Alkalimetallhydrogensulfide Struktur und Dynamik:

Eine Untersuchung im Temperaturbereich von $4\,\mathrm{K} \leq T \leq 520\,\mathrm{K}$ mit elastischer und quasielastischer Neutronenstreuung sowie Festkörper NMR-Spektroskopie

Frank Haarmann

Alkalimetallhydrogensulfide
Struktur und Dynamik:

Eine Untersuchung im Temperaturbereich von $4\,\mathrm{K} \leq T \leq 520\,\mathrm{K}$ mit elastischer und quasielastischer Neutronenstreuung sowie Festkörper NMR-Spektroskopie

Dem Prüfungsausschuß des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften vorgelegte

Dissertation

von

Diplom-Chemiker
Frank Haarmann
aus
Dortmund

Referent:	Prof. Dr. H. Jacobs
Korreferent:	Prof. Dr. A. Geiger
Tag der mündlichen Prüfung	29.01.2001

meinen Eltern

Zahlen sind die Moleküle der Zivilisation.
Mit freundlicher Genehmigung der Deutsche Post AG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1996 bis Dezember 2000 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. H. Jacobs durchgeführt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs gilt mein ganz besonderer Dank für die Übertragung dieser interessanten Aufgabe sowie für zahllose Diskussionen und den überaus großen Freiraum bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. A. Geiger möchte ich für die freundliche Übernahme der Korreferates dieser Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. H. L. Keller möchte ich für zahlreiche ermutigende und konstruktive Diskussionen danken.

Auf dem Gebiet der Neutronendiffraktion haben mich die Instrumentverantwortlichen und auch meine Experimentbegleiter sehr unterstützt. Daher danke ich Dr. P. Bohger, der mir auf meiner ersten Dienstreise an das Rutherford Appleton Laboratorium (RAL, Ditcod, GB) eine Einführung in die Auswertung von Diffraktionsdaten gegeben hat. Herrn Dr. A. Leineweber möchte ich für seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und seinen Einsatz bei der Durchführung meiner Diffraktionsexperimente besonders danken. Dem Instrumentverantwortlichen des ROTAX (RAL, GB) Herrn Dr. W. Kockelmann möchte ich meinen Dank für die stete Unterstützung während der Experimente, bei der Datenanalyse und die Einführung in die englische Gastronomie aussprechen. Frau Dr. A. Loose und Herrn Dr. M. Reehuis haben mich bei Diffraktionsexperimenten am Hahn Meitner Institut (Berlin) hervorragend betreut. Auch ihnen gebührt mein Dank.

Herrn Dr. P. Müller (RWTH Aachen) danke ich für die Durchführung temperaturabhängiger Röntgenbeugungsmessungen.

Den Herren Priv. Doz. Dr. B. Asmussen und Dr. C. Nöldeke (beide Universität Kiel) danke ich für die Hilfestellung bei der Durchführung und Auswertung der quasielastischen Neutronenstreuexperimente. Auch den Instrumentverantwortlichen, den Herren Dr. G. J. Kearley und Dr. J. Combet vom ILL Grenoble (Fr), bin ich für ihre Hilfe sehr dankbar.

Mein ganz besonderer Dank gebührt Herrn Dr. J. Senker. Er hat mir eine überaus gründliche Einführung in die Festkörper NMR-Spektroskopie sowie viele Tips für die Auswertung gegeben. In zahllosen Sitzungen zu jeder Tages- und Nachtzeit zeigte er äußerst große Diskussionsbereitschaft auf allen diese Arbeit umfassenden Themenbereichen. Herrn Prof. Dr. E. Rössler (Universität Bayreuth) und Herrn Prof. Dr. F. Fujara (Universität derzeit Darmstadt) sowie den Mitgliedern ihrer Arbeitskreise sei für die an ihren NMR-Spektrometern zur Verfügung gestellten Meßzeiten sowie für die freundliche Betreuung während der Messungen gedankt.

Allen Angestellten der Gemeinsamen Einrichtungen (GE) des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund danke ich für ihren Arbeitseinsatz bei der Erstellung von experimentellem Zubehör sowie die Wartung und Betreuung des Festkörper NMR-Spektrometers.
Den Mitgliedern unseres Arbeitskreises sei für das freundliche Arbeitsklima gedankt. Dabei gebührt den Laborfeen Simone Bartels und Annette Weiske (geb. Schlächter) mein besonderer Dank für ihre stete Hilfe und die Ignoranz der themeneigenen Geruchsbelästigung. Der Subdivision *C1-01* unseres Arbeitskreises bestehend aus Priv. Doz. Dr. G. Kreiner, Dr. A. Leineweber, Dipl.-Chem. M. Schäpers und Dr. S. Spiekermann danke ich für viele spaßige Kleinigkeiten.

