr umfangreich und wird im Folgenden für einen Kernspin  $I = 3/2$  nur in den wesentlichen Schritten anhand von [vdM03a, vdM89] skizziert.

Fluktuiert die Wechselwirkung über den gesamten Betrag der Kopplung, wie es z.B. für Ionendiffusion ohne Korrelation benachbarter Gitterplätze anzunehmen ist, so ist für eine isotrope Bewegung mit einer einzigen Korrelationszeit die Spektraldichte

$$J_m = \langle |F_{2m,\mu}|^2 \rangle \frac{\tau_c}{1 + (m\omega_L \tau_c)^2} = \frac{1}{20} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \frac{\tau_c}{1 + (m\omega_L \tau_c)^2} \quad (3.82)$$

Lorentz-förmig. Entsprechend Gl. (3.81) ergibt sich eine gekoppelte Differentialgleichung für die quadrupolare Relaxation  $R_Q$  der Populationszustände

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} T_{10} \\ T_{20} \\ T_{30} \end{pmatrix} = -\chi_Q^2 \begin{pmatrix} \frac{2}{5}J_1 + \frac{8}{5}J_2 & 0 & \frac{4}{5}(J_1 - J_2) \\ 0 & (2J_1 + 2J_2) & 0 \\ \frac{4}{5}(J_1 - J_2) + \frac{8}{5}J_2 & 0 & \frac{8}{5}J_1 + \frac{2}{5}J_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{10} \\ T_{20} \\ T_{30} \end{pmatrix} \quad (3.83)$$

mit den Eigenwerten  $R_1^{(0)} = 2\chi_Q^2 J_1(\omega_L)$ ,  $R_2^{(0)} = 2\chi_Q^2 J_2(2\omega_L)$  und  $R_3^{(0)} = 2\chi_Q^2 [J_1(\omega_L) + J_2(2\omega_L)]$  sowie der Lösung

$$T_{10} \xrightarrow{R_Q} f_{11}^{(0,Q)} T_{10} + f_{13}^{(0,Q)} T_{30} \quad (3.84a)$$

$$T_{20} \xrightarrow{R_Q} f_{22}^{(0,Q)} T_{20} \quad (3.84b)$$

$$T_{30} \xrightarrow{R_Q} f_{31}^{(0,Q)} T_{10} + f_{33}^{(0,Q)} T_{30}. \quad (3.84c)$$

Anhand der Relaxationsfunktionen  $f_{ll'}^{(0,Q)}(t)$

$$f_{11}^{(0,Q)}(t) = \frac{1}{5} \left[ \exp(-R_1^{(0)} t) + 4 \exp(-R_2^{(0)} t) \right] \quad (3.85a)$$

$$f_{13}^{(0,Q)}(t) = f_{31}^{(0,Q)}(t) = \frac{2}{5} \left[ \exp(-R_1^{(0)} t) - \exp(-R_2^{(0)} t) \right] \quad (3.85b)$$

$$f_{22}^{(0,Q)}(t) = \exp(-R_3^{(0)} t) \quad (3.85c)$$

$$f_{33}^{(0,Q)}(t) = \frac{1}{5} \left[ 4 \exp(-R_1^{(0)} t) + \exp(-R_2^{(0)} t) \right] \quad (3.85d)$$

ist bereits ersichtlich, dass die  $T_1$ -Relaxation biexponentiell verläuft, wenn  $J_1(\omega_L) \neq J_2(2\omega_L)$ , was typischerweise der Fall ist, wenn  $\omega_L \tau_c \gg 1$ . Die experimentelle Bestimmung der messbaren Relaxationsfunktion geschieht üblicherweise in einem Inversionserholungsexperiment ( $180^\circ - I_\Phi - Y_{90^\circ, -}$ ), bei dem die Ausgangsmagnetisierung  $T_{10}$  zunächst durch einen  $\varphi = 180^\circ_+$ -Puls invertiert und anschließend nach einer Zeit  $t$  durch einen  $90^\circ_-$ -Puls in transversale Magnetisierung umgewandelt wird. Nach der Inversion relaxiert der

Dichteoperator wieder zum Gleichgewichtswert  $T_{10}$  zurück<sup>10</sup>

$$T_{10} \xrightarrow{180^\circ - I_\Phi} -T_{10} \xrightarrow{R_Q} \tilde{\rho}(t) = -2f_{11}^{(0,Q)}(t)T_{10} - 2f_{13}^{(0,Q)}(t)T_{30} + T_{10}, \quad (3.86)$$

wobei offensichtlich auch Populationen oktopolarer Ordnung entstehen. Durch den folgenden  $Y_{90,-}$ -Puls werden diese, ebenso wie der Anteil mit Zeeman-Ordnung, zu Einquantenkohärenzen  $T_{11}^{(a)}$  umgewandelt und tragen daher auch in der folgenden Detektionsphase  $t_a$  zum Signal bei

$$s(t, t_a) = \langle T_{11}^{(a)} \rangle = (1 - 2f_{11}^{(0,Q)}(t)) f_{11}^{(1,Q)}(t_a) + \sqrt{\frac{3}{2}} f_{13}^{(0,Q)}(t) f_{31}^{(1,Q)}(t_a) \quad (3.87)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3}{5} \left[ 1 - 2 \exp(-R_2^{(0)} t) \right] \cos(\omega_Q t_a) \exp\left(-\frac{t_a}{T_{2,s}}\right) \\ &+ \frac{2}{5} \left[ 1 - \exp(-R_1^{(0)} t) - \exp(-R_2^{(0)} t) \right] \exp\left(-\frac{t_a}{T_{2,c}}\right). \end{aligned} \quad (3.88)$$

Die hier eingesetzten Entwicklungskoeffizienten  $f_{ll'}^{(1,Q)}(t)$  folgen aus der Mastergleichung, Gl. (3.81), für die Einquantenkohärenzen  $T_{11}$  und sind [vdM03a]

$$f_{11}^{(1,Q)}(t) = \frac{1}{5} \left[ 3 \cos(\omega_Q t) \exp\left(-\frac{t}{T_{2,s}}\right) + 2 \exp\left(-\frac{t}{T_{2,c}}\right) \right] \quad (3.89a)$$

$$f_{13}^{(1,Q)}(t) = \frac{\sqrt{6}}{5} \left[ \cos(\omega_Q t) \exp\left(-\frac{t}{T_{2,s}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{T_{2,c}}\right) \right]. \quad (3.89b)$$

Fourier-Transformation von Gl. (3.88) ergibt das NMR-Spektrum, wobei die in  $t_a$  abfallenden Exponentialfunktionen verglichen zum relaxationsfreien FID, siehe Gl. (3.64), zu einer Verbreiterung der Linienform sowohl für die Satelliten (in der ersten Zeile von Gl. (3.88)) als auch der Zentrallinie (in der zweiten Zeile) führen. Die Spin-Gitter-Relaxation über die Zeit  $t$  ist demnach monoexponentiell für die Satelliten  $T_{1,s}^{-1} = R_2^{(0)}$ , während sie biexponentiell für die Zentrallinie verläuft [Lur55]. Da sich jedoch die Raten  $R_1^{(0)}$  und  $R_2^{(0)}$  meist nur geringfügig unterscheiden und experimentell schlecht trennen lassen, ist es sinnvoll eine mittlere Relaxationsrate zu definieren

$$R_{1,c} = \frac{1}{T_{1,c}} = \frac{\chi_Q^2}{10} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left[ \frac{\tau_c}{1 + (\omega_L \tau_c)^2} \cdot \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_L \tau_c)^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.90)$$

worin das gewichtete geometrische Mittel erfahrungsgemäß eine gute Parametrisierung der Magnetisierungskurve liefert. Für einen Vergleich verschiedener Mittelwerte siehe Anhang A.3.

Aus den geometrisch gemittelten Relaxationsfunktionen, Gln. (3.85), gehen für Lorentz-artige Spektraldichten, siehe Gl. (3.82), im Bereich langsamer Dynamik  $\omega_L \tau \gg 1$  die folgenden Verhältnisse zwischen den Relaxationszeiten dipolarer  $T_1$ , quadrupolarer  $T_{1Q}$  und oktopolarer  $T_{1O}$  Spinzustände hervor:

$$\frac{T_{1O}}{T_1} = \frac{\bar{f}_{11}^{(0,Q)}}{\bar{f}_{33}^{(0,Q)}} = \frac{\left[ R_1^{(0)} \cdot (R_2^{(0)})^4 \right]^{\frac{1}{5}}}{\left[ (R_1^{(0)})^4 \cdot R_2^{(0)} \right]^{\frac{1}{5}}} = \frac{1}{2^{\frac{6}{5}}} \approx 0,44 \quad (3.91a)$$

$$\frac{T_{1Q}}{T_1} = \frac{\bar{f}_{11}^{(0,Q)}}{\bar{f}_{22}^{(0,Q)}} = \frac{\left[ R_1^{(0)} \cdot (R_2^{(0)})^4 \right]^{\frac{1}{5}}}{R_2^{(0)}} = \frac{2^{\frac{2}{5}}}{5} \approx 0,26. \quad (3.91b)$$

Diese Verhältnisse zeigen, dass die Relaxationszeiten des dipolaren Zustandes  $T_{10}$ , des Quadrupolzustandes

<sup>10</sup>Zur Berechnung der Zeitabhängigkeit von  $\tilde{\rho}(t)$  wird der Gleichgewichtswert  $\tilde{\rho}(0) = T_{10}$  zum zeitabhängigen Dichteoperator addiert.

$T_{20}$  und die des Oktupolzustandes  $T_{30}$  in der gleichen Größenordnung liegen. Die Bildung von arithmetischen Mittelwerten in [Böh07b] ergab nur leicht verschiedene Verhältnisse von  $T_{10}/T_1 = 8/17 \approx 0,47$  und  $T_{1Q}/T_1 = 8/25 \approx 0,32$ . Im Grenzfall schneller Dynamik  $\omega_L \tau \ll 1$  gilt  $J_1(\omega_L) = J_2(2\omega_L)$  und daher  $T_1 = T_{10} = 2T_{1Q}$ .<sup>11</sup>

Satelliten und Zentrallinie unterliegen auch in der Detektionzeit  $t_a$  unterschiedlichen transversalen Relaxationsraten  $T_{2,s}^{-1} = \chi_Q^2 [J_0(0) + J_1(\omega_L) + J_2(2\omega_L)]$  für die Satelliten bzw.  $T_{2,c}^{-1} = \chi_Q^2 [J_1(\omega_L) + J_2(2\omega_L)]$  für die Zentrallinie, sodass nur zum Zeitpunkt  $t_a = 0$  die Relaxation des gesamten Spektrums gemessen werden kann<sup>12</sup>

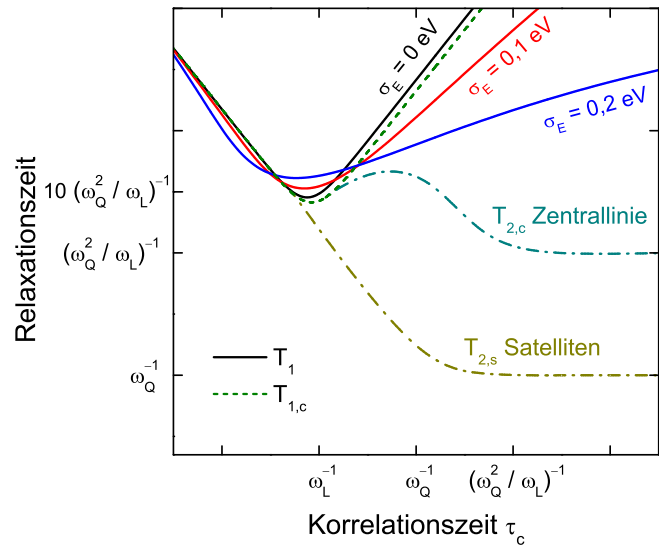
$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \frac{\chi_Q^2}{10} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left[ \frac{\tau_c}{1 + (\omega_L \tau_c)^2} \cdot \left( \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_L \tau_c)^2} \right)^4 \right]^{\frac{1}{5}}. \quad (3.92)$$

Bei der Anwendung rein selektiver Pulse ergibt sich die Magnetisierungskurve

$$s_{\text{sel.}}(t, t_a) = \frac{1}{5} \left[ 1 - \exp(-R_1^{(0)} t) - \exp(-R_2^{(0)} t) \right] \exp\left(-\frac{t_a}{T_{2,c}}\right), \quad (3.93)$$

welche im Vergleich mit der Zentrallinie in Gl. (3.88) lediglich die halbierte Gesamtamplitude aufweist und somit Gl. (3.90) auch bei selektiver Anregung seine Gültigkeit behält.

Abbildung 3.5.5 veranschaulicht den typischen Verlauf der quadrupolaren Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  für  $I = 3/2$  als Funktion der Korrelationszeiten  $\tau_c$  in doppelt-logarithmischer Skalierung [Veg12]. Eine vergleichbare Darstellung experimenteller Daten lässt sich durch Auftragung der inversen Temperatur auf der Abszisse erreichen, vorausgesetzt  $\tau_c(T)$  weist ein Arrhenius-Verhalten auf. Bei hohen Temperaturen, d.h. bei sehr kleinen  $\tau_c$ , sind alle Beiträge der Spektraldichte  $J_m(m\omega_L)$  ungefähr gleich und  $T_1 \approx T_2$ . Zu länger werdenden  $\tau_c$  durchlaufen die  $T_1$ -Zeiten ein Minimum, dessen Position von der Larmorfrequenz  $\omega_L$  abhängt. Bei nicht-selektiver Anregung gilt beim Maximum von Gl. (3.92) der Zusammenhang  $\omega_L \tau_c \approx 0,569$  während für die Relaxation der Zentrallinie  $T_{1,c}$  aus Gl. (3.90)  $\omega_L \tau_c \approx 0,707$  folgt. Die maximalen Relaxationsraten sind  $R_{1,c,\text{max}} \approx 0,108 \cdot \omega_Q^2 / \omega_L$  bzw.  $R_{1,\text{max}} \approx 0,111 \cdot \omega_Q^2 / \omega_L$ . Der für Dynamik in Festkörpern oft experimentell besser zugängliche Verlauf auf der Tieftemperaturseite ist symmetrisch zur Hochtemperaturflanke, wenn keine Verteilung von Korrelationszeiten vorliegt. In diesem Fall lässt sich die Aktivierungsenergie  $E_A$  bereits direkt aus der Steigung von  $T_1 \propto \tau_c$  gegen



**Abb. 3.5.5.** Verlauf der Relaxationszeiten der Spin-Gitter-Relaxation des Gesamtspektrums  $T_1$  und ausschließlich der Zentrallinie  $T_{1,c}$  als durchgezogene schwarze bzw. als gestrichelte grüne Linie für eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 0,8 \text{ eV}$ ,  $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$ , Larmorfrequenz  $\omega_L = 2\pi \cdot 100 \text{ MHz}$  und Quadrupolfrequenz  $\omega_Q = 2\pi \cdot 1 \text{ MHz}$ . Die Steigung der Tieftemperaturflanke von  $T_1$  ist durch den Einfluss einer Verteilung von Energiebarrieren  $g(E)$  deutlich abgesenkt, in rot  $\sigma_E = 0,1 \text{ eV}$  bzw. in blau  $0,2 \text{ eV}$ . Die transversalen Relaxationszeiten  $T_{2,s}$  und  $T_{2,c}$  der Satelliten bzw. der Zentrallinie (gestrichelte Linien) unterscheiden sich bei tiefen Temperaturen deutlich. Abbildung nach [Veg12].

<sup>11</sup>Für  $I = 1$  gilt, dass  $T_{1Q}/T_1 = 2/3 \approx 0,67$  und  $5/3 \approx 1,67$  im Regime langsamer bzw. schneller Dynamik [Jac76].

<sup>12</sup>Für einen freien Induktionszerfall ist es aufgrund unvermeidbarer Totzeiten des Detektors für gewöhnlich nicht möglich  $s(t_a = 0)$  aufzunehmen. Geeignete Refokussierungspulssequenzen, die es ermöglichen das Signal auch zu einem späteren Zeitpunkt noch zu messen, wurden bereits in Kapitel 3.5.1.1 vorgestellt.

$1/T$  ablesen. Liegt jedoch eine Verteilung von Energiebarrieren  $g(E)$  wie in Abschnitt 3.5.1 eingeführt vor, so erhält die Tieftemperaturflanke eine deutlich reduzierte Steigung, sodass eine direkte Bestimmung von  $E_A$  nicht möglich ist. Gleichzeitig verschiebt sich das Minimum zu etwas kürzeren Korrelationszeiten [Nel15].

Eine gute Beschreibung der Messdaten zum Magnetisierungsaufbau durch Spin-Gitter-Relaxation wird oft mit der Kohlrauschfunktion

$$M(t) = M_0 + (M_A - M_0) \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_1} \right)^{\beta_{T_1}} \right] \quad (3.94)$$

erreicht, worin  $M_A$  und  $M_0$  die Anfangs- und Gleichgewichtsmagnetisierungen bezeichnen. Die Abweichung von einer monoexponentiellen Relaxation wird durch den Streckungsparameter  $\beta_{T_1}$  quantifiziert. Parameter  $\beta_{T_1} < 1$  treten dann auf, wenn während der Relaxation der Magnetisierung das Spinsystem nicht mehr ergodisch ist, d.h. wenn z.B. die Zeitskala der molekularen Dynamik langsamer wird als  $T_1$  und dynamische Heterogenitäten nicht mehr ausgemittelt werden [Gei93b].

Im Verlauf der transversalen Relaxation tritt für längere Korrelationszeiten als beim  $T_1$ -Minimum eine Aufspaltung der Zeitkonstanten in unterschiedliche Beiträge auf. Nachdem die Relaxationszeit der Zentrallinie  $T_{1,c}$  zusammen mit  $T_1$  zunächst wieder länger wird, verschwindet für  $\tau_c \omega_{c,l} \sim \tau_c \omega_Q^2 / \omega_L > 1$  die Bewegungsverschmälerung und  $T_{2,c}$  erreicht für tiefe Temperaturen ungefähr die inverse Linienbreite der Zentrallinie. Diese wird durch die Quadrupolaufspaltung nicht in erster sondern in zweiter Ordnung sowie durch dipolare Wechselwirkungen und anisotrope chemische Verschiebungen dominiert [Gre88]. Für die transversale Relaxationszeit der Satellitenübergänge  $T_{2,s}$  wird die Verschmälerung bereits ab  $\tau_c \omega_Q \approx 1$  aufgehoben, sodass  $T_{2,s}$  ab dem Minimum in  $T_1$  kontinuierlich kürzer wird und letztlich ungefähr  $T_{2,s} \approx \omega_Q^{-1}$  gilt. Abhängig von den Kopplungsstärken ist im Gegensatz zur  $T_1$ -Relaxation die Biexponentialität der transversalen Relaxation manchmal so stark ausgeprägt, dass eine gute Beschreibung mit einer biexponentiellen Relaxationskurve

$$M(t) = \left\{ (M_A - M_P) \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_{2,s}} \right)^{\beta_{T_{2,s}}} \right] + M_P \right\} \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_{2,c}} \right)^{\beta_{T_{2,c}}} \right] \quad (3.95)$$

möglich ist. Hier bezeichnet  $M_P$  das Plateau, welches die Gesamtmagnetisierung zwischen der Zerfällen mit den jeweiligen Zeitskalen  $T_{2,s}$  und  $T_{2,c}$  erreicht. Die Satellitenrelaxation  $T_{2,s}$  kann mitunter jedoch so kurz sein, dass sie nicht mehr zuverlässig aufgelöst werden kann.

Trotz der in der Theorie angelegten Biexponentialität der transversalen Relaxation kann diese im Experiment manchmal nicht beobachtet werden. Die Gründe dafür, dass die Relaxationszeiten von Satelliten und Zentrallinie dann sehr nah beieinander liegen, sind theoretisch noch nicht geklärt. In diesem Fall bietet die einfache Kohlrauschfunktion

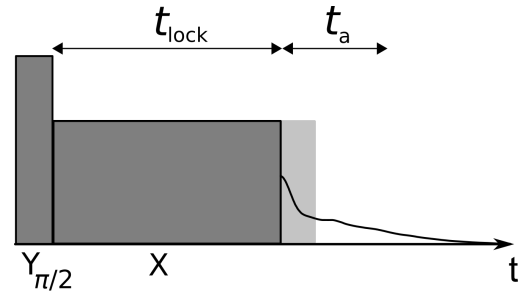
$$M(t) = M_0 \exp \left[ - (t/T_2)^{\beta_{T_2}} \right] \quad (3.96)$$

mit einer gemeinsamen Relaxationszeit  $T_2$  und einem Streckungsparameter  $\beta_{T_2}$ , welcher häufig zwischen 1 und 2 liegt, eine gute Beschreibung der experimentellen Daten.

Abschließend sei angemerkt, dass im Gegensatz zu dem hier diskutierten Fall von  $I = 3/2$  für Spin  $I = 5/2$ -Systeme für die Mastergleichung, Gl. (3.81), sowohl für die longitudinale als auch für die transversale Relaxation keine analytische Lösung bekannt ist [Bul79]. Generell ist die Rückkehr zur Gleichgewichtsmagnetisierung durch eine gewichtete Summe aus  $I + 1/2$  Exponentialfunktionen beschrieben [And61, Hub70], welche für isotrope Bewegungsprozesse zumindest numerisch bestimmt werden kann. Da in dieser Arbeit die Relaxation bei  $I = 5/2$  nicht zur Bestimmung der Zeitskala molekularer Reorientierung, sondern nur als Parameter experimenteller Randbedingungen gemessen wurde, erfolgte die Quantifizierung von  $T_1$  mit Gl. (3.94).

### 3.5.2.2. Relaxation der Magnetisierung unter Einwirkung eines Radiofrequenzpulses

Relaxationszeitmessungen im Laborsystem bzw. im Zeeman-Feld liefern Aufschluss über die Zeitskala der Dynamik im Bereich der inversen Larmorfrequenz  $\omega_L^{-1}$  durch  $T_1$  bzw. über langsame Dynamik  $\tau_c \approx \omega_Q^{-1}$  durch transversale Relaxation. Während ersteres jedoch für Festkörperionenleiter häufig außerhalb des erreichbaren Temperaturbereiches liegt, d.h. zum Beispiel oberhalb eines Phasenüberganges oder der Glasübergangstemperatur, wird die Messung letzterer durch starke Quadrupolaufspaltung erschwert. Eine Alternative bieten Relaxationszeitmessungen unter Einwirkung eines resonant eingestrahlt Radiofrequenzpulses (engl. „spin lock pulse“) der Stärke  $\omega_1 = \gamma B_1$ . Die Relaxationsraten  $R_{1\rho} = T_{1\rho}^{-1}$  sind besonders sensitiv auf langsame Bewegung, d.h. wenn die Korrelationszeit  $\tau_c \sim \lambda^{-1}$  mit  $\lambda^2 = \omega_Q^2 + 4\omega_1^2$  sich auf der Zeitskala zwischen  $2\omega_1^{-1}$  und  $\omega_Q^{-1}$  befindet, d.h. Mikrosekunden oder langsamer.



**Abb. 3.5.6.** Schematische Darstellung der Pulsfolge zur Messung der Relaxationszeit  $T_{1\rho}$  im rotierenden Koordinatensystem. Nach einem initialen harten Puls folgt ein um  $90^\circ$  phasenverschobener Lockpuls, dessen Länge  $t_{\text{lock}}$  variiert wird. Der Phasenzyklus ist identisch zu dem des Spin-Echos  $\text{SE}_+$ , s. Tab. A.4.1 in Anhang A.4. Für das  $T_{2\rho}$ -Experiment ist die Phase des Lockpulses um  $90^\circ$  zu verschieben.

**Longitudinale Relaxation  $T_{1\rho}$**  Die Pulsfolge zur Messung der Relaxationszeit  $T_{1\rho}$  ist in Abb. 3.5.6 dargestellt. Auf einen initialen  $Y_{90^\circ,-}$ -Puls folgt ein  $-X$ -Puls variabler Länge  $t_{\text{lock}}$  während dem die zuerst erzeugte Quermagnetisierung  $I_x = -\lambda^{-1}T_{11}^{(a)}$  mit der Relaxationsrate  $R_{1\rho}$  zerfällt. Die theoretische Herleitung von  $R_{1\rho}$  ist kompliziert, denn auch bei möglichst starken RF-Pulsen  $H_{\text{RF}}$  bleibt die Quadrupolwechselwirkung  $H_Q^{(1)}$  explizit zu berücksichtigen. Im nachfolgenden Abschnitt wird die Evolution von  $T_{11}^{(a)}$  bei gleichzeitiger Einwirkung von  $H_Q^{(1)}$  und  $H_{\text{RF}} = \omega_1 I_x$  bezüglich eines Relaxationsexperimentes anhand der Literatur [vdM01, vdM03b] für  $I = 3/2$  kurz dargestellt. Anschließend folgt die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführte Berechnung der Relaxation von  $I_{x,c}$  für den Fall einer selektiven Anregung der Gleichgewichtsmagnetisierung.

Die vollständige Zeitabhängigkeit von  $\tilde{\rho}(t)$  wird durch die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho} = -i \left[ \sqrt{5} \omega_1 T_{11}^{(a)} + \omega_Q T_{20}, \tilde{\rho} \right]_- + R(\tilde{\rho}) \quad (3.97)$$

beschrieben, worin die systematische Entwicklung durch den Softpuls-Hamilton-Operator  $H_{\text{RF}}^{\text{soft}} = H_{\text{RF}} + H_Q^{(1)}$ , siehe Gl. (3.46), gegeben ist und

$$R(\tilde{\rho}) = -\langle \chi_Q^2 \rangle \sum_{m=-2}^2 \int_0^\infty \left[ T_{2m}, \left[ \exp(-iH_{\text{RF}}^{\text{soft}} \tau) (-1)^m T_{2-m} \exp(iH_{\text{RF}}^{\text{soft}} \tau), \tilde{\rho} \right]_- \right]_- \cdot \langle F_{2-m,\mu}(t) F_{2m,\mu}(t-\tau) \rangle \exp(i\omega \tau) d\tau \quad (3.98)$$

den Relaxationsoperator entsprechend den Gln. (3.78) und (3.80) bezeichnet. Die Mastergleichung (3.97) besitzt keine geschlossene analytische Lösung, jedoch kann unter der Voraussetzung, dass die Relaxationslinienbreite kleiner ist als die systematischen Entwicklungsfrequenzen  $\lambda_i$  von  $H_{\text{RF}}^{\text{soft}}$ , der Relaxationsbeitrag  $R(\tilde{\rho})$  als kleine Störung erster Ordnung behandelt werden.

Unter Vernachlässigung der Relaxation zerfällt Gl. (3.97) in zwei Sätze gekoppelter Differentialgleichungen, von denen derjenige, welcher die Entwicklung von  $T_{11}^{(a)}$  enthält, einen dreifachen Eigenwert  $\lambda_0 = 0$  sowie die Eigenfrequenzen  $\pm \lambda_i$  mit  $\lambda_{1,2} = \sqrt{\omega_Q^2 \pm 2\omega_1 \omega_Q + 4\omega_1^2}$  hat. Mit den zugehörigen Eigenvektoren kann

die zeitliche Entwicklung

$$T_{11}^{(a)} \xrightarrow{H_{\text{RF}}^{\text{soft}}} \sum_{l'm'} a_{l'm'}(t) T_{l'm'} \quad \text{mit} \quad T_{l'm'} \in [T_{11}^{(a)}, T_{20}, T_{21}^{(s)}, T_{22}^{(s)}, T_{31}^{(a)}, T_{32}^{(a)}, T_{33}^{(a)}] \quad (3.99)$$

berechnet werden. Die explizite Darstellung der Eigenvektoren sowie die der Koeffizienten  $a_{l'm'}(t)$  sind relativ lang und können z.B. aus [vdM03b, Gl. (35) und Tab. 1] entnommen werden.<sup>13</sup> Um den Relaxationsbeitrag aus Gl. (3.98) mit hinzuzunehmen, muss zunächst die systematische Entwicklung von  $T_{2-m}$  unter  $H_{\text{RF}}^{\text{soft}}$  im inneren Kommutator berechnet werden. Da die Larmorfrequenz  $\omega_L$  generell deutlich größer ist als die Entwicklungsfrequenzen  $\lambda_i$ , gilt für die Terme mit  $m \neq 0$  näherungsweise  $J_{2m}(m\omega_L \pm \lambda_i) \approx J_m(m\omega_L)$ , sodass die Entwicklung unter  $H_{\text{RF}}^{\text{soft}}$  von  $T_{2-m}$  für  $|m| = 1$  und 2 vernachlässigt werden kann. Es muss also nur die Entwicklung von  $T_{20}$  explizit berücksichtigt werden<sup>14</sup>

$$T_{20} \xrightarrow{H_{\text{RF}}^{\text{soft}}} \sum_{l'm'} b_{l'm'}(t) T_{l'm'} \quad \text{mit} \quad T_{l'm'} \in [T_{11}^{(a)}, T_{20}, T_{21}^{(s)}, T_{22}^{(s)}, T_{31}^{(a)}, T_{32}^{(a)}, T_{33}^{(a)}]. \quad (3.100)$$

Durch Einsetzen der Operatoren  $T_{2\pm 1}$ ,  $T_{2\pm 2}$  dieser Entwicklung von  $T_{20}$  in die Mastergleichung (3.97) ergeben sich Beiträge sowohl mit den Spektraldichten  $J_1$  und  $J_2$  bei Vielfachen der Larmorfrequenz, als auch mit  $J_{\lambda_i} = J_{20}(\lambda_i)$ , welche besonders sensitiv auf langsame Dynamik sind.

Für das Gesamtsystem in Gl. (3.97) stellen die Eigenvektoren zur Zeitentwicklung unter dem Softpuls-Hamilton  $H_{\text{RF}}^{\text{soft}}$  näherungsweise immer noch gute Eigenvektoren dar. Mittels der Ähnlichkeitstransformation  $S$  aus diesen Eigenvektoren kann die Mastergleichungsmatrix  $M$  in eine block-diagonale Form  $M_D = S^{-1}MS$  überführt und der Zentrallinienunterraum von den Satelliten getrennt werden. Da der Lockpuls lang gegenüber der inversen Quadrupolaufspaltung  $\omega_Q^{-1}$  ist, wird hauptsächlich ein selektiver Lock der Zentrallinie erzielt. Die Zeitentwicklung des Zentrallinienunterraums wird durch die Eigenvektoren zum dreifachen Eigenwert  $\lambda_0 = 0$  bestimmt. Der Zentrallinienunterraum kann analytisch diagonalisiert werden und es ergeben sich eine niedrige Relaxationsrate, welche nur auf schnelle Dynamik  $\tau_c \sim \omega_L^{-1}$  sensitiv ist,

$$R_S^{(1\rho)} = \chi_Q^2 \langle |F_{2m,\mu}|^2 \rangle (J_1 + J_2), \quad (3.101)$$

sowie zwei hohe Raten, welche durch  $J_{\lambda_i}$  auch sensitiv auf langsame Dynamik  $\tau_c \sim \lambda^{-1}$  sind

$$R_{F_{\pm}}^{(1\rho)} = \chi_Q^2 \langle |F_{2m,\mu}|^2 \rangle \left( p \pm \sqrt{q^2 + r^2} \right) \quad (3.102)$$

mit

$$p = \frac{3\omega_1^2}{2} \left( \frac{J_{\lambda_2}}{\lambda_2^2} + \frac{J_{\lambda_1}}{\lambda_1^2} \right) + \frac{3}{2} J_1 + \frac{3(\omega_Q^4 + 2\omega_Q^2\omega_1^2 + 8\omega_1^4)}{2\lambda_1^2\lambda_2^2 J_2}, \quad (3.103a)$$

$$q = \frac{3\omega_1^2}{2} \left( \frac{J_{\lambda_2}}{\lambda_2^2} - \frac{J_{\lambda_1}}{\lambda_1^2} - \frac{4\omega_Q\omega_1}{\lambda_1^2\lambda_2^2} J_2 \right) \quad \text{und} \quad r = \frac{\omega_Q^2 - 4\omega_1^2}{2\lambda_1\lambda_2} (J_1 + J_2). \quad (3.103b)$$

Die zugehörigen Eigenvektoren sind umfangreich und können [vdM01, Gl. 18] entnommen werden.

Im Folgenden wird die explizite Entwicklung unter der Pulsfolge aus Abb. 3.5.6 berechnet. Durch einen selektiven Y-Puls, welcher die Zentrallinie der Gleichgewichtsmagnetisierung  $T_{10}$  selektiv anregt, wird eine

<sup>13</sup>Nach meinen eigenen Berechnungen ergaben sich exakt die in [vdM03b] genannten Koeffizienten, bis auf  $a_{32}(t)$ , welcher bei mir um einen Faktor 2 kleiner war.

<sup>14</sup>Für eine explizite Darstellung der Koeffizienten  $b_{l'm'}(t)$  siehe [vdM03b].



Superposition aus  $T_{11}^{(a)}$  und  $T_{31}^{(a)}$  erzeugt

$$T_{10} = \frac{1}{\sqrt{5}} I_z \xrightarrow{Y_{c,90^\circ,-}} \frac{1}{2\sqrt{5}} I_{x,c} = -\frac{1}{5} T_{11}^{(a)} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{3}{2}} T_{31}^{(a)}. \quad (3.104)$$

Unter Einfluss des Lockpulses entwickeln sich diese Operatoren zu

$$\left. \begin{aligned} T_{11}^{(a)} &\xrightarrow{R^{(1\rho)}} \sum_{l'm'} g_{l'm'}(t_{\text{lock}}) T_{l'm'} \\ T_{31}^{(a)} &\xrightarrow{R^{(1\rho)}} \sum_{l'm'} h_{l'm'}(t_{\text{lock}}) T_{l'm'} \end{aligned} \right\} T_{l'm'} \in [T_{11}^{(a)}, T_{20}, T_{22}^{(s)}, T_{31}^{(a)}, T_{33}^{(a)}]. \quad (3.105)$$

Die Amplituden für den Kohärenztransfer  $h_{l'm'}$  unter Ausnutzung der Orthogonalitätseigenschaften der  $T_{lm}$  wurden mittels

$$h_{l'm'}(t) = \text{Sp} \left[ \left( T_{l'm'}^{(s,a)} \right)^\dagger S_c \exp(M_{c,D}t) S_c^{-1} T_{31}^{(a)} \right] \quad (3.106)$$

berechnet und sind in Tab. 3.5.1 gegeben. Die  $g_{l'm'}$  können aus [vdM03b, Tab. 4] entnommen werden. Durch

	$A_S$	$A_{F\mp}$
$h_{11}(t)$	$-\frac{\sqrt{3}}{5\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{3}}{10\sqrt{2}} \left[ \frac{(\omega_Q^4 - 6\omega_1^2\omega_Q^2 - 16\omega_1^4)}{\lambda_1^2\lambda_2^2} \pm \left( \frac{\omega_1\omega_Q(\omega_Q^2 + 20\omega_1^2)q}{\lambda_1^2\lambda_2^2\sqrt{q^2+r^2}} + \frac{(\omega_Q^2 + 4\omega_1^2)r}{\lambda_1\lambda_2\sqrt{q^2+r^2}} \right) \right]$
$h_{20}(t)$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} \left[ \frac{2\omega_1\omega_Q(\omega_Q^2 - \omega_1^2)}{\lambda_1^2\lambda_2^2} \pm \left( \frac{(\omega_1^2 - \omega_Q^2)(\omega_Q^2 + 4\omega_1^2)q}{\lambda_1^2\lambda_2^2\sqrt{q^2+r^2}} - \frac{2\omega_1\omega_Q r}{\lambda_1\lambda_2\sqrt{q^2+r^2}} \right) \right]$
$h_{22}(t)$	0	$\frac{3}{2\sqrt{10}} \left[ \frac{\omega_1\omega_Q(\omega_Q^2 + 6\omega_1^2)}{\lambda_1^2\lambda_2^2} \pm \left( -\frac{(3\omega_1^2\omega_Q^2 + 4\omega_1^4)q}{\lambda_1^2\lambda_2^2\sqrt{q^2+r^2}} + \frac{\omega_1\omega_Q r}{\lambda_1\lambda_2\sqrt{q^2+r^2}} \right) \right]$
$h_{31}(t)$	$\frac{3}{10}$	$\frac{3}{20} \left[ \frac{(9\omega_1^2\omega_Q^2 + \omega_Q^4 + 4\omega_1^4)}{\lambda_1^2\lambda_2^2} \pm \left( -\frac{2(5\omega_1^3\omega_Q + 2\omega_1\omega_Q^3)q}{\lambda_1^2\lambda_2^2\sqrt{q^2+r^2}} + \frac{(\omega_Q^2 - \omega_1^2)r}{\lambda_1\lambda_2\sqrt{q^2+r^2}} \right) \right]$
$h_{33}(t)$	$-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}$	$\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{5}} \left[ \frac{(3\omega_1^2\omega_Q^2 + \omega_Q^4 - 4\omega_1^4)}{\lambda_1^2\lambda_2^2} \pm \left( \frac{2\omega_1\omega_Q(\omega_1^2 - \omega_Q^2)q}{\lambda_1^2\lambda_2^2\sqrt{q^2+r^2}} + \frac{(\omega_Q^2 + \omega_1^2)r}{\lambda_1\lambda_2\sqrt{q^2+r^2}} \right) \right]$

**Tab. 3.5.1.** Koeffizienten der Kohärenztransferamplituden  $h_{l'm'}(t)$  der Relaxationsfunktionen (3.110) und (3.105) von  $T_{31}^{(a)}$  für die Zentrallinienrelaxation bei gleichzeitiger Einstrahlung eines Radiofrequenzpulses.

Vergleich der Transferamplituden ergibt sich erwartungsgemäß, dass der Transfer zwischen  $T_{11}^{(a)}$  und  $T_{31}^{(a)}$  symmetrisch durch  $h_{11} = g_{31}$  erfolgt. Zum Ende der Spinlockperiode sind die Beiträge der Dichtematrix, aus denen anschließend detektierbare Magnetisierung entsteht, gegeben durch

$$\frac{1}{2\sqrt{5}} I_{x,c} \xrightarrow{Y_{c,90^\circ,-}} -\frac{1}{5} (g_{11} T_{11}^{(a)} + g_{31} T_{31}^{(a)}) + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{3}{2}} (h_{11} T_{11}^{(a)} + h_{31} T_{31}^{(a)}). \quad (3.107)$$

Das Signal  $s(t_{\text{lock}}, t_a)$  in der Detektionsphase  $t_a$  ergibt sich durch die Entwicklungskoeffizienten  $f_{l'm'}^{(1,Q)}(t)$  der Einquantenkohärenzen, Gln. (3.89),

$$s(t_{\text{lock}}, t_a) = \frac{1}{5} \left( \sqrt{\frac{3}{2}} h_{11} - g_{11} \right) f_{11}^{(1)} + \left( \frac{1}{5} \sqrt{\frac{3}{2}} h_{31} - \frac{1}{5} g_{31} \right) f_{31}^{(1)} \quad (3.108)$$

$$= \frac{1}{25} \left[ \left( -3g_{11} - \sqrt{6}g_{31} + 3\sqrt{\frac{3}{2}}h_{11} + 3h_{31} \right) \cos(\omega_Q t_a) \exp\left(-\frac{t_a}{T_{2,s}}\right) + \left( -2g_{11} + \sqrt{6}g_{31} + \sqrt{6}h_{11} - 3h_{31} \right) \exp\left(-\frac{t_a}{T_{2,c}}\right) \right], \quad (3.109)$$

worin die Terme der zweiten Zeile die Intensität des Satellitenpaares bei  $\pm\omega_Q$  widerspiegeln und die letzte



Zeile die Zentrallinie ist. Einsetzen der Transferamplituden

$$h_{l'm'}(t) = A_S \exp(-R_S t) + A_{F+} \exp(-R_{F+} t) + A_{F-} \exp(-R_{F-} t) \quad (3.110)$$

für die niedrige und die hohen Relaxationsraten (Index  $S$  bzw.  $F_{\pm}$ ) mit den Vorfaktoren  $A_S$  und  $A_{F_{\pm}}$  aus Tab. 3.5.1 sowie der analogen Gleichung für  $g_{l'm'}(t)$ , s. [vdM01, Gl. 21 und Tab. 3], ergibt die explizite Darstellung

$$s(t_{\text{lock}}, t_a) = \left[ \{A_{S,s} \exp(-R_S t_{\text{lock}}) + A_{F+,s} \exp(-R_{F+} t_{\text{lock}}) + A_{F-,s} \exp(-R_{F-} t_{\text{lock}})\} \cos(\omega_Q t_a) \exp\left(-\frac{t_a}{T_{2,s}}\right) + \{A_{S,c} \exp(-R_S t_{\text{lock}}) + A_{F+,c} \exp(-R_{F+} t_{\text{lock}}) + A_{F-,c} \exp(-R_{F-} t_{\text{lock}})\} \exp\left(-\frac{t_a}{T_{2,c}}\right) \right]. \quad (3.111)$$

Die Koeffizienten in dieser Gleichung sind

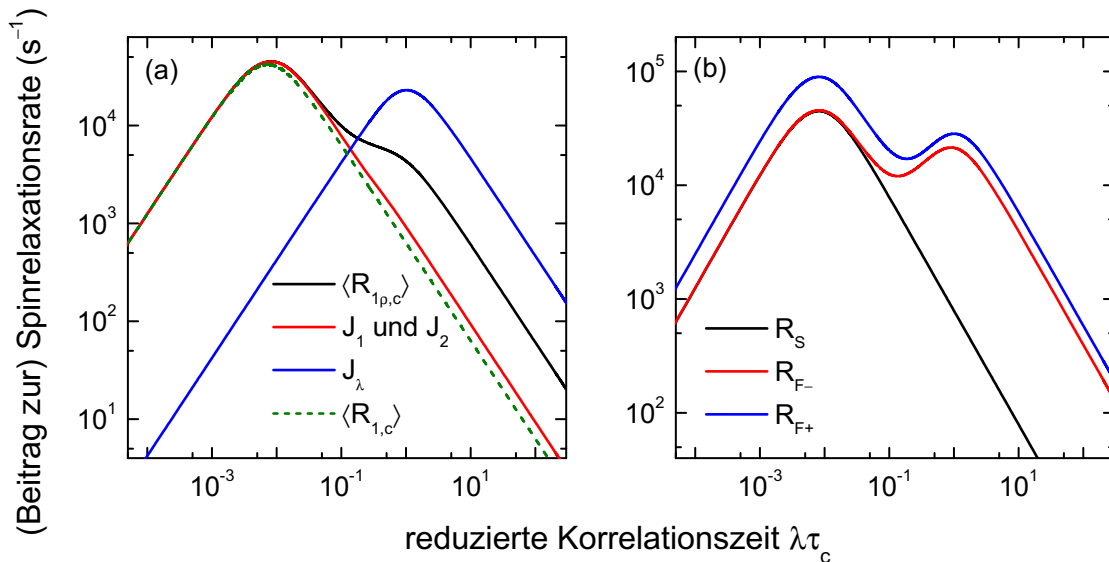
$$A_{S,s} = 0 \quad (3.112a)$$

$$A_{F_{\mp},s} = \frac{3}{20} \left[ \frac{\omega_1^2 (\omega_Q^2 - 4\omega_1^2)}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} \pm \left( -\frac{\omega_1 \omega_Q (\omega_Q^2 + 2\omega_1^2) q}{\lambda_1^2 \lambda_2^2 \sqrt{q^2 + r^2}} + \frac{\omega_1^2 r}{\lambda_1 \lambda_2 \sqrt{q^2 + r^2}} \right) \right] \quad (3.112b)$$

$$A_{S,c} = -\frac{1}{10} \quad (3.112c)$$

$$A_{F_{\mp},c} = -\frac{1}{20} \left[ \frac{\omega_1^2 \omega_Q^2 + \omega_Q^4 + 4\omega_1^4}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} \pm \left( \frac{6\omega_1^3 \omega_Q q}{\lambda_1^2 \lambda_2^2 \sqrt{q^2 + r^2}} - \frac{(\omega_1 - \omega_Q)(\omega_Q + \omega_1) r}{\lambda_1 \lambda_2 \sqrt{q^2 + r^2}} \right) \right], \quad (3.112d)$$

wovon im Experiment häufig nur die Zentrallinie aufgenommen werden kann, d.h. nur die Terme  $A_{S,c}$  und  $A_{F_{\mp},c}$ , falls die Satellitensignale auf der Zeitskala  $\omega_Q^{-1} \sim \mu\text{s}$  schnell zerfallen.



**Abb. 3.5.7.** (a) Relaxationsraten  $R_{1\rho,c}$  (schwarze durchgezogene Linie) der gelockten Zentrallinie als Funktion der reduzierten Korrelationszeit  $\lambda\tau_c$  für die im Text gegebenen Parameter. Die Sensitivität von  $R_{1\rho,c}$  auf langsame Dynamik resultiert in einer Schulter bei  $\lambda\tau_c \sim 1$ . Die blaue und rote Linie entsprechen den getrennten Beiträgen durch langsame und schnelle Dynamik proportional zu  $J_\lambda$  und zu  $J_1$  bzw.  $J_2$ . Die mittlere Relaxationsrate der Zentrallinie im Laborsystem  $R_{1,c}$ , vgl. Gl. (3.90), ist durch die gestrichelte grüne Linie gekennzeichnet. (b) Relaxationsmoden  $R_S$  und  $R_{F_{\pm}}$  für die gleichen Parameter wie in (a). Nur die Raten  $R_{F_{\pm}}$  sind sensitiv auf langsame Dynamik.

Bei signifikant gestreckten experimentellen Relaxationskurven ist die trimodale Form von  $s(t_{\text{lock}})$  häufig nicht erkennbar und eine Kohlrauschfunktion, siehe Gl. (3.94) mit  $M_0 \approx 0$ , liefert eine gute Beschreibung

der Relaxationskurve. Für eine Auswertung liegt dann die Definition einer mittleren Relaxationsrate nahe

$$R_{1\rho,c} = [(R_S)^{A_{S,c}} (R_{F+})^{A_{F+,c}} (R_{F-})^{A_{F-,c}}]^N, \quad (3.113)$$

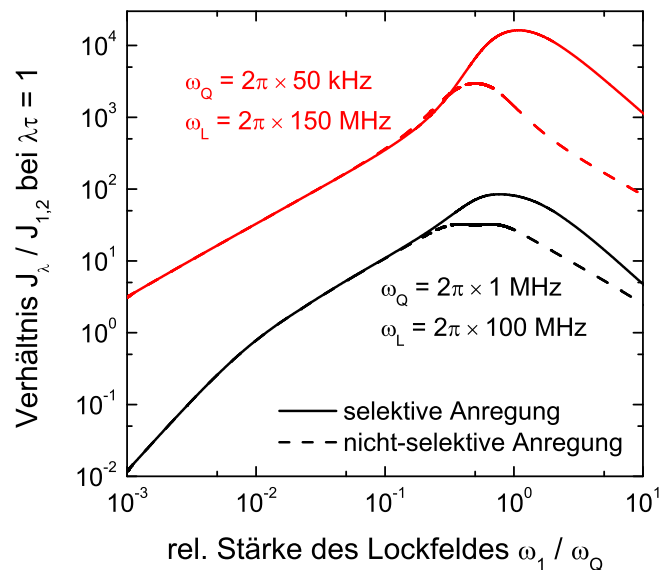
worin  $N = 1/(A_{S,c} + A_{F+,c} + A_{F-,c})$  ist. Das geometrische Mittel gibt auch hier, wie bereits für die Relaxation im Laborsystem, siehe Gl. (3.90), die Zeitkonstante einer Kohlranschanpassung besser wieder als ein arithmetisches Mittel. Abbildung 3.5.7(a) zeigt die Abhängigkeit von  $R_{1\rho,c}$  als Funktion der reduzierten Korrelationszeit  $\lambda\tau_c$ , mit  $\lambda = \sqrt{\omega_Q^2 + 4\omega_1^2}$ , für den hier diskutierten Fall starker Quadrupolwechselwirkung und selektiver Anregung der Zentrallinie. Die Kurven wurden berechnet für  $\omega_L = 2\pi \cdot 100$  MHz, ein Lockfeld der Stärke  $\omega_1 = 2\pi \cdot 50$  kHz und eine mittlere Quadrupolfrequenz von  $\omega_Q = 2\pi \cdot 1$  MHz. Für die Spektraldichten  $J_m(m\omega_L) = \langle |F_{2m,\mu}(t)|^2 \rangle \tau / (1 + (m\omega_L\tau_c)^2)$  und  $J_{\lambda_i} = \langle |F_{2m,\mu}(t)|^2 \rangle \tau / (1 + \lambda_i^2 \tau_c^2)$  wurde hier von nur einer einzigen Korrelationszeit  $\tau_c$  ausgegangen sowie von  $\chi_Q^2 \langle |F_{2m,\mu}(t)|^2 \rangle = \omega_Q^2$  für die Fluktuationen der Quadrupolkopplung. Auf der Seite schneller Dynamik fällt  $R_{1\rho,c}$  mit der Relaxationsrate der Zentrallinie  $R_{1,c}$  zusammen, vgl. die schwarze mit der gestrichelten grünen Linie. Beide zeigen ein Maximum bei  $\omega_L\tau_c \sim 1$  und bis in einen intermediären Bereich zwischen  $\omega_L^{-1}$  und  $(10 \cdot \lambda)^{-1}$  hinein einen sehr ähnlichen Verlauf. Bei  $\lambda\tau_c \sim 1$  allerdings besitzt  $R_{1\rho,c}$  eine deutliche Schulter, welche nicht in  $R_{1,c}$  auftritt. Im Bereich sehr langsamer Dynamik  $\lambda\tau_c \gg 1$  verlaufen beide Raten parallel mit  $R \propto (\lambda\tau_c)^{-1}$ .

Es sei angemerkt, dass die Relaxationsfunktion (3.109) relativ einfach auf den in [vdM01] diskutierten Fall einer nicht-selektiven Anregung der Anfangsmagnetisierung mit anschließend angelegtem Lockfeld reduziert werden kann. Dazu sind in Gl. (3.109) nur die Terme  $h_{l'm'}$  wegzulassen, da die Anregung des gesamten Spektrums ausschließlich durch den Spinzustand  $T_{11}^{(a)}$  beschrieben wird, dessen Entwicklung durch die Entwicklungskoeffizienten  $g_{l'm'}$  gegeben ist.

Wird  $R_{1\rho,c}$  entsprechend der Beiträge proportional zu  $J_{\lambda_i}$  bzw. zu  $J_{1,2}$  aufgeteilt, d.h. auf die Beiträge, die sensitiv auf langsame bzw. schnelle Dynamik sind, so zeigt sich deutlich, dass diese Schulter eindeutig der langsamen Dynamik zuzuordnen ist. Das Ablesen einer expliziten Korrelationszeit kann jedoch erschwert werden, wenn eine breite Verteilung von Korrelationszeiten vorliegt, sodass entsprechend Gl. (3.62) über diese integriert werden muss und die  $R_{1\rho,c}$  Kurve in ihrer Temperaturabhängigkeit zusehends verschmiert. Abbildung 3.5.8 zeigt das Verhältnis der Beiträge  $J_{\lambda_i}$  zu  $J_{1,2}$  als Funktion der Intensität des eingestrahlten Lockfeldes  $\omega_1$  relativ zur Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$ . Es zeigt sich, dass eine optimale Trennung zwischen  $J_{\lambda_i}$  und  $J_{1,2}$  gerade dann erreicht wird, wenn  $\omega_1$  in der Größenordnung von  $\omega_Q$  liegt. Dies gilt auch dann, wenn prinzipiell eine nicht-selektive Anregung der Anfangsmagnetisierung möglich ist. Für große

Quadrupolaufspaltungen  $\omega_Q \sim 2\pi \cdot 1$  MHz, welche oft bei  $^{23}\text{Na}$  auftreten, sollte  $\omega_1$  also möglichst groß gewählt werden. Ist  $\omega_Q$  deutlich kleiner, wie es für  $^7\text{Li}$  der Fall ist, so zeigt Abb. 3.5.8 weiterhin, dass die Trennung zwischen  $J_{\lambda_i}$  und  $J_{1,2}$  für  $\omega_Q \sim 2\pi \cdot 50$  kHz dann um ca. zwei Größenordnungen besser sein sollte.

Neben der Intensität des Lockfeldes besteht eine weitere Optimierungsmöglichkeit prinzipiell darin, nur



**Abb. 3.5.8.** Verhältnis der Spektraldichtenbeiträge von  $J_{\lambda_i}$  zu  $J_{1,2}$  als Funktion der relativen Stärke des Lockpulses bei selektiv (durchgezogen) und nicht-selektiver (gestrichelt) Anregung der Ausgangsmagnetisierung. Die schwarzen bzw. roten Kurven zeigen den Verlauf mit bei  $^{23}\text{Na}$  bzw. bei  $^7\text{Li}$  typischen Parametern für Quadrupol- und Larmorfrequenzen.

selektiv die Satellitensignale aufzunehmen. Denn wie Abb. 3.5.7(b) zeigt, ist es von Vorteil nur die beiden schnellen Moden  $R_{F\pm}$  zu detektieren –  $R_{S\pm}$  ist vollkommen insensitiv auf langsame Dynamik – und entsprechend Gl. (3.112a) verschwindet bei den Satelliten gerade der Vorfaktor  $A_{S,s} = 0$ , sodass sich über  $R_{1\rho,s}$  die Moden  $R_{F\pm}$  selektiv messen lassen. Die Moden  $R_{F\pm}$  wiederum zeigen ein deutlich abgesetztes Maximum bei  $\lambda\tau_c \sim 1$ .<sup>15</sup> Die Detektion der Satelliten ist aber wie bereits erwähnt nur dann möglich, wenn die Quadrupolfrequenz so klein ist, dass das Signal nicht in der Totzeit des Detektors untergeht, d.h. wenn etwa  $\omega_Q \leq 2\pi \cdot 30$  kHz.

**Modulierte transversale Relaxation  $T_{2\rho}$**  Die Auswertung der Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur erfordert Kenntnis über die Stärke des eingestrahnten Lockfeldes  $\omega_1$  sowie über die Quadrupolaufspaltung  $\omega_Q$ , um Rückschlüsse auf die Zeitskala des Bewegungsprozesses zu ermöglichen. Während eine mittlere Quadrupolaufspaltung  $\sqrt{\langle\omega_Q^2\rangle}$ , siehe Gl. (3.24), als interne Wechselwirkung aus dem Frequenzspektrum bestimmt werden kann, erfolgt der Zugang zu  $\omega_1$  hier durch ein sogenanntes  $T_{2\rho}$ -Experiment. Dieses entspricht genau dem  $T_{1\rho}$ -Experiment bis auf den Unterschied, dass die Phase des Lockpulses so eingestellt wird, dass sie relativ zum Anregungspuls 0 oder  $180^\circ$  beträgt.<sup>16</sup> Als Funktion von  $t_{\text{lock}}$  wird eine Oszillation beobachtet, deren Modulationsfrequenzen von der Stärke des eingestrahnten Lockfeldes abhängen. Die Amplitude der Oszillation zerfällt auf der Zeitskala der Relaxationszeit  $T_{2\rho}$ , welche entsprechend des in [vdM01, Gl. (14)] gegebenen Relaxationsbeitrags durch die Spektraldichte  $J_{m=0}(0)$  dominiert wird.<sup>17</sup> Unter Vernachlässigung des Relaxationsbeitrages lautet der Hamilton-Operator für die Spinentwicklung während des Lockpulses  $H_{\text{RF}}^{\text{soft}} = i\sqrt{5}\omega_1 T_{11}^{(s)} + \omega_Q T_{20}$  mit den Eigenfrequenzen  $\pm\lambda_{3,4,5,6}$  [vdM01]. Eine Entwicklung dieser Frequenzen für kleine  $\omega_1/\omega_Q$  ergibt

$$\lambda_3 = \omega_1 + \sqrt{\frac{\omega_Q^2 + 4\omega_1^2 + \lambda_1\lambda_2}{2}} = \omega_1 + \omega_Q + \frac{3}{2}\omega_Q \left(\frac{\omega_1}{\omega_Q}\right)^2 + O\left[\left(\frac{\omega_1}{\omega_Q}\right)^4\right] \quad (3.114a)$$

$$\lambda_4 = \omega_1 + \sqrt{\frac{\omega_Q^2 + 4\omega_1^2 - \lambda_1\lambda_2}{2}} = 2\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_Q \left(\frac{\omega_1}{\omega_Q}\right)^2 + O\left[\left(\frac{\omega_1}{\omega_Q}\right)^5\right] \quad (3.114b)$$

$$\lambda_5 = \omega_1 - \sqrt{\frac{\omega_Q^2 + 4\omega_1^2 + \lambda_1\lambda_2}{2}} = \omega_1 - \omega_Q - \frac{3}{2}\omega_Q \left(\frac{\omega_1}{\omega_Q}\right)^2 + O\left[\left(\frac{\omega_1}{\omega_Q}\right)^4\right] \quad (3.114c)$$

$$\lambda_6 = \omega_1 - \sqrt{\frac{\omega_Q^2 + 4\omega_1^2 - \lambda_1\lambda_2}{2}} = \frac{3}{2}\omega_Q \left(\frac{\omega_1}{\omega_Q}\right)^2 + O\left[\left(\frac{\omega_1}{\omega_Q}\right)^5\right]. \quad (3.114d)$$

In [Por09] wurde gezeigt, wie für kleine Quadrupolfrequenzen  $\omega_Q < 2\pi \cdot 10$  kHz und Lockfelder von weniger als  $\omega_1 = 2\pi \cdot 3$  kHz diese Modulationsfrequenzen durch Fourier-Transformation der Magnetisierung  $M(t_{\text{lock}})$  experimentell bestimmt werden können. Aus den hier gezeigten Entwicklungen in  $\omega_1/\omega_Q$  geht in erster Näherung jedoch hervor, dass für große Quadrupolaufspaltungen  $\omega_Q \gg \omega_1$  im Wesentlichen nur die Eigenfrequenz  $\lambda_4 \approx 2\omega_1$  beobachtet werden kann, weil  $\omega_Q$  zu groß ist, um leicht direkt beobachtet zu werden.  $\lambda_4$  liefert aber bereits die gewünschte Information über die Stärke des Lockfeldes.

### 3.5.3. Stimulierte Echo-Spektroskopie

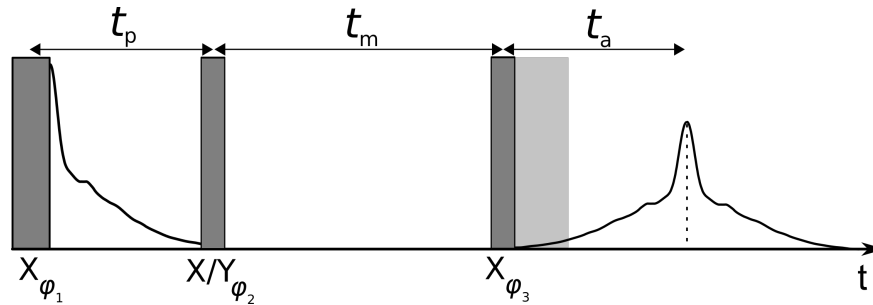
Stimulierte Echo-Experimente erweitern den Bereich der experimentell zugänglichen Dynamik um die Zeitskalen von ca. 100 Mikrosekunden bis Sekunden. Grundlegend für diese Methode ist die Korrelation

<sup>15</sup>Der Fall  $A_{S,s} = 0$  war in [vdM01] auch schon für eine nicht-selektive Anfangsanregung gezeigt worden.

<sup>16</sup>Als Phasenzklus für das  $T_{2\rho}$ -Experiment eignet sich der Zyklus des SE-Experimentes in Tab. A.4.2 des Anhangs A.4.

<sup>17</sup>Experimentell hat die transversale Relaxationszeit  $T_{2\rho}$  nur geringen praktischen Wert, da zusätzliche Verbreiterungen durch Inhomogenitäten des  $B_1$ -Feldes auftreten.

von zwei Frequenzen, oder präziser, zweier über einen kurzes Intervall akkumulierter Phasen, zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Es handelt sich daher um ein zweidimensionales Experiment, welches neben der Zeitskala für einen Korrelationsverlust auch geometrische Informationen über dynamische Prozesse enthält. Für  $I = 1/2$ -Kerne, wie z.B.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  oder auch  $^{129}\text{Xe}$ , sowie für Quadrupolkerne mit  $I = 1$ , hauptsächlich  $^2\text{H}$ , hat sich daher die stimulierte Echo-Spektroskopie längst als vielseitige Methode zur Aufklärung von Bewegungsprozessen fest etabliert und mit z.B. [Ern87, Sch94, Lev08] stehen umfangreiche Literaturquellen zur Verfügung. Auch für nicht-selektiv anregbare  $I = 3/2$ -Kerne wie  $^7\text{Li}$  und  $^9\text{Be}$  finden stimulierte Echos seit längerem Anwendung, um dynamische Zeitskalen von Austausch- und Diffusionsprozessen erfolgreich zu charakterisieren [Qi02a, Böh07a, Wil12].



**Abb. 3.5.9.** Darstellung der Pulsfolge für ein stimuliertes Echo. Die Mischzeit  $t_m$  trennt die Evolutionszeit  $t_p$  vom Rephasierungsintervall  $t_a$ . Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet ein Intervall in dem durch Totzeit nach dem Puls für nicht-selektiv angeregte  $I = 3/2$  Kerne kein Signal aufgenommen werden kann. Das Signal in diesem Bereich muss daher ggf. im Nachhinein geeignet rekonstruiert werden.

In seiner einfachsten Form ist das Experiment aufgebaut aus drei Pulsen, dargestellt in Abb. 3.5.9, welche drei Zeitbereiche definieren. Das erste Intervall ist die Evolutionszeit  $t_p$  in welcher die Spins mit ihren lokalen Präzessionsfrequenzen eine Phase  $\phi(0, t_p) = \int_0^{t_p} \omega_\mu(\tau) d\tau$  akkumulieren, die dann für die folgende Mischzeit  $t_m$  in einem langlebigen Populationszustand  $T_{10}$  gespeichert wird. Dieser erzeugte Spinzustand  $T_{10}$  zeichnet sich durch seine Stabilität gegenüber Änderungen der Präzessionsfrequenzen  $\omega_\mu$  aus. Nach dem dritten Puls schließt sich das Rephasierungsintervall  $t_a$  an und die Phase  $\phi(0) \equiv \phi(0, t_p)$  wird mit der Phase  $\phi(t_m) \equiv \phi(t_m + t_p, t_m + t_p + t_a)$  korreliert. Besteht eine Korrelation der beiden Phasen  $\phi(0)$  und  $\phi(t_m)$ , so kommt es in diesem vom Receiver aufgenommenen Zeitintervall zur Ausbildung eines Echos zum Zeitpunkt  $t_a = t_p$ . Falls die Mischzeit  $t_m$  deutlich größer gewählt wird als die Evolutionszeiten  $t_p$ , kann für ultralangsame Dynamik in guter Näherung angenommen werden, dass Änderungen der Präzessionsfrequenzen  $\omega_\mu$  nur während der Mischzeit auftreten. Dann kann eine Amplitudenreduktion des stimulierten Echos bei zunehmender Mischzeit direkt mit der Korrelationsfunktion  $G_{10, \mu}(|t_m|)$  des vorliegenden Bewegungsprozesses identifiziert werden. Abhängig von den Phasen der Pulse im Experiment können die Sinus- und die Kosinuskomponente der Zwei-Zeiten-Phasenkorrelationsfunktion

$$F_2(t_p, t_m, t_a) = \langle \exp [i\phi(0)] \exp [-i\phi(t_m)] \rangle \quad (3.115)$$

getrennt gemessen werden. Die gleichzeitige Untersuchung beider Komponenten von Gl. (3.115) hat sich in der Vergangenheit nicht nur als nützlich erwiesen, weil sie einen eingehenden Vergleich zweier unterschiedlicher, aber eng verknüpfter Experimente ermöglicht [Böh98b], sondern auch, weil unter Umständen Langzeitkorrelationen nur in den cos-cos-Korrelationsfunktionen sichtbar sind [Ber05].

Im Folgenden wird der Fall dominierender Quadrupolwechselwirkung (Index  $\mu = Q$ ) diskutiert. Da die Stärke und die Anisotropie der Quadrupolwechselwirkung direkt mit der Größe bzw. der Orientierung des EFG-Tensors am Kernort zusammenhängen, werden durch  $\omega_Q$  z.B. die verschiedenen Plätze im Festkörper oder die Molekülorientierung kodiert. So können verschiedene Sprung- und Reorientierungsprozesse durch diese Wechselwirkung nachgewiesen werden. Verschiedene stimulierte Echo-Experimente an

quadrupolaren  $^2\text{H}$ -Kernen werden in [Sch94] beschrieben.<sup>18</sup>

Für den in dieser Arbeit untersuchten Spin  $I = 3/2$ -Kern  $^7\text{Li}$  war bisher nur die Sinus-Korrelationsfunktion von Gl. (3.115) durch ein Spin-Alignment Experiment verfügbar [Böh00]. In den nachfolgenden Abschnitten wird auf die Möglichkeiten eingegangen, wie sowohl Sinus- als auch Kosinus-modulierte Korrelationsfunktionen gewonnen werden können. Daran schließt sich in Abschnitt 3.5.4 ein Kapitel über die Erzeugung von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen an. In Abschnitt 3.5.5 wird dann gezeigt, wie durch geeignete Kombination von sin- und cos-Signalen zweidimensionale Austauschpektren zugänglich sind. Diese mächtige Methode ist besonders geeignet, um die Geometrie von Reorientierungsprozessen mit großen Sprungwinkeln oder den Austausch zwischen wenigen frequenzmarkierten Gitterplätzen zu untersuchen. Da für die zugrunde liegende Fourier-Transformation ein vollständiges Zeitsignal erforderlich ist, wird im Rahmen dessen auch ein Extrapolationsalgorithmus vorgestellt. Dieser Algorithmus eignet sich dazu das Signal über den Totzeitbereich (graue Schattierung in Abb. 3.5.9) adäquat zu rekonstruieren.

### 3.5.3.1. Das stimulierte Echo für nicht-selektive angeregte $I = 3/2$ -Kerne

Durch die Jeener-Broekaert Pulsfolge  $Y_{\varphi_1,-} - t_p - X_{\varphi_2,-} - t_m - Y_{\varphi_3,-}$  [Jee67] können mit einem geeignetem Phasenzyklus, s. [Qi04] und Anhang A.4, Signale der Form [Böh00, Tan98]

$$F_2^{\sin}(t_p, t_m, t_a) = \frac{9}{20} \sin(\varphi_1) \sin(2\varphi_2) \sin(2\varphi_3) \left\langle \sin[\omega_Q(0)t_p] \sin[\omega_Q(t_m)t_a] \right\rangle \quad (3.116)$$

erzeugt werden, worin  $\omega_Q(0)$  und  $\omega_Q(t_m)$  die in den Evolutionsphasen als konstant angenommenen Quadrupolfrequenzen vor bzw. nach der Mischzeit bezeichnen. Gleichung (3.116) zeigt, dass eine Fehleinstellung der Pulswinkel lediglich in einer Reduktion der Signalamplitude resultiert, womit  $F_2^{\sin}$  ein „robustes“ Experiment darstellt. Beinhaltet der Hamilton-Operator ausschließlich  $H_Q^{(1)}$ , dann wird innerhalb der Mischzeit die Phaseninformation in einem reinen Spin-Alignment-Zustand  $T_{20}$  gespeichert, welcher mit der Zeitkonstante  $T_{1Q}$  zerfällt [Böh07b].

In vorherigen Arbeiten wurde bereits untersucht, wie sich Gl. (3.116) ändert, wenn zusätzliche chemische Verschiebungs- oder Dipolwechselwirkungen in Lokalfeldnäherung berücksichtigt werden [Sto11, Sto14]. Exemplarisch für beide Wechselwirkungen führt ein dipolarer Feldterm  $\omega_D T_{10}$  zu einer Vermischung der Populationszustände  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  und  $T_{30}$ , die dann im Allgemeinen während  $t_m$  simultan auftreten. Das nach dem dritten Puls detektierte Signal ist

$$F_2^{\sin}(t_p, t_m, t_a) = \left\langle S_{2,D}(t_p, t_m, t_a) \left[ A + B \cos(\omega_Q(0)t_p) + B \cos(\omega_Q(t_m)t_a) + C C_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \right] \right. \\ \left. + D \left\langle C_{2,D}(t_p, t_m, t_a) S_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \right\rangle \right\rangle, \quad (3.117)$$

worin mit  $S_{2,\mu}(t_p, t_m, t_a) = \sin[\omega_\mu(0)t_p] \sin[\omega_\mu(t_m)t_a]$  und  $C_{2,\mu}(t_p, t_m, t_a) = \cos[\omega_\mu(0)t_p] \cos[\omega_\mu(t_m)t_a]$  abgekürzte Korrelationsfunktionen verwendet wurden.<sup>19</sup> Die durch diese Korrelationsfunktionen geformten Echos für  $\omega_\mu(0) = \omega_\mu(t_m)$  bei  $t_a = t_p$ , vgl. die Additionstheoreme in den Gln. 3.66, enthalten die gewünschte Information über langsame Sprungprozesse. Die Koeffizienten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  in Gl. (3.117) sind Funktionen

<sup>18</sup>In [Sch94] werden viele Experimente an  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ) diskutiert, welche zwar keine Quadrupolaufspaltung erfahren aber mit der anisotropen chemischen Verschiebung einer spektral sehr ähnlichen Wechselwirkung unterliegen. Eine Vielzahl an Experimenten ist daher mit geeigneten Anpassungen übertragbar.

<sup>19</sup>Im Gegensatz zu den Definitionen von  $s_{2,\mu}(t_p, t_a)$  und  $c_{2,\mu}(t_p, t_a)$  in Kap. 3.5.1.1 stimmen die Frequenzen  $\omega_\mu(0)$  und  $\omega_\mu(t_m)$  in De- und Rephasierungsintervall hier nicht notwendigerweise überein.

der Flipwinkel<sup>20</sup>

$$A = 4a + b; B = 6a - b; C = 9a + b; D = \frac{9}{20} \sin \varphi_1 \sin 2\varphi_2 \sin 2\varphi_3 \quad (3.118a)$$

$$a = \frac{1}{25} \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \sin \varphi_3 \quad (3.118b)$$

$$b = \frac{9}{1600} \sin \varphi_1 [\sin \varphi_2 + 5 \sin (3\varphi_2)] [\sin \varphi_3 + 5 \sin (3\varphi_3)], \quad (3.118c)$$

die für eine maximale Signalamplitude bei  $\varphi_1 = 90^\circ$  und  $\varphi_2 = \varphi_3 = 45^\circ$  die Werte  $A = 29/160$ ,  $B = 3/160$ ,  $C = 45/160$  und  $D = 72/160$  annehmen. Der  $A$ -Term beschreibt eine nicht-quadrupolmodulierte dipolare Korrelation, welche im Spin-Alignment-Spektrum als Zentrallinie erscheint und das Detektieren des Echos  $D\langle S_{2,Q} \rangle$  behindert. Die dipolare Wechselwirkung ist gleichermaßen für die Bildung der Terme  $B \cos(\omega_Q(0)t_p)$ ,  $B \cos(\omega_Q(t_m)t_a)$  sowie  $C\langle C_{2,Q} \rangle$  in der ersten Zeile von Gl. (3.117) verantwortlich, deren Bedeutungen als quadrupolare Transienten bzw. Kosinus-modulierte stimulierte Echos im folgenden Abschnitt 3.5.3.2 näher betrachtet wird. Die Terme  $A$ ,  $B$  und  $C$  in Gl. (3.117) lassen sich glücklicherweise für kleine Evolutionszeiten  $t_p \omega_D < 1/2$  sehr effektiv kleinhalten, sodass im Grenzfall  $t_p \rightarrow 0$  Gl. (3.117) in Gl. (3.116) übergeht. Für einen für  ${}^7\text{Li}$  realistischen Wert<sup>21</sup> von  $t_p \omega_D \leq 0,3$  liegt der Signalbeitrag von  $S_{2,Q}$  zum Echo bei mehr als 88 %. Ein darüber hinaus verbliebener Zentrallinienanteil kann durch eine spektral aufgelöste Auswertung weiter minimiert werden.

Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie und unter welchen Bedingungen auch cos-cos-Korrelationsfunktionen gewonnen werden können.

### 3.5.3.2. Kosinus-modulierte stimulierte Echos für nicht-selektiv angeregte $I = 3/2$ Kerne

Die Anwendung der Zeeman Pulssequenz  $X_{\varphi_1,-} - t_p - X_{\varphi_2,-} - t_m - X_{\varphi_3,-}$  bei geeignetem Phasenzzyklus, s. Anhang A.4 und [Sch95], erzeugt nach dem zweiten Puls den longitudinalen Trägerzustand

$$\frac{1}{20} \sin(\varphi_1) \sin(\varphi_2) \{ [8T_{10} - 9T_{30} - 15T_{30} \cos(2\varphi_2)] + 3 \cos(\omega_Q t_p) [4T_{10} - 3T_{30} - 5T_{30} \cos(2\varphi_2)] \}. \quad (3.119)$$

Dieser Zustand enthält eine sowohl vom Pulswinkel  $\varphi_2$  als auch von der Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  abhängige Mischung aus dipolaren (Zeeman-)  $T_{10}$ - und oktopolaren  $T_{30}$ -Zuständen. Daher ist die Bezeichnung „Zeeman-Experiment“ im engeren Sinne für  $I = 3/2$  eigentlich nicht korrekt, sei aber hier in Analogie zu den cos-cos-Experimenten an Deuteronen übernommen. Die mittlere Spinrelaxationszeit des Trägerzustandes sei durch die Größe  $T_{1Z0}$  quantifiziert. Einsetzen der gleichen Pulswinkel wie im sin-sin-Experiment  $\varphi_1 = 90^\circ$  und  $\varphi_2 = 45^\circ$  in Gl. (3.119) liefert

$$\frac{1}{20\sqrt{2}} \left[ (8T_{10} - 9T_{30}) + (12T_{10} + 9T_{30}) \cos(\omega_Q t_p) \right], \quad (3.120)$$

woran zu erkennen ist, dass der Term  $(8T_{10} - 9T_{30})$  nicht quadrupol-moduliert wird. Dieser Term ist unabhängig von Orientierung und Größe des EFG-Tensors und kann damit auch keine Information über einen möglichen Bewegungsprozess liefern. Eventuelle Signalanteile welche über diesen Teil des Trägerzustandes transportiert werden sind daher unerwünscht, können aber weitestgehend durch geeignete Pulswinkel unterdrückt werden, wie nun gezeigt wird. Die Anwendung des dritten Pulses der Zeeman-

<sup>20</sup>Diese Gleichungen beinhalten eine korrigierte Version des Faktors  $B = 75b - a$  aus [Sto14, Gl. (20a)] in der dortigen Notation.

<sup>21</sup>Dieser Wert ergibt sich für eine mittlere Dipolwechselwirkung von  $\omega_D \approx 2\pi \cdot 2,4 \text{ kHz}$  und eine Evolutionszeit von  $t_p = 20 \mu\text{s}$ .



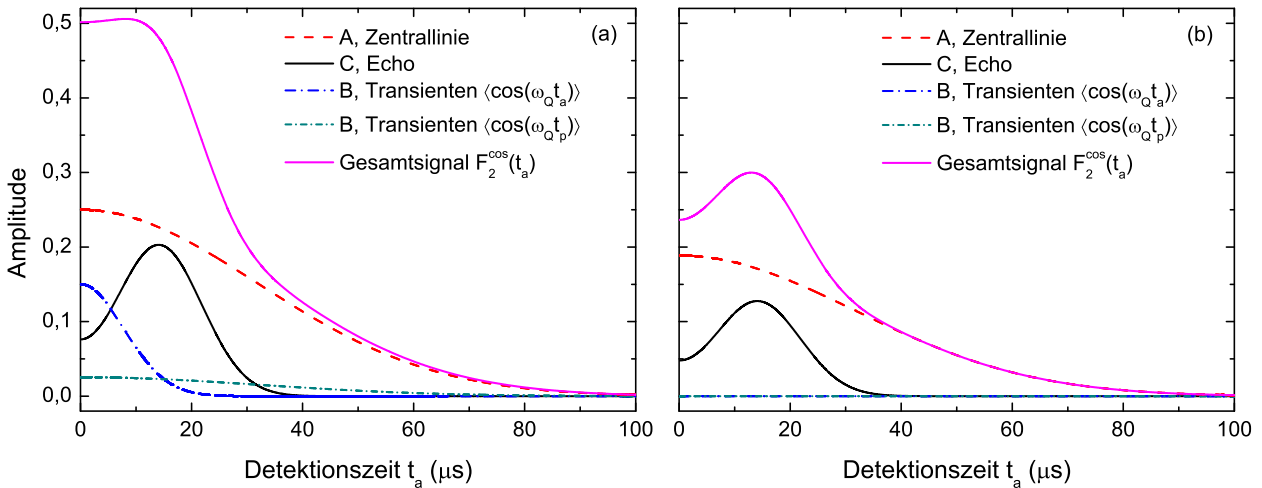
Pulssequenz führt auf das detektierbare Signal im Y-Kanal ( $\propto iT_{11}^{(s)}$ )

$$F_2^{\text{cos}}(t_p, t_m, t_a) = A + B \langle \cos(\omega_Q(0)t_p) \rangle + B \langle \cos(\omega_Q(t_m)t_a) \rangle + C \langle C_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \rangle \quad (3.121)$$

mit den in den Gln. (3.118) gegebenen Koeffizienten. Während der Detektionszeit  $t_a$  ist der Ausdruck  $A + B \langle \cos(\omega_Q(0)t_p) \rangle$  konstant und erscheint als Zentrallinie im Spektrum. Die beiden anderen Terme oszillieren mit  $\omega_Q$ , unterscheiden sich aber derart, dass  $B \langle \cos(\omega_Q(t_m)t_a) \rangle$  ein transientes Signal darstellt, welches die gewünschte Detektion des Echos, das durch die Korrelationsfunktion des C-Terms bei  $t_a = t_p$  erzeugt wird, stark stören kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn kurze Evolutionszeiten verwendet werden, denn  $\langle \cos(\omega_Q(t_m)t_a) \rangle$  gleicht einem FID der Satelliten, vgl. Gl. (3.64), und zerfällt daher relativ schnell. Für ein typisches  ${}^7\text{Li}$  Quadrupolspektrum mit Gauß-artiger Linienform der Standardabweichung  $\sigma_Q \approx 2\pi \cdot 30 \text{ kHz}$  zum Beispiel, siehe Gl. (3.35), nähert sich<sup>22</sup>

$$\langle \cos(\omega_Q(t_m)t_a) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_Q} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(\omega_Q(t_m)t_a) \exp\left(-\frac{\omega_Q^2}{2\sigma_Q^2}\right) d\omega_Q = \exp(-1/2\sigma_Q^2 t_a^2) \quad (3.122)$$

den Wert Null auf einer Zeitskala von  $1/\sigma_Q \approx 5 \mu\text{s}$  [Has08]. Für Pake-förmige Pulverspektren mit stark ausgeprägten Singularitäten ist dagegen das Zeitsignal durch deutliche Oszillationen geprägt und zerfällt sehr viel langsamer,<sup>23</sup> wenn es keine zusätzlichen Verbreiterungen durch z.B. Dipolwechselwirkungen gibt.



**Abb. 3.5.10.** Berechnete Zeitsignale  $F_2^{\text{cos}}(t_p, t_m, t_a)$  nach Anwendung der stimulierten Echo-Pulsfolge bei einer Evolutionszeit von  $t_p = 15 \mu\text{s}$ . Für die Satelliten und die Zentrallinie wurden Gauß-förmige spektrale Formen mit den Standardabweichungen  $\sigma_Q = 2\pi \cdot 20 \text{ kHz}$  bzw.  $\sigma_D = 2\pi \cdot 5 \text{ kHz}$  angenommen. (a) Unter Annahme der Pulswinkel  $\varphi_2 = 90^\circ$  und  $\varphi_3 = 90^\circ$  liegen zum Zeitpunkt des Echos (schwarze durchgezogene Linie) noch Transientenbeiträge (blaue gestrichelpunktete Linien) vor, welche die Aufnahme der Echoamplitude behindern und zu Verzerrungen des ab dem Maximum berechneten Frequenzspektrums führen. In (b) werden die Transiententerme durch die Pulswinkel  $\varphi_2 = 45^\circ$  und  $\varphi_{3,\text{opt}} = 41,8^\circ$  vollständig unterdrückt.

Abbildung 3.5.10(a) zeigt die Beiträge des  $F_2^{\text{cos}}$ -Signals für die vom Zeeman-Experiment für  $I = 1$  übernommenen Pulswinkel  $\varphi_2 = \varphi_3 = 90^\circ$  bei für  ${}^7\text{Li}$  typischen Wechselwirkungsstärken mit Gauß-Linienform. Die blaue gestrichelpunktete Linie zeigt die Transientenanteile, welche das Echo (schwarze durchgezogene Linie) bei  $t_a = t_p$  überlagern, sodass das Echomaximum im Gesamtsignal (magenta) kaum mehr zu identifizieren ist. Die Zentrallinienbeiträge zerfallen auf der Zeitskala von  $1/\sigma_D$  deutlich langsamer und sind für das korrekte Auslesen des Echos daher weitaus weniger störend. Eine Untersuchung des Transiententerms, d.h.

<sup>22</sup>Die Quadrupolechos nehmen unter diesen Bedingungen für die langsamen bzw. statischen Spins die Formen  $\langle C_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \rangle = 1/2\{\exp(-\sigma_Q^2(t_p - t_a)^2/2) + \exp(-\sigma_Q^2(t_p + t_a)^2/2)\}$  bzw.  $\langle S_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \rangle = 1/2\{\exp(-\sigma_Q^2(t_p - t_a)^2/2) - \exp(-\sigma_Q^2(t_p + t_a)^2/2)\}$  an.

<sup>23</sup>Eine explizite Darstellung des Zeitsignals für Pake-artige Spektren ist in Form von Fresnel-Integralen möglich [Loo66], siehe dazu auch Anhang A.1.



des  $B$ -Terms in Gl. (3.118a), zeigt, dass dieser abhängig von den Pulswinkeln  $\varphi_2$  und  $\varphi_3$  einen Nulldurchgang aufweist und das Transientensignal bei optimalen Winkeln, wie in Abb. 3.5.10(b) zu sehen, erfolgreich eliminiert werden kann.

In Abb. 3.5.11 sind die Amplituden der Koeffizienten  $A$ ,  $B$  und  $C$  als Funktion von  $\varphi_3$  für konstante  $\varphi_1 = 90^\circ$  und  $\varphi_2 = 45^\circ$  aufgetragen. Mit diesen beiden Winkeln werden die exakt gleichen Evolutionszeiten  $t_p$  wie im signaloptimierten sin-sin-Experiment erzeugt. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Transientenamplitude  $B$  bei  $\varphi_{3,\text{opt}} = \arccos \sqrt{5/9} \approx 41,8^\circ$  gerade verschwindet, sodass mit diesen Winkeln als detektierbares Signal

$$F_2^{\cos}(t_p, t_m, t_a) = \frac{\sqrt{2}}{3} \left\langle \frac{2}{5} + \frac{3}{5} C_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \right\rangle \quad (3.123)$$

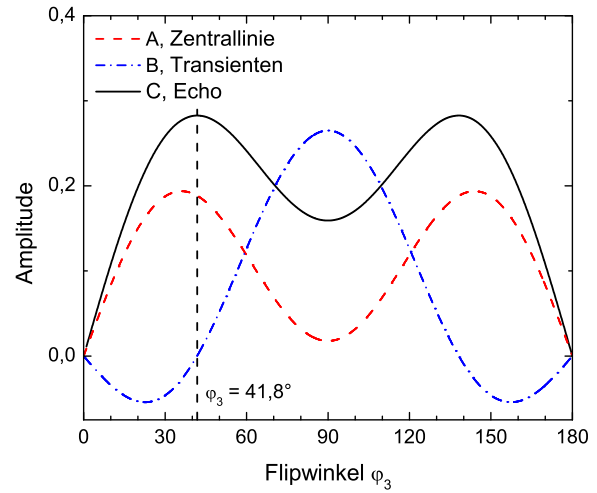
verbleibt.

Entsprechend der Vorfaktoren  $2\sqrt{2}/15 \approx 0,189$  und  $\sqrt{2}/5 \approx 0,283$  ist für die normierte stimulierte Echoamplitude idealerweise ein Zerfall von 1 auf eine Plateaumagnetisierung würde dann durch Spin-Gitter-Relaxation schließlich Null erreichen. Das Verhältnis von Satelliten- zu Zentrallinienintensität von 3 : 2 in Gl. (3.123) ist genau identisch zu dem des FID-Spektrums. Weil die Zentrallinienintensität keine orientierungskodierte Modulation enthält, zerfällt sie nicht durch Korrelationsverlust während  $t_m$ , sodass die Amplitude des nutzbaren Zwei-Zeiten-Korrelationssignal  $C_{2,Q}$  von  $F_2^{\cos}$  nur  $4\sqrt{2}/9 \approx 63\%$  im Vergleich zum reinen Sinus-Signal  $F_2^{\sin}$ , siehe Gl. (3.116), beträgt.

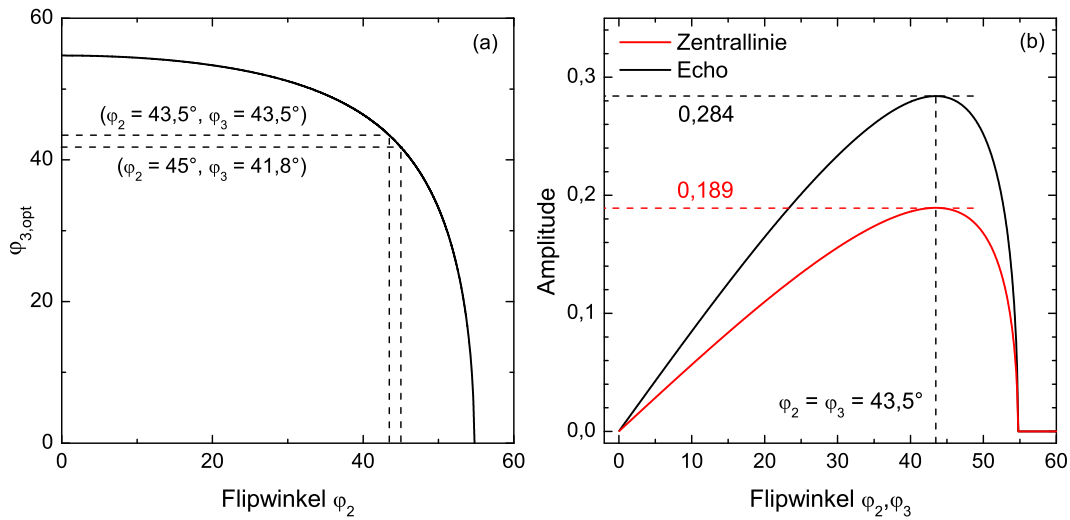
Wie Abb. 3.5.12(a) zeigt, hängt der Wert des optimalen Flipwinkels  $\varphi_{3,\text{opt}}$  von der Länge des zweiten Pulses  $\varphi_2$  ab. Durch die Symmetrie des  $B$ -Terms in Gl. (3.118c) gegenüber Vertauschung ergibt sich, dass die Abhängigkeit  $\varphi_{3,\text{opt}}(\varphi_2)$  auch gleichzeitig umgekehrt als  $\varphi_{2,\text{opt}}(\varphi_3)$  interpretiert werden kann, was im Folgenden durch die Angabe von  $\varphi_{2,3}$  impliziert wird. Die Signalamplituden des nutzbaren Echoterms  $C_{2,Q}$  und der Zentrallinie sind in Abb. 3.5.12(b) gegen die optimierten Flipwinkel  $\varphi_{2,3}$  aufgetragen. Bis auf einen Vorfaktor  $2/3$  haben beide Amplituden die gleiche Abhängigkeit zu  $\varphi_{2,3}$ . Ein Maximum ergibt sich für identische Flipwinkel  $\varphi_2 = \varphi_3 = \left(2(6 - \sqrt{6})/(3 + 2\sqrt{6})\right)^{1/2} \approx 43,48^\circ$ . Dieses theoretische Maximum für  $C_{2,Q}$  liegt aber mit  $2/25(6 - \sqrt{6}) \approx 0,284$  bei einem nur marginal größeren Wert als 0,283 für  $\varphi_2 = 45^\circ$ , sodass dem Sinus-Experiment angepasste Evolutionszeiten kaum eine Reduktion der Signalamplitude nach sich ziehen.

Der Quadrupol-Wechselwirkungsoperator  $H_Q^{(1)} = \omega_Q T_{20}$  zur Berechnung des Zeeman-Signals kann bei signifikanten Dipolwechselwirkungen oder chemischer Verschiebung leicht um einen lokalen Feldterm  $\omega_D T_{10}$  erweitert werden. Mit  $\varphi_2 = 45^\circ$  ergibt sich dann

$$F_2^{\cos}(t_p, t_m, t_a) = \frac{\sqrt{2}}{3} \left\langle C_{2,D}(t_p, t_m, t_a) \left[ \frac{2}{5} + \frac{3}{5} C_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \right] + \frac{1}{\sqrt{5}} \left\langle S_{2,D}(t_p, t_m, t_a) S_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \right\rangle \right\rangle, \quad (3.124)$$



**Abb. 3.5.11.** Signalbeiträge  $A$ ,  $B$  und  $C$  zum stimulierten Echosignal  $F_2^{\cos}(t_p, t_m, t_a)$ , siehe Gl. (3.121), in Abhängigkeit des Flipwinkels  $\varphi_3$  des dritten Pulses bei  $\varphi_1 = 90^\circ$  und  $\varphi_2 = 45^\circ$  für die Flipwinkel der beiden erste Pulse. Bei  $\varphi_{3,\text{opt}} = 41,8^\circ$  ist die Amplitude der Transienten (blaue gestrichpunktete Linie) gerade Null, während der Beitrag des Echos (schwarze durchgezogene Linie) ein Maximum durchläuft. Die Amplitude der Zentrallinie wird durch eine rote gestrichelte Linie angezeigt.



**Abb. 3.5.12.** (a) Optimaler Flipwinkel  $\varphi_{3,\text{opt}}$  zur Unterdrückung der quadrupolaren Transienten als Funktion von  $\varphi_2$ . Die gestrichelten Linien zeigen neben der ebenfalls in Abb. 3.5.11 markierten Position ( $\varphi_2 = 45^\circ, \varphi_3 = 41,8^\circ$ ) auch die Kombination  $\varphi_2 = \varphi_3$ , welche ein insgesamt maximiertes  $F_2^{\text{cos}}$ -Echosignal erzeugt. (b) Die Amplitudenabhängigkeit von  $F_2^{\text{cos}}$  bei gleichzeitiger Unterdrückung der Transiententerme.

woran zu erkennen ist, dass durch die dipolaren Korrelationsfunktionen  $C_{2,D}(t_p, t_m, t_a)$  und  $S_{2,D}(t_p, t_m, t_a)$  zwar eine Vermischung von Kosinus- und Sinus-modulierten Signalen auftritt, die Unterdrückung der Transienten aber aufrecht gehalten wird.

Für das Spin-Alignment-Experiment war bereits mit Gl. (3.117) ein Ausdruck für das  $F_2^{\text{sin}}$ -Signal unter Berücksichtigung eines lokalem Feldterms angegeben worden. Der Einfluss quadrupolarer Transienten auf die Echoamplitude war dort relativ klein, weil entweder die Dipolkorrelation  $S_{2,D}(t_p, t_m, t_a)$  gering oder bei größeren Evolutionszeiten die Trennung zwischen Echomaximum und dem zerfallenden Transient  $B \langle \cos(\omega_Q(t_m)t_a) \rangle$  ausreichend groß war. Unter Anwendung der gleichen Flipwinkel wie für das Zeeman-Experiment  $\varphi_2 = 45^\circ$  und  $\varphi_3 \approx 41,8^\circ$  können die Transienten aber auch gänzlich unterdrückt werden und das berechnete Signal ist

$$F_2^{\text{sin}}(t_p, t_m, t_a) = \frac{\sqrt{2}}{3} \left\langle S_{2,D}(t_p, t_m, t_a) \left[ \frac{2}{5} + \frac{3}{5} C_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \right] \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}} \left\langle C_{2,D}(t_p, t_m, t_a) S_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \right\rangle. \quad (3.125)$$

Im Vergleich zu Gl. (3.124) sind hier gerade die Dipolkorrelationen  $C_{2,D}(t_p, t_m, t_a)$  und  $S_{2,D}(t_p, t_m, t_a)$  miteinander vertauscht. Für  $\omega_D \rightarrow 0$  ergibt sich aus Gl. (3.125) das Signal  $F_2^{\text{sin}}(t_p, t_m, t_a) \approx 0,447 \langle S_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \rangle$ , dessen Vorfaktor nur minimal kleiner als der maximal erreichbare von  $9/20 = 0,45$  ist, vgl. Gl. (3.116).

Die generierten Signale in den Gln. (3.124) und (3.125) beinhalten noch einen Zentrallinienanteil, welcher im Zeitgebiet die Aufnahme der Korrelationsamplituden  $S_{2,Q}$  und  $C_{2,Q}$  in voller Breite überlagert. Im Frequenzraum dagegen kann dieser Anteil leicht von den modulierten Signalen getrennt werden. Dies geschieht durch eine Fourier-Transformation ab dem Echomaximum bei  $t_a = t_p$ , was für ausreichend große Evolutionszeiten von ca.  $t_p \delta_Q \geq 3$  zu einem phasenfehlerfreien NMR-Spektrum führt [Böh08]. Die Zentrallinie kann anschließend einfach durch Ausschluss eines Frequenzbereiches um  $\omega_L$  ausgenommen werden. Durch diese Frequenzselektion geht natürlich auch ein Teil des Quadrupolspektrums bei  $\omega_Q \sim 0$  verloren. Um diesen verlorenen Anteil quantifizieren zu können, ist es nützlich die Zentrallinie im Spektrum zu unterdrücken. Eine dazu geeignete Pulsfolge wird im Folgenden beschrieben.

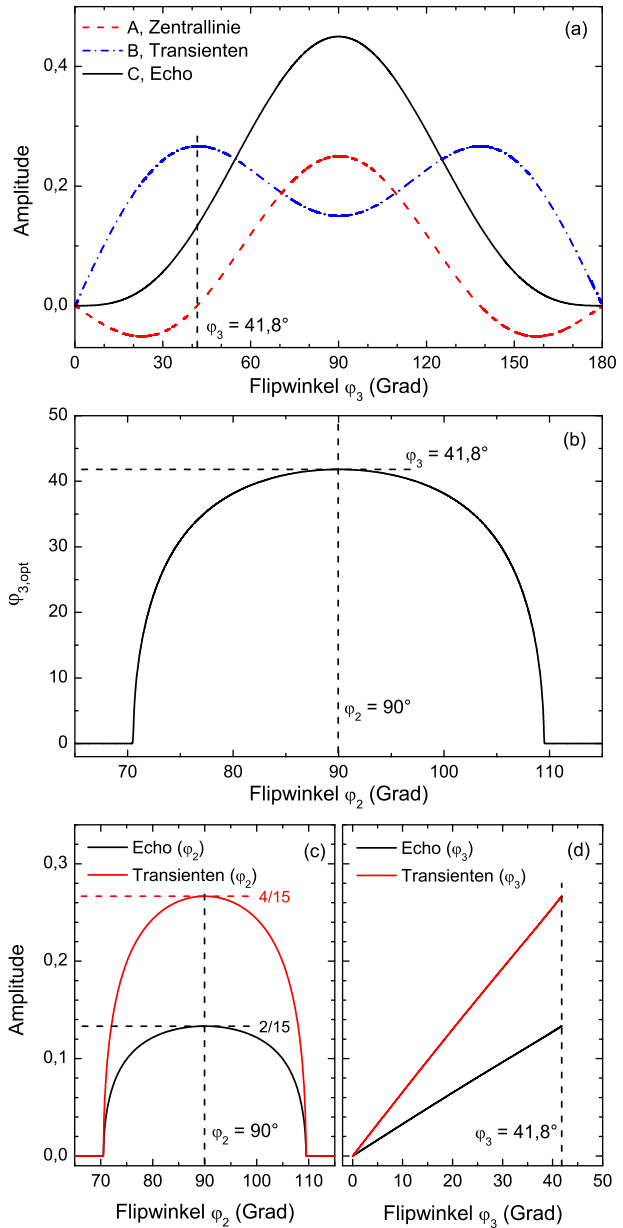
**Unterdrückung der Zentrallinie** Durch Quadrupolwechselwirkungen erster Ordnung bleibt die Zentrallinie unbeeinflusst und weist deshalb auch keine charakteristische Linienform auf, die durch die Größe und Orientierung der EFG-Tensoren beeinflusst wäre. In vielen Fällen kann die Zentrallinie aber hinderlich sein, wenn z.B. die Struktur des Spektrums analysiert werden soll.

Ähnlich der Unterdrückung der Transienten im vorherigen Abschnitt kann der Zentrallinienanteil für die Pulswinkel  $\varphi_1 = \varphi_2 = 90^\circ$  und  $\varphi_3 = \varphi_{3,\text{opt}}$  in einem stimulierten Echo-Experiment unterdrückt werden. Die Koeffizienten  $A$ ,  $B$  und  $C$  aus Gl. (3.121) sind für diesen Fall in Abb. 3.5.13(a) als Funktion von  $\varphi_3$  dargestellt. Bei  $\varphi_3 = \varphi_{3,\text{opt}}$  wird das gemessene Signal zu

$$F_2^{\text{cos}}(t_p, t_m, t_a) = \frac{2}{15} \left\langle 2 \cos(\omega_Q(0)t_p) \right\rangle + \frac{2}{15} \left\langle 2 \cos(\omega_Q(t_m)t_a) \right\rangle + \frac{2}{15} \left\langle C_{2,Q}(t_p, t_m, t_a) \right\rangle. \quad (3.126)$$

Der in der indirekten Dimension  $t_p$  modulierte Term  $\frac{2}{15} \left\langle 2 \cos(\omega_Q(0)t_p) \right\rangle$  erscheint im Spektrum jedoch immer noch als Zentrallinie, wenn die Evolutionszeit nicht so groß gewählt werden kann, dass er bereits zerfallen ist. Als praktikables Kriterium, ob dies erfüllt ist, kann der Verlauf des Transiententerms  $\frac{2}{15} \left\langle 2 \cos(\omega_Q(0)t_a) \right\rangle$  in der direkten Dimension  $t_a$  herangezogen werden. Dieser Term zerfällt gleichermaßen schnell wie der erste, aber in  $t_a$  statt in  $t_p$ , und es ist daher gut zu beobachten, ob er zum Echomaximum noch eine signifikante Amplitude besitzt.

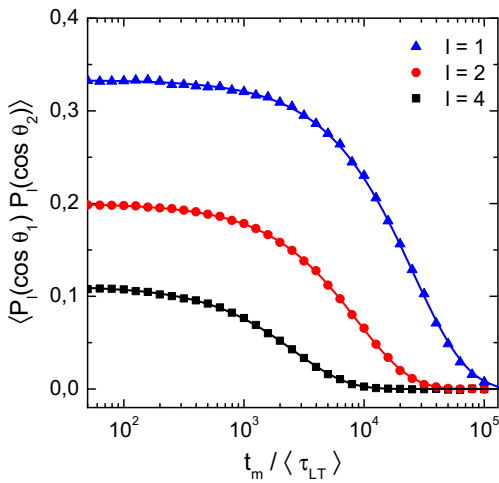
Die hier beschriebene stimulierte Echo-Variante zur Zentrallinienunterdrückung Gl. (3.126) hat gegenüber der Spin-Echo-Variante  $SE_+ + SE_-$ , siehe Gl. (3.69), den Vorteil, dass der Zentrallinienbeitrag die Null bei  $\varphi_3 \approx 41,8^\circ$  tatsächlich durchläuft und nicht nur berührt. Durch im Experiment kaum vermeidbare Inhomogenitäten des RF-Feldes treten in manchen Probenbereichen nämlich zu große oder zur kleine Flipwinkel auf. Durch teilweise Auslöschung der Signale bei einem Nulldurchgang ist folglich eine relativ effektive Unterdrückung der Zentrallinie zu erwarten. In den Abbildungen 3.5.13(a) und 3.5.13(b) sind die Abhängigkeit des Optimalwinkels  $\varphi_{3,\text{opt}}$  von  $\varphi_2$  sowie die der Signalbeiträge  $C$  und  $B$  des Echos  $C_{2,Q}(t_p, t_m, t_a)$  bzw. des Transientensignals von  $\varphi_2$  und  $\varphi_3$  aufgetragen. Der jeweils andere Winkel wurde dabei auf eine vollständige Unterdrückung der Zentrallinie optimiert. Die Signale  $C$  und  $B$  weisen bis auf einen Faktor 2 die jeweils gleichen Abhängigkeiten zu den Pulswinkeln auf. Bei der optimalen Einstellung von  $\varphi_1 = \varphi_2 = 90^\circ$  und  $\varphi_3 \approx 41,8^\circ$  betragen die Amplituden von Echo und Transienten gerade  $2/15$  bzw.  $4/15$ .



**Abb. 3.5.13.** (a) Berechnete Signalbeiträge von  $F_2^{\text{cos}}(t_p, t_m, t_a)$  für die Pulswinkel  $\varphi_1 = \varphi_2 = 90^\circ$  entsprechend Gl. (3.126). Für  $\varphi_{3,\text{opt}} = 41,8^\circ$  kann die Zentrallinie unterdrückt werden. (b)  $\varphi_{3,\text{opt}}$  in Abhängigkeit von  $\varphi_2$  sowie (c) Abhängigkeit der Signalamplituden des Echos und der Transienten von  $\varphi_2$  bzw.  $\varphi_3$ .

### 3.5.3.3. Charakterisierung dynamischer und geometrischer Eigenschaften von ultralangsamem Bewegungsprozessen mit Hilfe stimulierter Echos

In einer häufigen Anwendung stimulierter Echos wird in der Zeitdomäne die Echoamplitude  $S_{2,Q}(t_p, t_m, t_p)$  oder  $C_{2,Q}(t_p, t_m, t_p)$  als Funktion der Mischzeit mit  $t_m$  von wenigen Mikrosekunden bis Sekunden bei konstanter Evolutionszeit ausgelesen. Die auf den Anfangswert normierte Amplitude quantifiziert eine Zwei-Zeiten-Phasenkorrelation, die mit steigendem  $t_m$  auf der Zeitskala der Korrelationszeit  $\tau_c$  zerfällt. In einem anderen Experiment können die Evolutionszeitabhängigkeiten von  $\tau_c$  und von  $S_{2,Q}$  bzw.  $C_{2,Q}$  im Grenzfall  $t_m \rightarrow \infty$  betrachtet werden, um Informationen über die Geometrie des Bewegungsprozesses zu gewinnen. Beide Aspekte werden im Folgenden behandelt.



**Abb. 3.5.14.** Zerfall der Korrelationsfunktionen  $\langle P_l(\cos \theta_1) P_l(\cos \theta_2) \rangle$  für verschiedene Ränge  $l$  der Legendre-Polynome im Anderson-Sprungmodell. Mit einem elementaren Sprungwinkel von  $\Delta\phi = 0,5^\circ$  bei einer mittleren Lebensdauer  $\langle \tau_{LT} \rangle$  kommt das Modell dem Grenzfall einer freien Rotationsdiffusion nahe. Für die Anfangskorrelationen gilt  $\langle P_l(\cos \theta)^2 \rangle = 1/(2l+1)$ . Für die Verhältnisse der Korrelationszeiten gilt  $\tau_{l=1} = 3 \tau_{l=2}$  und  $\tau_{l=2} = 10/3 \tau_{l=4}$ . Modifiziert entnommen aus [Cet16].

Im mischzeitabhängigen stimulierten Echo hängt die Zeitkonstante  $\tau_c$  des Phasenkorrelationszerfalls von der einstellbaren Evolutionszeit  $t_p$  ab, welche im Experiment als variabler geometrischer Filter fungiert. Denn wie gezeigt werden kann, enthält die Phase einer Wechselwirkung  $H_\mu$ , die über das Legendre-Polynom zweiten Grades  $P_2(\cos \theta)$  mit der Tensororientierung zusammenhängt, in einer Entwicklung für kleine Zeiten  $t_p$  (und  $\eta = 0$ )

$$\sin[\omega_\mu(0)t_p] = t_p P_2(\cos \theta) - \frac{1}{6} [t_p P_2(\cos \theta)]^3 + O(t_p^5) \quad (3.129)$$

auch bereits Legendre-Polynome  $P_l(\cos \theta)$  höheren Ranges mit  $l > 2$  [Böh02] und deren Winkelabhängigkeit nimmt mit steigendem  $l$  kontinuierlich zu. Wird nur der Limes sehr kleiner Evolutionszeiten  $t_p \rightarrow 0$  betrachtet, dann detektiert die Sinus-Korrelationsfunktion tatsächlich die direkte Korrelation der Modulationsfrequenzen  $\omega_\mu(0) = P_2(\cos \theta_1)$  und  $\omega_\mu(t_m) = P_2(\cos \theta_2)$  und damit die der Legendre-Polynome zweiten Grades der Orientierungen  $\cos(\theta_1)$  und  $\cos(\theta_2)$

$$\langle \sin[\omega_\mu(0)t_p] \sin[\omega_\mu(t_m)t_p] \rangle = t_p^2 \langle P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2) \rangle + O(t_p^6). \quad (3.130)$$

**Zeitkonstanten** Die in Gl. (3.58) eingeführte Zeitkonstante  $\tau_c$  für den Korrelationsverlust ist bei einer Rotationsbewegung abhängig von der der Wechselwirkung zugrunde liegenden Orientierungsabhängigkeit. Im Grenzfall einer diffusiven Rotation um eine beliebig Achse gilt für den mittleren quadratischen Rotationswinkel [Ein06]:

$$\langle \theta^2 \rangle = 2D_R t. \quad (3.127)$$

Der Rotationsdiffusionskoeffizient  $D_R = k_B T / f_r$  (in der Einheit  $[\text{rad}^2/\text{s}]$ ) folgt aus der thermisch aktivierten, zufälligen Rotationsbewegung, wobei  $f_r$  den Rotationsreibungskoeffizient bezeichnet. Mit der Rotationskorrelationszeit  $\tau_l$  ist der Rotationsdiffusionskoeffizient über [Per28, Deb29]

$$D_R = \frac{1}{l(l+1)\tau_l} \quad (3.128)$$

verknüpft. Hier ist  $l$  der Grad des Legendre-Polynoms von  $\cos(\theta)$ , welches die Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkung vermittelt. Aus dem Zusammenhang Gl. (3.128) geht hervor, dass  $\tau_{l=1} = 3 \tau_{l=2}$  und  $\tau_{l=2} = 10/3 \tau_{l=4}$ .