Den Damen aus dem Sekretariat P. Allert, B. Klein und U. Stratmann sei für ihre Unterstützung bei der Überwindung bürokratischer Hindernisse vielmals gedankt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem BMBF (JA04DOR) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Und schließlich möchte ich meiner Frau Stefanie ganz besonders für ihre Geduld gegenüber der manchmal etwas zeitaufwendigen Forschung, die aufbauenden Worte sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Publikationen

Folgende Publikationen wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits veröffentlicht:

F. Haarmann, H. Jacobs, W. Kockelmann. Dynamics of alkali metal hydrogensulfides. Physica B **276-278**, 264-265 (2000).

F. Haarmann and H. Jacobs, W. Kockelmann. Reorientational disorder of anions in the hydrogen sulfides of sodium and potassium (NaDS and KDS) investigated by neutron diffraction between $T = 4\,\mathrm{K}$ and $T = 470\,\mathrm{K}$. J. Chem. Phys. **113**(16), 6788-6794 (2000).

F. Haarmann and H. Jacobs, B. Asmussen and C. Nöldeke, G.J. Kearley, J. Combet. Reorientational motion of the HS^- ions in hydrogensulfides of alkali metals (NaHS, KHS, RbHS) - a quasielastic neutron scattering study. J. Chem. Phys. **113**(18), 8161-8167 (2000).

F. Haarmann, H. Jacobs, M. Reehuis and A. Loose. Anharmonicity of potentials of atoms in potassium hydrogensulfide (KDS) determined by neutron single crystal-diffraction. Acta Crystallogr. **B56**, 988-992 (2000).

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Verbindungen mit geladenen oder ungeladenen molekularen Gruppen zeichnen sich durch eine große strukturelle Vielfalt aus. Vergleicht man die Kristallstrukturen der Alkalimetallhalogenide mit denen der -hydroxide [27, 53, 79, 121], -hydrogensulfide [37, 50, 51, 54, 124], -cyanide [99, 106, 109, 110], -amide [61, 62, 64, 84–88, 127–130] oder -dihydrogenphosphide [49] verschiedener Kationen, so werden von den Halogeniden maximal zwei Modifikationen ausgebildet. Demgegenüber ist die Anzahl der Modifikationen für Verbindungen mit ladungsasymmetrischen Anionen sehr viel größer. Die Strukturen dieser Verbindungen lassen sich oftmals als Verzerrungsvarianten der Halogenidtypen beschreiben. Die strukturelle Vielfalt ist auf eine Reorientierungsfehlordnung der Anionen zurückzuführen. Deren Bewegungen werden thermisch angeregt, was bei niedrigen Temperaturen zu molekularen Schaukelschwingungen (Librationen) und bei höheren Temperaturen zu rotatorischer Fehlordnung führen kann. Auch in amorphen Verbindungen werden derartige dynamische Prozesse beobachtet [42]. Dieses weite Forschungsgebiet soll im folgenden jedoch nicht weiter ausgeführt werden, statt dessen sollen ausschließlich kristalline Feststoffe betrachtet werden.

Die Bewegung von Molekülen wird durch verschiedene Größen wie deren Trägheitsmoment, sterischer Anspruch und Ladungsverteilung der Gruppe als auch durch deren Koordinationspotential bestimmt [15, 94]. Für ein Studium bezüglich der Systematik des Einflusses dieser Parameter auf die Dynamik von Molekülen ist eine gute Kenntnis der Struktur dieser Verbindungen unabdingbar.

Die strukturelle Beschreibung kristalliner Festkörper gliedert sich in zwei Komponenten, die der zeitlich gemittelten (statischen) Struktur sowie die der fluktuierenden (dynamischen) Struktur. Dabei bildet die statische Struktur die dreidimensionale Periodizität der Teilchen, während die dynamische Struktur die Bewegung der Teilchen beinhaltet, wobei die Bewegungsprozesse sowohl kollektiver als auch nicht kollektiver Natur sein können.

Zur Charakterisierung der statischen Struktur werden Röntgen- und Neutronenbeugung[†] an Einkristallen sowie an pulverförmigen Proben eingesetzt. Demgegenüber werden zur Bestimmung der dynamischen Struktur verschiedene spektroskopische Methoden, wie NMR-, IR-, Raman-, dielektrische- und Neutronen-Spektroskopie aber auch kalorimetrische Verfahren verwendet.

Die Hydrogensulfide der Alkalimetalle sind seit langem eine Substanzgruppe, der ein großes Interesse in Bezug auf ihre statische [4, 37, 50, 51, 54, 124, 135–137, 144] und dynamische [13, 14, 26, 57–59, 77, 107, 108, 113, 114] Struktur zuteil wurde. Dies ist auf strukturelle Merkmale der Verbindungsklasse zurückzuführen. Auch die Analogie zu ebenfalls vielfach in Bezug auf ihre Struktur untersuchten Hydroxide [5, 10, 16, 27, 35, 52, 79, 121–123, 132] und Cyanide [24, 99, 106, 109–111] der Akalimetalle ist von großem Interesse. So besitzen die Anionen der Alkalimetallhydrogensulfide dieselbe Punktsymmetrie ($C_{\infty V}$) wie Hydroxide und Cyanide, wobei Ladungsverteilung, sterischer Anspruch und Trägheitsmoment variieren, so daß über einen Vergleich der Verbindungsklassen wichtige Erkenntnisse über den Einfluß dieser Größen auf die Reorientierungsfehlordnung von ladungsasymmetrischen Teilchen zu erwarten ist. Mit Ausnahme des LiHS sind von allen Alkalimetallhydrogensulfiden jeweils drei polymorphe Formen strukturell bekannt[‡]. Diese leiten sich für Na, K und Rb vom NaCl-Strukturtyp ab. Die jeweiligen Modifikationen der Verbindungen sind für diese Kationen in den entsprechenden Temperaturbereichen isotyp. Für CsHS leiten sich die Strukturen der einzelnen Zustandsformen vom CsCl-Strukturtyp ab.

In Tabelle 1.1 sind die bei Normaldruck bekannten Phasen der Alkalimetallhydrogensulfide sowie deren Umwandlungstemperaturen und -enthalpien aufgeführt. Bei erhöhtem Druck werden für NaHS und KHS weitere Modifikationen beschrieben [37]. Auffällig sind vor allem die im Vergleich zu den anderen isotypen Verbindungen der Alkalimetallhydrogensulfide geringe Umwandlungstemperatur des NaHS bei vergleichsweise hoher Umwandlungsenthalpie. Ferner konnte für CsHS keine Wärmetönung bzw. keine Änderung der Wärmekapazität der Umwandlung TTM↔MTM bestimmt werden. Die in Talelle 1.1 aufgeführten Umwandlungstemperaturen für Tieftemperaturumwandlung von CsHS resultieren aus einer systematischen alle Alkalimetallhydrogensulfide umfassenden schwingungsspektroskopischen Studie [12–14, 77]. Diese wurde in einer Kooperation des Arbeitskreises von Prof. Dr. H. Jacobs (Universität Dortmund) mit K. Beckenkamp aus der Guppe von Prof. Dr. H. D. Lutz (Universität Gesamthochschule Siegen) erstellt. Zur Untersuchung wurden IR- und Raman-

[†]Für die elastische kohärente Neutronenstreuung sind die Streuquerschnitte des Deuteriums verglichen mit denen des Wasserstoffs von Vorteil, weshalb derartige Untersuchungen wenn möglich an deuterierten Verbindungen durchgeführt werden. Im folgenden werden nur in Sonderfällen die entsprechenden deuterierten Verbindungen gesondert genannt.

[‡]Die einzelnen Modifikationen werden im folgenden mit HTM für Hoch-, MTM für Mittel- und TTM für Tieftemperaturmodifikation bezeichnet.

Messungen in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt. Durch diese wurde zum einen die Vermutung erhärtet, daß der Mechanismus der Umwandlung MTM↔HTM für NaHS von dem des KHS und RbHS abweicht [13]. Zum anderen wurde die Existenz von Wasserstoffbrüchen in CsHS über einen weiten Temperaturbereich nachgewiesen [77]. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde kein prinzipieller Unterschied im spektroskopischen Verhalten durch einen Isotopenwechsel von der protonierten zur deuterierten Verbindung beobachtet, abgesehen von einer zu erwartenden Frequenzverschiebung. Dennoch sei auf die Möglichkeit hingewiesen, daß ein Unterschied im Verhalten der Substanzen durch einen Isotopenwechsel zu erwarten ist. Dieses ist vor allem zu beachten, wenn zur Optimierung von Experimenten für eine einzelne Methode zwischen protonierten und deuterierten Verbindungen gewechselt wurde.