Diese entspricht damit gerade der Korrelationsfunktion  $G_{20,\mu}(|t_m|)$ , siehe Gl. (3.58), ist aber nur auf relativ große Winkelveränderungen von ungefähr  $\Delta\phi > 40^\circ$  sensitiv [Böh02]. Diese Abschätzung des Reorientierungswinkel  $\Delta\phi$  ergibt sich aus einer verbleibenden Restkorrelation von  $e^{-1}$ , wenn eine Ausgangsorientierung von  $\theta_1 = 0^\circ$  angenommen wird.<sup>24</sup> Anders verhält es sich für die Kosinus-Korrelation wo mit<sup>25</sup>

$$\begin{aligned} \langle \cos [\omega_\mu(0)t_p] \cos [\omega_\mu(t_m)t_p] \rangle &= 1 - \frac{7}{35}t_p^2 + \frac{t_p^4}{7} \left[ \frac{3}{25} + \frac{1}{7} \langle P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{81}{175} \langle P_4(\cos \theta_1) P_4(\cos \theta_2) \rangle \right] + O(t_p^6), \end{aligned} \quad (3.131)$$

bereits ab kürzesten Evolutionszeiten gleichzeitig zu Legendre-Polynomen mit  $l = 2$  auch solche mit  $l = 4$  auftreten. Die Sensitivität der letzteren liegt bei einem Reorientierungswinkel von ca.  $\Delta\phi > 22^\circ$ , hat also eine signifikant höhere Winkelauflösung als  $P_2(\cos(\theta))$ . Zusätzlich ist aus Gl. (3.128) bekannt, dass die Korrelationsfunktionen mit  $P_4(\cos(\theta))$  schneller zerfallen als die von  $P_2(\cos(\theta))$ , s. Abb. 3.5.14. Die in dieser Abbildung gezeigten Random-Walk-Simulationen beruhen auf dem Sprungmodell von Anderson [And72], welches eine elementare Reorientierung um einen konstanten Winkel  $\Delta\phi$  annimmt. Die Simulationen bestätigen, dass für den Diffusions-Grenzfall  $\Delta\phi \rightarrow 0$  eine um einen Faktor  $\tau_{l=2}/\tau_{l=4} = 10/3 = 3,\bar{3}$  kürzere Reorientierungszeit vorliegt. Abschließend sei angemerkt, dass die in diesem Abschnitt gegebenen Verhältnisse nur für isotrope Reorientierungsprozesse gelten. Modelle für anisotrope Sprungwinkelverteilungen können deutlich abweichende Verhältnisse ergeben [Die99, Ale01].

Da der Einfluss verschiedener  $P_l(\cos(\theta))$  für längere Evolutionszeiten analytisch schwierig zu erfassen ist, ist es sinnvoll die Diffusion in den Frequenzraum zu übertragen. Für ein solches Diffusions-Frequenz-Sprung-Modell (DFJ) konnten Geil et al. [Gei08] die Korrelationsfunktionen

$$F_{2,\sin}^{\text{DFJ}}(t_p, t_m, t_p) = \exp(-\sigma_{\text{DFJ}}^2 t_p^2) \sinh(\sigma_{\text{DFJ}}^2 t_p^2 e^{-t_m/\tau_c}) \quad (3.132a)$$

$$F_{2,\cos}^{\text{DFJ}}(t_p, t_m, t_p) = \exp(-\sigma_{\text{DFJ}}^2 t_p^2) \cosh(\sigma_{\text{DFJ}}^2 t_p^2 e^{-t_m/\tau_c}) \quad (3.132b)$$

herleiten, wobei  $\sigma_{\text{DFJ}}$  die Standardabweichung einer zugrunde liegenden Frequenzverteilung bezeichnet, welcher das Spektrum im Laufe des Sprungprozesses mit der Rate  $\tau_c^{-1}$  entgegenstrebt. Zwischen der elementaren Sprungzeit  $\tau_c$  und den Zeitkonstanten  $\tau_{\cos,\sin}^{\text{DFJ}}$  des beobachteten Korrelationszerfalls ergeben sich die Zusammenhänge

$$\tau_{\sin}^{\text{DFJ}} = -\tau_c \ln \left\{ \frac{\sinh^{-1} \left[ e^{-1} \sinh(\sigma_{\text{DFJ}}^2 t_p^2) \right]}{\sigma_{\text{DFJ}}^2 t_p^2} \right\} \quad (3.133a)$$

$$\tau_{\cos}^{\text{DFJ}} = -\tau_c \ln \left\{ \frac{\cosh^{-1} \left[ (1 - e^{-1}) + e^{-1} \sinh(\sigma_{\text{DFJ}}^2 t_p^2) \right]}{\sigma_{\text{DFJ}}^2 t_p^2} \right\}. \quad (3.133b)$$

Diese Gleichungen beschreiben  $\tau_{\cos,\sin}^{\text{DFJ}}$  als Funktionen der Evolutionszeit  $t_p$ , welche jeweils mit einem Plateau für  $t_p \lesssim 3/\sigma_{\text{DFJ}}$  beginnen, bei dem  $\tau_{\sin}^{\text{DFJ}} = 2\tau_{\cos}^{\text{DFJ}}$  gilt. Der hier auftretende Faktor Zwei ist eine Konsequenz des im Verhältnis zu  $S^{\sin}(\omega(t_m))$  beschleunigten Zerfließens des Frequenzspektrums  $S^{\cos}(\omega(t_m))$  bei kleinen  $\sigma_{\text{DFJ}}^2 t_p^2$  und kann leicht durch Einsetzen der Entwicklungen  $\sinh(x) = x + x^3/3! + O(x^5)$  und  $\cosh(x) = 1 + x^2/2! + O(x^4)$  in die Korrelationsfunktionen der Gln. (3.132) gezeigt werden. Für  $t_p \gtrsim 3/\sigma_{\text{DFJ}}$  nähern sich die sinh- und die cosh-Funktionen einander an und die Gln. (3.133) folgen einem gemeinsamen Potenzgesetz  $\tau_{\cos}^{\text{DFJ}} = \tau_{\sin}^{\text{DFJ}} \propto t_p^{-2}$ .

<sup>24</sup>Da  $P_l(\cos 0) = 1$  für beliebige  $l$  gilt, ergibt sich die Abschätzung von  $\Delta\phi_l$  direkt aus  $P_l(\cos \Delta\phi_l) = e^{-1}$ , d.h.  $\Delta\phi_1 \approx 68,4^\circ$ ,  $\Delta\phi_2 \approx 40,5^\circ$  und  $\Delta\phi_4 \approx 22,4^\circ$ .

<sup>25</sup>Jegliche auftretenden gemischten Korrelationsfunktionen wie  $\langle P_2(\cos \theta_1) P_4(\cos \theta_2) \rangle$  verschwinden im Pulvermittel aufgrund der Orthogonalität der Legendre-Polynome.



Translative Hüpfprozesse von Quadrupolkernen lassen sich mit stimulierter Echo-Spektroskopie eigentlich nur dann gut untersuchen, wenn eine geeignete Rotations-Translations-Kopplung vorliegt. In kristallinen Materialien ist dies häufig erfüllt und ungleiche EFGs besitzen in der Regel deutlich verschiedene Orientierungen, sodass der Austausch von einem Platz zum anderen einer Großwinkelreorientierung gleichkommt. Ein solcher Fall zeigt sich dann in einer von der Evolutionszeit  $t_p$  unabhängigen Zeitskala  $\tau_c$  des Korrelationszerfalls<sup>26</sup> und  $\tau_c^{-1}$  kann direkt mit der Hüpftrate des Austausches zwischen den Sprungplätzen identifiziert werden [Gei08]. Für die Bestimmung der verhältnismäßig großen Reorientierungswinkel  $\Delta\phi$  eignen sich Experimente im Frequenzraum, wo z.B. in der zweidimensionalen Austauschspektroskopie geometrieabhängige Muster zu erwarten sind, s. dazu Abschnitt 3.5.5. Diese können dann mit Simulationen zu unterschiedlichen Bewegungsmodellen verglichen werden.

**Anfangs- und Endzustandskorrelationen** Abgesehen von  $\tau_c(t_p)$  enthält auch die Evolutionszeitabhängigkeit des stimulierten Echos  $F_2^{\sin, \cos}(t_p, t_m, t_p)$  Informationen über die Geometrie des Bewegungsprozesses, wenn eine endliche Zahl  $N$  an magnetisch unterscheidbaren Plätzen  $i$  beteiligt ist [Fle94]. Für kleine  $t_m$  tritt zunächst kein Austausch zwischen verschiedenen Plätzen  $i$  vor und  $j$  nach der Mischzeit auf und entsprechend den Gln. (3.117) und (3.124) für  $t_a = t_p$  werden für einen einzelnen  $I = 3/2$ -Spin  $\alpha$  auf einem Gitterplatz  $i$  mit der Frequenz  $\omega_{Q,i}$  die Anfangskorrelationen (engl. „initial correlations“)  $A^{\sin, \cos, (\alpha)}(t_p) = F_2^{\sin, \cos}(t_p, t_m \rightarrow 0, t_p)$  generiert

$$A^{\sin, (\alpha)}(t_p) = \sin^2(\omega_{D,i} t_p) \left[ A + 2B \cos(\omega_{Q,i} t_p) + C C_{2,Q}(t_p, 0, t_p) \right] + D \cos^2(\omega_{D,i} t_p) S_{2,Q}(t_p, 0, t_p) \quad (3.134a)$$

$$A^{\cos, (\alpha)}(t_p) = \cos^2(\omega_{D,i} t_p) \left[ A + 2B \cos(\omega_{Q,i} t_p) + C C_{2,Q}(t_p, 0, t_p) \right] + D \sin^2(\omega_{D,i} t_p) S_{2,Q}(t_p, 0, t_p). \quad (3.134b)$$

Es ist anzunehmen, dass sich die Verteilung der lokalen Felder  $\omega_D T_{10}$  über die vielen unterscheidbaren Plätze im Pulvermittel durch eine Gauß-Funktion mit Standardabweichung  $\sigma_D$  beschreiben lassen, Gl. (3.35), sodass [Ber05, Böh07a]

$$A_D^{\sin} = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_D) \sin^2(\omega_D t_p) d\omega_D = \frac{1}{2} \left[ 1 - \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) \right] \quad (3.135a)$$

$$A_D^{\cos} = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_D) \cos^2(\omega_D t_p) d\omega_D = \frac{1}{2} \left[ 1 + \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) \right] \quad (3.135b)$$

für die Lokalfeld-Korrelationsfunktionen  $\sin^2(\omega_D t_p)$  und  $\cos^2(\omega_D t_p)$  in die Gln. (3.134) einzusetzen sind. Weiterhin sind die Anfangskorrelationen der Gln. (3.134) über alle mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  besetzten NMR-Frequenzen  $\omega_{Q,i}$  zu summieren. Dies ergibt schließlich

$$A^{\sin}(t_p) = \sum_i^N p_i \left\{ \frac{1}{2} \left[ 1 - \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) \right] \left[ A + 2B \cos(\omega_{Q,i} t_p) + C C_{2,Q}(t_p, 0, t_p) \right] + D \frac{1}{2} \left[ 1 + \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) \right] S_{2,Q}(t_p, 0, t_p) \right\} \quad (3.136a)$$

$$A^{\cos}(t_p) = \sum_i^N p_i \left\{ \frac{1}{2} \left[ 1 + \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) \right] \left[ A + 2B \cos(\omega_{Q,i} t_p) + C C_{2,Q}(t_p, 0, t_p) \right] + D \frac{1}{2} \left[ 1 - \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) \right] S_{2,Q}(t_p, 0, t_p) \right\}. \quad (3.136b)$$

Im Limes sehr langer Mischzeiten, wenn die Teilchen viele Male zwischen den unterscheidbaren Plätzen hin- und hergesprungen sind, führt die Vielzahl der lokalen Felder  $\omega_D$  dazu, dass aus den Gln. (3.136) nur

<sup>26</sup>Dies gilt ebenso für amorphe Materialien, wo neben einer Vielzahl von Tensororientierungen zusätzlich eine Verteilung an Kopplungskonstanten  $C_Q$  existiert.

die Terme mit Vorfaktor  $1/2 [1 + \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2)]$  verbleiben, weil [Ber05, Böh07a]

$$E_D^{\sin} = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_{D,i}) g(\omega_{D,j}) \sin(\omega_{D,i} t_p) \sin(\omega_{D,j} t_p) d\omega_{D,i} d\omega_{D,j} = 0 \quad (3.137a)$$

$$E_D^{\cos} = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_{D,i}) g(\omega_{D,j}) \cos(\omega_{D,i} t_p) \cos(\omega_{D,j} t_p) d\omega_{D,i} d\omega_{D,j} = \exp(-\sigma_D^2 t_p^2). \quad (3.137b)$$

Die Anfangskorrelationen equilibrieren demnach zu den Restkorrelationen (engl. „end correlations“)

$$E^{\sin}(t_p) = \exp(-\sigma_D^2 t_p^2) \sum_{i,j}^N p_i p_j D \sin(\omega_{Q,i} t_p) \sin(\omega_{Q,j} t_p) \quad (3.138a)$$

$$E^{\cos}(t_p) = \exp(-\sigma_D^2 t_p^2) \sum_{i,j}^N \{ p_i p_j A + B [p_i \cos(\omega_{Q,i} t_p) + p_j \cos(\omega_{Q,j} t_p)] + p_i p_j C \cos(\omega_{Q,i} t_p) \cos(\omega_{Q,j} t_p) \}. \quad (3.138b)$$

Von den Signalen in den Gln. (3.138) tragen nur die mit  $\omega_{Q,i} \neq \omega_{Q,j}$  eine Austauschinformation und sind daher überhaupt von einem statischen Szenario ( $t_m \rightarrow 0$ ) mit  $\omega_{Q,i} = \omega_{Q,j}$  unterscheidbar. Aus den Gleichungen (3.136) und (3.138) kann die als  $Z(t_p) = E(t_p)/A(t_p)$  definierte Endzustandskorrelation (engl. „final-state correlation“) berechnet werden. Diese hat den Vorteil, nicht von experimentellen Signalamplituden oder von der Dämpfung durch Spin-Spin-Relaxation, welche während der Evolutionsphasen auftritt, abzuhängen. Im Grenzwert  $t_p \rightarrow 0$  nimmt die Endzustandskorrelation  $Z^{\sin}$  den Wert

$$Z^{\sin}(t_p \rightarrow 0) = \frac{\sum_{i,j}^N p_i p_j \omega_{Q,i} \omega_{Q,j}}{\sum_i^N p_i \omega_{Q,i}^2} \quad (3.139)$$

an, während  $Z^{\cos}(t_p \rightarrow 0) = 1$  anstrebt. Für sehr lange Evolutionszeiten liefert die Endzustandskorrelation  $Z(t_p \rightarrow \infty)$  des Kristallpulvers Information über die Anzahl der magnetisch unterscheidbaren Positionen [Böh07a]

$$Z^{\sin}(t_p \rightarrow \infty) = \sum_i^N p_i^2, \quad (3.140)$$

was im Falle gleicher Besetzungszahlen in  $Z \rightarrow 1/N$  resultiert [Fle94]. Eine analoge Überlegung gilt auch für  $Z^{\cos}$ , allerdings nur dann, wenn der konstante Beitrag der Zentrallinie ausgenommen werden kann.

### 3.5.3.4. Stimulierte Echos für selektiv angeregte Quadrupolkerne

Die stimulierte Echo-Spektroskopie für selektiv angeregte Quadrupolkerne unter Ausnutzung der Anisotropie der zweiten Ordnung Quadrupolwechselwirkung hat sich erst vor kurzem als Methode zum Studium ultralangsammer Bewegungsprozesse mit Beispielen an hexagonalem Eis und Clathraten etabliert [AA14, AA15]. Durch Anwendung von Sequenzen selektiver Pulse der Form  $X_{\varphi_1,-} - t_p - X_{\varphi_2,-} - t_m - X_{\varphi_3,-}$  und  $Y_{\varphi_1,-} - t_p - X_{\varphi_2,-} - t_m - Y_{\varphi_3,-}$  sind die stimulierten Echosignale

$$F_{2,I}^{\sin}(t_p, t_m, t_a) = s_I \sin(\varphi_1) \sin(\varphi_2) \sin(\varphi_3) \sin(\omega_{c,I}(0) t_p) \sin(\omega_{c,I}(t_m) t_a) \quad (3.141a)$$

$$F_{2,I}^{\cos}(t_p, t_m, t_a) = s_I \sin(\varphi_1) \sin(\varphi_2) \sin(\varphi_3) \cos(\omega_{c,I}(0) t_p) \cos(\omega_{c,I}(t_m) t_a) \quad (3.141b)$$

mit  $s_I = 3[4I(I+1)]^{-1}$  zugänglich. Aufgrund der Analogie zu Spin-1/2-Systemen können sowohl die optimalen Pulswinkel  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 90^\circ$  als auch die Phasenzyklen von dort übernommen werden [Blü88, Sch95]. Bei Hinzunahme eines Terms für chemische Verschiebung  $\omega_{CS} T_{10}$  oder eines lokalen Dipolfeldes

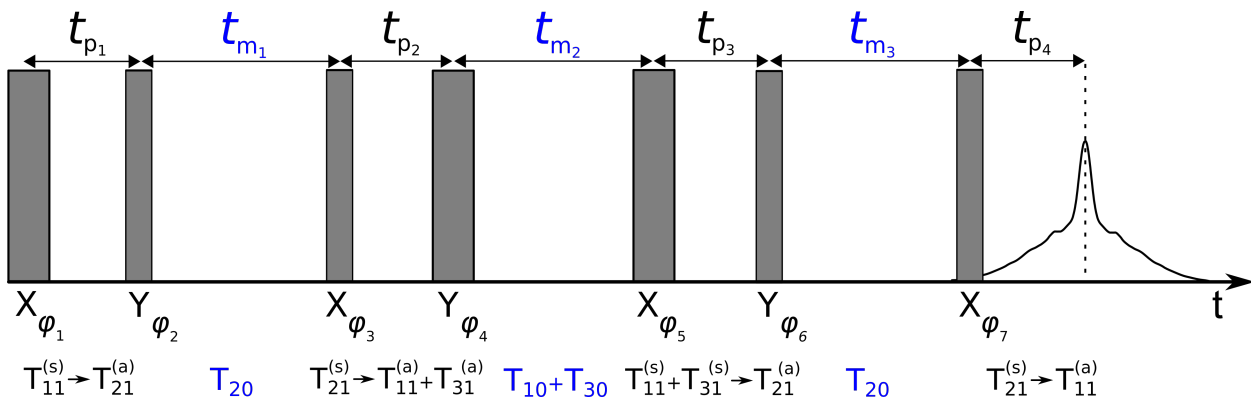


$\omega_D T_{10}$  zum Wechselwirkungs-Hamilton-Operator sind in den Gln. 3.141 die Modulationsfrequenzen durch  $\omega_{c,I} + \omega_{CS} + \omega_D$  zu ersetzen, wodurch sich die Form der Signale aber nicht verändert.

Die Pulsfolge kann durch zusätzliche 180°-Refokussierungspulse zwischen dem ersten und zweiten oder auch nach dem letzten Puls erweitert werden. Während der erste Refokussierungspuls die Möglichkeit bietet, auch eine Evolutionszeiten von  $t_p = 0$  zu messen, kann durch den zweiten das stimulierte Echo für sehr kleine  $t_p$  aus der Totzeit des Detektors geschoben werden. Beide Erweiterungen sind insbesondere auch für die zweidimensionale Austauschspektroskopie interessant, wo der vollständige Satz eines hyperkomplexen Zeitsignals benötigt wird [Sch95].

### 3.5.4. Mehr-Zeiten-Korrelationsfunktionen

Motiviert durch den Ansatz phasenmarkierte Magnetisierung auch in longitudinalen Mischzuständen wie  $T_{10} + T_{30}$  zu speichern, wird ein weiteres Experiment, dass von der  $^{13}\text{C}$ - und der  $^2\text{H}$ -NMR, d.h.  $I = 1/2$  oder  $I = 1$ , her bekannt ist [Sch94,Heu95,Böh96a,Hin98a,Hin98b], auch für nicht-selektiv anregbare  $I = 3/2$  Kerne zugänglich gemacht. Die Aufnahme von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen ermöglicht die Detektion und Aufklärung dynamischer Heterogenitäten, indem die Phasen von vier zeitlich getrennten Evolutionsphasen korreliert werden. Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich primär mit den theoretischen Grundlagen für die Erzeugung von Vier-Zeiten-Stimulierten-Echos. Für eine Einarbeitung in die grundlegende Thematik sowie die verschiedenen dynamischen Variationen des Experimentes sei aber auf die vorhandenen Literaturquellen [Böh01, Böh02] verwiesen. Als mögliche Anwendungen bezüglich Fragestellungen zu Li-Ionenleitern seien an dieser Stelle die Aufklärung des Ursprunges stark nicht-exponentieller Korrelationszerfälle [Ber05, Bri10] sowie Detektion von korrelierten Vor- und Rückwärtssprüngen [Böh98a, Heu02, Vog03] und Einblick in die Größe von Diffusionsdomänen [Fei00] genannt.



**Abb. 3.5.15.** Pulsfolge zur Messung einer Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion sowie die zugehörige Folge der generierten Spinzustände. Entwicklungen während der Evolutionszeiten sind in Pfeilschreibweise angegeben. Die verschiedenen Trägerzustände während der jeweiligen Mischzeiten sind in blau markiert. Mit der Wahl der ersten Mischzeit  $t_{m1}$  können ein dynamisches Subensemble selektiert und dessen Eigenschaften sowie seine zeitliche Entwicklung durch Variation der folgenden Mischzeiten  $t_{m2}$  und  $t_{m3}$  analysiert werden.

Das Mehrzeiten-Korrelationsexperiment ist konzeptionell modular aus einer Aneinanderreihung von stimulierten Echosequenzen aufgebaut. Dies wird in Abb. 3.5.15 durch die Folge von sieben Pulsen für den Fall von drei Mischzeiten  $t_{m1,2,3}$  dargestellt. Diese sind entsprechend durch vier Evolutionszeiten,  $t_{p1}$  bis  $t_{p4}$ , unterteilt, welche im Folgenden als gleich lang angenommen werden. Analog zum  $F_2^{\text{sin}}$ -Experiment in Abschnitt 3.5.3 wird durch die beiden ersten Pulse  $X_{\varphi_{1,-}} - t_{p1} - Y_{\varphi_{2,-}}$ , sowie einer 90°-Rotation zum Filtern von Zwei-Quantenkohärenzen,<sup>27</sup> zunächst eine Phasenmarkierung durch Quadrupolmodulation

<sup>27</sup>Diese Rotationen zur Zwei-Quanten-Filterung sind auch zu jeder der folgenden Mischzeit erforderlich, werden aber im Folgenden nicht weiter notiert.

mit  $\omega_Q = \omega_1$  in einem Spin-Alignment-Zustand gespeichert

$$\rho(t_{m1}) = -\frac{3}{2\sqrt{5}} \sin(\varphi_1) \sin(2\varphi_2) \sin(\omega_1 t_p) T_{20}. \quad (3.142)$$

Diese wird durch den folgenden Puls  $X_{\varphi 3,-}$  in den Spinzustand  $T_{21}^{(s)}$  umgewandelt, welche sich anschließend in die Überlagerung

$$\begin{aligned} \rho(t_{p2}) = & \frac{9}{20} \sin(\varphi_1) \sin(2\varphi_2) \sin(2\varphi_3) \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) T_{11}^{(a)} \\ & + \frac{3}{4} \sqrt{\frac{3}{5}} \sin(\omega_1 t_p) \cos(\omega_2 t_p) iT_{21}^{(s)} \\ & + \frac{3}{10} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin(\varphi_1) \sin(2\varphi_2) \sin(2\varphi_3) \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) T_{31}^{(a)} \end{aligned} \quad (3.143)$$

weiterentwickelt. Der Term in der ersten Zeile ist gerade die im  $F_2^{\text{sin}}$ -Experiment detektierbare Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion. In diesem Vier-Zeiten-Experiment fungiert sie mit einer geeignet gewählten Mischzeit  $t_{m1}$  als dynamischer Filter zur Auswahl eines langsamen Subensembles. Mit einem weiteren Puls  $Y_{\varphi 4,-}$  wird dessen Korrelation aus  $T_{11}^{(a)}$  und  $T_{31}^{(a)}$  – der Anteil in  $T_{21}^{(s)}$  wird durch den Phasenzzyklus eliminiert – in einer Überlagerung der longitudinalen Spinzustände  $T_{10}$  und  $T_{30}$

$$\begin{aligned} \rho(t_{m2}) = & \frac{9}{20} \sin(\varphi_1) \sin(2\varphi_2) \sin(2\varphi_3) \sin(\varphi_4) \langle \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \rangle T_{10} \\ & + \frac{9}{160} \sin(\varphi_1) \sin(2\varphi_2) \sin(2\varphi_3) [\sin(\varphi_4) + 5 \sin(3\varphi_4)] \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) T_{30} \end{aligned} \quad (3.144)$$

für die zweite Mischzeit  $t_{m2}$  gespeichert. Diese trennt den vorangegangenen Filter von einer weiteren  $F_2^{\text{sin}}$ -Pulsfolge, die mit der variablen dritten Mischzeit  $t_{m3}$  als Analysator agiert. Eine dynamische Heterogenität zeigt sich in  $t_{m3}$  durch einen langsameren Zerfall als in einem reinen  $F_2^{\text{sin}}$ -Experiment. Die mit einem fünften Puls  $X_{\varphi 5,-}$  erzeugte Überlagerung der Einquantenkohärenzen  $T_{11}^{(s)}$  und  $T_{31}^{(s)}$ , ähnlich zu Gl. (3.143), wird durch  $Y_{\varphi 6,-}$  wieder zu einem Spin-Alignment-Zustand zurückgeführt

$$\begin{aligned} \rho(t_{m3}) = & - \{64 \sin(\varphi_4) \sin(\varphi_5) + [\sin(\varphi_4) + 5 \sin(3\varphi_4)] [\sin(\varphi_5) + 5 \sin(3\varphi_5)]\} \\ & \cdot \frac{27}{2560\sqrt{5}} \sin(\varphi_1) \sin(2\varphi_2) \sin(2\varphi_3) \sin(2\varphi_6) \sin(t_{p1}\omega_Q) \sin(t_{p2}\omega_Q) \sin(t_{p3}\omega_Q) T_{20}, \end{aligned} \quad (3.145)$$

welcher anschließend durch  $X_{\varphi 7,-}$  als Quermagnetisierung sichtbar wird. Das letztlich im X-Kanal detektierbare Signal ist ( $\propto T_{11}^{(a)}$ )

$$\begin{aligned} E_4(t_p, t_{m1}, t_{m2}, t_{m3}) = & \frac{81}{25600} \sin(\varphi_1) \sin(2\varphi_2) \sin(2\varphi_3) \sin(2\varphi_6) \sin(2\varphi_7) \\ & \cdot \{64 \sin(\varphi_4) \sin(\varphi_5) + [\sin(\varphi_4) + 5 \sin(3\varphi_4)] [\sin(\varphi_5) + 5 \sin(3\varphi_5)]\} \\ & \cdot \langle \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \sin(\omega_3 t_p) \sin(\omega_4 t_p) \rangle. \end{aligned} \quad (3.146)$$

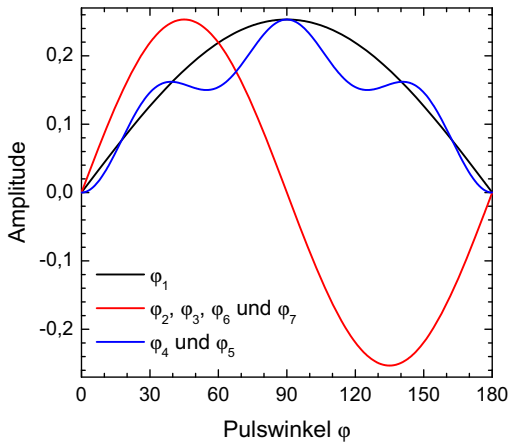
Der Phasenzzyklus ist offensichtlich robust gegenüber Fehleinstellungen der Pulswinkel  $\varphi$ , welche nur eine Signalreduktion der Vier-Zeiten-Korrelation zur Folge hätten.

In Abb. 3.5.16 ist die Abhängigkeit der Amplitude von  $E_4(t_p, t_{m1}, t_{m2}, t_{m3})$  als Funktion der verschiedenen Pulswinkel dargestellt. Die optimalen Winkel  $\varphi_1 = 90^\circ$  und  $\varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_6 = \varphi_7 = 45^\circ$  sind anhand von Gl. (3.146) direkt ersichtlich. Die optimalen Winkel für  $\varphi_4$  und  $\varphi_5$  haben jedoch eine gegenseitige Abhängigkeit, sodass in Abb. 3.5.16 die Signalamplitude für  $\varphi_4 = \varphi_5$  gezeigt wird. Das Maximum liegt hier

bei  $\varphi_4 = \varphi_5 = 90^\circ$ . Diese optimalen Flipwinkel bedingen ein maximales Korrelationssignal von

$$E_4(t_p, t_{m1}, t_{m2}, t_{m3}) = \frac{81}{320} \langle \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \sin(\omega_3 t_p) \sin(\omega_4 t_p) \rangle, \quad (3.147)$$

dessen Amplitude sogar um einen Faktor  $5/4$  größer ist als die intuitive Erwartung  $(9/20)^2$  aus Gl. (3.116), da während  $t_{m2}$  auch der Korrelationsbeitrag von  $T_{31}^{(a)}$ , siehe Gl. (3.144), gespeichert wird.



**Abb. 3.5.16.** Amplitude der Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion  $E_4(t_p, t_{m1}, t_{m2}, t_{m3})$  in Abhängigkeit von den Puls winkeln. Für  $\varphi_4$  und  $\varphi_5$  ist die Amplitude für  $\varphi_4 = \varphi_5$  gezeigt, sonst für die optimierten anderen Pulswinkel  $\varphi_1 = \varphi_4 = \varphi_5 = 90^\circ$  und  $\varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_6 = \varphi_7 = 45^\circ$ .

Der beschriebene Phasenzzyklus für die in Abb. 3.5.15 gezeigte Pulssequenz lässt sich aufgrund seiner Modularität in Blöcke zerlegen, in welchen jeweils unabhängig ein „kleiner“ Phasenzzyklus durchgeführt wird. Der Gesamtzyklus ist dann durch Kombination dieser Blöcke aufgebaut. Die ersten sechs Pulse können zu drei jeweils an den Mischzeiten getrennten Blöcken von je zwei Pulsen aufgeteilt werden. Durch die Symmetrie der Populationszustände spielt es keine Rolle welche Phase der der Mischzeit nachfolgende Puls hat, wichtig ist lediglich, dass in jedem Zweier-Block  $\varphi_{1,2}$ ,  $\varphi_{3,4}$  und  $\varphi_{5,6}$  die Pulse um  $90^\circ$  zueinander phasenverschoben sind. Ein Zyklus mit 512 Stufen kann demnach so aufgebaut werden, dass ausgehend von einer zunächst beliebigen Kombination der Blöcke jeder Puls der ersten sechs Pulse mit  $\varphi$ -I $_{\Phi}$  zyklisiert wird sowie jeder Block noch einmal durch  $90^\circ$ -Rotation einen Zwei-Quantenfilter erhält. Die korrekte Detektionsphase wird schließlich bis auf das Vorzeichen durch den siebten Puls festgelegt.

Es liegt natürlich im Interesse des Experimentators auch ein Kosinus-moduliertes  $E_4$ -Pendang zu Gl. (3.147) zu erzeugen. Es ist jedoch aus den Berechnungen in Abschnitt 3.5.3.2 bereits klar, dass durch die Anwendung einer  $X_{\varphi_{1,-}} - t_{p1} - X_{\varphi_{2,-}} - t_{m1} - X_{\varphi_{3,-}}$ -Pulsfolge die in der zweiten Evolutionsphase  $t_{p2}$  generierte Magnetisierung bei unterdrückten Transienten auch konstante Beiträge enthält. Diese Beiträgen „umgehen“ also den durch  $t_{m1}$  festgelegten dynamischen Filter und müssen unbedingt eliminiert werden, da sie nach Abfolge der restlichen Sequenz zu einem Zwei-Zeiten-Korrelationssignal führen, das nicht vom gewünschten Vier-Zeiten-Signal unterschieden werden kann. Eine Selektion im Frequenzraum, wie für  $F_2^{\cos}(t_a)$ , ist offensichtlich nur für ein  $\langle \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \cos(\omega_3 t_p) \cos(\omega_4 t_p) \rangle$ -Signal relativ einfach möglich.

Ein ähnliches Problem ergibt sich aus der Berücksichtigung eines lokalen Feldterms  $\omega_D T_{10}$ , welcher zu einer Vermischung der Populationszustände  $T_{10}$  führt. Da diese aber auf der Basis der Korrelationsfunktionen  $S_{2,D}$  und  $C_{2,D}$  stattfindet, kann die Vermischung für kleine Evolutionszeiten möglichst gering gehalten werden, s. Abschnitt 3.5.3.1, was allerdings eine zu berücksichtigende Einschränkung an das  $E_4$ -Experiment darstellt.

### 3.5.5. Zweidimensionale Austauschspektroskopie

Zur Untersuchung der Geometrie von atomaren Austauschprozessen und molekularen Umlagerungsbewegungen stellt die zweidimensionale Spektroskopie eine äußerst wertvolle Methode dar. Das zweidimensionale Austauschspektrum  $S(\omega_1, \omega_2, t_m)$  ist eine direkte Darstellung der vereinigten Wahrscheinlichkeit, einen Spin vor der Mischzeit bei der Frequenz  $\omega_1 = \omega_{\mu}(0)$  und nach der Mischzeit bei der Frequenz  $\omega_2 = \omega_{\mu}(t_m)$  vorzufinden. Deshalb enthält  $S(\omega_1, \omega_2, t_m)$  im Vergleich zum eindimensionalen Spektrum  $S(\omega)$  zusätzliche Informationen, welche z.B. bei Kenntnis über den Zusammenhang zwischen Frequenz

und Gitterposition genutzt werden kann, um den Austausch zwischen zwei Positionen, z.B. eines mobilen Ions im Kristallverband, sichtbar zu machen [Jee79,Ern87,Lar93]. Zur Aufklärung von Bewegungsprozessen in Festkörpern stehen zwar häufig keine einkristallinen Proben zur Verfügung, aber auch die Verwendung polykristalliner Proben resultiert in sehr charakteristischen 2D-Pulverspektren [Edz84,Sch88]. Liegt zudem ein axialsymmetrischer Wechselwirkungstensor vor, dann kann aus dem auftretenden Ellipsenmuster bei einer zweizähligen Reorientierung der Sprungwinkel  $\Delta\varphi$  aus dem Längenverhältnis der Ellipsenachsen direkt bestimmt werden [Sch86]. Es existiert inzwischen eine umfangreiche Zahl von Studien zu derartigen Sprungbewegungen, in welchen entweder die Anisotropie der chemischen Verschiebung für  $I = 1/2$ , z.B. für  $^{13}\text{C}$  oder  $^{31}\text{P}$ , oder die der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung der Deuteronen ( $I = 1$ ) ausgenutzt wurden [Sch94]. Die Möglichkeit die zweidimensionale Spektroskopie darüber hinaus auch auf selektiv angeregte Quadrupolkerne mit halbzahligen Spin  $I > 1$  zu erweitern ist erst kürzlich aufgezeigt worden [AA15b]. Durch die kompliziertere Frequenzabhängigkeit der zweiten Ordnung Quadrupolwechselwirkung sind in diesem Fall auch die erhaltenen Spektren der Zentrallinie von höherer Komplexität, welche in [AA15b] für Zweiplatz-Sprünge um verschiedene Achsen in Abhängigkeit des Asymmetrieparameters  $\eta$  und des Sprungwinkels  $\Delta\varphi$  diskutiert wurden. Eine Anwendung dieser Technik auf mit Sauerstoff-17 angereichertes Dimethylsulfon wird in Kap. 4.4 gezeigt.

Für  $^7\text{Li}$  waren zweidimensionale Austauschpektren in Festkörpern zur Identifikation von Leitfähigkeitspfaden bisher nur in wenigen Fällen anwendbar, z.B. dann, wenn die anisotropen Anteile der Wechselwirkungen durch schnelle Probenrotation um den magischen Winkel ausgemittelt werden konnten [Ver01,Cah06,Dup15] und eine Kodierung der Gitterplätze durch verschiedene isotrope chemische Verschiebungen erfolgte. Die vorliegende Arbeit zeigt auf, wie auch statische 2D-NMR-Austauschpektren gewonnen werden können.

Um zweidimensionale reine Absorptionsspektren zu erhalten, ist ein vollständiger hyperkomplexer Datensatz aus Sinus- und Kosinus-modulierten Zeitsignalen erforderlich [Sch88,Sta82]. Dieser kann mittels der in Kap. 3.5.3 beschriebenen stimulierten Echo-Technik generiert werden, indem das Signal  $F_2(t_p, t_m, t_a)$  für mit konstantem Abstand inkrementierte Evolutionszeiten  $t_p$  aufgenommen wird. Durch zweidimensionale Fourier-Transformation bezüglich der direkten Dimension  $t_2 = t_a$  und anschließend bezüglich der indirekten Dimension  $t_1 = t_p$  können aus diesen die reellen Spektren

$$S^{\sin}(\omega_1, \omega_2) = \text{Re} \left\{ \int_0^{\infty} i \text{Im} \left[ \int_0^{\infty} \sin[\omega_Q(0)t_1] \sin[\omega_Q(t_m)t_2] \exp(-i\omega_2 t_2) dt_2 \right] \exp(-i\omega_1 t_1) dt_1 \right\} \quad (3.148a)$$

$$S^{\cos}(\omega_1, \omega_2) = \text{Re} \left\{ \int_0^{\infty} \text{Re} \left[ \int_0^{\infty} \cos[\omega_Q(0)t_1] \cos[\omega_Q(t_m)t_2] \exp(-i\omega_2 t_2) dt_2 \right] \exp(-i\omega_1 t_1) dt_1 \right\}. \quad (3.148b)$$

berechnet werden. Beide Spektren enthalten bereits die volle Information über den Bewegungsprozess, sodass prinzipiell die Aufnahme eines der beiden Datensätze ausreicht. Die Beschränkung auf entweder sin- oder cos-Amplitudenmodulation in der indirekten Dimension führt jedoch zum Verlust der Auflösung des Frequenzvorzeichens, sodass positive und negative Frequenzen ununterscheidbar werden. Insbesondere für breit angeregte Pulverproben ist daher die gewichtete Kombination

$$S(\omega_1, \omega_2) = w_{\cos}(I)S^{\cos}(\omega_1, \omega_2) - w_{\sin}(I)S^{\sin}(\omega_1, \omega_2) \quad (3.149)$$

hilfreich, mit der diese Informationen zurückgewonnen werden können. Für  $I = 3/2$  können die Spektren  $S^{\cos}(\omega_1, \omega_2)$  und  $S^{\sin}(\omega_1, \omega_2)$  mit gleichem Gewicht  $w_{\cos} = w_{\sin}$  addiert werden, wenn in beiden Experimenten die gleichen Pulswinkel  $\varphi_1 = 90^\circ$ ,  $\varphi_2 = 45^\circ$  und  $\varphi_3 = 41,8^\circ$  verwendet werden, vgl. die Gln. (3.124) u. (3.125).

In Kapitel 3.5.1.1 wurde aufgezeigt, dass für nicht-selektiv angeregte Spin  $I = 3/2$ -Kerne keine Pulssequenz

zur vollständigen Refokussierung der Spinmagnetisierung bekannt ist. Daher kann hier die stimulierte Echo-Sequenz nicht, wie für  $I = 1$  üblich [Sch95], durch zusätzliche Refokussierungspulse erweitert werden. Ein daraus entstehender Nachteil ist, dass aufgrund endlicher Pulslängen kein Signal für  $t_1 \rightarrow 0$  aufgenommen werden kann. Wenn sich jedoch bei einer ausreichend großen Schrittweite in der  $t_1$ -Dimension das fehlende Signal auf genau einen Wert  $t_1 = 0$  beschränkt, dann kann dieses Problem folgendermaßen umgangen werden: Während das Sinus-modulierte Signal für  $t_1 = 0$  selbst Null ist, kann die  $\cos$ -Komponente durch das Zeitsignal des Zwei-Puls-Echos erhalten werden. Denn wie durch Einsetzen von  $t_2$  für  $t_a - t_p$  gezeigt werden kann, handelt es sich bei dem Spin-Echo mit *Exorcycle* und  $\varphi = 54,7^\circ$ , siehe Gl. (3.70), gerade um eine um  $t_p$  verschobene und um einen Faktor  $\sqrt{2}$  verstärkte Variante des stimulierten Echos  $F_2^{\cos}(t_p = 0, t_m, t_a)$ , siehe Gl. (3.123):

$$SE_+ - \frac{1}{\sqrt{3}}SE_- = \frac{2}{3} \left\langle \frac{2}{5} + \frac{3}{5} \cos(\omega_Q(t_a - t_p)) \right\rangle \xrightarrow{t_a - t_p \rightarrow t_2} \frac{2}{3} \left\langle \frac{2}{5} + \frac{3}{5} \cos(\omega_Q t_2) \right\rangle \quad (3.150a)$$

$$F_2^{\cos}(t_p, t_m, t_a) = \frac{\sqrt{2}}{3} \left\langle \frac{2}{5} + \frac{3}{5} \cos(\omega_Q t_p) \cos(\omega_Q t_a) \right\rangle \xrightarrow{t_p=0, t_a \rightarrow t_2} \frac{\sqrt{2}}{3} \left\langle \frac{2}{5} + \frac{3}{5} \cos(\omega_Q t_2) \right\rangle. \quad (3.150b)$$

Die Intensität des Signalmaximums  $F_2^{\cos}(t_1 = 0, t_2 = 0)$  beträgt gerade das Doppelte der  $[F_2^{\cos} + F_2^{\sin}]$ -Echoamplituden bei  $t_2 = t_1$ , sodass experimentell die korrekte Skalierung aus den Messungen bei längeren Evolutionszeiten durch  $2 \cdot [F_2^{\cos} + F_2^{\sin}](t_1 \rightarrow 0)$  abgeschätzt werden kann. Weiterhin ist zu beachten, dass sowohl unterschiedliche transversale Relaxationszeiten von Satelliten und Zentrallinie als auch eine Fehleinstellung des Pulswinkels  $\varphi$  zu einem gestörten Intensitätsverhältnis von Satelliten zu Zentrallinie führen können. Aus diesen Amplitudenfehlern des jeweils ersten Datenpunktes in der  $t_1$ -Dimension des zweidimensionalen Zeitsignals folgen im Spektrum eine Anhebung oder Absenkung der Grundlinie in der  $\omega_1$ -Dimension [Ott86, Sch94]. Das Spin-Echo Signal mit korrektem Amplitudenverhältnis kann deshalb relativ leicht in iterativer Art durch Minimierung einer solchen Grundlinienverschiebung außerhalb des eigentlichen Signalintervalles  $\omega_1 \in [-\Omega, \Omega]$  des NMR-Spektrums gefunden werden.

Über das fehlende Zeitsignal bei  $t_1 = 0$  hinaus ist auch die Signalaufnahme in der direkten Dimension für kleine  $t_2$  innerhalb der Totzeit des Detektors behindert. Für ein störungsfreies 2D-Spektrum ist aber eine Fourier-Transformation des vollständigen Signals ab  $t_2 = 0$  unabdingbar. Für einkristalline Proben besteht das Spektrum aus einer abzählbaren Zahl von Resonanzlinien  $\omega_i$ , s. zum Beispiel Abb. 3.3.1, und das Zeitsignal kann unter Umständen durch Anpassen einer Überlagerung von harmonischen Oszillationen  $\omega_i$  rückextrapoliert werden. Für breite Pulverspektren sind in der Regel komplexere Verfahren erforderlich und im Rahmen dieser Arbeit ist zu diesem Zweck ein von Slepian and Pollak [Sle61] vorgeschlagener Extrapolationsalgorithmus implementiert worden. Dieser Algorithmus wird im folgenden Abschnitt genauer beschrieben.

### 3.5.5.1. Extrapolation von Zeitsignalen mit limitierter Bandbreite

Es ist aufgrund der endlichen Güte des verwendeten Schwingkreises eine inhärente Eigenschaft der gepulsten NMR, dass nach dem letzten Puls die Signalaufnahme erst nach einer endlichen Abklingzeit erfolgen kann. Das zwischen Puls und Beginn der Signalaufnahme liegende Zeitintervall zu Beginn des FID wird üblicherweise als Totzeit bezeichnet. Eine lineare Phasenkorrektur, im Wesentlichen ein Auffüllen der fehlenden Datenpunkte mit Nullen, führt zwar zu absorptiven Frequenzpeaks, aber unweigerlich auch zu einer sinc-förmigen Verzerrung der Grundlinie im Spektrum [Sch94, Kap. 4]. Während in der NMR-Spektroskopie von Flüssigkeiten häufig eine Rückextrapolation mittels linearer Vorhersagen (engl. „Linear Prediction“) der endlichen Anzahl von Einzelsignalen möglich ist [Led91], existieren für breite Pulverspektren keine einfachen analytischen Verfahren. Die bisher bekannten Verfahren dieses Gebiets

basieren darauf, die explizit limitierte Bandbreite des NMR-Signals auszunutzen, d.h., dass

$$F(\omega) = 0 \text{ für } |\omega| > \Omega \quad (3.151)$$

für das NMR-Spektrum gilt, und signalfreie Frequenzbereiche zu Null zu optimieren [Heu89, Sto05].

Ebenfalls durch die Eigenschaft (3.151) motiviert, basiert der in dieser Arbeit implementierte Algorithmus auf der Zerlegung des Zeitsignals in einen Satz orthogonaler Funktion mit begrenzter Frequenzbandbreite. Das Verfahren wurde in der Literatur ausführlich beschrieben [Gos10, Dev13]. Die Grundlage bilden die prolaten Kugelwellenfunktionen  $\psi_n(\xi)$  (PSWFs, engl. „Prolate Spheroidal Wave Functions“) der Ordnung  $n$ , deren Bandbreite durch den Parameter  $c$  festgelegt ist [Sle61, Moo04]. Die ersten  $\psi_n(\xi)$  für  $n = 0$  bis 4 und  $c = 10$  sind in Abb. 3.5.17 über das Intervall  $\xi \in [-2, 2]$  dargestellt. Die limitierte Bandbreite der PSWFs folgt aus deren Definition als Lösungen des maximalen Konzentrationsproblems<sup>28,29</sup>

$$\int_{-1}^1 \frac{\sin [c(\xi - \xi')]}{\pi(\xi - \xi')} \psi(\xi') d\xi' = \lambda_n(c) \psi_n(\xi), \quad (3.152)$$

worin  $\lambda_n(c)$  die Eigenwerte des sinc-Kernels bezeichnen und als Maß für die Konzentration des Signals im Intervall  $[-1, 1]$  interpretiert werden können [Moo04]. Die Eigenwerte  $\lambda_n(c)$  erfüllen die Bedingungen  $0 > \lambda_n > 1$  und  $\lambda_n > \lambda_{n+1}$ . Über die genannte Bandbreitenlimitierung hinaus besitzen die PSWFs noch weitere interessante Eigenschaften, zu denen ihre Unterteilung in symmetrische und antisymmetrische Funktionen für gerade bzw. ungerade  $n$  sowie ihre außergewöhnlichen Orthogonalitätseigenschaften gehören. Sie können so normiert werden, dass sie simultan die Beziehungen [Gos10]

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(\xi) \psi_n(\xi) d\xi = \delta_{n,m} \quad (3.153a)$$

und

$$\int_{-1}^1 \psi_m(\xi) \psi_n(\xi) d\xi = \lambda_n(c) \delta_{n,m} \quad (3.153b)$$

erfüllen und somit orthogonal sowohl über endliche als auch über unendliche Intervalle sind, was die Konzentrationsbedeutung von  $\lambda_n(c)$  noch einmal explizit zeigt. Weiterhin sind die PSWFs bis auf einen

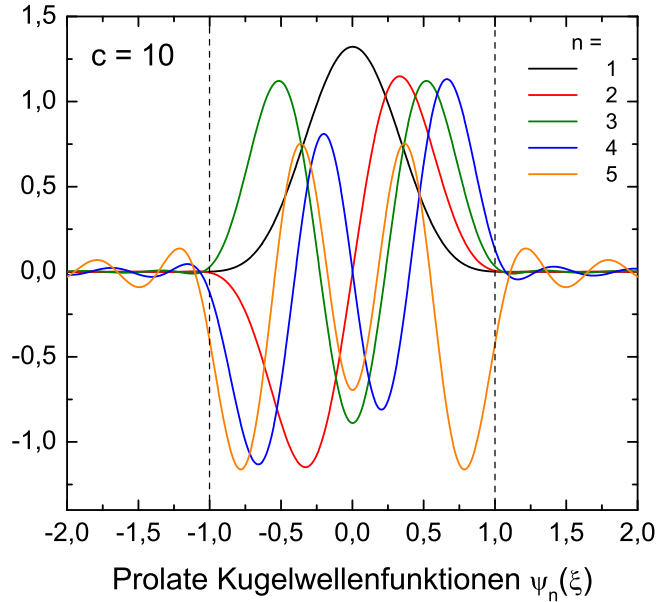


Abb. 3.5.17. Die ersten fünf prolaten Kugelwellenfunktionen (PSWFs)  $\psi_n(\xi)$  für einen Bandbreitenparameter  $c = 10$ . Für  $n \lesssim c$  konzentrieren sich die Oszillationen im Wesentlichen auf das Intervall  $\xi \in [-1, 1]$ .

<sup>28</sup>Das maximale Konzentrationsproblem formuliert die Frage nach dem Zeitsignal mit der maximalen Leistung in einem gegebenen begrenzten Frequenzband.

<sup>29</sup>Der Name der PSWFs folgt daher, dass sie in den Koordinaten eines prolates Rotationsellipsoids auch die winkelabhängigen Lösungen erster Art der Helmholtz Wellengleichung  $(\Delta + k^2)\Phi = 0$  eines skalaren Potentials  $\Phi$  bilden, welche z.B. in der Elektrodynamik oder in der Wellenmechanik auftritt [Dev13]. Weiterhin treten die PSWFs als die winkelabhängigen Lösungen der Schrödingergleichung für den speziellen Fall des Wasserstoffmoleküls  $H_2^+$  [Bab35, Jaf34, Pow73] und bei den kovarianten Wellengleichungen in der Kerr-Metrik rotierender schwarzer Löcher in Erscheinung [Lea86].



komplexen Faktor invariant unter Fourier-Transformation [Gos10]

$$\int_{-1}^1 \psi_n(\xi) \exp(i\omega \xi) d\xi = i^n \sqrt{\frac{2\pi}{c}} \lambda_n(c) \cdot \psi_n(\omega), \quad (3.154)$$

was eng mit den frequenzlimitierenden Eigenschaften der PSWFs verknüpft ist. Die beiden letzten Eigenschaften (3.153) und (3.154) sind essentiell für den nun schrittweise vorgestellten Extrapolationsalgorithmus.

Über einen Skalierungsfaktor  $\epsilon$  und eine zeitliche Verschiebung  $t'$  wird das Zeitsignal  $s(t)$  eines beliebigen Zeitintervalls  $t \in [t' - \epsilon, t' + \epsilon]$  auf das Intervall  $\xi \in [-1,1]$  abgebildet und in eine Reihe von PSWFs  $\psi_n(c, \omega)$  entwickelt (Synthese)

$$s(t) = \sum_{n=0}^{\infty} s_n \psi_n\left(\frac{t-t'}{\epsilon}\right). \quad (3.155)$$

Der Bandbreitenparameter  $c = \epsilon\Omega$  der  $\psi_n(c, \omega)$  ist entsprechend der Bandbreite  $\Omega$  des NMR-Spektrums zu wählen. Die Koeffizienten  $s_n$  werden durch Berechnung des Überlappintegrals (Analyse)

$$s_n(c) = \frac{1}{\lambda_n(c)} \int_{-1}^1 s(\xi \epsilon + t') \psi_n(\xi) d\xi \quad (3.156)$$

bestimmt. Zwar konvergieren die  $s_n$  für  $n < c$  gegen 0, aber die Eigenschaft von  $\lambda_n(c)$  ebenfalls ab ca.  $n = c$  gegen 0 zu laufen, macht die Berechnung von  $s_n$  zu einer rechenaufwändigen Angelegenheit. Um die Anfälligkeit gegenüber numerischem Rauschen minimal zu halten, wurden sowohl die  $\psi_n(c, \omega)$  in 2049 Punkten für das Intervall  $\xi \in [-2,2]$  als auch die  $\lambda_n(c)$  bei einer Genauigkeit von mindestens 50 Dezimalstellen mit Mathematica [Wol14] berechnet.<sup>30</sup> Zur Berechnung des Überlappintegrals wurde ein ausgewählter Bereich auf mindestens 1025 Datenpunkte „hochgesampelt“<sup>31</sup> damit anschließend die  $s_n$  durch Romberg-Integration und Richardson-Extrapolation für  $2^n + 1$  Datenpunkte berechnet werden konnte.<sup>32</sup> Durch Einsetzen der Koeffizienten aus Gl. (3.156) in Gl. (3.155) kann die Extrapolation über das Intervall  $\xi \in [-1,1]$  hinaus erhalten werden. Tests mit analytischen Funktionen haben gezeigt, dass dieses Verfahren gute Extrapolationen um bis zu 30 %, d.h. bis  $\xi = 1,6$ , ermöglicht [Gos10, Dev13].<sup>33</sup>

Die Tatsache, dass echte Messdaten auch immer natürliches Rauschen enthalten, macht vor der eigentlichen Extrapolation noch einige zusätzliche Datenverarbeitungsschritte notwendig. Erstens ist die Abbildung von Rauschen mittels Gl. (3.155) grundsätzlich nicht möglich, weswegen die Berechnung der Summe bei einem geeigneten Wert  $N_c$  abgebrochen werden muss. Der Wert  $N_c$  kann bestimmt werden, indem die Summe [Mag96]

$$S(N) = \sum_{n=0}^N s_n^2 \quad (3.157)$$

betrachtet wird. Die Summe  $S(N)$  zeigt ein deutliches Plateau bevor sie durch Rauschen relativ abrupt divergiert. Praktisch kann ein geeigneter Wert  $N_c$  durch Betrachtung der Krümmung von  $S(N)$  bestimmt werden. Zweitens müssen Frequenzanteile außerhalb des darstellbaren Intervalles  $[-\Omega, \Omega]$  durch Anwendung eines

<sup>30</sup>In Mathematica lauten die entsprechenden Befehle zur Berechnung  $\psi_n(c, \xi) = \sqrt{\lambda_n(c) / \int_{-1}^1 \psi_n(c, \xi)^2 d\xi} \cdot \text{SpheroidalPS}[n, 0, c, \xi]$  und  $\lambda_n(c) = \frac{2c}{\pi} \cdot \text{SpheroidalS1}[n, 0, c, 1]^2$ .

<sup>31</sup>Das „Resampling“ erfolgte mit der „signal.resample“-Funktion der SciPy Bibliothek [Oli07]. Durch die verwendete Fourier-Methode bleibt die spektrale Verteilung des Zeitsignals erhalten.

<sup>32</sup>Hierfür wurden ebenfalls die SciPy Bibliothek [Oli07] bei einer erhöhten Rechengenauigkeit von 50 Dezimalstellen verwendet [Joh14].

<sup>33</sup>Für die Testfunktion  $f(t) = 1/2 \{ \cos[4\pi(t+1)/2,3] + \sin[8\pi(t+1)/2,3] \}$  liegt der absolute Fehler innerhalb dieser Grenzen bei weniger als ca. 1 %.



Tiefpassfilters mit einer Grenzfrequenz  $\Omega_{\text{Filter}} \lesssim \Omega$  unterdrückt werden. Dies wurde digital durch einen Filter mit endlicher Impulsantwort (FIR filter, engl. „finite impulse response filter“) implementiert.<sup>34</sup> Der Filter berechnet die Faltung des Zeitsignals mit einem Kaiser-Bessel-Fenster, dessen Parameter durch die Wahl von  $\Omega_{\text{Filter}}$ , der Übergangsbreite zwischen Durchlass- und Sperrbereich, sowie der Dämpfung im Sperrbereich festgelegt werden [Opp09, S. 475-476].

Die Erfahrung mit signifikant rauschbehafteten Zeitsignalen hat gezeigt, dass zur Anwendung der Extrapolation mit PSWFs häufig die digitale Tiefpassfilterung mit einer relativ knapp gewählten Grenzfrequenz, d.h. nur wenig oberhalb von  $\Omega$ , einer geringen Übergangsbreite (wenige kHz) sowie eine Sperrdämpfung ca. 60 dB erforderlich sind. In einem solchen Fall wird aber das resultierende Faltungsfenster des Filters sehr breit und die erhaltenen, kurz nach der Totzeit gelegenen Datenpunkte sind nicht mehr unabhängig von dem davorliegenden Datenbereich. Daher wurden vor Anwendung des Filters die (korrekt gephasen)<sup>35</sup> Zeitsignale  $F_2^{\cos}(t_2)$  spiegelsymmetrisch und  $F_2^{\sin}(t_2)$  punktsymmetrisch zum Ursprung erweitert. Für die Imaginärteile gilt die jeweils umgekehrte Symmetrie. Die durch Totzeit bedingte Lücke wird durch eine kubische Spline-Interpolation geschlossen, welche die bekannten Datenpunkte mit deren inversen Standardabweichungen gewichtet.<sup>36</sup>

Um experimentelle Daten anwenderfreundlich zu prozessieren, wurde der bis hierher beschriebene Algorithmus in einem Python-Modul *PSWFextrapolator* implementiert. Mit diesem können alle nun noch einmal in Reihenfolge ihrer Anwendung zusammengefassten Schritte durchgeführt werden.

- (a) Bei Initialisierung werden dem Modul u.a. die Länge der Totzeit (Zeitpunkt ab dem Messdaten verwendet werden), die 180°-Pulslänge und der zeitliche Versatz des Signals zum letzten Puls (Triggerzeit) übergeben. Die prolaten Kugelwellenfunktionen  $\psi_n(\xi)$  sowie die Eigenwerte  $\lambda_n(c)$  werden aus den Vorberechnungen eingelesen.
- (b) Auf der Grundlage der Symmetrie, der Trigger-Zeit sowie der Pulslänge wird das Zeitsignal punkt- bzw. spiegelsymmetrisch zum Ursprung erweitert. Die um den Ursprung vorhandene Lücke wird durch eine Spline-Interpolation geschlossen.
- (c) Das Zeitsignal wird auf eine höhere Abtastrate „hochgesampelt“.
- (d) Durch einen Tiefpassfilter werden die Signalfrequenzen auf das Intervall  $[-\Omega_{\text{Filter}}, \Omega_{\text{Filter}}]$  begrenzt.
- (e) Mittels Romberg-Integration werden anhand des Parameters  $c$  und der festgelegten Anzahl an Datenpunkten für das Intervall  $[t' - \epsilon, t' + \epsilon]$  die Koeffizienten  $s_n$  berechnet, siehe Gl. (3.156).
- (f) Mit Gl. (3.155) wird das Zeitsignal letztlich extrapoliert. Die Summe ist entsprechend des Kriteriums (3.157) abzubrechen.

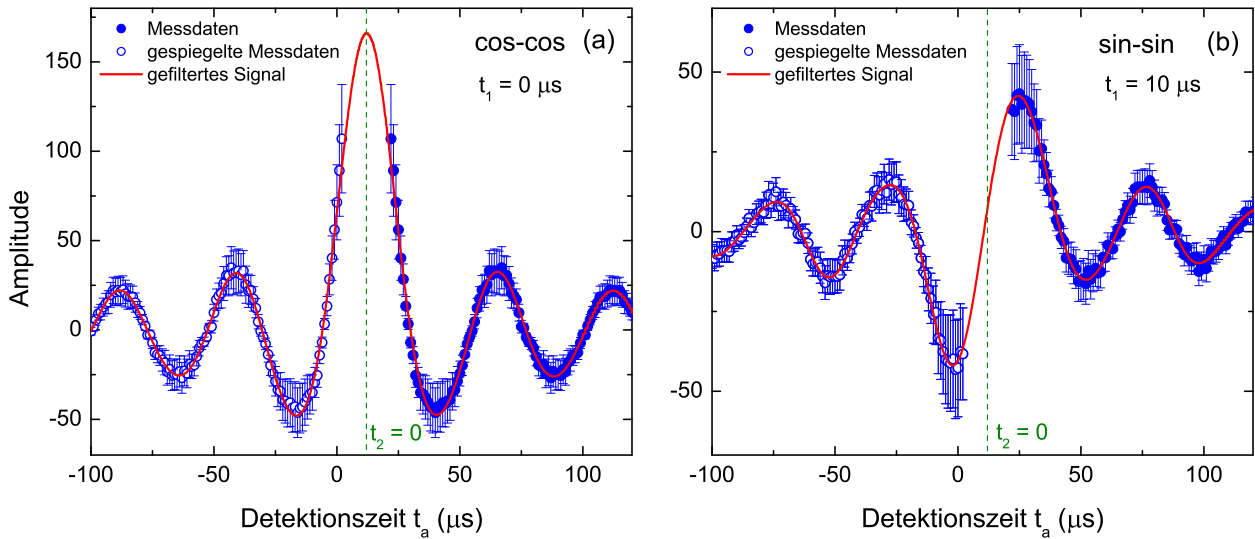
### 3.5.5.2. Zweidimensionale <sup>2</sup>H-Austauschspektren von Dimethylsulfon

Um das gesamte Extrapolationsverfahren zu testen, wurde ein zweidimensionales <sup>2</sup>H-Austauschspektrum von volldeutertem Dimethylsulfon, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, bei 325 K und einer Mischzeit von  $t_m = 2$  ms aufgenommen. Es ist bekannt, dass bei dieser Temperatur die Methylgruppen sehr schnell um ihre lokalen

<sup>34</sup>Es wurde die „firwin“-Funktion der SciPy Bibliothek verwendet [Oli07].

<sup>35</sup>Die Detektorphase  $\Phi$  kann z.B. direkt aus dem Zeitsignal durch  $\Phi = \arctan \left[ \text{Im} \left( F_2^{\cos} + F_2^{\sin} \right) / \text{Re} \left( F_2^{\cos} + F_2^{\sin} \right) \right]$  zum Zeitpunkt  $t_a = t_p$  bestimmt werden, wobei es sich empfiehlt den Verlauf über verschiedene  $t_p$  zu betrachten.

<sup>36</sup>Es hat sich gezeigt, dass die nachfolgende eigentliche Extrapolation in der Regel nicht zu stark von dem zuvor symmetrisch erweiterten Signal abweicht, s. die gestrichelte Linie in Abb. 3.5.19(a). Es ist klar, dass aufgrund der Anwendung eines digitalen Tiefpassfilters die Datenpunkte über die Breite der Fensterfunktion und daher auch inner- und außerhalb des Intervalls  $[t' - \epsilon, t' + \epsilon]$  nicht mehr linear unabhängig sein können. In zukünftigen Experimenten ist daher zu prüfen, ob nicht bereits das symmetrisch erweiterte und interpolierte Signal als Extrapolation genügt und die Punkte (c)-(f) der aufgeführten Liste inklusive eines großen Teils des Rechenaufwandes entfallen könnten.



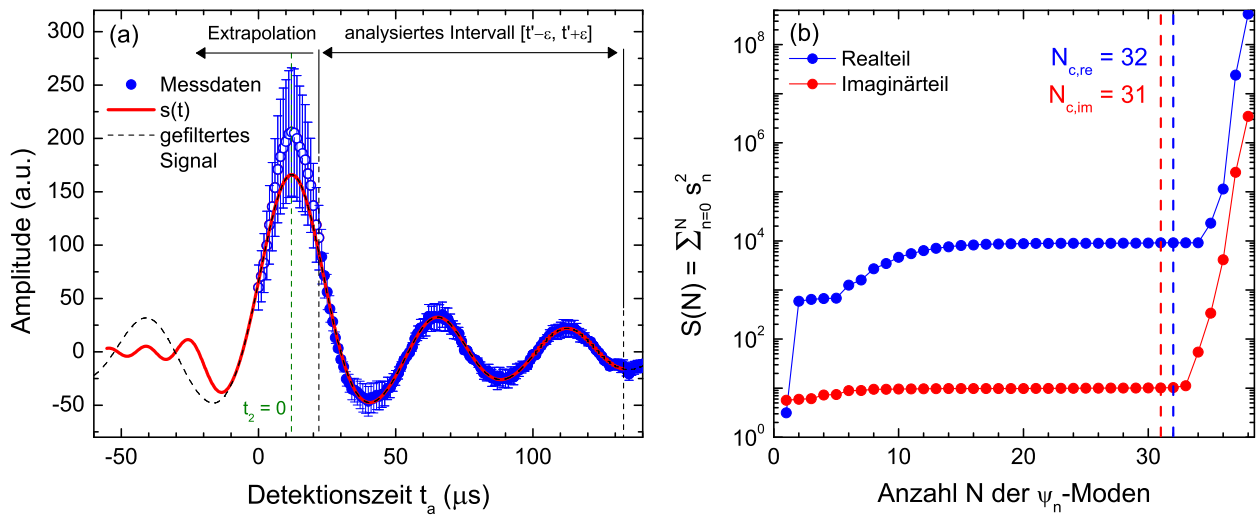
**Abb. 3.5.18.** An volldeutertem Dimethylsulfon aufgenommene Zeitsignale (gefüllte Symbole) (a)  $\cos\text{-}\cos$  für  $t_1 = 0 \mu\text{s}$  und (b)  $\sin\text{-}\sin$  für  $t_1 = 10 \mu\text{s}$  ohne die jeweils verworfenen ersten  $10 \mu\text{s}$ . Das  $\cos\text{-}\cos$  Zeitsignal und das  $\sin\text{-}\sin$  Signal wurden spiegelsymmetrisch bzw. punktsymmetrisch zum Ursprung bei  $t_2 = t_a - 12 \mu\text{s} = 0 \mu\text{s}$  erweitert (offene Punkte). Die rote Linie markiert jeweils das mit einem digitalen Tiefpass ( $\Omega_{\text{Filter}} = 2\pi \cdot 43 \text{ kHz}$ ) daraus erhaltene gefilterte Signal, welches anschließend für die Extrapolation verwendet wurde.

$C_3$ -Achsen rotieren, während das gesamte Molekül zusätzlich einen Zweiplatzsprung um seine  $C_{2V}$ -Achse auf der Zeitskala von Millisekunden vollführt [Sch88, Fav98]. Durch die Verwendung einer Fünfpulsfolge können sowohl Zeitsignale ohne Totzeitverluste als auch das Signal für  $t_1 = 0 \mu\text{s}$  vollständig gemessen werden [Sch95]. Zum tatsächlich aufgenommenen Zeitsignal  $s(t_a)$  liegt die gewünschte  $t_2$ -Dimension verschoben bei  $t_2 = t_a - 12 \mu\text{s}$ . Insgesamt wurden so zunächst  $401 \cdot 8192$  komplexe Datenpunkte in Schrittweiten von  $10$  und  $1 \mu\text{s}$  in der  $t_1$ - bzw. in der  $t_2$ -Dimension aufgenommen.

Für den Vergleich von tatsächlichen Daten und Extrapolation wurden die ersten  $10 \mu\text{s}$  der einzelnen Zeitsignale verworfen und danach wieder rückextrapoliert. Abbildung 3.5.18 zeigt in (a) das  $F_2^{\cos}(t_1 = 0 \mu\text{s}, t_m, t_2)$ - und in (b) das  $F_2^{\sin}(t_1 = 10 \mu\text{s}, t_m, t_2)$ -Zeitsignal bei denen jeweils  $10 \mu\text{s}$  zum Ursprung bei  $t_2 = 0$  fehlen. Vor der Anwendung des Tiefpassfilters wurden die Zeitsignale zunächst entsprechend ihrer Symmetrie über den Ursprung hinaus erweitert. Die nicht gezeigten, fehlenden Datenpunkte in der Mitte werden durch einen kubischen Spline ergänzt. Die roten Linien in den Abbildungen zeigen das nach Anwendung des digitalen Tiefpassfilters mit einer Grenzfrequenz von  $\Omega_{\text{Filter}} = 43 \text{ kHz}$  und einem Übergangsbereich von  $\Delta\Omega_{\text{Filter}} = 2 \text{ kHz}$  erhaltene gefilterte Signal. Dieses Signal wurde anschließend mit dem eigentlichen Extrapolationsverfahren analysiert.

Für die Extrapolation mit einer Bandbreite von  $\Omega = 2\pi \cdot 86,4 \text{ kHz}$  wurde der Bandbreitenparameter auf  $c = 30$  gesetzt. Daraus folgt, dass die Länge des mittels Gl. (3.156) analysierten Intervalls  $2\epsilon = 2c/\Omega \approx 111 \mu\text{s}$  von  $t_2 = 22$  bis  $133 \mu\text{s}$  beträgt. Beispielhaft ist in Abb. 3.5.19(a) das mittels Gl. (3.155) extrapolierte Signal  $F_2^{\cos}(t_1 = 0 \mu\text{s}, t_m, t_2)$  dargestellt. Die Erweiterung des Intervalls  $[t' - \epsilon, t' + \epsilon]$  durch Extrapolation bis zu  $t_2 = 0$  beträgt ca. 9%. Das Kriterium für den Abbruch der Summe (3.155) bei  $N_c$  wurde mittels der Summe der Koeffizientenquadrate  $S(N)$ , siehe Gl. (3.157), bestimmt. Die Funktion  $S(N)$  ist in Abb. 3.5.19(b) für den Real- und den Imaginärteil des Signals gezeigt. Im Anschluss an ein Plateau ist deutlich die Divergenz von  $S(N)$  zu beobachten. Entsprechend wurde die Entwicklung (3.155) in prolate Kugelwellenfunktionen vor den jeweiligen Enden der Plateaus bei  $N_{c,\text{re}} = 32$  und  $N_{c,\text{im}} = 31$  abgebrochen. Die zu Beginn verworfenen Messdaten sind in Abb. 3.5.19(a) als offene Symbole eingezeichnet. Mit diesen Daten zeigt die Extrapolation eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Fehler. Für das vollständige 2D-Spektrum wurde in analoger Weise mit allen Zeitsignalen verfahren.

Für das zweidimensionale Austauschspektrum wurden die originalen, nicht extrapolierten Daten mit einer



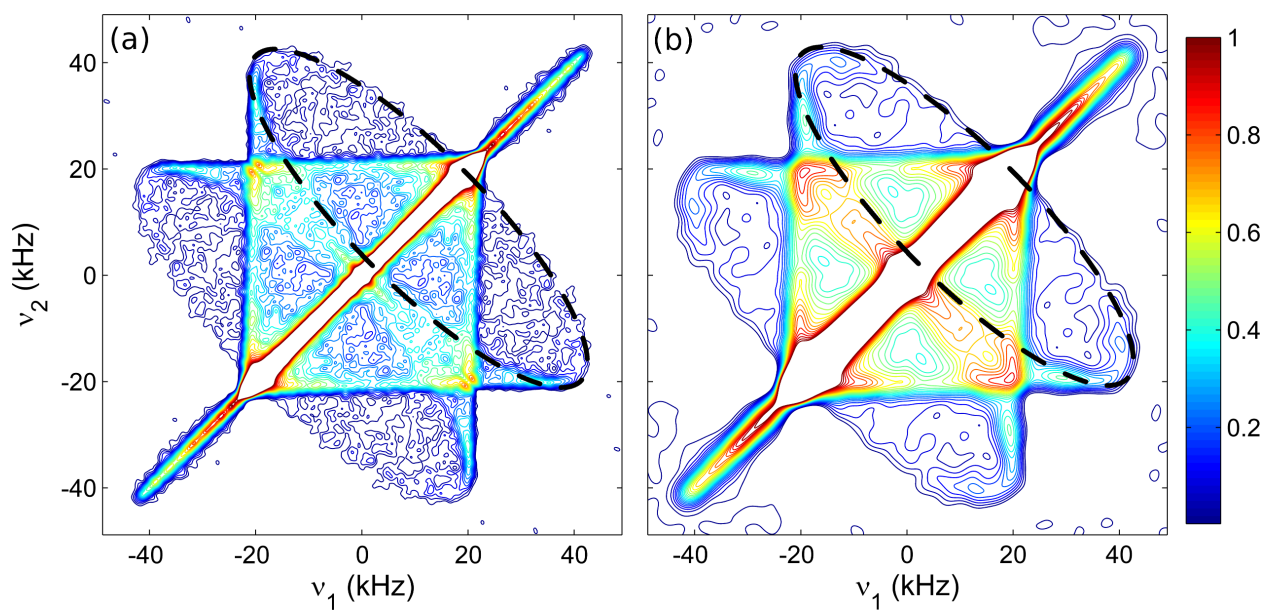
**Abb. 3.5.19.** (a) Vergleich von mit einer Fünfpulsfolge gemessenen  $F_2^{\text{COS}}(t_1 = 0 \mu\text{s}, t_m, t_2)$ -Zeitsignal mit dem nach Verwerfen der ersten  $10 \mu\text{s}$  rückextrapoliertem Signal. Die verworfenen Daten sind durch offene Symbole dargestellt. Für die Extrapolation um 9% wurde ein Intervall von  $111 \mu\text{s}$  analysiert. (b) Summe der Koeffizientenquadrate  $S(N)$  aus der Analyse. Die Synthese der Daten mit Gl. (3.155) sollte bei  $N_c$  abgebrochen werden, bevor  $S(N)$  aufgrund zunehmenden Rauschens divergiert.

Gauß-Funktion einer spektralen Breite von  $2\pi \cdot 500 \text{ Hz}$  in beide Dimensionen multipliziert und dann auf min. 1024 Punkte mit Nullen aufgefüllt. Anschließend wurde durch zweidimensionale Fourier-Transformation und der Addition entsprechend Gl. (3.149) das zweidimensionale Austauschspektrum berechnet. Dieses wurde anschließend noch symmetrisiert.

Das Spektrum zeigt ein Ellipsenmuster, welches in Abb. 3.5.20(a) durch die gestrichelte Linie hervorgehoben wird. Aus dem Verhältnis der Längen der beiden Ellipsenachsen  $a$  und  $b$  lässt sich über

$$\tan(\beta) = \frac{b}{a} \quad (3.158)$$

der Reorientierungswinkel  $\beta = 106^\circ$  zwischen den beiden  $C_3$ -Achsen bestimmen [Sch88, Hag90]. Mit dem rückextrapolierten Datensatz wurde analog verfahren. Zur teilweisen Kompensation der niedrigeren Qualität im Vergleich zum Originaldatensatz betrug die spektrale Breite der multiplizierten Gauß-Funktion hier  $2\pi \cdot 1400 \text{ Hz}$ . Das letztlich erhaltene Austauschspektrum ist in Abb. 3.5.20(b) dargestellt. Auch hier ist das Ellipsenmuster nach wie vor gut zu erkennen, was die Umsetzbarkeit des vorgestellten Algorithmus demonstriert.



**Abb. 3.5.20.** (a) Zweidimensionales  $^2\text{H}$ -Austauschspektrum von Dimethylsulfoxon aufgenommen bei 325 K und einer Mischzeit von  $t_m = 2\ \text{ms}$  unter Verwendung einer Fünfpulsfolge. (b) Aus dem gleichen Datensatz berechnetes Spektrum, bei dem zunächst  $10\ \mu\text{s}$  in der  $t_2$ -Dimensions verworfen und anschließend wie in diesem Abschnitt beschrieben rückextrapoliert wurden. Das durch die gestrichelte Linie hervorgehobene Ellipsenmuster ist in beiden Spektren klar sichtbar.

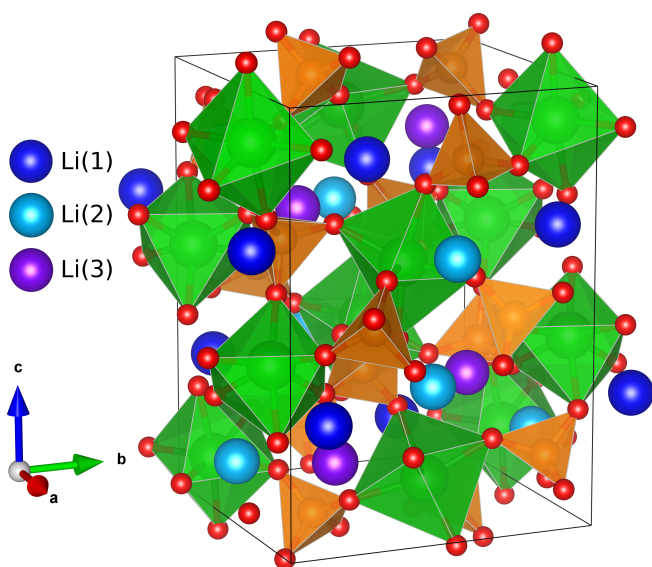
---

## 4. Experimentelle Ergebnisse

4.1. Der schnelle Ionenleiter Lithiumindiumphosphat $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ . . . . .	66
4.1.1. Struktur und Eigenschaften . . . . .	66
4.1.2. Experimenteller Aufbau und Parameteroptimierung . . . . .	67
4.1.3. Spin-Echos und transversale Relaxation . . . . .	68
4.1.4. Stimulierte-Echo-Spektroskopie . . . . .	69
4.1.5. Auswertung und Diskussion . . . . .	72
4.1.6. Zusammenfassung . . . . .	79
4.2. Lithiumtriborat $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . . . . .	81
4.2.1. Struktur und Eigenschaften von Lithiumtriborat . . . . .	81
4.2.2. Experimentelle Details . . . . .	84
4.2.3. Spin-Echo-Spektren . . . . .	85
4.2.4. Relaxationszeitmessungen . . . . .	88
4.2.5. Selektiv invertierte Spin-Alignment-Spektren von einkristallinem $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . . . . .	90
4.2.6. Zweidimensionale Austauschpektren und stimulierte Echos von $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . . . . .	92
4.2.7. Anfangs- und Endzustandskorrelationen . . . . .	97
4.2.8. Diskussion . . . . .	100
4.2.9. Zusammenfassung . . . . .	103
4.3. Der Misch-Matrix-Effekt in Natriumborosilikat- und Natriumborophosphat-Gläsern	105
4.3.1. Experimentelle Details . . . . .	105
4.3.2. Strukturmodelle für Natriumborosilikat- und Natriumborophosphat-Gläser	106
4.3.3. Die Natriumborosilikat-Gläser $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3+(1-\text{x})2\text{SiO}_2]$ . . . . .	107
4.3.4. Die Natriumborophosphat-Gläser $0,35\text{Na}_2\text{O}+0,65[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3+(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ . . . . .	121
4.3.5. Diskussion des positiven und negativen Misch-Matrix-Effektes . . . . .	126
4.3.6. Zusammenfassung . . . . .	127
4.4. Ultralangsame Reorientierungsdynamik in kristallinem Dimethylsulfon . . . . .	128
4.4.1. Struktur und Eigenschaften . . . . .	128
4.4.2. Experimentelle Details . . . . .	129
4.4.3. $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum und Spin-Relaxation . . . . .	131
4.4.4. Stimulierte $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Echos an DMS . . . . .	134
4.4.5. Zweidimensionales $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Austauschspektrum . . . . .	136
4.4.6. Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	139

Dieses Kapitel wendet sich den experimentell erzielten Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zu. In Abschnitt 4.1 werden die in der Theorie erarbeiteten Methoden für nicht-selektiv angeregte  $I = 3/2$ -Kerne zur Aufnahme von ungestörten Spin-Echo-Spektren, cos-cos stimulierten Echos und der zweidimensionalen Austauschspektroskopie mit  $^7\text{Li}$ -NMR an Lithiumindiumphosphat erprobt. Darauf folgt mit Kap. 4.2 ein Abschnitt über Lithiumtriborat, in welchem wegen nur zwei magnetisch unterscheidbaren Lithium-Einbaulagen die Beobachtung eines Zweiplatzsprunges möglich ist. Kapitel 4.3 widmet sich zwei Serien von Natriumborosilikat- und Natriumborophosphat-Gläsern, in denen mittels  $^{23}\text{Na}$ -NMR die mit der Zusammensetzung der Glas-Matrix nicht-linear variierende Ionenmobilität studiert wurde. Im letzten Abschnitt 4.4 schließlich werden die Ergebnisse zu Dimethylsulfon präsentiert, dessen Dynamik mit  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Spektroskopie untersucht wurde.

## 4.1. Der schnelle Ionenleiter Lithiumindiumphosphat $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$



**Abb. 4.1.1.** Kristallstruktur von monoklinem  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  entsprechend der Atomkoordinaten in [TQ87]. Die kleinen roten Kugeln repräsentieren Sauerstoff und die großen Kugeln die drei kristallographisch unterscheidbare Lithium-Plätze. Die grünen  $\text{InO}_6$ -Oktaeder bilden zusammen mit  $\text{PO}_4$ -Tetraedern (orange) eine anionische, eckenverknüpfte Struktur. Die Lithium-Ionen besetzen die in Kanälen angeordneten Plätze dazwischen. Diese Grafik wurde mit Vesta erstellt [Mom11].

von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ , welche durch Alterung bei  $T > 1290\text{ K}$  erhalten werden kann [Nag92]. Die Kristallstruktur hat die Raumgruppe  $P2_1/n$  und ist in Abb. 4.1.1 dargestellt. Die Gitterkonstanten der Einheitszelle sind  $a = 8,592\text{ \AA}$ ,  $b = 8,908\text{ \AA}$  und  $c = 12,290\text{ \AA}$ .  $\text{InO}_6$ -Oktaeder und  $\text{PO}_4$ -Tetraeder bilden ein dreidimensionales Netzwerk, welches von ionischen Leitfähigkeitskanälen durchzogen wird. Entlang der Kanäle besetzen die Lithium-Atome drei kristallographische Plätze, welche lokal eine deformierte  $\text{LiO}_4$ -Tetraedersymmetrie aufweisen. Die Röntgen-Strukturdaten [TQ87] zeigen, dass benachbarte Li-Plätze generell Abstände zwischen  $2,99$  und  $3,92\text{ \AA}$  aufweisen. Die kürzesten Distanzen von  $2,99$  bis  $3,06\text{ \AA}$  suggerieren den Verlauf der Leitfähigkeitspfade. Die Distanz zwischen diesen Pfaden liegt zwischen  $2,36$  und  $3,84\text{ \AA}$ . Die monokline Phase von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  ist bekanntermaßen stabil für  $T \leq 370\text{ K}$  [Pro90]. Die in Abb. 4.1.1 dargestellte Einheitszelle enthält vier Formeleinheiten. Aufgrund der Symmetrie durch die zweizählige Schraubenachse ist davon auszugehen, dass es bis zu sechs mit der NMR unterscheidbare EFG-Tensoren gibt. Genauere Informationen über deren Stärke, Form und Orientierung sind in der Literatur leider nicht verfügbar.

Der Lithium-Ionen-transport im schnellen Ionenleiter Lithiumindiumphosphat  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  wurde bereits durch Relaxationszeitmessungen, Linienformanalyse und sin-sin stimulierten Echos weitgehend charakterisiert [Ber98, Pro90, Qi02a].  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  wurde daher für diese Arbeit als Modellsystem ausgewählt, um die Anwendbarkeit der in den Kapiteln 3.5.1, 3.5.3 und 3.5.5 vorgestellten Weiterentwicklungen oder neuen  $^7\text{Li}$ -NMR-Methoden der Spin-Echo-Spektren, der cos-cos stimulierten Echos und der zweidimensionalen Austauschspektren zu erforschen. Bei der hermetisch versiegelten, polykristallinen und phasenreinen Probe von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  handelt es sich hier um genau dieselbe, welche auch schon in früheren Studien verwendet wurde [Ber98, Qi02a].

### 4.1.1. Struktur und Eigenschaften

Bei der vorliegenden Probe handelt es sich um die monokline Hochtemperatur-Modifikation



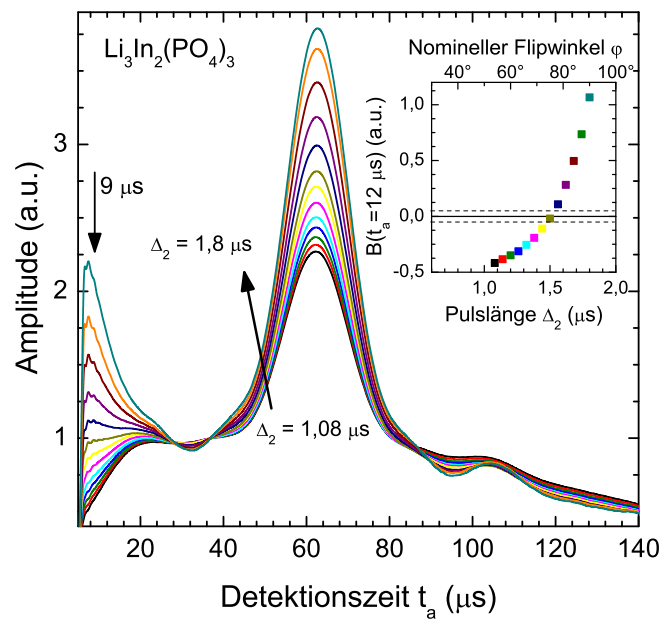
Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  ergeben unterhalb von 368 K eine Aktivierungsenergie von  $E_{A,DC} = 0,46 \text{ eV}$  [Nag92] während aus den NMR-Untersuchungen von Qi et al. für die Ionenbewegung jedoch der Wert  $E_A = 0,99 \text{ eV}$  folgt [Qi02a]. Richtungsabhängige Messungen an Einkristallen von  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ , welches isostrukturell zu  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  ist, haben darüber hinaus gezeigt, dass die Leitfähigkeit mit um einen Faktor 1,6 unterschiedlichen Aktivierungsenergien stark anisotrop ist [Byk90]. Es ist daher zu vermuten, dass auch in  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  eine starke Anisotropie der ionischen Beweglichkeit vorliegt.

#### 4.1.2. Experimenteller Aufbau und Parameteroptimierung

Alle im Folgenden gezeigten Daten wurden an einem Eigenbau-NMR-Spektrometer bei einer Larmorfrequenz von  $\omega_L = 2\pi \cdot 117 \text{ MHz}$  aufgenommen. Die Temperaturstabilität des verwendeten CryoVac Kryostaten liegt bei  $\pm 0,2 \text{ K}$ . Die Proben temperatur wurde über einen separaten Temperatursensor des Typs Pt-100 bestimmt. Die Totzeit und das damit verlorene Zeitsignal betrug typischerweise ca.  $6,5 \mu\text{s}$ . Die verwendeten je 8-stufigen Phasenzyklen für  $\text{SE}_\pm$  und für die  $\cos\text{-}\cos$  stimulierten Echos sind im Anhang A.4 angegeben. Vor jedem Experiment wurde eine Sättigungspulsfolge eingestrahlt und eine Wartezeit von mindestens  $4 \cdot T_1$  eingehalten.

Um die optimalen Pulslängen zu bestimmen, wurde in drei Schritten vorgegangen. Zunächst wurde anhand von FID-Messungen die Pulslänge  $\Delta_1$  bei maximalem Signal ausgewählt. Hieraus ergab sich eine  $90^\circ$ -Pulslänge von  $\Delta_1 = 1,8 \mu\text{s}$ . Anschließend wurden die  $X_{\varphi_{1,-}} - t_p - (Y/X)_{\varphi_{2,-}}$ -Signale des Spin-Echo-Exorcycles  $\text{SE}_+ - \text{SE}_-$  für variable Längen des Refokussierungspulses  $\Delta_2$  aufgenommen. Zusätzlich zum Signal wird dabei aber nahe der Totzeit immer auch ein Nachklingen der Spule detektiert. Daher wurden in einem dritten Schritt wiederum Ein-Puls-Experimente durchgeführt, bei denen genau die Längen und der Phasenzklus des zweiten Pulses  $\Delta_2$  angewendet wurden. Diese Signale wurden dann von den vorher aufgenommenen Spin-Echos abgezogen, um optimale, grundlinienkorrigierte Zeitsignale zu erhalten.

Die auf diese Art bei einem Pulsabstand<sup>1</sup> von  $t_p = 60 \mu\text{s}$  erhaltenen Signale  $\text{SE}_+ - \text{SE}_-$  wurden auf ihren Wert bei  $t_a = 37 \mu\text{s}$  normiert und sind in Abb. 4.1.2 dargestellt. Die gezeigte Zeitachse beginnt gerade so, dass  $t_a = 0$  sich genau in der Mitte des Refokussierungspulses  $\Delta_2$  befindet. Bedingt durch die endlichen Pulslängen liegt das Echomaximum bei  $t_a \approx 62 \mu\text{s}$ . Am linken Bildrand ist direkt nach der Totzeit deutlich das Auftreten quadrupolarer Transienten zu beobachten. Eine Abschätzung des Signalverlaufs hin zu kurzen  $t_a$  suggeriert, dass ohne diese Transienten die Signalamplitude bei  $t_a = 9 \mu\text{s}$  in den Einheiten von Abb. 4.1.2 ungefähr



**Abb. 4.1.2.** Mit dem Spin-Echo Exorcycle  $\text{SE}_+ - \text{SE}_-$  aufgenommene Zeitsignale für einen Pulsabstand von  $t_p = 60 \mu\text{s}$ , einer Temperatur von 313 K und unterschiedlichen Längen des Refokussierungspulses von  $\Delta_2 = 1,08$  bis  $1,8 \mu\text{s}$ . Die Signale wurden wie im Text beschrieben bezüglich der Grundlinie korrigiert und auf den Wert bei  $t_a = 37 \mu\text{s}$  normiert. Der Einschub zeigt die Differenz  $B$  des bei  $t_a = 9 \mu\text{s}$  abgelesenen Signals zum ohne Transienten angenommenen Signal. Die gepunkteten Linien begrenzen ein Fehlerintervall von  $\pm 5\%$ .

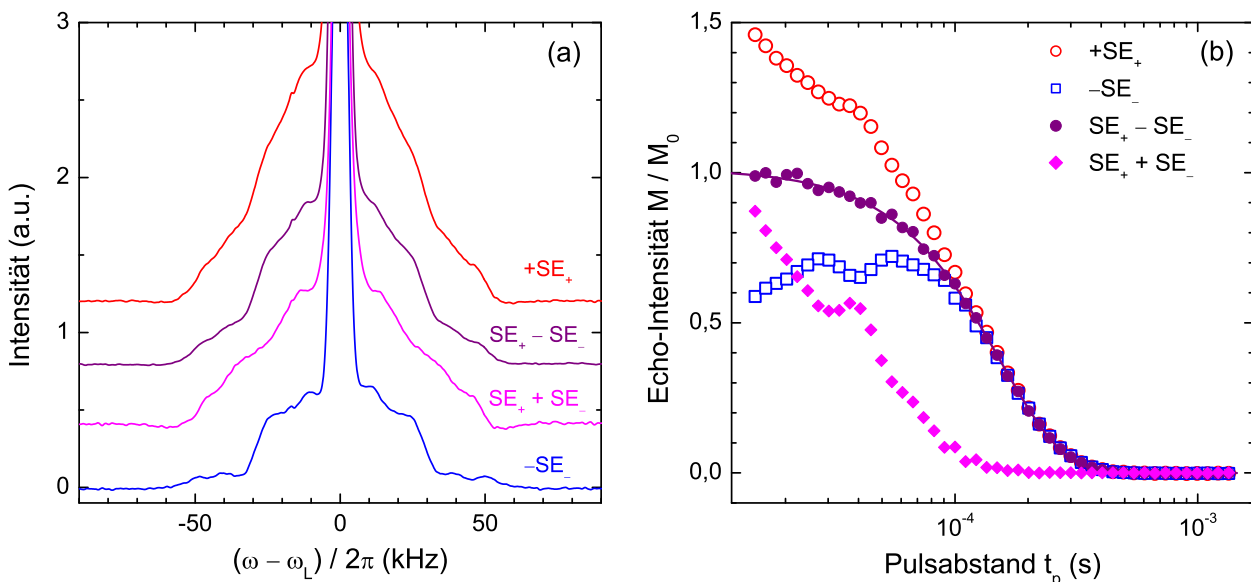
<sup>1</sup>Der Pulsabstand sei an dieser Stelle mit  $t_p$  benannt. Unterschiede zu um die halben Pulslängen korrigierten Evolutionszeiten sind nach Bedarf kenntlich gemacht.

1,04 betragen müsste. Der Einschub zeigt die Amplitudendifferenz  $B$  zum gemessenen Signal, welche bei  $\Delta_2 \approx 1,5 \mu\text{s}$  die Nulllinie kreuzt. Bezogen auf einen Flipwinkel von  $90^\circ$  für die Länge des ersten Pulses  $\Delta_1$  entspricht diese Pulslänge  $\Delta_2$  einem nominellen Pulswinkel von  $\sim 76^\circ$ . Dieser Winkel ist deutlich größer als der in Kap. 3.5.1.1 für ein vollständig homogenes RF-Feld hergeleitete Wert von  $\varphi_{\text{opt}} \approx 70,5$ . Die signifikante Abweichung könnte dadurch verursacht werden, dass die mehrfache Abhängigkeit von den Pulswinkeln in Gln. (3.65) und (3.67) den Einfluss möglicher Feldinhomogenitäten im Vergleich zum einfachen FID-Experiment verstärkt.

In einem analogen Vorgehen wurde auch für das Zeeman-Experiment ( $X_{\varphi_{1,-}} - t_p - X_{\varphi_{2,-}} - t_m - X_{\varphi_{3,-}}$ ) die Pulslänge optimiert [Sto15]. Bei diesen Messungen wurde die  $90^\circ$ -Pulslänge zuvor durch FID-Experimente zu  $\Delta_1 = 2,6 \mu\text{s}$  bestimmt. Anschließend ergab sich für den dritten Puls des Zeeman-Experiments eine Pulslänge von  $\Delta_3 \approx 1,4 \mu\text{s}$ , was einem nominellen Flipwinkel von  $\sim 49^\circ$  entspricht. Auch dieser Wert weicht nach oben vom aus der Theorie erwarteten Pulswinkel  $\varphi_{\text{opt}} \approx 41,8^\circ$  ab.

### 4.1.3. Spin-Echos und transversale Relaxation

Um ein verzerrungsfreies  $I = 3/2$  NMR-Echospektrum zu erhalten, müssen wie in Abschnitt 3.5.1.1 gezeigt die Spin-Echos  $\text{SE}_+$  und  $\text{SE}_-$  für einen Pulswinkel von  $\varphi_{\text{opt}} \approx 70,5$  geeignet kombiniert werden. Abbildung 4.1.3(a) zeigt die ab dem Echomaximum fouriertransformierten  $^7\text{Li}$ -Spektren aus den bei 313 K mit  $\Delta_2 = 1,5 \mu\text{s}$  aufgenommenen Zeitsignalen. Alle Signale wurden gleichermaßen vorher mit einer Gauß-Funktion der spektralen Breite  $\sigma_{\text{D,apo}} = 2\pi \cdot 0,5 \text{ kHz}$  multipliziert und auf 10000 Punkte aufgefüllt. Sowohl bei  $\text{SE}_+$  als auch bei  $\text{SE}_-$  liegt im theoretischen Zeitsignal nach den Gln. (3.65) und (3.67) immer auch ein konstanter Beitrag vor. Dieser zerfällt im Experiment stets relativ langsam, da er nur durch dipolare Wechselwirkungen, nicht aber durch quadrupolare verbreitert wird. Er erscheint im Spektrum als Zentrallinie bei  $\omega = \omega_L$  mit einer typischen Gaußschen Standardabweichung von  $\sigma_{\text{D}} \approx 2\pi \cdot 2,5 \text{ kHz}$ . Bei den in Abb. 4.1.3(a) gezeigten Spektren reicht die Intensität der Zentrallinie auf der gezeigten Skala für  $\text{SE}_+$  und  $\text{SE}_-$  bis ca. 5 bzw. 11.



**Abb. 4.1.3.** (a)  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  bei 313 K und einem Refokussierungspulswinkel von  $\varphi_{\text{opt}} = 70,5^\circ$ , welche aus den Zeitsignalen von  $\text{SE}_+$  und  $\text{SE}_-$  sowie der Summe und Differenz aus diesen für einen Pulsabstand von  $t_p = 15 \mu\text{s}$  fouriertransformiert wurden. (b) Normierte Spin-Echo Intensitäten. Die Exorcycle-Kombination  $\text{SE}_+ - \text{SE}_-$  zerfällt frei von quadrupolaren Modulationen und eine Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2 = 308 \pm 2 \mu\text{s}$  kann zuverlässig durch eine Kohlrausch-Anpassung, siehe Gl. (3.96), bestimmt werden.

Die vergrößert dargestellten Satellitenspektren für  $\text{SE}_+$  und  $\text{SE}_-$  unterscheiden sich zwar signifikant, es

ist jedoch nicht direkt erkennbar inwiefern hier Verzerrungen durch Transienten auftreten. Klar ist, dass für steigende Evolutionszeiten  $t_p$  eventuelle Transientenverzerrungen abnehmen müssen, weil das Echo erst deutlich später erscheint, die Transientenbeiträge aber zu Beginn des Zeitsignals bereits zerfallen sind, siehe z.B. Abb. 4.1.2. Da die Transienten in den Gln. (3.65) und (3.67) auch einen in der Detektionszeit  $t_a$  konstanten Beitrag enthalten, kann die Evolution der Transienten auch in einer indirekten Modulation der Zentrallinienintensität beobachtet werden. In Abb. 4.1.3(b) ist daher die Amplitude des Spin-Echos gegen den Pulsabstand aufgetragen. Bei  $\text{SE}_+$  wie auch bei  $\text{SE}_-$  ist deutlich ein zusätzlicher Beitrag bei kleinen  $t_p$  zu beobachten. Für  $t_p \geq 110 \mu\text{s}$  nähern sich die Verläufe beider Signale zusehens einander an und münden in einen gemeinsamen Zerfall. Wie die Abbildung weiterhin zeigt, kann durch Verwendung des Exorcycles  $\text{SE}_+ - \text{SE}_-$  der zusätzliche Beitrag auch für kleine Evolutionszeiten sehr effektiv eliminiert werden. Die verbleibende Magnetisierung wird sehr gut durch eine gestreckte Exponentialfunktion beschrieben. Eine Anpassung von Gl. (3.96) ergibt  $T_2 = 308 \pm 2 \mu\text{s}$  und  $\beta_{T_2} = 1,66 \pm 0,02$ . Durch den umgekehrten Exorcycle  $\text{SE}_+ + \text{SE}_-$  kann die unmodulierte Zentrallinie und damit der Verlauf der Quadrupoltransienten noch einmal explizit beobachtet und bestätigt werden, dass ihr Einfluss ab  $t_p \geq 110 \mu\text{s}$  sehr gering sein sollte. Ab diesem Zeitpunkt sollten dann das  $\text{SE}_+$ - und das  $\text{SE}_+ - \text{SE}_-$ -Spektrum identisch sein, während bei deutlich kleineren Evolutionszeiten nur das Differenzspektrum ein getreues Abbild der NMR-Frequenzen liefert, siehe Abb. 4.1.3(a).

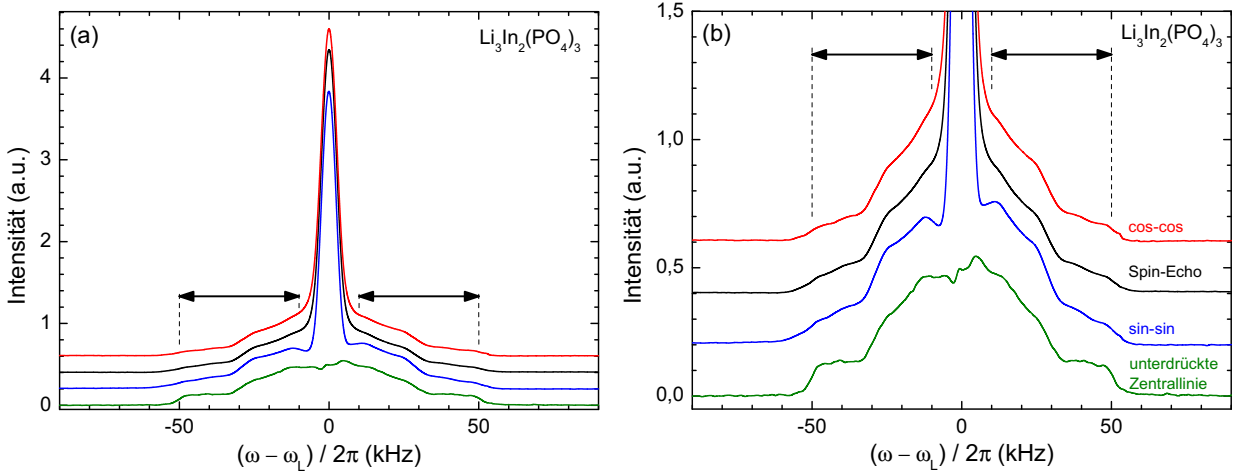
#### 4.1.4. Stimulierte-Echo-Spektroskopie

##### 4.1.4.1. NMR-Spektren

In Abb. 4.1.4 sind NMR-Spektren dargestellt, welche mit der cos-cos-Pulssequenz ( $X_{-,90^\circ} - t_p - X_{-,45^\circ} - t_m - X_{-,41,8^\circ} - t_a$ ), einem Spin-Echo  $\text{SE}_+$  ( $X_{-,90^\circ} - t_p - Y_{+,54^\circ} - t_a$ ) bzw. mit der sin-sin-Pulssequenz ( $X_{-,90^\circ} - t_p - Y_{-,45^\circ} - t_m - X_{-,45^\circ} - t_a$ ) aufgenommen wurden. Die Fouriertransformation wurde jeweils ab dem Echomaximum ausgeführt. Den oberen drei Spektren ist gemein, dass sie alle eine deutliche Zentrallinie aufweisen, welche für das cos-cos- und für das Spin-Echo-Spektrum aus den bei optimalen Flipwinkeln  $\varphi_3 = 41,8^\circ$  und  $\varphi = 54,7^\circ$  erhaltenen konstanten Beiträgen ( $2\sqrt{2}/15$ ) bzw.  $(-1/5)$  in den Gln. (3.123) und (3.65) entsteht. Für diese beiden Spektren sollten die angewendeten Flipwinkel genau das FID-Spektrum reproduzieren, was bezüglich des Satelliten-zu-Zentrallinien-Verhältnisses von 3 : 2 ungefähr erfüllt ist, siehe Abb. 4.1.4(a). Die Vergrößerung in Abb. 4.1.4(b) zeigt darüber hinaus, dass auch die Formen der Satellitenspektren wie erwartet nahezu identisch sind. Im Spin-Alignment-Spektrum erscheint eine Zentrallinie erst mit ansteigenden Evolutionszeiten, welche den Aufbau von dipolaren Korrelationen ermöglichen. Für eine nur teilweise aufgebaute Korrelationen erscheint das Maximum des Dipolechos zeitlich verzögert zum Maximum des Quadrupolechos, was zu ausgeprägten Phasenfehlern im Spektrum führt [Böh08]. Diese verschwinden jedoch für ausreichend groß gewählte Evolutionszeiten  $t_p \sigma_D \geq 3$ .

Um ausschließlich den Zerfall der quadrupolar phasenmarkierten Magnetisierung zu verfolgen, wurde die Zentrallinie aus der Signalamplitude des stimulierten Echos ausgenommen, indem nach Fourier-Transformation nur über die in Abb. 4.1.4 durch die Pfeile und die gestrichelte Linien markierten Frequenzbereiche  $\pm 2\pi \cdot (30 \pm 20) \text{ kHz}$  integriert wurde.

Wie in Kap. 3.5.3.2 gezeigt wurde, sollte die Anwendung der Pulssequenz  $X_{-,90^\circ} - t_p - X_{-,90^\circ} - t_m - X_{-,41,8^\circ} - t_a$  dazu geeignet sein, den Beitrag der Zentrallinie zu unterdrücken. Dabei ist eine ausreichend große Evolutionszeit zu verwenden, sodass die in der Detektionszeit konstanten Anteile der Quadrupoltransienten bereits zerfallen sind und die oszillierenden Anteile keine Verzerrungen des Spektrums mehr verursachen. Das unterste Spektrum in Abb. 4.1.4(b) zeigt, dass diese Bedingungen bei  $t_p = 100 \mu\text{s}$  zu einem hohen Grad erfüllt sind. Die erfolgreiche Unterdrückung der Zentrallinienintensität scheint zusätzlich auch zu einer erhöhten spektralen Auflösung zu führen, was sich z.B. in den deutlich schärferen Kanten bei ca.



**Abb. 4.1.4.** (a) Mit verschiedenen Pulssequenzen aufgenommene  ${}^7\text{Li}$  NMR-Spektren von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ . Die Spektren wurden jeweils erhalten durch Fouriertransformation ab  $t_a = t_p$  von einem Spin-Echo  $\text{SE}_+$ , einem (sin-sin) Spin-Alignment-Echo, einem (cos-cos) Zeeman-Echo sowie einem Zeeman-Echo mit stark unterdrückter Zentrallinie. Die oberen drei Spektren wurden bei  $t_p = 50 \mu\text{s}$  und  $t_m = 15 \mu\text{s}$  bei 310 K aufgenommen. Die Pfeile und die gestrichelten Linien markieren die Bereiche, die für die Analyse der stimulierten Echo-Zerfälle ausgewählt wurden. In (b) sind die gleichen Spektren in Vergrößerung auf die Satellitenanteile dargestellt. Das unterste Spektrum bei 313 K zeigt, dass die Zentrallinie zu einem großen Anteil unterdrückt werden kann. Darüber hinaus hat dieses Spektrum im Vergleich zu den oberen drei Spektren markantere Kanten nahe bei  $\pm 2\pi \cdot 50 \text{ kHz}$ , was auf eine erhöhte spektrale Auflösung hindeutet.

$\pm 2\pi \cdot 50 \text{ kHz}$  äußert.