Ziel dieser Arbeit war eine systematische Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Hydrogensulfide des Na, K, Rb sowie Cs in Bezug auf ihre statische und dynamische Struktur. Dabei sollte der strukturelle Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung in CsHS sowie etwaige mechanistische Unterschiede der Phasenumwandlungen von NaHS einerseits und von KHS bzw. RbHS andererseits herausgearbeitet werden.

Zur Untersuchung der zeitlich gemittelten Struktur wurde über einenen weiten Bereich ($T \approx 4\,\mathrm{K}$ bis $T \approx 540\,\mathrm{K}$) elastische Neutronenstreuung an den Hydrogensulfiden des Na, K und Cs durchgeführt. Die Bewegungsprozesse der Anionen wurden ebenfalls über einen weiten Temperaturbereich an den Hydrogensulfiden des Na, K, Rb und Cs mittels Festkörper NMR-Spektroskopie sowie inelastischer Neutronenstreuung[§] (nicht CsHS) studiert.

Tabelle 1.1: Bei Normaldruck bekannte Modifikationen sowie Umwandlungstemperaturen und -enthalpien der Alkalimetallhydrogensulfide nach Jacobs et al. [54]. Die isostrukturellen Verbindungen sind grau unterlegt. Die Angaben beziehen sich auf Normaldruck. Es gilt: HTM = Hoch-, MTM = Mittel- und TTM = Tieftemperaturmodifikation.

	HTM	T_U / K	$\Delta_\mathrm{U}H$ / $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	MTM	T_U / K	$\Delta_\mathrm{U}H$ / $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	TTM
NaHS	$Fm\bar{3}m$	360	2,60	$R\bar{3}m$	114	0,13	$P2_1/m$
NaDS	$Fm\bar{3}m$	365	2,62	$R\bar{3}m$	108	0,11	$P2_1/m$
KHS	$Fm\bar{3}m$	421	1,48	$R\bar{3}m$	107	0,18	$P2_1/m$
KDS	$Fm\bar{3}m$	426	1,52	$R\bar{3}m$	101	0,11	$P2_1/m$
RbHS	$Fm\bar{3}m$	410	1,34	$R\bar{3}m$	122	0,14	$P2_1/m$
RbDS	$Fm\bar{3}m$	412	1,35	$R\bar{3}m$	118	0,17	$P2_1/m$
CsHS	$Pm\bar{3}m$	204	1,28	P4/mbm	118	[a]	I4/m
CsDS	$Pm\bar{3}m$	210	1,34	P4/mbm	103	[a]	I4/m

[a] Es wurde kalorimetrisch keine Enthalpieänderung detektiert.

[§]Zur Durchführung inelastischer Neutronenstreuexperimente werden die protonenhaltigen Verbindungen wegen des verglichen mit Deuterium günstigeren inkohärenten Streuquerschnitts des Wasserstoffs verwendet.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen

2.1 Ausgangssubstanzen

Argon	Fa. Messer Griesheim, Frankfurt
	Reinheit 99,9998 %
Aluminiumsulfid	Fa. Sigma-Aldrich, Steinheim
	Reinheit 98 %
Ammoniak	Fa. Messer Griesheim, Frankfurt
	Reinheit 99,999 %
Deuteroammoniak	Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA, USA
	Reinheit > 99 %
Deuteriumoxid	Centre d'Etudes de Saclay, Gif-Sur-Yvette, Frankreich
	Reinheit 99,5 %
Schwefelwasserstoff	Eigensynthese (Kap. 2.2.1)
	Reinheit IR- und Raman-spektroskopisch geprüft
Deuteriumsulfid	Eigensynthese (Kap. 2.2.1)
	Reinheit IR- und Raman-spektroskopisch geprüft
Natrium	Fa. Riedel-de Haën, Seelze
	Reinheit 99,5 %
Kalium	Fa. Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
	Reinheit 98 %
Rubidium	Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe
	Reinheit > 99,8 %
Cäsium	Fa. Merk, Darmstadt
	Reinheit reinst
	(Reinigung durch Hochvakuumdestillation)