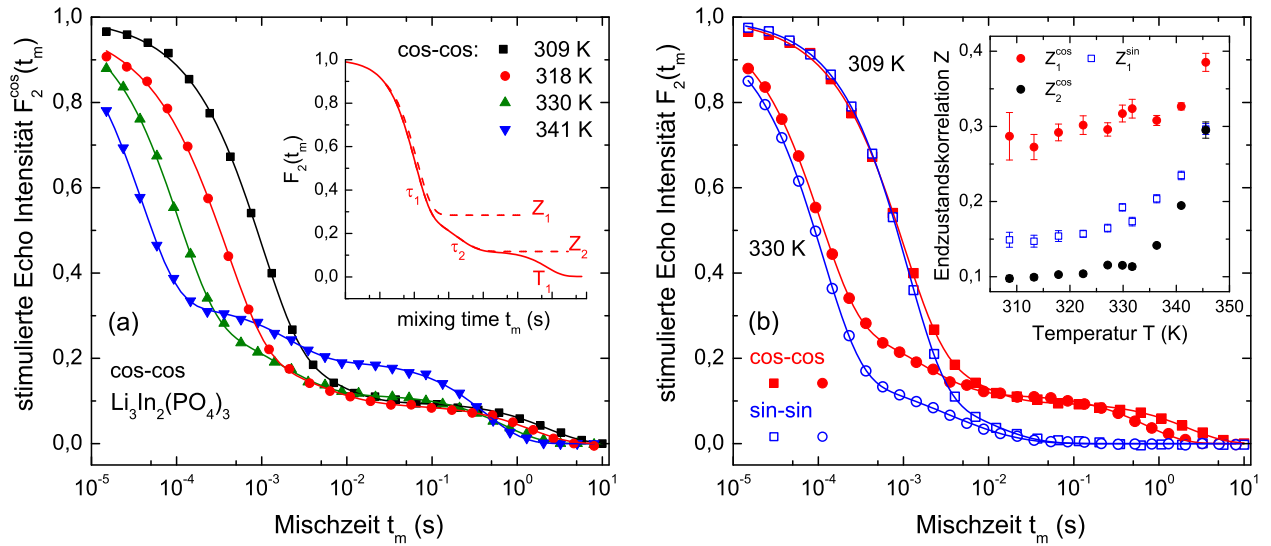
#### 4.1.4.2. Stimulierte-Echo-Zerfälle

Cos-cos-Korrelationsfunktionen, welche auf Grundlage der in Abb. 4.1.4 gezeigten spektralen Bereiche erhalten wurden, sind in Abb. 4.1.5(a) für Temperaturen von 309 bis 341 K dargestellt. Der Zerfall von  $F_2^{\text{cos}}(t_m)$  verläuft in drei Stufen. Wie der Einschub veranschaulicht, zerfällt ein Anteil auf der schnellen Zeitskala  $\tau_1$  bis zu einem Plateauwert von  $Z_1$ . Ein zweiter Zerfall findet anschließend auf der Zeitskala  $\tau_2$  bis zu einem weiteren Plateau  $Z_2$  statt. Letztlich wird die Gesamtamplitude durch Spin-Gitter-Relaxation gedämpft. Die Gesamtverläufe können sehr gut durch numerische Anpassung dreistufiger Kohlrausch-Zerfälle

$$F_2 = \left\{ \left[ (1 - Z_1) \exp\left(-\left(t_m/\tau_1\right)^{\beta_1}\right) + (Z_1 - Z_2) \right] \exp\left(-\left(t_m/\tau_2\right)^{\beta_2}\right) + Z_2 \right\} \exp\left(-t_m/T_{1,ZO}\right), \quad (4.1)$$

mit den Streckungsparametern  $\beta_1$  und  $\beta_2$  beschrieben werden. Der erste Zerfall spiegelt die schnellen Hüpfprozesse der  $\text{Li}^+$ -Ionen zwischen benachbarten Plätzen des Kristallgitters wieder. Die unterschiedlichen EFG-Tensoren dieser Plätze führen zu einer dominierenden Modulation der Quadrupolfrequenzen  $\omega_Q$  der Kerne. Im Laufe der Zeit besucht jedes Ion für  $t_m \gg \tau_1$  in zufälliger Weise alle  $N$  an ihrer NMR-Frequenz unterscheidbaren Plätze, sodass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Kern gerade dieselbe Frequenz vor und nach der Mischzeit aufweist für  $t_p \rightarrow \infty$  gerade  $1/N$  beträgt. Die Endzustandskorrelation  $Z_1$  gibt also die inverse Zahl der Li-Plätze mit unterscheidbaren EFG an. Für langreichweitige Diffusion wird jedoch auch die Endzustandskorrelation  $Z_1$  weiter reduziert, denn durch Gitterfehler oder durch dipolare Wechselwirkungen sind die Umgebungen der sechs möglichen Plätze in  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  von Einheitszelle zu Einheitszelle möglicherweise aufgrund von Kristallverzerrungen doch nicht vollständig translationssymmetrisch. Die Endzustandskorrelation dieses zweiten langsameren Prozesses ist mit  $Z_2$  benannt.

Zum Vergleich sind in 4.1.5(b) Sinus- und Kosinus-modulierte Korrelationsfunktionen bei gleichen experimentellen Parametern für die Temperaturen 309 und 330 K dargestellt. Der schnelle Zerfall mit  $\tau_1$  tritt in den sin-sin- und in den cos-cos-Daten gleichermaßen auf. In einem mittleren Temperaturbereich,



**Abb. 4.1.5.** (a) Normierte cos-cos-Korrelationsfunktionen von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  aufgenommen bei einer Evolutionzeit von  $t_p = 20 \mu\text{s}$ . Die Daten wurden nur über die spektralen Bereiche  $\pm 2\pi \cdot (30 \pm 20)$  kHz ausgewertet. Die Linien zeigen Kohlrusch-Anpassungen mit zwei Korrelationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , siehe Gl. (4.1). Der typische Verlauf ist im Einschub dargestellt. Auf einen monoexponentiellen ersten Zerfall ( $\beta_1 = 1$ ) folgt ein zweiter mit einer deutlichen Streckung  $\beta_2 = 0,65 \pm 0,07$ . Die danach verbleibende Korrelationen  $Z_2^{\text{cos}}$  zerfällt mit der Spin-Gitter-Relaxation  $T_1$ . In (b) sind zum Vergleich auch mit denselben Parametern aufgenommene sin-sin-Korrelationsfunktionen dargestellt. Bei diesen zerfällt die zweite Prozess immer zu Null. Die Endzustandskorrelationen  $Z_1^{\text{cos}}$ ,  $Z_2^{\text{cos}}$  und  $Z_1^{\text{sin}}$  sind im Einschub gegen die Temperatur aufgetragen.

wo sowohl Anfangs- als auch Endplateau dieses Zerfalles gut sichtbar sind, ergab die Anpassung mit Gl. (4.1), dass  $\beta_1 = 1$  ist, sodass dieser Wert für alle Temperaturen verwendet wurde. Für den unteren Temperaturbereich,  $T \leq 328 \text{ K}$ , liegen die aus dieser Anpassung resultierenden Endzustandskorrelationen konstant bei  $Z_1^{\text{cos}} = 0,29 \pm 0,03$  bzw.  $Z_1^{\text{sin}} = 0,15 \pm 0,02$ , siehe den Einschub von Abb. 4.1.5(b). Bei höheren Temperaturen ist ein monotoner Anstieg von  $Z_1(T)$  zu beobachten, der auf eine zunehmende bewegungsinduzierte Phasenausmittlung zurückzuführen sein könnte. Dieser Effekt resultiert aus der schnellen Dynamik eines Teils der Spins, sodass deren Phase  $\phi = \int_0^{t_p} \omega_Q(t') t' dt'$  durch eine einzige mittlere Frequenz  $\bar{\omega}_Q$  multipliziert mit der Evolutionszeit  $t_p$  gegeben ist. Aus diesem Anteil folgt stets eine endliche Restkorrelation  $Z$ , weil  $\bar{\omega}_Q(t) = \bar{\omega}_Q(t_m)$ . Für den Fall, dass  $\omega_Q$  isotrop ausgemittelt wird, folgt für die Restkorrelationen  $Z^{\text{cos}} = 1$  und  $Z^{\text{sin}} = 0$ , weil dann  $\bar{\omega}_Q = 0$  ist [Ber05]. Für eine teilweise Ausmittlung ergibt sich der explizite Wert für  $Z$  aus dem Hochtemperaturspektrum  $S(\bar{\omega}_Q)$ , welches für  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  zwar aus [Ber98] entnommen werden könnte, aber die auftretenden Phasenübergänge lassen keine zweifelsfreie Identifizierung des korrekten Spektrums zu.

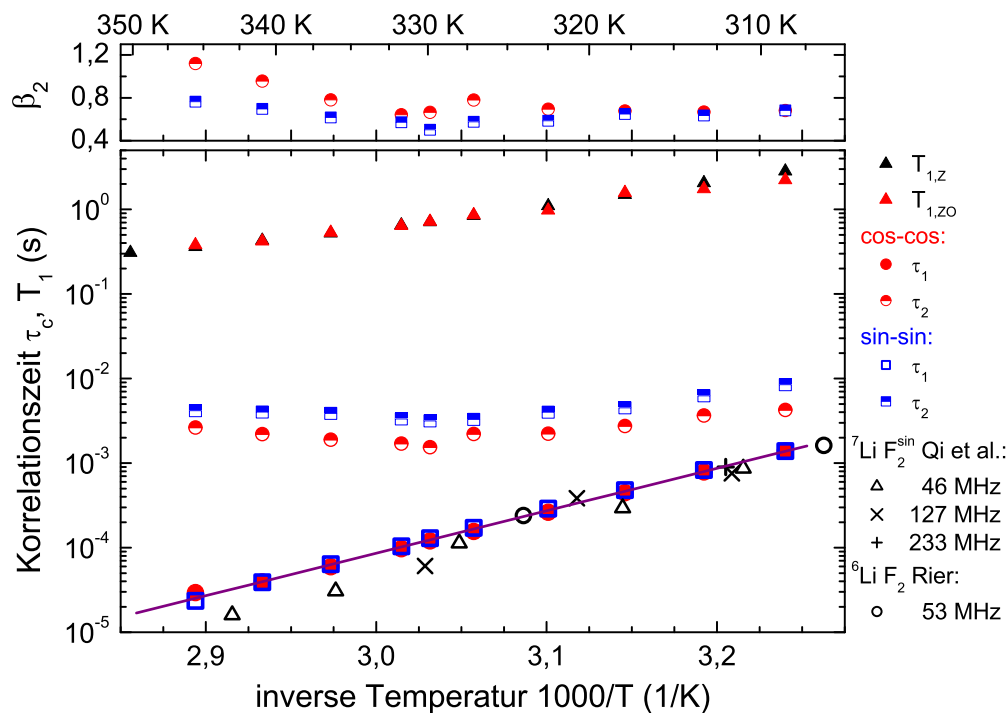
Der zweite Zerfall von  $F_2(t_m)$  wird durch die Zeitkonstante  $\tau_2$  charakterisiert und ist mit  $\beta_2 = 0,65 \pm 0,07$  im Gegensatz zum ersten Zerfall deutlich gestreckt. Ein Plateau der Endzustandskorrelation  $Z_2$  ist nur in den cos-cos-Experimenten zu beobachten. Dass  $Z_2^{\text{sin}} = 0$  und gleichzeitig  $Z_2^{\text{cos}} \neq 0$  ist, deutet auf eine zugrunde liegende symmetrische Verteilung von Modulationsfrequenzen mit  $\langle \omega_Q \rangle = 0$  hin [Ber05, Böh07a]. Wie  $Z_1$  ist auch  $Z_2^{\text{cos}} = 0,10 \pm 0,01$  unterhalb von 328 K konstant und steigt dann für höhere Temperaturen an. Nach dem  $Z_2^{\text{cos}}$ -Plateau zerfällt die Magnetisierung schließlich durch Spin-Gitter-Relaxation des Trägerzustands gänzlich zu Null. Obwohl der Trägerzustand entsprechend Gl. (3.119) auch oktopolare Ordnung enthält, ist die Relaxationszeit  $T_{1ZO}$  identisch zur in einem getrennten Experiment gemessenen Relaxation des Zeemanzustandes  $T_{1Z}$ , siehe Abb. 4.1.6 im folgenden Abschnitt. Aufgrund von Gl. (3.91a) war hier eigentlich eine etwas schnellere Relaxation zu erwarten.



## 4.1.5. Auswertung und Diskussion

### 4.1.5.1. Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten

Die wie im vorherigen Kapitel beschrieben bestimmten Korrelationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  werden in Abb. 4.1.6 als Funktion der Temperatur präsentiert. Die Zeitkonstanten  $\tau_1$  folgen einem Arrhenius-Gesetz, Gl. (2.1). Für eine translative Bewegung zwischen Plätzen mit deutlich verschiedenen EFG-Tensoren spiegelt  $\tau_1$  gerade die Zeitskala der ionischen Hüpfbewegungen wieder, siehe Kap. 3.5.3.3. Die Ergebnisse der cos-cos- und der sin-sin-Experimente zeigen eine sehr gute Übereinstimmung über den gesamten Temperaturbereich von 309 bis 346 K. Die aus der Arrhenius-Anpassung erhaltene Aktivierungsenergie beträgt  $1,00 \pm 0,03$  eV und stimmt mit der Angabe von Qi et al. [Qi02a] (0,97 eV) im Rahmen des Fehlers überein. Der Wert für den Vorfaktor ist mit  $\tau_0 = (7 \pm 3) \cdot 10^{-20}$  s deutlich kleiner als die häufig beobachteten Werte auf der Zeitskala inverser Phononenfrequenzen von  $10^{-13}$  s, aber nicht beispiellos, siehe z.B. [Nar82]. In Abb. 4.1.6 sind auch Zeitkonstanten aus der Analyse von  $^7\text{Li}$ -NMR Daten von Qi et al. [Qi02a] und von  $^6\text{Li}$ -NMR Daten von Rier [Rie05] bei verschiedenen Larmorfrequenzen eingetragen. Diese stimmen für  $T < 330$  K sehr gut mit den für diese Arbeit gemessenen Werten überein. Wie zu erwarten hängt die Zeitskala der Ionendynamik weder von der Larmorfrequenz noch vom spektroskopierten Isotop ab. Die Abweichungen der Zeitkonstanten von Qi et al. für  $T > 330$  K könnte darin begründet liegen, dass in dieser Arbeit eine Kohlrausch-Funktion an die Spin-Alignment-Echoamplituden angepasst wurde.



**Abb. 4.1.6.** Temperaturabhängige Korrelationszeiten  $\tau_1$  von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ . Die Zeitkonstanten aus cos-cos- und sin-sin-Experimenten zeigen in hervorragender Übereinstimmung ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 1,00 \pm 0,03$  eV. Die Zeitkonstanten des zweiten Zerfalls  $\tau_2$  zeigen nur eine schwache Temperaturabhängigkeit. Korrelationszeiten aus  $^7\text{Li}$ -NMR von Qi et al. [Qi02a] und aus  $^6\text{Li}$ -NMR von Rier [Rie05, Böh07a] liefern für verschiedene Larmorfrequenzen übereinstimmende Korrelationszeiten. Die abweichend kleineren Korrelationszeiten für  $T > 330$  K könnte durch die Anpassung an die Echoamplituden in [Qi02a] verursacht sein.

Die Zeitkonstanten  $\tau_2$  des zweiten Zerfalls sind um wenigstens einen Faktor drei länger als  $\tau_1$ . Über den ganzen Temperaturbereich sind dabei die Werte aus den cos-cos-Experimenten  $\tau_2^{\text{cos}}$  um das  $1,8 \pm 0,2$ -fache kleiner als  $\tau_2^{\text{sin}}$  aus den sin-sin-Messungen. Für kurze Evolutionszeiten wurden von Geil et al. [Gei08] im Rahmen eines Diffusions-Frequenz-Sprung-Modells, siehe Kap. 3.5.3.3, d.h. für eine diffusive Entwicklung der NMR Frequenzen, ein Verhältnis von  $\tau_2^{\text{sin}} / \tau_2^{\text{cos}} = 2$  vorhergesagt. Mit den vorliegenden Ergebnissen



wird dieses Verhältnis experimentell bestätigt. Wie Abb. 4.1.6 zeigt, haben  $\tau_2^{\cos}$  und  $\tau_2^{\sin}$  insgesamt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Für niedrige Temperaturen bis ungefähr 325 K ist zwar ein simultanes Abfallen beider Zeitkonstanten auszumachen, aber die Korrelationszeiten  $\tau_2$  unterschreiten eine Zeitskala von ca. 1,5 ms nicht.

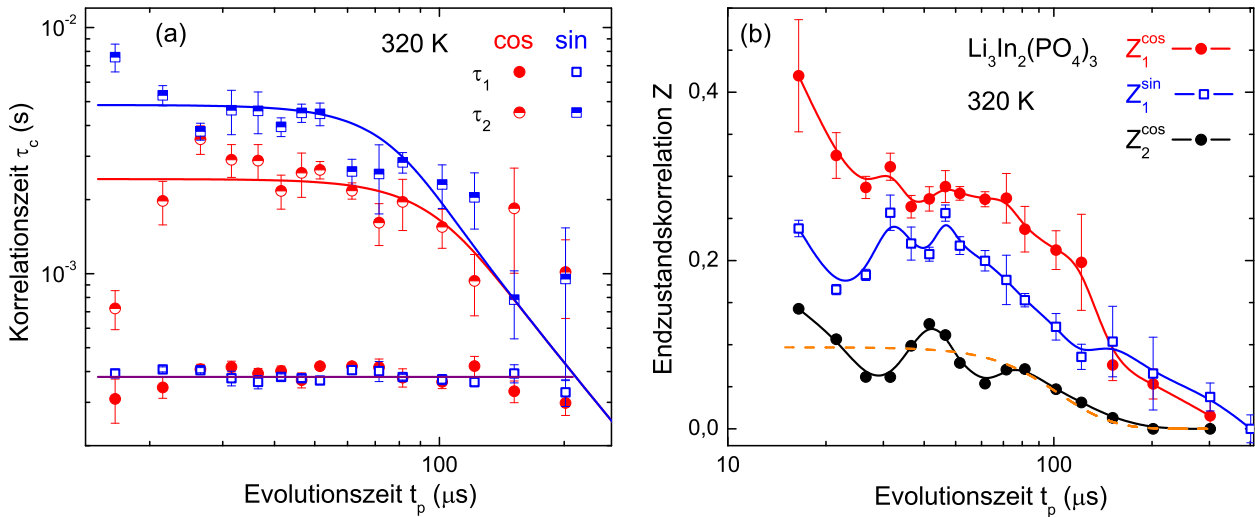
Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1Z}$  bzw.  $T_{1ZO}$  sind über den gesamten Temperaturbereich um mehr als eineinhalb Dekaden länger als die Zeitkonstanten  $\tau_2$ . Aus der Steigung der Relaxationszeiten folgt mit  $E_{A,T_1} = 0,48 \pm 0,02$  eV eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie als aus den Ionenhüpfzeiten  $\tau_1$ . Dies war auch in früheren Untersuchungen schon aufgefallen [Qi02a]. Eine solche Abweichung ist in der Regel nur zu erwarten, wenn eine Verteilung von Korrelationszeiten vorliegt und der Zerfall der Korrelationsfunktion nicht monoexponentiell ist. Letzteres ist für  $\tau_1$  jedoch nicht der Fall. Es ist daher in Anbetracht der hier präsentierten neuen Messungen anzunehmen, dass insbesondere die Relaxation durch die langreichweitige Diffusion für die Abweichung der Steigung von  $T_1$  von der Aktivierungsenergie  $E_A$  verantwortlich ist, obwohl  $\tau_2 > \tau_1$  ist. Die Streckungsparameter  $\beta_{\tau_2} \neq 1$ , welche diese These zusätzlich unterstützen, sind im oberen Rahmen von Abb. 4.1.6 dargestellt.

#### 4.1.5.2. Abhängigkeiten von der Evolutionszeit

**Korrelationszeiten** Bei 320 und 309 K wurde eine eingehende Analyse der Evolutionszeitabhängigkeit der stimulierten Echo-Zerfälle zwischen  $t_p = 17$  und 400  $\mu\text{s}$  durchgeführt. Für die Auswertung wurde wie bereits bei den temperaturabhängigen Messungen  $\beta_1 = 1$  bei allen Anpassungen mit Gl. (4.1) festgehalten. Die erhaltenen Korrelationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  bei 320 K sind für einen weiten Bereich von Evolutionszeiten in Abb. 4.1.7(a) dargestellt. Die bei 309 K gemessenen Korrelationszeiten  $\tau(t_p)$  zeigen generell ein sehr ähnliches Verhalten zu den hier gezeigten Daten und sind daher im Anhang A.5 dieser Arbeit zu finden. Der zeitliche Versatz der Evolutionszeiten durch endliche Pulslängen wurde empirisch durch eine Verschiebung der experimentellen Daten um  $\sim 1,5 \mu\text{s}$  nach rechts korrigiert. Über den ganzen Bereich an Evolutionszeiten sind die Korrelationszeiten aus den sin-sin- als auch aus den cos-cos-Experimenten gleich und konstant bei  $\tau_1 = 380 \pm 6 \mu\text{s}$  innerhalb des experimentellen Fehlers. Die Unabhängigkeit der  $\tau_1$ -Daten von der Evolutionszeit deutet darauf hin, dass mit jedem Sprung der Ionen eine große Frequenzänderung verbunden ist.

Die Daten in Abb. 4.1.7(a) zeigen weiterhin, dass abhängig von  $t_p$  die Zeitkonstanten  $\tau_2$  zwischen 2 und 20-mal länger sind als  $\tau_1$ . Bei kürzesten Evolutionszeiten  $t_p \leq 27 \mu\text{s}$  sind die Korrelationszeiten  $\tau_2^{\cos}$  viel kürzer als  $\tau_2^{\sin}$ , was im Limes für unendlich kurze Evolutionszeiten,  $t_p \rightarrow 0$ , und für eine diffusive Evolution der NMR-Frequenzen dadurch erklärt werden kann, dass im Kosinus-Experiment auch Legendre-Polynome mit Rang  $l = 4$  korreliert werden, während im Sinus-Experiment nur eine langsamer zerfallende Korrelation mit  $l = 2$  vorliegt. Eine nähere theoretische Betrachtung ist Kap. 3.5.3.3 zu entnehmen.

Für längere Evolutionszeiten wird der Verlauf von  $\tau_2^{\sin}$  und  $\tau_2^{\cos}$  sehr gut durch die Gleichungen (3.133) für  $\tau_{\sin}^{\text{DFJ}}$  und  $\tau_{\cos}^{\text{DFJ}}$  beschrieben. Die Herleitung dieser beruht auf der Annahme des Diffusions-Frequenz-Sprung-Modells (DFJ) von Geil et al. [Gei08], welchem eine Gaußsche Verteilung von Frequenzen mit der Standardabweichung  $\sigma_{\text{DFJ}}$  zugrunde gelegt wird. Die beiden Gleichungen (3.133) wurden simultan an die Daten angepasst und die Kurven in blau und rot in Abb. 4.1.7(a) zeigen, dass hierdurch der Verlauf der Daten sehr gut wiedergegeben wird. Für  $t_p \leq 3/\sigma_{\text{DFJ}} \approx 60 \mu\text{s}$  folgt aus dem DFJ-Modell, dass die Zeitkonstanten  $2\tau_2^{\cos} = \tau_2^{\sin} = \tau_{c,2}$  unabhängig von der Evolutionszeit bei  $4,8 \pm 0,6$  ms liegen. Für  $t_p \geq 3/\sigma_{\text{DFJ}}$  folgen die Zeitkonstanten dann einem gemeinsamen Potenzgesetz  $\tau_{\cos}^{\text{DFJ}} = \tau_{\sin}^{\text{DFJ}} \propto t_p^{-2}$ . Dies bestätigt, dass die Frequenzfluktuationen auf der Zeitskala von  $\tau_{c,2}$  relativ klein sind und einer Diffusion im Frequenzraum ähneln. Wie in Kap. 3.5.3.3 beschrieben, wird durch ein Anheben der Evolutionszeit die Frequenzauflösung der Korrelationsfunktion kontinuierlich erhöht, sodass auch kleine Fluktuationen zu einem signifikanten Korrelationsverlust führen. Dieses Verhalten äußert sich letztlich in dem beobachteten Abfallen von  $\tau_2(t_p)$ ,



**Abb. 4.1.7.** (a) Korrelationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  als Funktion der Evolutionszeit  $t_p$ . Die durchgezogene Linie markiert eine konstante Zeitskala der Ionendynamik von  $\tau_1 = 380 \mu\text{s}$ . Die Zeitkonstanten  $\tau_2$  aus cos-cos-Experimenten sind für sehr kurze Evolutionszeiten deutlich kürzer als die aus den sin-sin-Experimenten. Bei mittleren  $t_p$  sind die  $\tau_2^{\text{cos}}$  noch um ca. einen Faktor 2 kürzer als  $\tau_2^{\text{sin}}$ . Dieser und der nachfolgende simultane Abfall von  $\tau_2^{\text{sin}}$  und  $\tau_2^{\text{cos}}$  werden sehr gut durch das DFJ-Modell, Gln. (3.133), (blaue und rote Linie) mit  $\tau_{c,2} = 4,8 \pm 0,6 \text{ ms}$  und  $\sigma_{\text{DFJ}} = 2\pi \cdot (2,7 \pm 0,6) \text{ kHz}$  beschrieben. (b) Bei 320 K gemessene Endzustandskorrelationen  $Z_1^{\text{cos}}$ ,  $Z_1^{\text{sin}}$  und  $Z_2^{\text{cos}}$ , welche ein erstes und ein zweites Plateau der stimulierten Echozerfälle quantifizieren, siehe Gl. (4.1). Bei kurzen  $t_p$  treten charakteristische Modulationen auf, gefolgt von einem Zerfall zu Null. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Anpassung von Gl. (4.2) an  $Z_2^{\text{cos}}(t_p)$ .

welche in den Daten bei 309 K die Zeitskala von  $\tau_1$  bei  $t_p \sim 190 \mu\text{s}$  sogar unterschreiten, s. Anhang A.5.

In früheren Messungen bei 302 K, bei denen nur die Echoamplituden im Zeitsignal von  $F_2^{\text{sin}}$  ausgewertet wurden, war für die Evolutionszeitabhängigkeit von  $\tau(t_p)$  einer Beschleunigung des Korrelationszerfalls um einen Faktor  $\sim 4$  zwischen  $t_p = 10$  und  $170 \mu\text{s}$  beobachtet worden [Qi02a]. Die damalige Zuordnung, diesen Effekt dem zunehmenden Einfluss dipolarer Wechselwirkungen zuzuschreiben, kann mit den hier neu gewonnenen Ergebnissen jetzt auch quantitativ auf einen kontinuierlichen Übergang von  $\tau_1$  zu  $\tau_2$  zurückgeführt werden.

**Endzustandskorrelationen** Die für verschiedene Evolutionszeiten für  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  erhaltenen Endzustandskorrelationen bei 320 K werden in Abb. 4.1.7(a) gezeigt. Der für 309 K gemessene Datensatz ist sehr ähnlich und ist ebenfalls in Anhang A.5 zu finden. Die Amplitude des schnellen Zerfalls  $Z_1^{\text{sin}}(t_p)$  zeigt eine unregelmäßige Oszillation um  $Z_1^{\text{sin}} \approx 0,22 \pm 0,01$ , welche ab ca.  $60 \mu\text{s}$  auf Null gedämpft wird. Der Verlauf von  $Z_1^{\text{cos}}(t_p)$  ist generell ähnlich, wobei dieser jedoch bei sehr kurzen  $t_p \leq 27 \mu\text{s}$  mit einem steilen Abfall von höheren Werten her beginnt. Nachfolgend ist ein nur sehr schwach oszillierendes Plateau um  $Z_1^{\text{cos}} \approx 0,28 \pm 0,01$  zu beobachten. Das darauffolgende Absinken ist wiederum ähnlich zu dem von  $Z_1^{\text{sin}}$ . Unter der Annahme das alle magnetisch unterscheidbaren Li-Gitterplätze in  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden, sollten die Plateauwerte gegen die inverse Anzahl der verfügbaren Plätze mit unterschiedlichen EFG-Tensoren konvergieren [Fuj86, Böh00]. Es bleibt jedoch ungeklärt warum aus den vorliegenden Daten verschiedene Werte für  $1/Z_1^{\text{sin}}$  und  $1/Z_1^{\text{cos}}$  folgen, welche nur auf eine ungenaue Anzahl von drei bis sechs unterscheidbaren Plätzen schließen lassen. Dieser Bereich steht im Einklang mit der aus der Raumgruppe  $P2_1/n$  hergeleiteten Anzahl von maximal sechs Plätzen, siehe Abb. 4.1.1.

In den hier erstmals gemessenen cos-cos-Korrelationsfunktionen wird, wie in Abschnitt 4.1.4.2 ausführlich beschrieben, noch ein zweites Plateau  $Z_2^{\text{cos}}$  beobachtet, welches in den sin-sin-Zerfällen auch bisher nie beobachtet worden war. Die  $Z_2^{\text{cos}}$  sind ebenfalls in Abb. 4.1.7(b) als Funktion der Evolutionszeit dargestellt.

Für kurze  $t_p$  beschreiben diese Endzustandskorrelationen eine Modulation um einen mittleren Wert von  $0,10 \pm 0,01$ . Im Gegensatz zu den für  $Z_1^{\sin}(t_p)$  und  $Z_1^{\cos}(t_p)$  beobachteten, eher unregelmäßigen Oszillationen ist die Modulation von  $Z_2^{\cos}(t_p)$  mit einer Frequenz von  $\omega_Z \approx 2\pi \cdot (31 \pm 2)$  kHz jedoch deutlich regelmäßiger. Wird ausschließlich eine Quadrupolmodulation für die Endzustandskorrelation  $Z_2^{\cos}$  angenommen, dann folgt aus  $\langle \cos(\omega_Q t_p) \cos(\omega_Q t_p) \rangle = \frac{1}{2} \langle \cos(2\omega_Q t_p) + 1 \rangle$ , dass die Oszillationsfrequenz  $\omega_Z$  dieser Korrelation ungefähr dem doppelten der mittleren absoluten Frequenz  $\langle |\omega_Q| \rangle$  des Quadrupolspektrums entsprechen sollte. Um diese Erwartung zu prüfen, wurde von dem in Abb. 4.1.4 gezeigten Spin-Echo-Spektrum eine an die Zentrallinie angepasste Gauß-Funktion abgezogen und anschließend  $\langle |\omega_Q| \rangle \approx 2\pi \cdot 17$  kHz berechnet, was tatsächlich ungefähr  $\omega_Z/2$  entspricht. Dieser Verlauf von  $Z_2^{\cos}$  könnte darin begründet sein, dass die Oszillation von  $Z_2^{\cos}$  bei kurzen Evolutionszeiten ein Pulvermittel der kurzreichweitig unterscheidbaren, durch lokale, schnelle Sprünge abgetasteten NMR-Frequenzen abbildet, s. dazu auch die Gln. (3.136) und (3.138) in Kap. 3.5.3.3. Zu längeren  $t_p$  werden jedoch auch mehr und mehr kleine Frequenzänderungen abgetastet, welche z.B. aus Dipolwechselwirkungen oder aus durch Gitterfehler auftretende Variationen der EFG-Tensoren resultieren. Das zugrunde liegende Frequenzspektrum wird hierdurch zunehmend verwischt, sodass die Oszillation von  $Z_2^{\cos}$  geglättet und schließlich auf Null abgedämpft wird. Diese Dämpfung wird für eine Kosinus-modulierte Korrelationsfunktion und eine Gaußsche Frequenzverteilung durch [Ber05, Böh07a]

$$Z_2^{\cos}(t_p) = \frac{2 \exp(-\sigma_D^2 t_p^2)}{\exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) + 1} = \text{sech}(\sigma_D^2 t_p^2) \quad (4.2)$$

beschrieben. Eine Anpassung an die  $Z_2^{\cos}$ -Daten liefert  $\sigma_D = 2\pi \cdot (1,9 \pm 0,2)$  kHz und ist in Abb. 4.1.7 als orangene, gestrichelte Linie eingetragen. Vermutlich ist die für  $Z_1^{\sin}$ ,  $Z_1^{\cos}$  und auch für  $Z_2^{\cos}$  gleichermaßen beobachtete Dämpfung für  $t_p \geq 60 \mu\text{s}$  eine generelle Folge von dipolaren Wechselwirkungen. Diese Vielteilchenwechselwirkungen führen zu einer effektiv unendlich hohen Zahl an unterscheidbaren Li-Positionen. Durch die bei 320 K auf der Zeitskala von  $\tau_1 \approx 380 \mu\text{s}$  stattfindenden Hüpfprozesse ist allerdings auch anzunehmen, dass bereits eine teilweise Bewegungsverschmälerung des Spektrums stattfindet. Die im Anhang A.5 gezeigten Daten bestätigen, dass die Gaußsche Tieftemperaturform der Dipolfrequenzen bei 309 K ( $\tau_1 = 1,28 \pm 0,04$  ms) wesentlich besser erfüllt ist, weil Gl. (4.2) dort eine noch bessere Beschreibung von  $Z_2^{\cos}(t_p)$  liefert.

#### 4.1.5.3. Zweidimensionale Austauschpektren von $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$

Die Möglichkeit sowohl sin-sin als auch cos-cos stimulierte Echos aufzunehmen, ermöglicht es, diese zu einem hyperkomplexen Zeitsignal in zwei Dimensionen zu kombinieren. Das daraus durch Fourier-Transformation berechenbare, rein absorptive zweidimensionale Austauschspektrum  $S(\omega_1, \omega_2)$ , siehe Kap. 3.5.5, enthält wertvolle Information über die Geometrie des Bewegungsprozesses. So führt ein Austausch während  $t_m$  zwischen Plätzen mit unterschiedlichen EFG in der Regel auch zu unterschiedlichen Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  vor bzw. nach der Mischzeit, sodass im Spektrum eine signifikante Außerdiagonalintensität entsteht. Für eine Vielzahl an unterschiedlichen EFG-Tensoren mit jeweiligen Stärken und Orientierungen in einem Ionenleiter sind die von Pulverproben zu erwartenden Austauschpektren sehr komplex und lassen daher keine unmittelbaren Rückschlüsse auf die Konnektivität der verknüpften Gitterplätze zu. Das Spektrum ist jedoch sehr charakteristisch und kann daher prinzipiell gut mit auf möglichen Bewegungsmodellen basierten Simulationen verglichen werden. Im Fall von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  steht zunächst im Vordergrund, zu demonstrieren, wie zweidimensionale Austauschpektren für  $I = 3/2$  überhaupt gewonnen werden können.

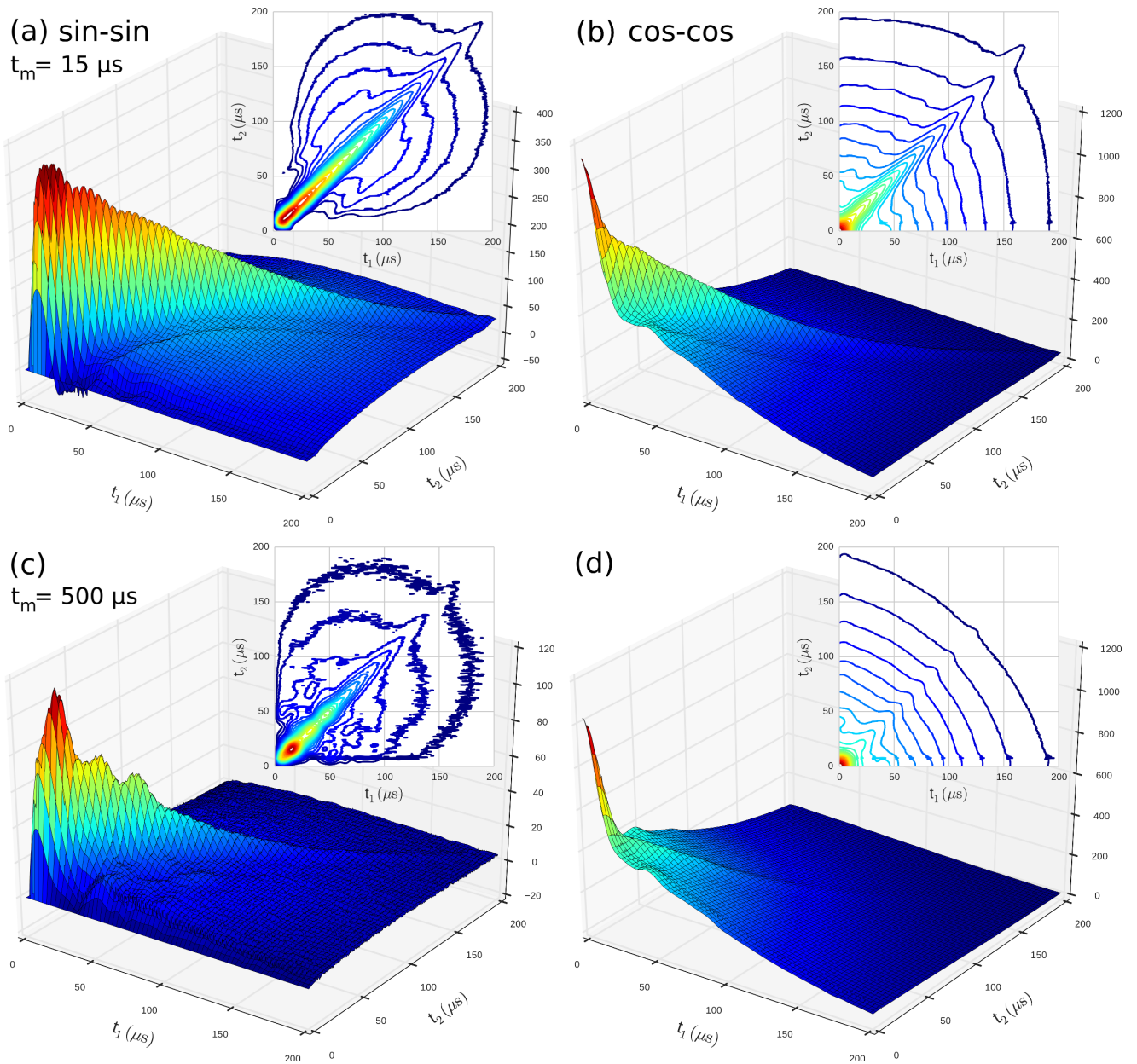
Für die in Abb. 4.1.8 dargestellten zweidimensionalen (Realteile der) Zeitsignale wurden  $161 \cdot 8192$  hyperkomplexe Datenpunkte in Inkrementen von 5 bzw.  $0,2 \mu\text{s}$  mit der einfachen Dreipulssequenz aus Abb. 3.5.9

aufgenommen. Die Temperatur betrug 330 K. Aus Abb. 4.1.5(b) kann entnommen werden, dass die beiden gemessenen Mischzeiten von  $t_m = 15$  und  $500 \mu\text{s}$  gerade so gewählt wurden, dass der initiale Korrelationszerfall einmal noch kaum und einmal quasi vollständig stattgefunden hat. Bei einer Repetitionszeit von 4 s lag die Messzeit für beide Teilexperimente bei jeweils ca. 40 Stunden. Eine empirische Korrektur der Evolutionszeiten um die endlichen Pulslängen wurde bereits bei der Datenaufnahme berücksichtigt, sodass keine Interpolation der Zeitsignale in der Nachbearbeitung notwendig war. Durch die endlichen Pulslängen bedingt, konnte kein Signal für  $t_p = t_1 = 0$  aufgenommen werden. Wie aber in Kap. 3.5.5 erläutert wurde, gilt zum einen für das Sinus-Signal  $F_2^{\text{sin}}(t_1 = 0) = 0$ . Zum anderen kann das Kosinus-Signal  $F_2^{\text{cos}}(t_1 = 0)$  durch ein auf das Echomaximum verschobenes Spin-Echo-Signal ersetzt werden, weil  $F_2^{\text{cos}}(t_1 = 0, t_m, t_2) \propto \langle 2 + 3 \cos(\omega_Q t_2) \rangle$  ist. Um experimentell ein Signal mit dem korrekten Intensitätsverhältnis zwischen Satelliten und Zentrallinie zu finden, wurden für verschiedene Refokussierungspulslängen Spin-Echos  $\text{SE}_+ - \text{SE}_-$ , siehe Gl. (3.68), bei einer Evolutionszeit von  $t_{p,\text{SE}} = 20 \mu\text{s}$  aufgenommen und als Signale bei  $t_1 = 0$  mit einem geeigneten Skalierungsfaktor eingesetzt. Ein zweidimensionales Spektrum mit minimierten, durch Amplitudenfehler bedingten Grundlinienverschiebungen in der  $\omega_1$ -Dimension konnte durch ein Spin-Echo mit einer Refokussierungspulslänge von  $1,47 \mu\text{s}$  (nominell  $\varphi = 66^\circ$ ) sowie einem Gesamtskalierungsfaktor von 1,19 erhalten werden.

Für die Rückextrapolation der Signale in der  $t_2$ -Dimension wurde das in Kap. 3.5.5.1 beschriebene Verfahren verwendet. Hierzu wurden der Bandbreitenparameter auf  $c = 30$  und die Frequenzbandbreite auf  $\Omega = 2\pi \cdot 133,2 \text{ kHz}$  gesetzt.<sup>2</sup> Aus diesen Werten folgt, dass in der  $t_2$ -Dimension die ersten  $2c/\Omega = 71,7 \mu\text{s}$  des Zeitsignals  $F_2(t_1, t_m, t_2)$  mittels Gl. (3.156) analysiert wurden, um anschließend einen in der Totzeit verlorenen Bereich von  $6,5 \mu\text{s}$  zu extrapolieren. Dies entspricht einer Erweiterung des Signals um ca. 9%.

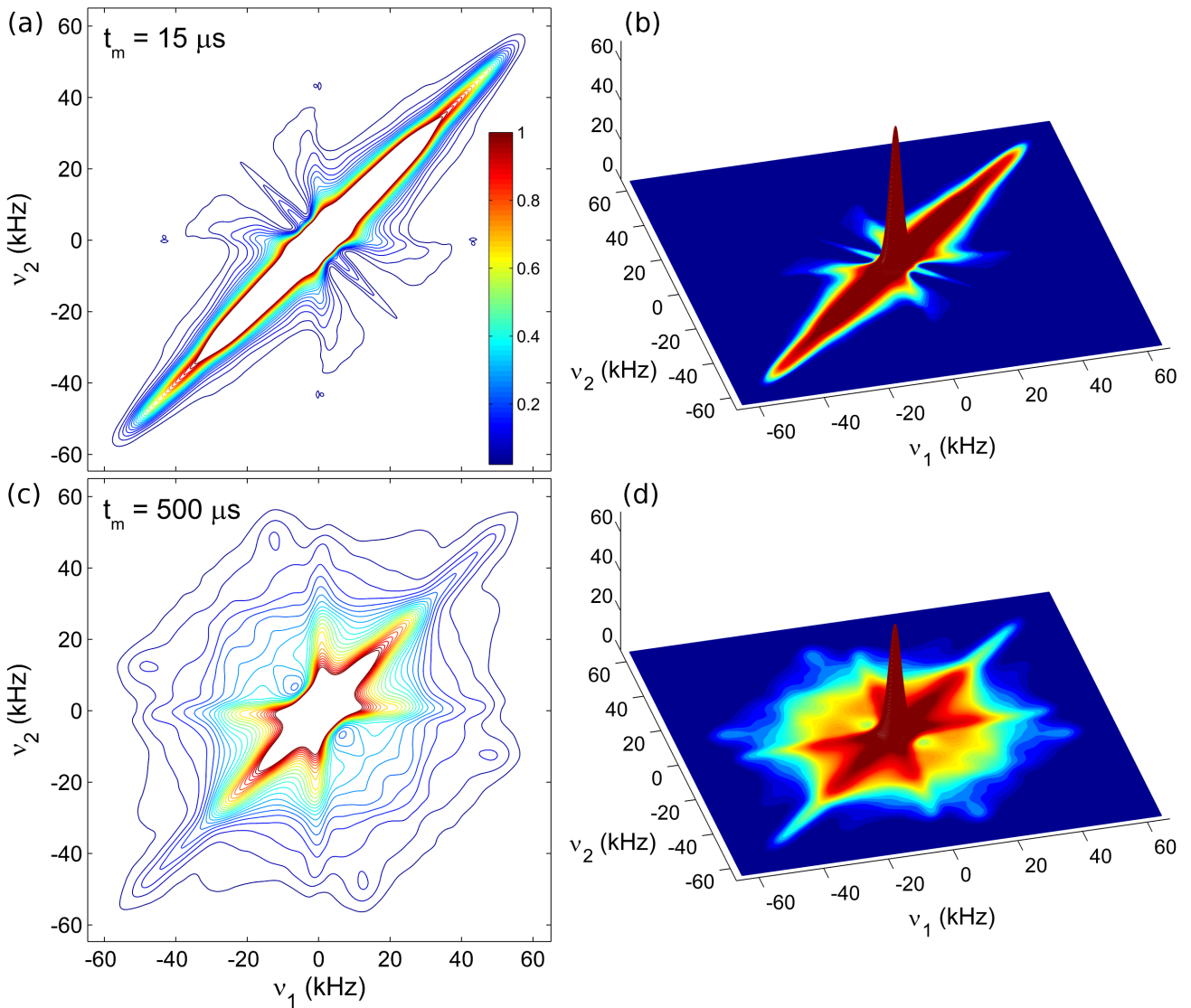
In den jeweils als Einschub gezeigten Höhenliniendarstellungen in den Abbn. 4.1.8(b) bis (d) ist der Übergang zum extrapolierten Bereich durch genaues Hinschauen am unteren Bildrand zu erkennen. Die dortigen Verzerrungen sind auf aufgenommenes Nachklingen der Spule zurückzuführen. Allgemein sind die in Abb. 4.1.8 abgebildeten Zeitsignale nahezu symmetrisch bezüglich der Diagonalen, welche durch einen Intensitätsgrat ausgezeichnet sind. Diese Grate verkörpern das jeweilige Quadrupolecho bei  $t_1 \approx t_2$ , verbunden mit den Termen  $S_{2,Q}(t_p, t_m, t_a)$  bzw.  $C_{2,Q}(t_p, t_m, t_a)$  in den Gln. (3.124) und (3.125). Eine genaue Analyse zeigt eine in den Abbildungen kaum sichtbare Asymmetrie, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Echomaximum des sin-sin-Signals für sehr kurze  $t_1 \rightarrow 0$  zu endlichen  $t_2$  verschoben ist und deshalb nicht bei  $t_1 = t_2$  liegt. Im cos-cos-Signals ist die Verschiebung genau anders herum, d.h. endliche  $t_1$  für  $t_2 \rightarrow \infty$  [Böh08]. Die quadrupolare Modulation des Echos ist für die längere Mischzeit von  $t_m = 500 \mu\text{s}$  deutlich ausgeprägter als für  $t_m = 15 \mu\text{s}$  und daher in den Rahmen (c) und (d) besser zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass bei der längeren Mischzeit deutlich mehr ausgetauschte Spins mit  $\omega_1 \neq \omega_2$  vorliegen. Innerhalb des gezeigten Bereiches von  $t_1, t_2 \leq 200 \mu\text{s}$  zerfallen die diagonalen Grate nahezu vollständig. Der Aufbau eines unmodulierten Zentrallinienanteils ist gut in den sin-sin-Experimenten zu beobachten. In den cos-cos-Experimenten liegt ein solcher Anteil dagegen bereits bei  $t_1$  bzw.  $t_2 = 0$  in ausgeprägter Form vor. Die Zentrallinie zerfällt insgesamt etwas langsamer als das Quadrupolecho und reicht daher sogar über den hier dargestellten Bereich hinaus.

<sup>2</sup>Weitere Parameter für den Tiefpassfilter sind  $\Omega_{\text{Filter}} = 2\pi \cdot 65 \text{ kHz}$ , eine Übergangsbreite von  $2\pi \cdot 5 \text{ kHz}$  und eine Sperrdämpfung von 60 dB.



**Abb. 4.1.8.** (a) Sin-sin und (b) cos-cos stimulierte Echo-Zeitsignale von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  bei 330 K und einer Mischzeit von  $t_m = 15 \mu\text{s}$  im Bereich  $t_1, t_2 \in [0, 200 \mu\text{s}]$ . In den jeweiligen Einschüben sind die Signale als Höhenlinien dargestellt. Für  $t_2 \leq 6,5 \mu\text{s}$  wurden die Daten durch Anwendung des in Kap. 3.5.5.1 beschriebenen Verfahrens rückextrapoliert. (c) und (d) zeigen die entsprechenden Zeitsignale für  $t_m = 500 \mu\text{s}$ .





**Abb. 4.1.9.** Zweidimensionale  ${}^7\text{Li}$ -NMR Austauschspektren von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  bei 330 K für Mischzeiten von (a)(b)  $t_m = 15 \mu\text{s}$  oben und (c)(d)  $500 \mu\text{s}$  unten jeweils in Höhenlinien- und als dreidimensionale Darstellung. Alle Spektren wurden auf die gleiche integrierte Intensität normiert. Die maximale Intensität der Spektren liegt bei (oben) 69 bzw. bei (unten) 56. Während das Spektrum bei sehr kurzer Mischzeit durch das Diagonalspektrum dominiert wird, zeigt sich bei der längeren Mischzeit auch ein deutliches Muster aus Austauschintensität.

Die aufgenommenen Zeitsignale wurden auf 1024 Datenpunkte mit Nullen aufgefüllt und mit einer Gauß-Funktion der spektralen Breite von  $\sigma_{\text{D,apo}} = 1 \text{ kHz}$  multipliziert. Nach der jeweiligen Fouriertransformation, siehe die Gl. (3.148), wurden das Kosinus- und das invertierte Sinus-Spektrum mit dem Gewichtsverhältnis  $0,55 : 0,45$  addiert, siehe Gl. (3.149), um die Intensität entlang der Antidiagonalen zu minimieren. Aufgrund des Prinzips vom detaillierten Gleichgewicht, wonach zwischen zwei Zuständen im thermischen Gleichgewicht stets genauso viele Übergänge in beide Richtungen stattfinden, ist das Spektrum bezüglich seiner Diagonalen symmetrisiert worden. Eine weitere Symmetrisierung bezüglich der Antidiagonalen darf durchgeführt werden, weil in der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung die beiden Satellitenübergänge genau symmetrisch mit  $\pm\omega_Q$  verschoben werden. Die demnach bezüglich beider Diagonalen symmetrisierten zweidimensionalen Austauschspektren sind in Abb. 4.1.9 sowohl als Höhenliniendarstellungen, s. Rahmen (a) und (c), als auch als dreidimensionale Darstellungen in (b) und (d) bezüglich der Frequenzen  $\nu_1 = \omega_1/(2\pi)$  vor und  $\nu_2 = \omega_2/(2\pi)$  nach der Mischzeit abgebildet. Das Spektrum in Abb. 4.1.9(a)(b) bei einer sehr kurzen Mischzeit von  $t_m = 15 \mu\text{s}$  ist erwartungsgemäß charakterisiert durch eine starke Diagonalintensität von ca.  $-55$  bis  $55 \text{ kHz}$  und quasi keine Nebendiagonalintensität. Es hat also nahezu kein Austausch während der Mischzeit stattgefunden. Die Intensität entlang der Koordinatenachsen,  $\nu_1 = 0$  und



$\nu_2 = 0$  könnte auf verbliebene, nicht unterdrückte Anteile an quadrupolaren Transienten zurückzuführen sein.

Im Gegensatz dazu zeichnet sich das Spektrum bei  $t_m = 500 \mu\text{s}$  durch ein zentrales, nahezu quadratisches, ca. 60 kHz breites Austauschmuster aus. Dieses ist weiterhin von einem größeren, etwa rechteckigen und um ca.  $45^\circ$  gedrehten Muster umgeben. Zusätzlich sind schwache Austauschpeaks bei ca.  $(\nu_1, \nu_2) \approx (43, -13)$  kHz und äquivalenten Positionen sichtbar. Diese Peaks zeichnen sich durch eine um bis zu 17% erhöhte Intensität gegenüber näher zum Zentrum liegenden Bereichen aus.

Die Tatsache, dass die entlang der Koordinatenachsen sichtbaren Grate in Abb. 4.1.9(c) und (d) deutlich ausgeprägter sind als in (a) und (b), deutet darauf hin, dass diese durch teilweise Bewegungsverschmälerung in Kombination mit einem Austausch während der Mischzeit verursacht werden. Es handelt sich hierbei um einen von der Deuteronen-NMR her bekannten Effekt, siehe [Kau90]. Auf der Zeitskala der inversen Quadrupolfrequenzen  $\omega_Q^{-1}$  sind die zu diesem kreuzförmigen Muster beitragenden Ionen schnell vor und langsam nach der Mischzeit bzw. anders herum. Ein Blick auf Abb. 4.1.6 offenbart, dass bei einer Temperatur von 330 K die Zeitskala der Ionenhüpfbewegung bei ca.  $\tau_1 = 130 \mu\text{s}$  liegt und somit tatsächlich eine teilweise Bewegungsverschmälerung stattfindet. Unter der Annahme, dass keine Magnetisierung vom Zentralübergang auf die Satellitenübergänge überspricht, d.h. dass keine Relaxation auftritt, rühren diese Grate entlang der Koordinatenachsen nicht von der Zentrallinie her, weil diese nur dipolar verbreitert ist.

Mit bekannten EFG-Tensorparametern für die während des Austausches verknüpften Li-Plätze könnten trajektorienbasierte random-walk Simulationen [Böh01, Kap. 2.1.2] für verschiedene Bewegungsmodelle gegen das experimentelle Spektrum getestet werden, um die ionischen Leitfähigkeitspfade zu untersuchen. Im Falle von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  sind diese bislang weder experimentell noch durch quantenchemische Berechnungen [Ash12] bestimmt worden. Die präsentierten Daten belegen jedoch direkt das Stattfinden von ionischem Austausch und Demonstrieren die prinzipielle Zugänglichkeit von zweidimensionalen Austauschspektren.

#### 4.1.6. Zusammenfassung

Die Ionendynamik in  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  wurde mittels  $^7\text{Li}$ -NMR eingehend untersucht. Dabei wurde insbesondere auch die Detektierbarkeit von Kosinus-modulierten stimulierten Echos geprüft und bestätigt. In  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  konnten durch die stimulierte Echo-Spektroskopie zwei verschiedene dynamische Zeitskalen  $\tau_1$  und  $\tau_2$  identifiziert werden. Die Zeitkonstanten  $\tau_1$ , welche sowohl aus sin-sin- als auch aus cos-cos-Experimenten erhalten wurden, zeigen eine hervorragende Übereinstimmung untereinander als auch mit früheren sin-sin Messungen von Qi et al. [Qi02a] und von Rier [Rie05]. Durch die hier durchgeführte frequenzselektive Auswertung konnte allerdings eine höhere Präzision erzielt werden. Diese Zeitkonstanten  $\tau_1$  des exponentiellen, ersten Zerfalls der Korrelationsfunktion werden einer kurzreichweitigen Ionenhüpfbewegung zwischen einer Zahl von drei bis sechs Gitterplätzen mit unterschiedlichen EFG-Tensoren zugeschrieben. Dass  $\tau_1$  unabhängig von der Evolutionszeit ist, lässt auf große Frequenzwechsel durch den dynamischen Prozess schließen und bestätigt daher diese Zuordnung. Die ungenaue Zahl an Gitterplätzen wurde durch Analyse von evolutionszeitabhängigen Endzustandskorrelationen bestimmt, wobei eine noch ungeklärte Diskrepanz zwischen sin-sin und cos-cos-Experimenten auftritt.

Der Ursprung des zweiten, signifikant gestreckten Korrelationszerfalls kann nicht zur Gänze geklärt werden. Die Evolutionszeitabhängigkeit der Korrelationszeiten  $\tau_2$  lässt aber zweifelsfrei auf kleine Frequenzänderungen durch diesen Prozess zurückschließen. Die Abhängigkeiten der Zeitskalen  $\tau_2^{\sin}$  und  $\tau_2^{\cos}$  von  $t_p$  konnten dabei in sehr guter Übereinstimmung durch das theoretische Diffusions-Frequenz-Sprung-Modell von Geil et al. [Gei08] beschrieben werden. Als mögliche Ursachen für den zweiten Zerfall kommen aktuell sowohl dipolare als auch eine langreichweitige Diffusion im Zusammenspiel mit Verzerrungen im Kristallgitter in Frage. Beiden Möglichkeiten ist gemein, dass eine quasi unendlich große Anzahl an

im Laufe der Zeit besuchten Ionenplätzen vorliegt. Übereinstimmend wurde auch eine verschwindende Endzustandskorrelation für  $Z_2^{\sin}$  bei allen Temperaturen und Evolutionszeiten gefunden.

Die gleichzeitige Verfügbarkeit von sowohl sin-sin- als auch cos-cos-Korrelationsfunktionen wurde in Kombination genutzt, um zweidimensionale, rein absorptive Austauschspektren von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  bei 330 K aufzunehmen. In der Datenauswertung kam zum einen erfolgreich eine neue Extrapolationsmethode in der  $t_2$ -Dimension zum Einsatz. Wesentlich war zum anderen die Möglichkeit ein transientenfreies Spin-Echo aufzunehmen, welches im Kosinus-Signal für  $t_1 = 0$  eingesetzt wurde. Während bei kurzer Mischzeit in den erhaltenen Spektren nur eine Diagonalintensität detektiert wurde, zeigt sich für das Spektrum bei langer Mischzeit ein charakteristisches Austauschmuster. Es ist zu erwarten, dass mit Hilfe zukünftiger Bestimmungen der Li-EFG in  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  mittels experimenteller oder theoretischer Methoden durch Vergleich mit Simulationen zusätzliche Information über die Pfade der Ionensprünge zugänglich werden wird.

## 4.2. Lithiumtriborat $\text{LiB}_3\text{O}_5$

Die Studien an  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  im vorherigen Kapitel haben gezeigt, dass bei einer komplexen kristallinen Struktur die Interpretation der NMR-Ergebnisse ohne zusätzliche Informationen mitunter nicht vollständig möglich ist. Es liegt daher nahe zunächst ein Modellsystem mit nur wenigen Einbaulagen zu untersuchen. Die Wahl fiel hierzu auf die Verbindung Lithiumtriborat,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ), in der nur zwei mit der NMR unterscheidbare Lithium-Positionen vorliegen. Die Größe und Orientierung der zugehörigen EFG-Tensoren sind bereits bekannt [Lim03]. Des Weiteren bietet  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  eine hervorragende Ausgangsbasis zur Validierung des Li-Austausches, da große Einkristalle kommerziell verfügbar sind.

$\text{LiB}_3\text{O}_5$  kommt als nicht-linearer optischer Kristall häufig zur Erzeugung höherer Harmonischer im spektralen Bereich von sichtbaren bis zu ultravioletten Licht, in parametrischen optischen Einheiten sowie generell in verschiedenen Laseranwendungen der medizinischen sowie der Materialforschung zum Einsatz [Bec98]. Es besitzt eine sehr gute chemische, thermische und mechanische Stabilität, geringe Doppelbrechung, und eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Strahlungsschäden, was Lithiumtriborat geeignet für Anwendungen mit hohen Laserintensitäten macht [Nik94, Ogo10]. Ein Studium des Ionentransfers in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  ist daher auch aus einem weiteren Grund interessant. So ist bekannt, dass der Grenzwert für die Strahlung, welcher ein optischer Kristall ohne dauerhafte Schäden ausgesetzt werden kann, eng mit der ionischen Leitfähigkeit korreliert [Mor89].

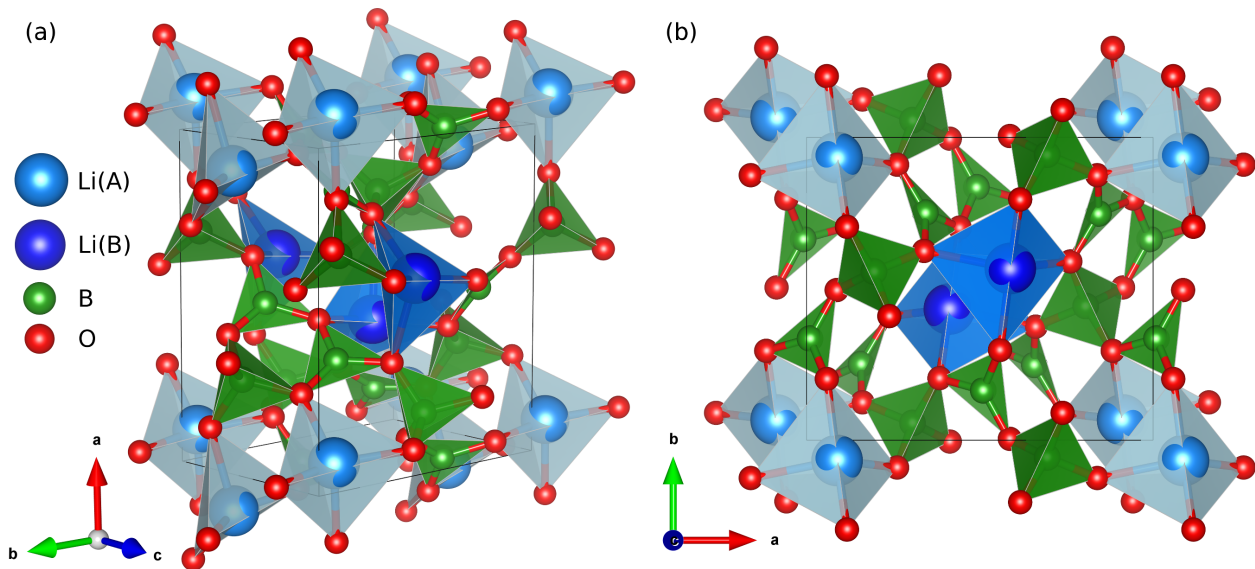
Die strukturbedingte, stark anisotrope Kationenmobilität in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  ist mittels dielektrischer Spektroskopie bereits untersucht worden [Guo95, Kim97, Kan05]. In der einzigen verfügbaren  $^7\text{Li}$ -NMR-Studie zur Ionendynamik bei hohen Temperaturen von Kim et al. [Mat96] ist diese Anisotropie jedoch bisher nicht beachtet worden. Daher erfolgt im Rahmen dieser Arbeit nun eine eingehende Erforschung des Lithium-Austausches in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  mittels Relaxationszeitmessungen, Linienbreitenanalyse, selektiver Inversions- sowie zweidimensionaler Austauschexperimente.

### 4.2.1. Struktur und Eigenschaften von Lithiumtriborat

Kristallines  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  kann durch eine peritektische Reaktion von  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  bei 1107 K durch Festkörperreaktion, Gasphasenabscheidung oder „high-temperature top-seeding solution growth“ hergestellt werden. Mit letzterer Methode konnten Einkristalle größer als  $30 \text{ mm} \cdot 30 \text{ mm} \cdot 25 \text{ mm}$  gewonnen werden. Die langsame Zersetzungreaktion bei Temperaturen über 868 K zu  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und  $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  kann bereits durch moderate Abkühlraten von  $30\text{-}40^\circ\text{C}$  pro Stunde überwunden werden [Che89, Bec98].

Es ist nur natürlich anzunehmen, dass die nicht-linearen optischen Eigenschaften sowie der anisotrope Ladungstransport eng mit der Kristallstruktur von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  verknüpft sind. Die orthorhombische Einheitszelle mit der Raumgruppe  $\text{Pna}_21$  ist in Abb. 4.2.1 abgebildet. Die Struktur wurde bereits 1978 durch Röntgen-Untersuchungen [Kön78] bei Raumtemperatur aufgeklärt, aber neuere Messungen bei bis zu 650 K zeigen, dass  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  auch einer stark anisotropen thermischen Ausdehnung unterliegt [Wei90, She05]. Die Gitterkonstanten variieren dabei von  $a = 8,444 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,378 \text{ \AA}$  und  $c = 5,146 \text{ \AA}$  bei 293 K zu  $a = 8,746 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,480 \text{ \AA}$  und  $c = 5,013 \text{ \AA}$  bei 650 K, was einer Ausdehnung entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse um 3,6 bzw. um 1,4 % entspricht, während entlang der  $c$ -Achse eine Kontraktion um 2,6 % stattfindet. Es ist anzunehmen, dass sich diese anisotrope strukturelle Temperaturabhängigkeit auch stark auf die lokalen Umgebungen der Lithium-Einbaulagen auswirkt.

Bei Raumtemperatur bilden  $(\text{B}_3\text{O}_5)^-$  Gruppen, jeweils bestehend aus zwei trigonalen  $\text{BO}_3$  und einer tetraedrischen  $\text{BO}_4$  Einheit, ein Netzwerk, welches von zwei kristallographisch unterscheidbaren, spiralförmigen Kanälen entlang der  $c$ -Achse durchzogen wird, siehe Abb. 4.2.1(b). In den Kanälen sitzen die  $\text{Li}^+$ -Ionen in leicht verzerrten Tetraederkonformationen aus Sauerstoff-Atomen. Die  $\text{Li}^+$ -Atome zeigen im Gegensatz



**Abb. 4.2.1.** Kristallstruktur von  $\text{Li}_3\text{BO}_5$  entsprechend der Röntgendaten aus [She05] bei 293 K. Bor-Atome sind in grün und Sauerstoff-Atome in rot dargestellt. Diese formen ein Netzwerk durchsetzt mit Kanälen entlang der  $c$ -Achse. (b) Der Blick in  $c$ -Richtung macht deutlich, dass die zwei unterscheidbaren Li Plätze (helles und dunkles blau) in jeweils unterschiedlichen Kanälen liegen. Mit Vesta erstellt [Mom11].

zu den anderen Kernen eine starke thermische Vibration, was auf ihre hohe Beweglichkeit hindeutet. Die hohe Anisotropie dieser Vibrationen wurde als eine der Ursachen für die günstigen nicht-linearen Eigenschaften des Kristalls ausgemacht [She05]. Entlang der Kanäle betragen die Abstände zweier benachbarter Li-Plätze jeweils nur  $3,13 \text{ \AA}$ , während nebeneinander liegende Kanäle mindestens  $5,01 \text{ \AA}$  auseinander liegen. Der große Unterschied in den Nächste-Nachbar-Abständen bietet somit bereits eine intuitive Erklärung dafür, dass die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Kanäle (entlang der  $c$ -Achse) um mehr als vier Größenordnungen höher ist, als senkrecht dazu (entlang der  $a$ - oder  $b$ -Achse) gemessen [Kim97, Kan05].

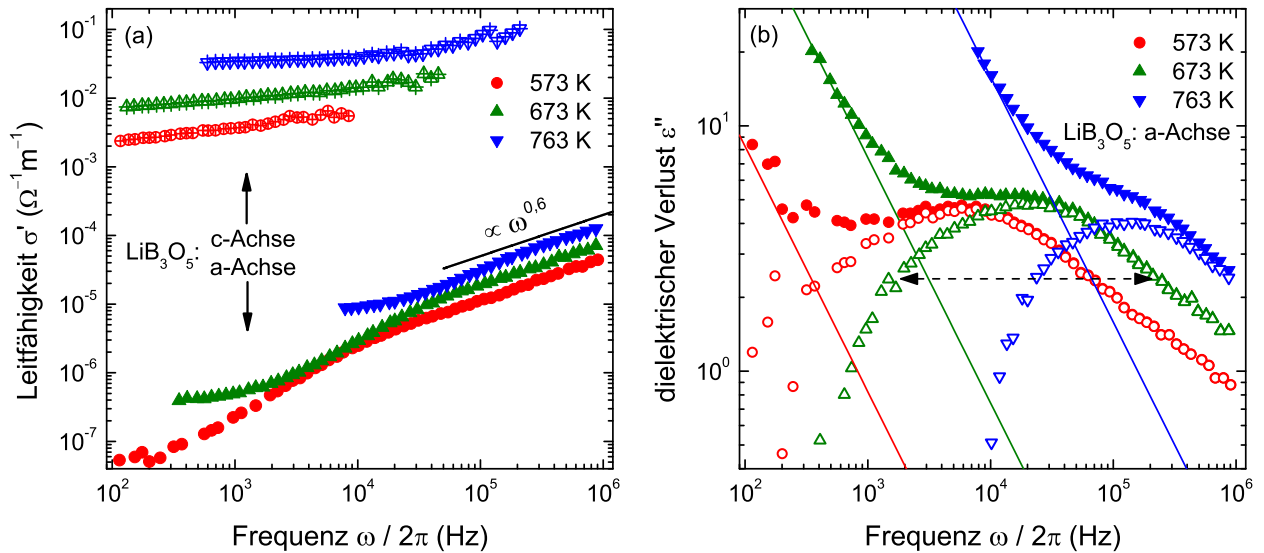
Die Realteile der frequenzabhängigen Leitfähigkeiten  $\sigma'(\omega)$  von  $\text{Li}_3\text{BO}_5$  entlang der  $a$ - und  $c$ -Kristallachsen sind in Abb. 4.2.2(a) für einige Temperaturen dargestellt und zeigen eine starke Anisotropie. Die Leitfähigkeiten  $\sigma'(\omega)$  wurden aus den von Kim et al. [Kim97] gemessenen dielektrischen Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  berechnet,

$$\sigma'(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega), \quad (4.3)$$

welche in Abb. 4.2.2(b) aufgetragen sind. Während in diesen Spektren, die entlang der kristallographischen  $c$ -Achse gemessen wurden, die elektrische Leitfähigkeit dominiert, zeigen die Daten entlang der  $a$ -Achse einen deutlichen Verlustpeak. Diese Peaks werden noch besser sichtbar, wenn die Gleichstromleitfähigkeitsbeiträge  $\sigma_{\text{DC}} / (\omega \epsilon_0)$ ,  $\sigma_{\text{DC}} = \sigma'(\omega \rightarrow 0)$ , vom dielektrischen Verlust abgezogen werden. Die resultierenden  $\epsilon''(\omega)$  sind in Abb. 4.2.2(b) als offene Symbole dargestellt. Die Peaks sind signifikant breiter als ein Debye-Peak<sup>3</sup>, was auf eine breite Verteilung von zugrunde liegenden Korrelationszeiten  $\tau_\epsilon$  für die Ionendynamik hindeutet.

Eine breite Verteilung von  $\tau_\epsilon$  steht an dieser Stelle jedoch im Widerspruch zu den Annahmen in einer früheren Studie der Linienbreiten von  $^7\text{Li}$ -NMR-Pulverspektren, welche von Matsuo et. al [Mat96] in einem Temperaturbereich von ca. 500 bis 700 K durchgeführt wurde. Zur Analyse der Ergebnisse aus NMR-Messungen ist generell zu beachten, dass in  $\text{Li}_3\text{BO}_5$  aufgrund der Kristallsymmetrie nur zwei unter-

<sup>3</sup>Ein sogenannter Debye-Peak, benannt nach Peter Debye, tritt als dielektrischer Verlustpeak infolge der Existenz einer einzelnen Korrelationszeit  $\tau_D$  auf und zeichnet sich insbesondere durch Nieder- und Hochfrequenzflanken mit den Steigungen  $\propto \omega^1$  bzw.  $\propto \omega^{-1}$  und einer Breite von ca. 1,14 Dekaden aus. Der Peak hat generell die Form  $\epsilon''(\omega) = \Delta \epsilon \omega \tau_D / (1 + \omega^2 \tau_D^2)$ , worin  $\Delta \epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  die Differenz zwischen Nieder- und Hochfrequenzdielektrizitätskonstante bezeichnet. Darüber hinaus sei hier auf das Buch [Kre04] verwiesen.



**Abb. 4.2.2.** (a) Elektrische Leitfähigkeiten  $\sigma'(\omega)$  in Richtung der  $a$ - und entlang der  $c$ -Achse von LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Entlang der  $c$ -Achse wird die Frequenzabhängigkeit von einer Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{DC,c}$  dominiert, die um mehrere Größenordnungen höher ist als das niederfrequente Plateau  $\sigma_{DC,a}$  entlang der  $a$ -Achse. Bei hohen Frequenzen verläuft  $\sigma'_a(\omega)$  proportional zu  $\omega^{0,6 \pm 0,02}$ . (b) Dielektrischer Verlust  $\epsilon''(\omega)$  entlang der  $a$ -Achse. Die offenen Punkte ergeben sich nach Subtraktion eines Gleichstromleitfähigkeitsbeitrages und decken Verlustpeaks mit einer Halbwertsbreite von ca. 2,2 Dekaden Breite auf (siehe die gestrichelten Pfeile). Die Rohdaten wurden entnommen aus [Kim97] und im Hinblick auf die Fragestellungen der vorliegende Arbeit ausgewertet.

scheidbare elektrische Ladungsumgebungen vorkommen. Gerade die im selben Kanal gelegenen Plätze gehen durch eine 2<sub>1</sub>-Schraubenoperation entlang der  $c$ -Achse ineinander über und ergeben daher die gleichen Quadrupolfrequenzen  $\omega_Q$ . Die Plätze in benachbarten Kanälen sind dagegen durch Gleitspiegelebenen verbunden, weshalb die EFG-Tensoren zwar die gleiche Größe  $\delta_Q$  und Asymmetrie  $\eta$  haben, aber im allgemeinen unterschiedlich zum äußeren Magnetfeld orientiert sind. In Abb. 4.2.1 sind die beiden unterscheidbaren Li-Plätze durch verschiedene Blautöne gekennzeichnet. Das <sup>7</sup>Li-NMR-Quadrupolspektrum eines Einkristalles besteht somit aus genau zwei Paaren von Resonanzlinien, welche genau diesen beiden Plätzen Li(A) und Li(B) zugeordnet werden können. Bezüglich der Dynamik ist die NMR-Spektroskopie somit primär auf den Austausch zwischen den beiden Kanälen sensitiv.

Die Orientierung der EFG in LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ist durch präzise Analyse von Kristall-Rotationsspektren prinzipiell bereits bekannt. Da die Angabe dieser Orientierungen in [Lim03] jedoch in Form der Richtungskosinusse, d.h. durch Rotationsmatrizen, erfolgte, ist die direkte Extraktion der korrekten Euler-Winkel nicht trivial. Die Rotationsmatrizen enthalten nämlich auch Richtungsvorzeichen der EFG, welche physikalisch eigentlich gar nicht unterschieden werden können. Für LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ist die Reduktion solcher Vorzeichen insbesondere deshalb wichtig, weil die beiden spiegelsymmetrischen Li-EFG nicht allein durch eine Rotation ineinander überführt werden können. Aus diesem Grund wurden die in [Lim03] gegebenen Rotationsspektren erneut numerisch ausgewertet. Das hierzu verwendete Anpassungsverfahren ist im Anhang A.6 beschrieben. Die erhaltenen EFG-Tensorparameter und die Euler-Winkel im Kristallachsensystem sind in Tab. 4.2.1 angegeben. Wie aufgrund der Kristallsymmetrie erwartet, sind die Anisotropieparameter  $\delta_Q$  und  $\eta$  beider Li-Positionen nahezu gleich und entsprechen ungefähr den von Lim et al. angegebenen Werten  $\delta_Q = 2\pi \cdot (71,5 \pm 0,5)$  kHz und  $\eta = 0,6 \pm 0,1$  [Lim03].

Weitere bisher nicht genannte NMR-Studien beschäftigen sich entweder primär mit strukturellen Eigen-



Euler-Winkel	$\delta_Q$ ( $2\pi \cdot \text{kHz}$ )	$\eta$	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )
Li(A)	$71,8 \pm 0,2$	$0,67 \pm 0,01$	$120,98 \pm 0,09$	$64,74 \pm 0,05$	$92,2 \pm 0,3$
Li(B)	$72,3 \pm 0,2$	$0,65 \pm 0,01$	$139,7 \pm 0,1$	$34,16 \pm 0,09$	$28,5 \pm 0,3$
Li(B) in PAS von Li(A)	-	-	68,8	33,5	240,2

**Tab. 4.2.1.** Tensorparameter  $\delta_Q$  und  $\eta$  sowie die Euler-Winkel nach der die EFG-Tensoren der beiden Plätze Li(A) und Li(B) in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  ausgehend vom Kristallachsenkoordinatensystem in  $(z, y', z')$ -Konvention gedreht sind. Die unterste Zeile gibt für  $\delta_Q$  und  $\eta$  gemittelte Werte an sowie die relativen Euler-Winkel, welche die Lage des Li(B)-EFG im Hauptachsensystem („PAS“) von Li(A) beschreiben.

schaften von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , sowohl mittels  $^7\text{Li}$ - als auch mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR<sup>4</sup> [Ahn04, Kim98, Pad14], oder wurden in einem Temperaturbereich unterhalb von 400 K durchgeführt, in welchem Relaxationszeitmessungen im Wesentlichen nicht mehr sensitiv auf die Ionendynamik sind, sondern durch Phononenprozesse dominiert werden [Lim03, Lim14].

#### 4.2.2. Experimentelle Details

Einkristalle von Lithiumtriborat der Größe  $3 \cdot 3 \cdot 3$  mm wurden von Altechna und von Photon LaserOptik gekauft. Polykristalline Proben wurden wegen der leichten Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit [Bec98] in einer Glovebox in trockener  $\text{N}_2$ -Atmosphäre präpariert. Dazu wurde der Einkristall der Fa. Photon LaserOptik zu einem feinen Pulver gemahlen und anschließend in NMR-Röhrchen aus Quarzglas gefüllt. Wie sich erst später herausstellte, s.u., gibt es Hinweise darauf, dass diese Probe signifikante Abweichungen von der in der Literatur beschriebenen Kristallstruktur aufweist. Fehler in der Struktur sind für  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  nicht unbedingt selten und üblicherweise im Herstellungsprozess begründet. Aufgrund der hohen Viskosität der Schmelze neigt diese zur leichten Glasbildung. Speziell für größere Einkristalle von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  konnten auch Mikrophasen von  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und  $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  in Folge von Zersetzung während des Abkühlprozesses nachgewiesen werden [Bec98].

Alle NMR-Experimente wurden an einem Eigenbau-Spektrometer bei einer  $^7\text{Li}$ -Larmorfrequenz von  $\omega_L = 2\pi \cdot 149,7$  MHz durchgeführt. Die Larmorfrequenz von  $^{11}\text{B}$  liegt bei  $\omega_L = 2\pi \cdot 123,6$  MHz. Die Pulslängen für eine Inversion der Magnetisierung lagen bei ca.  $4,5 \mu\text{s}$  unter- bzw. bei  $15 \mu\text{s}$  oberhalb<sup>5</sup> von ca. 700 K. Für die selektive Zentrallinienanregung von  $^{11}\text{B}$  lag die Inversionspulslänge bei  $12 \mu\text{s}$ . Um den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 874 K abzudecken, wurde ein Hochtemperaturprobenkopf [Pri02] verwendet. Zur Kalibration wurde ein Testlauf von 300 bis 900 K gemacht, bei dem ein zweites Thermolement die Temperatur innerhalb der Spule aufgenommen hat. Die anhand dieses Testlaufs erzeugte Korrekturkurve wurde mit dem Schmelzpunkt von  $\text{NaNO}_3$  (Sigma Aldrich, 99 % Reinheitsgrad) bei  $T_m = 579$  K gegengeprüft. Bei  $T_m$  fällt die  $^{23}\text{Na}$  Spin-Gitter-Relaxation schlagartig um ca. eine Größenordnung ab [Kas77]. Der Wendepunkt dieses Übergangs aus den zur Kalibration gemachten Messungen weicht von  $T_m$  um weniger als 1 K ab, aber seine Breite von  $\sim 7$  K weist auf einen signifikanten Temperaturgradienten über die Probenlänge von ca. 1 cm hin.<sup>6</sup>

Zur Aufnahme der Spin-Echo-Spektren wurden für  $^7\text{Li}$  und für  $^{11}\text{B}$  die Zweipulssequenzen  $\text{SE}_+$  bzw.  $\text{SE}_+ - \text{SE}_-$  mit entsprechenden Phasenzyklen verwendet, siehe Kap. 3.5.1.1, und eine Fourier-Transformation

<sup>4</sup>Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass das  $^{11}\text{B}$ -Spektrum der trigonal orientierten  $\text{BO}_3$ -Gruppen des Einkristalles entlang der  $c$ -Achse nur etwa 600 kHz breit ist. Dies könnte in zukünftigen Messungen dazu ausgenutzt werden, nicht-selektiv angeregte stimulierte Echo-Spektroskopie an  $^{11}\text{B}$  durchzuführen, um den Li-Austausch indirekt zu beobachten. Für die vorliegende Arbeit wurden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen aber nur an polykristallinen Proben durchgeführt.

<sup>5</sup>Bei den hohen Temperaturen musste aufgrund von elektrischen Überschlügen an der Proben spule die Leistung der RF-Pulse stark reduziert werden.

<sup>6</sup>Ein großer Teil der Einkristallmessungen wurde einige Wochen vor dieser Temperaturenkalibration durchgeführt. Die Temperaturen in diesen Experimenten wurden durch dieselbe Korrekturkurve aber mit einem zusätzlichen Versatz von ca. 45 K festgelegt. Der Versatz wurde durch Übereinstimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten bestimmt und es ergibt sich, wie weiter unten in Abschnitt 4.2.8 beschrieben, ebenfalls ein konsistentes Bild der für die Ionendynamik ermittelten Korrelationszeiten.



ab dem Echomaximum durchgeführt. Bei der selektiven Anregung von <sup>11</sup>B betrug der Flipwinkel des Refokussierungspulses  $\varphi = 180^\circ$ . Bei den <sup>7</sup>Li-Messungen wurde  $\varphi = 54,7^\circ$  eingestellt, was zwar das FID-Intensitätsverhältnis zwischen Satelliten zu Zentrallinie von 3 : 2 reproduziert, bei kurzen Pulsabständen aber zu Phasenfehlern im Spektrum führen kann. Der Pulsabstand betrug, wenn nicht anders angegeben, jeweils  $t_p = 20 \mu\text{s}$ . Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  wurden nach Sättigung der Magnetisierung mit denselben Echopulssequenzen aufgenommen. Relaxationszeiten unter Spin-Lock-Bedingungen  $T_{1p}$  wurden mittels der in Kap. 3.5.2.2 beschriebenen Pulsfolge gemessen. Um die Stärke des Lockpulses  $\omega_1$  zu bestimmen, wurde ein  $T_{2p}$ -Experiment durchgeführt, bei dem die Oszillation der Magnetisierung unter Einwirkung des Pulses beobachtet wurde. Die Magnetisierungsverläufe von  $T_1$ ,  $T_{1p}$  und  $T_2$  wurden durch Anpassungen der Kohlrausch-Funktionen (3.94) bzw. (3.96) an die Daten analysiert.

Die stimulierten Echos wurden primär mit der üblichen sin-sin Pulssequenz  $Y_{90^\circ} - t_p - X_{45^\circ} - t_m - Y_{45^\circ}$  aufgenommen. Speziell genannte Experimente wurden auch mit der cos-cos-Sequenz  $X_{90^\circ} - t_p - X_{45^\circ} - t_m - X_{41,8^\circ}$  gemessen, siehe Kap. 3.5.3. Alle Evolutionszeiten  $t_p$  wurden um die endlichen Pulslängen korrigiert. Aufgrund der Receiver-Totzeit fehlen von jedem aufgenommenen  $F_2(t_a)$ -Zeitsignal einige Mikrosekunden, welche für ideale Spin-Alignment-Spektren und für die zweidimensionale Spektroskopie rückextrapoliert werden mussten. Bei den Messungen am Einkristall treten in diesen Zeitsignalen stets nur zwei Oszillationsfrequenzen  $\omega_{Q,A}$  und  $\omega_{Q,B}$  auf, welche den beiden Lithium-Plätzen Li(A) und Li(B) zugeordnet sind, siehe den vorherigen Abschnitt 4.2.1. Die sin-sin-Korrelationsfunktion, Gl. (3.116), wird unter diesen Bedingungen zu der Überlagerung zweier harmonischen Oszillationen

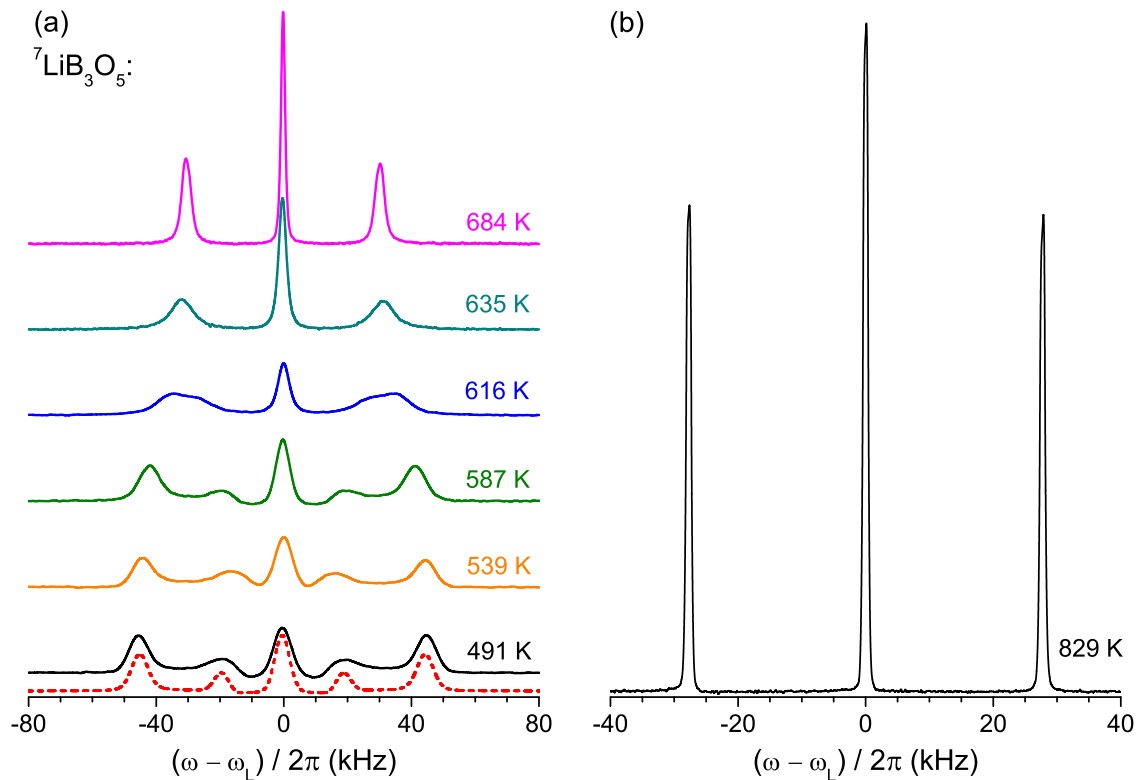
$$f_2(t_p, t_a) = \left[ a(t_p) \sin(\omega_{Q,A} t_a + \phi) + b(t_p) \sin(\omega_{Q,B} t_a + \phi) + c(t_p) \right] \cdot \left\{ \exp\left(-\left(\frac{t_a - t_p}{T_2^*}\right)^\kappa\right) + \exp\left(-\left(\frac{t_a + t_p}{T_2^*}\right)^\kappa\right) \right\}. \quad (4.4)$$

$f_2(t_p, t_a)$  wurde numerisch an die komplexen Zeitsignale  $F_2^{\text{sin}}(t_2)$  angepasst und anschließend dazu verwendet 14  $\mu\text{s}$  an fehlenden Datenpunkten zu rekonstruieren. Die Terme in den eckigen Klammern enthalten neben den Präzessionsfrequenzen einen Phasenoffset  $\phi$  und die Amplitudenmodulationen  $a(t_p)$  und  $b(t_p)$ . Der unmodulierte  $c(t_p)$ -Term quantifiziert einen Zentrallinenbeitrag. Der in geschweiften Klammern gegebene Ausdruck ist eine empirische Variante eines dipolaren Echos, motiviert durch den  $\langle C_{2,D}(t_p, t_m, t_a) \rangle$ -Term in Gl. (3.117), unter Berücksichtigung von refokussierten  $B_0$ -Inhomogenitäten und einer generellen Abweichung von einer Gaußschen Echoform ( $\kappa = 2$ ). Zur Extrapolation der  $F_2(t_2)$ -Signale bei den Pulverproben kam das in Kap. 3.5.5.1 beschriebene Verfahren zum Einsatz. Die jeweiligen Signale wurden dabei um 4,35  $\mu\text{s}$  bis zu  $t_2 = 0$  extrapoliert.

Für die eindimensionalen Spin-Alignment Spektren wurde ein Gaußsche Apodisierung mit  $2\pi \cdot 800 \text{ Hz}$  spektraler Breite angewendet. Bei den zweidimensionalen Einkristall- und Pulver-Austauschspektren wurden stärkere Abdämpfungen des Zeitsignals mit  $2\pi \cdot 2 \text{ kHz}$  bzw.  $2\pi \cdot 3 \text{ kHz}$  eingesetzt.

### 4.2.3. Spin-Echo-Spektren

**<sup>7</sup>Li-NMR-Spektren von einkristallinem LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>** Die <sup>7</sup>Li-Einkristall-Spektren bestehen aus einer Zentrallinie und einem Paar von Quadrupolsatelliten für jeden Li-Platz, welchem ein zu den anderen Plätzen unterschiedlich orientierter EFG-Tensor zugeordnet ist. Die Zentrallinie wird durch die 1. Ordnung der Quadrupolwechselwirkung nicht verschoben und befindet sich daher unter Vernachlässigung einer isotropen chemischen Verschiebung bei  $\omega = \omega_L$ . Die Positionen der Satelliten werden durch die Orientierung des Kristalles im Magnetfeld festgelegt, siehe Kap. 3.3.1. Bei den in Abb. 4.2.3 für Temperaturen von 491



**Abb. 4.2.3.**  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Echo-Spektren von einkristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . (a) Für ansteigende Temperaturen ist die Verschmelzung der beiden Quadrupolresonanzen auf der jeweiligen Seite des NMR-Spektrums zu beobachten. Simultan werden die Dipolwechselwirkungen ausgemittelt. (b) Bei der höchsten gemessenen Temperatur reduziert sich das Einkristallspektrum auf ein Triplet mit den Intensitäten 3,03 : 4,00 : 3,00. Bei diesem Spektrum wurde neben der üblichen Phasenkorrektur 0. Ordnung auch eine Korrektur erster Ordnung  $\phi(\omega) = -80 \text{ Hz}/500 \text{ kHz} \cdot (\omega - \omega_L)$  angewendet.

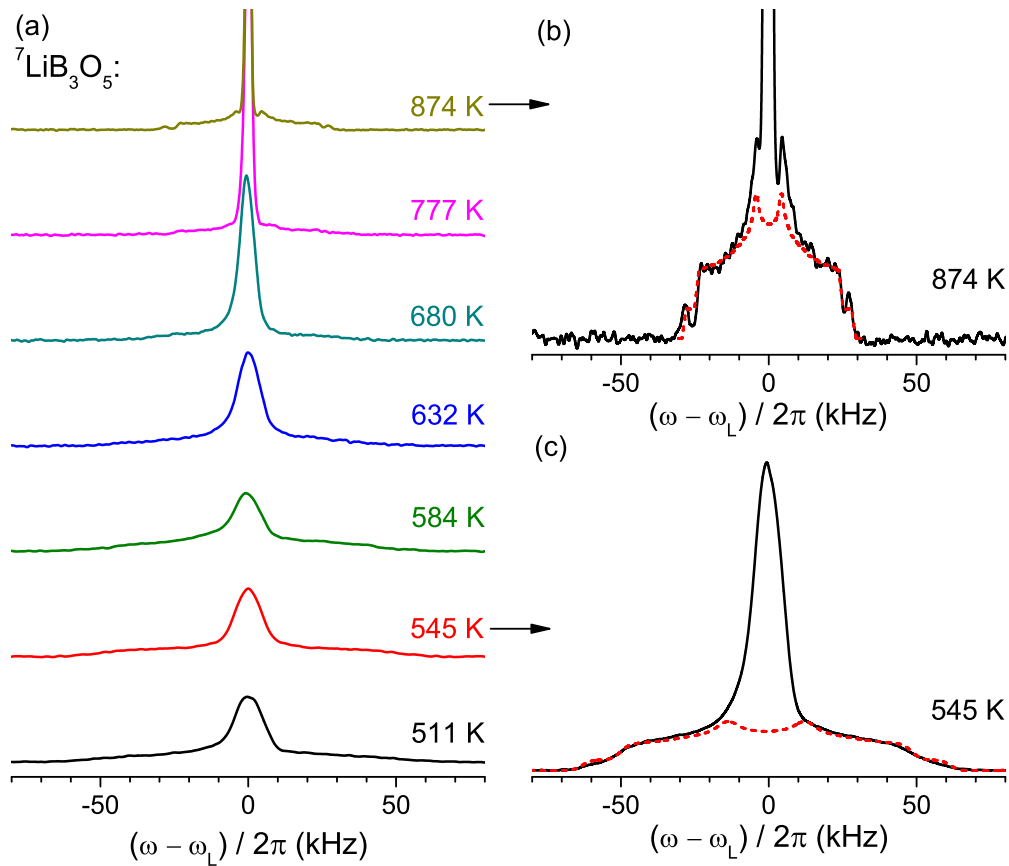
bis 829 K dargestellten  $\text{SE}_+$ -Spektren lag das Magnetfeld ca. entlang der  $(c + 5^\circ)$ -Achse in der  $bc$ -Ebene.<sup>7</sup> Bei der niedrigsten Temperatur können sowohl die Zentrallinie als auch die zwei Satellitenpaare bei  $\omega_{Q,A} \approx \pm 2\pi \cdot 45 \text{ kHz}$  und  $\omega_{Q,B} \approx \pm 2\pi \cdot 20 \text{ kHz}$  gut beobachtet werden. Die Breite aller Resonanzlinien wird durch die starken Dipolwechselwirkungen der  ${}^7\text{Li}$ -Kerne dominiert. Die Unterschwinger nahe der Zentrallinie deuten auf die Anwesenheit nicht unterdrückter Quadrupoltransienten hin. Dies konnte durch ein mittels Gl. (3.65) berechnetes Spektrum unter Hinzunahme einer dipolaren Verbreiterung von  $\sigma_D \approx 2\pi \cdot 2,3 \text{ kHz}$  bestätigt werden. Das hierzu anhand der Kristallstruktur von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  mit den Gln. (3.31) und (3.36) ermittelte zweite Moment  $\sigma_D^2$  der Dipolsumme besteht zu 37,5 % aus  ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$  und zu 62,5 % aus heteronuklearen Wechselwirkungen. Das berechnete Spektrum ist als gestrichelte rote Linie am unteren Rand von Abb. 4.2.3(a) dargestellt und zeigt, dass sowohl die Resonanzlinien als auch die Unterschwinger gut reproduziert werden können.

Bei 491 K ist die Hüpfrate der Li-Ionen wesentlich langsamer als die Breite des NMR-Quadrupolspektrums, sodass ein Spektrum im statischen Grenzfall beobachtet wird. Mit zunehmender Temperatur werden die Ionenbewegungen schneller und es tritt Bewegungsverschmälerung ein. Sobald die inverse Korrelationszeit  $\tau_c^{-1}$  des Sprungprozesses zwischen den beiden Plätzen A und B schneller als die Differenz ihrer beiden NMR-Frequenzen  $\tau_{c,Q}^{-1} \approx |\omega_{Q,A} - \omega_{Q,B}|$  wird, hier ca.  $2\pi \cdot 25 \text{ kHz}$  bzw.  $\tau_{c,Q} \approx 6 \mu\text{s}$ , verschmelzen die beiden Resonanzlinien zu einer einzelnen Linie bei einer mittleren Quadrupolfrequenz von  $\bar{\omega}_{Q,AB} \approx 2\pi \cdot 27,8 \text{ kHz}$ . In  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  tritt diese Koaleszenz zwischen 616 und 636 K ein, siehe Abb. 4.2.3(a).

Analog zur Quadrupolverbreiterung werden auch die dipolaren Wechselwirkungen ausgemittelt. Der Vergleich von Abb. 4.2.3(a), 491 K, und Abb. 4.2.3(b), 829 K, zeigt, dass die volle Halbwertsbreite  $\Delta\omega$  aller

<sup>7</sup>Diese Orientierung wurde anhand der in [Lim03] gegebenen Rotationsspektren aus der Lage der Quadrupolfrequenzen mit einer Genauigkeit von etwa  $3^\circ$  bestimmt.

Resonanzlinien bei zunehmender Temperatur von  $2\pi \cdot 6,3 \text{ kHz}$  auf ca.  $2\pi \cdot 1,0 \text{ kHz}$  abnehmen. Die im Hochtemperaturgrenzfall gezeigten Resonanzlinien haben ein Intensitätsverhältnis von 3,03 : 4,00 : 3,00, welches ausgezeichnet mit dem theoretisch erwarteten Verhältnis von 3 : 4 : 3 übereinstimmt. Eine quantitative Analyse der Linienbreiten  $\Delta\omega$  als Funktion der Temperatur erfolgt in Abschnitt 4.2.8 in Kombination mit den Ergebnissen aus den folgenden Unterkapiteln.

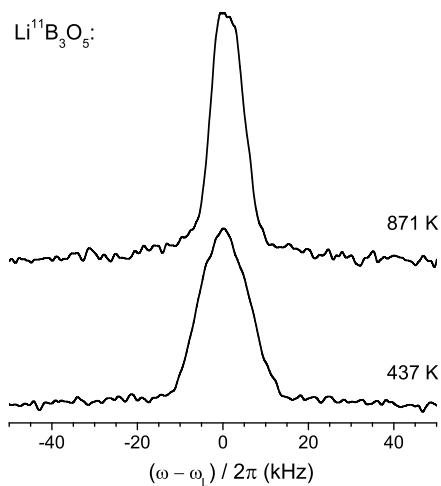


**Abb. 4.2.4.** (a)  $^7\text{Li}$ -SE $_+$ -Spektren von polykristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . Bewegungsverschmälerung der Zentrallinie bzw. Ausmittlung des Satellitenspektrums sind mit zunehmender Temperatur zu beobachten. Die Teilbilder (b) und (c) zeigen die Spektren im Hoch- und Tieftemperatur-Grenzfall. Die roten Linien stellen Simulationen dar, welche mittels der im Text gegebenen Parameter erstellt wurden.

**$^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von polykristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$**  Abbildung 4.2.4(a) zeigt  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren der pulverförmigen Probe von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  von 545 bis 874 K. Aufgrund dessen, dass im Pulver alle Orientierungen der EFG isotrop bezüglich des äußeren Magnetfeldes vorliegen, verteilt sich die gesamte Intensität der Satelliten auf einen breiten Bereich von ca.  $\pm 60 \text{ kHz}$  und der Blick auf die Gesamtspektren wird durch die Zentrallinie dominiert. Ein Spektrum im statischen Grenzfall ist in Abb. 4.2.4(c) daher vergrößert dargestellt. Weil die EFG beider Li-Plätze in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  die gleiche Form in unterschiedlicher Orientierung besitzen, ist das Satellitenspektrum durch einen Satz von Anisotropie- und Asymmetrieparametern gegeben. Die gestrichelte rote Linie zeigt eine Simulation des Spektrums, woraus sich die Parameter  $\delta_Q = 2\pi \cdot (62 \pm 2) \text{ kHz}$  und  $\eta = 0,58 \pm 0,1$  ableiten lassen. Für die dipolare Verbreiterung wurde wiederum  $\sigma_D \approx 2\pi \cdot 2,3 \text{ kHz}$  angenommen. Trotz der offensichtlich hervorragenden Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Simulation weicht der erhaltene Parameter  $\delta_Q$  signifikant von dem aus Tab. 4.2.1 ab, welche aus von Lim et al. bei Raumtemperatur gemessenen Rotationsmustern des Einkristalles bestimmt wurden. Die Asymmetrieparameter stimmen dagegen sehr gut überein. Es bleibt leider unklar, inwiefern die Diskrepanz in den Kopplungsparametern auf etwaige Kristallfehler oder auf eine Temperaturabhängigkeit der EFG durch die anisotrope thermische Ausdehnung von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  zurückzuführen sind.

Im Limes hoher Temperaturen wird der Austausch zwischen den Li-Plätzen so schnell,  $\delta_Q\tau_c \ll 1$ , dass

die Quadrupolanisotropie durch einen mittleren EFG ausgedrückt werden kann. Gleichzeitig werden ebenfalls die Dipolwechselwirkungen ausgemittelt. Eine quantitative Analyse der Zentralliniensbreite erfolgt in Abschnitt 4.2.8. Mittels der Gln. (3.23) und der Gesamtbreite des Satellitenspektrums bei 874 K können die mittleren Quadrupolparameter  $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot (29 \pm 1)$  kHz und  $\bar{\eta}_Q = 0,7 \pm 0,05$  ermittelt werden. Eine entsprechende Simulation ist in Abb. 4.2.4(b) als gestrichelte rote Linie dargestellt.



**Abb. 4.2.5.**  $^{11}\text{B}$ -Zentrallinien-Spektren von pulverförmigem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . Durch schnellen Li-Austausch in der Umgebung der Bor-Atome reduziert sich die Linienbreite  $\Delta\omega$  bei steigender Temperatur.

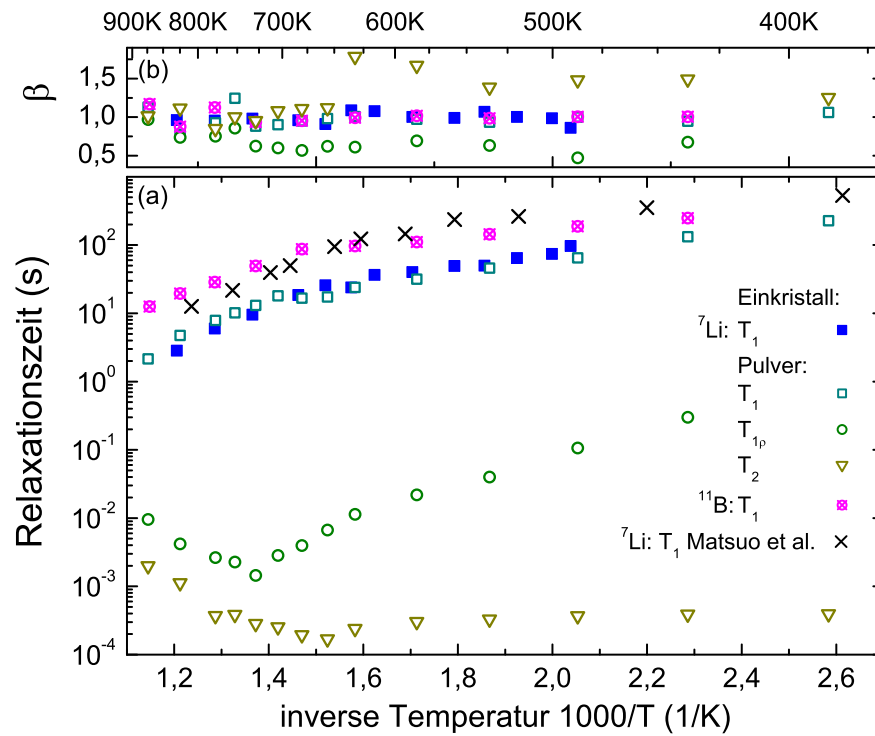
**$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren** NMR-Spektren der  $^{11}\text{B}$ -Zentrallinie sind in Abb. 4.2.5 exemplarisch für zwei Temperaturen im statischen Grenz- und in einem teilweise gemittelten Fall dargestellt. Die Linienformen sind generell relativ breit und strukturlos. Mit steigender Temperatur fällt die Linienbreite  $\Delta\omega$  ca. von  $2\pi \cdot 14,1$  kHz auf  $2\pi \cdot 9,1$  kHz, was aber nur teilweise auf die Ausmittlung der heteronuklearen Dipolwechselwirkungen zu den sehr beweglichen  $^7\text{Li}$ -Kernen zurückzuführen sein kann. Die Differenz dieser Linienbreiten suggeriert einen Beitrag zum zweiten Moment von  $\delta\omega^2 = \Delta\omega^2 / (8 \ln 2) \approx 8,3 \cdot 10^8 \text{ rad}^2\text{s}^{-2}$ , welches um mehr als eine Größenordnung höher ist als der aus der Kristallstruktur mit Gl. (3.36) abgeschätzte Wert  $\delta\omega^2 \approx 4,5 \cdot 10^7 \text{ rad}^2\text{s}^{-2}$ . Im Hochtemperaturgrenzfall verbleibt dennoch eine hohe Breite, die darauf hindeutet, dass auch ein signifikanter Verbreiterungsanteil durch die Anisotropie der zweiten Ordnung Quadrupolwechselwirkung vorliegt. Diese könnte ebenfalls eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die gesamte  $\Delta\omega(T)$ -Abhängigkeit wird in Abschnitt 4.2.8 quantitativ analysiert.

#### 4.2.4. Relaxationszeitmessungen

**Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Laborsystem** Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  für  $^7\text{Li}$  wurden über den gesamten Temperaturbereich von 387 bis 874 K sowohl am Einkristall als auch am Pulver bestimmt und sind in Abb. 4.2.6 dargestellt. Die Magnetisierungskurven sind bei allen Temperaturen durch einen Streckungsparameter  $\beta_{T_1} \approx 1$  charakterisiert. Die Relaxationszeiten  $T_1$  sind generell relativ lang und fallen mit steigender Temperatur von ca. 227 s bei der tiefsten auf ca. 2 s bei der höchsten gemessenen Temperatur monoton ab. Die  $T_1$ -Werte liegen um ca. einen Faktor Zwei niedriger als die an pulverförmigem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  bei  $\omega_L = 2\pi \cdot 155,5$  MHz von Matsuo et al. gemessenen  $T_1$ -Werte [Mat96].