2.2 Darstellung der zu untersuchenden Substanzen

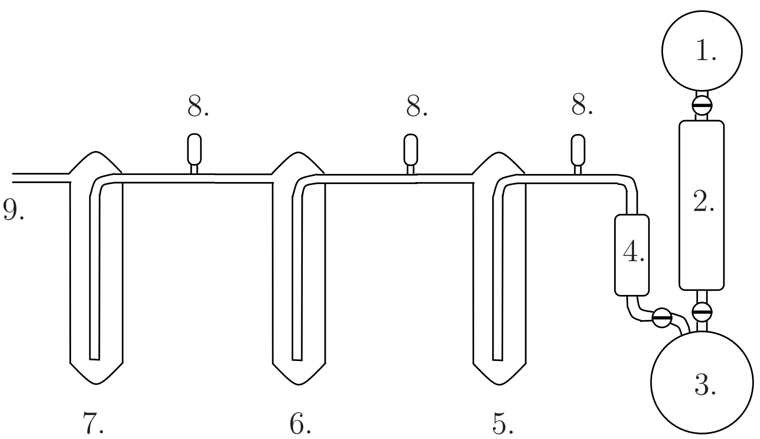
Da die zu untersuchenden Substanzen und die zur Synthese verwendeten Edukte zur Hydrolyse, Carbonisierung und Oxidation neigen, erfolgte deren Handhabung unter Argonatmosphäre. Hierzu wurden alle präparativ notwendigen Arbeitsschritte in Handschuhkästen [55] vorbereitet. Synthese und Reinigung der Verbindungen wurden unter Gewährleistung der Schutzgasatmosphäre in Glasapparaturen und Autoklaven durchgeführt (Kap. 2.2.1, 2.2.2 sowie 2.3). Die Lagerung der Präparate erfolgte unter Argon in abgeschmolzenen Glasrohren.

2.2.1 Schwefelwasserstoff

Zur Synthese der Alkalimetallhydrogensulfide wird H_2S bzw. D_2S hoher Reinheit benötigt. Da kommerziell erhältliches H_2S diesen Anforderungen durch Verunreinigungen mit H_2O, N_2, CO_2 und OCS nicht genügt [36], wurde H_2S in Eigensynthese hergestellt. Auch D_2S wurde in Eigensynthese hergestellt, da die Kosten des kommerziellen Produktes in keinem Verhältnis zum Aufwand der Synthese stehen.

Die Gase können durch Solvolyse von Al_2S_3 mit H_2O bzw. D_2O nach einer Vorschrift von Clarke und Glew [25] dargestellt werden. Hierzu wird das zuvor entgaste Wasser langsam dem Al_2S_3 zugetopft. Dies sollte wegen des exothermen Verlaufs und der heftigen Gasentwicklung der Reaktion vorsichtig erfolgen. Die entstandenen Gase werden in einer mehrstufigen Destillation gereinigt (Abb. 2.1).

Eine Reinheitsüberprüfung der Produkte kann IR-spektroskopisch in der Gasphase erfolgen. Geringfügig weniger sensitiv auf Verunreinigungen durch Wasser ist eine Raman-spektroskopische Analyse der Produkte. In den zur Synthese von Alkalimetallhydrogensulfiden eingesetzten Gasen wurden keine Verunreinigungen durch Wasser, CO_2 oder OCS beobachtet. Der Anteil einer Isotopenverunreinigung D/H konnte zu $\leq 3\,\%$ abgeschätzt werden.



1. Vorratskolben für Wasser
2. Tropftrichter
3. Hydrolysegefäß
4. Schaumbrecher
5. Kühlfalle T ≈ -30°C
6. Kühlfalle T ≈ -70°C
7. Kühlfalle T ≈ -80°C
8. Young-Hahn
9. Pumpe / Gasbehälter

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Apparatur zur Herstellung von H_2S bzw. D_2S nach Clarke und Glew [25].

2.2.2 Alkalimetallhydrogensulfide

Die Hydrogensulfide der Alkalimetalle können auf verschiedene Weise hergestellt werden. Eine Beschreibung der unterschiedlichen Syntheseverfahren findet sich in der Dissertation von R. Kirchgäßner [66]. Deren Weiterentwicklung erfolgte durch U. Metzner [82], der die Umsetzung von Alkalimetall mit H_2S in sulfidbeständigen Autoklaven beschreibt (Alloy 556. Fa. Haynes International Inc., Kokomo, Indiana, USA). Diese Methode wurde zur Synthese der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen verwendet.