**$^7\text{Li}$ -Spin-Spin-Relaxationszeiten** Zur Bestimmung von transversalen  $^7\text{Li}$ -Spin-Spin-Relaxationszeiten,  $T_2$ , wurden Spin-Echo-Experimente mit variablem Pulsabstand an polykristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  im Temperaturbereich von 380 bis 860 K durchgeführt. An die Echoamplituden wurde eine Kohlruschfunktion, Gl. (3.96), angepasst. Die Relaxationszeiten sind in Abb. 4.2.6(a) dargestellt und weisen ein schwaches Minimum mit  $T_2 \approx 170 \mu\text{s}$  bei 647 K auf. Ein Minimum der transversalen Relaxationszeit ist gerade bei der Temperatur zu erwarten, wo  $\tau_c$  in der Größenordnung von  $\langle\delta_Q\rangle^{-1}$  liegt. Aufgrund der in Abschnitt 4.2.3 gezeigten Hochtemperaturspektren ist klar, dass der fluktuierende Teil der quadrupolaren Anisotropie  $\langle\delta\delta_Q\rangle$  maximal  $\delta_Q - \bar{\delta}_Q \approx 2\pi \cdot 33$  kHz beträgt. Angenommen, dass für Frequenzfluktuationen die Standardabweichung  $\sigma_D$  der Dipolwechselwirkungen als untere Grenze gilt, dann folgt, dass am  $T_2$ -Minimum die Korrelationszeit  $\tau_c$  des Lithium-Austausches zwischen 5 und 70  $\mu\text{s}$  liegen muss.

Bei niedrigen Temperaturen wird  $T_2$  aufgrund dipolarer Wechselwirkungen nicht kürzer als ca. 400  $\mu\text{s}$ . Die Streckungsparameter in Abb. 4.2.6(b) befinden sich für  $T \leq 630$  K bei einem mittleren Wert von  $\beta_{T_2} \approx 1,5$ .

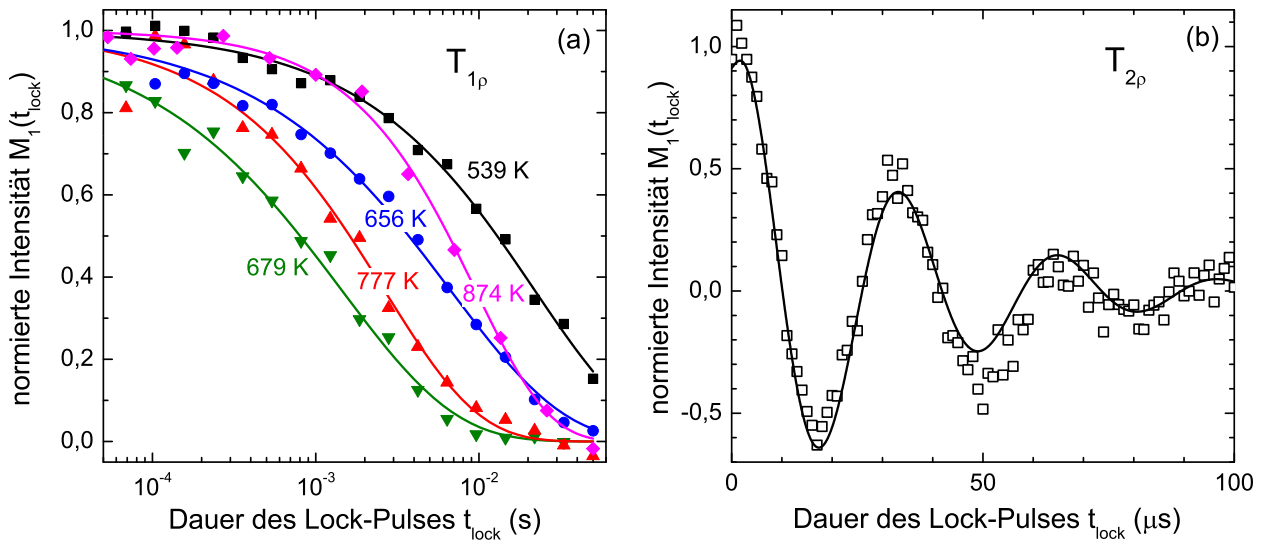


**Abb. 4.2.6.**  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Laborsystem  $T_1$  und im rotierenden Koordinatensystem  $T_{1\rho}$  von einkristallinem (gefüllte Punkte) und polykristallinem (offene Punkte)  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ .  $T_{1\rho}$  und  $^7\text{Li}$ -Spin-Spin-Relaxationszeiten  $T_2$  durchlaufen jeweils ein Minimum, wenn der Ionenaustausch auf der Zeitskala von Mikrosekunden stattfindet.  $^{11}\text{B}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten und  $^7\text{Li}$ - $T_1$ -Daten von Matuso et al. [Mat96] sind ebenfalls dargestellt.

Nahe des Minimums werden die  $\beta_{T_2}$  deutlich kleiner und liegen für Temperaturen größer als etwa 670 K in der Nähe von Eins. In diesem Hochtemperaturbereich werden die Relaxationszeiten zunehmend länger, d.h.  $T_2 \geq 1$  ms für  $T \geq 830$  K.

**$^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten im rotierenden Koordinatensystem** Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1\rho}$  im rotierenden Koordinatensystem sind sensitiv auf durch Ionenaustausch induzierte Fluktuationen auf der Zeitskala von Mikrosekunden. Für diese Arbeit wurden Messungen von  $T_{1\rho}$  an polykristallinem Lithiumtriborat in einem Temperaturbereich von 437 bis 874 K durchgeführt. Relaxationskurven für ausgewählte Temperaturen sind in Abb. 4.2.7(a) dargestellt. Es ist anhand dieser Kurven gut zu beobachten, dass bis zu einer Temperatur um 679 K die Magnetisierungszerfälle mit steigender Temperatur schneller verlaufen. Für höhere Temperaturen werden die Zerfälle wieder langsamer. Da die Dauer des Lockpulses in den durchgeführten Messungen auf eine maximale Länge von  $t_{\text{lock}} = 50$  ms begrenzt wurde, um die Probe durch die eingestrahlte RF-Leistung nicht zu erwärmen [ddL05], wurde für die angepassten Kohlrauschfunktionen, Gl. (3.94), eine Restmagnetisierung von Null angenommen. Die erhaltenen Kurven beschreiben die Signalamplituden  $M_1(t_{\text{lock}})$  abgesehen von etwas gestreuten Datenpunkten bei kurzen  $t_{\text{lock}}$  sehr gut für  $t_{\text{lock}} \geq 50$   $\mu\text{s}$ . Aus dem Temperaturverlauf, vgl. auch Abb. 4.2.6, ist zu entnehmen, dass die Streckungsparameter bei  $\beta_{T_{1\rho}} = 0,68 \pm 0,06$  für Temperaturen kleiner als ca. 730 K liegen. Für höhere Temperaturen steigen die  $\beta_{T_{1\rho}}$  kontinuierlich auf ungefähr Eins an.

Wie in Kap. 3.5.2.2 gezeigt wurde, sind die Relaxationszeiten  $T_{1\rho}$  sensitiv auf die Spektraldichten  $J_{\lambda_i} = \langle |F_{2m,\mu}(t)|^2 \rangle \tau / (1 + \lambda_i^2 \tau_c^2)$  zu den Evolutionsfrequenzen  $\lambda_{1,2} = (\omega_Q^2 \pm 2\omega_1 \omega_Q + 4\omega_1^2)^{1/2}$  im rotierenden Koordinatensystem. Abhängig von der Stärke des eingestrahlten Lockpulses  $\omega_1$  und der mittleren Quadrupolfrequenz  $\langle \omega_Q^2 \rangle^{1/2}$  des Pulverspektrums ist die Relaxationsrate  $R_{1\rho}$  maximal wenn  $\lambda_i \tau_c \approx 1$  ist. Aus Gl. (3.24) und den Parametern aus Tab. 4.2.1 folgt  $\langle \omega_Q^2 \rangle^{1/2} \approx 2\pi \cdot 34,5$  kHz. Die Stärke des Lockfeldes  $\omega_1$  kann in einem  $T_{2\rho}$ -Experiment bestimmt werden. In diesem wird ein Lockpuls relativ zum ersten Anregungspuls



**Abb. 4.2.7.** (a) Normierte Magnetisierungskurven aus  $T_{1\rho}$ -Experimenten bei verschiedenen Temperaturen. Die Linien stellen Anpassungen von Kohlrauschfunktionen dar. (b) Normierte Intensitäten in einem  $T_{2\rho}$ -Experiment, welches bei 680 K durchgeführt wurde. Die Linie beschreibt eine gedämpfte Oszillation mit der Frequenz  $2\omega_1 \approx 2\pi \cdot 30$  kHz.

in Phase eingestrahlt, siehe Abb. 3.5.6, und die gedämpfte Oszillation der Magnetisierung als Funktion der Lockpulsdauer  $t_{\text{lock}}$  aufgenommen. Eine  $T_{2\rho}$ -Magnetisierungskurve wurde bei  $T = 680$  K gemessen<sup>8</sup> und wird in Abb. 4.2.7(b) präsentiert. Die Linie stellt die Anpassung einer Kohlrausch-gedämpften Kosinus-Oszillation mit der Frequenz  $2\omega_1$  dar. Diese Anpassung ergibt  $\omega_1 = 2\pi \cdot (15 \pm 2)$  kHz, eine Relaxationszeit von  $T_{2\rho} = 40 \pm 3$   $\mu\text{s}$  und einen Streckungsparameter von  $\beta_{T_{2\rho}} \approx 1,2$ .

Abbildung 4.2.6 beinhaltet den Temperaturverlauf von  $T_{1\rho}$ , welcher ein Minimum bei  $T \approx 750$  K aufweist. Aus den ermittelten Werten für  $\omega_1$  und  $\langle \omega_Q^2 \rangle^{1/2}$  ergibt sich, dass bei dieser Temperatur die Li-Austauschrate zwischen Li(A) und Li(B) bei ca.  $\tau_\rho^{-1} \approx \lambda_{1,2} \approx 2\pi \cdot (40 \pm 10)$  kHz liegt. Die entspricht einer Korrelationszeit von  $\tau_\rho \approx 4 \pm 2$   $\mu\text{s}$ .

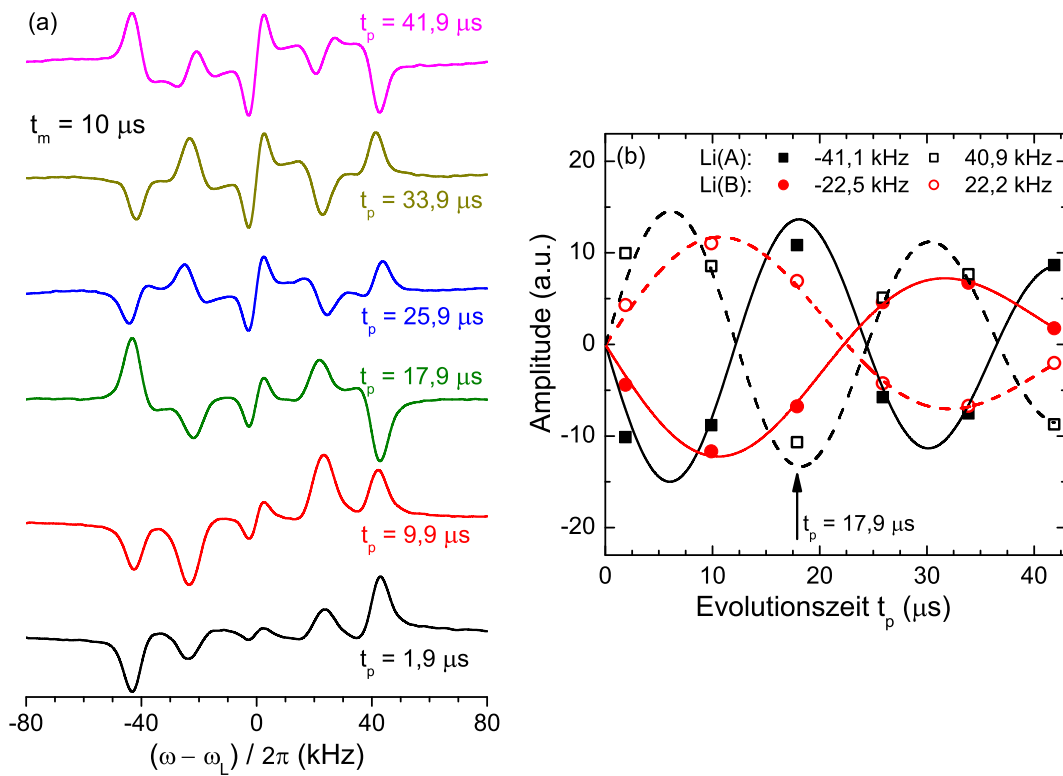
#### 4.2.5. Selektiv invertierte Spin-Alignment-Spektren von einkristallinem $\text{LiB}_3\text{O}_5$

Bei einer Temperatur von 539 K wurden  $F_2^{\text{sin}}(t_p, t_a)$ -Zeitsignale bei jeweils festen Evolutionszeiten  $t_p$  von 1,9 bis 41,9  $\mu\text{s}$  in Schritten von 8  $\mu\text{s}$  aufgenommen. Wegen der Wahl einer kurzen Mischzeit von  $t_m = 10$   $\mu\text{s}$  ist anzunehmen, dass kein Austausch zwischen den beiden Satellitenfrequenzen  $\omega_{Q,A} = 2\pi \cdot 42$  kHz und  $\omega_{Q,B} = 2\pi \cdot 23$  kHz stattfindet. Anpassungen von Gl. (4.4) mit einem gemeinsamen Phasenoffset  $\phi$  nahe Null ermöglichen die Extrapolation von  $F_2^{\text{sin}}(t_p, t_a)$  anhand der Koeffizienten  $a(t_p)$ ,  $b(t_p)$  und  $c(t_p)$  bis zum Ursprung  $t_a = 0$ . Die anschließend durchgeführte Fourier-Transformation liefert die in Abb. 4.2.8(a) dargestellten Spin-Alignment-Spektren.

Diese Spektren enthalten zwei Paare von absorptiven Peaks in Antiphase bei  $\omega = \pm\omega_{Q,AB}$  und eine dispersive Zentrallinie. Alle Peaks weisen eine dipolare Gaußsche Verbreiterung mit  $\sigma_D \approx 2\pi \cdot 3,3$  kHz auf. Entsprechend dazu kann anhand der Zentrallinienintensität der Aufbau der dipolaren Korrelation auf der Zeitskala  $t_p \leq \sigma_D^{-1} \approx 48$   $\mu\text{s}$  beobachtet werden. Die Amplituden der Satelliten sind in Abb. 4.2.8(b) gegen die Evolutionszeit  $t_p$  aufgetragen. An die Peakamplituden wurde jeweils unabhängig eine Kohlrausch-gedämpfte Sinus-Oszillation mit einem Streckungsparameter  $\beta_{F_2^{\text{sin}}(t_p)} = 2$  angepasst. Diese Anpassungen ergeben eine Dämpfung auf der Zeitskala von ca. 100  $\mu\text{s}$  und sind als Linien in Abb. 4.2.8(b) eingetragen.

<sup>8</sup>Aufgrund der relativ langen  $T_1$ -Zeit von mehr als 20 s betrug die Messdauer dieses  $T_{2\rho}$ -Experiments mehr als 20 Stunden und wurde deshalb nur bei einer Temperatur durchgeführt.

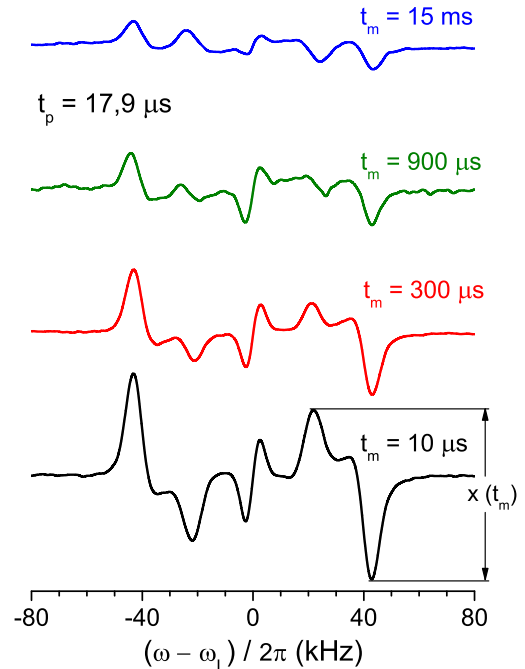




**Abb. 4.2.8.** (a)  $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Spektren eines  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  Einkristalls aufgenommen bei 539 K für ansteigende Evolutionszeiten. (b) Die Amplituden der Satellitenpeaks folgen den Modulationen  $\sin(\pm\omega_{Q,A}t_p)$  bzw.  $\sin(\pm\omega_{Q,B}t_p)$ .

Die erhaltenen Frequenzen zeigen, siehe die Legende der Abbildung, dass die Modulationen in guter Übereinstimmung den Funktionen  $\sin(\pm\omega_{Q,A}t_p)$  (schwarz) bzw.  $\sin(\pm\omega_{Q,B}t_p)$  (rot) folgen. Anhand der Oszillation ist zu erkennen, dass bei einer Evolutionszeit von  $t_p = 17,9 \mu\text{s}$  die Satelliten erstmals zueinander selektiv invertiert sind (siehe den Pfeil). Bei dieser Evolutionszeit ist die Intensitätsdifferenz zwischen den beiden Peaks Li(A) und Li(B),  $x(t_m = 10 \mu\text{s}) = |a(t_p) - b(t_p)|$ , maximal, eine Situation die sich daher besonders gut für das folgende Austauschexperiment eignet.<sup>9</sup>

Die Äquilibration der Peakamplituden bei  $\omega_{Q,A}$  und  $\omega_{Q,B}$  kann anhand der Spektren in Abb. 4.2.9 für Mischzeiten von  $t_m = 10 \mu\text{s}$  bis 15 ms verfolgt werden.<sup>10</sup> Mit zunehmenden  $t_m$  wandert mehr und mehr Intensität von den äußeren Peaks bei  $\omega_{Q,A}$  zu den inneren bei  $\omega_{Q,B}$  bis sich die Amplituden beider Peaks vollständig aneinander angeglichen haben, d.h.  $x(t_m)$  erreicht ungefähr Null bei  $t_m = 15 \text{ms}$ . Weil die beiden Frequenzpeaks direkt mit den Lithium-Plätzen in den unterscheidbaren Kanälen A und B verknüpft sind, kann anhand des Verlaufes von  $r(t_m) = x(t_m)/x(t_m \rightarrow 0)$  die Zeitskala  $\tau_c$  des Lithium-Austausches zwischen den



**Abb. 4.2.9.**  $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Spektren von einkristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  für verschiedenen Mischzeiten bei 539 K und einer Evolutionszeit von  $t_p = 17,9 \mu\text{s}$ . Mit steigender Mischzeit äquilibrieren die Spin-Populationen bei den Frequenzen  $\omega_{Q,A}$  und  $\omega_{Q,B}$  durch Ionenaustausch zwischen den Kanälen.

<sup>9</sup>Eine Übersicht über die  $t_m$ -Abhängigkeiten bei verschiedenen Evolutionszeiten befindet sich im Anhang A.6 dieser Arbeit.

<sup>10</sup>Ein ähnlicher Ansatz zum Studium des Lithium-Austausches wurde in [Dav11] im Rahmen der  $^6\text{Li}$ -NMR verfolgt.

Kanälen bestimmt werden. Der Wert des Normierungsfaktors  $x(t_m \rightarrow 0)$  kann durch Anpassung einer Kohlrausch-Funktion ermittelt werden. Die erhaltene  $r(t_m)$ -Kurve wird im folgenden Abschnitt zusammen mit den Ergebnissen aus stimulierter Echo-Spektroskopie näher untersucht.

#### 4.2.6. Zweidimensionale Austauschpektren und stimulierte Echos von $\text{LiB}_3\text{O}_5$

**Zweidimensionale Austauschpektren von einkristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$**  Eine eindrucksvolle Darstellung des Austausches ist mittels zweidimensionaler Austauschpektren  $S(\omega_1, \omega_2)$  möglich. Diese verknüpfen direkt die Präzessionsfrequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  der Spins vor und nach der Mischzeit. Es wurden 65  $F_2^{\text{sin}}$ -Zeitsignale mit einer Schrittweite von  $8 \mu\text{s}$  aufgenommen und anschließend durch eine zweidimensionale Fourier-Transformation bezüglich  $t_p = t_1$  und  $t_a = t_2$  entsprechend Gl. (3.148a) das zweidimensionale Spektrum berechnet. Für das in Abb. 4.2.10 gezeigte Spektrum bei 539 K wurde eine Mischzeit von  $t_m = 900 \mu\text{s}$  gewählt. Ausschließlich aus einem sin-sin-Datensatz erhalten, ist das Spektrum antisymmetrisch bezüglich beider Koordinatenachsen und wurde hier dementsprechend symmetrisiert.

In der eingestellten Kristallorientierung enthält das Spektrum negative Peaks im ersten und dritten Quadranten und positive Peaks im zweiten und vierten Quadranten. Entlang der Diagonalen quantifizieren Peaks bei  $(\omega_1, \omega_2) = (\omega_A, \omega_A)$  und bei  $(\omega_B, \omega_B)$  die Spins, welche vor und nach  $t_m$  die gleichen Präzessionsfrequenzen haben. Die etwas kleineren Kreuzpeaks zeigen, dass ein Austausch zwischen den beiden Leitfähigkeitskanälen stattfindet, aber bei dieser Mischzeit noch nicht vollkommen äquilibriert ist. Die dispersive Zentrallinie ist auf dipolare Korrelationen zurückzuführen und enthält keine offensichtliche Information über den Ionenaustausch. Die beobachtbaren Phasenfehler entlang der  $\omega_1 = 2\pi \cdot \nu_1 \approx 0$ -Achse (aufgrund der Symmetrisierung auch entlang  $\omega_2 = 2\pi \cdot \nu_2 \approx 0$ ) sind möglicherweise auf eine Grundlinienverschiebung durch eine fehlerbehaftete Extrapolation in der  $t_1$ -Dimension zurückzuführen.

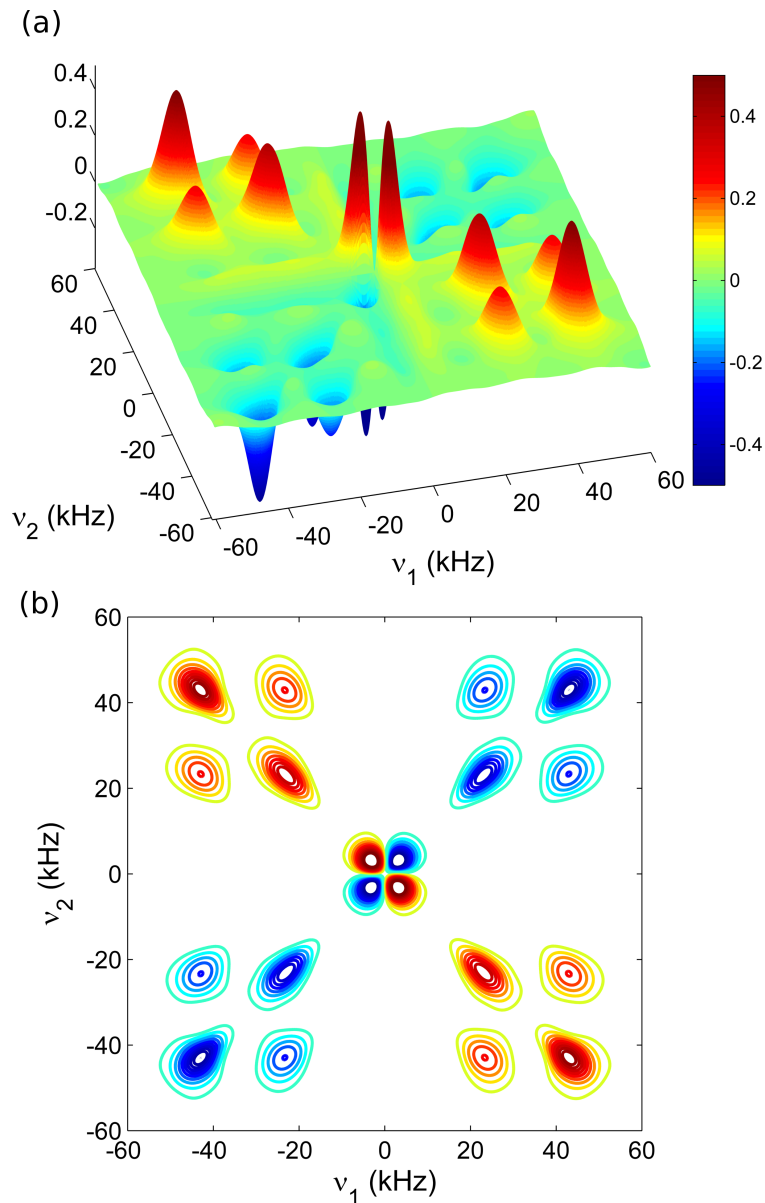
Da die volle Austauschinformation bereits in *einem* Quadranten enthalten ist, zeigt Abb. 4.2.11 nur jeweils den Bereich  $\nu_1 \in [0, 60]$  kHz und  $\nu_2 \in [-60, 0]$  kHz bei verschiedenen Mischzeiten von  $10 \mu\text{s}$  bis 15 ms. Für die kurze Mischzeit von  $10 \mu\text{s}$  enthält das Spektrum in Abb. 4.2.11(a) nur quadrupolare Diagonalpeaks, was bestätigt, dass kein Austausch stattfindet. Mit steigenden Mischzeiten, siehe die Abbn. 4.2.11(b) bis (d), erscheinen mit zunehmender Intensität Austauschpeaks, während gleichzeitig die Intensität der Diagonalpeaks abnimmt.

Aus den integrierten Intensitäten der Diagonalpeaks  $I_A$  und der Kreuzpeaks  $I_E$  in den zweidimensionalen Spektren kann die normierte Austauschintensität [Ern87, Kap. 9] [Qi02b]

$$I_{\text{ex}}(t_m) = I_E(t_m) / [I_E(t_m) + I_A(t_m)] \quad (4.5)$$

berechnet werden. Die resultierenden Werte bei 539 K sind in Abb. 4.2.12 als offene rote Punkte dargestellt. Im Verlauf der Mischzeiten steigt  $I_{\text{ex}}(t_m)$  von ca. 0 bis auf 0,5. Die Anpassung einer Kohlrauschfunktion liefert eine Zeitskala von  $\tau_c \approx 0,4$  ms und einen Streckungsparameter von  $\beta \approx 0,53$  für den Ionenaustausch zwischen den Kanälen bei dieser Temperatur. Um den Austausch über einen größeren Temperaturbereich verfolgen zu können, wurden mischzeitabhängige stimulierte Echos  $F_2^{\text{sin}}(t_p, t_m t_p)$  gemessen, welche im Folgenden vorgestellt werden.

**Stimulierte Echos** Stimulierte Echo-Experimente wurden in einem Temperaturbereich von 487 bis 632 K sowohl an einem Einkristall als auch an einer polykristallinen Probe von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  durchgeführt. Weil die Informationen über den Austauschprozess im Wesentlichen in den Quadrupolsatelliten kodiert sind, wurden die Intensitäten frequenzselektiv in den Bereichen  $\pm(35 \pm 17,5)$  kHz ausgelesen. Die normierten sin-sin stimulierten-Echo-Zerfälle der Einkristall-Messungen bei einer Evolutionszeit von  $t_p = 38,7 \mu\text{s}$  sind in Abb. 4.2.13(a) für verschiedene Temperaturen dargestellt. Alle Messkurven werden sehr gut durch einen

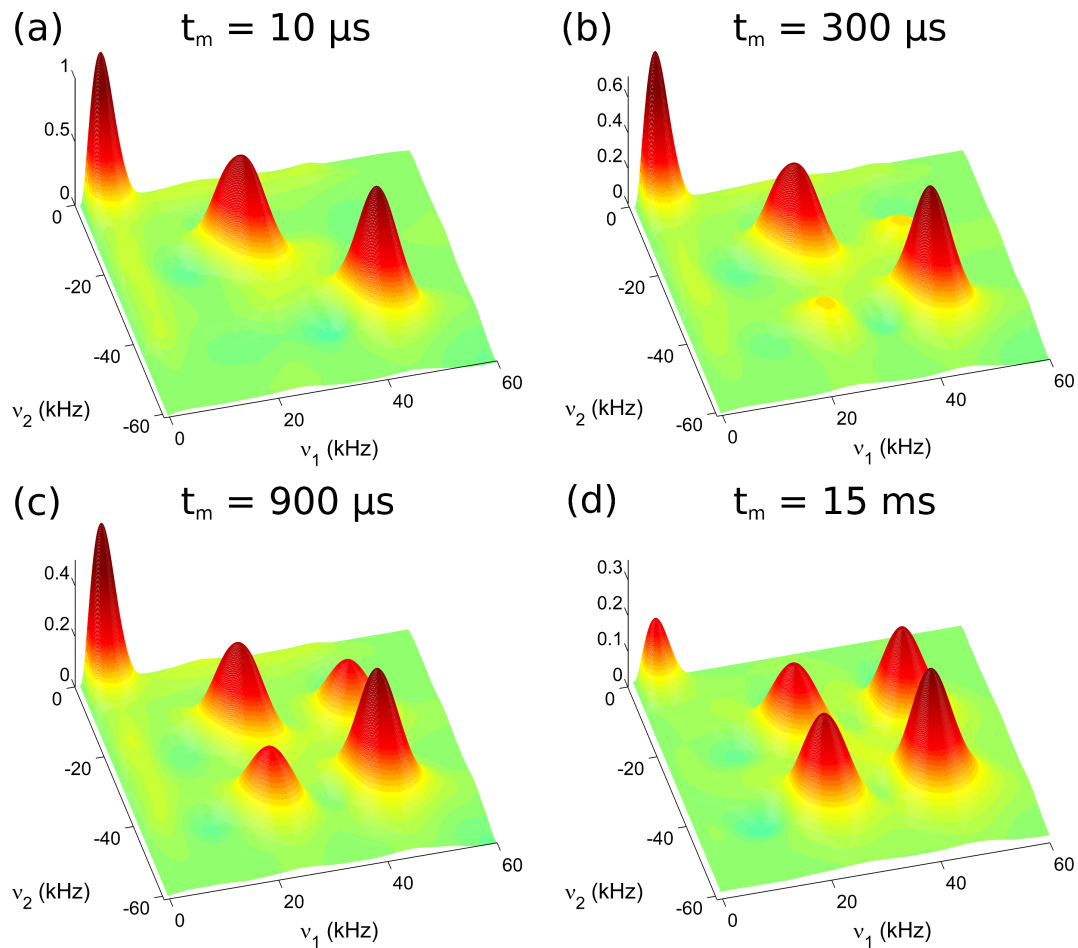


**Abb. 4.2.10.** (a) Zweidimensionales Spin-Alignment-Austauschspektrum eines  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ -Einkristalles bei 539 K für eine Mischzeit von  $t_m = 900 \mu\text{s}$ . Die Austauschpeaks bei  $\omega_1 \neq \omega_2$  belegen den diffusiven Austausch zwischen Li(A) und Li(B). Der dispersive Peak im Zentrum rührt von der Zentrallinie her und enthält keine offensichtliche Austauschinformation. (b) Gleiches Spektrum wie in (a) als Höhenliniendarstellung.

zweistufigem Kohlrausch-Zerfall der Form

$$F_2^{\text{sin}} = \left\{ (1 - Z) \exp \left[ -\left( \frac{t_m}{\tau_c} \right)^\beta \right] + Z \right\} \exp \left[ -\left( \frac{t_m}{\tau_2} \right)^{\beta_2} \right] \quad (4.6)$$

beschrieben. Ein primärer Zerfall mit der Zeitkonstanten  $\tau_c$  und dem Streckungsparameter  $\beta$  quantifiziert den Korrelationsverlust, der durch den Austausch zwischen den Quadrupolfrequenzen  $\omega_{Q,A}$  und  $\omega_{Q,B}$  getrieben wird. Diese Schlussfolgerung konnte anhand einer Untersuchung der stimulierten Echo-Zerfälle für Evolutionszeiten von 21,6 bis 41,6  $\mu\text{s}$  bei 539 K bestätigt werden. In diesen Messungen wurden keine Abhängigkeiten für  $\tau_c$  und  $\beta$  von  $t_p$  festgestellt, weshalb der Verlust der Phasenkorrelation auf große Frequenzsprünge in  $\omega_Q$  zurückgeführt werden kann, s. Kap. 3.5.3.3. Über die temperaturabhängigen Messungen von 487 bis 632 K konnten so die Zeitskalen den Interkanalaustausches von  $\sim 4 \text{ ms}$  bis  $\sim 30 \mu\text{s}$  verfolgt werden. Die Streckungsparameter  $\beta$  wachsen mit steigenden Temperaturen von etwa 0,4 auf 0,8 ( $\pm 0,05$ ) an.



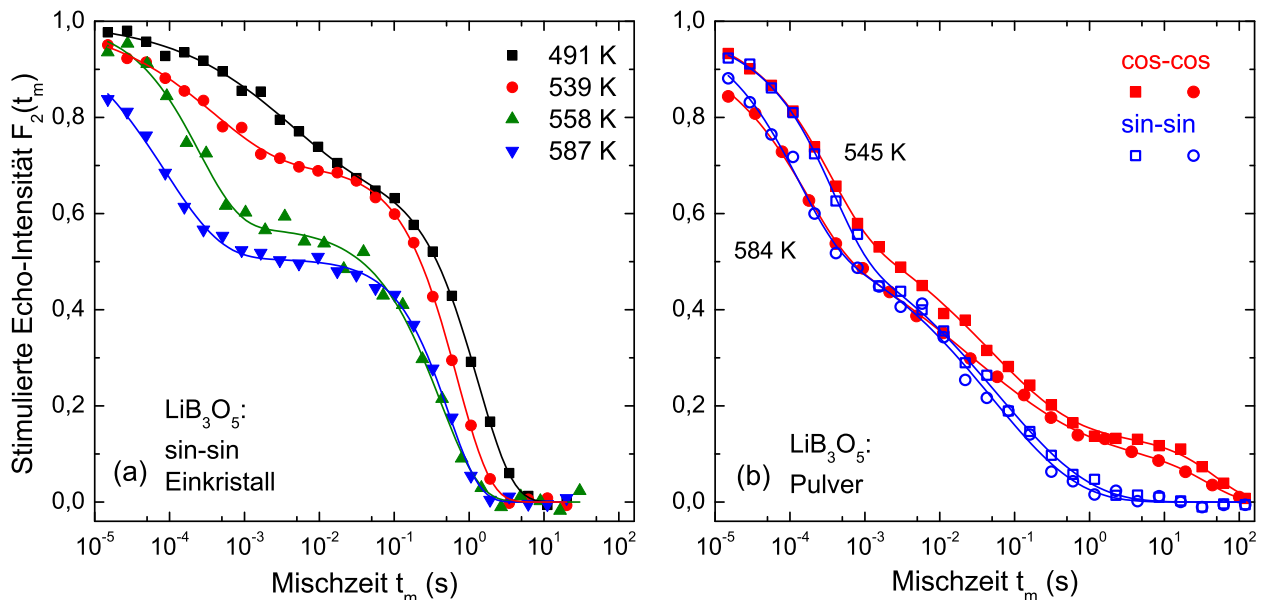
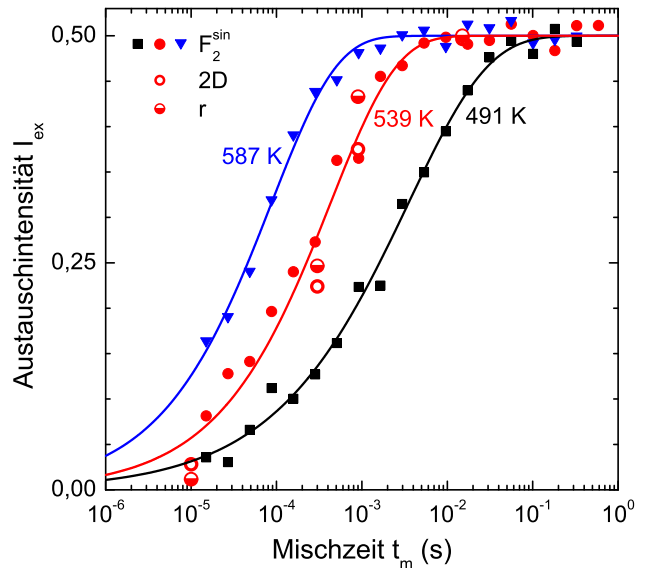
**Abb. 4.2.11.** Zweidimensionale  ${}^7\text{Li}$ -Austauschspektren von einkristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  für verschiedene Mischzeiten bei 539 K. Im Vergleich zu Abb. 4.2.10 ist jeweils nur der Bereich des Spektrums dargestellt, aus dem der Austausch zwischen den Kanälen Li(A) und Li(B) abgelesen werden kann. Die Spektren wurden auf die integrierte Intensität der Quadrupolpeaks im Intervall  $v_1 \in [10,55]$  kHz und  $v_2 \in [-55, -10]$  kHz normiert.

Zum Ende dieses primären Zerfalls erreichen die Magnetisierungskurven ein Plateau, dessen Höhe der Endzustandskorrelation  $Z$  entspricht. Aus den relativ hohen Werten von  $> 0,5$  lässt sich erahnen, dass, wie anhand der Struktur zu erwarten, nur eine sehr kleine Zahl im Verlauf des Sprungprozesses besuchter Li-Plätze vorliegt. Eine Analyse der gesamten Evolutionszeitabhängigkeit von  $Z$  bei 539 K, woraus sich dann genauere Aussagen treffen lassen, wird in Abschnitt 4.2.7 durchgeführt. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit bei  $t_p = 38,7 \mu\text{s}$  ist eine Reduktion von  $Z$  von ca. 0,7 auf 0,5 zu beobachten, siehe Abb. 4.2.13(a).

Die Plateaumagnetisierung zerfällt schließlich in einem fast monoexponentiellen ( $\beta_2 \approx 1$ ) sekundären Zerfall mit der Zeitkonstante  $\tau_2$ . Der Ursprung dieses zweiten Zerfalls ist noch ungeklärt. Die Zeitkonstanten  $\tau_2$  sind zum einen ungefähr drei Dekaden länger als  $\tau_c$  und gleichzeitig aber sehr viel kürzer als  $T_1$ , welche bei diesen Temperaturen in der Größenordnung von ca. 50 bis 120 s liegen. Stimulierte Echo-Zerfälle mit ähnlicher Charakteristik wurden auch schon in  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ , siehe Kap. 4.1, als auch z.B. in  $\beta$ -Eukryptit beobachtet [Qi04] und wurden mutmaßlich auf langreichweitige Diffusion, Kristalldefekte und dipolare Wechselwirkungen zurückgeführt.

Um die Ergebnisse der stimulierten Echos mit denen aus den zweidimensionalen Austauschexperimenten zu vergleichen, wurden die Echoamplituden mittels  $\{F_2^{\text{sin}}(t_m) \cdot \exp[(t_m/\tau_2)^{\beta_2}] - 1\} / [2(Z - 1)]$  so reskaliert, dass sie genau wie  $I_{\text{ex}}(t_m)$  von 0 bis 0,5 verlaufen. Mit den normierten Peakdifferenzen der selektiv invertierten Spin-Alignment-Spektren  $r(t_m)$  wurde durch  $[1 - r(t_m)]/2$  analog vorgegangen. Die so skalierten Werte sind in Abb. 4.2.12 zusammen aufgetragen und zeigen, dass die drei verschiedenen experimentellen

**Abb. 4.2.12** Vergleich der normierten Austauschintensitäten  $I_{\text{ex}}(t_m)$ , Gl. (4.5), aus den zweidimensionalen Spektren in Abb. 4.2.11, dem Verhältnis  $r(t_m)$ , s. Abb. (4.2.9), bei jeweils 539 K und der sin-sin-stimulierten Echo-Amplituden bei verschiedenen Temperaturen, vgl. Abb. 4.2.13(a). Es liegt eine sehr gute Übereinstimmung der jeweiligen Datensätze vor, siehe die entsprechenden offenen, halb-gefüllten und gefüllten Kreise.



**Abb. 4.2.13.**  $^7\text{Li}$ -sin-sin-stimulierte-Echo-Amplituden für (a) einen Einkristall und (b) eine pulverförmige Probe von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . Die Linien repräsentieren Anpassungen des zweistufigen Zerfalls Gl. (4.6). Am Pulver wurden zusätzlich auch cos-cos-Experimente durchgeführt, für die eine Erweiterung von Gl. (4.6) um einen dritten Zerfall gute numerische Anpassungen liefert.

Herangehensweisen Ergebnisse mit guter Übereinstimmung liefern.

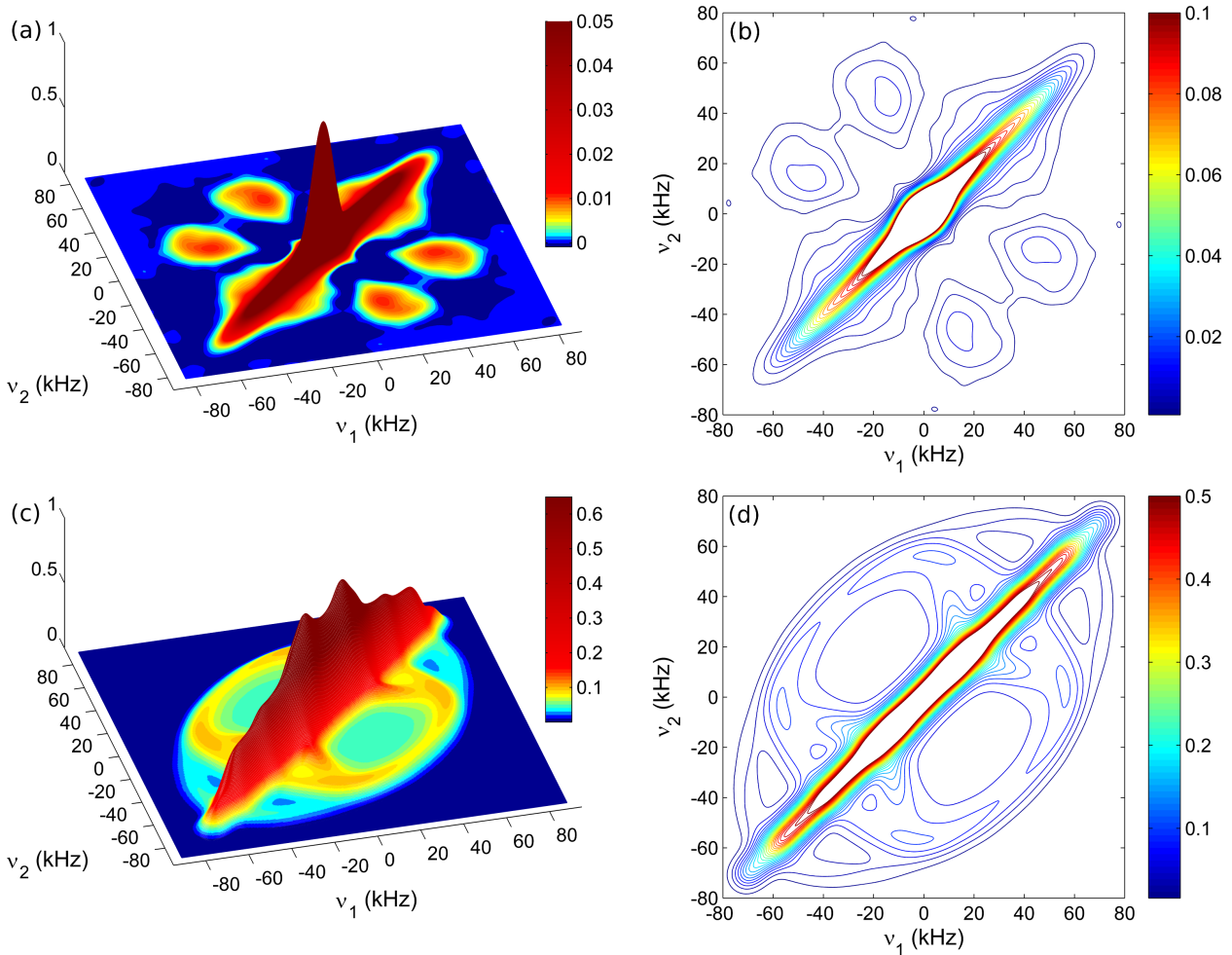
Stimulierte Echo-Zerfälle aufgenommen an pulverförmigen Proben von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  werden in Abb. 4.2.13(b) für 545 und 584 K präsentiert. Bei diesen Experimenten betrug die um die Pulsängen korrigierte Evolutionszeit  $t_p = 21,9 \mu\text{s}$ . Die sin-sin-Korrelationen weisen einen zweistufigen Zerfall auf, der mit Gl. 4.6 beschrieben werden kann. In den cos-cos-Daten erreicht der sekundäre Zerfall hingegen einen zweiten Plateauwert  $Z_2^{\text{cos}}$ , sodass Gl. 4.6 für die numerischen Anpassungen um einen zusätzlichen Zerfall mit der Relaxationszeit  $T_{120}$  erweitert wurde, vgl. dazu Gl. (4.1) in Kap. 4.1. Die Zeitkonstanten der Korrelationszerfälle  $\tau_c$  und  $\tau_2$  zeigen im Vergleich beider Experimente sowie mit den Einkristallmessungen eine sehr gute Übereinstimmung. Die Streckungsparameter des schnellen Zerfalls liegen ähnlich wie beim Einkristall mit steigender Temperatur zwischen 0,5 und 0,8. Der nachfolgende zweite Zerfall ist mit Werten von  $\beta_2 = 0,3$  bis 0,6 allerdings im Gegensatz zu den Messungen am Einkristall deutlich gestreckt.

Die Amplituden des zweiten Plateaus liegen unabhängig des mit cos-cos-Zerfällen untersuchten Temperaturbereichs von 507 bis 584 K bei  $Z_2^{\text{cos}} = 0,13 \pm 0,02$ . Die Relaxation dieser Plateaumagnetisierung erfolgt



auf der Zeitskala von  $T_{1,ZO} \approx T_1$  bei 35 bis 80 s.

Eine Untersuchung des Temperaturverlaufs von  $\tau_c$  für den Ionenaustausch zwischen den beiden Kanälen A und B sowie von  $\tau_2$  erfolgt im Diskussionsabschnitt 4.2.8.



**Abb. 4.2.14.** Zweidimensionales  ${}^7\text{Li}$ -Austauschspektrum von pulverförmigen Lithiumtriborat bei 545 K für eine Mischzeit von  $t_m = 5$  ms (a) als dreidimensionale Darstellung und (b) als Höhenliniendarstellung. Die unteren Abbildungen (c) und (d) zeigen eine Simulation des Satellitenspektrums auf Basis der in Tab. 4.2.1 gegebenen Tensorparameter. Die Ellipsenform resultiert aus der Zweiplatz-Sprungbewegung, wobei der Polarwinkel des Tensors um jeweils  $33,5^\circ$  kippt. Der Azimutalwinkel ändert sich um  $309^\circ$ . Alle Spektren wurden jeweils auf den Maximalwert normiert.

**Zweidimensionale Austauschspektren von polykristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$**  Bei 545 K wurden an der pulverförmigen Probe sin-sin und cos-cos-Datensätze für ein zweidimensionales Austauschspektrum gemessen. Bei einer eingestellten Mischzeit von  $t_m = 5$  ms sollte die Endzustandskorrelation des primären Prozesses,  $\tau_c \approx 370 \mu\text{s}$ , gut erfasst werden, vgl. Abb. 4.2.13(b). Diese Datensätze umfassten jeweils  $107 \cdot 8192$  Datenpunkte mit Inkrementen von 6 und  $0,2 \mu\text{s}$  in der  $t_1$  bzw. in der  $t_2$ -Dimension. Bei einer Repetitionszeit von 100 s, ca.  $2 \cdot T_1$ , dauerte die gesamte Datenaufnahme daher etwas mehr als 100 Stunden. Die genannten Aufnahmeparameter sind so optimiert, dass nur eine geringe Totzeit von ca.  $4,35 \mu\text{s}$  in der  $t_2$ -Dimension, wie in Kap. 3.5.5.1 dargestellt, rückextrapoliert werden musste. Für die Extrapolation wurden die Zeitsignale zunächst tiefpassgefiltert<sup>11</sup> und dann die Parameter  $c = 30$  und eine Bandbreite von  $\Omega = 2\pi \cdot 155,3 \text{ kHz}$  eingestellt, sodass die Extrapolation den analysierten Bereich von  $61,4 \mu\text{s}$  um ca. 7% erweitert. Wie bereits beim  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  wurde für  $F_2^{\text{cos}}(t_1 = 0, t_2)$  ein Spin-Echo-Signal mit einem Pulsabstand von  $t_p = 15 \mu\text{s}$  eingesetzt. Der Refokussierungspulswinkel dieses Echos beträgt bezogen auf die Länge des  $180^\circ$ -Pulses von

<sup>11</sup>Parameter des Tiefpassfilters sind  $\Omega_{\text{Filter}} = 2\pi \cdot 75 \text{ kHz}$ , eine Übergangsbreite von  $2\pi \cdot 5 \text{ kHz}$  und eine Sperrdämpfung von 60 dB.



6  $\mu$ s nominelle 58°. Das SE-Signal wurde hier nicht amplitudenskaliert. Die letztlich erhaltenen Zeitsignale sind im Anhang A.6 zu finden.

Das durch zweifache Fourier-Transformation und Addition mit den Gewichten 0,52 : 0,48, siehe Gl. (3.149), berechnete Spektrum ist in Abb. 4.2.14(a) und (b) dargestellt. Es weist deutliche Austauschintensitäten in einem Bereich auf, der den theoretischen Erwartungen entspricht. Auf Grundlage der Tensorparameter in Tab. 4.2.1 wurden trajektorienbasierte Random-Walk-Simulationen genutzt, um das zu erwartende zweidimensionale Austauschspektrum zu generieren. Auf die Funktionsweise der Random-Walk-Simulationen wird in Kap. 5 weiter eingegangen. Für das in Abb. 4.2.14(c) und (d) dargestellte zweidimensionale Satellitenpulverspektrum wurde das von J. Beerwerth implementierte Simulationsprogramm [Bee14] verwendet. Die Simulation zeichnet sich neben der für einen Zweiplatz-Sprung zu erwartenden relativen Diagonalintensität von 1/2 durch eine charakteristische Ellipsenform aus. Eine solche ist in den experimentellen Daten allerdings nicht auszumachen, möglicherweise aufgrund der offensichtlichen Fehlintensitäten entlang  $\nu_1 \approx 0$  und  $\nu_2 \approx 0$ . Da sich die für einen Anisotropieparameter von  $\delta_Q \approx 2\pi \cdot 72,1$  kHz (und  $\eta \approx 0,66$ ) zu erwartende Breite ebenfalls nicht im (eindimensionalen) Spektrum entlang der Diagonalen des experimentellen Spektrums wiederfindet, liegt die Vermutung nahe, dass die pulverförmige Probe nicht mit vollends zufriedenstellender Reinheit die kristalline Struktur von LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> aufweist. Auf diese Schlussfolgerung war auch schon bei Betrachtung der eindimensionalen Spin-Echo-Spektren, s. Abschn. 4.2.3, hingewiesen worden. Eine weitere Ursache könnte auch darin liegen, dass die Qualität des Austauschspektrums unter dem bei  $t_m = 5$  ms bereits einsetzenden sekundären Prozess leidet, mit dem die Signalamplitude weiter abnimmt, siehe Abb. 4.2.13(b).

#### 4.2.7. Anfangs- und Endzustandskorrelationen

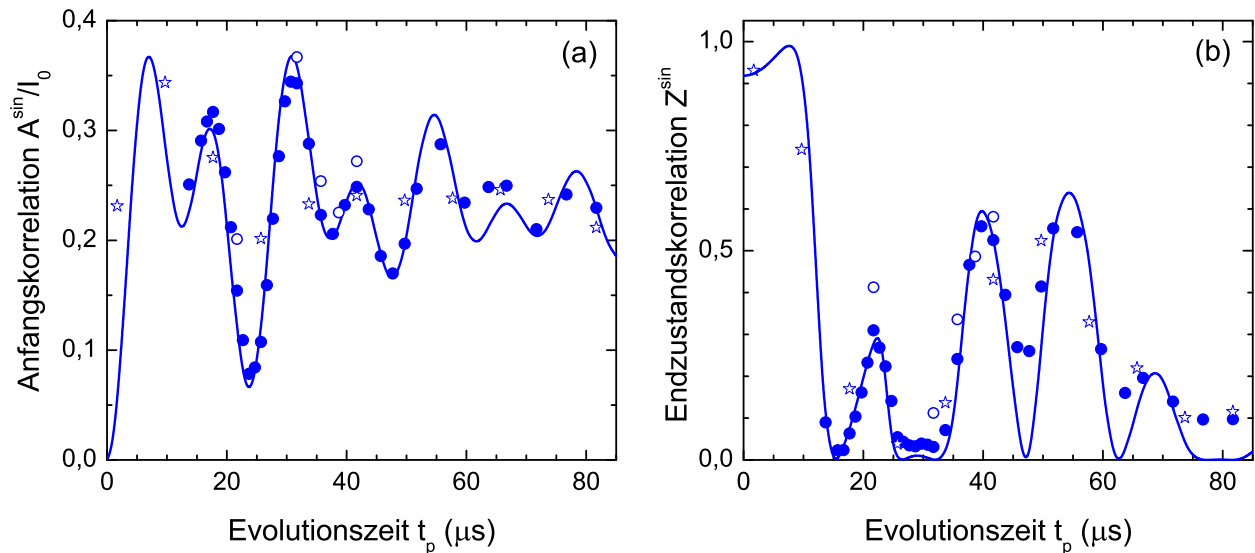
**Einkristallines LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>** Die Evolutionszeitabhängigkeiten der Anfangs- und Endzustandskorrelationen  $A^{\sin, \cos}(t_p)$  und  $Z^{\sin, \cos}(t_p)$  der stimulierten Echos sind sehr sensitiv auf die Besetzungswahrscheinlichkeiten und die Quadrupolfrequenzen der Lithium-Einbaulagen, die während des Sprungprozesses besucht werden. Für den Einkristall von LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> sind dazu nur die Frequenzen  $\omega_{Q,A}$  und  $\omega_{Q,B}$  der beiden Lithium-Plätze Li(A) und Li(B) mit den Gewichtungsfaktoren  $p_A$  und  $p_B$  zu berücksichtigen. Inklusive dipolarer Korrelationsterme ergibt sich im Grenzfall ohne Austausch,  $t_m \rightarrow 0$ , aus Gl. (3.136a) in der Summe über  $i \in \{A, B\}$  die Anfangskorrelation  $A^{\sin}(t_p)$ . Für die Besetzungswahrscheinlichkeiten gilt  $p_B = 1 - p_A$ . Um die experimentellen Daten zu beschreiben, wird  $A^{\sin}(t_p)$  noch mit einer Signalamplitude  $I_0$  und einem Term  $\exp\left[-(2t_p/T_2)^2\right]$ , welcher die Spin-Spin-Relaxation bei steigendem  $t_p$  berücksichtigt, multipliziert.

Bei langen Mischzeiten,  $t_m \gg \tau_c$ , wenn die Ionen viele Male zwischen den Einbaulagen hin und her gesprungen sind, stellt sich eine Restkorrelation  $E^{\sin}(t_p) = F_2^{\sin}(t_p, t_m \rightarrow \infty, t_p)$  ein. Für zwei Plätze ergibt sich aus Gl. (3.138a)

$$E^{\sin}(t_p) = I_0 D \exp\left(-\sigma_D^2 t_p^2\right) \left\{ p_A^2 \sin^2(\omega_{Q,A} t_p) + p_B^2 \sin^2(\omega_{Q,B} t_p) + 2p_A p_B \sin(\omega_{Q,A} t_p) \sin(\omega_{Q,B} t_p) \right\}, \quad (4.7)$$

worin für optimale Flipwinkel  $D = 9/20$  gilt. Die beiden ersten Beiträge in Gl. (4.7) resultieren aus der Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion sich vor und nach der Mischzeit (zufällig) auf einem Platz mit der gleichen Präzessionsfrequenz befindet und kann vom statischen Grenzfall,  $t_m \rightarrow 0$ , im Prinzip nicht unterschieden werden. Der dritte Beitrag repräsentiert dagegen den Austausch zwischen den verschiedenen Frequenzen  $\omega_{Q,A}$  und  $\omega_{Q,B}$ . Aus dem Verhältnis von Rest- und Anfangskorrelation kann die als  $Z^{\sin}(t_p) = E^{\sin}(t_p)/A^{\sin}(t_p)$  definierte Endzustandskorrelation berechnet werden.

Experimentell wurden die Endzustandskorrelation folgendermaßen bestimmt: Bei 539 K wurden zunächst fünf volle stimulierte Echo-Zerfälle von  $t_m = 15 \mu$ s bis 50 s bei ausgewählten Evolutionszeiten aufgenommen. Anpassungen mit Gl. (4.6) ergaben für diese die von der Evolutionszeit unabhängigen Parameter  $\tau_c =$



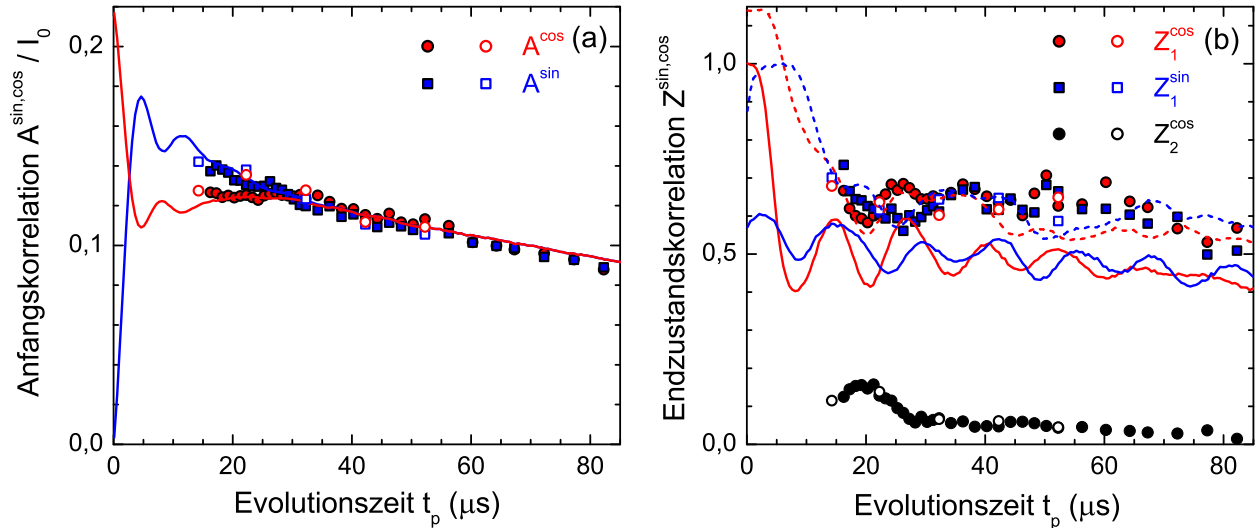
**Abb. 4.2.15.** (a) Anfangskorrelationen  $A^{\sin}(t_p)/I_0$  und (b) Endzustandskorrelationen  $Z^{\sin}(t_p)$  von einkristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . Bei 539 K wurden einige volle Korrelationszerfälle aufgenommen (offene Kreise) und weitere Experimente mit einer zeitsparenden Methode durchgeführt (gefüllten Kreise). Die Sterne repräsentieren Ergebnisse aus den Daten der zweidimensionalen Austauschspektren, vgl. Abb. 4.2.11. Die Linien stellen eine gemeinsame Anpassung an  $A^{\sin}(t_p)$  und  $Z^{\sin}(t_p)$  dar und zeigen, dass Li(A) und Li(B) die gleichen Besetzungswahrscheinlichkeiten aufweisen.

$0,45 \pm 0,02$  ms und  $\beta = 0,78 \pm 0,07$ . Dann wurden, um sehr lange Messzeiten aufgrund der Spin-Gitter-Relaxationszeit von  $T_1 \approx 140$  s zu vermeiden, in den folgenden Experimenten für Evolutionszeiten von  $t_p = 13,7$   $\mu\text{s}$  bis  $81,7$   $\mu\text{s}$  nur die zwei Mischzeiten  $t_m = 15$   $\mu\text{s}$  und  $15$  ms gemessen. Mit den Parametern  $\tau_c$  und  $\beta$  aus den zuvor gemessenen vollen Zerfällen konnten somit bei all diesen Evolutionszeiten die in Abb. 4.2.15 gezeigten Anfangs- und Endzustandskorrelationen bestimmt werden. Alle Datenpunkte wurden zur Berücksichtigung der endlichen Pulslängen um  $\sim 1,7$   $\mu\text{s}$  nach rechts verschoben. Wie in Abb. 4.2.15 zu sehen, stimmen die Ergebnisse aus den voll aufgenommenen Korrelationszerfällen gut mit denen aus der zeitsparenden Methode und denen von den zweidimensionalen Austauschspektren, siehe Abb. 4.2.11, überein.

Zur kohärenten Beschreibung von Anfangs- und Endzustandskorrelationen wurde eine gemeinsame numerische Anpassung mit den Gln. (3.136a) und (4.7) an die Daten durchgeführt. Hieraus ergibt sich der folgende Satz gemeinsamer Parameter:  $\omega_{Q,A} = 2\pi \cdot (40,9 \pm 0,2)$  kHz,  $\omega_{Q,B} = 2\pi \cdot (21,8 \pm 0,2)$  kHz,  $p_A = 0,52 \pm 0,02$ ,  $\sigma_D = 2\pi \cdot (2,44 \pm 0,09)$  kHz und  $T_2 = 350 \pm 70$   $\mu\text{s}$ . Die erhaltenen Kurven für  $A^{\sin}(t_p)$  und  $Z^{\sin}(t_p)$  liefern eine sehr gute Beschreibung der Messdaten, siehe Abb. 4.2.15. Bei den Anfangskorrelationen treten signifikante Abweichungen erst für  $t_p \geq 60$   $\mu\text{s}$  auf. Die Endzustandskorrelationen nähern sich in Übereinstimmung mit Gl. (3.139)  $Z^{\sin} \approx 0,92$  im Grenzfall  $t_p \rightarrow 0$ , während sie für lange Evolutionszeiten aufgrund der dipolaren Korrelationen zu Null zerfallen. Der Besetzungsfaktor  $p_A$  nahe bei  $0,5$  lässt zweifelsfrei darauf schließen, dass die beiden Plätze Li(A) und Li(B) in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  mit etwa gleicher Häufigkeit besetzt werden.

**Pulverförmiges  $\text{LiB}_3\text{O}_5$**  An der pulverförmigen Probe wurden auf ähnliche Weise, wie zuvor am Einkristall, die Anfangs- und Endzustandskorrelationen für sin-sin- und für cos-cos-stimulierte-Echos als Funktion der Evolutionszeit bei 545 K aufgenommen. Nach der Aufnahme voller  $F_2^{\sin, \cos}$ -Korrelationszerfälle bei ausgewählten Evolutionszeiten wurde wieder eine zeitsparende Methode gewählt, für die bei den sin-sin-Experimenten fünf  $t_m$ -Datenpunkte zwischen  $15$   $\mu\text{s}$  und  $10$  ms und für die cos-cos-Experimente acht Datenpunkte zwischen  $15$   $\mu\text{s}$  und  $3$  s gemessen wurden. An diese wurde eine zwei- bzw. dreistufige Kohlrauschfunktion angepasst, worin die Korrelationszeiten auf Basis der vorherigen vollen Messungen zwischen  $\tau_c \approx 300$   $\mu\text{s}$  und  $1$  ms und  $\tau_2 \approx 60$  ms bis  $4$  ms exponentiell interpoliert wurden. Des Weiteren

wurden die Parameter  $T_1 \approx 50 \text{ s}$ ,  $\beta_{T_1} \approx 1$ ,  $\beta \approx 0,75$  und  $\beta_{T_2} \approx 0,4$  konstant gehalten.



**Abb. 4.2.16.** (a) Anfangskorrelationen  $A^{\text{sin,cos}}(t_p)/I_0$  und (b) primäre und sekundäre Endzustandskorrelationen  $Z_1^{\text{sin,cos}}(t_p)$  bzw.  $Z_2^{\text{cos}}(t_p)$  von polykristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  bei 545 K. Die jeweiligen Korrelationen wurden durch Anpassungen der Gl. (4.6) bzw. Gl. (4.1) an die sin-sin- bzw. cos-cos-Daten erhalten. Die offenen und die gefüllten Marker stellen Daten voller und mit einer zeitsparenden Methode aufgenommener Korrelationszerfälle dar. Die durchgezogenen Linien wurden durch Simulationen mit den in Tab. 4.2.1 gegebenen Parametern berechnet. Die Parameter der gestrichelten Linien wurden per numerischer Anpassung gefunden, siehe Text.

Die erhaltenen Anfangskorrelationen  $A(t_p)$  sind in Abb. 4.2.16(a) dargestellt. Auf Basis eines Zweiplatz-Sprunges mit den Tensorparametern aus Tab. 4.2.1 wurden Quadrupolspektren bei einer Austauschzeitskala von  $\tau_{c,\text{sim}} = 362 \mu\text{s}$  und einer Gaußschen Linienverbreiterung von  $\sigma_{D,\text{apo}} \approx 2\pi \cdot 2,3 \text{ kHz}$  simuliert und anschließend, wie im Experiment auch, die Amplituden frequenzselektiv ausgelesen. Die dipolare Korrelation wurde mittels der Gln. (3.136) berücksichtigt. Es ergibt sich eine akzeptable Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, siehe Abb. 4.2.16(a), aber nur, wenn ein ungewöhnlich schneller Aufbau der Dipolkorrelation mit  $\sigma_D \approx 2\pi \cdot 7 \text{ kHz}$  angenommen wird. Dies resultiert in dem relativ frühen Verschmelzen der sin-sin und cos-cos-Datenpunkte bei ca.  $t_p \approx 30 \mu\text{s}$ . Die generelle Dämpfung der experimentellen Anfangskorrelationen stimmt gut mit den theoretischen Annahmen überein.

Die Endzustandskorrelationen  $Z(t_p)$  sind in Abb. 4.2.16(b) dargestellt. Die Ergebnisse aus den vollen Korrelationszerfällen stimmen insgesamt gut mit den Ergebnissen der zeitsparenden Methode überein. Die Amplituden zu den jeweils ersten Plateaus  $Z_1^{\text{sin,cos}}$  zeigen charakteristische Oszillationen, welche sich bis ca.  $40 \mu\text{s}$  gut nachvollziehen lassen. Ab ca.  $t_p = 30 \mu\text{s}$  verlaufen die Werte der sin-sin- und der cos-cos-Daten auch hier gemeinsam. Der gemeinschaftliche Mittelwert ist mit  $Z_1 \sim 0,64$  ungeklärt höher als der für einen Zweiplatz-Sprung mit gleichen Besetzungsfaktoren erwartete Wert von  $0,5$ .<sup>12</sup> Dementsprechend deutlich liegen auch die simulativ errechneten  $Z_1^{\text{sin,cos}}(t_p)$ -Kurven neben den experimentellen Daten. Der leichte Zerfall von  $Z_1^{\text{sin,cos}}(t_p)$  bei hohen Evolutionszeiten lässt auf eine dipolare Wechselwirkungsstärke von nur  $\sigma_D \approx 2\pi \cdot 1,6 \text{ kHz}$  schließen.

Da die Oszillationen von  $Z(t_p)$  typischerweise sehr charakteristisch sind, wurde durch numerische Anpassungen bei zufälliger Variation der relativen Tensorparameter versucht, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erzielen. Die gestrichelten Linien weisen dazu die Endzustandskorrelationen  $Z_1^{\text{sin,cos}}(t_p)$  bei den Parametern  $\delta_Q = 2\pi \cdot 62,4 \text{ kHz}$ ,  $\eta = 0,58$ ,  $\alpha \approx 294^\circ$ ,  $\beta \approx 10^\circ$  und  $\gamma \approx 14^\circ$  aus. Aber auch diese ergeben nur mit einem physikalisch nicht-plausiblen vertikalen Versatz um ca. 0,14 nach oben

<sup>12</sup>Nach Gl. (3.140) resultierte  $Z(t_p \rightarrow \infty) \approx 0,64$  für einen Zweiplatz-Sprung in einem Besetzungsverhältnis von ca.  $0,76 : 0,24$ , welches jedoch klar im Widerspruch zu den am Einkristall gemessenen Endzustandskorrelationen aus dem vorherigen Kapitel stünde.

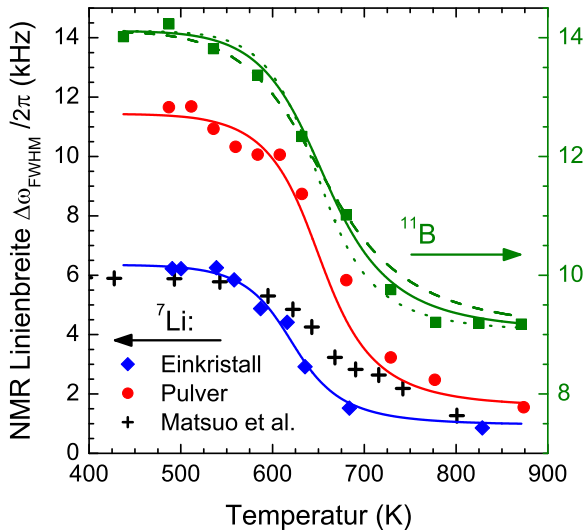
eine einigermaßen gute Beschreibung für  $t_p \leq 40 \mu\text{s}$ , sodass die Zuverlässigkeit der erhaltenen Parameter bezweifelt werden darf. Dass in diesem sensitiven Experiment generell kaum eine gute Übereinstimmung mit der Theorie – auch für beliebige Tensorparameter – festgestellt wurde, deutet erneut darauf hin, dass die pulverförmige Probe zumindest nicht zu 100 % die kristalline Struktur von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  aufweisen könnte.<sup>13</sup>

Die Endzustandskorrelationen  $Z_2^{\text{cos}}(t_p)$  der sekundären Plateaus sind in Abb. 4.2.16 als schwarze Kreise dargestellt. Nach einem anfänglichen Anstieg bis auf ca. 0,16 fallen die  $Z_2^{\text{cos}}(t_p)$  bis auf etwa 0,06 bei  $t_p \approx 30 \mu\text{s}$  ab. Im weiteren Verlauf bis  $t_p \approx 80 \mu\text{s}$  findet nur noch eine geringe Abnahme auf ca. 0,02 statt.

## 4.2.8. Diskussion

### 4.2.8.1. Temperaturabhängigkeit des Li-Interkanalaustausches

Um die in den vorherigen Abschnitten mittels verschiedener experimenteller Ansätze gewonnener Ergebnisse über den Interkanalaustausch von Li-Ionen in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  zu einem übergreifend kohärenten Bild zusammenzufügen, wurden die gesammelten Datensätze einer gemeinsamen Analyse unterzogen.



**Abb. 4.2.17.** Halbwertsbreiten  $\Delta\omega/2\pi$  der  ${}^7\text{Li}$  Zentrallinie von einkristallinem (Karus) und pulverförmigem (Kreise)  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . Die Breiten der  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Zentrallinienspektren sind durch grüne Quadrate dargestellt. Alle Linien repräsentieren eine gemeinsame numerische Anpassung der Gl. (3.74b) mit Annahme eines Arrhenius-Verhaltens der Korrelationszeiten  $\tau_c$ , s. Gl. (2.1).

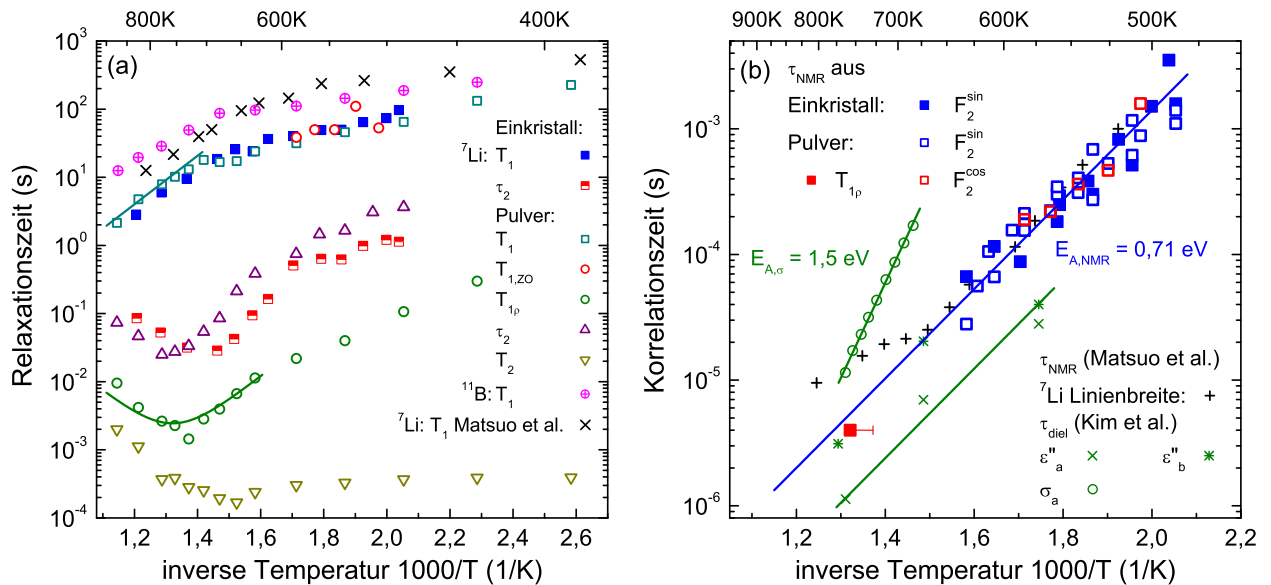
Abbildung 4.2.17 zeigt zunächst die vollen Zentrallinien-Halbwertsbreiten  $\Delta\omega_{\text{FWHM}}$  (engl. „full width at half maximum“) aus den  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^{11}\text{B}$  Spin-Echo-Spektren als Funktion der Temperatur. Der Verlauf der  ${}^7\text{Li}$ -Daten aus hier präsentierten Einkristallmessungen stimmt zwar im Wesentlichen mit den Daten von Matsuo et al. [Mat96] an pulverförmigen Proben überein, nicht bestätigt werden kann jedoch die in den Literaturdaten auffällige und unplausible Stufe bei ca. 650 K. Der Verlauf der in der vorliegenden Arbeit an einer polykristallinen Probe gemessenen Breiten  $\Delta\omega$  weist einen ähnlichen Verlauf auf, beginnt aber bei einer ungeklärt hohen Tieftemperaturlinienbreite von  $2\pi \cdot 11,5 \text{ kHz}$ . Daher werden als zusätzliche Daten die Linienbreiten der  ${}^{11}\text{B}$ -Zentrallinie untersucht, welche die Li-Ionenbewegung indirekt wiedergeben. In diesen Daten ist ebenfalls keine Stufe ersichtlich. Beziehung (3.77) erlaubt die Abschätzung einer Zeitskala  $\tau_{1/2}$  bei der Temperatur, bei der die Reduktion von  $\Delta\omega$  um die Hälfte vorangeschritten ist. Es ergeben sich  $\tau_{1/2,{}^7\text{Li,Einkrist.}} \approx 20 \mu\text{s}$  bei ca. 624 K bzw.  $\tau_{1/2,{}^7\text{Li,Pulver},{}^{11}\text{B}} \approx 10 \mu\text{s}$  bei einer Temperatur zwischen 637 und 657 K.

Für eine ausführlichere Analyse wurde Gl. (3.74b) zusammen mit einem Arrhenius-Gesetz Gl. (2.1) an die  $\Delta\omega(T)$ -Kurven angepasst. Die dafür erforderlichen zweiten Momente wurden mittels der für Gaußförmige Linienformen gültigen Beziehung  $\delta\omega^2 = \Delta\omega^2 / (8 \ln 2)$  abgeschätzt. Die zweiten Momente  $\delta\omega_0^2$  und  $\delta\omega_\infty^2$  können im Tief- bzw. Hochtemperaturbereich abgelesen werden. Eine numerische Anpassung, die simultan auch an die Ergebnisse der  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ - und der  $F_2$ -Messungen weiter unten optimiert wurde, ergibt

<sup>13</sup>Eine Überprüfung der Struktur durch Röntgenstreuung war an dieser Probe schließlich leider nicht mehr möglich, da diese im Laufe der Messungen auf über 850 K aufgeheizt wurde. Die hohe Temperatur hat scheinbar zu irreversiblen Veränderungen der Probe geführt. So konnten in abschließend durchgeführten stimulierten Echo-Experimenten die zuvor gemessenen Korrelationszerfälle nicht mehr zuverlässig reproduziert werden.

eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 0,71 \pm 0,03 \text{ eV}$  und einen Vorfaktor von  $\tau_0 = (1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ s}$ . Die erhaltenen Kurven  $\Delta\omega(T)$  sind in Abb. 4.2.17 dargestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung bei allen drei Datensätzen. Eine wie in den Literaturdaten vorhandene Stufe wird durch Gl. (3.74b) prinzipiell nicht beschrieben.

In der Anpassung bisher unberücksichtigt bleibt eine signifikante Verteilung der Korrelationszeiten. Es kann allerdings leicht gezeigt werden, dass Gl. (3.74b) auch nur eine relativ insensitive Bestimmung der Korrelationszeiten überhaupt liefert. So wurden die in Abb. 4.2.17 eingezeichneten gestrichelten und gepunkteten grünen Linien mit den Wertepaaren ( $E_A = 0,86 \text{ eV}$ ,  $\tau_0 = 6 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ ) bzw. ( $E_A = 0,56 \text{ eV}$ ,  $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ ) berechnet und zeigen trotz stark unterschiedlicher Aktivierungsenergien noch eine akzeptable Übereinstimmung mit den Messdaten. Ohne zusätzliche Einschränkung des Vorfaktors  $\tau_0$  ist also keine sehr zuverlässige Angabe der Aktivierungsenergie allein auf Basis von  $\Delta\omega(T)$  abseits der Wendepunkte bei ca. 640 K möglich.



**Abb. 4.2.18.** (a) Übersicht über Relaxationszeiten in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . Relaxationszeiten des dritten Zerfalls von  $F_2^{\text{cos}}(t_m)$  (rote Kreise) passen sehr gut zu mit Spin-Echos gemessenen  $T_1$ -Zeiten, während der Ursprung der Minima in den Zeitkonstanten des zweiten Zerfalls  $\tau_2$  von  $F_2^{\text{sin}}(t_m)$  unklar ist. Die gemeinsame Anpassung an  $T_1$ - und  $T_{1\rho}$ -Zeiten, den Linienbreiten in Abb. 4.2.17 sowie die Zeitkonstante  $\tau_c$  liefert die (b) in blau eingezeichnete Arrhenius-Gerade mit  $E_A = 0,71 \pm 0,03 \text{ eV}$  und einen Vorfaktor von  $\tau_0 = (1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ s}$ . Rahmen (b) fasst die in der vorliegenden Arbeit in NMR-Messungen gewonnenen Zeitkonstanten  $\tau_c$  des Li-Interkanalaustausches zusammen. Der Fehlerbalken zur Zeitkonstante  $\tau_\rho$  berücksichtigt die Abweichung des kleinsten  $T_{1\rho}$ -Wertes zur numerischen Anpassung des Minimums. Literatur-Zeitkonstanten aus NMR-Linienbreiten von Matsuo et al. [Mat96] und aus dielektrischer Spektroskopie von Kim et al. [Kim97] sind durch die in der unteren Legende verzeichneten Symbole gegeben.

Um verlässliche Aussagen über die gesamten Zeitskalen der Ionendynamik treffen zu können, wurde die Analyse der Linienbreiten um Korrelationszeiten  $\tau_c$  aus stimulierten Echos<sup>14</sup> bei tieferen Temperaturen, 487 bis 632 K, und durch Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem zu höheren Temperaturen, ca. 670 bis 870 K, erweitert. Für letztere wurde die Gültigkeit der Gln. (3.92) und (3.113) angenommen. Es ergeben sich die in Abb. 4.2.18(a) eingezeichneten Linien aus den bereits angegebenen Parametern.

<sup>14</sup>Die Temperaturabhängigkeit der sekundären Korrelationszeiten  $\tau_2$  ist in Abb. 4.2.18(a) für die Messungen am Einkristall und am Pulver dargestellt, welche zueinander einen starken horizontalen Versatz aufweisen. Dass die Zeitkonstanten  $\tau_2$  ab etwa 710 bzw. 780 K wieder länger werden, deutet auf eine Relaxation der Magnetisierung hin und macht die zuvor genannte Interpretation durch einen langreichweitigen Transportprozess physikalisch unplausibel. Eine Relaxation wäre aber um mehr als eine Größenordnung kürzer als  $T_1$ , was wiederum nicht mit den Abschätzungen in Kap. 3.5.3.3 im Einklang stünde. Zukünftige Messungen bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen könnten hier zur Aufklärung beitragen. Mit dem Fokus auf den primären Zerfällen der Korrelationsfunktionen wurde dem hier aber nicht weiter nachgegangen.



In Abb. 4.2.18(b) werden die Korrelationszeiten aus stimulierter Echo-Spektroskopie zusammengefasst. Korrelationszeiten aus  $^7\text{Li}$ -NMR-Linienbreiten von Matsuo et al. [Mat96] stimmen mit diesen Daten bis ca. 675 K überein, weichen aber bei höheren Temperaturen deutlich von der Arrhenius-Gerade ab. Die Gerade wurde hier über den gesamten untersuchten Temperaturbereich eingezeichnet. Die von Matsuo et al. angegebene Aktivierungsenergie ( $E_A = 0,74 \text{ eV}$ ,  $\tau_0 = 6,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ ) stimmt dennoch im Rahmen des Fehlers mit den Parametern der vorliegenden Arbeit überein.

#### 4.2.8.2. Vergleich mit Ergebnissen dielektrischer Spektroskopie

Bisherige dielektrische Studien zu  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  fokussierten sich auf die schnelle  $\text{Li}^+$ -Intrakanalldiffusion wobei sich die Angaben der Aktivierungsenergien  $E_c$  relativ inkonsistent und weit verteilen. Sie reichen von 0,2 bis 0,43 eV bei tiefen Temperaturen  $\lesssim 600 \text{ K}$  [Kim97, Guo95, Kan05] bis zu 0,75 eV bei höheren Temperaturen [Kim97]. Aus den publizierten, orientierungsabhängigen dielektrischen Verlustspektren von Kim et al., s. Abb. 4.2.2(b), können aber nach Subtraktion eines Leitfähigkeitsbeitrages  $\propto \omega^{-1}$  dielektrische Relaxationszeiten

$$\tau_\epsilon \approx \omega_{\max}^{-1} \quad (4.8)$$

aus den Verlustpeakfrequenzen  $\omega_{\max}$  bestimmt werden. Die in Abb. 4.2.18(b) eingetragenen Zeitkonstanten  $\tau_{\epsilon,b}$  aus Messungen entlang der  $b$ -Achse stimmen gut mit den NMR-Resultaten überein. Insbesondere der Hochtemperaturbereich am  $T_{1\rho}$ -Minimum (rotes Quadrat) wird gut getroffen. Die entlang der  $a$ -Achse gemessenen Zeitkonstanten  $\tau_{\epsilon,a}$  sind ungefähr einen Faktor Drei größer als  $\tau_{\epsilon,b}$ , lassen sich aber mit derselben Aktivierungsenergie von 0,71 eV gut beschreiben, siehe die grüne Linie in Abb. 4.2.18(b). Eine analoge Analyse der dielektrischen Verlustspektren von Kannan et al. [Kan05] bei 425, 475 und 525 K entlang der  $a$ -Achse liefert erstaunlicherweise eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie von  $E_{A,\epsilon} = 0,52 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Zusätzlich sind die  $\tau_{\epsilon,b}$  aus dieser Studie, extrapoliert auf 575 K, um einen Faktor  $\geq 220$  kürzer als  $\tau_{\epsilon,b}$  von Kim et al.

Die von Kim et al. publizierten Daten [Kim97] enthalten neben den dielektrischen Spektren auch Gleichstromleitfähigkeiten  $\sigma_{\text{DC},a}$  im Temperaturintervall von 680 bis 760 K, welche mit der Beziehung [Isa62]

$$\tau_{\sigma,a} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{\sigma_{\text{DC},a}} \quad (4.9)$$

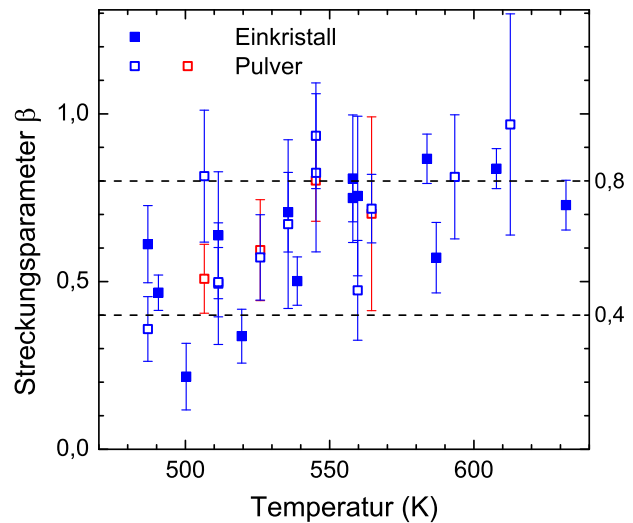
in Relaxationszeiten umgerechnet werden können. Die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante liegt bei  $\epsilon_\infty \sim 11$ . Die so erhaltenen Datenpunkte sind in Abb. 4.2.18 eingetragen und eine Anpassung ergibt  $E_{A,\sigma} = 1,50 \pm 0,02 \text{ eV}$ . Während diese Aktivierungsenergie zunächst erstaunlich hoch zu sein scheint, so wird sie doch mit folgender Erklärung plausibel: Die AC-Energiebarriere starker Elektrolyte, d.h. mit temperaturunabhängiger Zahl mobiler Ladungsträger, kann typischerweise um einen Faktor  $(1 - s)$  niedriger sein als die DC-Energiebarriere [Alm84, Böh96b]. Quantitativ kann der Exponent  $s$  aus der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt werden, welche durch den „universal dielectric response“  $\sigma' = \sigma_{\text{DC}} + G(T)\omega^s$  mit dem temperaturabhängigen Koeffizienten  $G(T)$  beschrieben werden kann [Ell87]. Eine Analyse der Daten in Abb. 4.2.2(a) ergibt, dass entlang der  $a$ -Achse  $s_a = 0,60 \pm 0,02$  gilt ( $s_b = 0,52 \pm 0,09$ ), was in etwa mit dem Verhältnis  $E_A/E_{A,\sigma} = 0,47 \pm 0,02$  übereinstimmt.

Es bleibt noch zu klären, inwieweit mit der NMR-Spektroskopie eine Verteilung der Korrelationszeiten  $g(\ln \tau_c)$  für den Interkanalaustausch in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  detektiert werden kann. Einerseits geben die im vorherigen Abschnitt diskutierten Resultate aus temperaturabhängigen Messungen von  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$  und  $\Delta\omega$  keine konkreten Hinweise auf eine signifikant breite Verteilung. Andererseits weisen die dielektrischen Verlustpeaks von Kim et al. eine Breite von ca. 2,2 Dekaden auf, siehe Abb. 4.2.2(b), was impliziert, dass  $g(\ln \tau_c)$ , entsprechend der Transformationen in [Moy73, Bur94], etwa zwei Dekaden breit ist. Die in Abschnitt 4.2.6 erhaltenen



Streckungsparameter der angepassten Kohlrauschfunktionen sind in Abb. 4.2.19 dargestellt. Sie liegen bei den niedrigsten Temperaturen von ca. 487 K bei  $\beta \approx 0,4$  bzw. 0,5 in den Einkristall- und Pulvermessungen. Dies entspricht einer Korrelationszeitenverteilung  $g(\ln \tau_c)$  mit einer Breite zwischen 1,6 und 2,2 Dekaden, in Anbetracht der in Abb. 4.2.19 ersichtlichen, signifikanten Streuung eine gute Übereinstimmung mit den Dielektrikdaten. Dem gegenüber liegt der Hochtemperaturgrenzfall, in dem bei über 580 K  $\beta$  im Bereich von 0,8 liegt. Dieser Streckungsparameter korrespondiert zu einer relativ schmalen Verteilung  $g(\ln \tau_c)$  von weniger als eine halben Dekade Breite. Diese Breite entspricht umgerechnet in die Halbwertsbreite von  $g(\tau_c)$  gerade einem Faktor von  $\sim 2,7$ . Die Dispersion der dielektrischen Zeitkonstanten, siehe Abb. 4.2.18(b), liegt grob bei einem kompatiblen Faktor von  $\tau_{\epsilon,b}/\tau_{\epsilon,a} \sim 3 \pm 2$ , welcher auf eine kristallstrukturbedingte Anisotropie in der  $ab$ -Ebene zurückgeführt werden könnte.

Die generelle Temperaturabhängigkeit der Breite der Korrelationszeitenverteilung ist ein Hinweis darauf, dass die Verteilung  $g(\ln \tau_c)$  ihren Ursprung in einer temperaturunabhängigen Verteilung von Energiebarrieren  $g(E)$  hat. Unter Annahme des Arrhenius-Gesetzes, Gl. (2.1), folgt wegen  $g(\ln \tau_c) = k_B T g(E)$  eine Verschmälerung von  $g(\ln \tau_c)$  mit steigender Temperatur, und damit einhergehend, ein Anstieg von  $\beta$  [Rös90]. Es bleibt letztlich dennoch anzumerken, dass diese Argumentation die bei steigender Temperatur deutlich ausgeprägte Verschmälerung von  $g(\ln \tau_c)$  nur teilweise erklären kann. Als möglicher weiterer Einfluss bliebe z.B. zu untersuchen, inwieweit die anisotrope thermische Ausdehnung von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  in der Temperaturabhängigkeit von  $g(\ln \tau_c)$  eine Rolle spielt.



**Abb. 4.2.19.** Kohlrausch-Streckungsparameter  $\beta$  der  $F_2(t_m)$ -Korrelationsfunktionen. An polykristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  wurden sowohl sin-sin (blau) als auch cos-cos-Messungen (rot) durchgeführt.

#### 4.2.9. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Li-Ionenaustausch zwischen den Leitfähigkeitskanälen von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  anhand von Einkristallen und von polykristallinen Proben mit der NMR-Spektroskopie untersucht. Durch Kombination von Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem, durch Linienbreitenanalyse von  $^7\text{Li}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren sowie durch ein- und zweidimensionale Austauschspektroskopie konnte die Zeitskala des Austausches über ca. drei Größenordnungen von Mikro- bis Millisekunden verfolgt werden. Eine Aktivierungsenergie  $E_A = 0,71 \pm 0,03$  eV konnte mit der AC-Energiebarriere aus orthogonal zu den Kanälen gemessenen dielektrischen Verlustspektren von Kim et al. identifiziert werden. Mittels stimulierter-Echo-Spektroskopie konnte darüber hinaus eine dem Austausch zugrunde liegende Verteilung von Korrelationszeiten detektiert werden. Diese hat bei Temperaturen kleiner als 500 K eine Breite von ca. zwei Dekaden in Übereinstimmung mit der Breite der dielektrischen Verlustpeaks. Für  $T > 600$  K nimmt diese Breite systematisch bis auf ca. eine halbe Dekade ab und spiegelt damit die leichte Anisotropie in der orthorhombischen Kristallstruktur von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  wider.

Mit der zweidimensionalen Austauschspektroskopie an Einkristallen wurde gezeigt, wie die statische Quadrupolwechselwirkung des  $^7\text{Li}$ -Kerns ausgenutzt werden kann, um den Li-Interkanaustausch direkt zu visualisieren. Die Austauschpektren an einer pulverförmigen Probe belegen ebenfalls diesen Austausch und demonstrieren die generelle Machbarkeit solche Spektren zu messen. Die Ergebnisse wurden mit theoretischen Erwartungen aus Simulationen für bekannte EFG-Tensorparameter überprüft, welches

jedoch noch keine vollends zufriedenstellende Übereinstimmung ergab. Signifikante Abweichungen in den eindimensionalen Pulverspektren, sowie in Anfangs- und Endzustandskorrelationen der stimulierten Echos legen die Vermutung nahe, dass der Kristall, aus dem die pulverförmigen Proben gemahlen wurden, möglicherweise Fehler in der Kristallstruktur aufwies. Es wäre daher für zukünftigen Messungen interessant, eine möglichst fehlerfreie Pulverprobe zu untersuchen, um zu sehen, ob die dann erzielten Ergebnisse Abweichungen von den hier präsentierten zeigen.

### 4.3. Der Misch-Matrix-Effekt in Natriumborosilikat- und Natriumborophosphat-Gläsern

Ein aktuelles Interesse der Forschung an amorphen Festkörpern besteht im grundlegenden Verständnis des sogenannten Misch-Matrix-Effekts (engl. „mixed glass former effect“, MGFE) in ternären Gläsern. Dieser bezeichnet ein nicht-additives, nicht-lineares Verhalten der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  unter Variation der Glaszusammensetzung bei konstanter Konzentration der mobilen Alkaliionen. Dieser Effekt geht in der Regel auch mit nicht-linearen thermischen, chemischen oder mechanischen Eigenschaften einher [Zie07]. Für die vorliegende Arbeit wurden die zwei Natriumsysteme  $y\text{Na}_2\text{O} + (1 - y)[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1 - x)2\text{SiO}_2]$  mit  $y = 0,33$ , kurz NBS, und  $y\text{Na}_2\text{O} + (1 - y)[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1 - x)\text{P}_2\text{O}_5]$  mit  $x = 0,35$ , kurz NBP, mit der  $^{23}\text{Na}$ -NMR untersucht. Während das letztere System einen positiven MGFE aufweist, der sich mittels des „network unit trap“ (NUT)-Modells erklären lässt [Sch11], zeigt das erstere einen bisher noch weitgehend unverstandenen negativen MGFE. Die gegensätzlichen Trends in den Leitfähigkeiten dieser beiden Systeme wurden bereits in Kap. 2.2 gegenübergestellt.

Als eine Fragestellung gilt es zu erforschen, inwiefern sich die  $^{23}\text{Na}$ -Spinrelaxometrie und die Linienformanalyse der Zentrallinie eignen, die  $\text{Na}^+$ -Ionenmobilität in diesen MGFE-Gläsern zu charakterisieren. Mit der Sensitivität einer lokalen Sonde bietet die NMR die Möglichkeit, eventuelle Diskrepanzen zwischen lokalen Hüpfprozessen und langreichweitigem Ionentransport aufzudecken und auf dieser Grundlage den Ursprung des MGFE an zwei Systemen mit gegensätzlich gerichtetem Effekt besser zu verstehen [Tat92, Kan94].

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse der NMR-Messungen an den NBS-Gläsern und anschließend die an den NBP-Gläsern vorgestellt und diskutiert. In einem abschließenden Vergleich werden die Unterschiede der beiden Systeme noch einmal herausgestellt.

#### 4.3.1. Experimentelle Details

Die in dieser Arbeit untersuchten Natriumborosilikat-Gläser der Serie  $0,33\text{Na}_2\text{O} + 0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1 - x)2\text{SiO}_2]$  mit  $x \in [0,1]$  und  $y = 0,33$  wurden von Corning Inc. produziert und bereitgestellt. Der Herstellungsprozess wird in [Chr15] im Detail beschrieben und erfordert prinzipiell das Verschmelzen geeigneter Mengen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bei  $1450^\circ\text{C}$ . Die erzeugten Gläser wurden anschließend zermahlen und erneut bei  $1200\text{--}1550^\circ\text{C}$  abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung geschmolzen, abgekühlt und noch einmal für ca. 1 Stunde bei  $500^\circ\text{C}$  relaxiert. Die abschließend von Corning Inc. durchgeführte chemische Analyse der Gläser liefert Abweichungen  $< 5\%$  in den gewünschten Anteilen von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , siehe Tab. 4.3.1.

Die Proben der Natriumborophosphat-Gläser wurden von R. Christensen und S. W. Martin von der Iowa State University zur Verfügung gestellt [Chr12c, Chr13a]. Zur Herstellung wurden zunächst die abgewogenen Mengen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bei  $900$  bis  $1000^\circ\text{C}$  geschmolzen. Weil diese Gläser schwach hygroskopisch sind, wurden die zuerst abgekühlten Proben unter trockener Stickstoff-Atmosphäre in einer sogenannten glovebox bei  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  erneut aufgeschmolzen und anschließend auf  $40^\circ\text{C}$  unter die Glasübergangstemperatur  $T_g$  „gequenched“. Zur Relaxation wurden die Gläser für eine halbe Stunde auf dieser Temperatur gehalten und schließlich langsam abgekühlt. Die Zusammensetzungen aller Proben wurden anhand von Gewicht, Infrarotspektroskopie sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie überprüft, was Abweichungen von weniger als  $4\%$  von den angestrebten Kompositionen ergab. Untersuchungen mit der Ramanspektroskopie und Röntgendiffraktometrie bestätigen, dass die Proben homogen und amorph sind.

$x$	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	$R$	$K$
0	20,0	0,0	80,0	–	–
0,1	20,7	4,1	75,2	5,03	18,29
0,2	21,3	8,2	70,5	2,60	8,59
0,3	22,6	13,4	64,0	1,69	4,79
0,4	24,1	18,7	57,3	1,29	3,07
0,5	25,0	24,9	50,1	1,01	2,01
0,6	26,3	31,4	42,3	0,84	1,35
0,7	27,7	38,8	33,5	0,71	0,86
0,8	29,2	47,1	23,7	0,62	0,50
0,9	30,5	56,8	12,7	0,54	0,22
1	32,3	67,0	0,7	0,48	0,01

**Tab. 4.3.1.** Zusammensetzungen der untersuchten Borosilikatgläser entsprechend der von Corning Inc. durchgeführten chemischen Analyse. Die Verhältnisse  $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  und  $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  wurden auf Grundlage der angegebenen Zusammensetzungen berechnet.

Für die NMR-Experimente an beiden Systemen wurden die Glasproben zu feinem Pulver gemahlen und in Röhrchen aus Quarzglas (SiO<sub>2</sub>) gefüllt. Diese Röhrchen wurden dann unter Vakuum zugeschmolzen. Die <sup>23</sup>Na-Messungen zwischen 300 und 950 K wurde mit einem Hochtemperaturprobenkopf [Pri02] bei einer Larmorfrequenz von  $\omega_L = 2\pi \cdot 101,9$  MHz durchgeführt. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen  $132 \text{ K} \leq T \leq 433 \text{ K}$  wurde an einem anderen Spektrometer ( $\omega_L = 2\pi \cdot 79,7$  MHz) ein CryoVac Kryostat eingesetzt. Des Weiteren wurden die Röhrchen von zwei Proben ( $x = 0,4$  und  $0,6$ ) für „magic-angle-spinning“ MAS-Experimente in einer glovebox aufgebrochen und die Pulver in Rotoren aus Zirconiumdioxid mit 3,2 mm Durchmesser gefüllt. Bei diesen Messungen lag die Larmorfrequenz bei  $\omega_L = 2\pi \cdot 158,6$  MHz. Die Länge eines Invertierungspulses bei selektiv angeregter Zentrallinie betrug bei den verschiedenen Spektrometern in der genannten Reihenfolge 3, 11 und 6  $\mu\text{s}$ .

Temperaturabhängige <sup>23</sup>Na-Zentrallinienspektren wurden mit einer  $X_{90^\circ,-} - t_p - Y_{180^\circ,+}$ -Folge bei einem Pulsabstand von  $t_p = 15 \mu\text{s}$  gemessen. Die Fourier-Transformation wurde jeweils ab dem Echomaximum durchgeführt. Für die Messungen der temperaturabhängigen Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  der <sup>23</sup>Na-Zentrallinie wurde der Pulsfolge ein 180°-Inversionspuls vorangestellt. Relaxationszeiten  $T_{1\rho,c}$  im rotierenden Koordinatensystem wurden mit der in Kap. 3.5.2.2 beschriebenen Pulssequenz für Lockpulslängen zwischen 10  $\mu\text{s}$  und 10 ms gemessen. Die Stärken der Lockfelder wurden in  $T_{2\rho}$ -Experimenten bestimmt und ergaben für die verschiedenen Proben Lockfelder zwischen  $\omega_1 \approx 2\pi \cdot 21$  und  $2\pi \cdot 58$  kHz. Da bei keiner Temperatur eine biexponentielle Relaxation beobachtet werden konnte, fand die Auswertung der  $T_{1,c}$ - und der  $T_{1\rho,c}$ -Magnetisierungskurven durch Anpassung einer Kohlrauschfunktion, Gl. (3.94), statt. Spin-Echo-Zerfallskurven zur Bestimmung der homonuklearen dipolaren zweiten Momente  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  wurden bei  $T \approx 197 \text{ K}$  mit der in Abschnitt 3.5.1.1 vorgestellten Exorcycle-Pulsfolge für selektive Anregung aufgenommen.

### 4.3.2. Strukturmodelle für Natriumborosilikat- und Natriumborophosphat-Gläser

Strukturell bezeichnet der Begriff „Glas“ ein amorphes festes Material, welches eine Nahordnung (1,5 - 3 Å) und eine langreichweitige Unordnung ( $> 3 \text{ Å}$ ) aufweist. Vom dynamischen Standpunkt aus befindet sich Glas in einem metastabilen Zustand und deshalb nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Prinzipiell sind die makroskopischen Eigenschaften daher aus einem universellen statischen Strukturmodell nicht vorhersagbar, da immer auch die fiktive Temperatur<sup>15</sup> eine Rolle spielt. Die Tatsache, dass Gläser und die kompositionsgleichen kristallinen Materialien aber häufig sehr ähnliche Charakteristiken in Infrarot-,

<sup>15</sup>Mit fiktiver Temperatur ist hier die kühlratenabhängige Temperatur bezeichnet, bei der die Dynamik eingefroren wurde.

Raman- und NMR-Spektroskopie aufweisen, unterstützt den Ansatz, dass zwischen den stöchiometrischen Zusammensetzungen die additiven Eigenschaften interpoliert werden können. Unter Beachtung der genannten Einschränkungen eignen sich deshalb für einzelne Systeme auch statische Modelle zur einfachen Vorhersage der Nahordnungsstruktur. Diese Modelle können allerdings nicht direkt untereinander verglichen werden können. Einen Überblick über die Anwendbarkeit statischer Modelle bietet der Übersichtsartikel von Jiang et al. [Jia14].

Trotz der nicht-additiven dynamischen Transporteigenschaften in Misch-Matrix-Gläsern ist es sinnvoll, zunächst einen Überblick über die mikrostrukturellen Trends zu bekommen, denn diese sind häufig mit den makroskopischen Eigenschaften verknüpft. Für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme der Natriumborosilikat- und Natriumborophosphat-Gläser sind dazu die Strukturmodelle von Yun und Bray [Yun78] bzw. von Schuch et al. und Hermansen et al. [Sch11, Her15] für einfache Vorhersagen herangezogen worden. Das erstere Modell wurde bereits in den 1970er Jahren begründet. Die dabei dargelegten empirischen Berechnungsgleichungen basieren im Wesentlichen auf umfangreichen  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Experimenten, welche Einblick in die Koordination der Bor-Atome ermöglichen. Auch das Modell von Schuch et al. basiert auf Annahmen zur thermodynamischen Präferenz bestimmter Strukturgruppen, welche in verschiedenen Bereichen nach einfachen Ersetzungsregeln berechnet werden können. Auch dieses Modell wurde auf der Grundlage von MAS-NMR-Daten konzipiert. Die Details zu beiden Modellen werden zu Beginn der folgenden Abschnitte für die jeweiligen Systeme beschrieben.

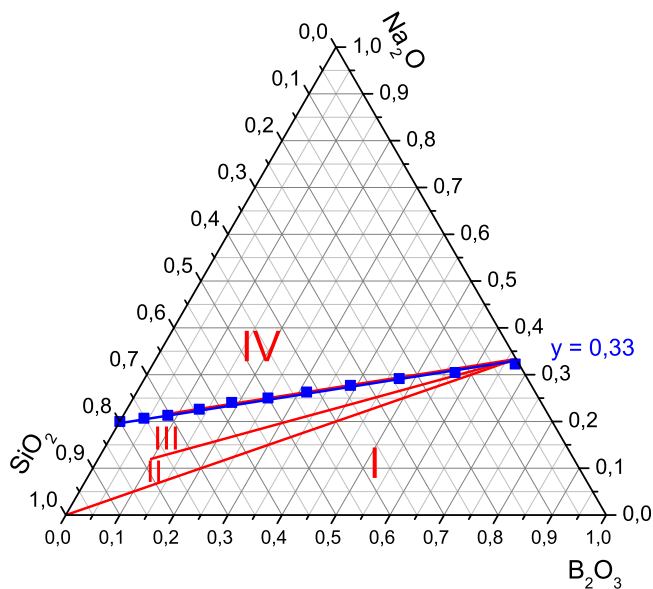
### 4.3.3. Die Natriumborosilikat-Gläser $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[\text{xB}_2\text{O}_3+(1-\text{x})2\text{SiO}_2]$

#### 4.3.3.1. Struktur und Eigenschaften

Auf Grundlage der Vermutungen in früheren Studien, dass die Ursachen für den MGFE in der mikrostrukturellen Nahordnung liegen, wurde für die vorliegende Arbeit das System  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[\text{xB}_2\text{O}_3+(1-\text{x})2\text{SiO}_2]$  der Natriumborosilikate speziell ausgesucht. In binären sowie ternären Boratgläsern konnte die Möglichkeit von Bor sowohl in trigonal planarer  $\text{BO}_3^-$ - als auch in tetraedrischer  $\text{BO}_4^-$ -Sauerstoff-Koordination in der Glasmatrix vorzuliegen, als eine der Hauptursachen für die anomalen strukturellen Eigenschaften dieser Gläser identifiziert werden [KM65, Wri10]. Dieses als „Borat-Anomalie“ bekannte Phänomen beeinflusst signifikant die Bindungen zwischen den strukturellen Einheiten (engl. „network forming units“, NFUs) und damit einhergehend durch unterschiedliche Coulomb-Potentiale auch die  $\text{Na}^+$ -Ionenmobilität [Bee65, Sch11].

**Das Yun-Bray-Strukturmodell** Generell gehört das System der Natriumborosilikate zu den am besten untersuchten ternären Boratgläsern. Bei diesen Gläsern ist seit Langem bekannt, dass das Beimischen von  $\text{SiO}_2$  die Ausbildung zusätzlicher  $\text{BO}_4^-$ -Einheiten ermöglicht. Auf der Basis einer Vielzahl von  $^{11}\text{B}$ - und späteren  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messungen hat sich das Modell von Yun and Bray [Del83] als gute Grundlage zur Vorhersage der NFU-Anteile erwiesen [Man09, Jia14]. In Abb. 4.3.1 sind die wesentlichen, durch das Modell unterschiedenen vier Bereiche in einem Phasendiagramm dargestellt. Die Zuordnung in diese Bereiche findet anhand der Verhältnisse  $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  und  $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  für  $K \leq 8$  statt. Der Bereich I ist dadurch charakterisiert, dass die Ladung sämtlicher eingebrachter  $\text{Na}^+$ -Ionen durch Formation von Diborat-Gruppen ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) mittels Transformation von ladungsneutralen  $\text{BO}_3^-$ -Gruppen zu formal einfach geladenen  $\text{BO}_4^-$ -Einheiten kompensiert werden kann. Silizium liegt nur in der ladungsneutralen tetraedrischen  $\text{SiO}_4^-$ -Gruppe vor. Die Grenze dieses Bereichs ist durch die Bedingung eingeschränkt, dass keine  $\text{BO}_4^-$ -Einheiten direkt miteinander verbunden sind, bekannt als „tetrahedral

boron avoidance principle“ [Bee65,Wri10].<sup>16</sup> Folglich gilt für das binäre Natriumboratglas die maximale Alkali-Konzentration  $R^* = 1/2$ , in Übereinstimmung mit  $y = 0,33$ . Der Bereich II mit mittleren Alkali-Konzentrationen ist dadurch gekennzeichnet, dass durch die Formation von gemischten Reedmergnerit- $\frac{1}{2}(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2)$  und Danburit- $\frac{1}{2}(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$  Einheiten weitere  $\text{BO}_4^-$ -Gruppen gebildet werden. Die  $\text{BO}_4^-$ -Konzentration kann deshalb deutlich über eine lineare Zusammensetzungsabhängigkeit hinaus gesteigert werden. Auf der Grundlage neuerer Studien konnte durch Neutronenstreuung, ( $^{11}\text{B}$ -,  $^{17}\text{O}$ -,  $^{23}\text{Na}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -) NMR und Raman-Spektroskopie die maximale Grenze dieses Regimes auf  $R^* \approx 1/2 + K/(2N)$  mit<sup>17</sup>  $N \approx 5,5$  verfeinert werden [Du05, Man09, Eck10]. In Bereich III setzt die Depolymerisation der Glasmatrix durch überschüssige  $\text{Na}^+$  ein. Da jedoch die Bildung von nicht-verbrückenden Sauerstoffen (engl. „non-bridging oxygens“, NBOs) an den Silizium-Tetraedern präferiert wird ( $\text{SiO}_4 \rightarrow \text{SiO}_4^-$ ), bleibt der Anteil der  $\text{BO}_4^-$ -Einheiten in diesem Bereich konstant. Erst für die empirische Grenze von  $R^* \approx 1/2 + K/4$  findet der Übergang in den Bereich IV statt, welcher durch eine zunehmende Zerstörung des Glasnetzwerkes gekennzeichnet ist. Der Anteil der  $\text{BO}_4^-$ -Gruppen wird sukzessiv reduziert und die Bor-Strukturgruppen liegen in Form von Pyroborat-Einheiten  $\text{BO}_3^{2-}$  mit je zwei NBOs vor.



**Abb. 4.3.1.**  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Phasendiagramm mit durch blaue Quadrate gekennzeichnete Kompositionen der  $0,33\text{Na}_2\text{O} + 0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)2\text{SiO}_2]$ -Serie. Die verschiedenen Regime des Yun-Bray-Modells (für  $K \leq 8$ ) sind durch die roten Linien eingegrenzt und mit römischen Zahlen bezeichnet [Del83, Man09].

Strukturen auftreten, sodass die Konzentrationen im vorliegenden Fall durch Ladungsneutralität bestimmt werden können [Mae91].

Die hier vorgefundene Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist generell als nicht-trivial anzusehen. So haben Raman-Streuung als auch  $^{17}\text{O}$ -,  $^{23}\text{Na}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experimente gezeigt, dass die Verteilung der strukturellen Einheiten in Alkali-Borosilikatgläsern signifikant von der thermischen Historie der Gläser abhängt und deshalb weit weniger vorhersagbar ist als durch das Yun-Bray-Modell angenommen [Wan98, Mar00, Sme11].

Die in Abb. 4.3.1 eingetragenen Zusammensetzungen der vorliegenden Arbeit liegen auf der Grenze zwischen den Regimen III und IV und weisen somit eine maximale Konzentration von  $\text{BO}_4^-$ -Einheiten bei optimierter Alkali-Konzentration auf. Aus den für alle Proben berechneten und in Tab. 4.3.1 angegebenen Verhältnissen  $R$  und  $K$  wurden unter der Annahme einer makroskopischen Ladungsneutralität die Konzentrationen der verschiedenen strukturellen Gruppen berechnet.<sup>18</sup> Die erhaltenen Werte sind in Abb. 4.3.2(a) dargestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung der strukturellen Trends mit den Ergebnissen aus  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Experimenten, siehe Abb. 4.3.2(b) [Chr15]. Aus den MAS-Spektren konnte zwar die lokale Sauerstoff-Koordination der Bor-Atome direkt spezifiziert werden, die Verhältnisse zwischen den Si-Einheiten sind dagegen nur indirekt zugänglich. In früheren  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Studien wurde gezeigt, dass für  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{SiO}_2] < 0,33$  nur  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{SiO}_4^-$ -

<sup>16</sup>Es handelt sich eigentlich nicht um eine strikte Einschränkung, sondern vielmehr um eine grobe Regel, welche in bekannten Fällen auch gebrochen wird [Man09].

<sup>17</sup> $N$  bezeichnet eine mittlere Anzahl von  $\text{SiO}_2$ -Einheiten, welche in Borosilikat-Gruppen vorliegen.

<sup>18</sup>Für die Proben mit  $x \leq 0,3$  liegt  $K > 8$  außerhalb der durch das Yun-Bray-Modell beschriebenen Bereiche und es wurde deshalb angenommen, dass nur  $\text{BO}_4^-$ -Einheiten existieren und überschüssige  $\text{Na}^+$  durch  $\text{SiO}_4^-$  kompensiert werden können.



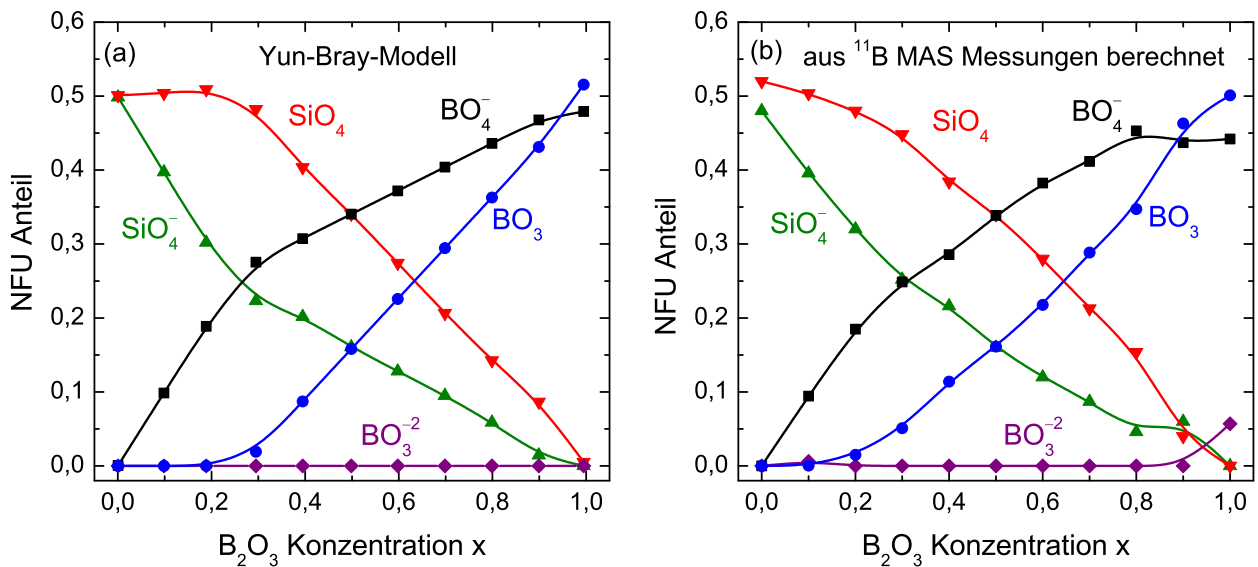
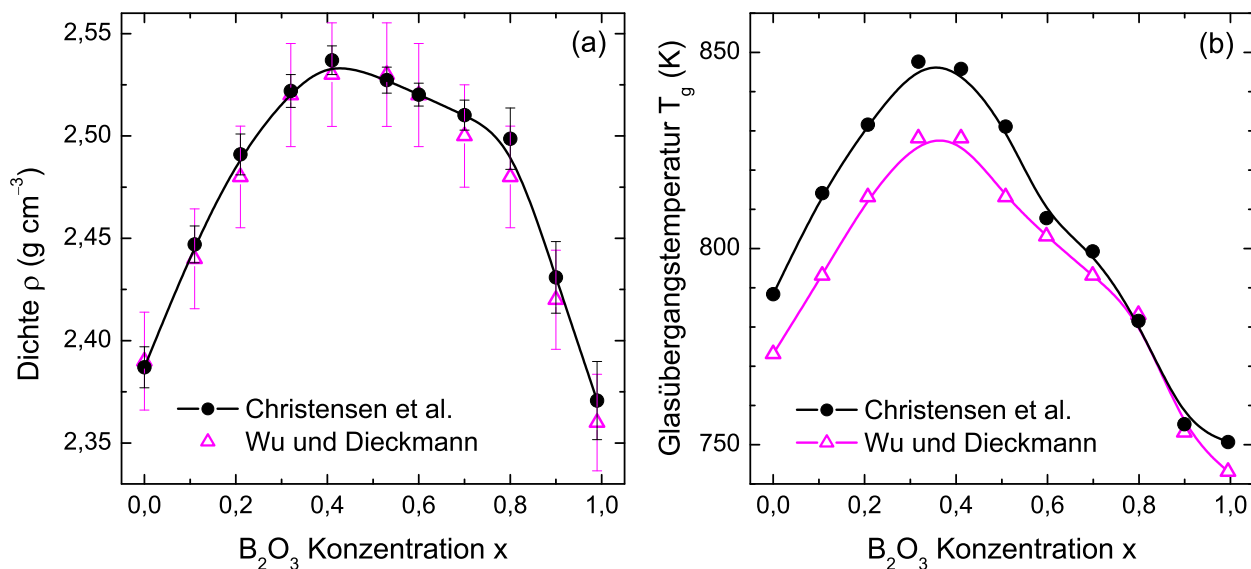


Abb. 4.3.2. (a) Strukturelle Netzwerkeinheiten auf Grundlage des Yun-Bray-Modells für die untersuchten NBS-Gläser mit den in Tab. 4.3.1 gegebenen Zusammensetzungen. (b) Berechnung der Konzentrationen aus  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren [Chr15]. Die strukturellen Trends von experimentellen Daten und Modellrechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung.

Frühere MGFE-Studien haben Hinweise darauf gegeben, dass die Verteilung der  $\text{Na}^+$ -Kompensationsladungen auf das Glasnetzwerk eine möglicherweise entscheidende Rolle für den MGFE spielt [Chr13b, Mar15]. Die Abb. 4.3.2(a) und (b) zeigen nun, dass für die vorliegende Serie von Gläsern die Anzahl der  $\text{BO}_4^-$ -Gruppen maximal von einem linearen Zusammenhang nach oben abweicht, während der Anteil von  $\text{SiO}_4^-$ -Gruppen minimal bleibt. Hiermit geht eine starke Asymmetrie der formalen  $\text{Na}^+$ -Ladungskompensationsanteile zwischen den Borat- und den Silikatgruppen einher und sollte – falls dies eine der Hauptursachen des MGFEs ist – zu einer Maximierung des negativen MGFE-Effektes in diesen Gläsern führen.<sup>19</sup> Eine frühe Studie der elektrischen Leitfähigkeiten in verschiedenen Borosilikatgläsern hat gezeigt, dass die Stärke des MGFE von  $\gamma = 0,33$  zu  $\gamma = 0,4$  wieder abnimmt [Ott66].

**Makroskopische Eigenschaften** Weitere strukturelle Eigenschaften der NBS-Gläser wurden bereits von Christensen mittels verschiedener Methoden charakterisiert und in [Chr15] dokumentiert. Zu diesen Messungen gehören neben den elektrischen Leitfähigkeiten, die Bestimmung der Dichten und Glasübergangstemperaturen, Überprüfung der Glashomogenität mittels Raman-Spektroskopie sowie Quantifizierung der hochfrequenten elastischen Eigenschaften der Gläser durch Brillouin-Lichtstreuung. Abbildung 4.3.3(a) zeigt die Dichten  $\rho$  der untersuchten Gläser in Abhängigkeit der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Konzentration  $x$ . Diese Daten zeigen in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Wu und Dieckmann [Wu11], dass in den ternären Systemen eine deutlich höhere Dichte vorliegt, als in den binären Systemen. Die maximale Abweichung von einer linearen Interpolation zwischen  $x = 0$  und 1 liegt bei  $x \approx 0,4$  vor und beträgt ca. 7%. Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$ , siehe Abb. 4.3.3(b), weisen ebenfalls bei  $x \approx 0,4$  eine maximale Abweichung von  $\sim 73\text{ K}$  (d.h. 9%) nach oben von einer linearen Erwartung auf. Die Daten von Wu und Dieckmann zeigen hier teilweise eine Abweichung um bis zu ca. 20 K nach unten zu denen von Christensen, der generelle Trend ist jedoch sehr ähnlich. Die Unterschiede zu einem linearen Verhalten bezüglich der Glaszusammensetzung sowohl in den Dichten als auch in den Glasübergangstemperaturen weisen darauf hin, dass zum einen in den ternären Gläsern eine erhöhte Packungsdichte und zum anderen auch eine stärkere Vernetzung der Glasmatrix vorliegt. Diese zuletzt genannte Eigenschaft ist sehr gut mit der präferierten Formation von  $\text{BO}_4^-$ -Gruppen vereinbar, welche mehr chemische Bindungen als die trigonalen

<sup>19</sup>Aus den Berechnungsformeln in Tab. 2 von [Sme11] lässt sich eine maximale Abweichung des  $\text{BO}_4^-$ -Anteils von einem linearen Verhalten für  $\gamma \approx 0,26$  und  $x \approx 0,5$  voraussagen.



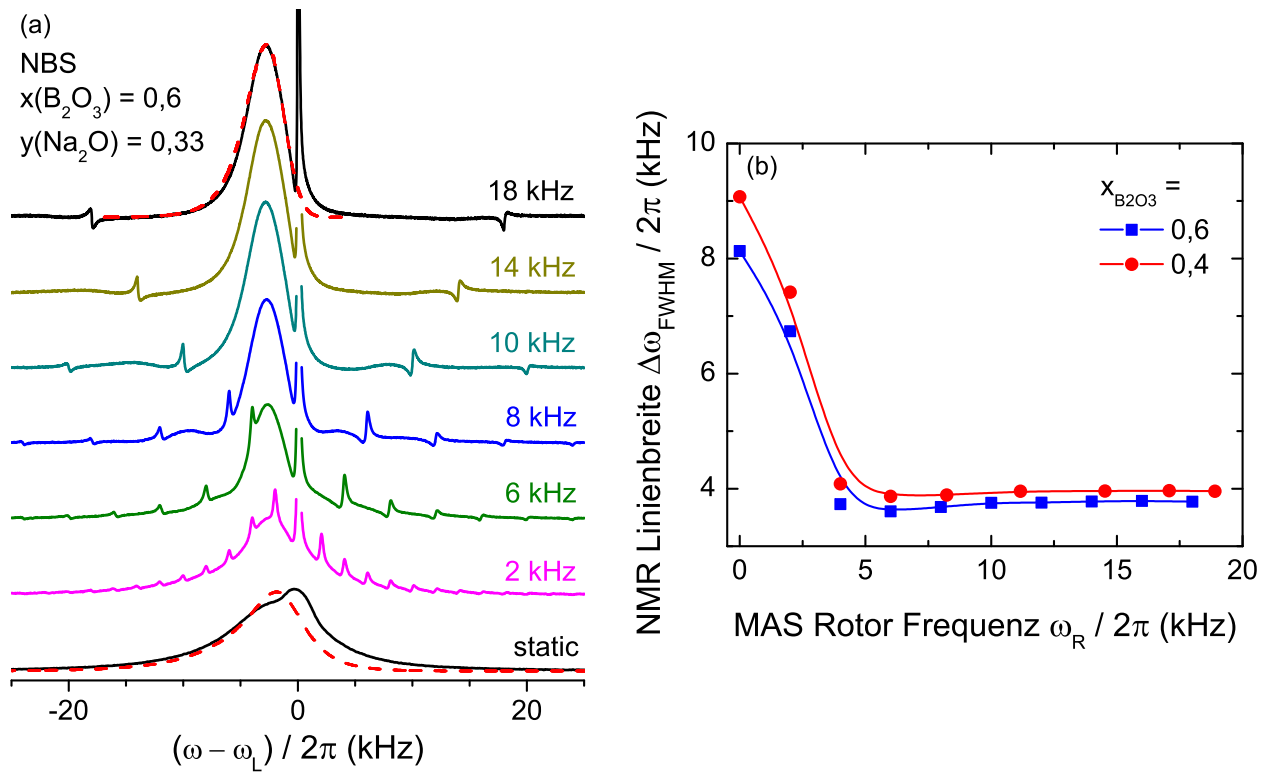
**Abb. 4.3.3.** (a) Dichten  $\rho$  und Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der NBS-Gläser in Abhängigkeit von der Boroxid-Konzentration. In beiden Parametern zeigt sich eine maximale Abweichung von einem linearen Interpolationsverhalten zwischen den binären Gläsern von 7% bzw. 9% bei  $x \approx 0,4$ . Die Daten wurden aus [Chr15] und [Wu11] entnommen. Bei ersteren wurden die Proben in einem Vorlauf des eigentlichen dynamischen Differenzkalometriescans einmal auf ca. 20 K über  $T_g$  erhitzt.

BO<sub>3</sub>-Gruppen eingehen.

#### 4.3.3.2. Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten

Die <sup>23</sup>Na-NMR-Linienbreite  $\Delta\omega$  und die Spin-Gitter-Relaxationszeiten werden durch die starke Quadrupolwechselwirkung des <sup>23</sup>Na-Kerns mit seiner Ladungsumgebung dominiert. Der Anisotropieparameter  $\delta_Q = \chi_Q/2$  ist in Silikatgläsern typischerweise größer als  $2\pi \cdot 600$  kHz [Sen96], sodass zumeist nur die <sup>23</sup>Na-Zentrallinie selektiv angeregt werden kann. Bei den hier verwendeten Magnetfeldstärken wird die Breite dieser Zentrallinie durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung, aber auch durch chemische Verschiebung und Dipolwechselwirkungen in ähnlicher Größenordnung beeinflusst [Eck92]. Um  $\delta_Q$  zu bestimmen, wurden daher MAS-NMR-Spektren aufgenommen, in denen die Dipolwechselwirkungen und die anisotropen Anteile der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta_{CS}$  ausgemittelt werden. Abbildung 4.3.4(a) zeigt diese Spektren für das  $x = 0,6$  NBS-Glas sowohl im statischen Fall als auch für verschiedene Rotationsfrequenzen bis zu  $\nu_R = 18$  kHz. Das statische Spektrum ist durch einen asymmetrischen Peak der Breite  $\Delta\omega_0 \approx 2\pi \cdot 8,2$  kHz charakterisiert. Mit zunehmender Rotationsfrequenz wird dieser Peak signifikant schmaler und leicht symmetrischer. Die Halbwertbreite  $\Delta\omega$  ist in Abb. 4.3.4(b) gegen die Rotationsfrequenz aufgetragen. Bereits bei ca.  $\nu_R = 6$  kHz hat der Peak ungefähr die finale Breite von  $\Delta\omega_{18\text{kHz}} \approx 2\pi \cdot 3,8$  kHz erreicht. Das MAS-Spektrum bei maximaler Rotorfrequenz enthält neben diesem Peak bei ca.  $-2\pi \cdot 3,4$  kHz bzw.  $-21,6$  ppm noch eine zusätzliche sehr schmale Linie ( $\sim 90$  Hz) bei  $2\pi \cdot 19$  Hz bzw.  $0,2$  ppm. Diese Linie besitzt nur ca. ein Fünftel der Intensität des Peaks bei  $-21,6$  ppm und könnte auf eine kristalline Phase in der Probe hindeuten. Der genaue Ursprung ist jedoch unklar.

Die breitere Linie des Spektrums wird aufgrund der Mittelung der anisotropen Wechselwirkungen nur noch durch für Gläser typische Verteilungen isotroper chemischer Verschiebungen  $\delta_{CS}$  sowie Quadrupolwechselwirkungen zweiter Ordnung beeinflusst. Während die Verteilung chemischer Verschiebungen in der Regel gut durch eine Gauß-Verteilung mit der Standardabweichung  $\sqrt{\langle\sigma_{CS}^2\rangle}$  beschrieben werden kann [Eck92], sind die Parameter  $\chi_Q$  und  $\eta$  einer asymmetrischen Verteilung unterworfen [Phi88]. Im Rahmen des



**Abb. 4.3.4.** (a) Statische und MAS  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren des  $x = 0,6$  NBS-Glases für von unten nach oben ansteigende Rotationsfrequenzen. Die Zeitsignale wurden in einem Einpuls-Experiment gemessen. Die Frequenzen beziehen sich auf die polykristalline Referenzsubstanz NaCl bei 0 kHz. Die auf Basis der Czjzek-Verteilung, Gl. (4.10), berechneten Spektren sind durch gestrichelte rote Linien dargestellt. (b) Volle Halbwertsbreiten  $\Delta\omega/2\pi$  der  $^{23}\text{Na}$ -Zentrallinien für  $x = 0,4$  und  $x = 0,6$ . Mit steigender Frequenz sinkt die Linienbreite um einen Faktor 2,29 bzw. 2,14. Die theoretische Vorhersage beträgt 2,582, siehe Text.

Czjzek-Modells für amorphe Festkörper ergibt sich die bivariate Verteilungsfunktion [Czj81, Caë98]

$$G_{\text{Czjzek}}(\chi_Q, \eta, \sigma_{\text{Cz}}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\chi_Q^4 \eta}{\sigma_{\text{Cz}}^5} \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \exp\left[-\frac{\chi_Q^2}{2\sigma_{\text{Cz}}^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)\right], \quad (4.10)$$

worin  $\sigma_{\text{Cz}}$  die gemeinsame Gaußsche Standardabweichung der drei Hauptachsenelemente des EFG-Tensors bezeichnet. Ein Überblick über die Eigenschaften der  $G_{\text{Czjzek}}(\chi_Q, \eta, \sigma_{\text{Cz}})$ -Verteilung befindet sich in Anhang A.2. Durch Anwendung der Verteilungsfunktion Gl. (4.10) zusammen mit der Orientierungsabhängigkeit der Zentrallinien-Quadrupolverschiebung [Man00] lassen sich die zweiten zentralen Momente  $\delta\omega^2 = \langle\omega^2\rangle - \langle\omega\rangle^2$  des statischen und des MAS-Spektrums berechnen:

$$\delta\omega_{\text{statisch}}^2 = \frac{5}{576\omega_L^2} \left[I(I+1) - \frac{3}{4}\right] \sigma_{\text{Cz}}^4 \quad (4.11a)$$

$$\delta\omega_{\text{MAS}}^2 = \frac{1}{768\omega_L^2} \left[I(I+1) - \frac{3}{4}\right] \sigma_{\text{Cz}}^4. \quad (4.11b)$$

Hieraus folgt, dass für ungeordnete Systeme, die durch die Czjzek-Verteilung beschrieben werden, das Verhältnis der Linienbreiten von statischem und MAS-Spektrum gerade  $\delta\omega_{\text{statisch}}^2 / \delta\omega_{\text{MAS}}^2 = \sqrt{20/3} \approx 2,582$  beträgt.<sup>20</sup> Ein Vergleich mit den Verhältnissen der vollen Halbwertsbreiten  $\Delta\omega$  für die Gläser  $x = 0,4$  ( $9,08 \text{ kHz} / 3,96 \text{ kHz} \approx 2,29$ ) und  $x = 0,6$  ( $8,18 \text{ kHz} / 3,82 \text{ kHz} \approx 2,14$ ) zeigt, dass diese Erwartung für die Proben der vorliegenden Arbeit nahezu erfüllt wird, obwohl die statischen Spektren auch durch

<sup>20</sup>Das Verhältnis für NMR-Spektren von pulverförmigen Kristallen beträgt  $\delta\omega_{\text{statisch}}^2 / \delta\omega_{\text{MAS}}^2 = \sqrt{92/7} \approx 3,625$  [Fre85]. Dieser Wert unterscheidet sich von dem für Gläser, da im Kristall keine miteinander korrelierten Verteilung von  $\chi_Q$  und  $\eta$  vorliegen.

magnetische Dipolwechselwirkungen und durch chemische Verschiebungsanisotropien verbreitert werden.

Durch Anpassung einer Faltung der  $G_{Czjzek}(\omega)$ -Verteilung mit einer Gauß-Verteilung für die isotrope chemische Verschiebung gelingt eine gute quantitative Beschreibung des MAS-NMR-Spektrums. Die Schiefe des NMR-Spektrums  $[\langle\omega^3\rangle - 3\delta\omega^2\langle\omega\rangle - \langle\omega^3\rangle^3]/(\delta\omega^2)^{3/2}$  hat sich für die optimierte Anpassung als günstiger Parameter anstelle einer Minimierung der Abweichungsquadrate erwiesen. Für das  $x = 0,4$  NBS-Glas ergeben sich die Parameter  $\sqrt{\langle\sigma_{CS}^2\rangle} \approx 7,28$  ppm und  $\sigma_{Cz} \approx 2\pi \cdot 1,66$  kHz, woraus eine mittlere Quadrupolkopplung von  $\sqrt{\langle\tilde{\chi}_Q^2\rangle} = \sqrt{\langle\chi_Q^2(1 + \eta^2/3)\rangle} = \sqrt{5}\sigma_{Cz} \approx 2\pi \cdot 3,7$  MHz resultiert. Für das  $x = 0,6$  Glas liefert die Anpassung  $\sqrt{\langle\sigma_{CS}^2\rangle} \approx 7,56$  ppm und  $\sigma_{Cz} \approx 2\pi \cdot 1,6$  kHz, d.h.  $\sqrt{\langle\tilde{\chi}_Q^2\rangle} \approx 2\pi \cdot 3,56$  MHz. Die zwei gestrichelten roten Linien in Abb. 4.3.4(a) zeigen das mit diesen Parametern berechnete statische Spektrum und das MAS-Spektrum im Grenzfall schneller Rotation. Für das MAS-Spektrum ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, während sich die relativ große Abweichung für das statische Spektrum durch die hier nicht berücksichtigten Dipolwechselwirkungen und anisotropen chemischen Verschiebungen erklären lässt.

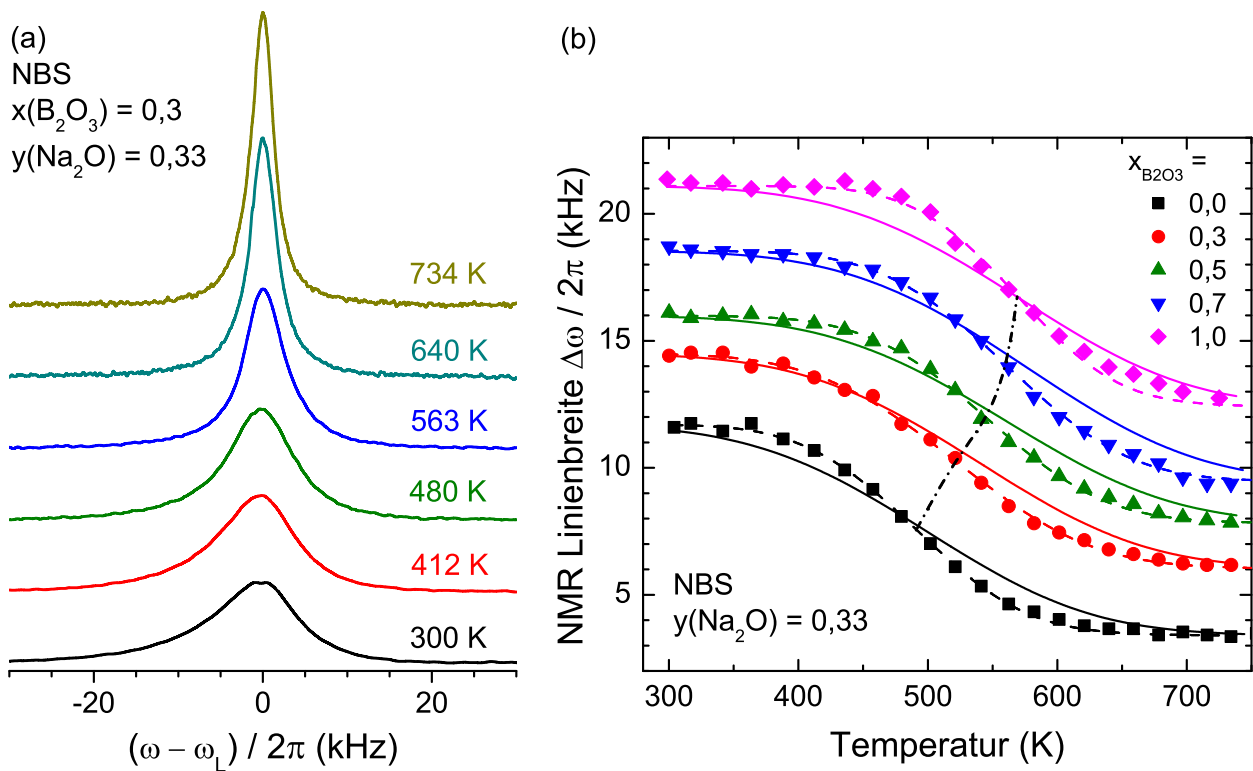
Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, liegen die statischen Linienbreiten  $\Delta\omega_0$  der verschiedenen NBS-Gläser in der gleichen Größenordnung. In der Auswertung der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\omega(x, T)$  und den Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,c}(x, T)$  wurde daher für die Quadrupolkopplung bei allen Proben der hier für  $x = 0,6$  bestimmte Wert angenommen.

#### 4.3.3.3. $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren und Spin-Gitter Relaxationszeiten

**Zentrallinienspektren** Statische  $^{23}\text{Na}$ -Zentrallinien-Spektren von NBS-Glas mit  $x = 0,3$  für Temperaturen von 300 bis 734 K bei  $\omega_L = 2\pi \cdot 101,9$  MHz sind in Abb. 4.3.5(a) dargestellt. Die mit zunehmender Temperatur einsetzende Bewegungsverschmälerung ist deutlich zu erkennen. Sehr ähnliche Spektren wurden auch für die NBS-Gläser mit  $x = 0$ ,  $x = 0,5$ ,  $x = 0,7$  und  $x = 1$  aufgenommen, siehe Anhang A.7. Aus den Spektren wurden die vollen Halbwertsbreiten  $\Delta\omega$  ausgelesen und in Abb. 4.3.5(b) gegen die Temperatur aufgetragen. Für alle Proben ergibt sich je eine Stufe, bei der die Linienbreite von einem Tieftemperaturwert  $\Delta\omega_0(x) = 2\pi \cdot (11,4 \pm 0,3)$  kHz auf einen Hochtemperaturwert  $\Delta\omega_\infty(x)$  abfällt. Diese Hochtemperaturwerte  $\Delta\omega_\infty(x)$  nehmen mit steigendem Boroxidanteil  $x$  stetig von  $2\pi \cdot 2,4$  auf  $2\pi \cdot 3,4$  kHz zu.

In Kap. 3.5.1 wurde gezeigt, dass die Linienverschmälerung gerade dann stattfindet, wenn sich die Korrelationszeiten  $\tau_c$  der Ionensprünge in der Größenordnung der inversen Linienbreite befinden. In den vorliegenden Messungen liegt  $\tau_c$  demnach am Wendepunkt von  $\Delta\omega(T)$  in der Größenordnung von ca.  $\tau_{1/2} = 10 \pm 1$   $\mu\text{s}$ , siehe Gl. (3.77). Dass der Temperaturbereich, in dem die Verschmälerung auftritt, mit bis zu ca. 250 K relativ breit ist, deutet auf die Präsenz einer Korrelationszeitenverteilung  $g(\tau_c)$  mit einer signifikanten Breite hin, vgl. dazu Abb. 3.5.4 in Kap. 3.5.1. Die in Abb. 4.3.5(b) eingezeichnete gestrichpunktete Linie verläuft durch die Wendepunkte der  $\Delta\omega(T)$ -Kurven und zeigt, dass die  $\text{Na}^+$ -Dynamik in den ternären NBS-Gläsern langsamer sein muss als in den binären Zusammensetzungen. Eine maximale Temperaturabweichung des Wendepunkts von einer linearen Interpolation zwischen  $x = 0$  und  $x = 1$  zeigen die Daten mit ca. 27 K ( $\sim 5\%$ ) für  $x \approx 0,7$ .

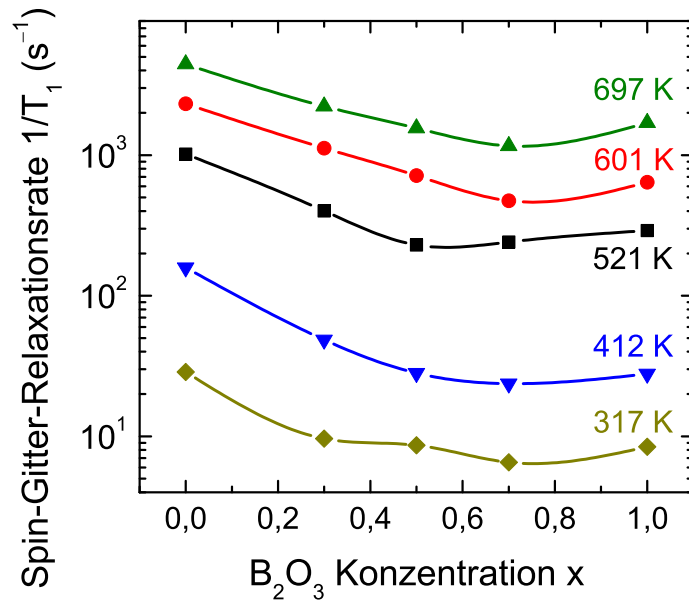
**Spin-Gitter-Relaxationszeiten** Zentrallinien-Spin-Gitter Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  eignen sich dazu schnelle Dynamik auf der Zeitskala der inversen Larmorfrequenz zu detektieren, d.h. wenn  $\tau_c$  in der Größenordnung von Nanosekunden liegt. Für die vorliegenden Gläser mit relativ niedrigen Leitfähigkeiten ist diese Zeitskala in der Regel nicht unterhalb der Glasübergangstemperatur zu erreichen, aber auch für deutlich niedrigere Temperaturen ab ca. 450 K wird  $T_{1,c}$  durch die schnellen Fluktuationen der Quadrupolkopplung mit  $\sqrt{\langle\tilde{\chi}_Q^2\rangle} \approx 2\pi \cdot 3,56$  MHz, siehe den vorherigen Abschn. 4.3.3.2, dominiert. Es ist deshalb anzunehmen, dass



**Abb. 4.3.5.** (a) Statische  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren des  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[0,3\text{B}_2\text{O}_3 + 0,7(2\text{SiO}_2)]$ -Glases für verschiedene Temperaturen. Zur Aufnahme wurde eine  $X_{90^\circ,-} - t_p - Y_{180^\circ,+}$ -Echo-Pulssequenz mit einem Pulsabstand von  $t_p = 15 \mu\text{s}$  verwendet. Die Halbwertsbreiten  $\Delta\omega(x,T)$  sind in (b) für verschiedene  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen gegen die Temperatur aufgetragen. Die Daten wurden um jeweils  $x \cdot 10 \text{ kHz}$  nach oben verschoben. Die durchgezogenen Linien zeigen die durch gemeinsame Anpassungen an die Relaxationszeiten und Linienbreiten aus Gl. (4.12) erhaltenen  $\Delta\omega(T)$ -Kurven. Die gestrichelten Linien wurden durch Anpassungen ohne die Relaxationszeiten erhalten. Die gestrichpunktete schwarze Linie verbindet die Wendepunkte der  $\Delta\omega(T)$ -Kurven.

die Relaxationsrate  $1/T_{1,c}$  einen zuverlässigen Indikator für die Ionenmobilität darstellt, welcher sich sehr gut unter den verschiedenen Proben vergleichen lässt. In Abb. 4.3.6 sind die Zentrallinien-Relaxationsraten  $1/T_{1,c}$  für verschiedene Temperaturen gegen den Boroxid-Anteil der NBS-Gläser aufgetragen. Diese Raten zeigen bei mittleren Probenkompositionen von  $x \approx 0,5 \dots 0,7$  ein Minimum und belegen somit die im Vergleich zu den binären Systemen langsamere Ionendynamik in den ternären NBS-Gläsern.

In Abb. 4.3.7 sind die Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  für das ternäre (a)  $x = 0,3$  und das binäre (c)  $x = 0$  Glas gegen die Temperatur aufgetragen. Die  $T_{1,c}$ -Zeiten fallen mit steigender Temperatur ab, weshalb  $\tau_c$  kleiner als die inverse Larmorfrequenz  $\omega_L^{-1}$  sein muss. Die Relaxationszeiten im rotierenden Koordinatensystem  $T_{1\rho,c}$  wurden für  $x = 0,3$  bei einer Lockfrequenz von  $\omega_1 = 2\pi \cdot (21 \pm 2) \text{ kHz}$  gemessen und verlaufen quasi parallel zu  $T_{1,c}$ . Um zu sehen, ob der Informationsgehalt aus  $T_{1\rho,c}$  noch verbessert werden kann, wurde die Stärke des Lockfeldes für das  $x = 0$  Glas auf bis zu  $\omega_1 = 2\pi \cdot (55 \pm 4) \text{ kHz}$  erhöht, um entsprechend Abb. 3.5.8 das Heraustreten der Schulter in  $1/T_{1\rho,c}$  zu verstärken. Diese  $T_{1\rho,c}$ -Zeiten sind in Abb. 4.3.7(c) dargestellt und deuten tatsächlich auf die Präsenz einer leichten Senke bei  $ca. 680 \pm 40 \text{ K}$  hin. Aus der Bedingung  $\lambda\tau_c \sim 1$  folgt bei dieser Temperatur eine Korrelationszeit von  $\tau_\rho = 200 \pm 50 \text{ ns}$ .



**Abb. 4.3.6.** Spin-Gitter-Relaxationsraten  $1/T_{1,c}$  der  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{SiO}_2]$ -Gläser für verschiedene Temperaturen. Ab ca. 450 K werden die Relaxationsraten durch die schnellen Fluktuationen der Quadrupolfrequenzen dominiert und  $1/T_{1,c}$  spiegelt die Hüpfrate der  $\text{Na}^+$ -Ionen und den negativen MGFE in diesen Gläsern wider.

Die aus der Anpassung von Kohlrauschfunktionen, Gl. (3.94), an die Magnetisierungskurven erhaltenen Streckungsparameter  $\beta_{T_1}$  und  $\beta_{T_{1p}}$  sind in den Abb. 4.3.7(b) und (d) dargestellt. Diese Streckungsparameter liegen über den gesamten Temperaturverlauf relativ nahe beieinander. Bei tiefen Temperaturen sind die  $\beta_{T_1} \approx \beta_{T_{1p}} \approx 0,5$  bis  $0,6$  und steigen ab ca. 500 K an, bis sie bei ungefähr 650 K eine exponentielle Relaxation,  $\beta_{T_1} \approx \beta_{T_{1p}} \approx 1$ , anzeigen. Die exponentielle Relaxation bleibt dann für höhere Temperaturen in etwa erhalten.

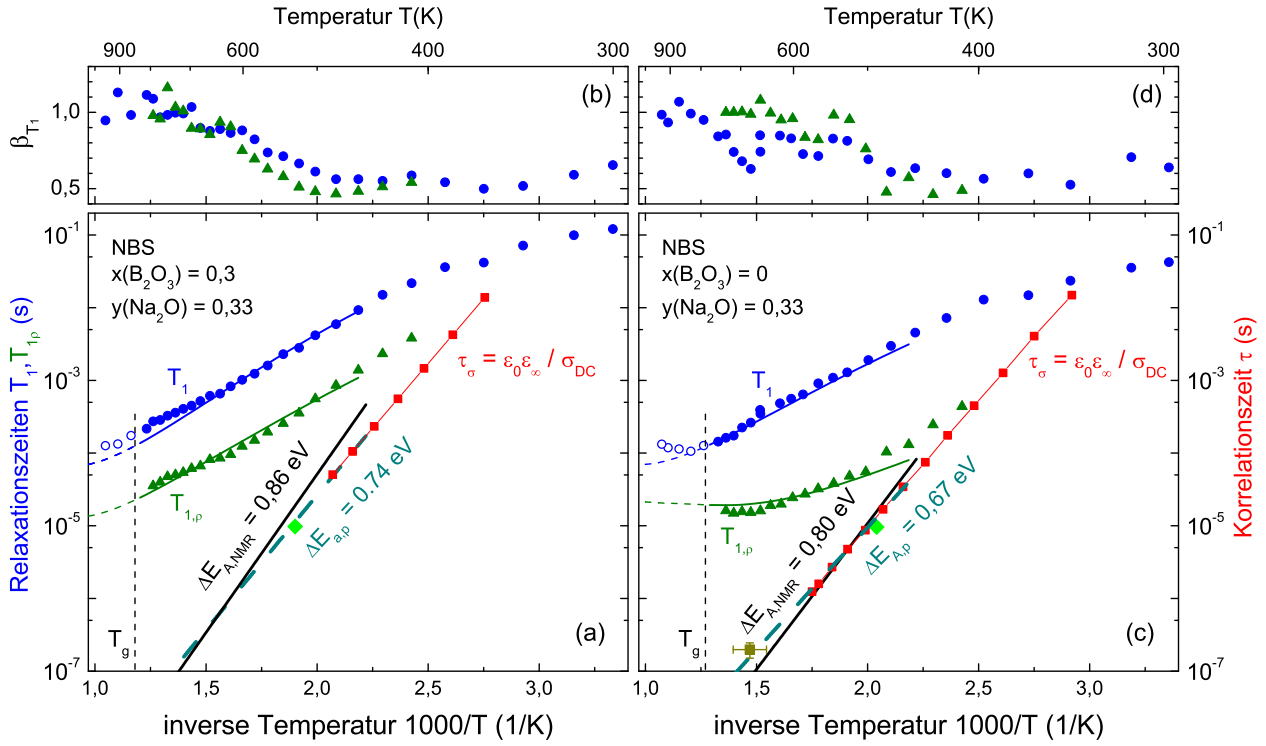
**Gemeinsame Analyse von <sup>23</sup>Na-NMR-Spektren und Relaxationszeiten** Für die quantitative Analyse der NMR-Ergebnisse wurde vorausgesetzt, dass sich die Breiten der Zentrallinienspektren  $\Delta\omega$  und die Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  und  $T_{1p,c}$  durch einen gemeinsamen Satz an Korrelationszeiten  $\tau_c$  und deren Verteilungen beschreiben lassen. In Annahme der Gültigkeit des Arrhenius-Gesetzes, Gl. (2.1), mit einem konstanten Vorfaktor von  $\tau_0 = 10^{-13}$  s und einer Gauß-Verteilung für die Aktivierungsenergien  $g(E)$ , Gl. (3.76), ist die Anzahl der freien Parameter auf die mittlere Energiebarrieren  $E_A$  und die Standardabweichung  $\sigma_E$  der Verteilung  $g(E)$  beschränkt. Entsprechend der Gln. (3.62) und (3.74b) ergibt sich für den Fall einer Energiebarrierenverteilung aus der Temperaturabhängigkeit des zweiten Momentes  $\delta\omega^2$  die Beziehung

$$\delta\omega^2(E) = \int_0^\infty g(E) \left[ \delta\omega_\infty^2 + \frac{2}{\pi} (\delta\omega_0^2 - \delta\omega_\infty^2) \tan^{-1} \left( \tau(E) \sqrt{\delta\omega^2(E)} \right) \right] dE. \quad (4.12)$$

Für ein Gauß-förmiges Spektrum gilt  $\delta\omega^2 = \Delta\omega^2 / (8 \ln 2)$ , welches für Gl. (4.12) eine ausreichende Näherung darstellt, um die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_c$  zu extrahieren. Die Parameter  $\delta\omega_0^2$  und  $\delta\omega_\infty^2$  können so aus den oben bestimmten Werten  $\Delta\omega_0^2$  und  $\Delta\omega_\infty^2$  abgeleitet werden und wurden für die Anpassung von Gl. (4.12) nicht variiert.

Für die Analyse der Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem ergeben sich durch Integration der Gln. (3.90) und (3.113) über die Verteilung  $g(E)$  die mittleren Relaxations-





**Abb. 4.3.7.** Temperaturabhängige (a) Zeitkonstanten und (b) Streckungsparameter für das  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)2\text{SiO}_2]$ -Glas mit  $x = 0,3$ . Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  und  $T_{1\rho,c}$  ( $\omega_1 \approx 2\pi \cdot 21$  kHz) sind durch blaue Kreise bzw. grüne Dreiecke dargestellt.  $T_1$ -Werte oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  werden durch offene Symbole markiert. Die blaue und grüne Linie zeigen die aus der gemeinsamen Anpassung mit den Linienbreiten, siehe Abb. 4.3.5(b), erhaltenen Relaxationszeiten nach den Gln. (4.13). Für diese Anpassung wurden nur die Datenpunkte im Bereich  $450\text{ K} < T < T_g$  berücksichtigt. Die angepassten Kurven werden oberhalb diesen Bereichs durch gestrichelte Linien fortgesetzt. Aus dem Wendepunkt der Linienbreiten  $\Delta\omega$  wurde die Korrelationszeit  $\tau_{1/2}$  abgeschätzt und bei 526 K als grünes Karo eingetragen. Die schwarze durchgezogene und die cyanfarbene gestrichelte Linie entsprechen den Korrelationszeiten für die mittlere Aktivierungsenergie  $E_{A,\text{NMR}}$  und der Perkolationsenergiebarriere  $E_{A,p}$ . Letztere stimmt gut mit Leitfähigkeitsrelaxationszeiten  $\tau_\sigma$  (rote Quadrate) überein. Die Rahmen (c) und (d) zeigen die entsprechenden Daten für das binäre Natriumsilikat-Glas ( $x = 0$ ). Die hier mittels eines starken Lockfeldes von  $\omega_1 \approx 2\pi \cdot 55$  kHz detektierte Senke in  $T_{1\rho,c}$  liefert eine Korrelationszeit  $\tau_\rho$  in Übereinstimmung mit  $E_A$ , siehe den gelben Punkt.

zeiten

$$\frac{1}{T_{1,c}} = \frac{\langle \chi_Q^2 \rangle}{10} \int_0^\infty g(E) \left[ \frac{\tau_c}{1 + (\omega_L \tau_c)^2} \cdot \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_L \tau_c)^2} \right]^{\frac{1}{2}} dE \quad (4.13a)$$

und

$$\frac{1}{T_{1\rho,c}} = \int_0^\infty g(E) R_{1\rho,c} dE. \quad (4.13b)$$

Das dabei verwendete geometrische Mittel der Relaxationsraten bietet eine gute Parametrisierung der Magnetisierungskurven. Für die fluktuierende Quadrupolkopplung wurde der in Abschnitt 4.3.3.2 bestimmte Wert  $\langle \chi_Q^2 \rangle \approx 2\pi \cdot 3,56$  MHz für alle NBS-Gläser angenommen. Die Relaxation im rotierenden Koordinatensystem wurde auf die Detektion der schnellen Raten beschränkt, d.h.  $A_{S,c} = 0$  in Gl. (3.113) von Kap. 3.5.2.2.

Eine Anpassung der Gln. (4.12) und (4.13) an  $T_{1,c}$  und  $T_{1\rho,c}$  für Temperaturen zwischen 450 K und der jeweiligen Glasübergangstemperatur und simultan an  $\Delta\omega(T)$  liefert für alle Gläser mittlere Aktivierungsenergien  $E_{A,\text{NMR}}$  im Bereich von ca. 0,8 bis 0,9 eV. Bei den Standardabweichungen der Verteilungen ergeben sich  $\sigma_E = 0,155 \pm 0,007$  eV für alle Zusammensetzungen mit der Ausnahme von  $x = 1$ , wofür sich mit

$\sigma_E(x = 1) = 0,17 \pm 0,007$  eV eine etwas breitere Verteilung ergibt. Für die weitere Auswertung wurde eine konstante Breite von  $\sigma_E = 0,16 \pm 0,01$  eV festgelegt, sodass die Anzahl der Anpassungsparameter weiter reduziert werden konnte. Auf die Aktivierungsenergien  $E_{A,NMR}$  hat diese Festlegung nur eine sehr geringe Auswirkung. Die mit diesen Parametern erhaltenen Linienbreiten  $\Delta\omega(T)$  liefern eine gute Beschreibung der Daten, siehe die durchgezogenen Linien in Abb. 4.3.5(b), weisen aber gut erkennbare Streckungen der Temperaturverläufe auf. Eine Anpassung von Gl. (4.12) an  $\Delta\omega(T)$  ohne Berücksichtigung der Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  und  $T_{1\rho,c}$  reduziert die erhaltenen Verteilungsbreiten zu  $\sigma_E = 0,10 \pm 0,02$  eV, die mittleren Aktivierungsenergien aber nur um weniger als 2%. Daher wurde im folgenden Verlauf die konsistente Beschreibung mit den  $T_{1,c}$ -Daten bevorzugt.

Korrelationszeiten entsprechend der mittleren Aktivierungsenergien  $E_{A,NMR} = 0,86 \pm 0,01$  und  $0,80 \pm 0,03$  eV für  $x = 0,3$  bzw.  $x = 0,0$  sind in Abb. 4.3.7 als Geraden eingezeichnet. Diese Geraden verlaufen deutlich steiler als die Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  im Temperaturbereich unterhalb des  $T_{1,c}$ -Minimums, so wie es in Anwesenheit einer signifikant breiten Verteilung von Korrelationszeiten zu erwarten ist [Noa71]. Des Weiteren ergeben die zu Beginn dieses Kapitels durchgeführten Abschätzungen der Korrelationszeit ( $\tau_{1/2}$  aus den Wendepunkten von  $\Delta\omega(T)$  und  $\tau_\rho$  aus den Relaxationszeiten  $T_{1\rho,c}$ ) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Korrelationszeit-Temperatur-Abhängigkeiten nach dem Arrhenius-Gesetz:  $\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$ .

#### 4.3.3.4. Aktivierungsenergien aus der NMR im Vergleich mit Ergebnissen aus Leitfähigkeits- und Radiotracer-Diffusionsmessungen

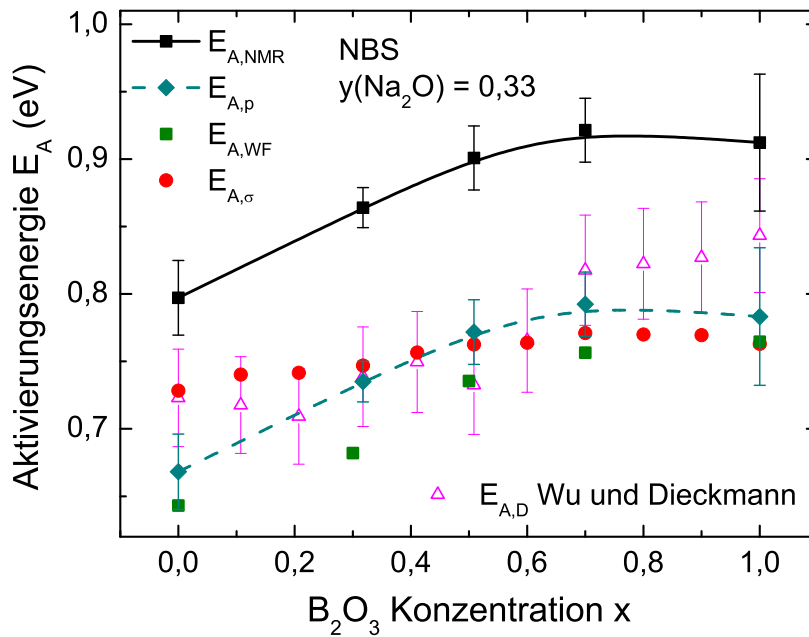
In Abb. 4.3.8 werden die mittleren Aktivierungsenergien  $E_{A,NMR}$  der NBS-Gläser in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung  $x$  von 0 bis 1 dargestellt. Bei  $x = 0,7$  liegt ein schwach ausgeprägtes Maximum vor, die maximale Abweichung von einem linearen Kompositionsverhalten liegt aber bei  $x = 0,5$  mit ca.  $0,05 \pm 0,02$  eV vor. Eine weitere Abschätzung der Aktivierungsenergien ist mittels der semi-empirischen Gleichung [Wau63]

$$E_{A,Wf}(\text{meV}) = 1,617 \cdot T_{\text{onset}}(\text{K}) \quad (4.14)$$

möglich, worin  $T_{\text{onset}}$  die Temperatur bezeichnet an der die Linienverschmälerung durch schnelle Ionen-sprünge einsetzt. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 4.3.8 dargestellt und zeigen einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf zu  $E_{A,NMR}$ , sind jedoch um ca. 0,16 eV kleiner. Eine solche Unterschätzung der Aktivierungsenergie durch Gl. (4.14) ist aber bei einer breiten Verteilung von Energiebarrieren bekannt und es folgt daher, dass bei  $T_{\text{onset}}$  mit steigender Temperatur von diesem Ansatz zunächst nur die schnellsten der Ionen berücksichtigt werden [Fas08].

Die aus den durchgeführten NMR-Experimente erhaltenen Aktivierungsenergien können weiterhin auch mit  $E_{A,D}$  aus  $^{22}\text{Na}$ -Radiotracer-Diffusionsmessungen von Wu und Dieckmann [Wu11] und  $E_{A,\sigma}$  aus Leitfähigkeitsmessungen [Chr15] verglichen werden. Einerseits zeigen die  $E_{A,D}$  aus den Diffusionsmessungen keine Abweichung von einem linearen Verlauf zwischen  $x = 0$  und  $x = 1$  und geben zunächst keine Hinweise auf einen MGFE. Die den  $E_{A,D}$ -Werten zugrunde liegenden Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Na}}^*$  in der Arbeit von Wu und Dieckmann weisen jedoch für Temperaturen zwischen 480 und 780 K ein signifikantes Minimum bei  $x \approx 0,7$  auf, welches dann in der von ihnen durchgeführten Analyse als eine  $x$ -Abhängigkeit des Arrhenius-Vorfaktors interpretiert wird [Wu11]. Aus den Leitfähigkeitsmessungen geht andererseits deutlich ein Maximum von  $E_{A,\sigma}$  bei  $x = 0,7$  hervor.

Es ist klar zu sehen, dass diese beiden Methoden deutlich kleinere Energiebarrieren liefern, als die Analyse der NMR-Ergebnisse. Dieser Unterschied ist jedoch in Gläsern nicht ungewöhnlich [Tat92] und kann im Rahmen eines Perkolationsmodells verstanden werden, siehe Kap. 2.1.4. Für die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  können die Ionen die höchsten Energiebarrieren in  $g(E)$  umgehen. Es ist im Wesentlichen nur relevant,



**Abb. 4.3.8.** Aktivierungsenergien der  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)2\text{SiO}_2]$ -Gläser aus Leitfähigkeitsmessungen  $E_{A,\sigma}$  (rote Punkte) [Chr15], aus gemeinsamer Analyse der Linienbreiten  $\Delta\omega$  und der  $T_{1,c}$ - und  $T_{1\rho,c}$ -Relaxationszeiten  $E_{A,NMR}$  (schwarze Quadrate) und Perkolationsaktivierungsenergien  $E_{A,p}$  (cyanfarbene Karos). Energiebarrieren nach Gl. (4.14) sind durch grüne Quadrate und Daten aus  $^{22}\text{Na}$ -Radiotracer-Diffusionsmessungen von Wu und Dieckmann [Wu11] durch magentafarbene offene Dreiecke dargestellt. Die Linien verdeutlichen jeweils den nichtlinearen Trend.

welche maximale Barriere  $E_{A,p}$  überwunden werden muss, um das gesamte Netzwerk durchlaufen zu können. Diese Bedingung ist an das Perkolationslimit, siehe Gl. (2.5), [Sva93]

$$p_c = \int_0^{E_{A,p}} g(E) dE \quad (4.15)$$

geknüpft, welches den Anteil der frei perkolierenden Ionen angibt. Für die ionische Leitfähigkeit ist  $E_{A,p}$  der „Flaschenhals“ für die langreichweitige Diffusion, sodass  $E_{A,p} \approx E_{A,\sigma}$  ist.

Im Gegensatz zur gerichteten Perkolation erfassen die in der NMR detektierten Sprünge die volle Verteilung  $g(E)$  mit dem Mittelwert  $E_{A,NMR}$ . Für eine Gaußsche Verteilung ist dieser mittels Gl. (4.15) mit  $E_{A,p}$  verknüpft durch

$$E_{A,p} = E_{A,NMR} + \sqrt{2}\sigma_E \operatorname{erf}^{-1}(2p_c - 1), \quad (4.16)$$

worin  $\operatorname{erf}^{-1}(x)$  die inverse Gaußsche Fehlerfunktion bezeichnet. In Gläsern liegt die Koordinationszahl bei  $z \approx 7$  [Xue93, Vog04a], sodass wegen  $p_c \approx 1,45/z \approx 0,207$  [Zal83] aus Gl. (4.16) die Näherungsgleichung  $E_{A,p} = E_{A,NMR} - 0,82\sigma_E$  folgt. In dieser Näherung ergibt für  $E_{A,p}$  sich mit  $\sigma_E \approx 0,16$  eV eine Reduktion von  $E_{A,NMR}$  um ca. 0,13 eV. Die auf diese Weise reduzierten Werte sind in Abb. 4.3.8 eingetragen und weisen eine gute Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien aus Leitfähigkeitsmessungen  $E_{A,\sigma}$  auf.

Ein direkter Vergleich der Perkolations-Aktivierungsenergien  $E_{A,p}$  ist über die Leitfähigkeitsrelaxationszeiten  $\tau_\sigma$  mittels der Beziehung [Isa62]

$$\tau_\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{\sigma_{DC}} \quad (4.17)$$

möglich. In Abb. 4.3.7 sind die  $\tau_\sigma$  von  $x = 0,3$  und  $x = 0$  für  $\epsilon_\infty \sim 8,1$  und  $7,2$  [Chr15] und  $\tau_0 = 10^{-13\pm 1}$  s dargestellt. Die sehr gute Übereinstimmung von  $E_{A,p}$  mit  $E_{A,\sigma}$  für alle Proben dieser Serie, siehe Abb. 4.3.8,

demonstriert die Anwendbarkeit des Perkolationsansatzes Gl. (4.15).

#### 4.3.3.5. Diskussion: Der negative Misch-Matrix-Effekt in $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[\text{xB}_2\text{O}_3+(1-\text{x})2\text{SiO}_2]$

**Dipolare zweite Moment der Na-Na-Wechselwirkungen** In den vorangegangenen Abschnitten wurde bereits gezeigt, dass der MGFE konsistent zu anderen Methoden in temperaturabhängigen Messungen mit der  $^{23}\text{Na}$ -NMR detektiert werden kann. Es können aber auch statische Informationen über die Verteilung der  $\text{Na}^+$ -Ionen damit gewonnen werden. Dies ist in den vorliegenden Gläsern deshalb von Interesse, weil bekannt ist, dass in binären Alkali-Silikatgläsern eine starke Häufung der Ionen in der Nähe von  $\text{SiO}_4^-$ -Einheiten vorliegt. Diese Häufung wiederum führt durch die kurzen Sprungdistanzen zu einem beschleunigten Ionentransport [Voi04, Eck10]. In Boratgläsern liegt stattdessen eine relativ zufällige Anordnung der Ionen vor [Epp05].<sup>21</sup>

Wird der Verlauf der Spin-Echo-Zerfallskurve betrachtet, die bei tiefen Temperaturen nicht von der Ionendynamik beeinflusst wird, können die homonuklearen dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Na-Kernen quantifiziert werden. Für dieses Experiment wurde ein Exorcycle  $\text{SE}_+ - \text{SE}_-$  der  $X_{90,-} - t_p - X/Y_{180,+}$ -Pulssequenz angewendet, da die Spin-Echo-Amplitude insbesondere bei sehr kurzen Evolutionszeiten  $t_p$  analysiert wird. Durch den  $180^\circ$ -Puls werden dipolare Wechselwirkungen heteronuklearer Natur als auch chemische Verschiebungen und Quadrupolwechselwirkungen zweiter Ordnung vollständig refokussiert. Für zu große Evolutionszeiten  $t_p < \pi/\Delta\delta$  wird der Flip-Flop-Beitrag im homonuklearen dipolaren Hamilton-Operator, Gl. (3.30), allerdings immer weiter unterdrückt, weil auf dieser Zeitskala die Spins mit um  $\Delta\delta$  verschiedenen Resonanzfrequenzen entkoppeln [Haa93, Gee95]. Nur für ausreichend kurze Pulsabstände beschreibt die Amplitude des Spin-Echos deshalb eine Gaußsche Zerfallskurve [Gee95]

$$M(t_p) = M_0 \exp \left[ \frac{1}{2} \delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2 (2t_p)^2 \right], \quad (4.18)$$

worin  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  das homonukleare dipolare zweite Moment der Na-Na-Wechselwirkungen bezeichnet.<sup>22</sup>

Eine Abschätzung für  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  wurde nach dem in [Gee95] vorgeschlagenen Verfahren erhalten: Gleichung (4.18) wurde an die Spin-Echo-Amplituden  $M/M_0(t_p)$  über den Bereich  $0 < t_p \leq \Delta t_p$  für verschiedene maximale Evolutionszeiten  $\Delta t_p \leq 180 \mu\text{s}$  angepasst,<sup>23</sup> woraus sich die in Abb. 4.3.9(b) dargestellten Werte für das zweite Moment  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2(\Delta t_p)$  ergeben. Aus dem Grenzwert  $\Delta t_p \rightarrow 0$  wurde  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  extrapoliert. Fehlerintervalle wurden oberhalb und unterhalb der Messwerte abgeschätzt und auf den jeweils weiter von  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  abweichenden Wert festgelegt.

Abbildung 4.3.9(a) zeigt die Spin-Echo-Amplituden für zwei NBS-Gläser sowie die aus Gl. (4.18) resultierenden Kurven mit den erhaltenen Werten  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$ . Der Bereich von 10 bis 250  $\mu\text{s}$  ist in der Vergrößerung dargestellt. Die Kurve des binären Silikatglases ( $x = 0$ ) fällt deutlich schneller ab als die des ternären  $x = 0,5$  Glases, woraus sich schließen lässt, dass die mittleren Na-Na-Abstände im Natriumborosilikat-Glas größer sind als im reinen Natriumsilikatglas.

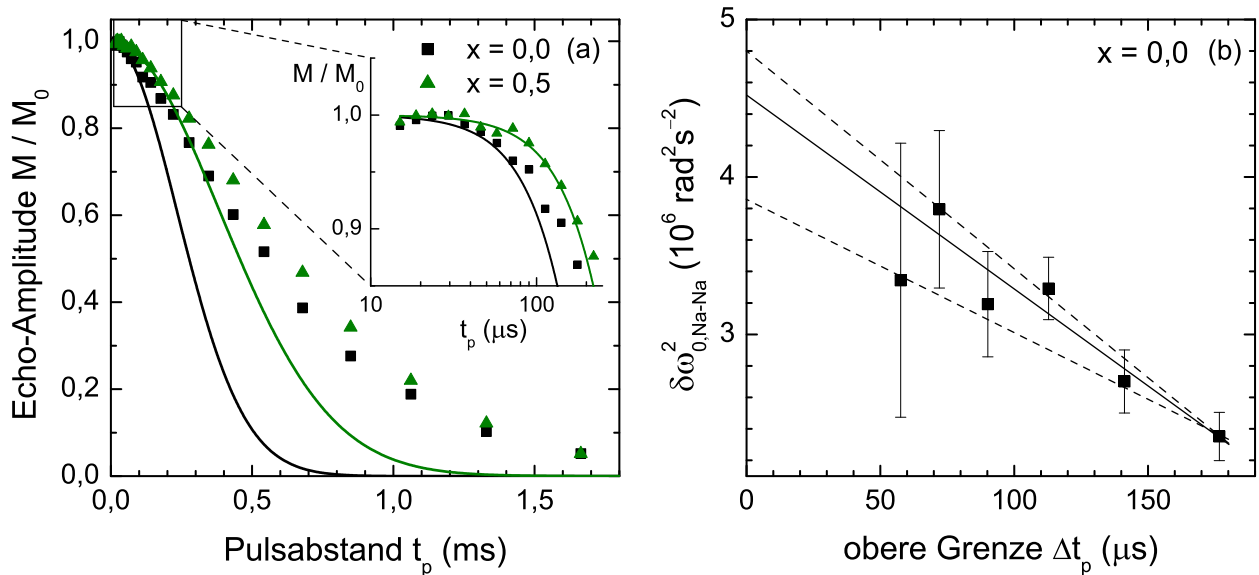
Um konkrete Informationen über die Verteilung der  $\text{Na}^+$ -Ionen zu erhalten, muss  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  in Abhängigkeit von der Anzahldichte  $N_{\text{Na}}$  betrachtet werden.<sup>24</sup> Für die vorliegenden Proben wurden die  $N_{\text{Na}}(x)$  anhand

<sup>21</sup>Diese Schlussfolgerungen ergeben sich aus Messungen der Na-Na homonuklearen dipolaren zweiten Momente für verschiedene Alkalikonzentrationen im Vergleich mit Modellrechnungen [Gee95, Rat98].

<sup>22</sup>Aufgrund der selektiven Anregung ist das aus dieser Methode erhaltene  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  um einen spinabhängigen Faktor  $f_L(I) = \frac{3}{8} \cdot \frac{8I(I+1)[10I(I+1)+33]+333}{8I(I+1)[2I(3I+11)+17]+39}$  ( $= \frac{17}{36} \approx 0,47$  für  $I = 3/2$ ) kleiner als entsprechend Gl. (3.31) theoretisch zu erwarten wäre [Haa93].

<sup>23</sup>Dies entspricht der Annahme, dass sich die Zentrallinienfrequenzen der  $^{23}\text{Na}$ -Spins um weniger als  $\Delta\delta \approx 2\pi \cdot 2,8 \text{ kHz}$  voneinander unterscheiden.

<sup>24</sup>In [Gee95, Rat98] präsentierte Simulationen zeigen, dass für eine zufällige Verteilung der Ionen ein linearer Zusammenhang zwischen  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  und  $N_{\text{Na}}$  zu erwarten ist. Bei diesen Simulationen wurden aus einem kubischen Gitter immer mehr Na-Atome zufällig entfernt, bis die zu betrachtende Dichte erreicht wurde. Für eine homogene Ionenverteilung dagegen wurde die

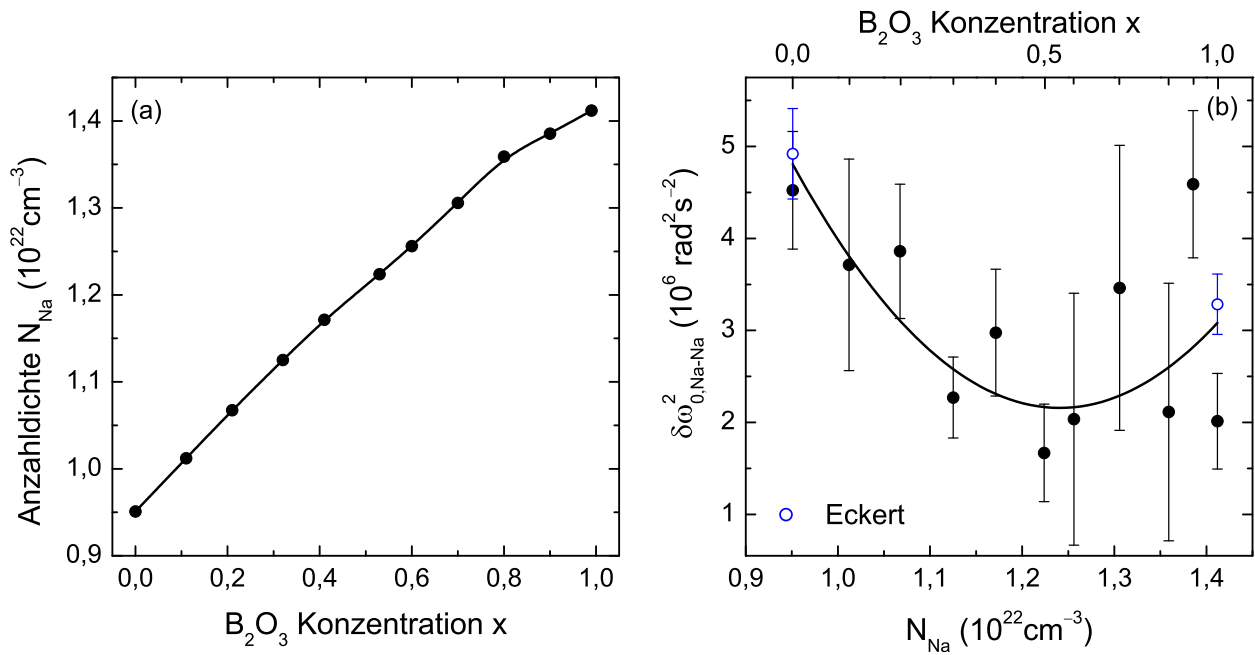


**Abb. 4.3.9.** (b) Spin-Echo-Zerfallsamplituden von zwei Borosilikatgläsern  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{SiO}_2]$  mit  $x = 0$  und  $x = 0,5$  bei  $\omega_L = 2\pi \cdot 79,7 \text{ MHz}$ . Die eingezeichneten Kurven entsprechen Gl. (4.18) mit  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2(t_p \rightarrow 0)$ , siehe Text. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung des eingerahmten Bereichs. (b) Numerisch angepasste Parameter für das zweite Moment homonuklearer Na-Na-Wechselwirkungen. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Extrapolation  $\Delta t_p \rightarrow 0$  und die gestrichelten Linien zeigen die abgeschätzten Fehlerintervalle.

der Zusammensetzungen in Tab. 4.3.1 und der Dichten, siehe Abb. 4.3.3(a), berechnet und in Abb. 4.3.10(a) gegen die Boroxid-Konzentration  $x$  aufgetragen. Die Anzahldichte steigt mit  $x$  zwischen 0 und 1 monoton um einen Faktor  $\sim 1,23$  an. Folglich entspricht eine Zunahme von  $N_{\text{Na}}$  einem steigenden Boroxidanteil, siehe die  $x$ -Skala am oberen Rand von Abb. 4.3.10(b). Generell wäre für eine Zunahme der Dichte der  $\text{Na}^+$ -Ionen eine Abnahme der mittleren Na-Na-Abstände zu erwarten, welche sich schließlich durch einem Anstieg von  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  äußern müsste. Dies ist jedoch ganz offensichtlich nicht der Fall. Ausgehend vom Natriumsilikatglas  $x = 0$ , bei dem das zweite Moment bei  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2 \approx 5 \cdot 10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$  in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von Eckert liegt [Eck10], nimmt  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2$  in den ternären Gläsern bis auf ca.  $2 \cdot 10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$  bei  $x \approx 0,6$  ab, bevor es wieder ansteigt. Die Streuung der Daten nimmt an dieser Stelle zwar deutlich zu, aber ein Wert von  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2 \approx 3 \cdot 10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$  für das Natriumboratglas  $x = 1$  von Eckert [Eck10] ist gut mit den vorliegenden Messwerten vereinbar. Der durch die Parabel in Abb. 4.3.10(b) beschriebene Gesamtzusammenhang  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2(x)$  weist auf eine massive Reduktion der Häufung der  $\text{Na}^+$ -Ionen in den ternären Glaszusammensetzungen hin, wobei die Verteilung der Ionen sogar noch gleichmäßiger zu sein scheint als im binären Boratglas. Weil hierdurch die Sprungdistanzen deutlich länger werden, wird auf diese Weise letztlich auch die Leitfähigkeit reduziert, im Einklang mit früheren Beobachtungen an binären Silikat- und Boratgläsern [Pul07].

**Der mechanische Spannungs- und Deformationsbeitrag** Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, dass die reduzierte Leitfähigkeit durch ein Maximum in den mittleren Aktivierungsenergien vermittelt wird. Generell ist die Stärke dieser Energiebarriere aber nicht nur von der Coulomb-Wechselwirkung der  $\text{Na}^+$ -Ionen mit dem anionischen Netzwerk abhängig, sondern auch von der mechanischen Verformungsenergie, die kurzzeitig für einen Ionensprung aufgebracht werden muss. Im Rahmen des Anderson-Stuart-Modells [And54] hängt diese Deformationsenergie  $E_s$  vom Scher-Modul  $G$ , der effektiven Sprungweite  $\lambda_{\text{ion}}$  und der quadrierten Differenz zwischen Durchgangsradius  $r_D$  und dem ionischen Radius

Gitterkonstante des voll besetzten Gitters angepasst, woraus sich ein parabolischer Zusammenhang für  $\delta\omega_{0,\text{Na-Na}}^2(N_{\text{Na}})$  ergibt. Eine Häufung der Ionen würde entgegen dieser zwei Szenarien in einem  $N_{\text{Na}}$ -unabhängigen Anteil resultieren.



**Abb. 4.3.10.** (a) Anzahldichte der Na<sup>+</sup>-Ionen in Abhängigkeit der Boroxid-Konzentration für die  $0,33\text{Na}_2\text{O}+0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)2\text{SiO}_2]$  Gläser. (b) Homonukleare dipolare zweite Momente als Funktion der Na<sup>+</sup>-Anzahldichte  $N_{\text{Na}}$ . Die Werte der binären Zusammensetzungen ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$ ,  $x = 0$  und  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x = 1$ ) wurden anhand der Daten von Eckert [Eck10] interpoliert. Die durchgezogene Linie zeigt eine parabolische Anpassung an die Daten.

$r_{\text{ion}}$  ab [ME86]

$$E_s = \pi G (r_{\text{ion}} - r_D)^2 \frac{\lambda_{\text{ion}}}{2}. \quad (4.19)$$

Die modellbasierten Berechnungen in [Chr15] zeigen, dass  $E_s$  zur gesamten Aktivierungsenergie einen Beitrag zwischen  $\sim 35$  und  $85\%$  einnimmt. Das dieser Anteil so groß ist, liegt insbesondere daran, dass die in [Chr15] berichteten Scher-Moduln  $G(x)$ , in Übereinstimmung mit anderen Literaturwerten für einige der Gläser ( $x = 0, 0,5$  und  $1$ ) [And54, Tak83, Kod05], mit Werten zwischen  $24$  und  $33 \text{ GPa}$  relativ groß sind. Die Scher-Moduln  $G(x)$  weisen zudem ein Maximum bei  $x \approx 0,4$  auf, welches mit einem Maximum in  $E_s$ , und damit auch in  $E_A$  in Verbindung gebracht werden kann. Die Abweichung von einer linearen Interpolation zwischen den binären Gläsern beträgt bei  $x \approx 0,5$  mit  $8 \text{ GPa}$  ca.  $32\%$ . Des Weiteren ist anzunehmen, dass aufgrund der höheren Dichte in den ternären NBS-Gläsern, siehe Abb. 4.3.3(a), eine Verkleinerung der Durchgangsradien zu einer Erhöhung der Verformungsenergie führt. Da  $r_D$  quadratisch in Gl. (4.19) eingeht, sollte dieser Beitrag gegenüber der nur linear eingehenden Reduktion der Sprungdistanzen  $\lambda_{\text{ion}}$  überwiegen [Chr15].

Falls also die experimentell nicht direkt zugänglichen Coulomb-Beiträge zu den gesamten Aktivierungsenergien relativ klein sind oder kaum Abweichungen von einem linearen Verhalten zwischen  $x = 0$  und  $1$  aufweisen, dann würde der Deformationsbeitrag zu einem negativen MGFE in diesen Gläsern führen. Folglich bietet die bisherige Diskussion zusammen mit den Überlegungen zur Kationenverteilung eine qualitative Erklärung für den negativen MGFE in Natriumborosilikat-Gläsern. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zu den Natriumborophosphat-Gläsern vorgestellt, gefolgt von einer übergreifenden Diskussion der positiven und negativen MGFEs.



#### 4.3.4. Die Natriumborophosphat-Gläser $0,35\text{Na}_2\text{O}+0,65[x\text{B}_2\text{O}_3+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$

##### 4.3.4.1. Struktur und Eigenschaften

Ternäre Borophosphat-Gläser ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ) gelten als Prototypen für Systeme mit einem positiven Misch-Matrix-Effekt, welcher sich vornehmlich in Eigenschaften, wie der ionischen Leitfähigkeit, der Glasübergangstemperatur und der chemischen Stabilität zeigt. Dementsprechend wurden in der Vergangenheit insbesondere Systeme des Typs  $y\text{Na}_2\text{O}+(1-y)[x\text{B}_2\text{O}_3+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$  (NBP) mit verschiedenen Alkalikonzentrationen von  $y = 0,33$  bis  $0,5$  in einer Vielzahl von Studien mittels Röntgendiffraktion, Raman-, Röntgenphotoelektronen-, Infrarot- und NMR-Spektroskopie untersucht, siehe z.B. [Zie07, Lar12, Chr13b]. Motiviert durch dabei gemachte Beobachtung, dass die Konzentration der tetraedrischen  $\text{BO}_4^-$ -Gruppen mit der ionischen Leitfähigkeit korreliert, wurde die Hypothese aufgestellt, dass die vorhandenen Mikrostrukturgruppen (engl.: „network forming units“, NFUs) wesentlich den langreichweitigen Ionentransport beeinflussen [Sch11]. Wie in den Borosilikatgläsern in Kap. 4.3.3 liegen je nach  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Konzentration neben den  $\text{BO}_4^-$ - noch trigonale  $\text{BO}_3^-$  und  $\text{BO}_3^-$ -Gruppen vor. Phosphor nimmt nur eine tetraedrische Sauerstoffkoordination an, wobei  $\text{PO}_4$ ,  $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  mit einer steigenden Anzahl von NBOs steigende Formalladungen von 0 bis 3 besitzen.<sup>25</sup>

Die mikrostrukturelle Zusammensetzung in den vorliegenden NBP-Gläsern mit  $y = 0,35$  wurde experimentell mittels Raman- sowie  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht [Chr13b]. Die hieraus erhaltenen Konzentrationen der Strukturgruppen sind in Abb. 4.3.11(b) dargestellt. Angefangen beim binären Natriumphosphat-Glas ( $x = 0$ ), existieren nur neutrale  $\text{PO}_4^-$ - und anionische  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten, wovon die letzteren offenbar gerade die Ladungsneutralität zu den  $\text{Na}^+$ -Ionen herstellen. Unter Zugabe von  $\text{B}_2\text{O}_3$  wird das eingebrachte Bor zunächst ausschließlich in Form von  $\text{BO}_4^-$ -Einheiten aufgenommen. Gleichzeitig nimmt die Zahl der  $\text{PO}_4^-$ -Gruppen ab, während die neutralen  $\text{PO}_4^-$ -Gruppen erhalten bleiben. Die anionische Ladung des Netzwerks wird also sukzessiv von den Phosphor- zu den Bor-Strukturgruppen transferiert. Bei weiter steigendem  $x \geq 0,4$  bleibt der Anteil von  $\text{BO}_4^-$  konstant und  $\text{PO}_4^-$  wird durch  $\text{BO}_3^-$  ladungsneutral ersetzt. Die Ladungsverteilung zwischen den Bor- und Phosphoranteilen bleibt also in diesem Bereich erhalten, während aber die relative Ladung pro Bor- bzw. pro Phosphorgruppe stark ab- bzw. zunimmt. Bei noch höheren Borzugaben  $x > 0,7$  nimmt die Zahl der  $\text{PO}_4^-$ -Gruppen weiter ab. In diesem Bereich treten in geringer Konzentration stark anionische  $\text{PO}_4^{2-}$ - und schließlich auch  $\text{BO}_3^-$ -Gruppen auf.

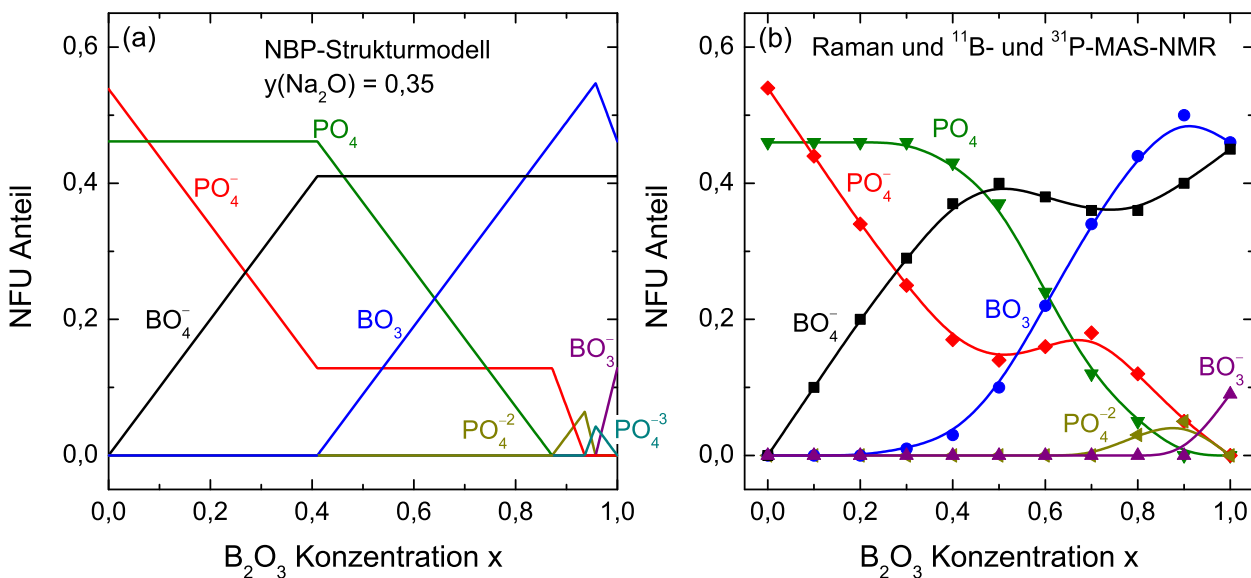
Auf der Grundlage ähnlicher experimenteller Ergebnisse für verschiedene Alkalikonzentration und ausgehend von dem Strukturmodell von Beekenkamp für binäre Boratgläser [Bee65] wurde ein thermodynamisches, topologisches Modell für NBP-Gläser etabliert [Sch11, Her15]. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Reihenfolge der energetischen Präferenz für die Struktureinheiten. Unter Beachtung der makroskopischen Ladungsneutralität ergeben sich schließlich einfache Gleichungen für deren Vorhersage in verschiedenen Bereichen der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Konzentration.

Auf der Grundlage dieses Modells wurden für die vorliegenden Gläser mit einer Alkalikonzentrationen von  $y = 0,35$  die strukturellen Einheiten bestimmt. Die Konzentrationsverläufe sind in Abb. 4.3.11(a) als Funktion des Boroxidkonzentration  $x$  dargestellt und weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen auf. Der bei  $x = 0$  beginnende anionische Ladungstransfer kann formal durch die Disproportionierungsreaktion [Sch11]



von einer neutralen  $\text{BO}_3^-$  mit einer  $\text{PO}_4^-$ -Einheit beschrieben werden, die bei  $x^* \approx 0,41$  (in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten) aufgrund des „tetrahedral boron avoidance“-Prinzips endet, siehe Abschnitt

<sup>25</sup>Die zuweilen diskutierte Existenz von  $\text{BPO}_4$ -Superstrukturen konnte experimentell ausgeschlossen werden [Chr13b].



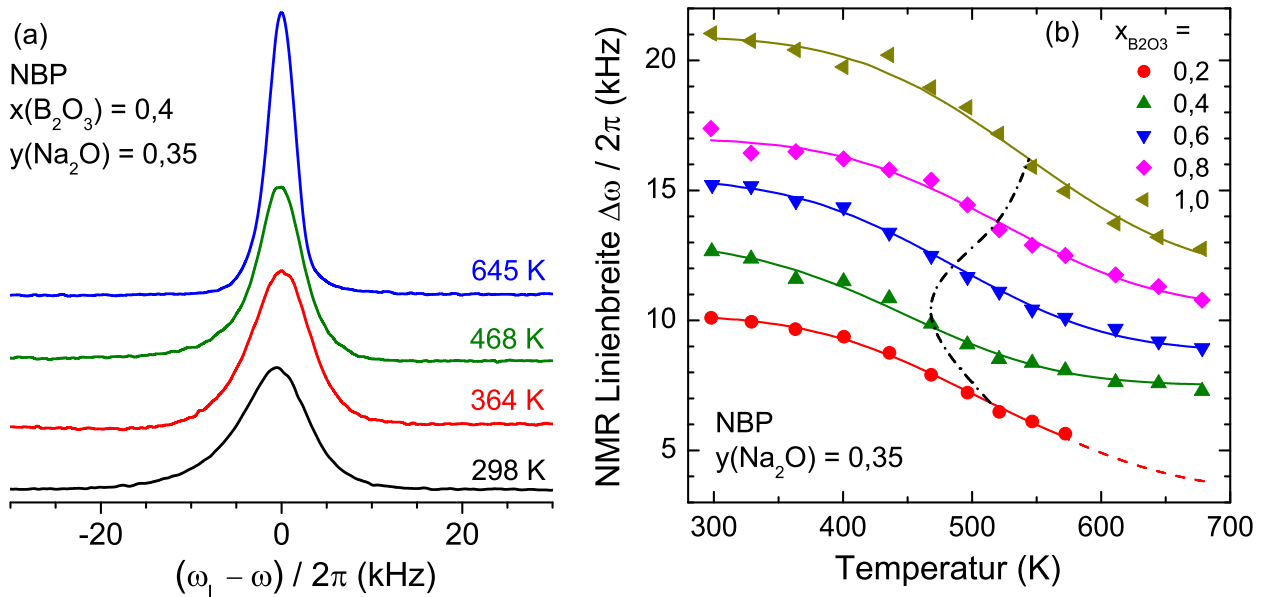
**Abb. 4.3.11.** (a) Strukturelle Netzwerkeinheiten (NFUs) für die vorliegenden 0,35Na<sub>2</sub>O+0,65[xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1 - x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]-Gläser, die hier anhand eines topologischen Modells berechnet wurden [Sch11,Her15]. (b) Experimentell durch Raman- und NMR-MAS-Spektroskopie bestimmte Strukturgruppen von Christensen et al. [Chr13b].

4.3.3.1 und [Bee65, Wri10]. Ebenfalls sehr gut beschrieben wird der Abbau der neutralen PO<sub>4</sub>-Einheiten, welcher andauert bis bei  $x^{**} \approx 0,87$  keine PO<sub>4</sub>-Gruppen mehr vorhanden sind. Die Vorhersage des Modells ist nun, dass die verbleibenden Phosphorgruppen stark anionisch werden, d.h. PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Einheiten transformieren zunächst zu PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Gruppen bevor sie letztendlich erst für  $x^{***} \approx 0,96$  durch BO<sub>3</sub> ersetzt werden. Zwischen  $x^{**}$  und  $x^{***}$  verbleibt also die gesamte Ladungskompensation möglichst lange bei den Phosphorgruppen. Auch dieses Verhalten wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Existenz von PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Einheiten nur für (nicht präparierte) Kompositionen zwischen  $x = 0,9$  und 1,0 vorhergesagt wurde.

Neben den Strukturgruppen, welche im Rahmen des „network unit trap“-Modells bezüglich des Einflusses auf die Ionenmobilität in Abschnitt 4.3.4.3 diskutiert werden, wurden von Christensen et al. die Dichten  $\rho$  [Chr12a], die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  [Chr12b] und die ionische Leitfähigkeiten [Chr13a] der vorliegenden NBP-Gläser berichtet [Chr12c]. Aus den Glasübergangstemperaturen geht hervor, dass diese von 536 auf 744 K zwischen  $x = 0$  und  $x = 1$  zunehmen. Dieser Verlauf weicht von einem linearen Konzentrationsverhalten maximal um ca. 18 % nach oben bei  $x \approx 0,4$  ab. Ähnlich verhält es sich mit den Dichten  $\rho(x)$ , welche in den beiden binären Zusammensetzungen bei ca. 2,35 g/cm<sup>3</sup> liegen, bei  $x \approx 0,4$  aber um ca. 8 % höher ist. Diese Eigenschaften stehen alle im Einklang mit einem positiven MGFE.

#### 4.3.4.2. <sup>23</sup>Na-Zentrallinienspektren und Spin-Gitter Relaxationszeiten

Für die NBP-Gläser mit den Zusammensetzungen 0,35Na<sub>2</sub>O+0,65[xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1 - x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>], mit  $x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  und 1, wurden temperaturabhängige <sup>23</sup>Na-Zentrallinienspektren gemessen. Abbildung 4.3.12(a) zeigt die Spektren für  $x = 0,4$  bei Temperaturen von 298 bis 645 K. Die mit der Temperatur zunehmende Linienverschmälerung wurde durch die Auftragung der vollen Halbwertsbreiten  $\Delta\omega$  gegen die Temperatur in Abb. 4.3.12(b) für die verschiedenen Kompositionen erfasst. Die Tieftemperaturlinienbreiten liegen bei steigendem  $x$  zwischen  $2\pi \cdot 8,3$  und  $2\pi \cdot 10,9$  kHz. Im Hochtemperaturgrenzfall liegt  $\Delta\omega$  bei ca.  $2\pi \cdot 1,5$  kHz für die Randkompositionen mit einer erhöhten Linienbreite von  $\Delta\omega \approx 2\pi \cdot 3$  kHz bei den mittleren Zusammensetzungen. Die in Abb. 4.3.12(b) eingezeichnete gestrichpunktete Linie verläuft durch die Wendepunkte der  $\Delta\omega(T)$ -Kurven und verdeutlicht das Minimum in der Temperatur bei der die Korrelationszeit der Dynamik bei ca.  $\tau_{1/2} \approx 40 \mu\text{s}$  liegt. Die vorliegenden NBP-Gläser weisen also



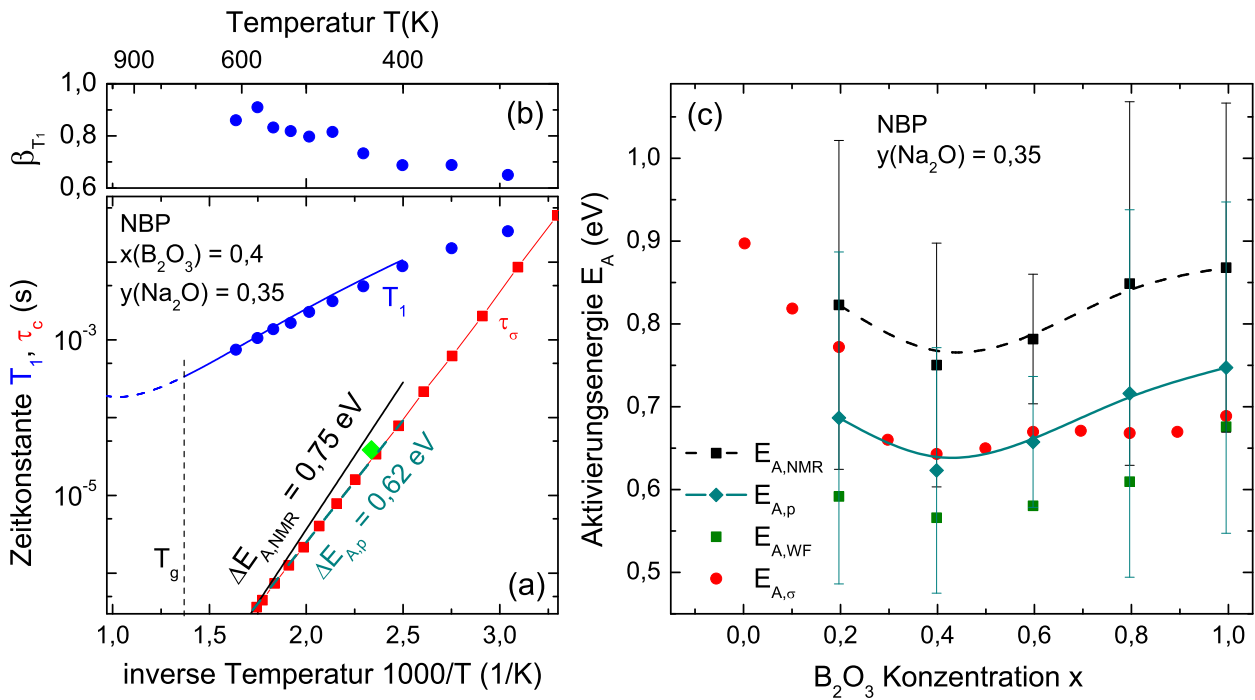
**Abb. 4.3.12.** (a)  $^{23}\text{Na}$ -Zentrallinienspektren von  $0,35\text{Na}_2\text{O}+0,65[0,4\text{B}_2\text{O}_3 + 0,6\text{P}_2\text{O}_5]$ -Glas bei  $\omega_L = 2\pi \cdot 101,9\text{ MHz}$ . Die mit steigender Temperatur abfallenden Linienbreiten  $\Delta\omega(x, T)$  sind in (b) für verschiedene Boroxidkonzentrationen  $x$  dargestellt. Die Daten wurden hier um  $x \cdot 10\text{ kHz}$  nach oben verschoben. Die Linien zeigen die zusammen mit der  $T_{1,c}(T)$ -Abhängigkeit durchgeführte Anpassung von Gl. (4.12), welche für  $x = 0,2$  oberhalb von  $T_g$  als gestrichelte Linie fortgesetzt wurde. Die gestrichelpunktete schwarze Linie verläuft durch die Wendepunkte von  $\Delta\omega(T)$ .

einen positiven MGFE auf. Eine quantitativere Auswertung von  $\Delta\omega(T)$  erfolgt nun zusammen mit den Zentrallinien-Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,c}$ .

Der Temperaturverlauf der Zentrallinien-Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  für  $x = 0,4$  ist in Abb. 4.3.13(a) aufgetragen. Wie auch bei den Borosilikaten wird  $T_{1,c}$  bei zunehmender Temperatur kürzer, während der Relaxationsverlauf von ca. 330 bis 610 K ausgehend von einer Streckung mit  $\beta_{T_1} \approx 0,6$  einer monoexponentiellen Relaxation entgegenstrebt, siehe Abb. 4.3.13(b). Für  $T \geq 400\text{ K}$  wird die Relaxation durch die schnellen Fluktuationen der Quadrupolwechselwirkung dominiert, weshalb eine numerische Anpassung von Gl. (4.13), unter der Annahme eines Arrhenius-Verhaltens, der Korrelationszeiten, an die Daten in diesem Bereich durchgeführt wurde. Für diese Anpassung, welche simultan auch an die Linienbreiten  $\Delta\omega \approx \sqrt{8 \ln(2)} \delta\omega^2$  mittels Gl. (4.12) erfolgte, wurden  $\sqrt{\langle \chi_Q^2 \rangle} \approx 2\pi \cdot 3,56\text{ MHz}$  für die mittlere Quadrupolkopplung und  $\tau_0 = 10^{-13}\text{ s}$  angenommen. Da die Verteilungen der Energiebarrieren  $g(E)$  für alle Proben mit  $\sigma_E = 0,16 \pm 0,01\text{ eV}$  ähnlich breit waren, wurde dieser Wert in einem zweiten Durchlauf der Anpassungen nicht variiert. Die resultierenden Kurven für die Spin-Gitter-Relaxationszeiten und die Linienbreiten sind in den Abbn. 4.3.13(a) und 4.3.12(b) eingezeichnet und liefern eine gute Beschreibung der experimentellen Daten bei allen Boroxidkonzentrationen.

Wie bereits bei den NBS-Gläsern durchgeführt, können die Korrelationszeiten aufgrund der mittleren Energiebarriere  $E_A$  im Rahmen des Perkolationsmodells mit den Leitfähigkeitskorrelationszeiten  $\tau_\sigma$ , Gl. (4.17), verglichen werden. Mit Gl. (4.16) und  $\sigma_E$  ergibt sich eine zu  $E_{A,\text{NMR}}$  um  $0,13\text{ eV}$  reduzierte Perkolationsaktivierungsenergie  $E_{A,p}$ . Die resultierenden Korrelationszeiten stimmen für  $x = 0,4$  sehr gut mit  $\tau_\sigma$  überein, siehe Abb. 4.3.13(a).

Die kompositionsabhängigen mittleren Energiebarrieren  $E_{A,\text{NMR}}$  und  $E_{A,p}$  sind in Abb. 4.3.13(b) gegen die Boroxidkonzentration  $x$  aufgetragen. Wie auch die Aktivierungsenergien aus Leitfähigkeitsmessungen  $E_{A,\sigma}$  [Chr13a] weisen die Aktivierungsenergien aus den NMR-Messungen ein deutliches Minimum bei  $x = 0,4$  auf und belegen, dass der positive MGFE in diesen NBP-Gläsern mit einer Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von  $x$  verknüpft ist.

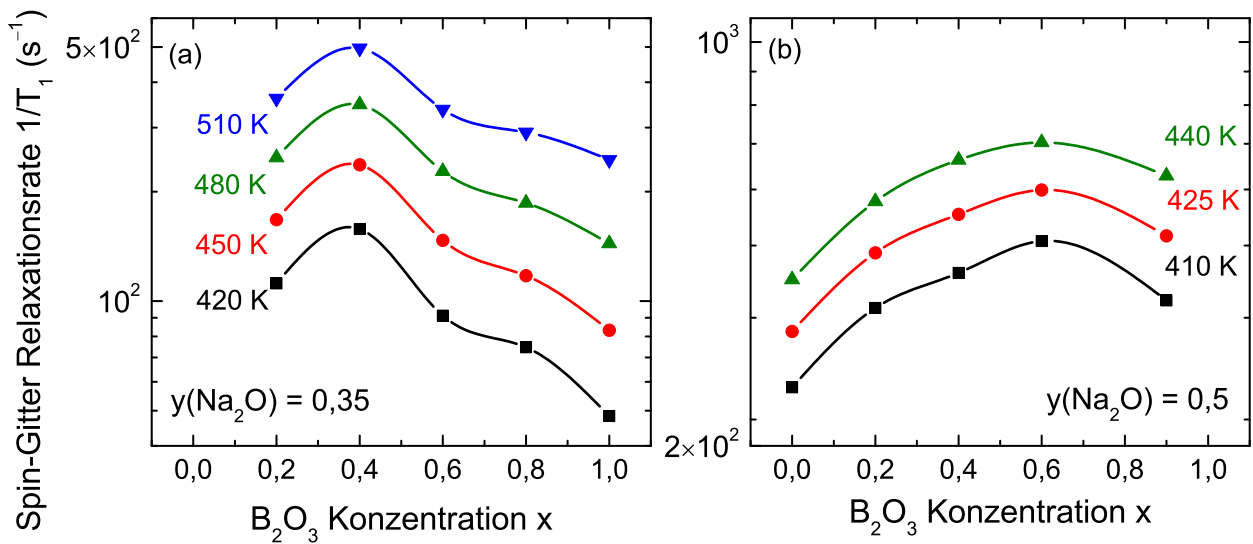


**Abb. 4.3.13.** (a) Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  von  $0,35Na_2O+0,65[xB_2O_3 + (1-x)P_2O_5]$ -Glas sowie die zugehörigen Streckungsparameter  $\beta_{T_1}$  in (b). Die blaue Linie zeigt die Anpassung von Gl. (4.12) an die Daten. Die Leitfähigkeitskorrelationszeiten  $\tau_\sigma$  wurden anhand der in [Chr13a] gegebenen Gleichstromleitfähigkeiten  $\sigma_{DC}$  und  $\epsilon_\infty \approx 10,7$  mittels Gl. (4.17) berechnet. Das grüne Karo markiert die Korrelationszeit  $\tau_{1/2}$ . (c) Mittlere Aktivierungsenergien  $E_{A,NMR}$  aus den simultanen Anpassungen an  $T_{1,c}$  und  $\Delta\omega$ . Die Perkolationsaktivierungsenergien  $E_{A,p}$  stimmen gut mit Aktivierungsenergien  $E_{A,\sigma}$  aus Leitfähigkeitsmessungen von Christensen et al. überein [Chr13a]. Die Aktivierungsenergien  $E_{A,WF}$  nach der Formel von Waugh and Fedin, Gl. (4.14), liefern wie für eine Verteilung  $g(E)$  zu erwarten zu kleine Aktivierungsenergien, bestätigen aber den kompositionsabhängigen Trend eines positiven MGFEs.

In  $E_{A,\sigma}(x)$  ist bei  $x \approx 0,8$  ein zweites schwaches Minimum zu erkennen. Dieses kann aufgrund der größeren Ungenauigkeit von  $E_{A,NMR}$  nicht detektiert werden, wohl aber in der Auftragung der Spin-Gitter-Relaxationraten  $1/T_{1,c}$ . Diese sind in Abb. 4.3.14(a) für die vorliegenden Proben bei verschiedenen Temperaturen gegen die Boroxidkonzentration aufgetragen. Als Indikator für die schnellen  $Na^+$ -Bewegungen zeigen die Relaxationsraten nicht nur ein deutliches Maximum bei  $x \approx 0,4$ , sondern auch eine Schulter bei  $x \approx 0,8$ . Diese Schulter deutet die Ausbildung eines zweiten Maximums an. Die in Abb. 4.3.14(b) gezeigten Relaxationsraten  $1/T_{1,c}$  für eine Alkalikonzentration von  $y = 0,5$  von Adjei-Acheamfour [AA11], die ein schwach ausgeprägtes Maximum bei  $x \approx 0,4$  zeigen, bestätigen die Existenz eines weiteren Maximums der Ionenbeweglichkeit bei höheren Boroxidkonzentration, hier bei  $x \approx 0,6$ .

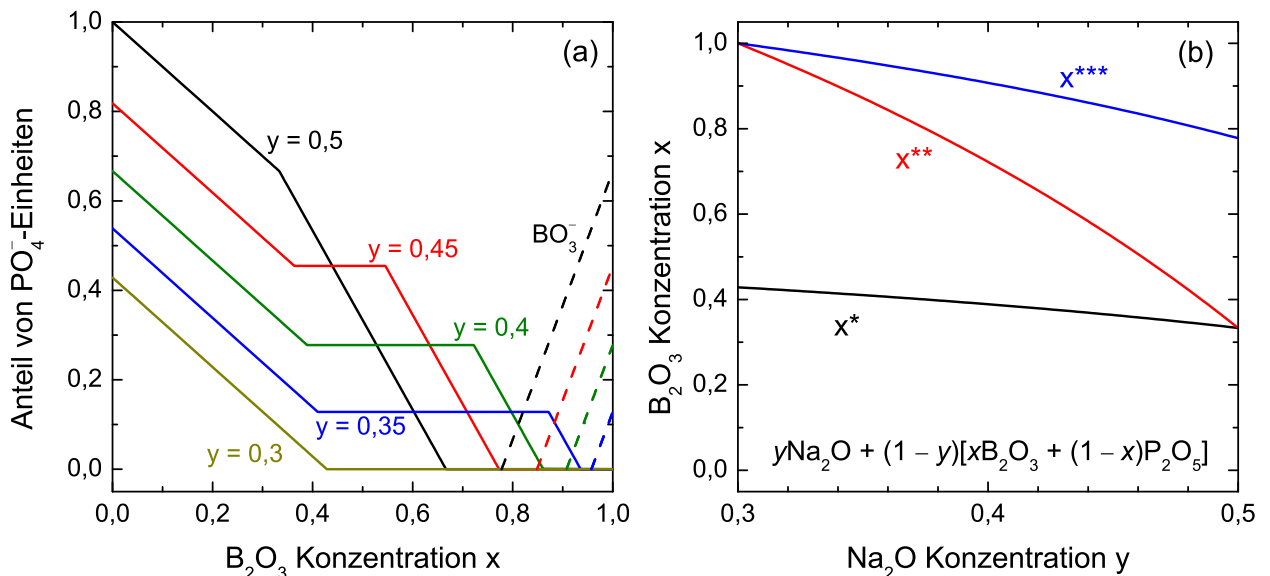
#### 4.3.4.3. Das „network unit trap“-Modell

Zur Erklärung des MGFEs in NBP-Gläsern mit  $y = 0,3$  bis  $0,5$  hat sich das „network unit trap“ (NUT)-Modell von Schuch et al. als erfolgreich erwiesen [Sch11]. Im Rahmen dieses Modells wird jeder strukturellen Netzwerkeinheit eine anionische Anziehungsstärke (engl. „trapping power“) zugeordnet, welche als die Formalladung dividiert durch die Anzahl der nicht-verbrückenden Sauerstoffe der jeweiligen Einheit definiert ist. Da die tetraedrischen  $BO_4^-$ -Einheiten keine NBOs besitzen, wurde von Schuch et al. vorgeschlagen die Ladung von  $-1$  formal auf die vier verbrückenden Sauerstoffe zu je einem Viertel aufzuteilen. Die trigonalen Gruppen  $BO_3$  und  $BO_3^-$  haben je kein oder ein NBO, sodass ihnen die formalen Anziehungsstärken  $0$  und  $1$  zugeordnet werden. Die ausschließlich tetraedrisch koordinierten Phosphorgruppen  $PO_4$ ,  $PO_4^-$ ,  $PO_4^{2-}$  und  $PO_4^{3-}$  besitzen je kein, ein, zwei bzw. drei NBOs, sodass die Anziehungsstärken hier  $0$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{3}{4}$  sind. Angefangen bei  $x = 0$ , führt die Umwandlung von  $PO_4^-$  zu  $BO_4^-$  – letztere verteilen ihre anionische Ladung



**Abb. 4.3.14.** Spin-Gitter-Relaxationsraten  $1/T_{1,c}$  von  $y\text{Na}_2\text{O} + (1 - y)[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1 - x)\text{P}_2\text{O}_5]$ -Gläsern mit Alkalikonzentrationen (a)  $y = 0,35$  bei  $\omega_L = 2\pi \cdot 101,9\text{MHz}$  und (b)  $y = 0,5$  bei  $\omega_L = 2\pi \cdot 79,7\text{MHz}$  aus [AA11]. Die Daten zeigen jeweils zwei Maxima, wovon jeweils eines stark und das andere sehr schwach ausgeprägt ist.

deutlich stärker und sind daher für die Kationen weniger anziehend – mit steigendem Boroxidanteil zu einer starken Reduktion der mittleren Anziehungsstärke der Glasmatrix. Die Ionen können sich deutlich freier bewegen, was sich in einer rapide absinkenden mittleren Aktivierungsenergie  $E_A$  bzw. einer ansteigenden Ionenmobilität im Bereich  $x < x^* = 1/2 - y/(6 - 6y)$  widerspiegelt, vgl. die Abbn. 4.3.11(b) und 4.3.14(a). Die Aktivierungsenergie  $E_A$  korreliert sehr stark mit der Anzahl der  $\text{PO}_4^-$ -Gruppen, deren Abhängigkeit von der Komposition in Abb. 4.3.15(a) für verschiedene Alkalikonzentrationen  $y$  dargestellt ist. Während für  $y = 0,3$  ab  $x > x^* = 3/7$  keine  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten vorliegen, bleibt für  $y > 0,3$  ein zunehmender Anteil von  $7/(6 - 6y) - 5/3$   $\text{PO}_4^-$ -Gruppen zurück. Für  $y = 0,5$  liegt dieser Anteil dann bei  $2/3$ , sodass das Maximum der Spin-Gitter-Relaxationsraten bei  $x^* = 1/3$  nur noch sehr schwach ausgeprägt ist, siehe Abb. 4.3.14(b).



**Abb. 4.3.15.** (a) Anteile der  $\text{PO}_4^-$  (durchgezogen) und  $\text{BO}_3^-$ -Einheiten (gestrichelt) mit starkem „trapping“-Potential für verschiedene Alkalikonzentrationen  $y$  in NBP-Gläsern [Her15]. Nach dem initialen Abfall bis  $x = x^* \approx 0,4$ , folgt nach einem Plateau ab  $x = x^{**}$  ein zweiter Abfall im Regime hoher  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen.  $\text{BO}_3^-$ -Einheiten treten ab  $x = x^{***}$  in Erscheinung. (b) Die  $y$ -Abhängigkeiten von  $x^*$ ,  $x^{**}$  und  $x^{***}$ .

In dem sich anschließenden Regime bis  $x^{**} = 8/3 - 7/(6 - 6y)$  bleibt der Anteil an  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten konstant, bietet demnach also keine Erklärung für den bei  $y = 0,35$  dem Minimum nachfolgenden Anstieg von  $E_A$ .



Entsprechend dem Anstieg von  $E_A$  weisen die Relaxationsraten  $1/T_{1,c}$  einen Abfall für  $x > 0,4$  auf. Auf der Basis eingehender Untersuchungen der zweiten Koordinationsschalen wurde argumentiert, dass der Anstieg von  $E_A$  auf die Anzahl von heteroatomaren B–O–P-Verbindungen zurückzuführen ist, welche bei  $x \approx 0,4$  maximal ist [Zie07, Lar12]. Diese Verknüpfungen induzieren eine teilweise Ladungsverschiebung von den  $\text{BO}_4^-$ - auf die  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten und unterstützen so die Ladungsdelokalisation der  $\text{BO}_4^-$ -Gruppen zusätzlich. Diese Ladungsverschiebung konnte schließlich in einer späteren  $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^{23}\text{Na}\}$ -REDOR-NMR-Studie experimentell nachgewiesen werden, welche eine signifikante Annäherung der  $\text{Na}^+$ -Ionen an die Phosphoratome gezeigt hat [Fun16].

Für  $x > x^{**}$  nimmt die Zahl die  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten zu Gunsten weiterer  $\text{BO}_3^-$ -Einheiten wieder rapide ab, wobei die anionische Ladung auf  $\text{PO}_4^{2-}$ - und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Einheiten transferiert wird. Deren Anziehungsstärke pro Kation ist jedoch geringer als die von  $\text{PO}_4^-$ , sodass die Ionenbeweglichkeit zwischen  $x^{**}$  und  $x^{***}$  wieder zunimmt. Bei  $x^{***} = 7/18[4 + 1/(y - 1)]$  treten erstmalig  $\text{BO}_3^-$ -Gruppen auf, welche eine ähnliche Anziehungsstärke wie die  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten aufweisen. Für  $x > x^{***}$  ( $\approx 0,78$  für  $y = 0,5$ ) wird die Ionendynamik daher schließlich wieder stark gehemmt und die Relaxationraten werden deutlich langsamer, siehe die Abbn. 4.3.14.

Abbildung 4.3.15(b) stellt die Verläufe von  $x^*$ ,  $x^{**}$  und  $x^{***}$  noch einmal graphisch als Funktion der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Konzentration dar. Den bisher dargelegten Überlegungen nach sollten Minima in den Aktivierungsenergien und Maxima in  $1/T_{1,c}$  bei  $x^* \approx 0,4$  und im Bereich zwischen  $x^{**}$  und  $x^{***}$  auftreten, wovon erstere besonders für kleine  $y$  und letztere eher für hohe  $y$  dominieren. Diese vorhergesagten Trends werden nicht nur von den hier gezeigten Daten für  $y = 0,35$  und  $y = 0,5$  bestätigt, sondern auch durch Untersuchungen an einer Serie von NBP-Gläsern mit einer mittleren Alkalikonzentration von  $y = 0,4$  [Zie07, Zie08]. Diese Serie weist maximale Abweichungen von einem linearen Verhalten in den Aktivierungsenergien und Leitfähigkeiten sowohl bei  $x \approx 0,4$  als auch bei  $x \approx 0,8$  auf.

### 4.3.5. Diskussion des positiven und negativen Misch-Matrix-Effektes

Der positive MGFE in Natriumborophosphat-Gläsern wurde im Rahmen des „network unit trap“ (NUT)-Modells bisher ausschließlich auf die strukturellen Abhängigkeiten der lokalen Coulombschen Bindungsenergie zwischen den Kationen und der Glasmatrix zurückgeführt, während für den negativen MGFE in den Natriumborosilikat-Gläsern der Verformungsenergiebeitrag  $E_s$  im Anderson-Stuart-Modell als zumindest wesentliche Ursache diskutiert wurde. Inwieweit sind diese beiden Argumente auch für das jeweils andere System zu berücksichtigen?

In [Chr13a] durchgeführte Abschätzungen<sup>26</sup> in der Annahme, dass die Schub-Moduln  $G(x)$  durch den Verlauf der Glasübergangstemperaturen  $T_g(x)$  angenähert werden können, zeigen, dass  $E_s$  bei  $x \approx 0,4$  ein Maximum durchläuft bei einer maximalen Abweichung von einem linearen Verhalten von mehr als 30 %. Dies entspräche einem dem positiven MGFE entgegengesetzten Verhalten der gemessenen gesamten Aktivierungsenergie  $E_A$  in diesen Gläsern. Es ist deshalb anzunehmen, dass der Einfluss der elektrischen Coulomb-Wechselwirkungen hier sogar noch stärker sein könnte, als aus  $E_A$  allein ersichtlich.

Für den negativen MGFE in den Natriumborosilikat-Gläsern ist eine eingehende quantitative Analyse schwierig, da der Einfluss der lokalen elektrischen Potentiale unbekannt ist. Eine zu den NBP-Gläsern analoge Anwendung des NUT-Modells mit  $\text{SiO}_4^-$ - und  $\text{SiO}_4^-$ -Gruppen mit keinem und einem NBO würde auch für die NBS-Gläsern einen positiven MGFE des Coulomb-Beitrages vorhersagen, da die bevorzugte Bildung von  $\text{BO}_4^-$ -Einheiten auch hier zu flacheren Potentialmulden führen würde. Der Verformungsenergiebeitrag  $E_s$  und die veränderte Kationenverteilung in den ternären Gläsern dieser Serie liefern aber zumindest eine qualitative Erklärung für die Beobachtung einer verlangsamten Ionendynamik. Inwieweit auch eine

<sup>26</sup>Die in Abb. 9 von [Chr13a] dargestellten Werte für  $G(x)$  wurden versehentlich um einen Faktor Zehn zu klein angegeben.



Nanophasenseparation, wie sie in Borosilikat-Gläsern ohne Alkali-Zugabe festgestellt wurde [vW02], oder die Bildung von heteroatomaren Überstrukturen Einfluss auf die Ionenmobilität nimmt, bleibt noch in zukünftigen NMR-Experimenten zu untersuchen.

#### 4.3.6. Zusammenfassung

Um die ionischen Hüpfprozesse in Gläsern mit Misch-Matrix-Effekt zu untersuchen, wurden  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Experimente an zwei Serien von Gläsern durchgeführt. Diese umfassen die temperaturabhängigen Messungen der  $^{23}\text{Na}$ -Zentralliniensbreiten, der Zentrallinien-Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Laborsystem  $T_{1,c}$  und unter Einwirkung eines Hochfrequenzpulses  $T_{1\rho,c}$ . Es wurde gezeigt, wie die für die Analyse der Daten benötigten mittleren quadrupolaren Kopplungskonstanten durch Anwendung des Czjzek-Modells aus MAS-NMR-Spektren gewonnen werden können.

Eine simultane Auswertung der Messdaten aus den verschiedenen Methoden ergibt für das System  $y\text{Na}_2\text{O} + (1 - y)[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1 - x)2\text{SiO}_2]$  eine positive Abweichung der mittleren Aktivierungsenergien  $E_A(x)$  einer thermisch aktivierten Dynamik und somit eine Bestätigung des negativen MGFE in diesen Gläsern. Dass die aus der NMR erhaltenen Energiebarrieren  $E_{A,\text{NMR}}(x)$  im Vergleich zu Ergebnissen aus Leitfähigkeits- und Radiotracer-Diffusionsmessungen [Chr15, Wu11] durchweg deutlich höher sind, konnte im Rahmen eines Perkolationsansatzes erklärt werden. Die hieraus abgeleiteten Perkolationsaktivierungsenergien  $E_{A,p}(x)$  passen bei allen Kompositionen gut mit den Werten aus den anderen Methoden zusammen. Die Breiten der Verteilungen von Aktivierungsenergien  $g(E)$  liegen bei allen Gläsern bei ca.  $\sigma_E = 0,16 \pm 0,01$  eV, eine Informationen die anhand der Leitfähigkeitsmessungen bisher nicht zugänglich war.

Die Entwicklungen der mikrostrukturellen Nahordnungsgruppen wurden für die NBS-Gläsern mittels des Yun-Bray-Modells abgeleitet und zeigen eine adäquate Übereinstimmung mit den strukturellen Trends aus  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Ergebnissen. Die Untersuchung der Kationenverteilung in diesen Gläsern mit  $^{23}\text{Na}$ -Spin-Echo-Zerfällen liefert Erkenntnisse darüber, dass eine starke Abschwächung der lokalen Ionenhäufung in Silikatgläsern durch Erhöhung der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Konzentration stattfindet. Als ein wesentlicher Ursprung des negativen MGFEs in diesem NBS-System wurden ein signifikanter Einfluss der für Ionensprünge benötigten Verformungsenergie ausgemacht, welche in den ternären Gläsern maximal wird.

Für die Serie von Natriumborophosphat-Systemen  $y\text{Na}_2\text{O} + (1 - y)[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1 - x)\text{P}_2\text{O}_5]$  wurde durch analoge Experimente ein positiver MGFE im Einklang mit bekannten Leitfähigkeitsmessungen von Christensen et al. [Chr13a] festgestellt. Für diese Serie wurden die strukturellen Netzwerkeinheiten anhand eines Strukturmodells für NBP-Gläser berechnet [Her15]. Auf Grundlage dieser Einheiten konnte das NUT-Modell von Schuch et al. [Sch11] zusammen mit neueren Erkenntnissen aus Studien zu den heteroatomaren Verlinkungen in der Glasmatrix angewendet werden, um den positiven MGFE in NBP-Gläsern besser zu verstehen.

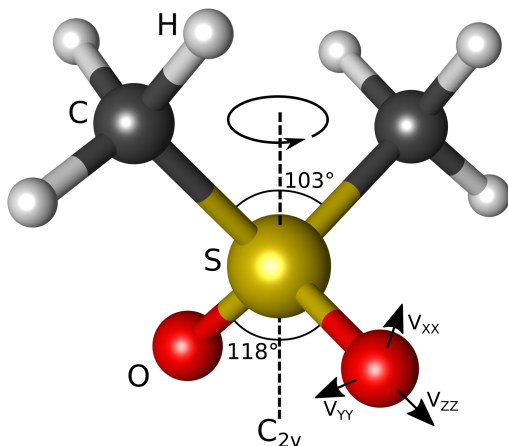
Abschließend kann bestätigt werden, dass die  $^{23}\text{Na}$ -NMR eine geeignete Methode ist, die Ionenmobilität in MGFE-Gläsern zu untersuchen. Insbesondere der Ansatz einer konsistenten Beschreibung von Relaxationszeiten und Linienbreiten hat ausschlaggebend dazu beigetragen, eine zuverlässige Charakterisierung der Energiebarrieren mitsamt ihrer Verteilungen zu erlangen.

## 4.4. Ultralangsame Reorientierungsdynamik in kristallinem Dimethylsulfon

Stimulierte Zentrallinienechos und statische zweidimensionale Zentrallinien-Pulveraustauschspektren von stark quadrupolar gestörten NMR-Kernen wurden erstmals zur Reorientierungsdynamik von Wassermolekülen in Eis und in THF-Clathrat-Hydrat gemessen [AA14, AA15b, AA15]. Der Vergleich letzterer Messungen mit Modellrechnungen hat die Übereinstimmung mit einer sechszähligen Sprunggeometrie des  $^{17}\text{O}$ -EFG-Tensors gezeigt. Obwohl das resultierende Austauschmuster bereits hochcharakteristisch ist, so sind doch für die feste Etablierung dieser neuen Methode die Untersuchungen einfacherer Geometrien notwendig, welche eine direktere Interpretation der Austauschmuster versprechen [AA15b], so wie von Anisotropien erster Ordnung her bekannt [Sch88, Sch94].

In früheren  $^2\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Studien wurde das Molekül Dimethylsulfon DMS,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , häufig als geeignetes Modellsystem ausgewählt, da es bei Raumtemperatur eine langsame zweizählige Reorientierungsbewegung durchführt. Für die vorliegende Arbeit wird diese Bewegung nun mittels stimulierter  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinienechos charakterisiert und für die Bestimmung des Reorientierungswinkels ein zweidimensionales Austauschspektrum aufgenommen. Der dafür relevante O–S–O-Öffnungswinkel ist zwar aus Elektronenstreuung, Röntgen- und Mikrowellen-Spektroskopie prinzipiell bekannt, die verschiedenen Studien berichten jedoch abweichende Winkel zwischen  $117,3$  und  $127,1^\circ$ . Diese Abweichungen verlangen nach einer Präzisierung mit einer unabhängigen Messmethode.

### 4.4.1. Struktur und Eigenschaften



**Abb. 4.4.1.** Darstellung von Dimethylsulfon,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , auf Grundlage der Atompositionen aus Röntgenuntersuchungen [San63]. Das Molekül vollführt eine zweizählige Reorientierungsbewegung um die  $\text{C}_{2v}$ -Achse, was für den elektrischen Feldgradienten von Sauerstoff-17 [Loe88] eine Rotation von  $\sim 118^\circ$  um  $V_{YY}$  bedingt.

Dimethylsulfon gehört zur Stoffklasse der Sulfone der allgemeinen Strukturformel  $\text{R}^1-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^2$ , hier mit  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ . Das Molekül weist eine verzerrte Tetraederform mit einer axialen  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie auf, siehe Abb. 4.4.1. Die gezeigte geometrische Struktur basiert auf Röntgenuntersuchungen, aus welchen hervorgeht, dass Dimethylsulfon in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Cmcm}$  mit vier Molekülen pro Einheitszelle kristallisiert [San63]. Aus den Röntgendaten folgen die Atomabstände  $\text{S}-\text{O} = 1,44 \pm 0,02 \text{ \AA}$  und  $\text{S}-\text{C} = 1,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$  sowie die in die Abbildung eingetragenen Bindungswinkel  $\text{C}-\text{S}-\text{C} = 103,0 \pm 0,8^\circ$  und  $\text{O}-\text{S}-\text{O} = 117,9 \pm 0,8^\circ$ .<sup>27</sup> Hiervon abweichend ergeben sich aus Mikrowellen-Spektroskopie und Elektronen-Streuung O–S–O-Winkel in der Gasphase zwischen  $119,7$  und  $127,1^\circ$  [Har74].

Im Festkörper vollführt das Dimethylsulfon-Molekül eine zweizählige Umlagerungsbewegung um die  $\text{C}_{2v}$ -Achse, welche es ermöglicht, die O–S–O und C–S–C Bindungswinkel auch mittels NMR-Spektroskopie zu bestimmen.

Aufgrund der schnellen Rotation der  $\text{CH}_3$ -Methyl-Gruppen um die lokalen  $\text{C}_3$ -Achsen eignet sich die  $^2\text{H}$ -NMR sehr gut, die langsame, zweizählige Bewegung des gesamten Moleküls zu detektieren. Aus dem Ellipsenmuster des zweidimensionalen  $^2\text{H}$ -Austauschspektrums lässt sich der C–S–C-Winkel auf  $106^\circ$

<sup>27</sup>Langs et al. geben in ihrer Röntgen-Studie für die interatomaren Abstände  $\text{S}-\text{O} = 1,446 \pm 0,003 \text{ \AA}$  und  $\text{S}-\text{C} = 1,765 \pm 0,005 \text{ \AA}$  sowie  $\text{C}-\text{S}-\text{C} = 104,8 \pm 0,2^\circ$  und  $\text{O}-\text{S}-\text{O} = 117,3 \pm 0,2^\circ$  für die Bindungswinkel an [Lan70].

präzisieren [Sch86,Sch88]. Analysen von ein- und zweidimensionalen  $^{13}\text{C}$ -Pulverspektren ergeben einen davon abweichenden Reorientierungswinkel von  $108^\circ$ , was zu der Interpretation geführt hat, dass die  $\delta_{\text{ZZ}}$ -Komponente des  $^{13}\text{C}$  chemischen Verschiebungstensors sich möglicherweise nicht exakt entlang der S–C-Bindungsachse befindet [Sol83,Hag90].

Der EFG-Tensor des  $^{17}\text{O}$ -Kerns in DMS wurde von Loewenstein und Ignier sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht [Loe88]. Aus den *ab initio*-Rechnungen geht für die Orientierung der Hauptachsen des EFG hervor, dass  $V_{\text{ZZ}}$  entlang der S–O-Bindungsachse und  $V_{\text{XX}}$  in der O–S–O-Ebene liegen sollte, siehe Abb. 4.4.1. Die berechnete Quadrupolkopplungskonstante  $C_{\text{Q}}$  liegt je nach angenommener Protonenkonfiguration zwischen 9,23 und 9,27 MHz und der Asymmetrieparameter zwischen 0,02 und 0,08.<sup>28</sup> Aus den in flüssigkristalliner Lösung gemessenen NMR-Spektren ergeben sich deutlich kleinere Kopplungskonstanten zwischen 8,26 und 8,71 MHz und Asymmetrieparameter von 0,08 bis 0,32. Ein aus der Spin-Gitter-Relaxationszeit von  $T_1 = 5$  ms einer isotropen Lösung (100 mg DMS- $d_6$  in 3 ml  $\text{CHCl}_3$ ) bei Raumtemperatur abgeschätzter mittlerer Wert liegt bei  $C_{\text{Q}} = 7,28$  bis 8,42 MHz, je nach angenommenem Asymmetrieparameter  $\eta$  zwischen 1 und 0 [Loe88].

Der Schmelzpunkt von DMS liegt bei 380 bis 382 K (Sigma Aldrich Datenblatt). Überblicke über die bisher bekannten Korrelationszeiten  $\tau_c$  der DMS-Moleküldynamik im Festkörper von ca. 100 ms bis 10  $\mu\text{s}$  zwischen 270 und 370 K aus  $^2\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR wurden von Favre et al. und von Quinn et al. zusammengestellt [Fav98,Qui12]. Die Korrelationszeiten folgen einem Arrhenius-Gesetz, siehe Gl. (2.1), mit den Parametern  $E_{\text{A}} = 0,86 \pm 0,03$  eV und  $\tau_0 = 1,25 \cdot 10^{-17 \pm 1}$  s.

#### 4.4.2. Experimentelle Details

Da die natürliche Häufigkeit des Sauerstoff-Isotops  $^{17}\text{O}$  nur ca. 0,0373 % beträgt, mussten isotonenangereicherte Proben von Dimethylsulfon hergestellt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden von H. Zimmermann vom MPI für medizinische Forschung Heidelberg synthetisiert. Der Herstellungsprozess besteht im Wesentlichen aus zwei Reaktionen. In der ersten wird aus den Ausgangsstoffen Dimethylsulfid,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  (Alfa Aesar), und  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  (Deutero, 35-40 % Anreicherungsgrad) flüssiges Dimethylsulfoxid- $^{17}\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , erzeugt. Dieses wurde anschließend in einer zweiten Reaktion mit Natriumhypochlorit (Alfa Aesar) zu kristallinem Dimethylsulfon- $^{17}\text{O}_1$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , oxidiert. Auf diese Art wurden zwei Proben hergestellt, von denen die erste anschließend noch mit in  $\text{D}_2\text{O}$  verdünntem  $\text{DCl}$  zu ca. 95 % deuteriert wurde. Die  $^{17}\text{O}$ -Anreicherungsgrade beider DMS-Proben wurden schließlich mittels Massenspektroskopie zu ca. 39 % und 41 % quantifiziert. Durch den Syntheseprozess bedingt ist klar, dass stets nur eines der beiden Sulfonyl-Sauerstoffe mit  $^{17}\text{O}$  angereichert ist. Für die NMR-Messungen wurden die Proben in NMR-Röhrchen mit 6 bzw. 5 mm Durchmesser gefüllt und unter Vakuum zugeschmolzen.

Die NMR-Messungen erfolgten im Wesentlichen, wenn nicht anders angegeben, an der deuterierten  $^{17}\text{O}$  Probe, auch benannt als „ $^{17}\text{O}$ -Probe“. Um die Qualität dieser Probe zu überprüfen, wurden zunächst einige  $^2\text{H}$ -NMR-Messungen bei einer Larmorfrequenz von  $\omega_{\text{L},^2\text{H}} = 2\pi \cdot 55,5$  MHz durchgeführt. Die Pulslänge für eine vollständige Invertierung der Magnetisierung betrug ca. 6,3  $\mu\text{s}$ . Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,^2\text{H}}$  wurden mit einer Inversionspulsfolge  $Y_{180^\circ,+} - t_w - X_{90^\circ,-} - t_p - Y_{90^\circ,+} - t_a$  und Festkörperecho-Spektren mit einer  $X_{90^\circ,-} - t_p - Y_{90^\circ,+} - t_a$ -Pulsfolge bei einer Evolutionszeit von  $t_p = 20$   $\mu\text{s}$  aufgenommen. Für stimulierte Echos kam eine  $X_{90^\circ,-} - t_p - X_{90^\circ,-} - t_m - X_{90^\circ,-} - t_a$ -Folge zum Einsatz.

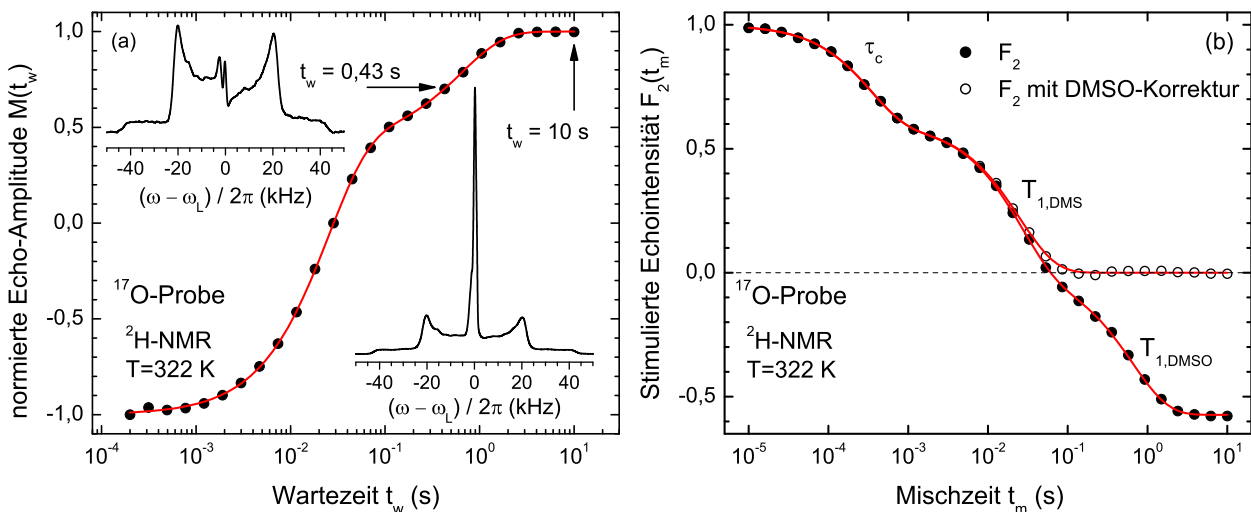
Für die  $^{17}\text{O}$ -Messungen wurde die Anregungsfrequenz auf die Larmorfrequenz  $\omega_{\text{L},^{17}\text{O}} = 2\pi \cdot 49,0$  MHz von flüssigem  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  eingestellt. Die Pulslänge eines  $180^\circ$ -Pulses lag hier bei 6,4 bis 7  $\mu\text{s}$ , wofür die eingestrahlte RF-Leistung im Vergleich zu den  $^2\text{H}$ -Messungen um 8 dB reduziert wurde. Spin-Gitter- und

<sup>28</sup>Diese Berechnungen wurden nach Angabe von Loewenstein mit GAUSSIAN 82 durchgeführt.

Spin-Spin-Relaxationszeiten sowie Zentrallinienspektren wurden nach Sättigung der Magnetisierung mit einer  $X_{90^\circ,-} - t_p - X/Y_{180^\circ,+}$ -Exorcycle-Pulsfolge gemessen, siehe Kap. 3.5.1.1. Stimulierte Echos wurden mit der  $\cos\text{-}\cos$ -Sequenz aus Kap. 3.5.3.4 aufgenommen.

Für Vergleichszwecke wurden darüber hinaus auch einige zusätzliche  $^2\text{H}$ -NMR-Messungen an einer volldeutierten, aber nicht  $^{17}\text{O}$ -markierten Probe durchgeführt. Diese Probe wird an den entsprechenden Stellen als „ $^2\text{H}$ -Probe“ betitelt.

**$^2\text{H}$ -NMR-Messungen** Eine Relaxationskurve der  $^2\text{H}$ -Magnetisierung bei 322 K ist in Abb. 4.4.2(a) dargestellt. Die Magnetisierung weist offensichtlich ein zweistufiges Relaxationsverhalten auf und die beiden dargestellten Spektren bei unterschiedlichen Wartezeiten  $t_w$  zeigen, dass die schnell relaxierende Komponente von einem polykristallinen Festkörperbeitrag herrührt. Dieser weist einen für schnell rotierende Methyl-Gruppen typischen Anisotropieparameter  $\delta_Q \approx 2\pi \cdot 43 \text{ kHz}$  und  $\eta = 0$  auf und ist daher dem DMS zuzuordnen. Ein zweiter, deutlich langsamer relaxierender Beitrag hat die Form eines Lorentz-Peaks und wird daher einer isotropen vermutlich flüssigen Phase zugeordnet. Aufgrund der Herstellungshistorie ist anzunehmen, dass in dieser Probe eine Verunreinigung mit Dimethylsulfoxid DMSO vorliegt. Der Schmelzpunkt von DMSO liegt bei 291 K, sodass die Zuordnung der flüssigen Phase des Spektrums zu einer Verunreinigung mit DMSO sinnvoll erscheint.



**Abb. 4.4.2.**  $^2\text{H}$ -NMR-Messungen an gleichzeitig mit  $^{17}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  markiertem DMS bei 322 K. (a) Die Relaxation der Magnetisierung nach Inversion wird durch eine Summe von zwei Exponentialfunktionen sehr gut beschrieben. Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung von Gl. (4.21). Die Spektren bei verschiedenen Wartezeiten  $t_w$  zeigen, dass die langsamer relaxierende Komponente zu der schmalen Resonanzlinie bei  $\omega \approx \omega_L$  gehört. (b)  $\cos\text{-}\cos$  stimulierte Echo-Zerfallskurve. Für die offenen Punkte wurde der langsam relaxierende Magnetisierungsanteil von den Daten abgezogen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Gl. (4.22).

Die gesamte Relaxationskurve wird gut durch eine biexponentielle Funktion der Form

$$M(t_w) = M_A + M_{\text{DMS}} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t_w}{T_{1,\text{DMS}}} \right)^{\beta_{T_{1,\text{DMS}}}} \right] \right\} + M_{\text{DMSO}} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t_w}{T_{1,\text{DMSO}}} \right)^{\beta_{T_{1,\text{DMSO}}}} \right] \right\} \quad (4.21)$$

beschrieben, welche mit den Parametern  $T_{1,\text{DMS}} = 25 \text{ ms}$ ,  $\beta_{T_{1,\text{DMS}}} = 1,01$  und  $T_{1,\text{DMSO}} = 0,64 \text{ s}$ ,  $\beta_{T_{1,\text{DMSO}}} = 0,96$  in Abb. 4.4.9 eingetragen ist. Die Relaxationszeit  $T_{1,\text{DMS}}$  entspricht genau der, welche auch mit der volldeutierten  $^2\text{H}$ -Probe von DMS erhalten wurde. Die Relaxationszeit des zweiten Prozesses weicht von dem von Kowalewski et al. für reines DMSO bei dieser Temperatur angegebenen Wert  $T_{1,\text{DMSO}} = 0,95 \text{ s}$  etwas ab [Kow86], die anhand der Spektren gewählte Zuordnung wird aufgrund der Größenordnung jedoch bestätigt. Aus den Magnetisierungsanteilen ergibt sich ein Verhältnis von  $M_{\text{DMS}} : M_{\text{DMSO}} \approx 0,71 : 0,29$ .

Die Relaxationszeiten beider Anteile nehmen mit steigender Temperatur zu, was bestätigt, dass die Relaxation durch die schnelle Rotation der Methyl-Gruppen dominiert wird. Die verhältnismäßig langsame Reorientierungsdynamik des gesamten Moleküls kann durch Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen deshalb nicht detektiert werden.

Eine  $^2\text{H}$ -stimulierte-Echo-Zerfallskurve bei derselben Temperatur für eine Evolutionszeit von  $t_p = 20 \mu\text{s}$  ist in Abb. 4.4.2(b) dargestellt. Die Daten zeigen einen dreistufigen Verlauf, welcher daraus resultiert, dass auch ein Anteil der isotropen Phase vorliegt, der mit der Relaxationszeit  $T_{1,\text{DMSO}} = 0,64 \text{ s}$  relaxiert. Die Daten wurden so normiert, dass der relevante DMS-Magnetisierungsanteil gerade von 1 auf 0 zerfällt. Eine insgesamt sehr gute Beschreibung der Messdaten ist durch die Funktion

$$F_2(t_m) = \left\{ (1 - Z) \exp \left[ - \left( \frac{t_m}{\tau_c} \right)^\beta \right] + Z \right\} \exp \left[ - \left( \frac{t_m}{T_{1,\text{DMS}}} \right)^{\beta T_{1,\text{DMS}}} \right] + M_{\text{DMSO}} \left\{ -1 + \exp \left[ - \left( \frac{t_m}{T_{1,\text{DMSO}}} \right)^{\beta T_{1,\text{DMSO}}} \right] \right\} \quad (4.22)$$

gegeben, wobei die Parameter für die Relaxationszeiten  $T_{1,\text{DMS}}$  und  $T_{1,\text{DMSO}}$  aus der unabhängigen Messung in Abb. 4.4.2(b) übernommen werden. Wird der DMSO-Beitrag ( $M_{\text{DMSO}} \approx 0,61$ , d.h. 38 % der Gesamtamplitude) des letzten Summanden in Gl. (4.22) von den Daten abgezogen, so wird eine korrigierte  $F_2$ -Kurve erhalten, welche in Abb. 4.4.2(b) durch die offene Punkte dargestellt ist. Die durch den ersten Zerfall gemessene Korrelationsfunktion ist monoexponentiell mit  $\beta \approx 1,01$  bei einer Korrelationszeit von  $\tau_c = 340 \mu\text{s}$ . Für die Endzustandskorrelation ergibt sich  $Z \approx 0,601 \pm 0,005$ , in Übereinstimmung mit Messungen an der volldeutierten  $^2\text{H}$ -Probe und im Einklang mit einem Zweiplatzsprung, für den  $Z(t_p \rightarrow \infty) = 0,5$  zu erwarten ist.

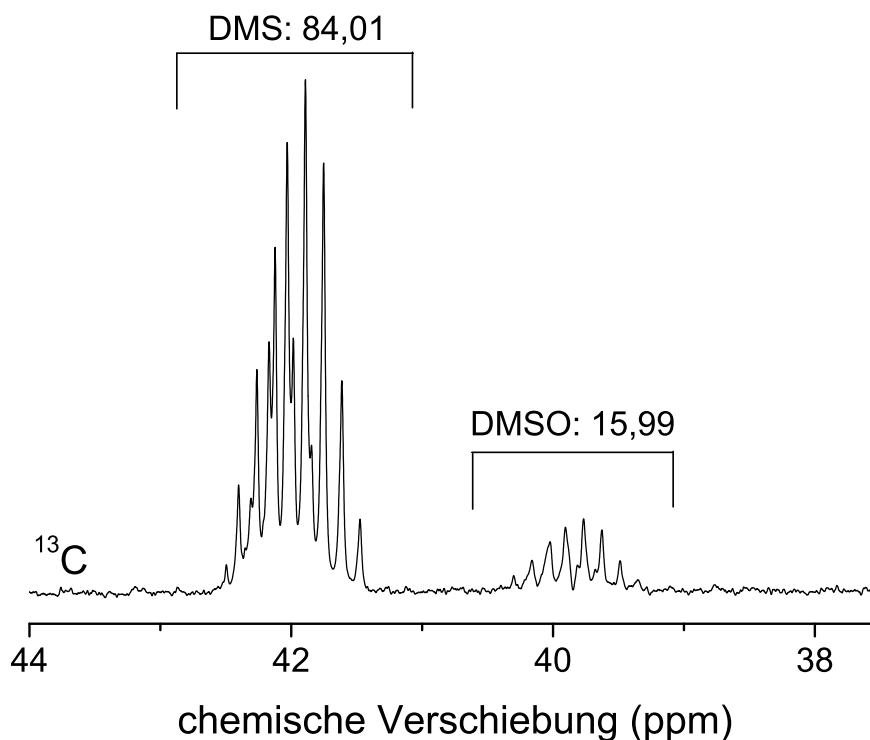
**Bestimmung des Verunreinigungsgrades mit Dimethylsulfoxid** Um den Verunreinigungsgrad der DMS-Probe mit Dimethylsulfoxid quantitativ besser zu bestimmen, wurde eine hochaufgelöste  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie-Messung von W. Hiller (NMR-Labor der Fakultät für Chemie und chemische Biologie der TU Dortmund) durchgeführt. Hierzu wurden 20,2 mg der  $^{17}\text{O}$ -Probe in einer Mischung aus 500 ml  $\text{CHCl}_3$  und 170 ml  $\text{CDCl}_3$  (D-Anreicherungsgrad: 99,8 %) gelöst. Abbildung 4.4.3 zeigt den Ausschnitt des protonenentkoppelten NMR-Spektrums, welcher die Linien von DMS bei 42,8 ppm [Sol83] und von DMSO bei 39,52 ppm [Got97] enthält. Die Aufspaltung der Linien ist durch die  $J$ -Kopplung von Kohlenstoff mit den daran gebundenen Deuteronen bedingt. Da  $^{13}\text{C}$  in natürlicher Häufigkeit (ca. 1,109 %) vorliegt, kann das molare Verhältnis von DMS zu DMSO direkt aus dem Intensitätsverhältnis 84,01 : 15,99 der beiden Signale abgelesen werden.

Zusätzliche an der gleichen Probe durchgeführte  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR-Messungen resultieren in ähnlichen Verhältnissen von 85,61 : 14,39 und 85,16 : 14,84. Diese Kerne liegen jedoch nicht in ihren natürlichen Häufigkeiten vor, weshalb der  $^{13}\text{C}$ -Messung eine höhere Präzision zugeschrieben wird.

#### 4.4.3. $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum und Spin-Relaxation

Ein bei 322 K mit einer Spinecho-Exorcycle-Pulsfolge und 3200 Akkumulationen aufgenommenes  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinienspektrum ( $\sigma_{\text{apo}} = 2\pi \cdot 100 \text{ Hz}$ ) ist in Abb. 4.4.4 dargestellt. Bei einer Wartezeit von  $t_w = 5 \text{ s}$  wird ein vollrelaxiertes Spektrum erhalten, welches aus einem ca. 31 kHz breiten Pulverspektrum und zwei schmalen Linien bei 700 Hz und bei 8,1 kHz besteht. Aufgrund der Tatsache, dass die Positionen dieser beiden Linien gerade den isotropen chemischen Verschiebungen von DMSO und DMS bei 12 bzw. 163 ppm ( $2\pi \cdot 0,6$  bzw.  $2\pi \cdot 8,0 \text{ kHz}$ ) relativ zu  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  entsprechen [Dye82], können diese beiden Linien den isotropen, flüssigen Phasen von DMSO und DMS zugeordnet werden. Diese beiden Komponenten relaxieren deutlich schneller als die kristalline Phase von DMS, sodass bei einer Wartezeit von  $t_w = 10 \text{ ms}$  ein Spektrum





**Abb. 4.4.3.** Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$  chemischen Verschiebungsspektrums der deuterierten DMS- $^{17}\text{O}$ -Probe in  $\text{CHCl}_3:\text{CDCl}_3$ -Lösung bei einer Larmorfrequenz von  $\omega_L = 151,0\text{ MHz}$  (Referenzprobe TMS). Die Frequenzstabilität wurde durch Lock auf die  $^2\text{H}$ -Resonanz von  $\text{CDCl}_3$  gewährleistet. Die angegebenen Signalintensitäten entsprechen den prozentualen Anteilen von DMS zu DMSO in dieser Probe.

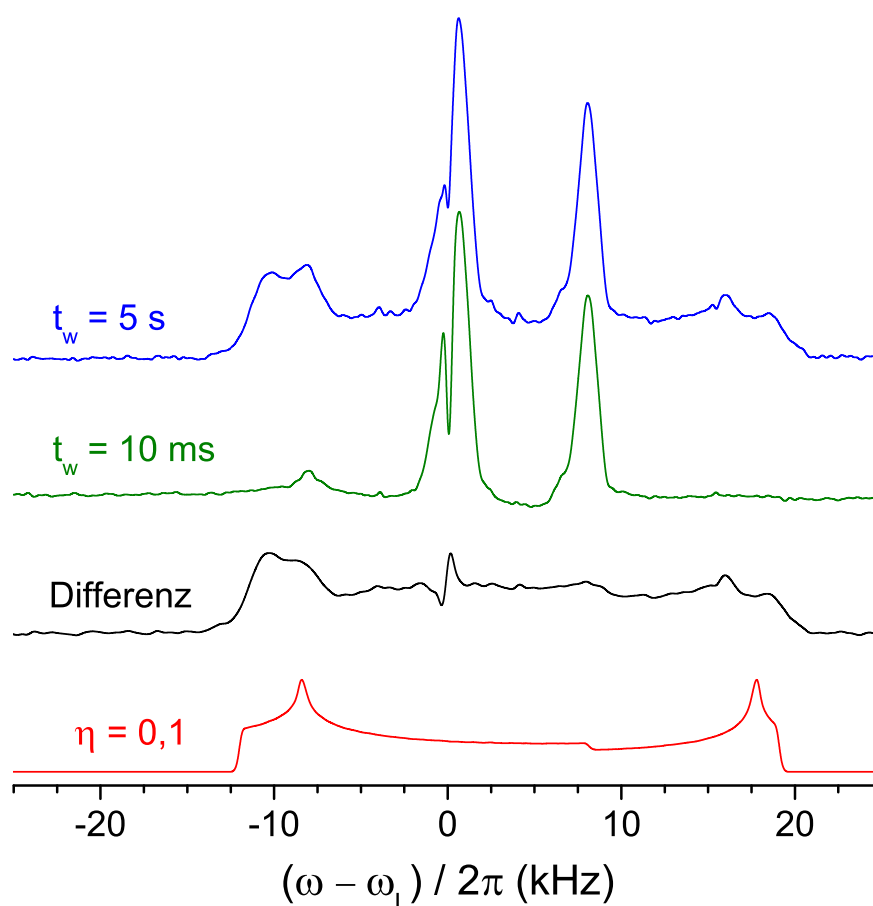
aufgenommen werden kann, welches fast ausschließlich diese beiden isotropen Signale von DMS und DMSO enthält, siehe das zweite Spektrum in Abb. 4.4.4. Durch Bildung der Differenz der Spektren bei den genannten unterschiedlichen Wartezeiten kann das  $^{17}\text{O}$ -DMS-Pulverspektrum einigermaßen gut extrahiert werden, siehe das dritte Spektrum in Abb. 4.4.4. Dieses Spektrum zeichnet sich durch zwei Maxima am linken und am rechten Rand aus, die spektrale Auflösung ist aber insgesamt noch verbesserungsfähig.

Die spektrale Form des Pulverspektrums ergibt sich prinzipiell durch die anisotrope Verschiebung der Zentrallinie durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung sowie durch die anisotrope chemische Verschiebung (CSA). Eine grobe Übereinstimmung des experimentellen Spektrums liegt mit einem für  $\eta = 0,1$  und  $C_Q = 6,7\text{ MHz}$  berechneten Quadrupolspektrum vor. Dieser Wert der Quadrupolkopplungskonstanten ist deutlich kleiner als die von Loewenstein gemessenen Werte, liegt aber nahe bei denen des ähnlichen Moleküls Diphenylsulfon, wo aus Kernquadrupolresonanz-Messungen (NQR)  $C_Q = 6,7\text{ MHz}$  und  $\eta = 0,2$  bekannt ist [Che80]. Unberücksichtigt ist bisher der CSA-Beitrag geblieben. Die einigermaßen gute Übereinstimmung der spektralen Form aus Messung und Berechnung lässt aber vermuten, dass dieser relativ klein ist. Zukünftige Messungen bei schneller Probenrotation um den magischen Winkel könnten zuverlässigen Aufschluss über die Beiträge von Quadrupolwechselwirkung und chemischer Verschiebung liefern. Eine Skalierung auf eine  $^{17}\text{O}$ -Larmorfrequenz von  $\omega_L = 2\pi \cdot 81\text{ MHz}$  zeigt, dass das statische Zentrallinienspektrum bei  $B_0 = 14,1\text{ T}$  etwa 21 kHz breit sein dürfte, falls keine CSA-Beiträge zu berücksichtigen sind.

Da stets nur ein Sauerstoffatom pro Molekül isotopenmarkiert ist und die Wasserstoff-Atome der Methyl-Gruppen einer schnellen Rotation unterliegen,<sup>29</sup> ergibt sich aus Gl. (3.36) in Mittelung über die Kristallstruktur von DMS eine Abschätzung der dipolaren Verbreiterung von weniger als  $\sigma_D \approx 2\pi \cdot 0,7\text{ kHz}$ . Selbst für eine vollprotonierte Probe sollte die Dipolverbreiterung kleiner als  $2\pi \cdot 2,7\text{ kHz}$  bleiben.

<sup>29</sup>Die schnelle Rotation bedingt eine Reduktion der dipolaren Wechselwirkungen mit den Methyl-Wasserstoffatomen um einen Faktor von ca. 0,3 [Wu10].



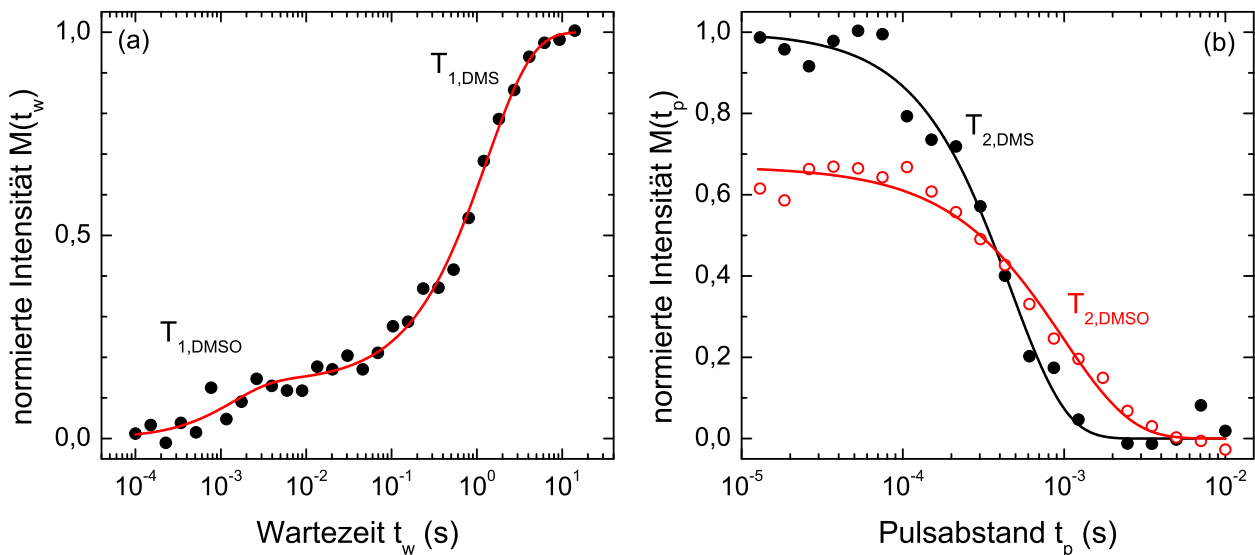


**Abb. 4.4.4.**  $^{17}\text{O}$ -NMR-Zentrallinienspektren von DMS bei 322 K. Die Spektren bei verschiedenen Wartezeiten  $t_w$  nach einer Sättigungspulsfolge zeigen, dass die Relaxationszeit der beiden schmalen Linien sehr viel kürzer ist als die des ca. 31 kHz breiten Pulverspektrums. Diese beiden einer Verunreinigung mit DMSO zuzuordnenden Resonanzlinien können deshalb durch Differenzbildung unterdrückt werden. Das unterste Spektrum zeigt ein für  $\eta = 0,1$  und  $C_Q = 6,7$  MHz berechnetes Zentrallinienspektrum bei ausschließlich Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung und einer isotropen Verschiebung zu 163 ppm ( $2\pi \cdot 8,0$  kHz).

Eine  $^{17}\text{O}$ -Magnetisierungsrelaxationskurve von DMS bei 322 K ist in Abb. 4.4.5(a) dargestellt.<sup>30</sup> Wie die vorherigen  $^2\text{H}$ -Messungen auch, zeigt diese Kurve ein biexponentielles Verhalten. Eine Anpassung mit Gl. (4.21) liefert die Relaxationsparameter  $T_{1,\text{DMS}} = 1,30$  s,  $\beta_{T_{1,\text{DMS}}} = 0,81$  für DMS und mit  $T_{1,\text{DMSO}} = 1,4$  ms eine um ca. drei Dekaden schnellere Relaxation von DMSO. Der Streckungsparameter  $\beta_{T_{1,\text{DMSO}}}$  wurde auf 1 gesetzt.  $T_{1,\text{DMSO}}$  liegt in der gleichen Größenordnung wie der von Kowalewski et al. gemessene Wert von 3,2 ms von reinem DMSO [Kow86] und dem von Loewenstein für eine DMS- $\text{CHCl}_3$ -Lösung gemessenen Wert von 5 ms [Loe88]. Diese Übereinstimmung bestätigt die Zuordnung der DMSO-Komponente.

Die gute Trennung von  $T_{1,\text{DMS}}$  und  $T_{1,\text{DMSO}}$  ermöglicht es, bei ca.  $t_w = 10$  ms das DMSO-Signal getrennt zu messen, um es schließlich von der Gesamtmagnetisierung abzuziehen. Auf diese Weise wurde bei allen folgenden Messungen (mit Ausnahme des 2D-Experimentes) vorgegangen, um ein verunreinigungskorrigiertes Signal zu erhalten, so z.B. auch bei den in Abb. 4.4.5(b) dargestellten Spin-Echo-Messungen bei variablem Pulsabstand  $t_p$ . An die beiden Datensätze wurde jeweils eine Kohlruschfunktion, Gl. (3.96), angepasst, welche für DMS eine Spin-Spin-Relaxationszeit von  $T_{2,\text{DMS}} \approx 930$   $\mu\text{s}$  und einen Streckungsparameter von  $\beta_{T_{2,\text{DMS}}} \approx 1,3$  liefert. Die Parameter für DMSO sind  $T_{2,\text{DMSO}} \approx 2$  ms und  $\beta_{T_{2,\text{DMSO}}} \approx 1$ . Die relativ lange Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_{2,\text{DMS}}$  stellt eine gute Ausgangsbasis für eine breite Variation der

<sup>30</sup>Aufgrund der selektiven Anregung des Zentrallinienspektrums sind die Pulswinkel für die anisotropen und isotropen Komponenten des Spektrums nicht gleich. Des Weiteren erreicht die verwendete Sättigungspulsfolge keine vollständige isotrope Verteilung der makroskopischen Magnetisierung für die schmalen Linien, sodass die hier erhaltenen Amplitudenverhältnisse nicht repräsentativ für die  $^{17}\text{O}$ -Spinverhältnisse in der Probe sind.



**Abb. 4.4.5.** (a)  $^{17}\text{O}$ -Magnetisierungsaufbau von DMS nach einer Sättigungspulsfolge. Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten von DMSO und DMS sind um einen Faktor von ca.  $10^3$  getrennt. (b) Zerfall des  $^{17}\text{O}$ -Spin-Echos bei steigendem Pulsabstand. Der Magnetisierungsanteil von DMSO wurde bei einer Wartezeit von  $t_w = 10\text{ ms}$  gemessen. Der Anteil von DMS konnten aufgrund der unterschiedlichen  $T_1$ -Zeiten durch Differenzbildung mit dem Zeitsignal bei  $t_w = 5\text{ s}$  getrennt bestimmt werden. Die Skalierung entspricht den relativen Intensitätsverhältnissen der Signalamplituden beider Messungen.

Evolutionszeiten für stimulierte Echos und damit auch für ein zweidimensionales Austauschexperiment dar. Zuvor werden im folgenden Abschnitt aber noch stimulierte  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Echos vorgestellt.

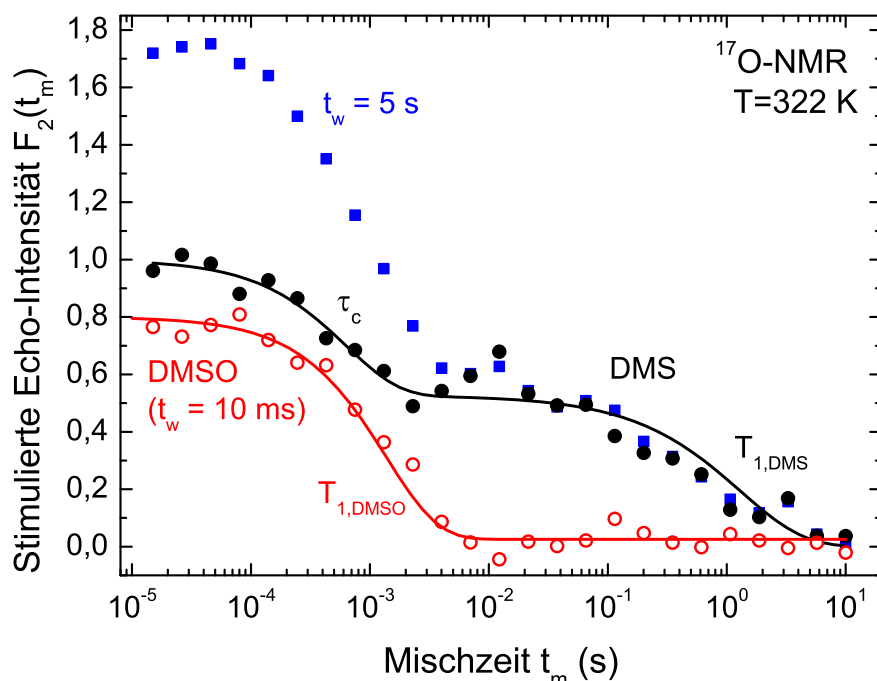
#### 4.4.4. Stimulierte $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Echos an DMS

Zerfälle von stimulierten  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinienechos mit einer Evolutionszeit von  $t_p = 20\ \mu\text{s}$  wurden in einem Temperaturbereich von 315 bis 339 K gemessen. In Abb. 4.4.6 ist der Verlauf von  $F_2^{\cos}$  als Funktion der Mischzeit von  $t_m = 15\ \mu\text{s}$  bis 10 s bei einer Temperatur von 322 K dargestellt. Diese Daten wurden nach Sättigung der Magnetisierung bei einer Wartezeit von  $t_w = 5\text{ s}$  aufgenommen. Zu jedem Datenpunkt wurde direkt auch ein teilrelaxiertes Signal mit  $t_w = 10\text{ ms}$  gemessen, dessen Amplitude in Abb. 4.4.6 durch die roten offenen Punkte dargestellt ist. Die rote Linie zeigt eine amplitudenangepasste Relaxationskurve mit der unabhängig gemessenen  $T_1$ -Zeit aus Abb. 4.4.5(a). Die gute Übereinstimmung dieser Kurve mit den Daten weist darauf hin, dass dieser Teil der Magnetisierung nicht quadrupol-moduliert wird, wie es für eine isotrope Komponente auch zu erwarten ist. Diese Signale wurden bei den jeweiligen Mischzeiten von den Signalen mit voll relaxierter Magnetisierung abgezogen. Das Resultat ist in Abb. 4.4.6 durch die schwarzen gefüllten Kreise repräsentiert, welche eindeutig einen zweistufigen Zerfall beschreiben.

Ein Anpassung von Gl. (4.22) mit  $M_{\text{DMSO}} = 0$  und nicht variiertem  $T_{1,\text{DMS}} = 1,3\text{ s}$  liefert eine Korrelationszeit von  $\tau_{c,^{17}\text{O}} \approx 630\ \mu\text{s}$  und einen Streckungsparameter von  $\beta_{^{17}\text{O}} \approx 1$ .  $\tau_{c,^{17}\text{O}}$  weist eine einigermaßen gute Übereinstimmung mit den Korrelationszeiten der  $^2\text{H}$ -Messungen an derselben Probe,  $\tau_c \approx 340\ \mu\text{s}$ , und an der volldeutierten  $^2\text{H}$ -Probe,  $\tau_{c,^2\text{H}} \approx 450\ \mu\text{s}$  auf. Gemäß dieser Übereinstimmungen charakterisiert die Zeitskala  $\tau_{c,^{17}\text{O}}$  die zweizählige Reorientierungsdynamik von Dimethylsulfon.

Die gemessene Endzustandskorrelation beträgt  $Z = 0,51 \pm 0,06$  und liegt somit sehr nahe an dem für  $t_p \rightarrow \infty$  erwartetem Wert von 0,5. Messungen bei verschiedenen Temperaturen bestätigen eine temperatur-unabhängige Endzustandskorrelation, siehe Abb. 4.4.7, so wie es für eine einzelne Korrelationszeit ohne teilweise Phasenausmittlung zu erwarten ist.

Abbildung 4.4.8(a) enthält eine Arrhenius-Darstellung der gesammelten Zeitkonstanten für DMS. Die  $^{17}\text{O}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten liegen im Bereich von Sekunden und werden für steigende Temperaturen

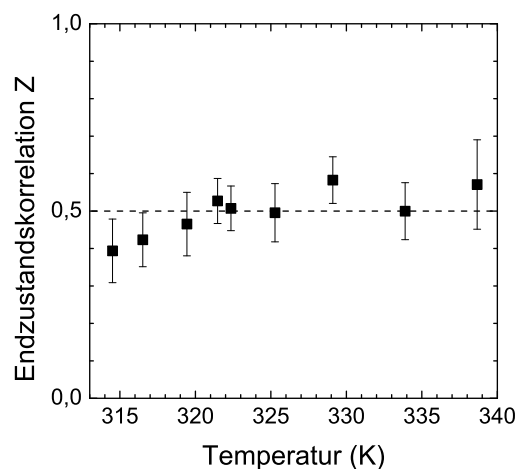


**Abb. 4.4.6.** Stimulierte  $^{17}\text{O}$ -Echo-Zerfallskurve der  $^{17}\text{O}$ -Probe für eine Evolutionszeit von  $t_p = 20 \mu\text{s}$  bei 322 K (blaue Quadrate). Die schwarzen Kreise wurden durch Differenzbildung dieses Experimentes bei voll ausrelaxierter Magnetisierung ( $t_w = 5 \text{ s}$ ) und bei einer Wartezeit von nur 10 ms erhalten, um den mit  $T_{1,\text{DMSO}}$ -relaxierenden Magnetisierungs-Anteil zu eliminieren, siehe die roten offene Punkte. Eine Anpassung an den resultierenden zweistufigen Zerfall liefert eine Korrelationszeit von  $\tau_{c,^{17}\text{O}} \approx 630 \mu\text{s}$  und eine Endzustandskorrelation von  $Z \approx 0,51$ , siehe die durchgezogene schwarze Linie.

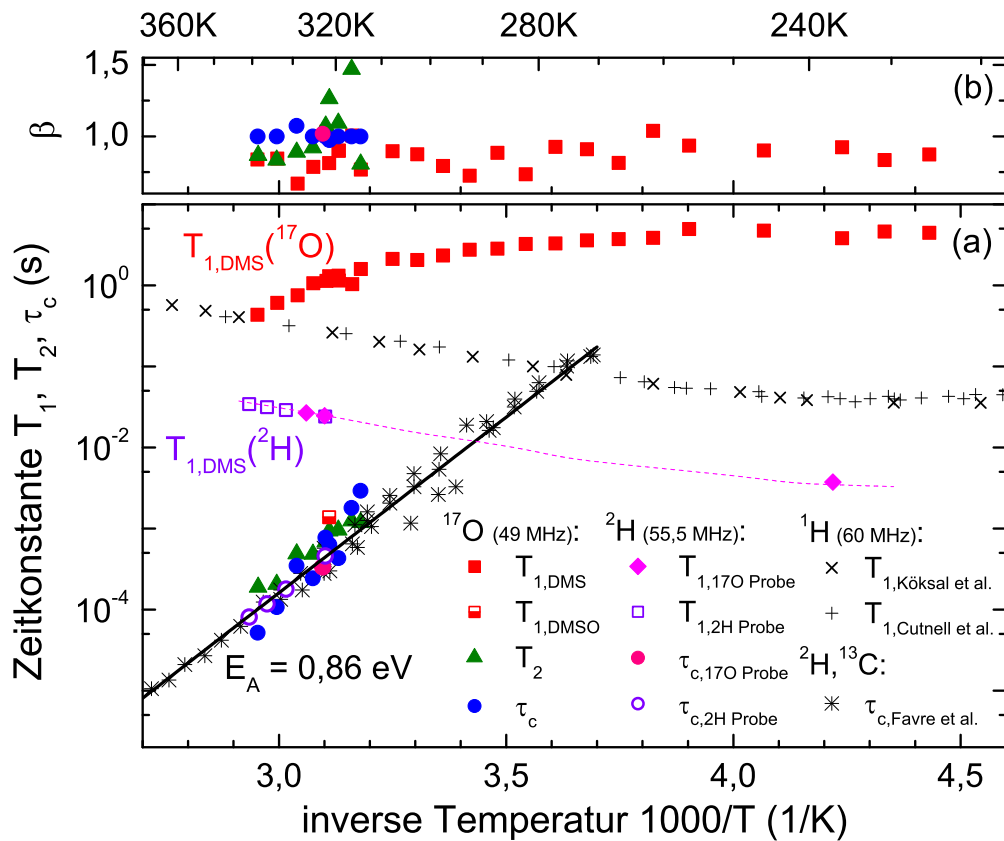
ab ca. 310 K mit steigender Temperatur kürzer. Dies deutet auf eine bewegungsinduzierte Quadrupolrelaxation der  $^{17}\text{O}$ -Magnetisierung oberhalb dieser Temperatur hin. Für tiefere Temperaturen gemessen bis ca. 200 K wird  $T_{1,^{17}\text{O}}$  nicht länger als ungefähr 5 s. Die Relaxationskurven sind bei allen Temperaturen nahezu monoexponentiell bzw. schwanken um einen Mittelwert von ca. 0,9, siehe Abb. 4.4.8(b). Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten der  $^2\text{H}$ -Messungen liegen zu Raumtemperatur interpoliert (gestrichelte Linie) im Bereich von ca. 10 ms und werden zu tieferen Temperaturen hin kürzer. Die  $^2\text{H}$ -Relaxation wird durch die schnelle Rotation der Methyl-Gruppen getrieben, was sich auch in den von Cutnell et al. [Cut74] und von Köksal et al. [Kök84] berichteten parallel verlaufenden  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten zeigt. Das  $T_1$ -Minimum dieser Daten liegt bei ca. 234 K.

Die  $^{17}\text{O}$ -Spin-Spin-Relaxationszeiten  $T_2$  nehmen in einem Temperaturbereich von 314 bis 339 K von ca. 1,2 ms bis auf etwa  $190 \mu\text{s}$  ab. Die erhaltenen Streckungsparameter streuen dabei relativ stark zwischen 0,8 und 1,3. Wie der Verlauf der Relaxationszeiten zustande kommt ist derzeit ungeklärt. Für eine Etablierung von DMS als Referenzprobe für  $^{17}\text{O}$ -Festkörper-NMR ist jedoch klar, dass hier noch präzisere  $T_2$ -Messungen über einen größeren Temperaturbereich sinnvoll und notwendig sind.

Die mit stimulierter Echo-Spektroskopie gemessenen Korrelationszeiten  $\tau_{c,^{17}\text{O}}$  liegen in einem Temperaturbereich von 315 bis 339 K zwischen 3 ms und  $50 \mu\text{s}$ . Die Streckungsparameter liegen durchweg bei  $\beta \approx 1$ . In Anbetracht einer leichten Streuung der Korrelationszeiten ergibt sich für den Temperaturverlauf eine sehr gute Übereinstimmung mit den durch  $^2\text{H}$ -NMR erhaltenen Zeitkonstanten sowohl an



**Abb. 4.4.7.** Temperaturunabhängige Endzustandskorrelationen  $Z \approx 0,5$  der  $^{17}\text{O}$ - $F_2^{\cos}(t_m)$ -Zerfallskurven von DMS.



**Abb. 4.4.8.** (a) Arrhenius-Darstellung der gemessenen  $^{17}\text{O}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,^{17}\text{O}}$  und  $^{17}\text{O}$ -Spin-Spin-Relaxationszeiten  $T_2$  dargestellt durch rote Quadrate bzw. grüne Dreiecke. Die  $^{17}\text{O}$ -Relaxationszeit des Verunreinigungsanteils in dieser Probe ist durch ein halbgefülltes Quadrat markiert. Korrelationszeiten  $\tau_c$  aus  $^{17}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  stimulierter Echospektroskopie an der  $^{17}\text{O}$ -Probe, gefüllte Kreise, folgen wie die  $^2\text{H}$ -Vergleichsmessungen an der  $^2\text{H}$ -Probe,  $\tau_{c,^2\text{H}}$ , offene Kreise, und wie die Literaturdaten von Favre et al. [Fav98] einem Arrhenius-Gesetz, siehe die durchgezogene Linie. Die kurzen  $^2\text{H}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten verlaufen parallel zu  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten und begrenzen das durch  $^2\text{H}$ -stimulierte-Echos zugängliche dynamische Fenster erheblich, siehe die gestrichelte Linie, welche durch Skalierung der  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten erhalten wurde.

der  $^{17}\text{O}$ -Probe als auch an der  $^2\text{H}$ -Probe. Eine ebenfalls sehr gute Übereinstimmung besteht zu den gesammelten Korrelationszeiten von Favre et al. [Fav98]. Der gesamte Verlauf der Reorientierungszeitskalen von DMS wird im Intervall zwischen 270 und 370 K sehr gut durch ein Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 0,86 \text{ eV}$  und  $\tau_0 = 1,6 \cdot 10^{-17} \text{ s}$  beschrieben, welches in Abb. 4.4.8(a) als durchgezogene Linie eingetragen ist.

Die Zeitskalen von  $T_{1,^{17}\text{O}}$  und  $\tau_{c,^{17}\text{O}}$  sind so gut getrennt, dass Korrelationszeiten bis zu ca.  $\tau_c \sim 0,5 \text{ s}$  bei etwa 265 K messbar sein sollten. Das experimentell zugängliche Fenster durch die  $^{17}\text{O}$ -stimulierte-Echo-Spektroskopie dürfte daher deutlich größer als der durch  $^2\text{H}$ -stimulierte-Echos zugängliche Bereich sein. Die  $\tau_{c,^2\text{H}}$ -Korrelationszeiten überschreiten  $T_{1,^2\text{H}}$  nämlich bereits bei ca. 300 K. Auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit von  $^{13}\text{C}$  ist mit  $T_{1,^{13}\text{C}} \approx 120 \text{ ms}$  ( $\omega_{L,^{13}\text{C}} = 2\pi \cdot 100,6 \text{ MHz}$ ) bei Raumtemperatur ohne Protonenkopplung relativ kurz [Lue16].

#### 4.4.5. Zweidimensionales $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Austauschspektrum

Bei 322 K wurde für eine Mischzeit von  $t_m = 6 \text{ ms}$  ein zweidimensionales Zentrallinien-Austauschspektrum von DMS aufgenommen. Hierzu wurde die Fünfpulsfolge  $X_{90^\circ,-} - t_{p1} - X/Y_{180^\circ,+} - t_{p1} - t_1 - X_{90^\circ,-} - t_m - X_{90^\circ,-} - t_{p2} - X/Y_{180^\circ,+} - t_{p2} - t_2$  bzw. das entsprechende sin-sin-Experiment verwendet. Die im Vergleich zu einer Folge mit drei Pulsen eingefügten  $180^\circ$ -Pulse dienen zur zwischenzeitlichen Refokussierung der

Magnetisierung innerhalb der Evolutionszeiten, sodass sowohl für  $t_1 = 0$  als auch für  $t_2 = 0$  das Zeitsignal detektiert werden kann. Auf diese Weise kann die Notwendigkeit von fehlerbehafteten Extrapolationsverfahren elegant vermieden werden. Für eine ausführliche Beschreibung und den vollständigen Phasenzyklus sei an dieser Stelle auf [AA16] verwiesen. Für die vorliegende Arbeit wurden  $201 \cdot 8192$  hyperkomplexe Datenpunkte in Schrittweiten von 10 und  $1 \mu\text{s}$  aufgenommen. Die eingeschobenen Evolutionszeiten wurden auf  $t_{p1} = 10 \mu\text{s}$  und  $t_{p2} = 15 \mu\text{s}$  gesetzt, sodass die Datenaufnahme  $7 \mu\text{s}$  nach dem fünften Puls unter Umgehung der Totzeit beginnen konnte. Um die Messzeit gering zu halten, wurden für  $t_1 \leq 430 \mu\text{s}$  1024 Akkumulationen addiert und für größere  $t_1$  nur 512. Bei einer Repetitionszeit von  $t_{\text{rep}} = 5 \text{ s}$  betrug die Messzeit insgesamt 572 Stunden bzw. knapp 24 Tage. Aufgrund dessen, dass kein Flüssiggas zur Kühlung eingesetzt werden musste, konnte eine hohe Temperaturstabilität über diesen Zeitraum gewährleistet werden.

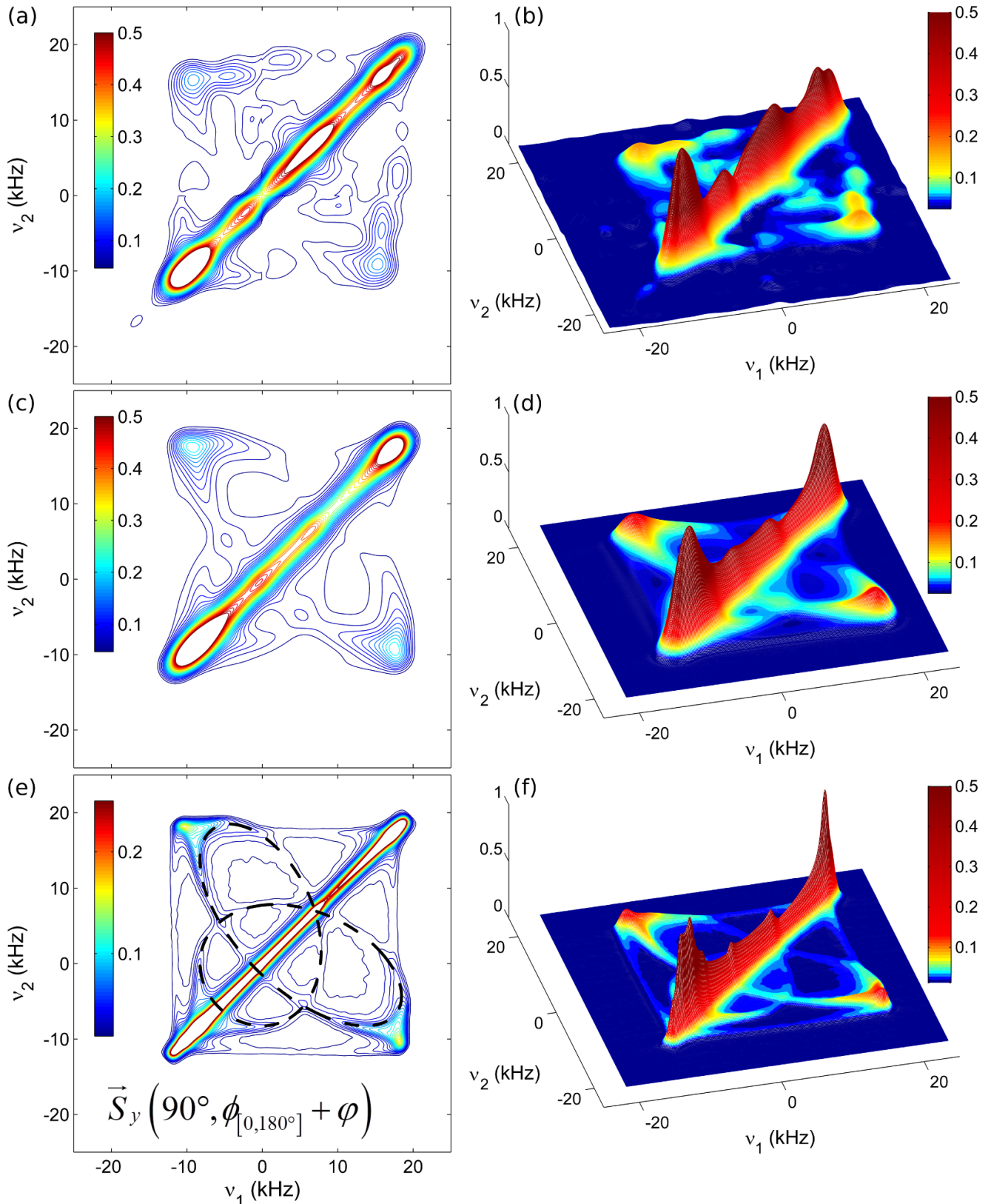
Das zweidimensionale Zeitsignal, dargestellt in Anhang A.8, wurde in der  $t_1$ -Dimension auf 1024 Datenpunkte aufgefüllt und in beiden Dimensionen mit einer Gauß-Funktion der Breite  $\sigma_{\text{apo}} = 2\pi \cdot 1 \text{ kHz}$  multipliziert, um das Rauschen zu verringern. Die sin-sin- und cos-cos-Spektren wurde gemäß Gl. (3.149) mit gleichen Gewichten addiert und anschließend bezüglich der Diagonalen symmetrisiert. Das auf eine Maximalamplitude von 1 normierte Spektrum  $S(\omega_1/2\pi, \omega_2/2\pi)$  ist in den Abbn. 4.4.9(a) und (b) dargestellt. Dominiert wird das Spektrum durch die Diagonale von ca.  $-12$  bis  $20 \text{ kHz}$ , welche die nicht ausgetauschte Magnetisierung darstellt. Die Struktur entlang dieser Diagonalen sieht erwartungsgemäß dem eindimensionalen Spektrum in Abb. 4.4.4 sehr ähnlich und weist zwei Maxima an den Rändern des Spektrums auf. Das zentral bei ungefähr  $6 \text{ kHz}$  gelegene weitere Maximum könnte eine Restintensität der im 1D-Spektrum bei ca.  $8 \text{ kHz}$  auftretenden schmalen Linie sein. Generell sollte der Signalanteil durch die Verunreinigung der Probe bei der Mischzeit von  $t_m = 6 \text{ ms}$  wegen der schnellen Relaxation dieses Anteils aber sehr klein sein, siehe Abb. 4.4.6.

Deutlich sichtbare Austauschintensitäten treten bei  $(\nu_1, \nu_2) \approx (15, -9) \text{ kHz}$  und der äquivalenten Position  $(\nu_1, \nu_2) \approx (-9, 15) \text{ kHz}$  auf. Von diesen ausgehend wird das gesamte Spektrum durch einen fast quadratischen Rahmen an Austauschintensität umgeben, welcher in den Randpeaks des Diagonalspektrums mündet.

Die Abbn. 4.4.9(c) und (d) zeigen ein mit dem von J. Beerwerth implementierten Programm zur trajektorienbasierten Simulation von zweidimensionalen Zentrallinien-Austauschspektren [Bee14] berechnetes Spektrum. Das simulierte Zeitsignal aus  $512 \cdot 512$  Punkten im Abstand von umgerechnet  $\sim 17,4 \mu\text{s}$  wurde mit einer Gauß-Funktion der gleichen Breite wie in (a) und (b) multipliziert. Als Parameter wurden die bereits zuvor erhaltenen Werte  $C_Q = 6,7 \text{ MHz}$  und  $\eta = 0,1$  verwendet sowie eine  $118^\circ$ -Rotation des EFG-Tensors um seine  $y$ -Achse für die Reorientierungsbewegung angenommen. Die dynamischen Zeitskalen  $\tau_c$  und  $t_m$  wurden für die Simulation entsprechend der Ergebnisse des vorherigen Kapitels gewählt. Am auffälligsten im Vergleich zum experimentellen Spektrum sind die Übereinstimmungen der Diagonale von  $-12,4$  bis  $19,8 \text{ kHz}$  und die Austauschpeaks bei  $(\nu_1, \nu_2) \approx (17, -9) \text{ kHz}$ . Selbst in dieser Simulation nur schwach zu erkennen ist ein elliptisches Muster, so wie es in [AA15b] mittels Histogramm-Methode, d.h. ohne simulierte Dynamik, generiert wurde. Aus diesem ließe sich eine detailliertere Aussage über den tatsächlich vorliegenden Sprungwinkel treffen, die durchgeführte Simulation ist mit  $\varphi = 118^\circ$  zumindest aber nicht inkompatibel zum Experiment.

Um zu überprüfen, wie gut ein elliptisches Sprungmuster überhaupt im Experiment gemessen werden könnte, wurde aus dem simulierten Zeitsignal noch einmal bei einer Gaußschen Dämpfungsfunktion von nur  $\sigma_{\text{apo}} = 2\pi \cdot 10 \text{ Hz}$  das Austauschspektrum generiert, welches in Abb. 4.4.9(e) und (f) dargestellt ist. Selbst hier müssen, um das elliptische Muster (hervorgehoben durch die gestrichelte Linie) sichtbar zu machen, die Skalierungsstufen für die Höhenlinien noch deutlich feinstufiger gewählt werden als für die darüber gezeigten Spektren. Dies führt zu dem Schluss, dass für eine präzisere experimentelle Bestimmung des O–S–O-Winkels die Auflösung des  $^{17}\text{O}$ -Spektrums noch deutlich erhöht werden muss.





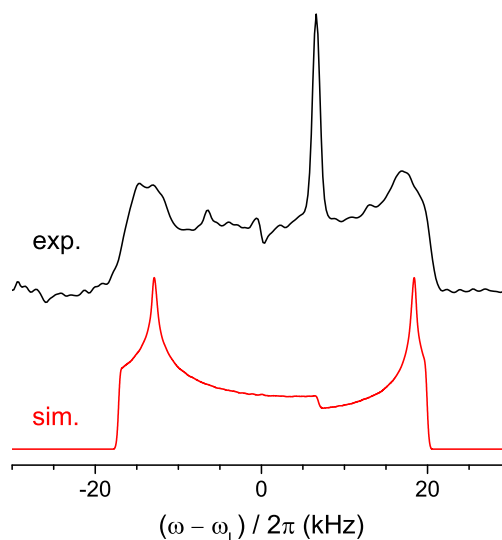
**Abb. 4.4.9.** (a) und (b) zweidimensionales  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Austauschspektrum bei 322 K und einer Mischzeit von  $t_m = 6$  ms. Die Teilbilder (c) und (d) zeigen ein trajektorienbasiertes simuliertes Austauschspektrum für  $C_Q = 6,7$  MHz,  $\eta = 0,1$  und einen  $118^\circ$ -Sprung um die  $y$ -Achse des EFG-Tensors. Es wurde die gleiche spektrale Filterbreite von  $\sigma_{\text{apo}} = 2\pi \cdot 1$  kHz wie in (a) und (b) angewendet. In (e) und (f) ist bei einer erhöhten Auflösung von  $\sigma_{\text{apo}} = 2\pi \cdot 10$  Hz die elliptische Schlaufe im Austauschmuster durch die gestrichelte Linie hervorgehoben. Die Parameterdarstellung für diese ist in der Notation von [AA15b] angegeben.



#### 4.4.6. Zusammenfassung und Ausblick

**Nicht-deutertes  $^{17}\text{O}$ -markiertes DMS** Für weitere Messungen wurde, wie bereits in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, noch eine zweite, nicht deutериerte Probe von  $^{17}\text{O}$ -markiertem DMS verwendet. Abbildung 4.4.10 zeigt ein an dieser Probe bei einer Larmorfrequenz von  $\omega_L = 2\pi \cdot 41,0\text{ MHz}$  mit 4000 Akkumulationen gemessenes Spin-Echo-Zentrallinienspektrum. Das Zeitsignal wurde vor der Fourier-Transformation mit einer Gauß-Funktion der Breite  $\sigma_{\text{apo}} = 2\pi \cdot 300\text{ Hz}$  multipliziert.

Das erhaltene Spektrum weist eine schmale Verunreinigungs-komponente bei ca.  $6,6\text{ kHz} \approx 161\text{ ppm}$  auf, nicht aber bei  $0\text{ kHz}$ , sodass in dieser Probe nachweislich kein DMSO-Anteil vorliegen sollte. Das darunter gezeigte simulierte Spektrum mit den gleichen wie bisher genutzten Parametern  $C_Q = 6,7\text{ MHz}$  und  $\eta = 0,1$  ergibt eine akzeptable Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverspektrum im Rahmen der erzielten experimentellen Messgenauigkeit. Dies bestätigt noch einmal, dass die anisotrope chemische Verschiebung relativ klein sein muss. Obwohl diese Probe nicht deutiert ist, kann aus dem Spektrum keine signifikante Dipolverbreiterung abgelesen werden. Mit diesen Eigenschaften stellt diese Probe insgesamt einen aussichtsreichen Kandidaten für zukünftige, besser aufgelöste NMR-Messungen dar. Inwieweit durch  $^1\text{H}$ -Kreuzpolarisations-Experimente die Signalqualität verbessert werden kann, bleibt noch zu prüfen.



**Abb. 4.4.10.**  $^{17}\text{O}$ -NMR-Zentrallinienspektrum der nicht-deutierten DMS-Probe. Für das berechnete Spektrum wurden die Quadrupolparameter  $C_Q = 6,7\text{ MHz}$  und  $\eta = 0,1$  angenommen.

**Fazit** Zusammengefasst konnte im vorliegenden Kapitel gezeigt werden, dass die zweizählige Reorientierungsbewegung von Dimethylsulfon sehr gut mit der  $^{17}\text{O}$ -NMR untersucht werden kann. Die in der vorliegenden deutierten  $^{17}\text{O}$ -Probe vorhandene Verunreinigung mit Dimethylsulfoxid konnte sowohl in  $^2\text{H}$ - als auch in  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren detektiert werden. Der Verunreinigungsgrad wurde schließlich mit der  $^{13}\text{C}$ -NMR von DMS in Chloroform-Lösung auf ca. 16 % bestimmt.

Da die DMSO-Komponente sowohl für  $^2\text{H}$  als auch für  $^{17}\text{O}$  in der Relaxationszeit um mehr als eineinhalb Größenordnungen getrennt von DMS ist, kann diese weitestgehend aus dem Spektrum bereinigt werden. Aus dem gemessenen Pulverspektrum wurden die ungefähren  $^{17}\text{O}$ -Quadrupolparameter  $C_Q = 6,7\text{ MHz}$  und  $\eta = 0,1$  bestimmt. Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1,^{17}\text{O}}$  wurden über einen weiten Temperaturbereich gemessen und es wurde festgestellt, dass diese auch bei tiefen Temperaturen nicht länger als ca. 5 s werden. Die Ergebnisse aus  $^2\text{H}$ -stimulierten-Echos und insbesondere auch aus den  $^{17}\text{O}$ -stimulierten-Zentrallinienechos zwischen 315 und 335 K zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten Korrelationszeiten aus [Fav98]. Durch die gute Trennung zwischen  $T_{1,^{17}\text{O}}$  und  $\tau_c$  ist sogar davon auszugehen, dass mit weiteren  $^{17}\text{O}$ -stimulierten-Echos die ultralangsame Reorientierungsbewegung in DMS bis hinunter zu ca. 265 K detektiert werden kann. Die Zerfälle der  $^{17}\text{O}$ -stimulierten-Echos auf eine Endzustandskorrelation von  $Z \approx 0,5$  bestätigen die zweizählige Rotation des DMS-Moleküls.

Das bei 322 K aufgenommene zweidimensionale  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinienaustauschspektrum für DMS demonstriert zum einen die Möglichkeit, dass ein solches frei von Phasenfehlern mit einer Fünfpulsfolge gemessen werden kann. Zum anderen zeigt es zweifelsfrei Austauschintensitäten deutlich außerhalb des Diagonalspektrums. Die Gesamtqualität des experimentellen Spektrums ist zwar insgesamt noch verbesserungsfähig, die Ähnlichkeit zu einem simulativ erhaltenen Spektrum für einen Sprungwinkel von  $118^\circ$  um die  $y$ -

Achse des EFG-Tensors deutet aber bereits darauf hin, dass diese Parameter näherungsweise korrekt sind. Es ist davon auszugehen, dass in zusätzlichen Messungen mit höherer Auflösung die Präzision für die Sprung- und Quadrupolparameter erhöht werden kann. Letztere könnten unabhängig davon aber auch in Kernquadrupolresonanz-Messungen bestimmt werden.

---

## 5. Simulationen

5.1. Programmablauf der random-walk Simulationen . . . . .	142
5.2. Details zum Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	143
5.3. Simulation quadrupolarer und dipolarer Fluktuationen in der Lokalfeld-Näherung	143
5.4. Ergebnisse der Simulationen . . . . .	145
5.4.1. Erweiterung auf mehrere Koordinationsschalen . . . . .	147
5.4.2. Variation der Anzahl dipolarer Nachbarspins . . . . .	148
5.4.3. Einfluss der Ionendynamik auf Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen . . . . .	149
5.5. Diskussion . . . . .	151
5.5.1. Quadrupolare und dipolare Anfangs- und Endzustandskorrelationen . . . . .	152
5.5.2. Einfluss dipolarer Fluktuationen auf die Korrelationszeiten stimulierter Echos . . . . .	152
5.5.3. Faktorisierung von Produktkorrelationsfunktionen . . . . .	154
5.6. Zusammenfassung . . . . .	155

Um den Einfluss der Ionendynamik auf NMR-Experimente im Detail zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit zusätzlich zu den präsentierten Experimenten ein simulativer Ansatz verfolgt. In der Vergangenheit haben random-walk Simulationen sich als geeignet erwiesen, Modelle molekularer und ionischer Dynamik durch Berechnung der NMR-Observablen zu testen [Hin98a, Böh98b, Vog00, Vog02a, Gei08]. In dieser Arbeit soll insbesondere der Fragestellung nach dem unterschiedlichen Einfluss von Quadrupol- und Dipolwechselwirkung auf die gemessenen Korrelationsfunktionen nachgegangen werden. Ein entscheidender Unterschied dieser beiden Wechselwirkungen besteht darin, dass die Quadrupolkopplung eine lokale Wechselwirkung am Ort des Spins beschreibt, während durch die Dipolwechselwirkung eine Kopplung mehrerer Spins untereinander stattfindet. Für die detektierten Korrelationsfunktionen bedeutet dies, dass neben den relativ einfach zu interpretierenden Einteilchen-Korrelationsfunktionen auch (Summen über) Paarkorrelationen betrachtet werden müssen.

Für die  ${}^7\text{Li}$ -NMR liegt der besondere Fall vor, dass die Quadrupolwechselwirkungen mit  $C_Q$  in der Größenordnung von 100 kHz so klein, und die Dipolwechselwirkungen aufgrund des gyromagnetischen Verhältnisses  $\gamma_{\text{Li}} = 16,55 \text{ MHz/T}$  so groß sind, dass die Breite der Zentrallinie durch die Dipolwechselwirkung und die der Satelliten durch die Quadrupolwechselwirkung dominiert wird. Durch Auslesen der Signalamplitude an verschiedenen Punkten des Zeitsignals wird deshalb eine quasi-separate Messung der jeweiligen Korrelationsfunktionen möglich. Auf diese Weise wurde z.B. für den Ionenleiter  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  beobachtet, dass die Korrelation der dipolaren Wechselwirkung um ca. einen Faktor Vier schneller zerfällt als die der quadrupolaren Wechselwirkung [Qi02a].

Das in Kap. 3.3.2 vorgestellte Modell einer vereinfachten Betrachtung der säkularen Dipolwechselwirkung führt insbesondere durch Vernachlässigung der Flip-Flop-Terme den Hamilton-Operator der homonuklearen Dipolwechselwirkung effektiv auf eine Summe von Einteilchen-Hamilton-Operatoren zurück. D.h. die Vielteilchenwechselwirkungen werden auf eine Summe von Einteilchenwechselwirkungen reduziert. Für statische NMR-Spektren ergibt diese Näherung bereits gute Übereinstimmungen mit den experimentellen

Ergebnissen zu Lithiumborophosphat-Gläsern [Sto11]. Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Simulationen soll nun zum einen geklärt werden, inwieweit sich auch die durch die Ionendynamik hervorgerufenen dipolaren Fluktuationen in einer solchen Lokalfeldnäherung erfassen lassen. Zum anderen treten in den auf Basis des Modells hergeleiteten stimulierten Echo-Funktionen  $F_2^{\sin}$ , Gl. (3.117), und,  $F_2^{\cos}$ , Gl. (3.124), die dipolaren und quadrupolaren Korrelationsfunktionen jeweils im Produkt auf, was die Frage nach der Separierbarkeit dieser Funktionen im Ensemblemittel aufwirft.

Um der Beantwortung dieser Fragestellungen näher zu kommen, wird in diesem Kapitel nach einer kurzen allgemeinen Einführung in die random-walk Simulationen ein einfaches stochastisches Modell zur Ionendynamik auf einer Kugelschale vorgestellt. Auf Grundlage dieses Modells wurde der Zerfall von quadrupolaren und dipolaren Korrelationsfunktionen simuliert. Zum Vergleich mit experimentellen Daten wurde auf eine Probe von Lithiumborophosphat-Glas zurückgegriffen.

## 5.1. Programmablauf der random-walk Simulationen

Der entscheidende Schritt der random-walk Simulationen ist die Erzeugung von Trajektorien im Frequenzraum auf der Basis eines elementaren Sprungprozesses. Da die Frequenz nach einem Sprungereignis von der vorherigen, nicht jedoch von der weiter zurückliegenden Vergangenheit abhängt, können die derart erzeugten Trajektorien als stochastische Monte Carlo Markow-Ketten im Frequenzraum angesehen werden [Gei08]. Aus einer Vielzahl an Trajektorien, typischerweise mehr als  $10^5$ , können anschließend die jeweilige Evolution der NMR-Observablen und schließlich ein Ensemblemittel berechnet werden.

Die Erzeugung der Trajektorien anhand des Bewegungsmodelles ist prinzipiell vollkommen unabhängig von der Berechnung der NMR-Observablen und die vollständige Simulation gliedert sich in die folgenden Schritte:

1. Die Simulation beginnt zum Zeitpunkt  $t_{\text{sim}} = 0$ , für den sich die NMR-Frequenzen  $\omega_\mu$  aus der zufälligen Startkonfiguration des Modells ergeben. Schreibt das Modell eine Abhängigkeit der NMR-Frequenzen von einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$  vor, so wird für  $\vec{B}_0$  eine zufällige Orientierung gewählt, welche über die gesamte Trajektorie beibehalten wird.
2. Im elementaren Sprungprozess gilt für die Lebensdauern  $\tau_{\text{LT}}$  der aktuellen Zustände die Poissonverteilung

$$p(\tau_{\text{LT}}) = \frac{1}{\langle \tau_{\text{LT}} \rangle} \exp\left(-\frac{\tau_{\text{LT}}}{\langle \tau_{\text{LT}} \rangle}\right). \quad (5.1)$$

Hier bezeichnet  $\langle \tau_{\text{LT}} \rangle$  die mittlere Lebensdauer, die entsprechend der Temperatur an das Experiment angepasst wird. Technisch wird  $\tau_{\text{LT}}$  aus einer gleichverteilten Zufallszahl  $X \in (0,1)$  mit der Transformation  $\tau_{\text{LT}} = -\langle \tau_{\text{LT}} \rangle \ln(X)$  berechnet, woraus eine Verteilung entsprechend Gl. (5.1) resultiert.

3. Es wird die kürzeste der Lebensdauern bestimmt und die Simulationszeit  $t_{\text{sim}}$  entsprechend dieser um  $\tau_{\text{LT}}$  erhöht. Gemäß dem Bewegungsmodell erfolgt ein elementarer Sprung, auf den nachfolgend die geänderten NMR-Frequenzen berechnet werden.
4. Solange die gesamte Zeit, für die die Trajektorie erzeugt werden soll, kleiner ist als  $t_{\text{sim}}$ , werden die Schritte 2 und 3 wiederholt. Auf diese Weise entsteht eine beliebige Anzahl an Trajektorien, deren NMR-Frequenzen sich nur zu diskreten Zeitpunkten  $t_i$  ändern.
5. Aus jeder einzelnen der erzeugten Trajektorien wird die gewünschte NMR-Observable berechnet. Je nach Observable sind dazu in einem Zwischenschritt in der Regel zunächst Phasen der Form  $\phi(t_a, t_b) = \int_{t_a}^{t_b} \omega_\mu(\tau) d\tau$  zu berechnen. Da die Frequenzen  $\omega_\mu$  auf endlichen Zeitintervallen  $t_{i+1} - t_i$

konstant sind, ist  $\phi(t_a, t_b)$  durch

$$\phi(t_a, t_b) = \begin{cases} \omega_\mu(t_0) [t_1 - t_a] + \omega_\mu(t_n) [t_b - t_n] + \sum_{i=1}^{n-1} \omega_\mu(t_i) [t_{i+1} - t_i] & t_0 \leq t_a < t_1 \leq t_n \leq t_b < t_{n+1} \\ \omega_\mu(t_0) [t_b - t_a] & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.2)$$

gegeben. Hier bezeichnen  $t_1$  das erste und  $t_n$  das letzte Sprungereignis innerhalb des Intervalls  $[t_a, t_b]$ . Der Fall der zweiten Zeile tritt nur ein, wenn gar kein Sprungereignis innerhalb dieses Intervalls stattfindet.

6. Durch Mittelung der Observablen über eine große Zahl von Trajektorien wird schließlich ein Pulvermittel erhalten, da für jede Trajektorie eine neue Magnetfeldorientierung vorliegt.

## 5.2. Details zum Vergleich mit experimentellen Daten

Die simulativ erhaltenen Resultate dieses Kapitels werden, wenn immer möglich, auch mit experimentellen Daten verglichen. Die Simulationsparameter wurden deshalb stets so gewählt, dass die Bedingungen von amorphem Lithium-Borophosphat LBP  $0,33\text{Li}_2\text{O}+0,67[\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5]$  möglichst gut wiedergegeben werden. Das statische  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von LBP lässt sich sehr gut durch eine Überlagerung von zwei Gauß-Funktionen beschreiben, deren Standardabweichungen  $\sigma_Q = 2\pi \cdot (32,8 \pm 2,7)$  kHz und  $\sigma_D = 2\pi \cdot (2,46 \pm 0,03)$  kHz die quadrupolaren bzw. die dipolaren Wechselwirkungsstärken quantifizieren. Bei einer Temperatur von 370 K liegt in LBP schnelle ionische Dynamik auf der Zeitskala von Mikrosekunden vor, welche bereits zuvor mit der NMR untersucht worden ist [Sto11, Sto12]. Diese NMR-Experimente wurden bei einer Larmorfrequenz von  $\omega_L = 2\pi \cdot 117$  MHz durchgeführt, wobei die Pulslänge für einen  $\pi$ -Puls bei 5 bis 6  $\mu\text{s}$  lag.

## 5.3. Simulation quadrupolarer und dipolarer Fluktuationen in der Lokalfeld-Näherung

Die für die  $^7\text{Li}$ -NMR hergeleiteten Zwei-Zeiten-Phasenkorrelationsfunktionen sind durch die Gln. (3.117) und (3.124) gegeben. In diesen gehen sowohl die Quadrupolfrequenzen  $\omega_Q$  als auch die Dipolfrequenzen  $\omega_D$  ein, sodass für beide die jeweiligen Frequenztrajektorien erzeugt werden müssen. Um  $\omega_Q(t)$  zu generieren, sei angenommen, dass keine Korrelationen zwischen benachbarten Sprungplätzen vorliegen. Der Wert von  $\omega_Q$  hängt demnach also nur von einer statischen Frequenzverteilung ab und kann in jedem Schritt unabhängig gezogen werden. Der Einfachheit halber wurde hierzu eine Gaußverteilung gewählt, was in amorphen Materialien in guter Näherung dem Quadrupolfrequenzspektrum entspricht:

$$p(\omega_Q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_Q} \exp\left(-\frac{\omega_Q^2}{2\sigma_Q^2}\right). \quad (5.3)$$

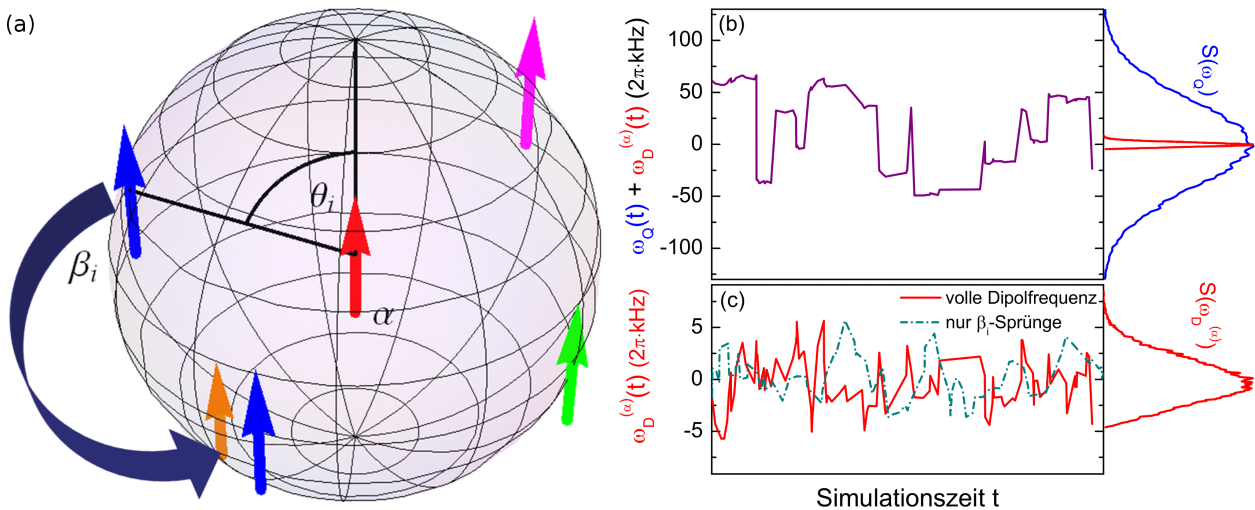
Da die Frequenzen  $\omega_Q$  immer unabhängig voneinander gezogen werden, gilt für den Erwartungswert der absoluten Frequenz  $\langle |\omega_Q| \rangle = \sqrt{2/\pi} \cdot \sigma_Q$ .

**Das Schalenmodell** Um die Trajektorien der Dipolfrequenzen  $\omega_D$  zu erzeugen, wird ein einfaches Modell eingeführt. Ein Spin  $\alpha$ , für den die Trajektorie erzeugt werden soll, ist umgeben von  $z$  benachbarten Spins  $\beta_i$ , wobei  $i$  von 1 bis  $z$  läuft. Eine solche Anordnung ist in Abb. 5.3.1(a) graphisch dargestellt. In

Festkörpern liegt die Koordinationszahl üblicherweise zwischen 4 für tetraedrische Umgebungen und 8 für z.B. kubisch raumzentrierte Kristallstrukturen. In dieser Arbeit wurde  $z = 7$  angenommen, was sich in Molekular-dynamik-Simulationen von Gläsern als typischer Wert ergeben hat [Vog04a]. Die Frequenz  $\omega_D^{(\alpha)}$  ist im Rahmen der Lokalfeldnäherung durch Gl. (3.33) gegeben

$$\omega_D^{(\alpha)} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\beta_i} \hbar \frac{\gamma^2}{r_{\alpha,\beta_i}^3} (3 \cos^2 \theta_{\alpha,\beta_i} - 1) I_z^{(\beta_i)}. \quad (5.4)$$

Entsprechend der Hochfeldnäherung seien, soweit möglich, die Spins entlang des äußeren Magnetfeldes  $B_0 \vec{e}_z$  ausgerichtet, sodass  $\omega_D^{(\alpha)}$  in der Simulation mit Kenntnis der internuklearen Abstände  $r_{\alpha,\beta_i}$  und den Polarwinkeln  $\theta_i$  bereits berechnet werden kann. Während sich im Rahmen dieses einfachen Modells alle Spins  $\beta_i$  im gleichen Abstand  $r_{\alpha,\beta}$  zum Zentrum befinden, liegen für die Winkel  $\theta_{\alpha,\beta_i}$  keine weiteren Einschränkungen vor, sodass für jeden der Spins  $\beta_i$  jeweils eine isotrope Verteilung  $p(\theta_{\alpha,\beta_i}) = \sin(\theta_{\alpha,\beta_i})$  gilt.<sup>1</sup> Die Dynamik wird nun dadurch implementiert, dass für jeden Spin  $\alpha$  und  $\beta_i$  eine Lebensdauer  $\tau_{LT,i}$  in Schritt 2 des oben aufgeführten Programmablaufes gezogen wird. Tritt ein Sprung eines Spins  $\beta_i$  ein, so wird für diesen ein neuer Polarwinkel  $\theta_{\alpha,\beta_i}$  bestimmt und  $\omega_D^{(\alpha)}$  wird neu berechnet. Quadrupolare Sprünge werden dadurch modelliert, dass ein Sprung des zentralen Spins  $\alpha$  auftritt, woraufhin sich dieser auch in eine neue dipolare Umgebung begibt, weshalb die Positionen aller Spins  $\beta_i$  mitsamt ihren Lebensdauern  $\tau_{LT,i}$  neu vergeben werden. Eine neue Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  wird mittels Gl. (5.3) gezogen.



**Abb. 5.3.1.** (a) Schematische Darstellung des Modells für die dipolare Lokalfeld-Näherung mit  $z = 4$  Nachbarn. Der gekrümmte Pfeil zeigt die Änderung der dipolaren NMR Frequenz  $\omega_D^{(\alpha)}$  des zentralen Spins  $\alpha$  durch die translative Bewegung eines benachbarten Spins  $\beta_i$  auf der Koordinationsschale. (b) Frequenztrajektorien der vereinigten Quadrupol- und Dipolfrequenz  $\omega_Q(t) + \omega_D^{(\alpha)}(t)$  und (c) nur der Dipolfrequenz  $\omega_D^{(\alpha)}(t)$ . Die gestrichelte Linie resultiert aus einer Simulation bei der keine  $\alpha$ -Sprünge erlaubt wurden. Am rechten Bildrand sind Histogramme der Frequenzen dargestellt.

**Einfluss von Spin-Diffusion** Durch den mit Gl. (5.4) gemachten Lokalfeldansatz für die Dipolwechselwirkungen wird gänzlich der durch die Flip-Flop-Terme der homonuklearen Dipolkopplung, vgl. Gl. (3.30), getriebene Magnetisierungstransfer zwischen den Spins vernachlässigt. Dieser auch als „Spin-Diffusion“ bezeichnete Effekt führt zu einem Zerfall der Korrelationsfunktion, obwohl gar keine Teilchendynamik vorliegt.<sup>2</sup>  $^7\text{Li}$ -Messungen an isotopenverdünnten Gläsern belegen durch eine Abschwächung der Spin-Diffusion den rein magnetischen Charakter dieses Prozesses.<sup>2</sup> Weitere Studien [Fas08, Fas11] zeigen, dass dieser Prozess nahezu temperaturunabhängig ist und deshalb zu einem „Abknicken“ der Korrelationszeiten bei

<sup>1</sup>Diese Verteilung entspricht gerade einer Gleichverteilung von  $\cos(\theta_{\alpha,\beta_i})$  im Intervall  $[-1,1]$ .

<sup>2</sup>Siehe C. Brinkmann, M. Vogel, H. Eckert zitiert als Ref. [492] in [Böh07a].

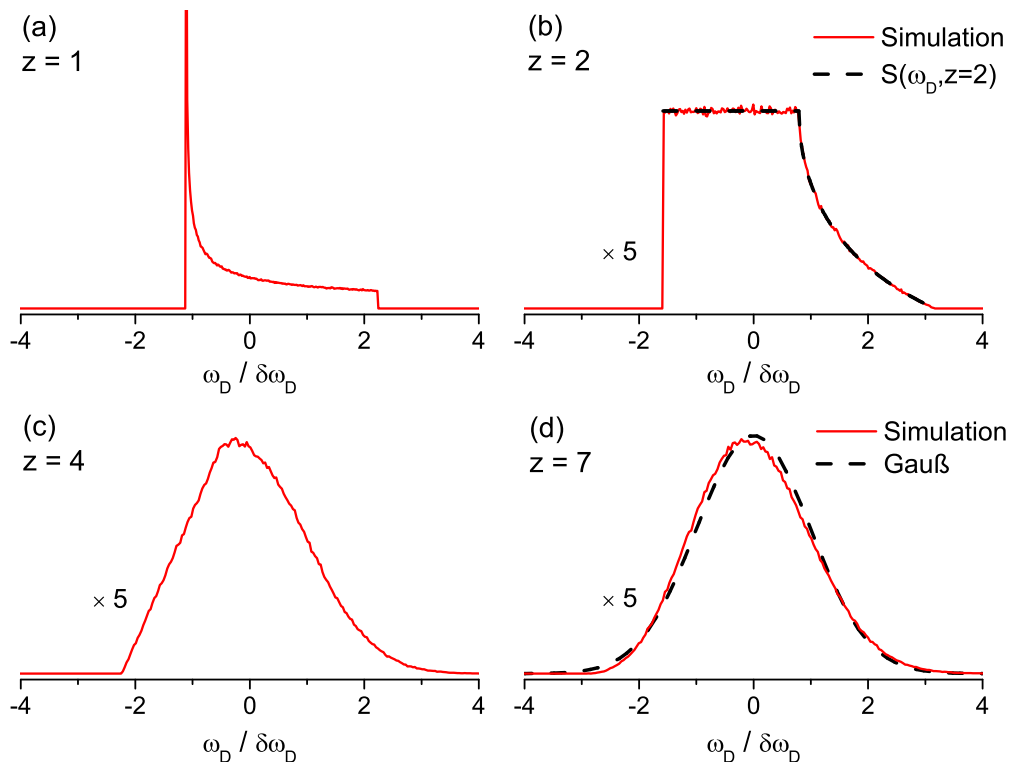


tiefen Temperaturen führt. Für LBP liegt die Zeitskala der Spin-Diffusion im Bereich von Sekunden [Sto12]. Für die in diesem Kapitel gemachten Vergleiche der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten oberhalb von ca. 330 K ist der Einfluss der Spin-Diffusion deshalb vernachlässigbar.

## 5.4. Ergebnisse der Simulationen

Eine repräsentative Trajektorie der Summe  $\omega_Q + \omega_D^{(\alpha)}$  für  $z = 4$  wird in Abb. 5.3.1(b) gezeigt. Die Breite der quadrupolaren Verteilung Gl. (5.3) wurde so gewählt, dass sie dem experimentellen Wert von LBP entspricht. Die Verteilung der Dipolfrequenzen ist ungefähr einen Faktor Zehn schmäler und aus der vereinigten Trajektorie ist ersichtlich, dass dementsprechend auch Fluktuationen in  $\omega_D^{(\alpha)}$  viel kleiner als in  $\omega_Q$  sind. Gleichzeitig finden dipolare Fluktuationen um einen Faktor  $z$  schneller statt als quadrupolare Fluktuationen, sodass die Situation dem zuvor studierten Szenario von überlagerten Klein- und Großwinkelsprüngen ähnelt [Böh98b, Böh01]. Am rechten Rand von Abb. 5.3.1(b) sind die Verteilungsfunktionen  $S(\omega)$  durch Histogramme der Simulationsfrequenzen aufgetragen. Erwartungsgemäß entspricht  $S(\omega_Q)$  einer Gauß-Verteilung mit der Standardabweichung  $\sigma_Q$ .

In Abb. 5.3.1(c) ist die Trajektorie der Dipolfrequenz  $\omega_D^{(\alpha)}$  noch einmal vergrößert dargestellt. Für den hier betrachteten Fall von  $z = 4$  ist die Verteilungsfunktion eine Überlagerung von vier Pulverspektren der einzelnen Spins  $\beta_i$  und das Zustandekommen der spektralen Form nicht unmittelbar ersichtlich. Daher wurden Histogramme der Verteilungsfunktionen  $S(\omega_D^{(\alpha)})$  für verschiedene Koordinationszahlen erzeugt, welche in Abb. 5.4.1 dargestellt sind.



**Abb. 5.4.1.** Frequenzhistogramme für die Dipolfrequenz  $\omega_D^{(\alpha)}$  bei verschiedenen Koordinationszahlen  $z$ . Alle Spektren wurden auf eine Varianz  $\delta\omega_D^2 = \langle\omega_D^2\rangle = 1$  normiert. Die gestrichelte Linie in (b) zeigt, dass eine analytische Berechnung des Frequenzspektrums für  $z > 1$  durch Faltung des Pake-Spektrums mit sich selbst möglich ist, siehe Text. Für  $z = 7$  ist das Spektrum bereits näherungsweise durch eine Gauß-Verteilung darstellbar, siehe die gestrichelte Linie.

Im Grenzfall eines einzelnen Nachbarspins entspricht  $S(\omega_D^{(\alpha)}, z = 1)$  dem sogenannten Pake-Spektrum für

einen Übergang [Sch94]

$$S(\omega_D, z = 1) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3\sqrt{5}\delta\omega_D(\sqrt{5}\delta\omega_D+2\omega_D)}} & -\frac{1}{2}(\sqrt{5}\delta\omega_D) \leq \omega_D \leq \sqrt{5}\delta\omega_D \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (5.5)$$

worin  $\delta\omega_D^2$  das zweite Moment  $\langle\omega_D^2\rangle$  des Spektrums bezeichnet. Dieses Spektrum zeichnet sich durch eine Singularität bei  $\omega_D = -\frac{1}{2}(\sqrt{5}\delta\omega_D)$  und eine mittlere Frequenz  $\langle\omega_D\rangle = 0$  aus, siehe Abb. 5.4.1(a). Ist  $\omega_D^{(a)}$  durch die Summe der Beiträge von zwei Spins gegeben, so gilt für das Spektrum die Faltung

$$S(\omega_D, z = 2) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega'_D, z = 1) \cdot S(\omega_D - \omega'_D, z = 1) d\omega'_D \\ = \begin{cases} \frac{\pi}{3\sqrt{10}\delta\omega_D} & -\sqrt{\frac{5}{2}}\delta\omega_D < \omega \leq \sqrt{\frac{5}{8}}\delta\omega_D \\ -\frac{\sqrt{\frac{2}{5}}}{3\delta\omega_D} \arctan\left(\frac{(\frac{2}{5})^{1/4}(\omega - \sqrt{10}\delta\omega_D)}{\sqrt{3}\sqrt{-\delta\omega_D(\sqrt{\frac{5}{2}}\delta\omega_D - 2\omega)}}\right) & \omega \leq \sqrt{\frac{5}{8}}\delta\omega_D < \omega < \sqrt{10}\delta\omega_D \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.6)$$

Diese theoretische Erwartung für  $S(\omega_D, z = 2)$  ist in Abb. 5.4.1(b) zusammen mit dem simulativ erhaltenen Frequenzhistogramm abgebildet. Beide zeigen, dass statt einer Singularität nun ein Plateau und eine zu höheren Frequenzen hin abfallende Flanke vorliegen.<sup>3</sup> Das zweite Moment  $\delta\omega_D^2$  dieses gefalteten Spektrums ist im Prinzip genau einen Faktor Zwei größer als das des Spektrums für  $z = 1$ . Für eine probenangepasste Darstellung wurden die Spektren in Abb. 5.4.1 jedoch auf eine konstante Varianz skaliert. Für eine weiter ansteigende Zahl von Nachbarspins nähert sich die spektrale Form von  $S(\omega_D, z)$  zunehmend einer Gauß-Kurve an, welches ab ca.  $z \geq 5$  eine relativ gute Näherung darstellt, siehe die Abbn. 5.4.1(c) und (d).

Aufgrund der numerischen Anpassung der spektralen Breite des Dipolspektrums  $S(\omega_D, z)$  an die dipolare Linienbreite von LBP kann aus Gl. (5.4) der mittlere internukleare Abstand  $r_{\alpha,\beta}$  abgeschätzt werden. Es ergeben sich  $r_{\alpha,\beta} \approx 2,5$  bis  $2,7 \text{ \AA}$ , je nach angenommener Koordinationszahl zwischen  $z = 4$  und  $7$ . Aus der Zusammensetzung von LBP in Kombination mit Dichtemessungen lässt sich eine  $\text{Li}^+$ -Anzahldichte von  $N_{\text{Li}} \approx 1,22 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  berechnen [Sto12], aus welcher sich in Annahme einer homogenen, d.h. gleichmäßigen Verteilung der Ionen eine Li-Li-Distanz von  $4,3 \text{ \AA}$  ergibt. Da die in [Sto12] gezeigte lineare Abhängigkeit zwischen  $N_{\text{Li}}$  und dem dipolaren zweiten Moment jedoch auf eine zufällige Verteilung der  $\text{Li}^+$ -Ionen in LBP hindeutet, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine obere Abschätzung der mittleren Li-Li-Abstände handelt. Unter der Annahme eines einfach kubischen Gitters (Gittersumme  $A_{z=6} \approx 8,4$ ) kann aus der van-Vleck-Formel, siehe Gl. (3.31) in Kap. 3.3.2, auch direkt ein mittlerer Nächste-Nachbarn-Abstand von  $r_{\alpha,\beta} \approx 3,4 \text{ \AA}$  hergeleitet werden.<sup>4</sup> Wird nun noch berücksichtigt, dass durch die Vernachlässigung der Flip-Flop-Terme im Hamilton-Operator des Lokalfeldmodells das dipolare zweite Moment  $\delta\omega_{\text{homo}}^2$  um einen Faktor  $9/4$  kleiner erscheint [Abr61, S. 112], dann folgt, dass der Abstand  $r_{\alpha,\beta}$  noch um einen Faktor  $(2/3)^{1/3}$  zu korrigieren ist. Für  $z = 7$  folgt demnach ein korrigierter Abstand von  $r_{\alpha,\beta} \approx 3,1 \text{ \AA}$ , was schließlich eine einigermaßen gute Überstimmung mit der direkten Herleitung durch Gl. (3.31) ergibt.

<sup>3</sup>Eine ähnliche spektrale Form ist z.B. für die Zwei-Platz-Sprungbewegung von Dimethylsulfon bei intermediären Austauschzeit-skalen experimentell beobachtet worden [Sol83].

<sup>4</sup>Für ein kubisch raumzentriertes Gitter ergibt sich mit  $A_{z=8} \approx 12,25$  ein Abstand von  $r_{\alpha,\beta} \approx 3,6 \text{ \AA}$ .

### 5.4.1. Erweiterung auf mehrere Koordinationsschalen

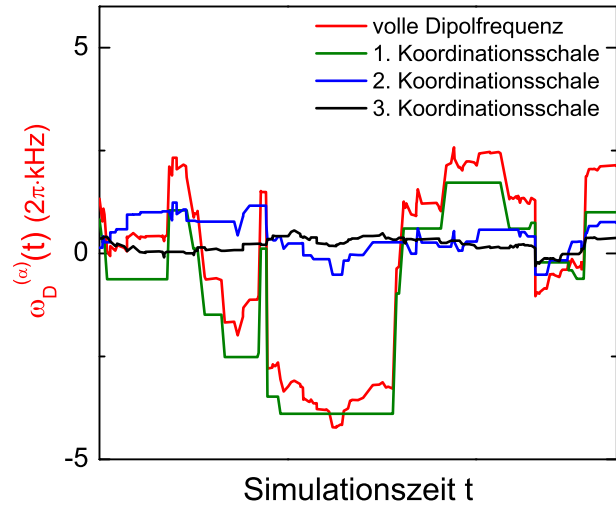
Das zu Beginn eingeführte Modell wurde der Einfachheit halber auf eine einzige Koordinationsschale beschränkt. Eine Erweiterung auf mehrere Koordinationsschalen ist jedoch möglich. Um die Spindichte konstant zu halten, wird die Anzahl der Spins  $z_j = z_1 \cdot j^2$  in weiteren Schalen mit Index  $j$  in den Abständen  $j \cdot r_{\alpha,\beta}$  proportional zu Schalenoberfläche sukzessiv erhöht. Die gesamte Dipolfrequenz  $\omega_D^{(\alpha)}$  ist nun durch die Summe

$$\omega_D^{(\alpha)} = \sum_j \omega_{D,j}^{(\alpha)} \quad (5.7)$$

über alle Schalen gegeben, wobei die Beiträge aus den einzelnen Schalen  $\omega_{D,j}^{(\alpha)}$  wiederum durch Gl. (5.4) zu berechnen sind. Um die Einflüsse der verschiedenen Koordinationsschalen im Detail zu untersuchen, wurden die Trajektorien der Beiträge  $\omega_{D,j}^{(\alpha)}$  einzeln aufgenommen. Für ein Dreischalenmodell sind in Abb. 5.4.2 solche Trajektorien repräsentativ dargestellt. Aus diesen ist ersichtlich, dass die Beiträge der Schalen zur Gesamtfrequenz  $\omega_D^{(\alpha)}$  mit steigendem Abstand sehr schnell abnehmen. Die mittlere Betragsfrequenz der zweiten Schale  $\langle |\omega_{D,2}^{(\alpha)}| \rangle$  liegt bereits bei weniger als einem Drittel von  $\langle |\omega_{D,1}^{(\alpha)}| \rangle$ . Diese Abnahme kann aber nur teilweise aus der  $1/r_{\alpha,\beta}^3$ -Abhängigkeit von Gl. (5.4) resultieren, da die Spinanzahl  $z_j$  gleichzeitig zu den äußeren Schalen hin quadratisch ansteigt. Es ist vielmehr anzunehmen, dass aufgrund der hohen Spinanzahl nun eine teilweise Auslöschung in der Lokalfeldsumme auftritt, welche dadurch dann reduziert wird.

Das eigentliche Interesse liegt nun aber beim Einfluss der äußeren Schalen auf den Aufbau und den Zerfall dipolarer Korrelationen. Da in diesem Modell für jeden einzelnen der Spins eine Poisson-verteilte Lebensdauer gilt, nimmt auch die Häufigkeit der Frequenzsprünge zu den äußeren Schalen hin stark zu. Deswegen ist für die äußeren Schalen generell ein schnellerer Korrelationszerfall anzunehmen. Wie aus Abb. 5.4.2 ersichtlich, sind die einzelnen Sprünge aber stets relativ klein, da sich ja immer nur ein einzelner Beitrag zur Gesamtsumme ändert. In Simulationen von sin-sin-Korrelationsfunktionen hat sich gezeigt, dass die Beiträge der einzelnen Schalen zur Anfangskorrelation  $\sin^2(\omega_{D,j}^{(\alpha)} t_p)$  stets schneller abfallen als  $1/r_{\alpha,\beta}^3$ . Für typische Parameter für die Dipolfrequenz und Evolutionszeiten von 2 bis 100  $\mu\text{s}$  ergibt sich daher, dass bereits zwischen 90 und 80 % der Gesamtkorrelation durch die Anfangskorrelation  $\sin^2(\omega_{D,1}^{(\alpha)} t_p)$  der ersten Schale ausgemacht wird. Da zusätzlich noch anzunehmen ist, dass dipolare Beiträge der äußeren Schalen durch die weiteren Spins in der Glasmatrix abgeschirmt werden, ist die Simulation von nur einer Koordinationsschale weitestgehend ausreichend. Der erheblich steigende Rechenaufwand für weitere Schalen kann somit gespart werden.

Magnetische Dipolwechselwirkungen bestehen im Prinzip natürlich nicht nur zu den beweglichen Li-Kernen, sondern in LBP auch zu den Phosphor- und Bor-Kernen, welche aufgrund ihrer NMR-aktiven Isotope mit hohem gyromagnetischen Verhältnis auch einen signifikanten, statischen Beitrag zum dipolaren Lokalfeld liefern. In dem hier vorgestellten Modell wurden deren Einflüsse jedoch genauso wenig explizit betrachtet wie die durch Atombewegungen benachbarter Kerne induzierten Fluktuationen der elektrischen Feldgradienten (EFG). Für letztere ist vielmehr anzunehmen, dass die Änderungen sehr klein sind, da der EFG am Ort des Li-Kerns durch die direkt benachbarten Sauerstoff-Atome dominiert wird. Insgesamt

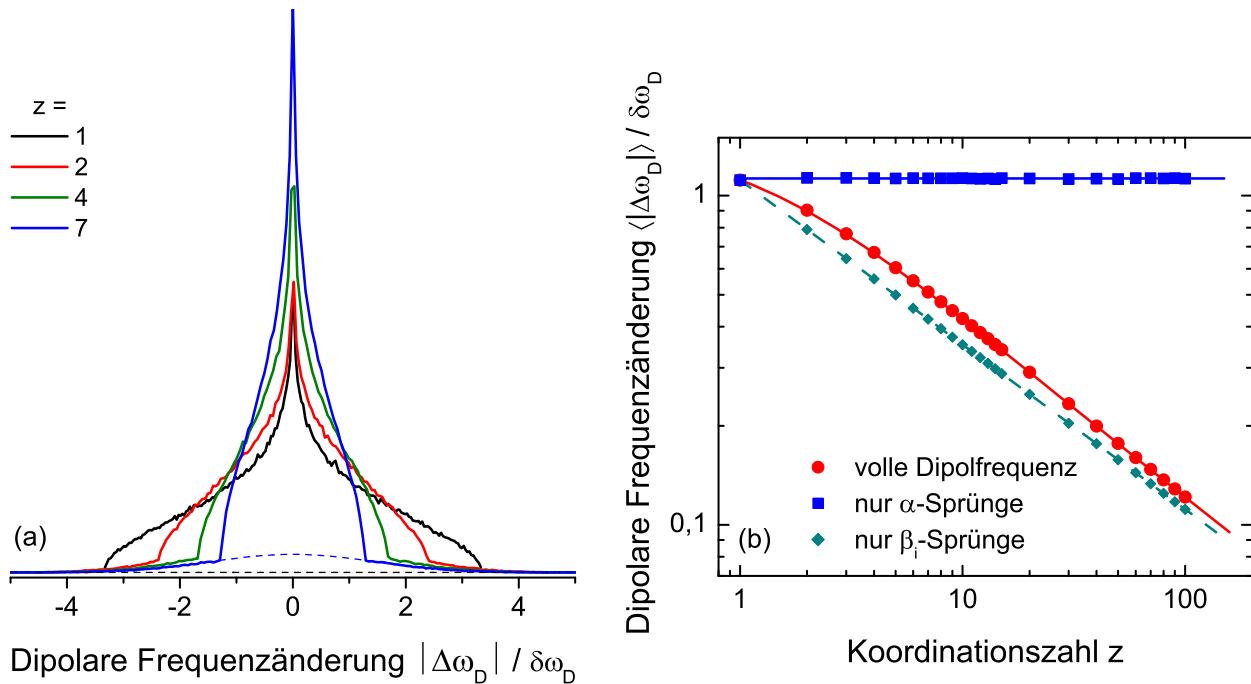


**Abb. 5.4.2.** Dipolare Frequenztrajektorien für ein Dreischalenmodell und  $z = 4$ . Mehr als 80 % der Fluktuationen werden bereits durch die Dynamik in der ersten Schale verursacht.

ist davon auszugehen, dass eine gemeinsame Phase aus Quadrupol- und Dipolmodulationen bereits alle kleinen Fluktuationen in  $\omega_D^{(\alpha)}$  adäquat enthält.

### 5.4.2. Variation der Anzahl dipolarer Nachbarspins

Da die Dipolfrequenz  $\omega_D$  einer komplexen Vielteilchenwechselwirkung unterliegt, ist es sinnvoll den Einfluss der zugrunde liegenden Spindynamik gezielt zu untersuchen. Um die Frequenzänderungen durch die Sprünge der Schalenspins  $\beta_i$  zu visualisieren, ist in Abb. 5.3.1(c) auch eine Frequenztrajektorie (gestrichelte Linie) gezeigt, bei der Sprünge des  $\alpha$ -Spins nicht erlaubt wurden. Der Vergleich mit der Trajektorie, bei der auch  $\alpha$ -Spins springen dürfen, zeigt aber, dass in beiden Fällen das dipolare Frequenzspektrum im Mittel etwa auf der Zeitskala der  $\alpha$ -Sprünge durchlaufen wird.



**Abb. 5.4.3.** (a) Histogramme der normierten absoluten dipolaren Frequenzänderungen  $\langle |\Delta\omega_D| \rangle$  für verschiedene Koordinationszahlen  $z$ .  $\alpha$ - und  $\beta_i$ -Sprünge führen zu einer breiten und einer schmalen Komponente. Die gestrichelte blaue Linie repräsentiert eine Gauß-Kurve, angepasst an die Komponente der  $\alpha$ -Sprünge für  $z = 7$ . (b) Abhängigkeiten von der Koordinationszahl für  $\langle |\Delta\omega_D| \rangle$ ,  $\langle |\Delta\omega_{D,\alpha}| \rangle$  und  $\langle |\Delta\omega_{D,\beta}| \rangle$ . Die Linien repräsentieren die im Text hergeleiteten Zusammenhänge und Gl. (5.8).

Als nächstes wurde die Zahl der dipolaren Nachbarspins auf der Koordinationssschale variiert. Erwartungsgemäß führt die Erhöhung von  $z$  zu schnelleren aber auch kleineren Frequenzsprüngen, sodass im Limes  $z \rightarrow \infty$  für  $\omega_D^{(\alpha)}$  eine eingeschränkte Diffusion im Frequenzraum resultiert. Es sind also mit steigendem  $z$  immer mehr Einzelsprünge für dieselbe kumulierte Frequenzänderung notwendig. In Abb. 5.4.3(a) sind die Histogramm-Verteilungsfunktionen für die absoluten Frequenzänderungen  $\langle |\Delta\omega_D| \rangle$  bei verschiedenen Koordinationszahlen  $z$  dargestellt. Die Verteilungsfunktionen bestehen aus zwei Komponenten, wovon die schmalere aus den  $\beta_i$ -Sprüngen resultiert, welche mit zunehmenden  $z$  immer kleiner werden.  $\alpha$ -Sprünge resultieren im Mittel in größeren Frequenzänderungen, welche für größer werdende  $z$  zu dem Gauß-förmigen Fuß der Verteilungsfunktion führen. Die mittlere Frequenzänderung bei diesen ist (simulativ bestimmt) nahezu unabhängig von  $z$  und beträgt  $\langle |\Delta\omega_{D,\alpha}| \rangle = \sigma_D k$ , mit  $k \approx 1,115$  für  $z = 1$  und  $k = 1,128$  im Grenzfall  $z \rightarrow \infty$ , siehe Abb. 5.4.3(b).<sup>5</sup>

<sup>5</sup>Der Wert  $\sigma_D k$  ist gerade der Erwartungswert, der sich für die Differenz  $|\Delta\omega_D|$  zweier Zufallsvariablen  $\omega_D$  aus der gleichen Verteilung  $G(\omega_D)$  ergibt. Um  $k$  zu berechnen, ist also  $\langle |\Delta\omega_D| \rangle$  für die Verteilung  $G(\Delta\omega)$  zu bestimmen, welche gerade die Faltung von  $G(\omega_D)$  mit sich selbst ist. Für eine Gauß-Verteilung  $G(\omega_D)$  ergibt sich  $k = 2/\sqrt{\pi} \approx 1,128$ . Für eine Pake-Verteilung  $S(\omega_D, z = 1)$  gilt  $k = (\sqrt{5}\pi)/6 \approx 1,171$ .

Die schmalere Komponente in Abb. 5.4.3(a) zeigt, dass die Verteilung der  $\beta_i$ -Sprünge mit steigendem  $z$  immer weiter abnimmt. Die Abhängigkeit zu  $z$  kann folgendermaßen überlegt werden: Aus dem zentralen Grenzwertsatz folgt die Beziehung  $\sigma_{D,\beta}^2 \sim z \delta\omega_{\beta_i}^2$ , wobei  $\delta\omega_{\beta_i}^2$  hier das zweite Moment des Spektrums eines einzelnen Spins  $\beta_i$  bezeichnet, vgl. Abb. 5.4.1(a). Mit der Annahme, dass für die Frequenzsprünge  $\langle |\Delta\omega_{D,\beta}| \rangle \sim \delta\omega_{\beta_i}$  gilt, folgt eine Wurzel-Abhängigkeit  $\langle |\Delta\omega_{D,\beta}| \rangle = \sigma_{D,\beta} k / \sqrt{z}$  für die „kleinen“ Frequenzänderungen, die durch die  $\beta_i$ -Sprünge induziert werden, siehe Abb. 5.4.3(b).

Treten sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta_i$ -Sprünge simultan auf, dann lassen sich diese Ansätze zusammenfügen zu

$$\langle |\Delta\omega_D| \rangle = \frac{1}{z+1} \left( 1 \cdot \sigma_D k + z \cdot \sigma_D \frac{k}{\sqrt{z}} \right) = \frac{k}{z+1} (1 + \sqrt{z}) \sigma_D. \quad (5.8)$$

Diese Gleichung liefert eine sehr gute Beschreibung der Resultate aus den Simulationen, siehe Abb. 5.4.3(b). Die Berücksichtigung der  $\alpha$ -Sprünge führt dabei zu einer Vergrößerung von  $\langle |\Delta\omega_D| \rangle$  um ungefähr einen Faktor 1,2 für  $z$  zwischen 4 und 12.

Für die im nächsten Abschnitt vorgestellten Ergebnisse mit dipolaren Phasenkorrelationsfunktionen ist noch zu berücksichtigen, dass gerade bei vielen kleinen, schnell aufeinander folgenden Frequenzsprüngen es zu einer teilweisen Auslöschung der Frequenzänderungen kommt, sodass  $|\omega_D(t) - \omega_D(0)| \leq n \langle |\Delta\omega_D| \rangle$ . Das bedeutet, dass in einem Zeitintervall  $t$ , in dem im Mittel  $n = (z+1)t / \langle \tau_{LT} \rangle$  Sprünge stattfinden, die gesamte Frequenzänderung immer kleiner oder gleich das  $n$ -fache der Einzelsprünge ist.

### 5.4.3. Einfluss der Ionendynamik auf Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen

Simulationen von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen wurden entsprechend der experimentellen Daten von LBP [Sto12] mit verschiedenen mittleren Lebensdauern  $\langle \tau_{LT} \rangle$  für verschiedene Temperaturen durchgeführt. Da die Experimente mit der Jeener-Broekaert- (JB) Pulsfolge durchgeführt wurden, siehe Kap. 3.5.3.1, wurde für die Simulation die theoretisch hergeleitete Gl. (3.117) verwendet, um die NMR-Observable  $F_2^{\sin}$  zu generieren. Für die Pulswinkel wurde angenommen, dass  $\varphi_1 = 90^\circ$  und  $\varphi_2 = \varphi_3 = 45^\circ$  gelten.

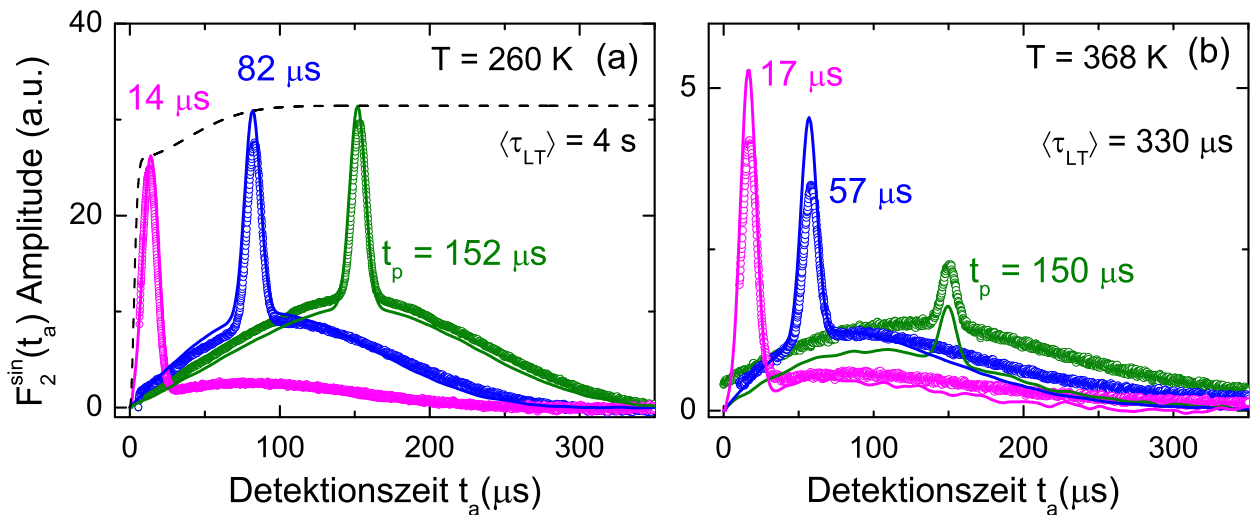


Abb. 5.4.4.  ${}^7\text{Li}-F_2^{\sin}(t_a)$ -Zeitsignale von Lithiumborophosphat für verschiedene Evolutionszeiten  $t_p$  bei (a) 260 und bei (b) 368 K. Die durchgezogenen Linien wurden durch random-walk Simulationen erhalten, bei denen in (b) ein leichtes numerisches Rauschen zu erkennen ist. Die gestrichelte Linie in (a) stellt die Echoamplitude als Funktion von  $t_p$  dar.

In Abb. 5.4.4(a) sind experimentelle  ${}^7\text{Li}-F_2^{\sin}(t_a)$ -Zeitsignale von LBP für verschiedene Evolutionszeiten bei 260 K dargestellt. Die jeweiligen Linien wurden durch Simulationen mit einer angepassten mittleren Lebensdauer von  $\langle \tau_{LT} \rangle = 4\text{ s}$  erhalten. Bei dieser Temperatur ist die Dynamik also deutlich langsamer als

die inverse Breite des Spektrums, sodass die Zeitsignale den statischen Tieftemperaturgrenzfall zeigen. Sie bestehen aus einem schmalen und einem breiten Peak, die zu den quadrupolar verbreiterten Satelliten bzw. der dipolar verbreiterten Zentrallinie korrespondieren. Es ist deutlich zu erkennen, dass letztere sich erst mit steigender Evolutionszeit aufbaut, d.h. bei sehr kurzen  $t_p$  gut unterdrückt werden kann [Tan98, Qi02a].

Mit der Annahme zweier Gauß-Funktionen kann für Quadrupol- und Dipolwechselwirkung die Signalamplitude zum Zeitpunkt  $t_a = t_p$  aus Gl. (3.134a) zu

$$A^{\text{sin},(a)}(t_p) = A \frac{1}{2} \left[ 1 - \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) \right] + C \frac{1}{4} \left[ 1 - \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) \right] \left[ 1 + \exp(-2\sigma_Q^2 t_p^2) \right] + D \frac{1}{4} \left[ 1 + \exp(-2\sigma_D^2 t_p^2) \right] \left[ 1 - \exp(-2\sigma_Q^2 t_p^2) \right] \quad (5.9)$$

berechnet werden. Mit den angenommenen Pulswinkeln ergibt sich die Einhüllende des Echomaximums, welche in Abb. 5.4.4(a) als gestrichelte schwarze Linie eingezeichnet ist. Hierbei wird eine hervorragende Übereinstimmung erzielt, die auch den initialen Anstieg der Echoamplitude erfasst. Die leichten Abweichungen zwischen experimentellen Daten und Simulation sowohl bei den Positionen der Echomaxima als auch bei den relativen Amplituden zwischen Zentrallinie und Satelliten ( $A_D/A_Q \approx 0,6$  bei  $t_p = 152 \mu\text{s}$ ) könnte auf nicht perfekt eingestellte Pulswinkel<sup>6</sup> zurückzuführen sein.

Zeitsignale bei einer Temperatur von 368 K, bei der die Ionendynamik deutlich schneller ist, sind in Abb. 5.4.4(b) dargestellt. Die experimentell bestimmte Korrelationszeit liegt hier in der Größenordnung von  $\tau_c \approx 330 \mu\text{s}$ , sodass Ionensprünge auch bereits während der Evolutions- und Detektionszeiten auftreten. Dies verursacht zum einen eine signifikante Signaldämpfung bei steigenden  $t_p$ , zum anderen tritt für die Zentrallinie eine Verbreiterung des Peaks, gleichbedeutend mit einer spektralen Linienverschmälerung, ein. Für das Eintreten des letzteren Effekts ist anzunehmen, dass Ionenbewegungen auf der Zeitskala von ca.  $100 \mu\text{s}$  auftreten. Die Simulation wurden hier mit einer mittleren Lebensdauer von  $\langle \tau_{LT} \rangle = 330 \mu\text{s}$  durchgeführt, welche eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Signalformen ergibt. Die Abweichungen in den Amplituden könnte auf die Vernachlässigung einer Verteilung von Korrelationszeiten in diesen Simulationen zurückzuführen sein, welche für das untersuchte LBP-Glas aber eigentlich relativ groß ist [Sto12].

Die Anwesenheit einer solche Verteilung von Korrelationszeiten  $G(\log \tau_c)$  lässt sich gut anhand der Mischzeitabhängigkeit der stimulierten Echo-Amplitude im Regime sehr langsamer Dynamik detektieren. In Abb. 5.4.5 sind stimulierten Echo-Zerfallskurven  $F_2^{\text{sin}}(t_m)$  von LBP bei 330 K für verschiedene Evolutionszeiten dargestellt. An die normierten Daten lassen sich sehr gut Kohlrausch-Zerfälle der Form

$$F_2^{\text{sin}} \propto \exp \left[ \left( -\frac{t_m}{\tau_c} \right)^\beta \right] \quad (5.10)$$

anpassen, welche alle zu Null zerfallen und damit die große Zahl unterscheidbarer Li-Plätze im Glas widerspiegeln. In Kap. 3.5.3.3 wurde gezeigt, dass durch Variation der Evolutionszeit die Sensitivität des stimulierten Echos von Groß- hin zu Kleinwinkelsprüngen eingestellt werden kann. Die Korrelationszeiten  $\tau_c$  der Zerfälle in Abb. 5.4.5 werden mit steigenden  $t_p$  kürzer, was auf die Anwesenheit von kleinen elementaren Frequenzänderungen hindeutet [Hin98a, Böh98b, Böh01]. Gleichzeitig werden die Zerfälle exponentieller, wobei die Streckungsexponenten  $\beta$  zwischen  $t_p = 17$  und  $191 \mu\text{s}$  etwa von 0,35 auf 0,5 ansteigen. Dies deutet auf den wachsenden Einfluss der dipolaren Korrelation hin, welche mit steigendem  $t_p$  größer wird, weil die dieser zugrunde liegende Vielteilchendynamik zu einer Mittelung der Korrelationszeiten und damit zu einer effektiv schmalere Verteilung  $G(\log \tau_c)$  führt [Qi02a, Bri10, Fas11].

In den Simulationen kann die Verteilung von Korrelationszeiten durch eine log-Gauß-Verteilung  $G(\log \tau_c)$

<sup>6</sup>Zur empirischen Korrektur der endlichen Pulslängen wurden die Simulationen bereits um  $1,25 \mu\text{s}$  nach rechts verschoben.



berücksichtigt werden. In einem homogenen Szenario wird aus dieser nach jedem Sprung eine neue mittlere Lebensdauer  $\langle\tau_{LT}\rangle$  gezogen. Dieses Szenario repräsentiert somit den Fall von starken Variationen der lokalen Umgebungen, welche ein Spin mit jedem Einzelsprung erfährt. Wird für die Standardabweichung  $\sigma_{G(\log \tau)}$  von  $G(\log \tau_c)$  eine Breite von 1,5 Dekaden (volle Halbwertsbreite: 3,6 Dekaden) angenommen, dann liegt für  $t_p = 57 \mu\text{s}$  eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei einem Streckungsexponenten von  $\beta \approx 0,4$  vor, siehe die roten offenen Kreise in Abb. 5.4.5.

Simulationen mit einem heterogenen Szenario, bei denen  $\langle\tau_{LT}\rangle$  für jede Einzeltrajektorie festgehalten wurde, liefern einen davon kaum unterscheidbaren Korrelationszerfall, siehe die gekreuzten Kreise in Abb. 5.4.5. Dieses Szenario bedeutet, dass jedem Einzelspins eine feste mittlere Lebensdauer  $\langle\tau_{LT}\rangle$  zugeordnet werden kann. Ein solcher Fall liegt z.B. vor, wenn sich in der Probe ausgedehnte Domänen mit sehr ähnlichen Umgebungen befinden. Einerseits zeigen Molekulardynamik-Simulationen und NMR-Drei- und Vier-Zeiten-Korrelationsexperimente, dass in glasigen Ionenleitern dynamische Heterogenitäten vorliegen [Vog03, Vog04b, Ber05]. Die Stabilität dieser dynamischen Heterogenitäten halten ungefähr für die Dauer der Sprungzeitskala an und sind somit eher kurzlebig [Vog06, Bri10]. Andererseits besteht wiederum auch die Möglichkeit von in der Literatur vielfach diskutierten korrelierten Vor- und Rückwärtssprüngen [Fun05, Vog02b, Vog04a], sodass für die Ionenbewegung in Gläsern schließlich auch eine Mischung aus beiden Szenarien denkbar wäre.<sup>7</sup> Da der wesentliche Effekt einer breiten Verteilung  $G(\log \tau_c)$  aber zumeist nur in einer Verbreiterung der dynamischen NMR-Effekte bezüglich der Temperatur resultiert, wurde für die weiteren Simulationen dieses Kapitels auf eine Verteilung von Korrelationszeiten verzichtet.  $F_2(t_m)$  zerfällt dann in einer monoexponentiellen Kurve, wie in Abb. 5.4.5 durch die offenen Quadrate dargestellt.

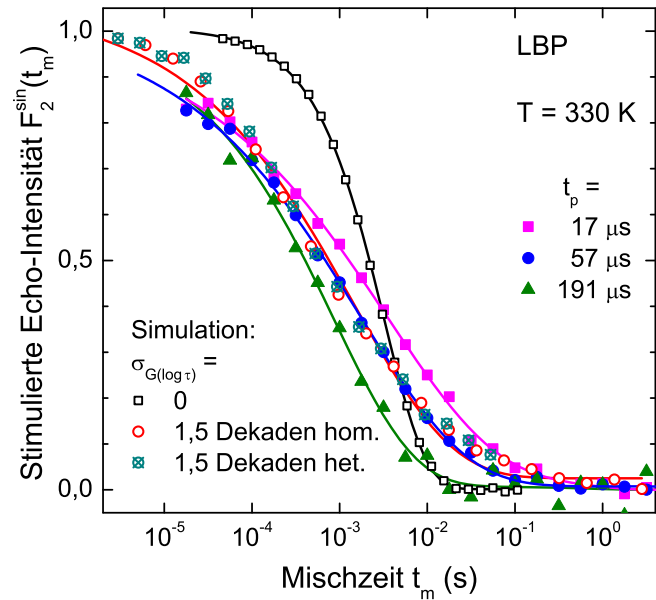


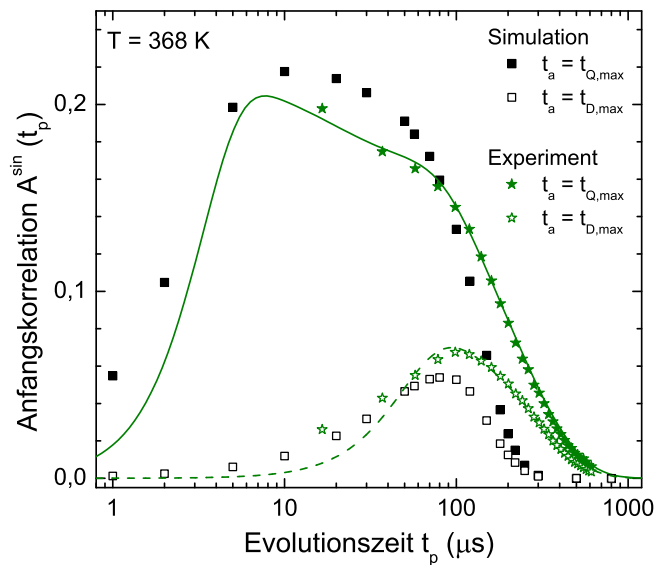
Abb. 5.4.5. Stimulierte Echoamplituden  $F_2^{\text{sin}}(t_m)$  von Lithiumborophosphat bei 330 K für verschiedene Evolutionszeiten. Die schwarzen offenen Quadrate zeigen Simulationen mit  $z = 7$  für eine einzige Korrelationszeit bei  $t_p = 57 \mu\text{s}$ .  $F_2^{\text{sin}}$ -Simulationen bei einer Gaußschen Verteilung  $G(\log \tau_c)$  in einem homogenen (rote Kreise) und in einem heterogenen Szenario (gekennzeichnete Kreise) ergeben für  $\sigma_{G(\log \tau)} = 1,5$  Dekaden gute Übereinstimmungen mit dem Experiment.

## 5.5. Diskussion

Die Ergebnisse zu simulierten Zwei-Phasen-Korrelationsfunktionen werden im Folgenden nun in drei Abschnitten bezüglich der Anfangs- und Endzustandskorrelationen, der erhaltenen Korrelationszeiten und der Frage nach der Separierbarkeit der quadrupolaren und dipolaren Korrelationsfunktionen diskutiert. Zur besseren Übersicht werden dabei, wie bereits zuvor in Kap. 3.5.3.1, die abgekürzten Korrelationsfunktionen  $S_{2,\mu}(t_p, t_m, t_a) = \sin[\omega_\mu(0)t_p] \sin[\omega_\mu(t_m)t_a]$  und  $C_{2,\mu}(t_p, t_m, t_a) = \cos[\omega_\mu(0)t_p] \cos[\omega_\mu(t_m)t_a]$  mit  $\mu \in \{Q, D\}$  verwendet.

<sup>7</sup>Während eine *dynamische* Heterogenität aus der Existenz von unterschiedlichen dynamischen Subensembles folgt, bedeutet eine *dynamische* Homogenität, dass die Streckung der Korrelationsfunktion intrinsisch ist [Böh96a]. Erst durch ein Bewegungsmodell werden die Begriffe „heterogen“ z.B. mit einer Energiebarrierenverteilung und „homogen“ mit korrelierten Vor- und Rückwärtssprüngen in Verbindung gebracht.

### 5.5.1. Quadrupolare und dipolare Anfangs- und Endzustandskorrelationen



**Abb. 5.5.1.** Anfangskorrelationen  $A^{\sin}(t_p)$  für  $F_2^{\sin}(t_m \rightarrow 0)$  erhalten aus Experimenten an LBP bei 368 K (grüne Sterne) und durch RW-Simulationen (Quadrate). Die offenen Symbole repräsentieren die dipolaren Korrelationen  $S_{2,D}$  bzw. im Experiment die Amplitude des Zentrallinienpeaks im Zeitsignal. Die Linien wurden entsprechend Gl. (5.9) berechnet, wobei exponentielle transversale Relaxationsfunktionen für die quadrupolaren und die dipolaren Beiträge mit unterschiedlichen Raten berücksichtigt wurden.

fekt sollte  $A^{\sin}$  entsprechend Gl. (5.9) auf ein theoretisches Maximum von  $A^{\sin}(t_p \rightarrow \infty) = 35/128 \approx 0,273$  anwachsen.

Die dipolare Korrelation  $A_D^{\sin}$  kann quasi-separat aus der Zentrallinienintensität im Zeitsignal bei  $t_{D,\max} \geq t_{Q,\max}$  ausgelesen werden.  $A_D^{\sin}(t_p)$ , in Abb. 5.5.1 dargestellt durch die offenen Symbole, durchläuft ein Maximum bei  $t_p \approx 85 \mu\text{s}$  gefolgt von einem schnellen exponentiellen Zerfall. Für die transversalen Relaxationszeiten ergeben sich aus numerischen Anpassungen  $T_{2,D}^{\sin} \approx 570 \mu\text{s}$  für die dipolare und  $T_{2,Q}^{\sin} \approx 228 \mu\text{s}$  für die quadrupolare Korrelation. Mit diesen Relaxationszeiten liefert Gl. (5.9) sehr gute Beschreibungen der experimentellen Daten von LBP, siehe die grünen Linien in Abb. 5.5.1. Die in dieser Abbildung offensichtliche Abweichung zu den Daten aus Simulationen könnte auf eine Abweichung zwischen der mittleren Lebensdauer  $\langle \tau_{LT} \rangle$  und der Korrelationszeit  $\tau_c$  der Experimente zurückzuführen sein.

Simulationen von  $F_2^{\sin}(t_m)$  resultieren stets in einer Endzustandskorrelationen von  $Z^{\sin} = 0$ , so wie es für eine symmetrische Frequenzverteilung mit unendlich viele unterscheidbaren Plätzen zu erwarten ist. Die Endzustandskorrelationen des korrespondierenden Zeeman-Experiments  $Z^{\cos}$  (mit  $\varphi_3 = 45^\circ$ ) dagegen, zerfallen von Eins für  $\sigma_Q t_p > 2$  zu einem Plateau  $Z^{\cos} = 29/160 \approx 0,18$ . Diesem folgt eine zweiter Zerfall auf Null im Bereich  $1/2 > \sigma_D t_p > 2$ .

### 5.5.2. Einfluss dipolarer Fluktuationen auf die Korrelationszeiten stimulierter Echos

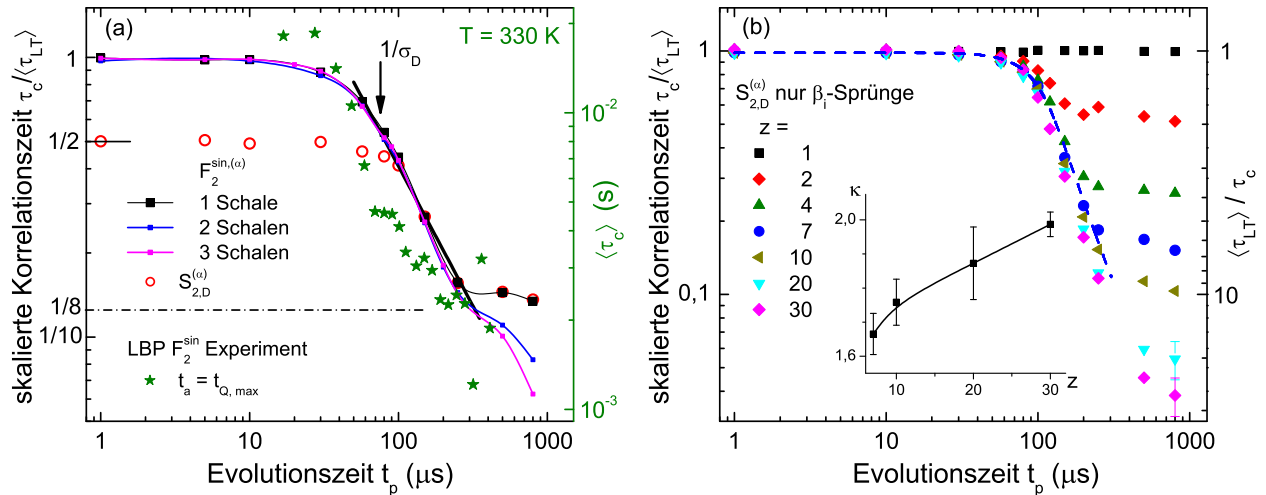
Da die dipolare Korrelation erst mit zunehmender Evolutionszeit einen relevanten Einfluss auf die Korrelationsfunktion gewinnt, kann durch Variation von  $t_p$  auch gezielt der Einfluss auf die gemessene Korrelationszeit untersucht werden. In Abb. 5.5.2(a) sind für  $z = 7$  die Korrelationszeiten  $\tau_c$ , welche aus mit dem Schalenmodell simulierten Korrelationszerfällen mittels numerischer Anpassung von Gl. (5.10)

Die Evolutionszeitabhängigkeit von  $F_2(t_p, t_m, t_p)$  enthält, wie in Kap. 3.5.3.3 erläutert, Informationen über die Art und die Geometrie des grundlegenden Sprungprozesses. In Abb. 5.5.1 sind die Anfangskorrelationen  $A^{\sin}(t_p)$  aus den Simulationen des Schalenmodells mit Berechnungen nach Gl. (3.117) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit experimentellen Daten von LBP (grüne Sterne) bei 368 K dargestellt. In Simulationen und Experimenten wurden die Signalamplituden zum Zeitpunkt der Quadrupolechos bei  $t_a = t_{Q,\max}$  ausgelesen. Für  $t_p < 10 \mu\text{s}$  steigt  $A^{\sin}$  in Folge des Aufbaus einer quadrupolaren Korrelation  $S_{2,Q}$  stark an. Dieser Bereich ist im Experiment aufgrund der endlichen Totzeit von einigen Mikrosekunden leider nicht zugänglich. Nach dem Korrelationsaufbau durchläuft  $A^{\sin}(t_p)$  ein Maximum, weil durch dipolare Dephasierung die Signalamplitude wieder abnimmt. Da jedoch bis ca.  $1/\sigma_D \approx 76 \mu\text{s}$  zusätzlich eine dipolare Korrelation  $C_{2,D}$  aufgebaut wird, kompensiert diese teilweise den Zerfall. Ohne den Relaxationseffekt sollte  $A^{\sin}$  entsprechend Gl. (5.9) auf ein theoretisches Maximum von  $A^{\sin}(t_p \rightarrow \infty) = 35/128 \approx 0,273$  anwachsen.

bestimmt wurden, auf einer reduzierten Skala  $\tau_c / \langle \tau_{LT} \rangle$  dargestellt. Für Evolutionszeiten kleiner als die inverse dipolare Standardabweichung  $1/\sigma_D \approx 76 \mu\text{s}$  liegen die  $\tau_c$  genau bei der mittleren Lebensdauer  $\langle \tau_{LT} \rangle$  des Einzelspins, was zeigt, dass der Korrelationsverlust durch  $\alpha$ -Sprünge dominiert wird. Für längere Evolutionszeiten fällt  $\tau_c$  mit  $t_p^{-1}$  ab, was in Abb. 5.5.2(a) durch die schwarze Linie dargestellt ist. Dieser Abfall endet in einem Plateau bei

$$\tau_c \approx \frac{\langle \tau_{LT} \rangle}{z + 1}, \quad (5.11)$$

was darauf hindeutet, dass bei langen Evolutionszeiten  $t_p$  auch kleine Fluktuation der Dipolfrequenz  $\omega_D^{(\alpha)}$  ausreichen, z.B. durch einen einzelnen  $\beta_i$ -Sprung, um einen merklichen Korrelationsverlust zu verursachen.



**Abb. 5.5.2.** (a) Skalierte aus den simulierten Korrelationsfunktionen erhaltene Zeitkonstanten  $\tau_c$  für  $z = 7$  als Funktion der Evolutionszeiten. Bei allen Korrelationsfunktionen wurde die gleiche mittlere Lebensdauer  $\langle \tau_{LT} \rangle$  angenommen. Simulationen von  $\langle F_2^{\text{sin},(\alpha)} \rangle$  sind als geschlossene Symbole für eine, zwei und drei Koordinationsschalen dargestellt. Wird ausschließlich die dipolare Korrelation  $S_{2,D}$  betrachtet, ergibt sich für  $t_p > 1/\sigma_D$  eine um einen Faktor Zwei reduzierte Korrelationszeit. Gemessene mittlere Korrelationszeiten  $\langle \tau_c \rangle$  für Lithiumborophosphat sind als grüne Sterne dargestellt. (b) Simulationen für ein Szenario bei dem nur  $\beta_i$ -Sprünge stattfinden. Die Plateaus bei langen  $t_p$  liegen gerade bei  $1/z$ . Für steigende Koordinationszahlen  $z$  strebt dieses Szenario einer eingeschränkten Diffusion im Frequenzraum entgegen, was in einem gegen  $\kappa = 2$  laufenden Exponenten bei der Anpassung von Gl. (5.12) (gestrichelte blaue Linie) resultiert, siehe den Einschub.

Die Simulationen mit zwei und drei Koordinationsschalen weisen darüber hinaus ein weiteres Abfallen des Plateauwertes auf, was zeigt, dass bei noch längeren  $t_p \gtrsim 200 \mu\text{s}$  schließlich auch die noch kleineren Fluktuationen von Spins auf den weiter außen liegenden Koordinationsschalen erfasst werden. Um die dynamischen Beiträge von quadrupolaren und dipolaren Fluktuationen zu untersuchen, wurden  $S_{2,D}$  und  $S_{2,Q}$  getrennt simuliert. Die quadrupolaren Korrelationszeiten aus letzteren ergeben bezüglich  $t_p$  konstante Korrelationszeiten  $\tau_{c,Q} = \langle \tau_{LT} \rangle$ . Für die dipolaren Korrelationsfunktionen, ausgelesen bei  $t_a = t_{D,\text{max}}$ , ist  $\tau_{c,D} = \langle \tau_{LT} \rangle / 2$ . Der hier auftretende Faktor  $1/2$  steht im Einklang mit experimentellen Ergebnissen zu  $\beta$ -Eukryptit [Qi04] und Lithium-Orthosilikat [Wil06] und resultiert in dem hier untersuchten Modell aus dem gemeinsamen Einfluss von  $\alpha$ - und  $\beta_i$ -Sprüngen, wovon letztere auf der Zeitskala von  $z \langle \tau_{LT} \rangle$  gerade einen vollständigen  $\alpha$ -Sprung darstellen. Hypothetisch zerfällt die dipolare Korrelationsfunktion deshalb gerade doppelt so schnell, als wenn nur  $\alpha$ -Sprünge oder nur  $\beta_i$ -Sprünge stattfänden. Für längere  $t_p > 1/\sigma_D$  beschreibt  $\tau_{c,D}$  dann den gleichen Verlauf wie  $\tau_c$ .

Um zu sehen, ob der Faktor  $1/2$  tatsächlich durch das Zusammenfallen zweier unterschiedlicher Bewegungsprozesse verursacht wird, deren dynamische Raten dann einfach zu addieren wären, wurde ein Szenario untersucht, in dem nur  $\beta_i$ -Sprünge erlaubt sind. Für verschiedene Koordinationszahlen  $z$  sind die resultierenden Zeitskalen  $\tau_{c,D,\beta}(t_p)$  in Abb. 5.5.2(b) aufgetragen. Für kurze Evolutionszeiten  $t_p \leq 1/\sigma_D$  ergibt sich hier  $\tau_{c,D,\beta} = \langle \tau_{LT} \rangle$ , was die Hypothese bestätigt, dass  $\alpha$ - und  $\beta_i$ -Sprünge als unabhängige

Prozesse aufzufassen sind und dass im Mittel eine Anzahl von  $z$  Sprüngen nötig ist, um eine ausreichende Dekorrelation zu verursachen. Für längere  $t_p$  folgt auch in diesem Szenario für  $z > 1$  ein Abfall von  $\tau_c$  bei  $t_p \geq 1/\sigma_D$ , bei dem die Streckungsexponenten  $\beta$  der sonst monoexponentiellen Korrelationszerfälle für  $z \geq 4$  auf  $\sim 0,89$  kurz absinken. Für lange  $t_p$  erreicht  $\tau_c$  wiederum ein Plateau, welches nun bei  $\tau_c/\langle\tau_{LT}\rangle \approx 1/z$  liegt. Ausgehend von  $z = 1$ , wofür jeder  $\beta_i$ -Sprung direkt auch einen  $\alpha$ -Sprung darstellt, spiegeln diese abfallenden Plateauwerte die Tatsache wider, dass hier bereits einzelne  $\beta_i$ -Sprünge eine signifikante Dekorrelation herbeiführen.

Im Limes  $z \rightarrow \infty$  nähert sich die Zeitabhängigkeit von  $\omega_D^{(\alpha)}$  einer eingeschränkten Diffusion im Frequenzraum. Die theoretische Betrachtung dieses Falls im Rahmen eines Diffusions-Frequenz-Sprung-Modell (DFJ) von Geil et al. [Gei08] wurde bereits in Kap. 3.5.3.3 vorgestellt. Für endliche  $z$  stellt

$$\tau_{\sin}^{\text{RDFJ}} = -\langle\tau_{LT}\rangle \ln \left\{ \frac{\sinh^{-1} \left[ e^{-1} \sinh \left( \sigma_D^\kappa t_p^\kappa \right) \right]}{\sigma_D^\kappa t_p^\kappa} \right\} \quad (5.12)$$

eine empirische Anpassung von Gl. (3.133a) dar. Die gestrichelte Linie in Abb. 5.5.2(b) zeigt, dass diese für  $z = 7$  mit einem Exponenten von  $\kappa \approx 1,6$  eine sehr gute Anpassung der  $\tau_{c,D,\beta}(t_p)$ -Daten vor dem finalen Plateau liefern. Der Exponent  $\kappa < 2$  stützt die Annahme, dass die mittleren dipolaren Frequenzfluktuationen  $\langle|\Delta\omega_{D,\beta}|\rangle$  klein aber endlich sind. Die Exponenten  $\kappa$ , welche sich für größere  $z$  ergeben, sind im Einschub von Abb. 5.5.2(b) dargestellt. Für steigende  $z$  nähern sich diese an den für eine freie Diffusion anzunehmenden Wert von  $\kappa = 2$  an.

Ein Überlagerung der Zeitskalen  $\tau_{c,D,\alpha}$  und  $\tau_{c,D,\beta}$  könnte darüber hinaus für eine zusätzliche Reduktion von  $\kappa$  auf ca. 1 verantwortlich sein. Schließlich zeigt die gute Übereinstimmung der Simulationen mit den experimentellen Daten von LBP bei 330 K in Abb. 5.5.2(a), dass eine Koordinationszahl in der Größenordnung von  $z \approx 7$  eine realistische Annahme darstellt.

### 5.5.3. Faktorisierung von Produktkorrelationsfunktionen

In diesem Abschnitt wird nun noch der Frage nach der Separierbarkeit von quadrupolaren und dipolaren Korrelationsfunktionen nachgegangen, welche in den Gln. (3.117) und (3.124) stets im Produkt auftreten. Sollten diese Funktionen unkorreliert zueinander sein, dann würde sich durch das Verhältnis  $\langle F_2^{\sin} \rangle / \langle F_2^{\cos} \rangle$  der dipolare Beitrag unabhängig messen lassen. In Abb. 5.5.3 sind die Korrelationszeiten aus den entweder im Produkt oder einzeln im Ensemble gemittelten Funktionen, z.B.  $\langle S_{2,D} C_{2,Q} \rangle$  und  $\langle S_{2,D} \rangle \langle C_{2,Q} \rangle$  dargestellt. Da für  $t_p \rightarrow 0$  die Kosinus-Funktionen  $C_{2,\mu}$  immer Eins ergeben, folgt für alle Produktkombinationen mit  $S_{2,\mu}$ , dass letztere den Zerfall bei sehr kurzen Evolutionszeiten dominieren. In diesem Regime für  $t_p < 1/\sigma_\mu$  faktorisieren entsprechend die Korrelationsfunktionen. Für längere Evolutionszeiten weichen  $\langle S_{2,D} C_{2,Q} \rangle$  und  $\langle S_{2,D} \rangle \langle C_{2,Q} \rangle$  schließlich stark voneinander ab, siehe den Übergang bei  $1/\sigma_Q$  in Abb. 5.5.3.

Werden die quadrupolaren und die dipolaren  $\alpha$ -Sprünge durch  $\langle S_{2,D} \rangle \langle C_{2,Q} \rangle$  als ungekoppelte dynamische Prozesse aufgefasst, dann folgt zusammen mit den ohnehin unabhängigen  $\beta_i$ -Sprüngen eine Reduktion von  $\tau_c/\langle\tau_{LT}\rangle$  auf ein Drittel. Damit einhergehend fällt das Plateau für sehr große  $t_p$  von  $1/8$  auf  $1/9$  ab.

Von besonderem Interesse sind die Kombinationen  $\langle C_{2,D} S_{2,Q} \rangle$  und  $\langle C_{2,D} \rangle \langle S_{2,Q} \rangle$  sowie die Kombinationen  $\langle C_{2,D} C_{2,Q} \rangle$  und  $\langle C_{2,D} \rangle \langle C_{2,Q} \rangle$ , da diese im Rahmen der  $F_2^{\sin}$ -, Gl. (3.117), und der  $F_2^{\cos}$ -Experimente, Gl. (3.124), auftreten. Weil für  $t_p < 1/\sigma_D$  der Faktor  $C_{2,D}$  bei Eins liegt, liegt hier für kurze  $t_p$  tatsächlich eine Faktorisierung vor und  $\langle\tau_{LT}\rangle$  kann direkt aus der experimentellen Korrelationsfunktion erhalten werden. Dieser Fall entspricht gerade der von Qi et al. [Qi02a] vorgeschlagenen Unterdrückung der dipolaren Korrelation bei kurzen Evolutionszeiten. Im Bereich des Plateaus bei langen  $t_p$  tritt eine Reduktion von  $1/8$  auf  $1/9$  auf, welche allerdings im Experiment wohl kaum aufzulösen ist. In Abb. 5.5.3 sind zusätzlich

noch die ausschließlich Sinus-modulierten Korrelationen  $\langle S_{2,D} S_{2,Q} \rangle$  und  $\langle S_{2,D} \rangle \langle S_{2,Q} \rangle$  dargestellt. Bei diesen lassen sich beide Korrelationen jedoch unabhängig von  $t_p$  messen, sodass über den gesamten Bereich von Evolutionszeiten eine Trennung zwischen den Produkten vorliegt.

Bezüglich der Separierbarkeit lässt sich basierend auf dem untersuchten Modell feststellen, dass im Allgemeinen keine Faktorisierung der Produktkorrelationsfunktionen vorliegt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass ein Faktor von weniger als Zwei wohl kaum in Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Ionendynamik auffallen sollte, da diese sich in der Regel über mehrere Größenordnung verfolgen lässt. Insbesondere für die angewendeten  $F_2^{\text{sin}}$ - und  $F_2^{\text{cos}}$ -stimulierten Echos gilt, dass die Bewegungszeitskala  $\langle \tau_{LT} \rangle$  für  $t_p < 1/\sigma_D$  (bzw.  $1/\sigma_Q < t_p < 1/\sigma_D$  für  $F_2^{\text{cos}}$ ) zuverlässig gemessen werden kann.

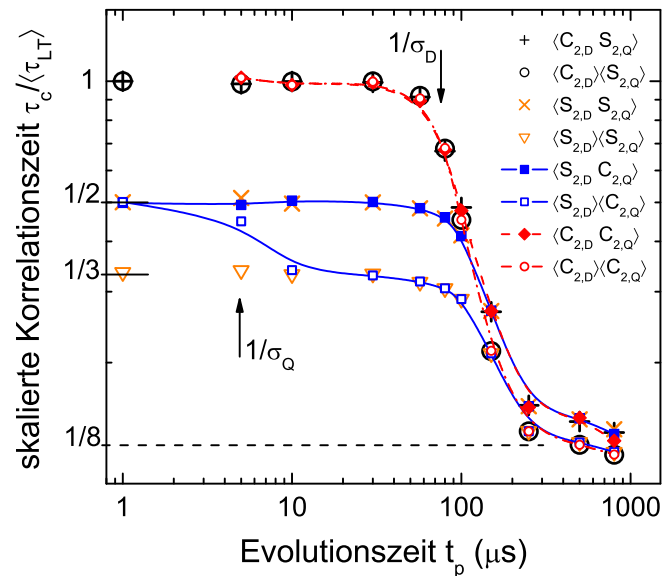


Abb. 5.5.3. Korrelationszeiten aus gemischten Produktkorrelationsfunktionen im gemeinsamen und im faktorisierten Ensemblemittel.

## 5.6. Zusammenfassung

Im Abschluss dieses Kapitels lässt sich nun

zusammenfassen, dass sich random-walk Simulationen als nützlich erwiesen haben, einige der in Li-NMR Experimenten typischerweise beobachteten Effekte besser zu verstehen. Mit dem Fokus auf  $^7\text{Li}$ -NMR wurden dazu quadrupolare und dipolare Frequenztrajektorien erzeugt, wobei für letztere ein einfaches Schalenmodell eingeführt wurde. In diesem sitzt ein betrachteter dipolarer Spin in der Mitte einer Kugel auf deren Oberfläche die dipolare Dynamik durch weitere bewegliche Spins simuliert wird. Zur Berechnung des dipolaren Frequenzbeitrags wurde schließlich auf die Lokalfeld-Näherung aus Kap. 3.3.2 zurückgegriffen. Mit der Einführung weiterer Koordinationsschalen konnte gezeigt werden, dass eine einzige Schale ausreicht, um die wesentlichen dynamischen Effekte der Dipolwechselwirkungen zu erfassen. Die durch das Modell definierte Dipolfrequenz und deren Fluktuationen wurde eingehend analysiert und charakterisiert.

Das untersuchte Modell erweist sich generell als geeignet, um gemischte Korrelationsfunktionen zu erzeugen, welche viele der experimentell an Lithium-Borophosphat festgestellten Merkmale reproduzieren. Neben der Bewegungsverschmälerung von  $F_2^{\text{sin}}(t_a)$ -Zeitsignalen gehören hierzu die Evolutionszeitabhängigkeit der Anfangskorrelation  $A^{\text{sin}}(t_p)$  und das für lange Evolutionszeiten  $t_p > 1/\sigma_D$  beobachtete Absinken der aus stimulierten Echos erhaltenen Korrelationszeiten  $\tau_c(t_p)$ . Hierbei wurde insbesondere auch erforscht, inwieweit sich die gemischten Produktkorrelationsfunktionen aus quadrupolaren und dipolaren Beiträgen faktorisieren lassen, mit dem Resultat, dass dies zumindest zu einem großen Anteil der Fall ist.

Der Wert der Gauß-verteilten Quadrupolfrequenz ist in den durchgeführten Simulationen prinzipiell unabhängig von dem der Dipolfrequenz. Es ist deshalb davon auszugehen, dass im Prinzip alle der festgestellten Effekte zwischen diesen beiden Frequenzen erhalten bleiben, wenn eine komplexere Verteilung für die Quadrupolkopplungen betrachtet würde, wie z.B. durch das Czjzek-Modell für Gläser, siehe Anhang A.2 gegeben. Diese Überlegungen gelten vermutlich in gleicher Weise auch dann, wenn die Quadrupolwechselwirkung in 2. statt in 1. Ordnung für z.B.  $^{23}\text{Na}$  oder  $^{17}\text{O}$  zu betrachten ist.





---

## 6. Kurzer Vergleich übergreifender methodischer Aspekte

Die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten experimentellen und simulativen Ergebnisse zu verschiedenen Systemen und NMR-Methoden sollen jetzt in einem gemeinsamen Kontext betrachtet werden. Eine Herausarbeitung der Unterschiede und Gemeinsamkeiten der verwendeten methodischen Ansätze auf Basis der durchgeführten Experimente dieser Arbeit soll für zukünftige Messungen eine nützliche Orientierungshilfe geben.

Anhand der Ergebnisse wird zum einen deutlich, dass an den verschiedenen Quadrupolkernen  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$  und  ${}^{17}\text{O}$  mit Anpassungen an die jeweils unterschiedlichen Bedingungen zum Teil sehr ähnliche experimentelle Methoden angewendet werden können. Die augenscheinlichste Trennung dieser Bedingungen kann anhand der Tatsache vollzogen werden, ob eine nicht-selektive Anregung des gesamten NMR-Spektrums möglich ist oder nicht. Während der erstere Fall für  ${}^7\text{Li}$  mit einer moderaten Quadrupolwechselwirkung sehr gut erfüllbar ist, ist für  ${}^{23}\text{Na}$  und  ${}^{17}\text{O}$  in der Regel nur eine selektive Anregung der Zentrallinie möglich. Generell ist für die Durchführung von z.B. stimulierten Echo-Experimenten eine dominante anisotrope Frequenzaufspaltung von ca. 20 bis 150 kHz wünschenswert, egal ob z.B. durch die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung im nicht-selektiven Anregungsfall oder durch die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung bei selektiver Anregung. In beiden Fällen sind die jeweiligen Pulssequenzen auch dazu geeignet den Anteil einer anisotropen chemische Verschiebung zu refokussieren [Sch95, AA15]. Durch die Bedingung an die Frequenzaufspaltung ist gewährleistet, dass typische dipolare Wechselwirkungen in der Größenordnung von wenigen kHz deutlich kleiner bleiben als die quadrupolare Aufspaltung bzw. die chemische Verschiebung. Dies ist für die Kerne  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^{17}\text{O}$  in den untersuchten Systemen  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  und Dimethylsulfon sehr gut erfüllt, weshalb in diesen Fällen umfangreich stimulierte Echos z.B. in Abhängigkeit der Temperatur gemessen werden konnten.

Um darüber hinaus zweidimensionale Pulveraustauschspektren messen zu können, musste für den nicht-selektiv angeregten  $I = 3/2$ -Kern  ${}^7\text{Li}$  zuerst eine theoretische Grundlage für die Detektion von  $\cos$ - $\cos$ -stimulierten Echos geschaffen und eine numerische Methode zur nachträglichen Rekonstruktion des in der Totzeit verlorenen Signals entwickelt werden. Diese Rekonstruktion führt aufgrund unvermeidbarer numerischer Fehler dazu, dass die zweidimensionale Echospektroskopie an  ${}^7\text{Li}$  der bei selektiver Anregung unterlegen zu sein scheint. Dort ist nämlich durch die Erweiterung auf eine 5-Pulsfolge ein fehlerfreies Spektrum direkt zugänglich [AA16]. Dennoch ist die Qualität der an  ${}^7\text{Li}$  und der an  ${}^{17}\text{O}$  aufgenommenen 2D-Spektren mindestens ähnlich, da sich abgesehen von Isotopenhäufigkeiten für die selektive Zentrallinienanregung von  $I = 5/2$ -Kernen nur das  $\left(\frac{6}{35}\right) / \left(\frac{9}{20} + \frac{\sqrt{2}}{5}\right) \approx 0,23$ -fache der Signalintensität des  ${}^7\text{Li}$ -Kerns ergibt. Durch zukünftige Kreuzpolarisationsexperimente gibt es hier aber auch noch Verbesserungspotential bei der  ${}^{17}\text{O}$ -Signalqualität.

Für  ${}^{23}\text{Na}$  ist die zuvor genannte Bedingung an die dominante Resonanzaufspaltung bei vernachlässigbarer Dipolwechselwirkungen wegen der typischen Zentrallinienbreite von ca. 10 kHz nicht erfüllt, siehe die Angaben typischer Größenordnungen in Tab. 3.3.1 in Kap. 3.3. Für  ${}^{23}\text{Na}$  wurden schließlich keine stimulierten Echos gemessen, weil für die erhaltenen Korrelationszerfälle nicht unterschieden werden könnte, ob es sich um quadrupolare Einteilchen- oder um dipolare Vielteilchen-Korrelationsfunktionen handelte.

Zusätzlich sind die Korrelationszeitenverteilungen  $g(\ln \tau_c)$  der  $\text{Na}^+$ -Dynamik in den untersuchten Gläsern sehr breit, sodass davon auszugehen ist, dass die relativ kurze Spin-Gitter-Relaxation die Detektion der stark gestreckten Korrelationszerfälle maßgeblich behindert. Stattdessen liefert die gemeinsame Analyse von Zentrallinien-Relaxationszeiten im Laborsystem und unter Einwirkung eines relativ starken Lockpulses (z.B.  $\omega_1 \approx 2\pi \cdot 55 \text{ kHz}$  in Abb. 4.3.7(c)) zusammen mit einer Analyse der temperaturunabhängigen Linienbreite einen guten Zugang zur Ionendynamik in diesen Gläsern. Es ist jedoch klar, dass diese Methoden kein Alleinstellungsmerkmal für die Na-NMR darstellen. Vielmehr ist es sogar so, dass insbesondere die Relaxationszeitmessungen im rotierenden Koordinatensystem für  $^7\text{Li}$  ein deutlicheres Minimum aufweisen, siehe Abb. 4.2.18(a), da die Stärke des Lockpulses bis in die Größenordnung der Quadrupolkopplung gebracht werden kann.

Um die Güte der selektiven Anregung von  $^{23}\text{Na}$  festzustellen, ist die Breite des Satellitenspektrums abzuschätzen. Es ergibt sich, dass obwohl die Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q$  wesentlich kleiner ist als z.B. für  $^{17}\text{O}$ , das innere Satellitenspektrum in beiden Fällen ungefähr gleich groß ist. Im Rahmen des Czjzek-Modells für amorphe Festkörper, s. Anhang A.2, gilt mit den Quadrupolkopplungskonstanten aus Tab. 3.3.1 ( $C_{Q,\text{Na}} = 2 \text{ MHz}$  und  $C_{Q,\text{O}} = 7 \text{ MHz}$ ) für die Varianz des Spektrums:

$$\langle \omega_Q^2 \rangle = \left( \frac{3}{2I(2I-1)} \right)^2 \sigma_{C_z}^2 = \left( \frac{3}{2I(2I-1)} \right)^2 \frac{2}{14-3\sqrt{3}} \langle \chi_Q^2 \rangle \approx (2\pi \cdot 0,5 \text{ MHz})^2. \quad (6.1)$$

Das äußere Satellitenspektrum von  $^{17}\text{O}$  ist genau doppelt so breit. Analog zu einer Berechnung in [AA16] ist davon auszugehen, dass bei einer typischen  $90^\circ$ -Pulslänge von  $4 \mu\text{s}$  und einer Anregungsbreite von  $\delta\nu_{\text{Puls}} \approx 220 \text{ kHz}$  bis zu 20,7 ( $I = 3/2$ ) bzw. 28,9% ( $I = 5/2$ ) des Signals eines Einpulsexperimentes auf die Anregung der Satelliten entfällt. In Experimenten mit mehreren und/oder längeren Pulsen wird dieser Beitrag jedoch sicherlich noch vermindert. Sehr ähnliche Bedingungen liegen im Übrigen auch häufig für die Kerne  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ ) und  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ) in amorphen Materialien vor.

---

## 7. Zusammenfassung

Wesentliches Ziel der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Studien war die systematische Entwicklung und Anwendung von Methoden der magnetischen Kernspinresonanz halbzahlicher Quadrupolkerne im Hinblick auf eine umfangreiche Charakterisierung von Reorientierungs- und Transportprozessen in Festkörpern. Die Themen der vorliegenden Arbeit wurden hierzu in den Teilgebieten der Theorie, in Experimenten und in Simulationen mit dem Fokus auf die Isotope  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  (beide  $I = 3/2$ ) und  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) bearbeitet. Zur Entwicklung von NMR-Methoden an diesen Kernen war es unter Berücksichtigung der jeweiligen Bedingungen möglich, etablierte Konzepte der NMR-Spektroskopie an Kernen mit  $I = 1/2$  (z.B.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) und  $I = 1$  ( $^2\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ) geeignet zu übertragen.

Für die betrachteten Quadrupolkerne ist eine Unterteilung in zwei Gruppen sinnvoll.  $^7\text{Li}$  kann aufgrund einer Quadrupolwechselwirkung mit einer Linienbreite von weniger als ca. 150 kHz nicht-selektiv angeregt werden, während für  $^{23}\text{Na}$  und  $^{17}\text{O}$  mit konventionellen Spektrometern nur eine selektive Anregung der Zentrallinie möglich ist. Für den Fall von  $^7\text{Li}$  konnte gezeigt werden, dass bei Anwendung der üblichen Spin-Echo-Experimente quadrupolare Transienten auftreten, die Störungen der Linienform im NMR-Spektrum verursachen. Diese Transienten können bei einem speziellen Flipwinkel des Refokussierungspulses und mit geeigneten Pulsphasenzyklen unterdrückt und dadurch störungsfreie Spin-Echo-Spektren gemessen werden. Weiterhin wurde gezeigt, wie durch die Unterdrückung quadrupolarer Transienten auch experimentell bisher für  $I = 3/2$  nicht zugängliche Kosinus-modulierte stimulierte Echos erzeugt werden können. Da Sinus- und Kosinus-modulierte stimulierte Echos jeweils mit Dreipulsfolgen generiert werden, geht allerdings ein Teil des Signals in der Detektor-Totzeit verloren. Dieses Signal konnte unter Zuhilfenahme eines Extrapolationsalgorithmus aber mit ausreichender Präzision rekonstruiert werden. Durch Kombination von Sinus- und Kosinus-Datensätzen wurden erstmals rein absorptive statische zweidimensionale  $^7\text{Li}$ -Pulveraustauschspektren erzeugt, die nun auch für die  $^7\text{Li}$ -NMR ein mächtiges Werkzeug zur Visualisierung von Austauschprozessen in Festkörpern darstellen. Des Weiteren wurden die zur Detektion von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen nötigen theoretischen Berechnungen durchgeführt und vorgestellt. Diese Berechnungen ermöglichen zukünftige Experimente, mit denen dynamische Heterogenitäten nachgewiesen sowie deren Lebensdauer gemessen werden können.

Für den konventionell nur selektiv anregbaren Kern  $^{23}\text{Na}$  mit einer Quadrupolwechselwirkung im Bereich von wenigen MHz sind viele dieser Methoden nicht oder nur schwer einsetzbar, weshalb auf konventionellere Experimente zurückgegriffen wurde. Es wurden Berechnungen zu Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1\rho}$  unter der Einwirkung eines Radiofrequenzpulses nach selektiver Anregung durchgeführt, welche wiederum Zugang zu dynamischen Prozessen auf der Zeitskala von Mikrosekunden bieten. Dies stellt besonders dann eine wertvolle Methode dar, wenn aufgrund geringer dynamischer Entkopplung das  $T_1$ -Minimum nicht unterhalb des Schmelzpunktes (oder der Glasübergangstemperatur) liegt.

Auf der experimentellen Seite wurde der schnelle Ionenleiter Lithiumindiumphosphat,  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ , herangezogen, um als  $^7\text{Li}$ -Testsystem die theoretisch entwickelten Methoden zur Aufnahme von Spin-Echo-Spektren, Kosinus-modulierten stimulierten Echos und zweidimensionalen Pulveraustauschspektren erfolgreich experimentell zu testen. Die durch Kosinus-modulierte stimulierte Echos erhaltenen Korrelationszeiten weisen eine hervorragende Übereinstimmung mit Zeitkonstanten aus Sinus-modulierten Korrelationsfunktionen auf und ermöglichten eine Präzisierung der in der Literatur vorhandenen Daten

zur Ionendynamik in  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ . So weisen die Kosinus-modulierten Korrelationsfunktionen einen dreistufigen Zerfall auf, welcher die Existenz eines zweiten bisher nicht studierten Bewegungsprozesses in  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  belegt. Durch evolutionszeitabhängige Messungen konnte diesem Prozess ein diffusiver Frequenzcharakter nachgewiesen werden. Die zweidimensionalen Austauschspektren erzeugen ein spezifisches Abbild der Geometrie der Ionendiffusion in diesem schnellen Ionenleiter.

Ein weiteres System zur Anwendung von  $^7\text{Li}$ -NMR-Methoden war Lithiumtriborat,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , in welchem eine stark anisotrope Leitfähigkeit durch die Ausbildung von Diffusionskanälen bereits bekannt war. Da die Plätze entlang jedes Kanals magnetisch äquivalent sind, ermöglicht die  $^7\text{Li}$ -NMR die unmittelbare Detektion des Li-Austausches zwischen diesen Kanälen. Weil  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  als Einkristall vorlag, konnte unter Ausnutzung der orientierungsabhängigen Quadrupolwechselwirkung durch temperaturabhängige Spin-Echo-Experimente, selektiv invertierte Spin-Alignment-Spektren, stimulierte Echo-Experimente, zweidimensionale Sinus-Austauschspektren und evolutionszeitabhängige Endzustandskorrelationen dieser Interkanalaustausch charakterisiert und visualisiert werden. Diese Ergebnisse wurden simultan zusammen mit den an pulverförmigen Proben gemessenen  $^7\text{Li}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Linienbreiten, Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem und stimulierten Echos ausgewertet. Durch diese methodenübergreifende Analyse konnte der Austausch über einen Zeitskalenbereich von ca. drei Größenordnungen von Mikrosekunden bis Millisekunden verfolgt werden.

Der Misch-Matrix-Effekt (MGFE), eine Erhöhung oder Verminderung der ionischen Leitfähigkeit in ternären Systemen mit zwei relativ zueinander variierten Glasbildnern, wurde in Serien von Natriumborosilikat (NBS)- und von Natriumborophosphat (NBP)-Gläsern mit der  $^{23}\text{Na}$ -NMR untersucht. Dazu wurden  $^{23}\text{Na}$ -Zentrallinienbreiten und Zentrallinien-Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Laborsystem und unter Einstrahlung eines Radiofrequenzpulses über einen großen Temperaturbereich gemessen und einer gemeinsamen Analyse unterzogen. Die Stärken der Quadrupolkopplungen wurden aus Spektren gewonnen, die unter schneller Probenrotation um den magischen Winkel aufgenommen wurden. Die gemeinsame Analyse der temperaturabhängigen Messungen ermöglichte eine zuverlässige Bestimmung von mittleren Aktivierungsenergien sowie deren Verteilungsbreiten für die  $\text{Na}^+$ -Ionendynamik in allen untersuchten Gläsern. Die Ergebnisse belegen deutlich einen negativen MGFE für das NBS-System und einen positiven MGFE für das NBP-System. Abweichungen zu Aktivierungsenergien aus Leitfähigkeitsmessungen konnten durch die Breiten der Energiebarrierenverteilungen in einem Perkolationsansatz erklärt werden. Nach dieser Theorie wird in Gleichstromleitfähigkeitsmessungen nur die Energiebarriere beobachtet, welche mindestens überwunden werden muss, um einen langreichweitigen Ladungstransport zu ermöglichen.

Als Modellsystem für die Anwendung  $^{17}\text{O}$ -stimulierter Echo-Spektroskopie und zweidimensionaler Austauschspektren bei selektiver Anregung der Zentrallinie wurde die zweizählige Reorientierungsbewegung von Dimethylsulfon untersucht. Über einen Temperaturbereich von ca. 25 K konnte dieser Bewegungsprozess erstmalig auch mit dieser NMR-Spektroskopie-Methode beobachtet werden. Die Austauschintensitäten des gemessenen zweidimensionalen Spektrums stimmen mit durchgeführten Simulationen sehr gut überein, die Auflösung ist aber in zukünftigen Experimenten noch steigerungsfähig.

Dipolwechselwirkungen vermitteln einen indirekten Einfluss der Ionendynamik auf gemessene Zweizeitenkorrelationsfunktionen. Zum Studium dieses Einflusses wurden random-walk Simulationen durchgeführt. Die Dipolwechselwirkung wurde in einer Lokalfeldnäherung betrachtet und die Dynamik auf einem einfachen Schalenmodell simuliert. Die Ergebnisse zeigen, dass durch diesen Ansatz viele der in  $^7\text{Li}$ -NMR typischerweise beobachteten Effekte verstanden werden können. So wurden insbesondere Erkenntnisse darüber gewonnen, wie sich die experimentell gemessenen gemischten Produkte aus Einteilchen- und Vielteilchen-Korrelationsfunktionen näherungsweise trennen lassen.

Zusammenfassend bilden die gesamten Ergebnisse dieser Arbeit eine wichtige Grundlage für weitere Anwendungen zur Untersuchung von Reorientierungs- und Transportdynamik in verschiedenen Festkörpern.

---

# Literaturverzeichnis

- [AA11] M. Adjei-Acheamfour. *Untersuchungen des Ladungstransports in ternären Ionenleitern  $^{23}\text{Na}$* . Diplomarbeit, Diplomarbeit, TU Dortmund (2011).
- [AA14] M. Adjei-Acheamfour und R. Böhmer. *Second-order quadrupole interaction based detection of ultra-slow motions: Tensor operator framework for central-transition spectroscopy and the dynamics in hexagonal ice as an experimental example*. J. Magn. Reson. **249**, 141 (2014).
- [AA15] M. Adjei-Acheamfour, J. F. Tilly, J. Beerwerth und R. Böhmer. *Water dynamics on ice and hydrate lattices studied by second-order central-line stimulated-echo oxygen-17 nuclear magnetic resonance*. J. Chem. Phys. **143**, 214201 (2015).
- [AA16] M. Adjei-Acheamfour.  *$^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR-Untersuchungen der ultralangsamem Wassermoleküldynamik in Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat und hexagonalem Eis*. Dissertation, Technische Universität Dortmund (2016).
- [Abr61] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1961).
- [Ahn04] S. W. Ahn, I. G. Kim, S. H. Choh und H. J. Kang. *Nuclear quadrupole interactions of  $^{11}\text{B}$  in a  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  single crystal*. J. Phys.: Condens. Matter **16**, 445 (2004).
- [Ale01] L. Alessi, L. Andreozzi, M. Faetti und D. Leporini. *Anisotropic jump model of the rotational dynamics in glasses*. J. Chem. Phys. **114**, 3631 (2001).
- [All93] A. R. Allnatt und A. B. Lidiard. *Atomic Transport in Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [Alm84] D. P. Almond, C. C. Hunter und A. R. West. *The extraction of ionic conductivities and hopping rates from a.c. conductivity data*. J. Mater. Sci. **19**, 3236 (1984).
- [And54] O. L. Anderson und D. A. Stuart. *Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods*. J. Am. Ceram. Soc. **37**, 573 (1954).
- [And61] E. R. Andrew und D. P. Tunstall. *Spin-lattice relaxation in imperfect cubic crystals and in non-cubic crystals*. Proc. Phys. Soc. **78**, 1 (1961).
- [And72] J. E. Anderson. *Environmental fluctuations and rotational processes in liquids*. Faraday Symp. Chem. Soc. **6**, 82 (1972).
- [Ang92] C. A. Angell. *Mobile ions in amorphous solids*. Annu. Rev. Phys. Chem. **43**, 693 (1992).
- [Ang93] C. A. Angell, C. Liu und E. Sanchez. *Rubbery solid electrolytes with dominant cationic transport and high ambient conductivity*. Nature **362**, 137 (1993).
- [Ash76] N. Ashcroft und N. Mermin. *Solid State Physics*. Science: Physics (Saunders College, 1976).
- [Ash12] S. E. Ashbrook und S. Wimperis. *Quadrupolar coupling: An introduction and crystallographic aspects*. R. E. Wasylshen, S. A. Ashbrook und S. Wimperis (Editoren), *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*, Kapitel 3, (45–61) (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2012).
- [Bab35] W. G. Baber und H. R. Hassé. *The two centre problem in wave mechanics*. Math. Proc. Cambridge **31**, 564 (1935).
- [Bec88] P. A. Beckmann. *Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids*. Phys. Rep. **171**, 85 (1988).
- [Bec98] P. Becker. *Borate materials in nonlinear optics*. Adv. Mater. **10**, 979 (1998).
- [Bee65] P. Beekenkamp. *The influence of the coordination number of boron on the properties of alkali borate glasses*. J. A. Prins (Editor), *Physics in Non-Crystalline Solids*, (512–524) (North-Holland Amsterdam, 1965).
- [Bee14] J. Beerwerth. *Simulation zweidimensionaler Spektren stark quadrupolgestörter NMR-Sonden*. Bachelorarbeit, TU Dortmund (2014).
- [Ber98] R. Bertermann und W. Müller-Warmuth. *Universality of NMR Results in LISICON Systems and Other Solid Lithium Conductors*. Z. Naturforsch. A **53**, 863 (1998).
- [Ber05] S. Berndt, K. R. Jeffrey, R. Kuchler und R. Böhmer. *Silver ion dynamics in silver borate glasses: spectra and multiple-time correlation functions from  $^{109}\text{Ag}$ -NMR*. Solid State Nucl. Magn. Reson. **27**, 122 (2005).

- [Bjo85] J. L. Bjorkstam, J. Listerud, M. Villa und C. I. Massara. *Motional narrowing of a gaussian NMR line*. J. Magn. Reson. **65**, 383 (1985).
- [Blo48] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound. *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*. Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [Blü88] B. Blümich und H. W. Spiess. *Two-dimensional solid-state NMR spectroscopy: New possibilities for the investigation of the structure and dynamics of solid polymers*. Angew. Chem. Int. Edit. **27**, 1655 (1988).
- [Bod77] G. Bodenhausen, R. Freeman und D. L. Turner. *Suppression of artifacts in two-dimensional j spectroscopy*. J. Magn. Reson. **27**, 511 (1977).
- [Böh96a] R. Böhmer, G. Hinze, G. Diezemann, B. Geil und H. Sillescu. *Dynamic heterogeneity in supercooled ortho-terphenyl studied by multidimensional deuteron NMR*. Europhys. Lett. **36**, 55 (1996).
- [Böh96b] R. Böhmer, P. Lunkenheimer, M. Lotze und A. Loidl. *The lithium ion conductor  $\beta$ -spodumene: an orientational glass*. Z. Phys. B: Condens. Matter **100**, 583 (1996).
- [Böh98a] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und H. Sillescu. *A nuclear magnetic resonance study of higher-order correlation functions in supercooled ortho-terphenyl*. J. Chem. Phys. **108**, 890 (1998).
- [Böh98b] R. Böhmer und G. Hinze. *Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuteron nuclear magnetic resonance spectroscopy* **109**, 241 (1998).
- [Böh00] Böhmer. *Multiple-time correlation functions in spin-3/2 solid-state NMR spectroscopy*. J. Magn. Reson. **147**, 78 (2000).
- [Böh01] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und E. Rössler. *Dynamics of supercooled liquids and glassy solids*. Prog. Nucl. Mag. Res. Sp. **39**, 191 (2001).
- [Böh02] R. Böhmer und F. Kremer. *Dielectric spectroscopy and multidimensional NMR — a comparison*. F. Kremer und A. Schönhalz (Editoren), *Broadband Dielectric Spectroscopy, (625–684)* (Springer, Berlin, 2002).
- [Böh07a] R. Böhmer, K. Jeffrey und M. Vogel. *Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors*. Prog. Nucl. Mag. Res. Sp. **50**, 87 (2007).
- [Böh07b] R. Böhmer und F. Qi. *Spin relaxation and ultra-slow Li motion in an aluminosilicate glass ceramic*. Solid State Nucl. Mag. **31**, 28 (2007).
- [Böh08] R. Böhmer, S. Faske und B. Geil. *Mistimed stimulated echoes and distorted spin-alignment spectra of powdered solids*. Solid State Nucl. Mag. **34**, 32 (2008).
- [Bow86] G. J. Bowden, W. D. Hutchison und J. Khachan. *Tensor operator formalism for multiple-quantum NMR. 2. spins  $\frac{3}{2}$ , 2, and  $\frac{5}{2}$  and general I*. J. Magn. Reson. **67**, 415 (1986).
- [Bri92] D. Brinkmann. *NMR studies of superionic conductors*. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **24**, 527 (1992).
- [Bri10] C. Brinkmann, S. Faske, B. Koch und M. Vogel. *NMR multi-time correlation functions of ion dynamics in solids*. Z. Phys. Chem. **224**, 1535 (2010).
- [Bul79] T. E. Bull, S. Forsén und D. L. Turner. *Nuclear magnetic relaxation of spin 5/2 and spin 7/2 nuclei including the effects of chemical exchange*. J. Chem. Phys. **70**, 3106 (1979).
- [Bun94] A. Bunde, M. D. Ingram und P. Maass. *The dynamic structure model for ion transport in glasses*. J. Non-Cryst. Solids **172**, 1222 (1994).
- [Bun98] A. Bunde, K. Funke und M. D. Ingram. *Ionic glasses: History and challenges*. Solid State Ionics **105**, 1 (1998).
- [Bun05] A. Bunde und J. W. Kantelhardt. *Diffusion and conduction in percolation systems*. P. Heitjans und J. Kärger (Editoren), *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models, (895–914)* (Springer, Berlin, 2005).
- [Bur94] C. Burger. *Transformation von Relaxationsfunktionen*. Dissertation, Universität Marburg (1994).
- [Byk90] A. B. Bykov, A. P. Chirkin, L. N. Demyanets, S. N. Doronin, E. A. Genkina, A. K. Ivanov-shits, I. P. Kondratyuk, B. A. Maksimov, O. K. Mel'nikov, L. N. Muradyan, V. I. Simonov und V. A. Timofeeva. *Superionic conductors  $Li_3M_2(PO_4)_3$  ( $M=Fe, Sc, Cr$ ): Synthesis, structure and electrophysical properties*. Solid State Ionics **38**, 31 (1990).
- [Caë98] G. L. Caër und R. A. Brand. *General models for the distributions of electric field gradients in disordered solids*. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 10715 (1998).
- [Cah06] L. S. Cahill, R. P. Chapman, J. F. Britten und G. R. Goward.  *$^7Li$  NMR and two-dimensional exchange study of lithium dynamics in monoclinic  $Li_3V_2(PO_4)_3$* . J. Phys. Chem. B **110**, 7171 (2006).



- [Cam90] G. Campolieti, B. Sanctuary und H. Cole. *Multipole theory of soft pulses in NMR of quadrupolar solids*. J. Magn. Reson. **88**, 457 (1990).
- [Cam93] G. Campolieti, B. C. Sanctuary und H. B. R. Cole. *Erratum: Volume 88, Number 3 (1990), in the article "Multipole Theory of Soft Pulses in NMR of Quadrupolar Solids"*. J. Magn. Reson., Series A **104**, 242 (1993).
- [Cet16] B. Cetinkaya. *Korrelationsfunktionen und NMR-Spektren im schnellen Grenzfalle: Simulationen für starke Quadrupolwechselwirkungen*. Masterarbeit, TU Dortmund (2016).
- [Cha13] A. Chandra, A. Bhatt und A. Chandra. *Ion conduction in superionic glassy electrolytes: An overview*. J. Mater. Sci. Technol. **29**, 193 (2013).
- [Cha14] A. Chandra. *Ion conduction in crystalline superionic solids and its applications*. Eur. Phys. J. - Appl. Phys. **66** (2014).
- [Che80] C. P. Cheng und T. L. Brown. *Oxygen-17 nuclear quadrupole double resonance spectroscopy. 3. Results for nitrogen-oxygen, phosphorus-oxygen, and sulfur-oxygen bonds*. J. Am. Chem. Soc. **102**, 6418 (1980).
- [Che89] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li und S. Lin. *New nonlinear-optical crystal: LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>*. J. Opt. Soc. Am. B **6**, 616 (1989).
- [Chr12a] R. Christensen, J. Byer, G. Olson und S. W. Martin. *The densities of mixed glass former 0.35Na<sub>2</sub>O + 0.65[xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1 - x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] glasses related to the atomic fractions and volumes of short range structures*. J. Non-Cryst. Solids **358**, 583 (2012).
- [Chr12b] R. Christensen, J. Byer, G. Olson und S. W. Martin. *The glass transition temperature of mixed glass former 0.35Na<sub>2</sub>O + 0.65[xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1 - x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] glasses*. J. Non-Cryst. Solids **358**, 826 (2012).
- [Chr12c] R. B. Christensen. *The mixed glass former effect in 0.35Na<sub>2</sub>O + 0.65[xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1 - x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] glasses*. PhD thesis, Iowa State University, Ames (2012).
- [Chr13a] R. Christensen, G. Olson und S. W. Martin. *Ionic conductivity of mixed glass former 0.35Na<sub>2</sub>O + 0.65[xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1 - x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] glasses*. J. Phys. Chem. B **117**, 16577 (2013).
- [Chr13b] R. Christensen, G. Olson und S. W. Martin. *Structural studies of mixed glass former 0.35Na<sub>2</sub>O + 0.65[xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1 - x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] glasses by raman and <sup>11</sup>B and <sup>31</sup>P magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopies*. J. Phys. Chem. B **117**, 2169 (2013).
- [Chr15] R. Christensen, G. Olson, S. W. Martin und J. Kieffer. *Na<sup>+</sup> ion conduction in and the structure and properties of 0.33Na<sub>2</sub>O + 0.67[xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1 - x)2SiO<sub>2</sub>] mixed glass former Glasses*. unpublished (2015).
- [Cut74] J. D. Cutnell und W. Venable. *Nonexponential nuclear spin-lattice relaxation in polycrystalline dimethyl sulfone*. J. Chem. Phys. **60**, 3795 (1974).
- [Czj81] G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. M. D. Coey, J.-P. Rebouillat und A. Liénard. *Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids*. Phys. Rev. B **23**, 2513 (1981).
- [Dav11] L. J. M. Davis, B. L. Ellis, T. N. Ramesh, L. F. Nazar, A. D. Bain und G. R. Goward. *<sup>6</sup>Li 1D EXSY NMR spectroscopy: A new tool for studying lithium dynamics in paramagnetic materials applied to monoclinic Li<sub>2</sub>VPO<sub>4</sub>F*. J. Phys. Chem. C **115**, 22603 (2011).
- [ddL05] J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, B. Jarry, O. Pascui und D. Reichert. *"Cooking the sample": Radiofrequency induced heating during solid-state NMR experiments*. Solid State Nucl. Magn. Reson. **28**, 225 (2005).
- [Deb29] P. Debye. *Polare Molekeln* (S. Hirzel, Leipzig, 1929).
- [Del83] W. J. Dell, P. J. Bray und S. Z. Xiao. *<sup>11</sup>B NMR studies and structural modeling of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses of high soda content*. J. Non-Cryst. Solids **58**, 1 (1983).
- [Dev13] A. Devasia und M. Cada. *Bandlimited signal extrapolation using prolate spheroidal wave functions*. IAENG Int. J. Comput. Sci. **40**, 291 (2013).
- [Die95a] G. Diezemann. *Dipolar interactions in deuteron spin systems. I. Spin diffusion*. J. Chem. Phys. **103**, 6368 (1995).
- [Die95b] G. Diezemann und H. Sillescu. *Dipolar interactions in deuteron spin systems. II. Transverse relaxation*. J. Chem. Phys. **103**, 6385 (1995).
- [Die99] G. Diezemann und H. Sillescu. *Revisiting angular jump models of molecular reorientations in viscous liquids*. J. Chem. Phys. **111**, 1126 (1999).
- [Du05] L.-S. Du und J. F. Stebbins. *Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution <sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al and <sup>17</sup>O NMR study*. J. Non-Cryst. Solids **351**, 3508 (2005).
- [Due04] M. Duer. *Solid-State NMR Spectroscopy* (Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2004).

- [Dup15] S. Dupke, T. Langer, F. Winter, R. Pöttgen, M. Winter und H. Eckert. *Ionic pathways in  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  investigated by  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  solid state NMR experiments.* Solid State Nucl. Magn. Reson. **65**, 99 (2015).
- [Dye82] J. C. Dyer, D. L. Harris und S. A. Evans. *Oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopy of sulfoxides and sulfones. Alkyl substituent-induced chemical-shift effects.* J. Org. Chem. **47**, 3660 (1982).
- [Dyr00] J. C. Dyre und T. B. Schröder. *Universality of ac conduction in disordered solids.* Rev. Mod. Phys. **72**, 873 (2000).
- [Dyr09] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling und D. L. Sidebottom. *Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids.* Rep. Prog. Phys. **72**, 046501 (2009).
- [Eck92] H. Eckert. *Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR.* Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **24**, 159 (1992).
- [Eck10] H. Eckert. *Short and Medium Range Order in Ion-Conducting Glasses Studied by Modern Solid State NMR Techniques.* Z. Phys. Chem. **224**, 1591 (2010).
- [Edz84] H. T. Edzes und J. P. C. Bernards. *Two-dimensional exchange NMR in static powders: interchain carbon-13 spin exchange in crystalline polyethylene.* J. Am. Chem. Soc. **106**, 1515 (1984).
- [Ein06] A. Einstein. *Zur Theorie der Brownschen Bewegung.* Ann. Phys. **19**, 371 (1906).
- [Ell87] S. R. Elliott. *A.C. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors.* Adv. Phys. **36**, 135 (1987).
- [Epp05] J. D. Epping, W. Strojek und H. Eckert. *Cation environments and spatial distribution in  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  glasses: New results from solid state NMR.* Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2384 (2005).
- [Epp16] V. Epp und M. Wilkening. *Li-ion dynamics in solids as seen via relaxation NMR.* N. J. Dudney, W. C. West und J. Nanda (Editoren), *Handbook of Solid State Batteries*, (133–190) (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2016).
- [Ern87] R. Ernst, G. Bodenhausen und A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [Fas08] S. Faske, H. Eckert und M. Vogel.  *$^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  NMR line-shape and stimulated-echo studies of lithium ionic hopping in  $\text{LiPO}_3$  glass.* Phys. Rev. B **77**, 104301 (2008).
- [Fas11] S. Faske, B. Koch, S. Murawski, R. Kuchler, R. Böhmer, J. Melchior und M. Vogel. *Mixed-cation  $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{PO}_3$  glasses studied  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{109}\text{Ag}$  stimulated-echo NMR spectroscopy.* Phys. Rev. B **84**, 024202 (2011).
- [Fav98] D. E. Favre, D. J. Schaefer und B. F. Chmelka. *Direct determination of motional correlation times by 1D MAS and 2D exchange NMR techniques.* J. Magn. Reson. **134**, 261 (1998).
- [Fei00] T. Feiweier, B. Geil, E.-M. Pospiech, F. Fujara und R. Winter. *NMR study of translational and rotational dynamics in monoolein-water mesophases: Obstruction and hydration effects.* Phys. Rev. E **62**, 8182 (2000).
- [Fle94] G. Fleischer und F. Fujara. *NMR as a generalized incoherent scattering experiment.* Volume 30 von *NMR, Basic Principles and Progress*, (159–207) (Springer, 1994).
- [Fre85] D. Freude, J. Haase, J. Klinowski, T. A. Carpenter und G. Ronikier. *NMR line shifts caused by the second-order quadrupolar interaction.* Chem. Phys. Lett. **119**, 365 (1985).
- [Fre87] R. Freeman. *A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance* (Longman Scientific & Technical, Harlow, 1987).
- [Fre93] D. Freude und J. Haase. *Quadrupole effects in solid-state nuclear magnetic resonance.* Volume 29 von *NMR, Basic Principles and Progress*, (1–90) (Springer, 1993).
- [Fuj86] F. Fujara, S. Wefing und H. W. Spiess. *Dynamics of molecular reorientations: Analogies between quasielastic neutron scattering and deuteron NMR spin alignment.* J. Chem. Phys. **84**, 4579 (1986).
- [Fun05] K. Funke, R. D. Banhatti und C. Cramer. *Correlated ionic hopping processes in crystalline and glassy electrolytes resulting in MIGRATION-type and nearly-constant-loss-type conductivities.* Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 157 (2005).
- [Fun16] L. M. Funke und H. Eckert. *Charge compensation in sodium borophosphate glasses studied by  $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$  and  $^{31}\text{P}\{^{23}\text{Na}\}$  rotational echo double resonance spectroscopy.* J. Phys. Chem. C **120**, 3196 (2016).
- [Fur92] I. Furó und B. Halle. *2D quadrupolar-echo spectroscopy with coherence selection and optimized pulse angle.* J. Magn. Reson. **98**, 388 (1992).
- [Gee95] B. Gee und H. Eckert.  *$^{23}\text{Na}$  nuclear magnetic resonance spin echo decay spectroscopy of sodium silicate glasses and crystalline model compounds.* Solid State Nucl. Magn. Reson. **5**, 113 (1995).

- [Gei] B. Geil, S. Schildmann und R. Böhmer. *Pitfalls in the determination of correlation time distributions from the analysis of two-phase NMR spectra*. unveröffentlicht .
- [Gei93a] B. Geil. *NMR-Untersuchungen zur Dynamik von orto-Terphenyl in der unterkühlten Schmelze*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1993).
- [Gei93b] B. Geil und G. Hinze. *Influence of data treatment on the shape of  $^2\text{H}$  NMR  $T_1$  curves*. Chem. Phys. Lett. **216**, 51 (1993).
- [Gei08] B. Geil, G. Diezemann und R. Böhmer. *Stimulated echoes and two-dimensional nuclear magnetic resonance spectra for solids with simple line shapes*. J. Chem. Phys. **128**, 114506 (2008).
- [Ger85] B. Gerstein und C. R. Dybowski. *Transient Requisites in NMR of Solids: An Introduction to Theory and Practice* (Academic Press, Orlando, 1985).
- [Ger10] I. P. Gerothanassis. *Oxygen-17 NMR spectroscopy: Basic principles and applications (Part I)*. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **56**, 95 (2010).
- [Gol01] M. Goldman. *Formal theory of spin-lattice relaxation*. J. Magn. Reson. **149**, 160 (2001).
- [Goo10] J. B. Goodenough und Y. Kim. *Challenges for rechargeable li batteries*. Chem. Mater. **22**, 587 (2010).
- [Gos10] L. Gosse. *Effective band-limited extrapolation relying on Slepian series and  $\ell^1$  regularization*. Comput. Math. Appl. **60**, 1259 (2010).
- [Got97] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar und A. Nudelman. *NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities*. J. Org. Chem. **62**, 7512 (1997).
- [Gre88] S. Greenbaum, Y. Pak, M. Wintersgill und J. Fontanella. *NMR studies of  $\text{Na}^+$ -anion association effects in polymer electrolytes*. Solid State Ionics **31**, 241 (1988).
- [Gui15] M. Guin und F. Tietz. *Survey of the transport properties of sodium superionic conductor materials for use in sodium batteries*. J. Power Sources **273**, 1056 (2015).
- [Guo95] R. Guo, S. A. Markgraf, Y. Furukawa, M. Sato und A. S. Bhalla. *Pyroelectric, dielectric, and piezoelectric properties of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$* . J. Appl. Phys. **78**, 7234 (1995).
- [Haa93] J. Haase und E. Oldfield. *Spin-echo behavior of nonintegral-spin quadrupolar nuclei in inorganic solids*. J. Magn. Reson., Series A **101**, 30 (1993).
- [Hae76] U. Haeberlen. *High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging*. Adv. Magn. Resonance, Supplement 1 (Academic Press, New York, 1976).
- [Hag90] A. Hagemeyer, L. Brombacher, K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Reconstruction of angular distributions from two-dimensional NMR spectra of powder samples*. Chem. Phys. Lett. **167**, 583 (1990).
- [Han00] I. Hancu, J. R. C. van der Maarel und F. E. Boada. *A model for the dynamics of spins 3/2 in biological media: Signal loss during radiofrequency excitation in triple-quantum-filtered sodium MRI*. J. Magn. Reson. **147**, 179 (2000).
- [Har74] M. Hargittai und I. Hargittai. *An electron diffraction study of the molecular geometry of dimethyl sulphone*. J. Mol. Struct. **20**, 283 (1974).
- [Has08] T. Hasiuk und K. R. Jeffrey.  *$^6\text{Li}$  NMR in lithium borate glasses*. Solid State Nucl. Mag. **34**, 228 (2008).
- [Hav65] Y. Haven und B. Verkerk. *Diffusion and electrical conductivity of sodium ions in sodium silicate glasses*. Phys. Chem. Glasses **6**, 38 (1965).
- [Hei05] P. Heitjans und J. Kärger. *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models* (Springer, Berlin, 2005).
- [Hen73] J. R. Hendrickson und P. J. Bray. *A phenomenological equation for NMR motional narrowing in solids*. J. Magn. Reson. **9**, 341 (1973).
- [Her15] C. Hermansen, R. E. Youngman, J. Wang und Y. Yue. *Structural and topological aspects of borophosphate glasses and their relation to physical properties*. J. Chem. Phys. **142**, 184503 (2015).
- [Heu89] A. Heuer und U. Haeberlen. *A new method for suppressing baseline distortions in FT NMR*. J. Magn. Reson. **85**, 79 (1989).
- [Heu95] A. Heuer, M. Wilhelm, H. Zimmermann und H. W. Spiess. *Rate memory of structural relaxation in glasses and its detection by multidimensional NMR*. Phys. Rev. Lett. **75**, 2851 (1995).
- [Heu02] A. Heuer, M. Kunow, M. Vogel und R. D. Banhatti. *Backward correlations and dynamic heterogeneities: A computer study of ion dynamics*. Phys. Rev. B **66**, 224201 (2002).
- [Hin98a] G. Hinze. *Geometry and time scale of the rotational dynamics in supercooled toluene*. Phys. Rev. E **57**, 2010 (1998).

- [Hin98b] G. Hinze, R. Böhmer, G. Diezemann und H. Sillescu. *Experimental determination of four-time stimulated echoes in liquids, colloidal suspensions, and crystals*. J. Magn. Reson. **131**, 218 (1998).
- [Hub70] P. S. Hubbard. *Nonexponential nuclear magnetic relaxation by quadrupole interactions*. J. Chem. Phys. **53**, 985 (1970).
- [Isa62] J. O. Isard. *A study of the migration loss in glass and a generalized method of calculating the rise of dielectric loss with temperature*. Proc. Inst. Electr. Eng. **109B**, 440 (1962).
- [Jac76] J. P. Jacobsen, H. K. Bildsøe und K. Schaumburg. *Application of density matrix formalism in NMR spectroscopy. II. The one-spin-1 case in anisotropic phase*. J. Magn. Reson. **23**, 153 (1976).
- [Jaf34] G. Jaffé. *Zur Theorie des Wasserstoffmolekülions*. Z. Phys. **87**, 535 (1934).
- [Jan88] R. Janssen und W. S. Veeman. *Quadrupole nutation nuclear magnetic resonance in solids*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **84**, 3747 (1988).
- [Jee67] J. Jeener und P. Broekaert. *Nuclear magnetic resonance in solids: Thermodynamic effects of a pair of rf pulses*. Phys. Rev. **157**, 232 (1967).
- [Jee68] J. Jeener. *Thermodynamics of spin systems in solids*. J. S. Waugh (Editor), *Adv. Magn. Reson.*, Volume 3 von *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, (205 – 310) (Academic Press, 1968).
- [Jee79] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann und R. R. Ernst. *Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR spectroscopy*. J. Chem. Phys. **71**, 4546 (1979).
- [Jee82] J. Jeener. *Superoperators in magnetic resonance*. Adv. Magn. Reson. **10**, 2 (1982).
- [Jia14] Z.-H. Jiang und Q.-Y. Zhang. *The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach*. Prog. Mater. Sci. **61**, 144 (2014).
- [Joh04] D. Johnels und H. Günther. *Solid state NMR spectroscopy in organolithium chemistry*. Z. Rappoport und I. Marek (Editoren), *The Chemistry of Organolithium Compounds, Volume 1*, Patai's Chemistry of Functional Groups, Kapitel 4, (137 – 203) (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2004).
- [Joh14] F. Johansson et al.. *mpmath: a Python library for arbitrary-precision floating-point arithmetic (version 0.19)* (2014). <http://mpmath.org/>.
- [Jun15] Y. S. Jung, D. Y. Oh, Y. J. Nam und K. H. Park. *Issues and challenges for bulk-type all-solid-state rechargeable lithium batteries using sulfide solid electrolytes*. Isr. J. Chem. **55**, 472 (2015).
- [Kah96] H. Kahnt. *Ionic transport in glasses*. J. Non-Cryst. Solids **203**, 225 (1996).
- [Kan94] O. Kanert, R. Kuchler, K. L. Ngai und H. Jain. *Significant differences between nuclear-spin relaxation and conductivity relaxation in low-conductivity glasses*. Phys. Rev. B **49**, 76 (1994).
- [Kan05] C. V. Kannan, S. Ganesamoorthy, D. Rajesh, R. Jayavel und H. Kimura. *Anisotropic properties of self-flux grown LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> single crystals*. Solid State Commun. **136**, 215 (2005).
- [Kas77] M. Kasahara, T. Hikita, I. Tatsuzaki und K. Sasakawa. *Study on the spin-lattice relaxation time of <sup>23</sup>Na in NaNO<sub>3</sub>*. J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 1239 (1977).
- [Kau90] S. Kaufmann, S. Wefing, D. Schaefer und H. W. Spiess. *Two-dimensional exchange nuclear magnetic resonance of powder samples. III. Transition to motional averaging and application to the glass transition*. J. Chem. Phys. **93**, 197 (1990).
- [Kim97] J. W. Kim, C. S. Yoon und H. G. Gallagher. *Dielectric properties of lithium triborate single crystals*. Appl. Phys. Lett. **71**, 3212 (1997).
- [Kim98] I. G. Kim, S. H. Choh und J. N. Kim. *NMR study of <sup>7</sup>Li and <sup>11</sup>B nuclei in nonlinear optical LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> single crystal*. J. Korean Phys. Soc. **32**, 669 (1998).
- [KM65] J. Krogh-Moe. *Interpretation of infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses*. Phys. Chem. Glasses **6**, 46 (1965).
- [Kod05] M. Kodama, S. Kojima, S. Feller und M. Affatigato. *Borate anomaly, anharmonicity and fragility in lithium borate glasses*. Phys. Chem. Glasses **46**, 190 (2005).
- [Kök84] F. Köksal und S. Bahşeli. *A pulsed proton magnetic resonance study of some organic compounds*. Z. Naturforsch. A **39**, 548 (1984).
- [Kol94] H. Koller, G. Engelhardt, A. P. M. Kentgens und J. Sauer. *<sup>23</sup>Na NMR spectroscopy of solids: Interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts*. J. Phys. Chem. **98**, 1544 (1994).
- [Kön78] H. König und R. Hoppe. *Über Borate der Alkalimetalle. II. Zur Kenntnis von LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>*. Z. anorg. allg. Chem. **439**, 71 (1978).
- [Kow86] J. Kowalewski und H. Kovacs. *Oxygen-17 and deuteron NMR relaxation study of dimethyl sulfoxide-water mixture*. Z. Phys. Chem.

- 149, 49 (1986).
- [Kre04] F. Kremer und A. Schönhalz (Editoren). *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004).
- [Lan70] D. A. Langs, J. V. Silverton und W. M. Bright. *Chemical analysis by X-ray crystallography-structure of dimethyl sulphone*. J. Chem. Soc. D (1653–1654) (1970).
- [Lan16] J. Langer, D. L. Smiley, A. D. Bain, G. R. Goward und M. Wilkening. *An unexpected pathway: <sup>6</sup>Li-exchange NMR spectroscopy points to vacancy-driven out-of-plane li-ion hopping in crystalline Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>*. J. Phys. Chem. **120**, 3130 (2016).
- [Lar93] R. G. Larsen, J. Shore, K. Schmidt-Rohr, L. Emsley, H. Long, A. Pines, M. Janicke und B. F. Chmelka. *NMR study of xenon dynamics and energetics in Na-A zeolite*. Chem. Phys. Lett. **214**, 220 (1993).
- [Lar12] D. Larink, H. Eckert, M. Reichert und S. W. Martin. *Mixed network former effect in ion-conducting alkali borophosphate glasses: Structure/property correlations in the system [M<sub>2</sub>O]<sub>1/3</sub>[(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub>]<sub>2/3</sub> (M = Li, K, Cs)*. J. Phys. Chem. C **116**, 26162 (2012).
- [Lar15] D. Larink und H. Eckert. *Mixed network former effects in tellurite glass systems: Structure/property correlations in the system (Na<sub>2</sub>O)<sub>1/3</sub>[(2TeO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>]<sub>2/3</sub>*. J. Non-Cryst. Solids **426**, 150 (2015).
- [Lau73] P. C. Lauterbur. *Image formation by induced local interactions: Examples employing nuclear magnetic resonance*. Nature **242**, 190 (1973).
- [Lea86] E. W. Leaver. *Solutions to a generalized spheroidal wave equation: Teukolsky's equations in general relativity, and the two-center problem in molecular quantum mechanics*. J. Math. Phys. **27**, 1238 (1986).
- [Led91] J. J. Led und H. Gesmar. *Application of the linear prediction method to NMR spectroscopy*. Chem. Rev. **91**, 1413 (1991).
- [Lev08] M. Levitt. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2008).
- [Lim03] A. R. Lim, J. W. Kim und C. S. Yoon. *Local structure of LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> single crystal from <sup>7</sup>Li nuclear magnetic resonance*. J. Appl. Phys. **94**, 5095 (2003).
- [Lim14] A. R. Lim und C. S. Yoon. *Structural nature of <sup>7</sup>Li and <sup>11</sup>B sites in the nonlinear optical material LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> using static NMR and MAS NMR*. Mater. Chem. Phys. **147**, 644 (2014).
- [Loe88] A. Loewenstein und D. Igner. *NMR studies of quadrupole couplings in dimethyl sulfone and carbon disulfide*. J. Phys. Chem. **92**, 2124 (1988).
- [Loo66] D. C. Look, I. J. Lowe und J. A. Northby. *Nuclear magnetic resonance study of molecular motions in solid hydrogen sulfide*. J. Chem. Phys. **44**, 3441 (1966).
- [Lue16] J. Lueg. *Zentrallinien-Spektroskopie stark quadrupolgestörter Kerne*. Masterarbeit, TU Dortmund (2016).
- [Lur55] F. Lurçat. *Sur la relation entre les temps de relaxation et les probabilités de transition en resonance nucléaire (magnétique et quadrupolaire)*. Comptes Rendus **240**, 2402 (1955).
- [Mac02] K. MacKenzie und M. Smith. *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*. Pergamon Materials Series (Elsevier Science, 2002).
- [Mae91] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura und T. Yokokawa. *The structural groups of alkali silicate glasses determined from <sup>29</sup>Si MAS-NMR*. J. Non-Cryst. Solids **127**, 53 (1991).
- [Mag96] N. Magnoli und G. A. Viano. *On the eigenfunction expansions associated with fredholm integral equations of first kind in the presence of noise*. J. Math. Anal. Appl. **197**, 188 (1996).
- [Mai04] L. F. Maia und A. C. M. Rodrigues. *Electrical conductivity and relaxation frequency of lithium borosilicate glasses*. Solid State Ionics **168**, 87 (2004).
- [Man00] P. P. Man. *Quadrupole couplings in nuclear magnetic resonance, General*. Encyclopedia of Analytical Chemistry, (12224–12265) (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000).
- [Man09] D. Manara und A. Grandjean. *Structure of borosilicate glasses and melts: A revision of the Yun, Bray and Dell model*. J. Non-Cryst. Solids **355**, 2528 (2009).
- [Mar00] R. Martens und W. Müller-Warmuth. *Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions - an NMR study*. J. Non-Cryst. Solids **265**, 167 (2000).
- [Mar15] S. W. Martin, C. Bischoff und K. Schuller. *Composition dependence of the Na<sup>+</sup> ion conductivity in 0.5Na<sub>2</sub>S+0.5[xGeS<sub>2</sub> + (1-x)PS<sub>5/2</sub>] mixed glass former glasses: A structural interpretation of a negative mixed glass former effect*. J. Phys. Chem. B **119**, 15738

- (2015).
- [Mat96] T. Matsuo, M. Shibasaki, N. Saito und T. Katsumata. *Nuclear magnetic resonance of  $^7\text{Li}$  in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal and glass*. J. Appl. Phys. **79**, 1903 (1996).
- [ME86] D. Mc Elfresh und D. Howitt. *Activation enthalpy for diffusion in glass*. J. Am. Ceram. Soc. **69**, C237 (1986).
- [Meh05] H. Mehrer. *Diffusion: Introduction an case studies in metals and binary alloys*. P. Heitjans und J. Kärger (Editoren), *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, (3–63) (Springer, Berlin, 2005).
- [Mom11] K. Momma und F. Izumi. *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. J. Appl. Cristallogr. **44**, 1272 (2011).
- [Moo04] I. C. Moore und M. Cada. *Prolate spheroidal wave functions, an introduction to the Slepian series and its properties*. Appl. Comput. Harmon. A. **16**, 208 (2004).
- [Mor89] P. A. Morris, M. K. Crawford, A. Ferretti, R. H. French, M. G. Roelofs, J. D. Bierlein, J. B. Brown, G. M. Loiacono und G. Gashurov. *Defects in  $\text{KTiOPO}_4$* . Symposium H - *Optical Materials: Processing and Science*, Volume 152 von *MRS Online Proceedings Library Archive*, (95) (1989).
- [Moy73] C. Moynihan, L. Boesch und N. Laberge. *Decay functions for the electric field relaxation in vitreous ionic conductors*. Phys. Chem. Glasses **14**, 122 (1973).
- [Mül87] N. Müller, G. Bodenhausen und R. R. Ernst. *Relaxation-induced violations of coherence transfer selection rules in nuclear magnetic resonance*. J. Magn. Reson. **75**, 297 (1987).
- [Nag92] Y. K. Naganovsky und S. E. Sigaryov. *Rigid skeleton dynamics of  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  superionic conductor*. Solid State Ionics **50**, 1 (1992).
- [Nar82] K. R. Nary, P. L. Kuhns und M. S. Conradi. *Head-tail disorder and reorientation in solid  $\text{N}_2\text{O}$  and CO: Dielectric study*. Phys. Rev. B **26**, 3370 (1982).
- [Nel15] H. Nelson, A. Ihrig, R. Kahlau, P. Kibies, S. M. Kast und R. Böhmer. *Deuteron magnetic resonance and dielectric studies of guest reorientation and water dynamics in six clathrate hydrates containing ring-type guests*. J. Non-Cryst. Solids **407**, 431 (2015).
- [Nik94] D. N. Nikogosyan. *Lithium triborate (LBO)*. Appl. Phys. A **58**, 181 (1994).
- [Noa71] F. Noack. *Nuclear magnetic relaxation spectroscopy*. Volume 3 von *NMR, Basic Principles and Progress*, (84–144) (Springer, 1971).
- [Ogo10] I. N. Ogorodnikov, N. E. Poryvay und V. A. Pustovarov. *Radiation effects and defects in lithium borate crystals*. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **15**, 012016 (2010).
- [Oli07] T. E. Oliphant. *Python for scientific computing*. Comput. Sci. Eng. **9**, 10 (2007).
- [Opp09] A. Oppenheim und R. Schafer. *Discrete-Time Signal Processing* (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2009).
- [Ott66] K. Otto. *Electrical conductivity of  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses containing lithium or sodium*. Phys. Chem. Glasses **7**, 29 (1966).
- [Ott86] G. Otting, H. Widmer, G. Wagner und K. Wüthrich. *Origin of  $t_1$  and  $t_2$  ridges in 2D NMR spectra and procedures for suppression*. J. Magn. Reson. **66**, 187 (1986).
- [Pad14] B. V. Padlyak, N. A. Sergeev, M. Olszewski, V. T. Adamiv und Y. V. Burak.  *$^{11}\text{B}$  and  $^7\text{Li}$  MAS NMR spectroscopy of glassy and crystalline borate compounds*. Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Sci. Technol B **55**, 25 (2014).
- [Pal12] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González und T. Rojo. *Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems*. Energ. Environmen. Sci. **5**, 5884 (2012).
- [Per28] F. Perrin. *Étude mathématique du mouvement brownien de rotation*. Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure **45**, 1 (1928).
- [Phi88] B. L. Phillips, R. J. Kirkpatrick und G. L. Hovis.  *$^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR study of an Al, Si ordered alkali feldspar solid solution series*. Phys. Chem. Miner. **16**, 262 (1988).
- [Phi91] J. Philibert. *Atom movements: Diffusion and mass transport in solids* (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1991).
- [Por09] P. Porion, A. M. Faugère und A. Delville. *Long-time scale ionic dynamics in dense clay sediments measured by the frequency variation of the  $^7\text{Li}$  multiple-quantum NMR relaxation rates in relation with a multiscale modeling*. J. Phys. Chem. C **113**, 10580 (2009).
- [Pow73] J. D. Power. *Fixed nuclei two-centre problem in quantum mechanics*. Philos. T. R. Soc. S. - A **274**, 663 (1973).
- [Pra92] A. Pradel, V. Michel-Lledos, M. Ribes und H. Eckert. *Structural and electrical characterization of glasses in the system  $\text{Li}_2\text{Se-SiSe}_2$  by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and Raman spectroscopy*. Solid State Ionics **53**, 1187 (1992).



- [Pri02] A. F. Privalov und O. Lips. *Low-cost high-temperature NMR probe head*. Appl. Magn. Reson. **22**, 597 (2002).
- [Pro90] I. S. Pronin, S. E. Sigaryov und A. A. Vashman. *Ionic motion in  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$* . Solid State Ionics **38**, 9 (1990).
- [Pul07] S. P. Puls und H. Eckert. *Spatial distribution of lithium ions in glasses studied by  $^7\text{Li}\{^6\text{Li}\}$  spin echo double resonance*. Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 3992 (2007).
- [Qi02a] F. Qi, T. Jörg und R. Böhmer. *Stimulated-echo NMR spectroscopy of  $^9\text{Be}$  and  $^7\text{Li}$  in solids: method and application to ion conductors*. Solid State Nucl. Magn. Reson. **22**, 484 (2002).
- [Qi02b] F. Qi, M. Winterlich, A. Titze und R. Böhmer. *Complex hopping dynamics in the deuteron conductors  $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$* . J. Chem. Phys. **117**, 10233 (2002).
- [Qi04] F. Qi, G. Diezemann, H. Böhm, J. Lambert und R. Böhmer. *Simple modeling of dipolar coupled  $^7\text{Li}$  spins and stimulated-echo spectroscopy of single-crystalline  $\beta$ -eucryptite*. J. Magn. Reson. **169**, 225 (2004).
- [Qui12] C. M. Quinn und A. E. McDermott. *Quantifying conformational dynamics using solid-state  $R_{1\rho}$  experiments*. J. Magn. Reson. **222**, 1 (2012).
- [Rat98] E. Ratai, M. Janssen und H. Eckert. *Spatial distributions and chemical environments of cations in single- and mixed alkali borate glasses: Evidence from solid state NMR*. Solid State Ionics **105**, 25 (1998).
- [Red65] A. G. Redfield. *The theory of relaxation processes*. J. S. Waugh (Editor), *Adv. Magn. Reson.*, Volume 1 von *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, (1 – 32) (Academic Press, 1965).
- [Ric78] H. Rickert. *Feste Ionenleiter - Grundlagen und Anwendungen*. Angew. Chem. **90**, 38 (1978).
- [Ric16] W. D. Richards, T. Tsujimura, L. J. Miara, Y. Wang, J. C. Kim, S. P. Ong, I. Uechi, N. Suzuki und G. Ceder. *Design and synthesis of the superionic conductor  $\text{Na}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$* . Nat. Commun. **7**, 11009 (2016).
- [Rie05] C. Rier. *Untersuchung von Bewegungsprozessen in Ionenleitern mit  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund (2005).
- [Rös90] E. Rössler, M. Taupitz, K. Börner, M. Schulz und H. Vieth. *A simple method analyzing  $^2\text{H}$  nuclear magnetic resonance line shapes to determine the activation energy distribution of mobile guest molecules in disordered systems*. J. Chem. Phys. **92**, 5847 (1990).
- [Ros95] M. Rose. *Elementary Theory of Angular Momentum* (Dover Publications, New York, 1995).
- [San63] D. E. Sands. *The crystal structure of dimethyl sulfone*. Z. Kristallogr. **119**, 245 (1963).
- [Sch85] C. Schmidt, K. Kuhn und H. Spiess. *Distribution of correlation times in glassy polymers from pulsed deuteron NMR*. Progr. Coll. & Polym. Sci. **71**, 71 (1985).
- [Sch86] C. Schmidt, S. Wefing, B. Blümich und H. W. Spiess. *Dynamics of molecular reorientations: direct determination of rotational angles from two-dimensional NMR of powders*. Chem. Phys. Lett. **130**, 84 (1986).
- [Sch88] C. Schmidt, B. Blümich und H. Spiess. *Deuteron two-dimensional exchange NMR in solids*. J. Magn. Reson. **79**, 269 (1988).
- [Sch94] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (Academic Press, London, 1994).
- [Sch95] D. Schaefer, J. Leisen und H. Spiess. *Experimental aspects of multidimensional exchange solid-state NMR*. J. Magn. Reson., Series A **115**, 60 (1995).
- [Sch08] T. B. Schröder und J. C. Dyre. *AC hopping conduction at extreme disorder takes place on the percolating cluster*. Phys. Rev. Lett. **101**, 025901 (2008).
- [Sch11] M. Schuch, C. Trott und P. Maass. *Network forming units in alkali borate and borophosphate glasses and the mixed glass former effect*. RSC Adv. **1**, 1370 (2011).
- [Sen96] S. Sen, A. M. George und J. F. Stebbins. *Ionic conduction and mixed cation effect in silicate glasses and liquids:  $^{23}\text{Na}$  and  $^7\text{Li}$  NMR spin-lattice relaxation and a multiple-barrier model of percolation*. J. Non-Cryst. Solids **197**, 53 (1996).
- [Ser08] N. A. Sergeev und M. Olszewski. *Dynamic disorder and solid state NMR*. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 175208 (2008).
- [She05] Y. F. Shepelev, R. S. Bubnova, S. K. Filatov, N. A. Sennova und N. A. Pilneva.  *$\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal structure at 20, 227 and 377 °C*. J. Solid State Chem. **178**, 2987 (2005).
- [Sid00] D. L. Sidebottom, B. Roling und K. Funke. *Ionic conduction in solids: Comparing conductivity and modulus representations with regard to scaling properties*. Phys. Rev. B **63**, 024301 (2000).
- [Sle61] D. Slepian und H. Pollak. *Prolate spheroidal wave functions, fourier analysis and uncertainty – I*. Bell Syst. Technol. J. **40**, 43 (1961).

- [Sli89] C. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance* (Springer, Berlin, 1989).
- [Sme11] M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, R. E. Youngman, C. L. Hogue, M. Potuzak und Y. Yue. *Topological principles of borosilicate glass chemistry*. J. Phys. Chem. B **115**, 12930 (2011).
- [Sol83] M. S. Solum, K. W. Zilm, J. Michl und D. M. Grant. *Carbon-13 line shape study of two-site exchange in solid dimethyl sulfone*. J. Phys. Chem. **87**, 2940 (1983).
- [Spi78] H. W. Spiess. *Rotation of molecules and nuclear spin relaxation*. Volume 15 von *NMR, Basic Principles and Progress*, (55–214) (Springer, 1978).
- [Sta82] D. J. States, R. A. Haberkorn und D. J. Ruben. *A two-dimensional nuclear overhauser experiment with pure absorption phase in four quadrants*. J. Magn. Reson. **48**, 286 (1982).
- [Ste91] J. F. Stebbins. *Nuclear magnetic resonance at high temperature*. Chem. Rev. **91**, 1353 (1991).
- [Sto05] G. Stoch und Z. Olejniczak. *Missing first points and phase artifact mutually entangled in FT NMR data—noniterative solution*. J. Magn. Reson. **173**, 140 (2005).
- [Sva93] I. Svare, F. Borsa, D. R. Torgeson und S. W. Martin. *Correlation functions for ionic motion from NMR relaxation and electrical conductivity in the glassy fast-ion conductor (Li<sub>2</sub>S)<sub>0.56</sub>(SiS<sub>2</sub>)<sub>0.44</sub>*. Phys. Rev. B **48**, 9336 (1993).
- [Tak83] K. Takahashi, A. Osaka und R. Furuno. *The elastic properties of the glasses in the systems R<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R=Na and K) and Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Ceram. Assoc. Jpn. **91**, 199 (1983).
- [Tan98] X.-P. Tang und Y. Wu. *Alignment echo of spin-3/2 <sup>9</sup>Be nuclei: Detection of ultraslow motion*. J. Magn. Reson. **133**, 155 (1998).
- [Tar10] J.-M. Tarascon. *Key challenges in future Li-battery research*. Philos. T. Roy. Soc. A **368**, 3227 (2010).
- [Tat92] M. Tatsumisago, C. A. Angell und S. W. Martin. *A new problem in the correlation of nuclear-spin relaxation and ionic conductivity in superionic glasses*. J. Chem. Phys. **97**, 6968 (1992).
- [Tea15] C. Tealdi, E. Quartarone und P. Mustarelli. *Solid-state lithium ion electrolytes*. Z. Zhang und S. S. Zhang (Editoren), *Rechargeable Batteries*, Green Energy and Technology, (311–335) (Springer International Publishing, 2015).
- [TQ87] D. Tran Qui und S. Hamdoun. *Structure de Li<sub>3</sub>In<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. Acta Crystallogr. C **43**, 397 (1987).
- [vdM89] J. R. C. van der Maarel. *Relaxation of spin 3/2 in a nonzero average electric field gradient*. Chem. Phys. Lett. **155**, 288 (1989).
- [vdM01] J. R. C. van der Maarel, W. Jesse, I. Hancu und D. E. Woessner. *Dynamics of spin I=3/2 under spin-locking conditions in an ordered environment*. J. Magn. Reson. **151**, 298 (2001).
- [vdM03a] J. R. C. van der Maarel. *Thermal relaxation and coherence dynamics of spin 3/2. I. Static and fluctuating quadrupolar interactions in the multipole basis*. Concepts Magn. Reson. **19A**, 97 (2003).
- [vdM03b] J. R. C. van der Maarel. *Thermal relaxation and coherence dynamics of spin 3/2. II. Strong radio-frequency field*. Concepts Magn. Reson. **19A**, 117 (2003).
- [Veg12] A. J. Vega. *Quadrupolar nuclei in solids*. R. E. Wasylshen, S. A. Ashbrook und S. Wimperis (Editoren), *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*, Kapitel 2, (17–44) (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2012).
- [Ver01] V. W. J. Verhoeven, I. M. de Schepper, G. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, E. M. Kelder, J. Schoonman und F. M. Mulder. *Lithium dynamics in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> probed directly by two-dimensional <sup>7</sup>Li NMR*. Phys. Rev. Lett. **86**, 4314 (2001).
- [Vog00] M. Vogel und E. Rössler. *Effects of various types of molecular dynamics on 1D and 2D <sup>2</sup>H NMR studied by random walk simulations*. J. Magn. Reson. **147**, 43 (2000).
- [Vog02a] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert und A. Heuer. *Silver dynamics in silver iodide/silver phosphate glasses studied by multidimensional <sup>109</sup>Ag NMR*. Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 3237 (2002).
- [Vog02b] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert und A. Heuer. *Two-dimensional <sup>109</sup>Ag NMR and random-walk simulation studies of silver dynamics in glassy silver ion conductors*. Solid State Nucl. Magn. Reson. **22**, 344 (2002).
- [Vog03] M. Vogel. *Complex lithium ion dynamics in simulated LiPO<sub>3</sub> glass studied by means of multitime correlation functions*. Phys. Rev. B **68**, 184301 (2003).
- [Vog04a] M. Vogel. *Identification of lithium sites in a model of LiPO<sub>3</sub> glass: Effects of the local structure and energy landscape on ionic jump dynamics*. Phys. Rev. B **70**, 094302 (2004).
- [Vog04b] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert und A. Heuer. *Origin of nonexponential relaxation in a crystalline ionic conductor: A multidimensional <sup>109</sup>Ag NMR study*. Phys. Rev. B **69**, 094302 (2004).

- [Vog06] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert und A. Heuer. *On the lifetime of dynamical heterogeneities associated with the ionic jump motion in glasses: Results from molecular dynamics simulations and NMR experiments*. J. Non-Cryst. Solids **352**, 5156 (2006).
- [Voi04] U. Voigt. *NMR-Untersuchungen zur räumlichen Ionenverteilung in Alkalisilikatgläsern*. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2004).
- [vW02] L. van Wüllen und G. Schwering.  $^{11}\text{B}$ -MQMAS and  $^{29}\text{Si}$ - $\{^{11}\text{B}\}$  double-resonance NMR studies on the structure of binary  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glasses. Solid State Nucl. Magn. Reson. **21**, 134 (2002).
- [Wan98] S. Wang und J. F. Stebbins. *On the structure of borosilicate glasses: a triple-quantum magic-angle spinning  $^{17}\text{O}$  nuclear magnetic resonance study*. J. Non-Cryst. Solids **231**, 286 (1998).
- [War41] B. E. Warren. *Summary of work on atomic arrangement in glass*. J. Am. Ceram. Soc. **24**, 256 (1941).
- [Wau63] J. S. Waugh und E. Fedin. *Determination of hindered-rotation barriers in solids*. Sov. Phys. Solid State **4**, 1633 (1963).
- [Wei90] L. Wei, D. Guiqing, H. Qingzhen, Z. An und L. Jingkui. *Anisotropic thermal expansion of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$* . J. Phys. D: Appl. Phys. **23**, 1073 (1990).
- [Wer79] L. G. Werbelow. *NMR dynamic frequency shifts and the quadrupolar interaction*. J. Chem. Phys. **70**, 5381 (1979).
- [Wil06] M. Wilkening und P. Heitjans. *Extremely slow cation exchange processes in  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  probed directly by two-time  $^7\text{Li}$  stimulated-echo nuclear magnetic resonance spectroscopy*. J. Phys.: Condens. Matter **18**, 9849 (2006).
- [Wil12] M. Wilkening und P. Heitjans. *From micro to macro: Access to long-range  $\text{Li}^+$  diffusion parameters in solids via microscopic  $^6,7\text{Li}$  spin-alignment echo NMR spectroscopy*. ChemPhysChem **13**, 53 (2012).
- [Wok77] A. Wokaun und R. R. Ernst. *Selective excitation and detection in multilevel spin systems: Application of single transition operators*. J. Chem. Phys. **67**, 1752 (1977).
- [Wol14] Wolfram Research, Inc. *Mathematica 10.0* (Champaign, IL, 2014).
- [Wri10] A. C. Wright. *Borate structures: crystalline and vitreous*. Phys. Chem. Glasses - B **51**, 1 (2010).
- [Wu08] G. Wu. *Solid-state  $^{17}\text{O}$  NMR studies of organic and biological molecules*. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **52**, 118 (2008).
- [Wu10] C. H. Wu, B. B. Das und S. J. Opella.  *$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  hetero-nuclear dipole-dipole couplings of methyl groups in stationary and magic angle spinning solid-state NMR experiments of peptides and proteins*. J. Magn. Reson. **202**, 127 (2010).
- [Wu11] X. Wu und R. Dieckmann. *Sodium tracer diffusion in glasses of the type  $(\text{Na}_2\text{O})_{0,2}[(\text{BO}_{1,5})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}]_{0,8}$* . J. Non-Cryst. Solids **357**, 2846 (2011).
- [Wu12] G. Wu und J. Zhu. *NMR studies of alkali metal ions in organic and biological solids*. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **61**, 1 (2012).
- [Xu95] Z. Xu und J. F. Stebbins. *Cation dynamics and diffusion in lithium orthosilicate: Two-dimensional lithium-6 NMR*. Science **270**, 1332 (1995).
- [Xu04] K. Xu. *Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries*. Chem. Rev. **104**, 4303 (2004).
- [Xue93] X. Xue und J. F. Stebbins.  *$^{23}\text{Na}$  NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses*. Phys. Chem. Miner. **20**, 297 (1993).
- [Yan11] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kinter-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon und J. Liu. *Electrochemical energy storage for green grid*. Chem. Rev. **111**, 3577 (2011).
- [Yun78] Y. H. Yun und P. J. Bray. *Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$* . J. Non-Cryst. Solids **27**, 363 (1978).
- [Zac32] W. H. Zachariasen. *The Atomic Arrangement in Glass*. J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).
- [Zal83] R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley, New York, 1983).
- [Zie07] D. Zielniok, C. Cramer und H. Eckert. *Structure/property correlations in ion-conducting mixed-network former glasses: Solid-state NMR studies of the system  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$* . Chem. Mater. **19**, 3162 (2007).
- [Zie08] D. Zielniok, H. Eckert und C. Cramer. *Direct correlation between nonrandom ion hopping and network structure in ion-conducting borophosphate glasses*. Phys. Rev. Lett. **100**, 035901 (2008).



## Publikationen des Autors

- [Sto11] M. Storek.  *$^7\text{Li}$  NMR Untersuchungen zur Ionendynamik in Lithium-Borophosphat-Gläsern*. Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, Sep. 2011.
- [Sto12] M. Storek, R. Böhmer, S. W. Martin, D. Larink und H. Eckert. *NMR and conductivity studies of the mixed glass former effect in lithium borophosphate glasses*. *J. Chem. Phys.* **137**, 124507 (2012).
- [Did13] H. Didzoleit, M. Storek, C. Gainaru, B. Geil und R. Böhmer. *Dynamics of glass forming ammonia hydrates*. *J. Phys. Chem. B* **117**, 12157 (2013).
- [Sto14] M. Storek, K. R. Jeffrey und R. Böhmer. *Local-field approximation of homonuclear dipolar interactions in  $^7\text{Li}$ -NMR: Density-matrix calculations and random-walk simulations tested by echo experiments on borate glasses*. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **59-60**, 8 (2014).
- [Bau14] S. Bauer, M. Storek, C. Gainaru, H. Zimmermann und R. Böhmer. *Molecular dynamics in supercooled and glassy ibuprofen: Deuteron magnetic resonance and high-resolution rheology studies*. *J. Phys. Chem.* **119**, 5087 (2015).
- [AA15b] M. Adjei-Acheamfour\*, M. Storek\*, J. Beerwerth, R. Böhmer. *Two-dimensional second-order quadrupolar exchange powder spectra for nuclei with half-integer spins. Calculations and an experimental example using oxygen NMR*. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **71**, 96 (2015).
- \* Beide Autoren haben gleichermaßen zu dieser Publikation beigetragen.
- [Sto15] M. Storek und R. Böhmer. *Quadrupolar transients, cosine correlation functions, and two-dimensional exchange spectra of non-selectively excited spin-3/2 nuclei: A  $^7\text{Li}$  NMR study of the superionic conductor lithium indium phosphate*. *J. Magn. Reson.* **260**, 116 (2015).
- [Sto16a] M. Storek und R. Böhmer. *Interchannel hopping in single crystalline lithium triborate probed by  $^7\text{Li}$  NMR: Spin relaxation, line shape analysis, selective-inversion spin-alignment, and two-dimensional exchange spectra*. *J. Phys. Chem. C* **120**, 7767 (2016).
- [Sto16b] M. Storek, M. Adjei-Acheamfour, R. Christensen, S. W. Martin und R. Böhmer. *Positive and negative mixed glass former effects in sodium borosilicate and borophosphate glasses studied by  $^{23}\text{Na}$  NMR*. *J. Phys. Chem. B* **120**, 4482 (2016).

Teile dieser Publikationen sind so oder in sinngemäßer Form auch in der vorliegenden Arbeit enthalten.





# A. Anhang

## A.1. FID-Zeitsignal eines Pake-Spektrums

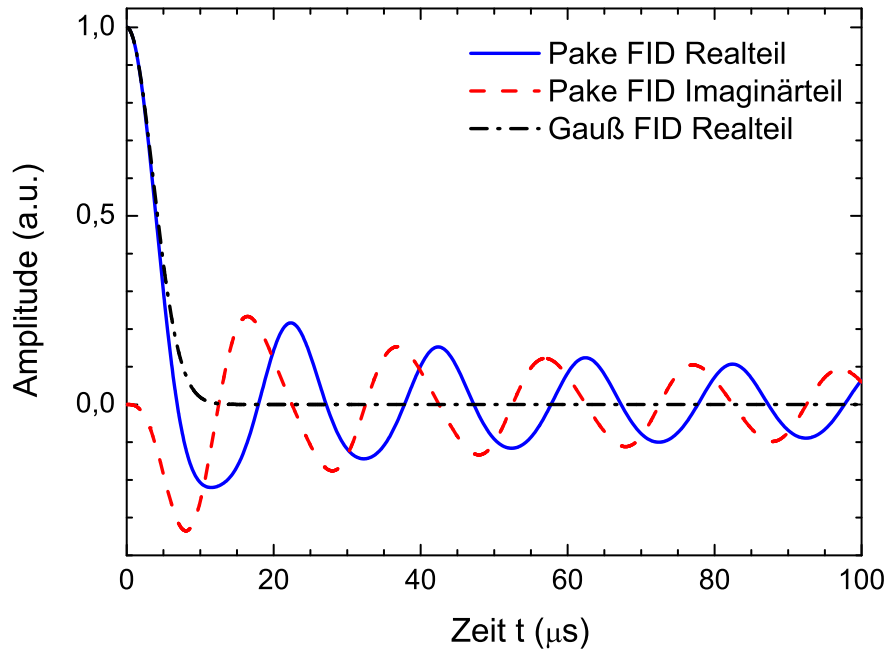
Für Anisotropien erster Ordnung mit einem rotationssymmetrischen ( $\eta = 0$ ) elektrischen Feldgradienten oder chemischen Verschiebungstensor ergibt sich für einen magnetischen Übergang ein Pake-förmiges Pulverspektrum [Sch94]:

$$S(\omega) = \frac{1}{\sqrt{6\delta}} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\delta}{2} + \omega\right)}} \quad -\frac{\delta}{2} \leq \omega \leq \delta, \quad (\text{A.1})$$

Dieses enthält eine charakteristische Singularität bei  $-\frac{1}{2}\delta$ . Die Größe  $\delta$  stellt den Anisotropieparameter dar. Durch Integration des freien Induktionszerfalls (FID), vgl. Gl. (3.64), kann das Zeitsignal berechnet werden:

$$\begin{aligned} s(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} [\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)] S(\omega) d\omega \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{3t\delta}} \left[ \cos\left(\frac{\delta t}{2}\right) \int_0^{\sqrt{3\delta t/\pi}} \cos\left(\pi \frac{x^2}{2}\right) dx + \sin\left(\frac{\delta t}{2}\right) \int_0^{\sqrt{3\delta t/\pi}} \sin\left(\pi \frac{x^2}{2}\right) dx \right] \\ &+ i \sqrt{\frac{\pi}{3t\delta}} \left[ \cos\left(\frac{\delta t}{2}\right) \int_0^{\sqrt{3\delta t/\pi}} \sin\left(\pi \frac{x^2}{2}\right) dx - \sin\left(\frac{\delta t}{2}\right) \int_0^{\sqrt{3\delta t/\pi}} \cos\left(\pi \frac{x^2}{2}\right) dx \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Die Ausdrücke  $\int_0^z \cos\left(\pi \frac{x^2}{2}\right) dx$  und  $\int_0^z \sin\left(\pi \frac{x^2}{2}\right) dx$  werden auch als Fresnel-Integrale bezeichnet.



**Abb. A.1.1.** FID-Zeitsignale eines Pake-, Gl. (A.2), und eines Gaußschen Frequenzspektrums, Gl. (A.3), für  $\delta = 2\pi \cdot 100 \text{ kHz}$  bzw.  $\sigma^2 = \frac{\delta^2}{5}$ . Trotz der gleichen Varianz beider Spektren zerfällt der Gauß-FID sehr viel schneller als der Pake-FID.

Real- und Imaginärteil von Gl. (A.2) sind in Abb. A.1.1 für einen Anisotropieparameter  $\delta = 2\pi \cdot 100$  kHz gegen die Zeit aufgetragen. Der Vergleich mit dem FID eines Gaußschen Spektrums

$$G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}\right] \quad (\text{A.3})$$

mit der gleichen Varianz  $\langle\omega^2\rangle = \sigma^2 = \frac{\delta^2}{5}$  für beide Spektren zeigt, dass der Gaußsche FID viel schneller zu Null zerfällt als der Pake-FID. Die langanhaltende Oszillation des Pake-FID ist auf die Singularität von  $S(\omega)$  bei  $-\frac{1}{2}\delta$  zurückzuführen.

## A.2. Das Czjzek-Modell für die Verteilung elektrischer Feldgradienten in amorphen Festkörpern

Die lokalen Ladungsumgebungen in ungeordneten Festkörpern führen zu einer Verteilung der elektrischen Feldgradienten (EFG) und der damit verbundenen Quadrupolaufspaltung. Für (im Mittel) isotrope Materialien konnten Czjzek et al. mit der Annahme einer Gaußschen Verteilung für die Hauptachsensensorelemente des EFG zeigen, wie eine bivariate Verteilungsfunktion  $G_{\text{Czjzek}}$  für die quadrupolare Kopplungskonstante  $\chi_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$  und für den Asymmetrieparameter  $\eta = (V_{xx}^{\text{PAS}} - V_{yy}^{\text{PAS}})/V_{zz}^{\text{PAS}}$  hergeleitet werden kann [Czj81, Caë98]. Die Verteilung

$$G_{\text{Czjzek}}(\chi_Q, \eta, \sigma_{\text{Cz}}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\chi_Q^4 \eta}{\sigma_{\text{Cz}}^5} \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \exp\left[-\frac{\chi_Q^2}{2\sigma_{\text{Cz}}^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)\right] \quad (\text{A.4})$$

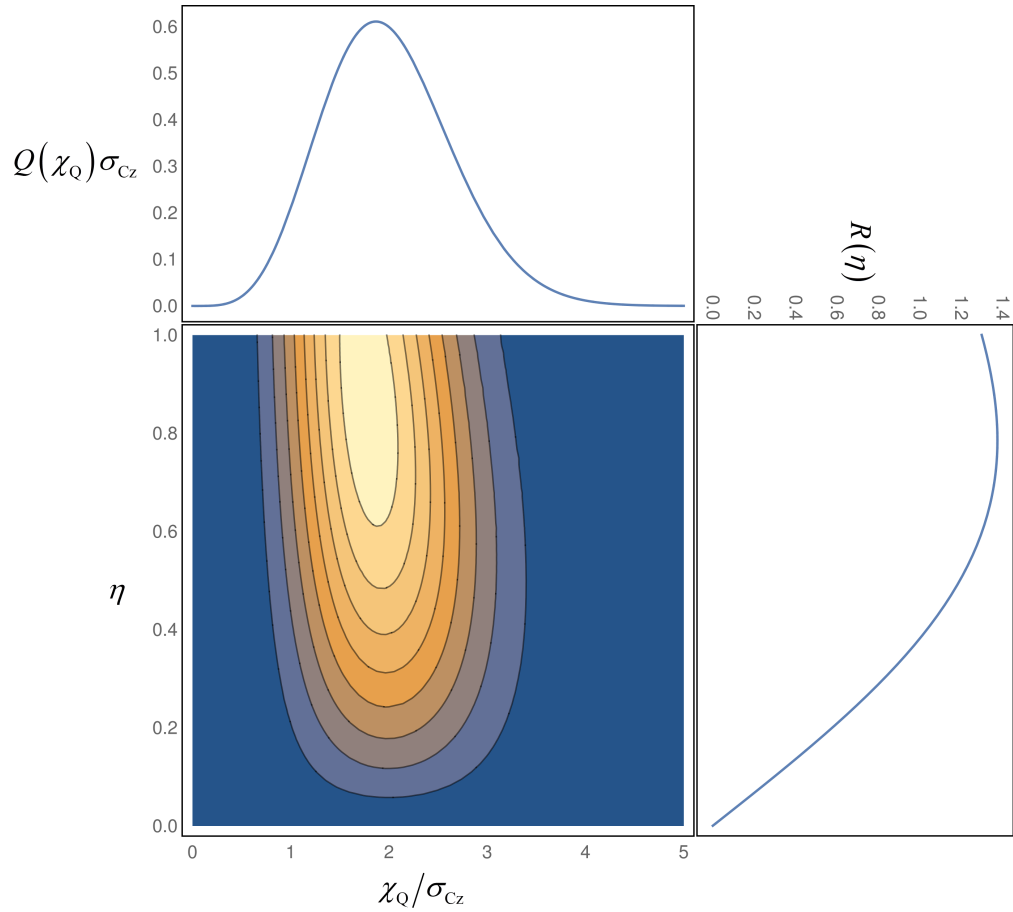
ist nur von einem Parameter  $\sigma_{\text{Cz}}^2$  abhängig, welcher die Gaußsche Varianz der Hauptachsensensorelemente quantifiziert. Die Funktion  $G_{\text{Czjzek}}$  ist in Abb. A.2.1 als Höhenliniendarstellung abgebildet.

Die oben und rechts dargestellten Randverteilungsfunktionen  $Q(\chi_Q)$  und  $R(\eta)$  können durch Integration über  $\eta$  von 0 bis 1 bzw. über  $\chi_Q$  von 0 bis  $\infty$  berechnet werden. Es ergeben sich die analytischen Ausdrücke:

$$Q(\chi_Q, \sigma_{\text{Cz}}) = \frac{1}{\sigma_{\text{Cz}}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left\{ \left[ 3 \frac{\chi_Q^2}{\sigma_{\text{Cz}}^2} - 2 \right] \exp\left(-\frac{\chi_Q^2}{2\sigma_{\text{Cz}}^2}\right) - \left[ \frac{8}{3} \frac{\chi_Q^2}{\sigma_{\text{Cz}}^2} - 2 \right] \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{\chi_Q^2}{2\sigma_{\text{Cz}}^2}\right) \right\} \quad (\text{A.5})$$

$$R(\eta) = 3\eta \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{-5/2} \quad (\text{A.6})$$

Diesem ist zu entnehmen, dass sowohl für  $Q(\chi_Q) = 0$  als auch für  $R(\eta) = 0$  eine verschwindende Wahrscheinlichkeit vorliegt. Das Maximum von  $R(\eta)$  liegt bei  $\eta_{\text{max}} = \frac{1}{2} (45 - 3\sqrt{201})^{1/2} \approx 0,785$ .



**Abb. A.2.1.** Höhenliniendarstellung der Verteilungsfunktion  $G_{Czjzek}$ . Oben und rechts sind die Randverteilungsfunktionen  $Q(\chi_Q)$  und  $R(\eta)$  abgebildet.

Einige relevante Erwartungswerte der Verteilung  $G_{Czjzek}$  sind

$$\langle \eta \rangle = 2\sqrt{3} - \frac{3\sqrt{3}}{2} \ln(3) = \sqrt{3} \left[ 2 - 3 \operatorname{arcsinh} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right] \approx 0,61 \quad (\text{A.7})$$

$$\langle \eta^2 \rangle = 42 - 24\sqrt{3} \approx 0,43 \quad (\text{A.8})$$

$$\langle \chi_Q \rangle = \frac{5}{\sqrt{2\pi}} \sigma_{Cz} \approx 1,99 \sigma_{Cz} \quad (\text{A.9})$$

$$\langle \chi_Q^2 \rangle = \frac{14 - 3\sqrt{3}}{2} \sigma_{Cz}^2 \approx 4,40 \sigma_{Cz}^2 \quad (\text{A.10})$$

$$\langle \chi_Q^2 \eta^2 \rangle = \frac{3}{2} (3\sqrt{3} - 4) \sigma_{Cz}^2 \approx 1,79 \sigma_{Cz}^2 \quad (\text{A.11})$$

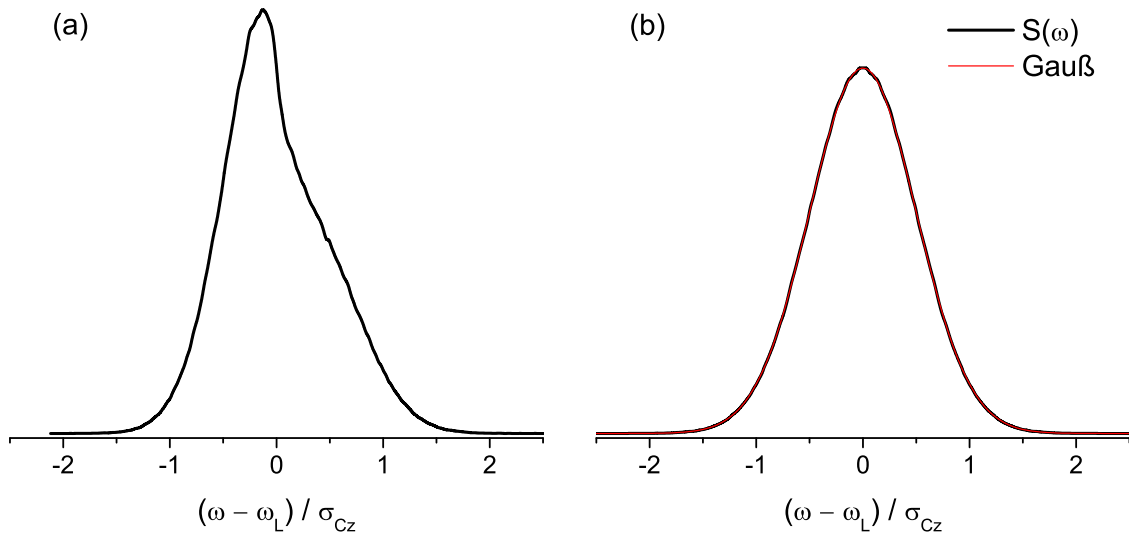
$$\langle \tilde{\chi}_Q^2 \rangle = \left\langle \chi_Q^2 \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \right\rangle = 5 \sigma_{Cz}^2 \quad (\text{A.12})$$

$$\langle \chi_Q^4 \rangle = \frac{3}{4} (52 - 9\sqrt{3}) \sigma_{Cz}^4 \approx 27,31 \sigma_{Cz}^4 \quad (\text{A.13})$$

$$\langle \chi_Q^4 \eta^2 \rangle = \frac{15}{4} (8 - 3\sqrt{3}) \sigma_{Cz}^4 \approx 10,51 \sigma_{Cz}^4 \quad (\text{A.14})$$

$$\langle \chi_Q^4 \eta^4 \rangle = \frac{27}{4} (19\sqrt{3} - 32) \sigma_{Cz}^4 \approx 6,14 \sigma_{Cz}^4. \quad (\text{A.15})$$

In Kap. 3.3.1 wurde mit Gl. (3.21) bereits die Orientierungsabhängigkeit der Quadrupolfrequenz in erster Ordnung Störungsrechnung angegeben. Die dortige Abb. 3.3.1(b) zeigt ein zugehöriges Pulverspektrum für konstante  $\chi_Q$  und  $\eta$ . Mit der Czjzek-Verteilungsfunktion ergeben sich nun die in Abb. A.2.2 dargestellten Pulverspektren. In (a) ist das Histogramm-Spektrum für einen der Satellitenübergänge dargestellt. Durch

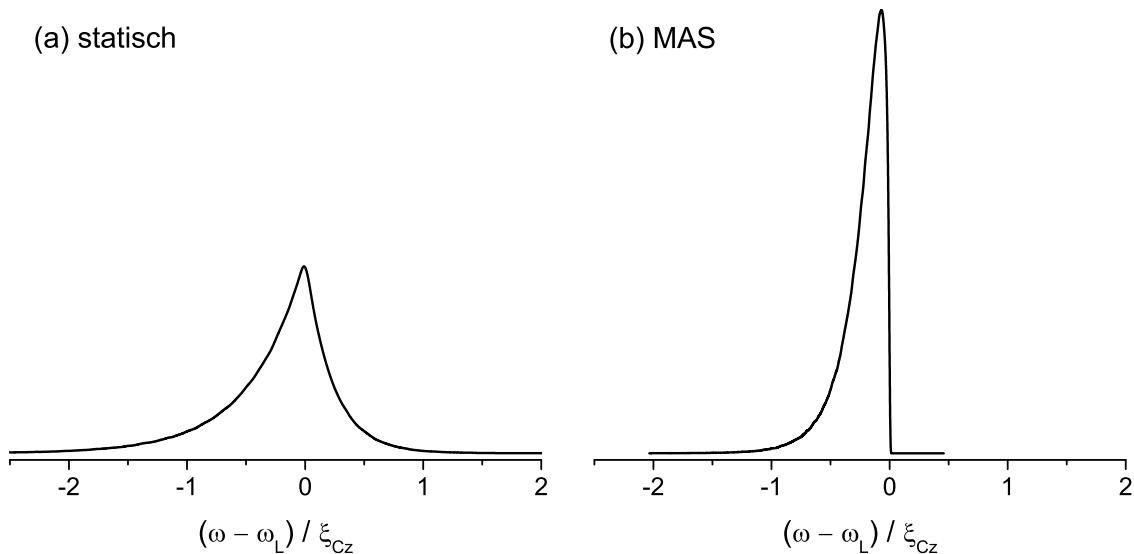


**Abb. A.2.2.** (a) Cziyek-Quadrupolspektrum erster Ordnung für einen der Satellitenübergänge. (b) Das Frequenzspektrum durch Überlagerung beider Satellitenübergänge. Die Form entspricht nahezu einer Gauß-Kurve (rote Linie), Gl. (A.3).

Überlagerung zweier Satellitenübergänge ergibt sich ein symmetrisches Spektrum, welches nahezu Gaußförmig ist. Dies ist an der sehr guten Übereinstimmung mit der eingezeichneten Gauß-Kurve, Gl. (A.3), zu sehen. Diese hat genau die gleiche Varianz  $\sigma_{\text{Gauß}}^2 = \langle \omega^2 \rangle$ , wie das mit der Verteilung  $G_{\text{Cziyek}}$  berechnete Spektrum

$$\langle \omega^2 \rangle = \left[ \frac{3}{2I(2I-1)} \right]^2 \left[ \frac{\langle \chi_Q^2 \rangle}{5} + \frac{\langle \chi_Q^2 \eta^2 \rangle}{15} \right] = \left[ \frac{3}{2I(2I-1)} \right]^2 \sigma_{Cz}^2. \quad (\text{A.16})$$

Im Vergleich zu Gl. (3.24) ist darauf hinzuweisen, dass in der Verteilung  $G_{\text{Cziyek}}$  die Größen  $Q(\chi_Q)$  und  $R(\eta)$  nicht unabhängig voneinander sind. Als Mittelwert des Spektrums ergibt sich erwartungsgemäß  $\langle \omega \rangle = 0$ .



**Abb. A.2.3.** Cziyek-Quadrupolspektren zweiter Ordnung für die Zentrallinie (a) unter statischen und (b) unter MAS Bedingungen.

Die Orientierungsabhängigkeit der statischen Zentrallinierverschiebung  $\omega_{c,I}$  durch die Quadrupolwechselwirkung in zweiter Ordnung Störungsrechnung wurde in Gl. (3.27) angegeben. Mit der Cziyek-Verteilungsfunktion ergibt sich hieraus das in Abb. A.2.3(a) dargestellte Pulverspektrum. Für die Skalierung der

Frequenzachse wurde die Größe

$$\xi_{Cz} = \frac{3}{2} \frac{[I(I+1) - \frac{3}{4}] \langle \chi_Q^2 \rangle}{[2I(2I-1)]^2 \omega_L} \quad (\text{A.17})$$

verwendet.  $\langle \omega \rangle$  und  $\langle \omega^2 \rangle$  können mithilfe der oben gegebenen Erwartungswerte berechnet werden:

$$\langle \omega \rangle = \frac{[\frac{3}{2I(2I-1)}]^2 [I(I+1) - \frac{3}{4}] \left[ \frac{\langle \chi_Q^2 \rangle}{30} + \frac{\langle \chi_Q^2 \eta^2 \rangle}{90} \right]}{\omega_L} = \frac{[\frac{3}{2I(2I-1)}]^2 [I(I+1) - \frac{3}{4}] \sigma_{Cz}^2}{\omega_L \cdot 6} \quad (\text{A.18})$$

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{[\frac{3}{2I(2I-1)}]^4 [I(I+1) - \frac{3}{4}]^2 \left[ \frac{\langle \chi_Q^4 \rangle}{210} + \frac{\langle \chi_Q^4 \eta^2 \rangle}{315} + \frac{\langle \chi_Q^4 \eta^4 \rangle}{1890} \right]}{\omega_L^2} = \frac{[\frac{3}{2I(2I-1)}]^4 [I(I+1) - \frac{3}{4}]^2 \sigma_{Cz}^4}{\omega_L^2 \cdot 6}. \quad (\text{A.19})$$

Für das zweite Moment des Spektrums ergibt sich:

$$\delta \omega_{\text{statisch}}^2 = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2 = \frac{[\frac{3}{2I(2I-1)}]^4 [I(I+1) - \frac{3}{4}]^2}{\omega_L^2} \frac{5}{36} \sigma_{Cz}^4. \quad (\text{A.20})$$

Um das Pulverspektrum für eine schnelle Rotation um den magischen Winkel (MAS) zu erhalten, müssen nur die Koeffizienten  $A(\phi, \eta)$ ,  $B(\phi, \eta)$  und  $C(\phi, \eta)$  in Gl. (3.27) durch die Koeffizienten [Man00]

$$D(\phi, \eta) = \frac{21}{16} - \frac{7}{8} \eta \cos(2\phi) + \frac{7}{48} [\eta \cos(2\phi)]^2 \quad (\text{A.21a})$$

$$E(\phi, \eta) = -\frac{9}{8} + \frac{1}{12} \eta^2 + \eta \cos(2\phi) - \frac{7}{24} [\eta \cos(2\phi)]^2 \quad (\text{A.21b})$$

$$F(\phi, \eta) = \frac{5}{16} - \frac{1}{8} \eta \cos(2\phi) + \frac{7}{48} [\eta \cos(2\phi)]^2. \quad (\text{A.21c})$$

ersetzt werden. Mit diesen ergibt sich das in Abb. A.2.3(b) gezeigte Spektrum, welches eine scharfe Kante bei  $\omega - \omega_L = 0$  aufweist. Analog zum statischen Spektrum kann aus den Erwartungswerten

$$\langle \omega_{\text{MAS}} \rangle = \langle \omega_{\text{statisch}} \rangle \quad (\text{A.22})$$

$$\langle \omega_{\text{MAS}}^2 \rangle = \frac{[\frac{3}{2I(2I-1)}]^4 [I(I+1) - \frac{3}{4}]^2 \left[ \frac{\langle \chi_Q^4 \rangle}{720} + \frac{\langle \chi_Q^4 \eta^2 \rangle}{1080} + \frac{\langle \chi_Q^4 \eta^4 \rangle}{6480} \right]}{\omega_L^2} = \frac{[\frac{3}{2I(2I-1)}]^4 [I(I+1) - \frac{3}{4}]^2}{\omega_L^2} \frac{7}{144} \sigma_{Cz}^4 \quad (\text{A.23})$$

das zweite Moment

$$\delta \omega_{\text{MAS}}^2 = \langle \omega_{\text{MAS}}^2 \rangle - \langle \omega_{\text{MAS}} \rangle^2 = \frac{[\frac{3}{2I(2I-1)}]^4 [I(I+1) - \frac{3}{4}]^2}{\omega_L^2} \frac{1}{48} \sigma_{Cz}^4 = \frac{3}{20} \delta \omega_{\text{statisch}}^2 \quad (\text{A.24})$$

des Spektrums berechnet werden. Das erhaltene Verhältnis zwischen den zweiten Momenten unter MAS und unter statischen Bedingungen ist demnach mit  $3/20 = 0,15$  um das ca. 1,971-fache größer als der für polykristalline Pulverspektren erhaltene Wert von  $7/92 \approx 0,076$  [Fre85].

Für die stimulierte Echo-Spektroskopie bei selektiv angeregter Zentrallinie können die Grenzwerte zu kurzen Evolutionszeiten  $t_p$  berechnet werden. Es ergeben sich

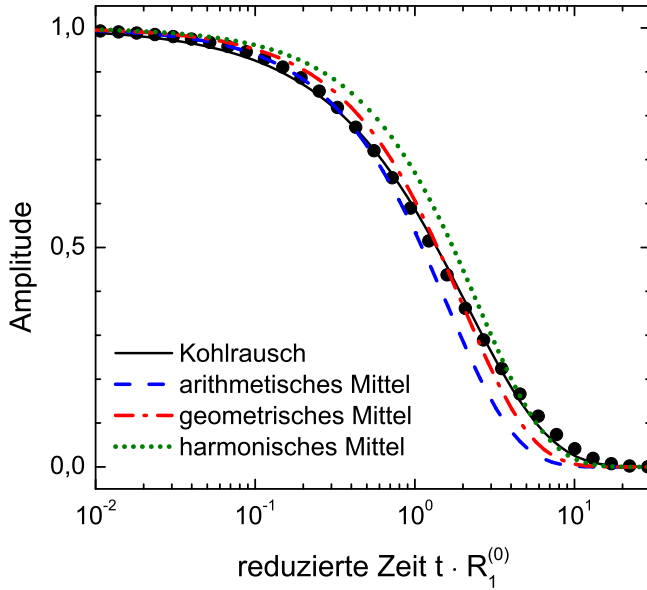
$$Z^{\sin}(t_p \rightarrow 0) = \frac{\langle \omega \rangle^2}{\langle \omega^2 \rangle} = \frac{1}{6} \approx 0,17 \quad (\text{A.25})$$

für den statischen Fall ( $Z^{\sin}(t_p \rightarrow 0) = 7/30$  in polykristallinen Pulverproben [AA15]) und

$$Z_{\text{MAS}}^{\sin}(t_p \rightarrow 0) = \frac{\langle \omega_{\text{MAS}} \rangle^2}{\langle \omega_{\text{MAS}}^2 \rangle} = \frac{4}{7} \approx 0,57 \quad (\text{A.26})$$

unter MAS-Bedingungen ( $Z_{\text{MAS}}^{\sin}(t_p \rightarrow 0) = 4/5$  in polykristallinen Proben).

### A.3. Vergleich verschiedener Ratenmittelwerte



**Abb. A.3.1.** Die Datenpunkte zeigen eine biexponentielle Relaxationskurve, Gl. (A.27), mit  $w_1 = w_2 = \frac{1}{2}$  für eine Lorentzförmige Spektraldichte. Die Kohlrausch-Anpassung mit Gl. (A.28) liefert eine gute Beschreibung des Verlaufs. Von den monoexponentiellen Relaxationskurven mit verschiedenen Mittelwerten ergibt das geometrische Mittel der Raten  $R_1^{(0)}$  und  $R_2^{(0)}$  die geringste Abweichung.

In Kap. 3.5.2 wurde zur einfachen Beschreibung einer biexponentiellen Relaxationsfunktion

$$M(t) = \frac{1}{w_1 + w_2} \left[ w_1 \exp(-R_1^{(0)} t) + w_2 \exp(-R_2^{(0)} t) \right] \quad (\text{A.27})$$

mit den Spin-Gitter-Raten  $R_1^{(0)} = 2\chi_Q^2 J_1(\omega_L)$  und  $R_2^{(0)} = 2\chi_Q^2 J_2(2\omega_L)$  sowie den Gewichten  $w_1$  und  $w_2$ , die Einführung einer mittleren Relaxationsrate  $\langle R \rangle = T_1^{-1}$  motiviert. Die Spektraldichten  $J_m(m\omega_L)$  geben die Fluktuationen an, die bei der Frequenz  $m\omega_L$  abgetastet werden. In experimentellen Daten ist die Biexponentialität der Relaxationskurve häufig nicht gut auflösbar, sodass in der Regel auf eine empirische Beschreibung mit einer Kohlrausch-Funktion, vgl. Gl. (3.94),

$$M(t) \propto \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_1} \right)^{\beta_{T_1}} \right] \quad (\text{A.28})$$

mit einem Streckungsparameter  $\beta_{T_1}$  zurückgegriffen wird. Um zu zeigen, dass ein geometrischer Mittelwert

$$\langle R \rangle_{\text{geom.}} = \left[ (R_1^{(0)})^{w_1} \cdot (R_2^{(0)})^{w_2} \right]^{\frac{1}{w_1+w_2}} \quad (\text{A.29})$$

der mit  $w_1$  und  $w_2$  gewichteten Raten ein gutes Maß für die mittlere Rate  $\langle R \rangle$  darstellt, sei er in diesem Abschnitt mit dem arithmetischen Mittelwert

$$\langle R \rangle_{\text{arith.}} = \frac{1}{w_1 + w_2} \left[ w_1 R_1^{(0)} + w_2 R_2^{(0)} \right] \quad (\text{A.30})$$

und dem harmonischen Mittelwert

$$\langle R \rangle_{\text{harmon.}} = (w_1 + w_2) \cdot \left( \frac{w_1}{R_1^{(0)}} + \frac{w_2}{R_2^{(0)}} \right)^{-1} \quad (\text{A.31})$$

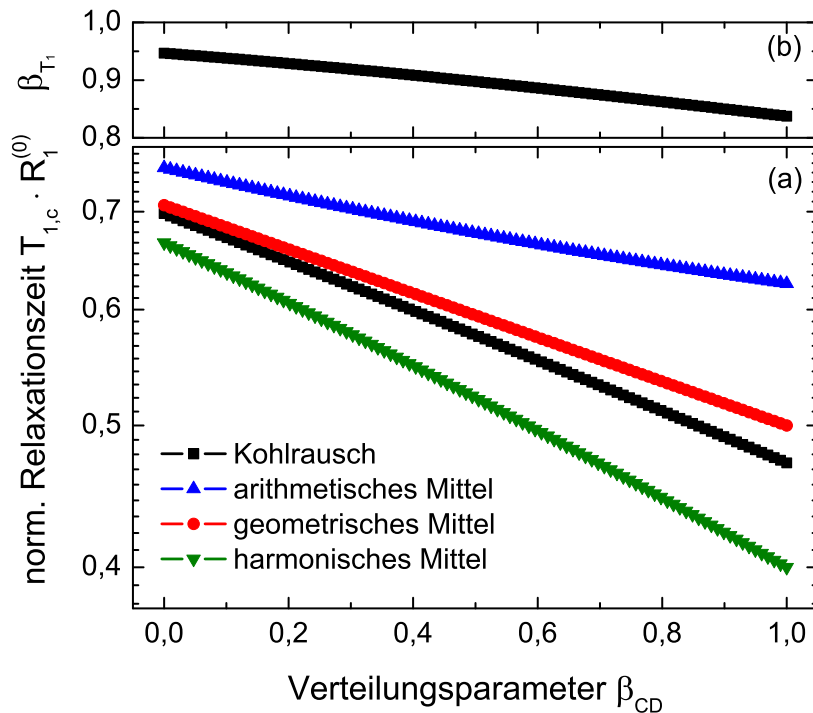
verglichen. Für die Relaxation der Zentrallinie sei die Rate  $R_{1,c} = \frac{1}{T_{1,c}}$  mit den Gewichten  $w_1 = w_2 = \frac{1}{2}$  betrachtet. Eine Verteilung von Korrelationszeiten wird durch eine Cole-Davidson-Spektraldichte der



Form [Bec88]

$$J_{\text{CD}}(m\omega) = \langle |F_{2m,\mu}|^2 \rangle \frac{\sin [\beta_{\text{CD}} \tan^{-1}(m\omega\tau)]}{m\omega (1 + m^2\omega^2\tau_c^2)^{\beta_{\text{CD}}/2}} \quad (\text{A.32})$$

berücksichtigt, welche durch den Parameter  $\beta_{\text{CD}}$  die Breite der Korrelationszeitenverteilung quantifiziert. Für  $\beta_{\text{CD}} = 1$  reduziert sich Gl. (A.32) auf eine Lorentz-förmige Spektraldichte  $J(m\omega) = \langle |F_{2m,\mu}|^2 \rangle \tau_c / (1 + \omega^2\tau_c^2)$ , sodass  $R_2^{(0)} = \frac{1}{4}R_1^{(0)}$ . Für beliebige  $\beta_{\text{CD}}$  zwischen 0 und 1 gilt  $R_2^{(0)} = 2^{-\beta_{\text{CD}}-1}R_1^{(0)}$ . Eine berechnete biexponentielle Relaxationskurve für  $\beta_{\text{CD}} = 1$  ist in Abb. A.3.1 auf einer reduzierten Zeitskala dargestellt. Die Kohlrauschanpassung mit Gl. (A.28) liefert eine gute Beschreibung der Datenpunkte über deren gesamten Verlauf. Die monoexponentielle Relaxationskurve mit  $\langle R \rangle_{\text{geom.}}$  schneidet die Kohlrausch bei mittleren Zeiten und gibt daher ungefähr die Relaxationsrate  $\langle R \rangle$  an, während Relaxationskurven mit  $\langle R \rangle_{\text{arith.}}$  deutlich zu schnell bzw. mit  $\langle R \rangle_{\text{harmon.}}$  zu langsam abfallen.



**Abb. A.3.2.** Skalierte Zentrallinienrelaxationszeiten  $T_{1,c}$  für verschiedene Verteilungsparameter  $\beta_{\text{CD}}$ . Für alle Verteilungsbreiten liefert das geometrische Mittel der Raten, Gl. (A.29), die geringste Abweichung zur Anpassung mit einer Kohlrauschfunktion, Gl. (A.28).

In Abb. A.3.2 sind die skalierten Relaxationszeiten  $T_{1,c}$  aus allen Methoden gegen den Verteilungsparameter  $\beta_{\text{CD}}$  aufgetragen. Die für  $\beta_{\text{CD}} = 1$  erhaltene Abweichung zwischen  $\langle R \rangle$  und den verschiedenen Mittelwerten ist über den gesamten Bereich sichtbar und nimmt zu breiteren Korrelationszeitenverteilungen hin ab. Die geringste Abweichung zu  $\langle R \rangle$  hat der geometrische Mittelwert  $\langle R \rangle_{\text{geom.}}$ , weshalb dieser die beste Näherung für eine mittlere Relaxationsrate darstellt.

## A.4. Phasenzyklen für Spin-Echos und stimulierte Echos

### Spin-Echo SE<sub>+</sub>

Puls	1	2	3	4	5	6	7	8
$\varphi_1$	+X	+X	-X	-X	+Y	+Y	-Y	-Y
$\varphi_2$	+Y	-Y	+Y	-Y	-X	+X	-X	+X
Detektor	+Y	+Y	-Y	-Y	-X	-X	+X	+X

**Tab. A.4.1.** Phasenzyklus für das Spin-Echo-Experiment SE<sub>+</sub> mit einer Phasenverschiebung von 90° zwischen den beiden Pulsen. Die Detektionsphase gibt an, wie Signalamplituden zu summieren sind.

### Spin-Echo SE<sub>-</sub>

Puls	1	2	3	4	5	6	7	8
$\varphi_1$	+X	+X	-X	-X	+Y	+Y	-Y	-Y
$\varphi_2$	+X	-X	+X	-X	-Y	+Y	-Y	+Y
Detektor	+Y	+Y	-Y	-Y	-X	-X	+X	+X

**Tab. A.4.2.** Phasenzyklus für das Spin-Echo-Experiment SE<sub>-</sub> bei dem beide Pulse in Phase oder um 180° zueinander verschoben sind. Addition oder Subtraktion von SE<sub>+</sub> und SE<sub>-</sub> ergibt die in Abschnitt 3.5.1.1 diskutierten Exorcycles.

### cos-cos stimulierte Echo

Puls	1	2	3	4	5	6	7	8
$\varphi_1$	+X	-X	-X	+X	+Y	-Y	-Y	+Y
$\varphi_2$	+X	+X	+X	+X	+Y	+Y	+Y	+Y
$\varphi_3$	+X	-X	+X	-X	+X	-X	+X	-X
Detektor	-X	-X	+X	+X	-X	-X	+X	+X

**Tab. A.4.3.** Phasenzyklus zur Erzeugung Kosinus-modulierter stimulierter Echos. In Kap. 3.5.3 wurde gezeigt, dass für die Unterdrückung quadrupolarer Transienten von nicht-selektiv angeregten  $I = 3/2$ -Kernen  $\varphi_1 = 90^\circ$ ,  $\varphi_2 = 45^\circ$  und  $\varphi_3 = 41,8^\circ$  optimal sind. Bei selektiver Anregung der Zentrallinie und für nicht-selektiv angeregte  $I = 1/2$ - und  $I = 1$ -Kerne sind  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 90^\circ$  optimal.

### sin-sin stimulierte Echo

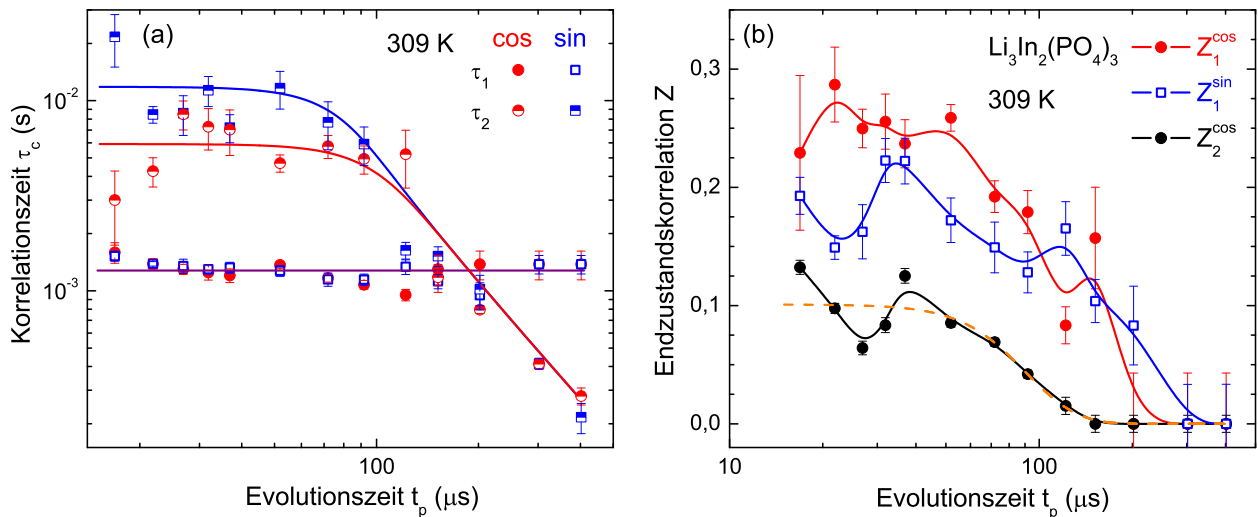
Puls	1	2	3	4	5	6	7	8
$\varphi_1$	+X	+X	+Y	+Y	+X	+X	+Y	+Y
$\varphi_2$	+Y	+Y	+X	+X	-Y	-Y	-X	-X
$\varphi_3$	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y
Detektor	+X	-X	-X	+X	-X	+X	+X	-X

**Tab. A.4.4.** Phasenzyklus zur Erzeugung von Sinus-modulierten stimulierten Echos, siehe Kap. 3.5.3. Für die selektive Zentrallinienanregung und für  $I = 1/2$  sind  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 90^\circ$  optimal und für nicht-selektive Anregung von  $I = 1$ - und  $I = 3/2$ -Kernen die Pulswinkel  $\varphi_1 = 90^\circ$  und  $\varphi_2 = \varphi_3 = 45^\circ$ .

## A.5. Korrelationszeiten und Endzustandskorrelationen von $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ bei 309 K

Stimulierte Echos  $F_2^{\text{sin}}(t_p, t_m, t_p)$  und  $F_2^{\text{cos}}(t_p, t_m, t_p)$  von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  wurden bei 309 K für Evolutionszeiten  $t_p$  von 17 bis 400  $\mu\text{s}$  gemessen. Die Datenverläufe sind den Ergebnissen aus Kap. 4.1.5.2, Abb. 4.1.7, bei 320 K sehr ähnlich. Wie auch bei 320 K wurde für die Anpassungen mit Gl. (4.1) der Exponent  $\beta_1$  auf Eins festgesetzt. Eine empirische Korrektur für endliche Pulslängen wurde durch eine Verschiebung der gesetzten Evolutionszeiten um  $\sim 1,9 \mu\text{s}$  nach rechts berücksichtigt.

Die Korrelationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  bei 309 K sind in Abb. A.5.1(a) dargestellt. Bei 309 K ist die Zeitskala  $\tau_1$  bei  $1,28 \pm 0,04 \text{ ms}$  unabhängig von  $t_p$ , weshalb  $\tau_1$  für die numerischen Anpassungen an Daten mit größerer Streuung oberhalb von  $t_p \geq 200 \mu\text{s}$  konstant gehalten wurde. Die Unabhängigkeit von  $\tau_1$  gegenüber  $t_p$  ist darauf zurückzuführen, dass große Frequenzänderungen durch die Ionensprünge induziert werden.  $\tau_1$  kann deshalb mit der Zeitskala der Ionendynamik identifiziert werden.



**Abb. A.5.1.** (a) Korrelationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  von  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  bei 309 K für verschiedene Evolutionszeiten. Die gerade Linie markiert eine Zeitskala von  $\tau_1 = 1,28 \text{ ms}$ . Der Verlauf der durch halbgefüllte Symbole dargestellten  $\tau_2^{\text{cos}}$  und  $\tau_2^{\text{sin}}$  wird für  $t_p \gtrsim 30 \mu\text{s}$  durch das DFJ-Modell, siehe Kap. 3.5.3.3, gut beschrieben. (b) Endzustandskorrelationen  $Z_1^{\text{cos}}$ ,  $Z_1^{\text{sin}}$  und  $Z_2^{\text{cos}}$  bei 309 K. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Anpassung von Gl. (4.2) and  $Z_2^{\text{cos}}(t_p)$ .

Für die Zeitkonstanten des sekundären Zerfalls ergeben sich  $\tau_2^{\text{cos}} \ll \tau_2^{\text{sin}}$  im Grenzfall sehr kleiner  $t_p$  und  $\tau_2^{\text{sin}} \approx 2\tau_2^{\text{cos}}$  im Bereich mittlerer Evolutionszeiten, in Übereinstimmung mit der Vorhersage des Diffusions-Frequenz-Sprung-Modells (DFJ-Modell) von Geil et al. [Gei08], siehe Kap. 3.5.3.3. Für Evolutionszeiten  $t_p \geq 60 \mu\text{s}$  laufen die  $\tau_2^{\text{cos}}(t_p)$  und  $\tau_2^{\text{sin}}(t_p)$  zusammen mit einem gemeinsamen Potenzgesetz  $\propto t_p^{-2}$ , sodass bei ca.  $t_p \sim 190 \mu\text{s}$  die Zeitskala von  $\tau_1$  unterschritten wird. Diese Beobachtung kann so interpretiert werden, dass mit steigender Evolutionszeit die kleinen Frequenzänderungen eines dipolaren Korrelationsbeitrages durch dessen Mehrteilchen-Charakter zu einem beschleunigten Korrelationszerfall führen. So kann schließlich  $\tau_2$  kürzer werden als die eigentliche Sprungzeitskala  $\tau_1$ . Eine gute Beschreibung der Korrelationszeiten  $\tau_2$  ist durch das DFJ-Modell, siehe die Gln. (3.133), mit den Parametern  $\tau_{c,2} = 11,8 \pm 0,2 \text{ ms}$  und  $\sigma_{\text{DFJ}} = 2\pi \cdot (2,7 \pm 0,8) \text{ kHz}$  gegeben, siehe die rote und blaue Linie in Abb. A.5.1(a).

Endzustandskorrelationen sind in Abb. A.5.1(b) dargestellt.  $Z_1^{\text{sin}}(t_p)$  weist für  $t_p \leq 60 \mu\text{s}$  eine Modulation um einen Plateauwert von  $0,18 \pm 0,02$  auf, bevor für größere Evolutionszeiten ein Zerfall einsetzt. Der Plateauwert für  $Z_1^{\text{cos}}(t_p)$  liegt mit  $0,25 \pm 0,01$  etwas oberhalb von dem für  $Z_1^{\text{sin}}$ . Die Inversen der Endzustandskorrelationen weisen wie die Ergebnisse bei 320 K auf 4 bis 6 magnetisch unterscheidbare Sprungplätze hin.

Im Gegensatz zu  $F_2^{\sin}$  weist der Zerfall von  $F_2^{\cos}$  noch eine zweite Endzustandskorrelation  $Z_2^{\cos}$  auf. Bei kurzen  $t_p$  liegt eine Modulation um einen mittleren Wert von  $0,10 \pm 0,01$  vor, die jedoch weniger ausgeprägt ist als bei 320 K. Aus der Modulationsperiodenlänge kann eine mittlere Frequenz von  $\omega_Z \approx 2\pi \cdot (41 \pm 8)$  kHz abgelesen werden. Für größere Evolutionszeiten folgt ein Zerfall von  $Z_2^{\cos}(t_p)$ , welcher gut durch Gl. (4.2) mit  $\sigma_D = 2\pi \cdot (2,1 \pm 0,2)$  kHz beschrieben werden kann, siehe die gestrichelte Linie in Abb. A.5.1(b). Gl. (4.2) gilt für den Zerfall einer Kosinus-modulierten Korrelationsfunktion mit einer Gauß-förmigen Verteilung von Modulationsfrequenzen mit der Standardabweichung  $\sigma_D$ .

## A.6. Lithiumtriborat $\text{LiB}_3\text{O}_5$

**Auswertung quadrupolarer Rotationsspektren** In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die Größe und Orientierung der elektrischen Feldgradienten (EFG) aus quadrupolaren Rotationsspektren bestimmt werden können. Explizit werden die von Lim et al. [Lim03] gegebenen Rotationsspektren eines  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ -Einkristalls erneut analysiert, wobei die hier beschriebene Methode allein auf Rotationen basiert. Auf dieser Art und Weise kann schließlich auch die Relativorientierung der beiden EFG-Tensoren in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  durch eine Rotation ausgedrückt werden.

Die Resonanzverschiebung eines inneren Satellitenüberganges wird durch die Quadrupolwechselwirkung in erster Ordnung Störungsrechnung gerade um die Quadrupolfrequenz, vgl. Gl. (3.21),

$$\omega_Q = \frac{1}{2} \delta_Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (\text{A.33})$$

verschoben. Die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  geben die Orientierung des äußeren Magnetfelds  $\vec{B}_{\text{PAS}} = (B_x, B_y, B_z)^T$  im Hauptachsensystem (PAS) des EFG-Tensors an und können durch die Beziehungen  $\cos \theta = B_z / |\vec{B}_{\text{PAS}}|$  und  $\tan \phi = B_y / B_x$  berechnet werden.  $\delta_Q$  und  $\eta$  werden als Anisotropie- bzw. als Asymmetrieparameter bezeichnet. Im Laborsystem (LAB) ist das Magnetfeld per Konvention entlang der z-Achse ausgerichtet,  $\vec{B}_{\text{LAB}} = B_0 \vec{e}_z$ , und muss, um  $\omega_Q$  zu berechnen, in das PAS transformiert werden:

$$\vec{B}_{\text{PAS}} = R^T B_0 \vec{e}_z. \quad (\text{A.34})$$

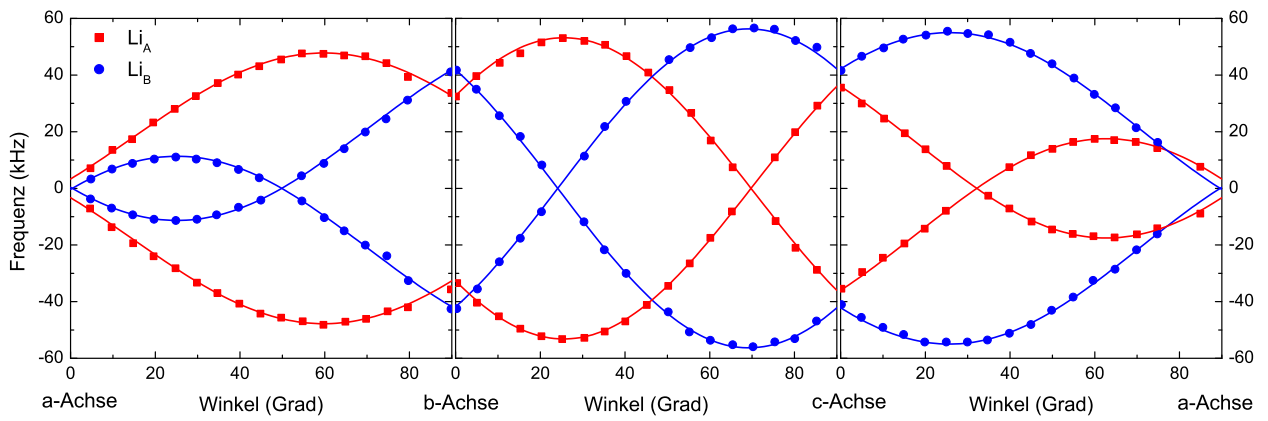
$R^T$  stellt eine Rotationsmatrix dar, die in eine Folge von mathematisch positiven Rotationen

$$R_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ 0 & \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad R_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & \sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.35})$$

um die Koordinatenachsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  zerlegt werden kann. Die Rotation  $R^T = R^{-1}$  ist die Inverse der Rotation  $R$ , welche angibt, wie das Hauptachsensystem des EFG im Laborsystem orientiert ist. Hierin gehen nun zwei Anteile ein: Die Orientierung des PAS im Kristallachsensystem (CFS, „crystal fixed axis system“) und die durch den Experimentator festgelegte Orientierung des Kristalls im äußeren Magnetfeld. Zu Beginn eines Experimentes kann das CFS am Laborsystem ausgerichtet werden, sodass die Achsen des CFS  $a$ ,  $b$  und  $c$  deckungsgleich zu den Achsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  liegen. Für die Rotation  $R$  gilt nun:

$$R = R_{\text{EFG}} = R_z(-\alpha) R_y(-\beta) R_z(-\gamma). \quad (\text{A.36})$$

Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  werden auch als Euler-Winkel bezeichnet und geben hier in der  $(z, y', z'')$ -Konvention die Orientierung des EFG an. Sie sind zusammen mit  $\delta_Q$  und  $\eta$  die gesuchten Größen des Experiments.



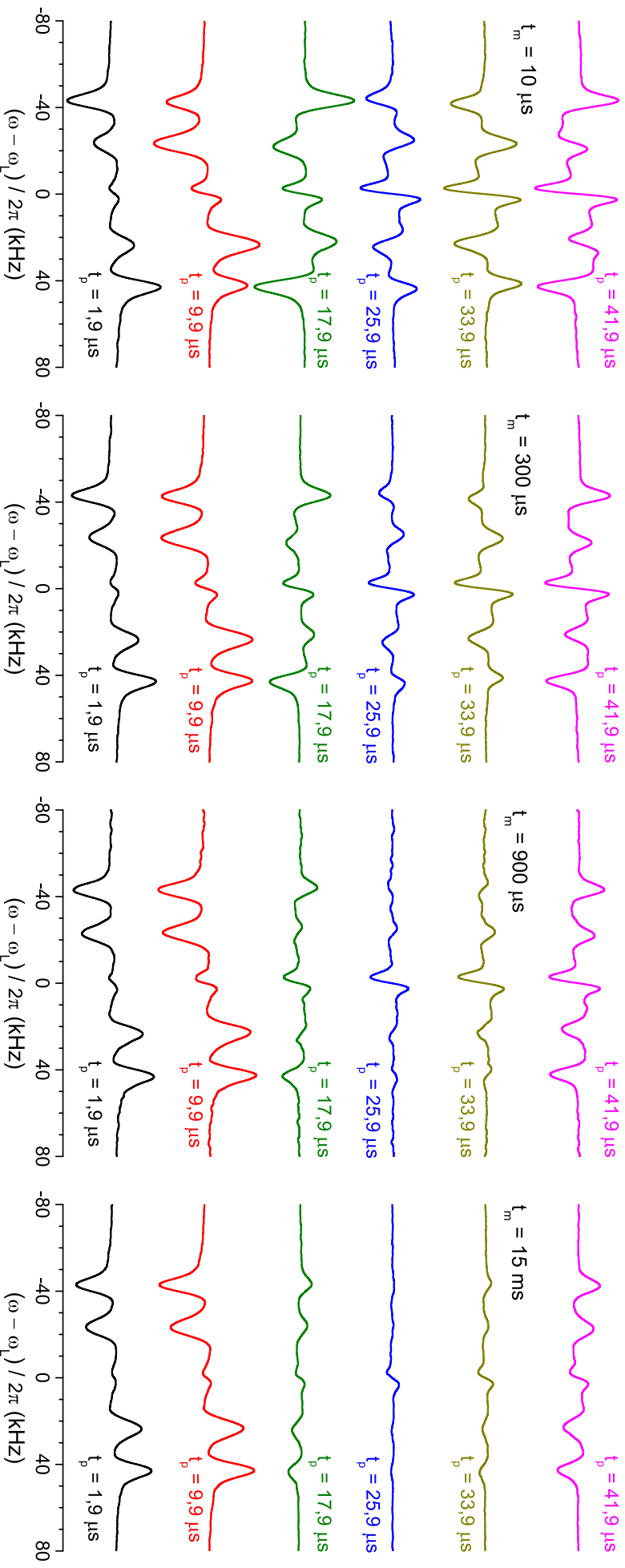
**Abb. A.6.1.** Rotationsspektren eines  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ -Einkristalls aus [Lim03]. Es liegen offensichtlich zwei unterschiedliche EFG-Tensoren vor, welche als  $\text{Li}_A$  und  $\text{Li}_B$  bezeichnet werden. Die durchgezogenen Linien wurden durch die in diesem Abschnitt beschriebene numerische Anpassung erhalten. Die resultierenden Parameter sind in Tab. 4.2.1 in Kap. 4.2.1 angegeben.

Nun muss nur noch die Drehung des Kristalls berücksichtigt werden. Beispielsweise für eine Rotation des Kristalls um  $90^\circ$  bei der  $\vec{B}_{\text{LAB}}$  zuerst entlang der  $a$ -Achse liegt und schrittweise um  $\varphi$  bis auf die  $b$ -Achse gedreht wird, gilt

$$R(\varphi) = R_x(\varphi)R_y(-90^\circ)R_{\text{EFG}}. \quad (\text{A.37})$$

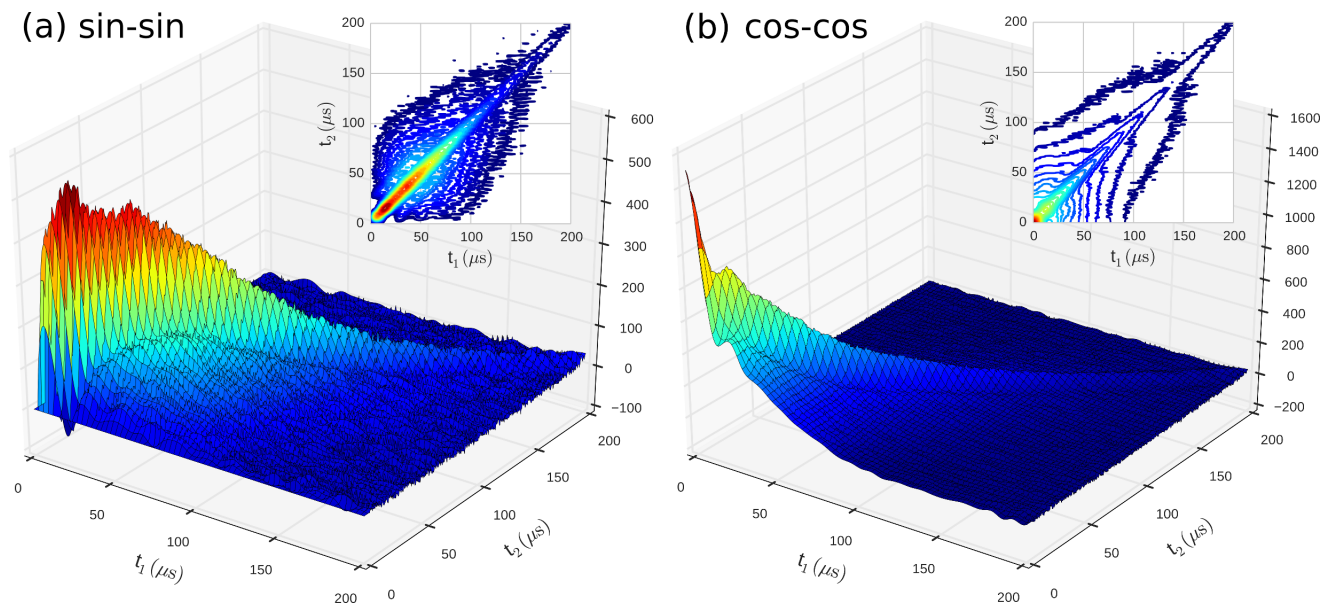
Durch Einsetzen von  $R(\varphi)$  in die Gln. (A.34) und (A.33) kann schließlich  $\omega_Q$  als Funktion des Drehwinkels  $\varphi$  berechnet werden. Durch eine gemeinsame numerische Anpassung der einzelnen Rotationsspektren können nun die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sowie die Parameter  $\delta_Q$  und  $\eta$  bestimmt werden. Dass die Anpassung unter Umständen schlecht konvergiert, kann mit variabel gewählten Startparametern umgangen werden.

In Abb. A.6.1 sind die Rotationsspektren aus [Lim03] dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen die mit der skizzierten Methode angepassten Quadrupolfrequenzen, welche eine sehr gute Beschreibung der Messdaten über alle drei Rotationen liefern. Es ergeben sich die in Kap. 4.2.1 in Tab. 4.2.1 angegebenen Eulerwinkel und Quadrupolparameter.



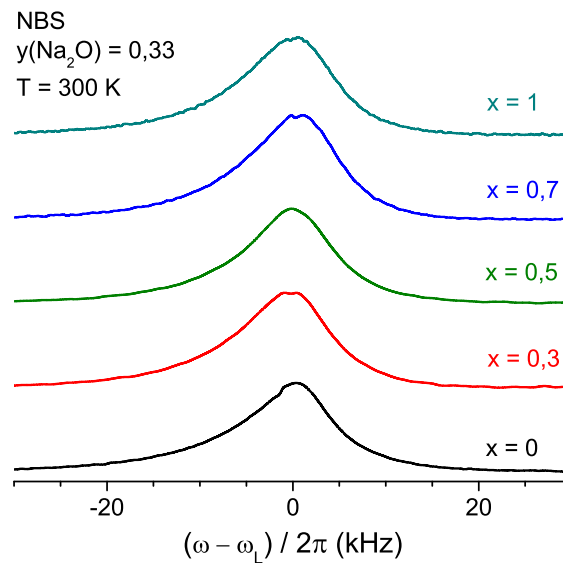
**Abb. A.6.2.**  $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Spektren von einkristallinem  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  bei 539 K für unterschiedliche Evolutions- und Mischzeiten  $t_p$  bzw.  $t_m$ . Die Zeitsignale wurden jeweils mit Gl. (4.4) auf  $t_m = 0$  rückextrapoliert bevor eine Fouriertransformation ab dem Ursprung durchgeführt wurde. Bei verschiedenen Evolutionszeiten werden spiegelsymmetrische Amplitudenmodulationen der Satellitenpeaks bei  $\pm\omega_{QA}$  und  $\pm\omega_{QB}$  erzeugt, welche bei zunehmender Mischzeit durch Ionenaustausch zwischen den Kanälen äquilibrieren.





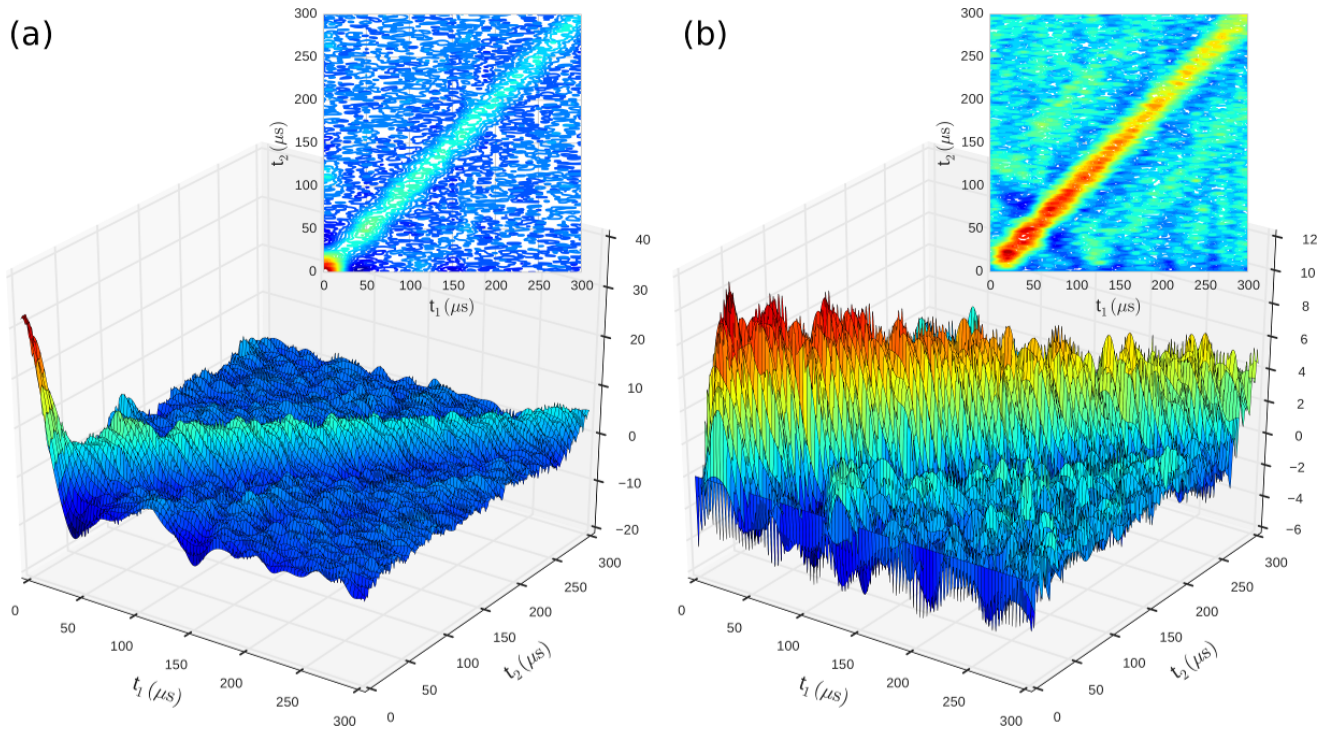
**Abb. A.6.3.** Zweidimensionale Pulverzeitsignale von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  aufgenommen bei 545 K für eine Mischzeit von  $t_m = 5$  ms. In (a) ist das sin-sin- und in (b) ist das cos-cos-Signal dargestellt. In beiden Datensätzen wurden in der  $t_2$ -Dimension ca.  $4,35 \mu\text{s}$  auf  $t_2 = 0 \mu\text{s}$  rückextrapoliert. Für den cos-cos-Datensatz wurde ein Spin-Echo-Zeitsignal für  $F_2^{\text{cos}}(t_1 = 0, t_2)$  eingesetzt. Die Einschübe zeigen die Zeitsignale jeweils in einer Höhenliniendarstellung.

## A.7. Zentrallinienspektren der Natriumborosilikat-Gläser



**Abb. A.7.1.** Zentrallinienspektren verschiedene Natriumborosilikat-Gläser der Serie  $0,33\text{Na}_2\text{O} + 0,67[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)2\text{SiO}_2]$  bei 300 K und einer Larmorfrequenz von  $\omega_L = 2\pi \cdot 101,9$  MHz. Zur Aufnahme wurde jeweils eine  $X_{90^\circ, -} - t_p - Y_{180^\circ, +}$ -Echo-Pulssequenz mit einem Pulsabstand von  $t_p = 15 \mu\text{s}$  verwendet. Alle Spektren haben eine sehr ähnliche Form.

## A.8. Zeitsignale der zweidimensionalen Austauschpektren von Dimethylsulfon



**Abb. A.8.1.** Zweidimensionale mit einer Fünfpulsfolge bei 322 K aufgenommene  $^{17}\text{O}$ -Zeitsignale von DMS. In (a) ist das cos-cos- und in (b) ist das sin-sin-Zeitsignal dargestellt. Die Werte zwischen den Datenpunkten mit Schrittweiten von 10 und 1  $\mu\text{s}$  in der indirekten und in der direkten Dimension  $t_1$  bzw.  $t_2$  wurden jeweils interpoliert. Die Einschübe zeigen jeweils eine Höhenliniendarstellung.

## A.9. Reduktionsfaktor für stimulierte Echos

Es ist eine häufige experimentelle Beobachtung, dass im Bereich des spektralen Übergangs eine deutliche Reduktion der Signalamplitude auftritt [Sch85]. Dieser Übergangsbereich wird gerade dann erreicht, wenn die Zeitskala der Spin-Bewegung im sogenannten intermediären Regime  $\tau \approx \delta_Q^{-1}$  liegt. Die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  wird dann sehr kurz, z.B. für  $\delta_Q \sim 2\pi \cdot 100 \text{ kHz}$  im Bereich von wenigen Mikrosekunden. Bei einer verbreiteten Methode zur experimentellen Bestimmung von breiten Korrelationszeitenverteilungen  $g(\tau)$  wird angenommen, dass das Regime, indem die Reduktion auftritt, wesentlich schmaler ist als  $g(\tau)$  selbst. Dann nämlich kann aus einem detektierten Zweiphasenspektrum direkt die Anzahl langsamer  $\tau \gg \delta_Q^{-1}$  und schneller Spins  $\tau \ll \delta_Q^{-1}$  extrahiert werden [Rös90, Fas08]. Ist der Reduktionsbereich aber nicht sehr viel schmaler als  $g(\tau)$ , dann werden weitere Information über den sogenannten Reduktionsfaktor  $R$  des NMR-Signals benötigt [Gei]. Ähnlich der Analyse von Festkörper-Echo-Spektren kann die Breite der Korrelationszeitenverteilungen auch aus Zwei-Zeiten Phasenkorrelationsfunktionen  $F_2^{\text{cos}}$  bestimmt werden [Ber05]. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass auch für Amplitude von  $F_2^{\text{cos}}$  ein signifikanter Reduktionsfaktor vorliegt.

Für ein Spinensemble lautet die Korrelationsfunktion  $F_2^{\text{cos}}$  des stimulierten Echos

$$F_2^{\text{cos}} = \langle \cos(\phi_1) \cdot \cos(\phi_2) \rangle, \quad (\text{A.38})$$

worin  $\langle \dots \rangle$  das Ensemblemittel und  $\phi_1$  und  $\phi_2$  die während der Evolutions- bzw. während der Detektions-

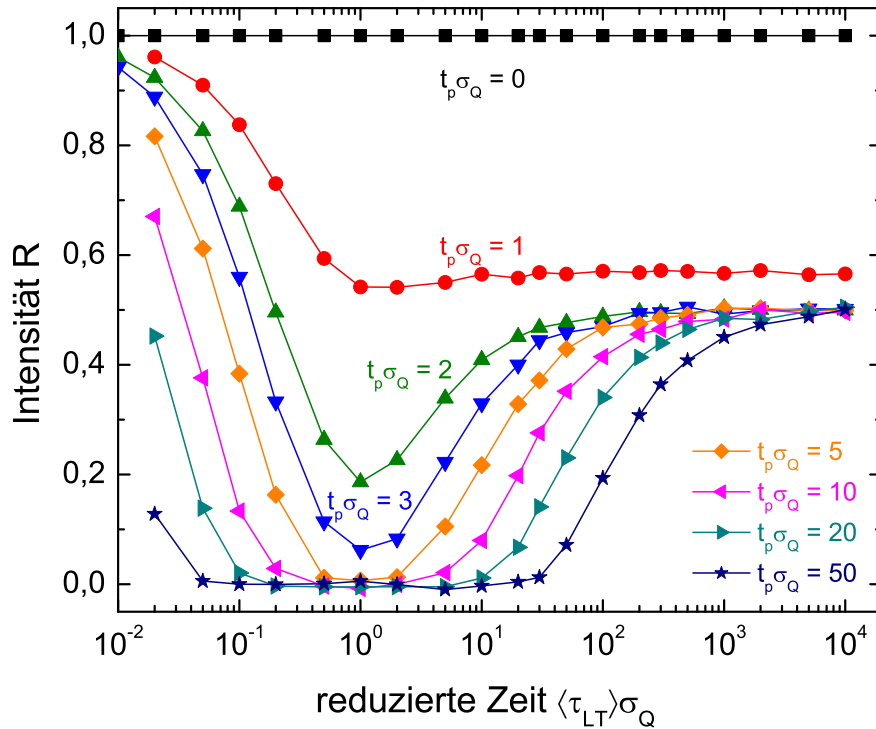
zeit akkumulierten Phasen bezeichnen. Gl. (A.38) kann ausgeschrieben werden zu

$$\begin{aligned} F_2^{\text{cos}} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} [\cos(\phi_1 + \phi_2) + \cos(\phi_1 - \phi_2)] P(\omega) d\omega. \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} [\cos(\phi_+) + \cos(\phi_-)] P(\omega) d\omega, \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

worin die spektrale Verteilung z.B. Gauß-förmig sein kann:

$$P(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_Q} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\sigma_Q^2}\right). \quad (\text{A.40})$$

Eine analytische Berechnung von Gl. (A.39) ist schwierig, da die Phasen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  nicht unabhängig voneinander sind und weil unklar ist, ob näherungsweise zeitliche Erwartungswerte eingesetzt werden dürfen. Daher wurde an dieser Stelle ein simulativer Ansatz verfolgt. Ähnlich wie in Kap. 5.1 wurden durch einen Poissonprozess mit einer mittleren Lebensdauer  $\langle\tau_{\text{LT}}\rangle$ , siehe Gl. (5.1), zunächst Frequenztrajektorien erzeugt, welche dann zur Berechnung der Phasen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  und schließlich der Amplitude von  $F_2^{\text{cos}}$  herangezogen wurden. Es wurde keine Verteilung für  $\langle\tau_{\text{LT}}\rangle$  angenommen.



**Abb. A.9.1.** Reduktionsfaktor  $R$  in Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer  $\langle\tau_{\text{LT}}\rangle$  für verschiedene Evolutionszeiten  $t_p$ . Der Parameter  $\sigma_Q$  gibt die Standardabweichung eines Gauß-förmigen Frequenzspektrums an.

Die Amplituden von  $F_2^{\text{cos}}(t_m \rightarrow 0)$  sind in Abb. A.9.1 dargestellt und zeigen, dass eine signifikante Reduktion der Signalamplitude im Bereich  $\tau\sigma_Q \sim 1$  bereits für  $t_p\sigma_Q \gtrsim 3$  auftritt. Bei  $\langle\tau_{\text{LT}}\rangle\sigma_Q \sim 10$  liegt für  $t_p\sigma_Q \gtrsim 5$  bereits eine Signalreduktion um etwa die Hälfte des maximalen Signals (bei  $\tau \rightarrow \infty$ ) vor. Bei typischen Linienbreiten von  $\sigma_Q = 2\pi \cdot 30 \text{ kHz}$  bedeutet dies, dass für Evolutionszeiten größer als  $t_p \approx 27 \mu\text{s}$  und Korrelationszeiten kleiner als ca.  $50 \mu\text{s}$  in etwa eine Signalhalbierung eintritt. Ein Phasenausmittlungseffekt, mit dem  $F_2^{\text{cos}}$  wieder ansteigt, tritt erst für eine um noch ca. eine Größenordnung schnellere Dynamik ein. Bei einer Auswertung experimentelle Daten ist ebenfalls zu berücksichtigen, dass auch in den jeweiligen Grenzfällen das Signal schneller Spins  $\tau \rightarrow 0$  immer doppelt so hoch ist, wie das Signal langsamer Spins  $\tau \rightarrow \infty$ .

## Danksagung

Diese Promotionsarbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Roland Böhmer bedanken. Für die Anleitung in das interessante Themenfeld der NMR an Festkörperionenleitern, für seine zahllosen Ratschläge, Anmerkungen, Kritiken und die Erkenntnisse, die in unseren vielen Diskussionen zum Vorschein kamen.

Ich möchte mich bei Dr. Herbert Zimmermann bedanken, der die mit  $^2\text{H}$ - und  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Dimethylsulfon-Proben synthetisiert hat und bei Dr. Wolf Hiller, der die hochauflösende NMR-Spektroskopie daran durchgeführt hat. Ich bedanke mich bei Prof. Steve Martin und seiner Arbeitsgruppe, die die Misch-Matrix-Gläser zur Verfügung gestellt haben.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Mischa Adjei-Acheamfour, nicht nur wegen der vielen nützlichen Diskussionen zu wissenschaftlichen Themen, sondern auch für die langjährige Freundschaft, die wir in gemeinsamer Studenten- und Doktorandenzeit entwickelt haben.

Bei Dr. Sebastian Schildmann und Dr. Helge Nelson möchte ich mich bedanken, weil sie mir besonders zu Beginn meiner Doktorandenzeit bei der Bedienung der NMR-Spektrometer sowie generell in experimentellen Dingen eine große Hilfe waren.

Ich bedanke mich bei Lars Gravert für dessen Hilfe und die Diskussionen, die wir zu theoretischen Problemstellungen geführt haben.

Mein Dank geht auch an die Mitarbeiter des Präparationslabors Dirk Schemionek und Gisela Pike sowie an Günter Kollmann, die bei der Präparation der NMR-Proben eine große Unterstützung waren. Ebenfalls möchte ich den Mitarbeitern der Mechanik- und der Elektronikwerkstatt danken, weil sie viele experimentelle Vorhaben ermöglicht haben. Ich danke Anja Sapsford und Angelika Sommer, die bei vielen technischen und bei allen administrativen Fragen eine große Unterstützung waren. Die Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl E3 war immer hervorragend, wofür ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls bedanken will.

Claudia Breit, Felix Gorschlüter, Karsten Köster, Peter Bierwirth und Daniel Edelhoff bin ich zu Dank verpflichtet, weil sie diese Arbeit aufmerksam korrekturgelesen haben. Ohne sie wären sicherlich viele Fehler unentdeckt geblieben.

Ich möchte mich bei meinen Freunden herzlich bedanken, die mir mit der gebotenen Ablenkung und Motivation immer zur Seite stehen. Ebenfalls bin ich besonders dankbar für die fortwährende Unterstützung meiner Familie, auf die ich immer vertrauen darf.