Die Reaktivität der Alkalimetalle gegen Schwefelwasserstoff sinkt vom Cäsium zum Lithium. Während Cäsium innerhalb von 2 Tagen bereits bei Zimmertemperatur mit einem geringen Überschuß des Gases vollständig abreagiert, reagiert Natrium innerhalb einer Woche bei $T = 150°C$ mit einem ca. 3 fachen Überschuß des Gases ab. Lithium hingegen wird nur oberflächlich von H_2S angegriffen.

Schwefelwasserstoff wird mit Hilfe eines Tensi-Eudiometers nach Hüttig [46] in einen sulfidbeständigen Autoklav, in dem das Metall vorgelegt wird, kondensiert. Anschließend wird der Autoklav auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Ist die Reaktion abgeschlossen, wird das überschüssige Gas abgelassen und das Produkt aufgearbeitet.

2.3 Reinigung und Rekristallisation

2.3.1 Rekristallisation

KHS und RbHS können aus flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur rekristallisiert werden [66]. Hierzu müssen Apparaturen verwendet werden, die dem Druck des Ammoniaks von ca. 7 bar bei Zimmertemperatur standhalten. Dies können gut getemperte Glasapparaturen sein. Das entsprechende Hydrogensulfid wird in einer Zweischenkelapparatur [20] aus Glas in flüssigem NH_3 in Lösung gebracht und nach Dekantieren von schwerlöslichen Verunreinigungen langsam wieder rekristallisiert. Die Kristallinität der Probe wird durch die Verdampfungsrate des Lösungsmittels bestimmt. Für deuterierte Proben muß wegen des schnell ablaufenden Isotopenaustausches ND_3 als Lösungsmittel verwendet werden.

Im Falle des NaHS wird folgendes Gleichgewicht gebildet:

$$\mathrm{NaHS(s)} + \mathrm{NH_3(l)} \rightleftarrows \mathrm{Na_2S(s)} + \mathrm{NH_4HS(s)} \tag{2.1}$$

NaHS kann jedoch aus wasserfreiem Ethanol durch Zugabe von Ether oder Benzol rekristallisiert werden, wobei auch in diesem Fall die Kristallqualität gesteigert werden kann [112].

Für CsHS erschien eine Reinigung oder Verbesserung der Kristallinität der Proben nicht notwendig.

2.3.2 Kristallzucht

Durch die Rekristallisation von KHS aus NH_3(l) konnten bereits ohne Optimierung der Bedingungen Kristalle von ca. $0,5 \times 0,5 \times 0,5\,\mathrm{mm}^3$ isoliert werden. Um größere, für Neutronenbeugung geeignete Kristalle zu züchten, wurden die im folgenden beschriebenen Apparaturen verwendet (Abb. 2.2). Die Apparaturen sind mit Rückschlagventilen versehen, welche das Eindringen von Hydrolyse begünstigender Luftfeuchtigkeit verhindern. Zur Temperierung der Apparaturen wurde ein Thermostat F7 der Firma Gebrüder Haake (Berlin) mit $T = 20°\mathrm{C}$ verwendet.

Die Metallapparatur (Abb. 2.2(a)) ist ein geschlossenes, teflongedichtetes Gefäß aus V2A Stahl. Das Material wurde gewählt, da bei den Betriebstemperaturen keine korrosiven Eigenschaften von H_2S erwartet wurden. Der Magnetheber wird über ein grobes Gewinde auf der geschlossenen Apparatur gehalten. Er dient dazu, einen Impfkristall in eine gesättigte Lösung von KHS bzw. RbHS in Ammoniak zu tauchen. Der Magnet überträgt die Hebekraft auf einen im Inneren der Apperatur befindlichen Weicheisenkern, so daß keine bewegten Teile abzudichten sind. Das Kristallwachstum kann durch Quarzglasfenster beobachtet werden, während die Wachstumsgeschwindigkeit über ein Ventil eingestellt werden kann. Um den Kristall zu isolieren wird dieser durch den Magnetheber aus der Lösung gezogen. Anschließend muß das überschüssige Lösungsmittel rasch abgelassen werden, da das in der Gasphase befindliche Lösungsmittel den Kristall attackiert.

In der Glasapparatur (Abb. 2.2(b)) werden die gezüchteten Kristalle vor dem vollständi-

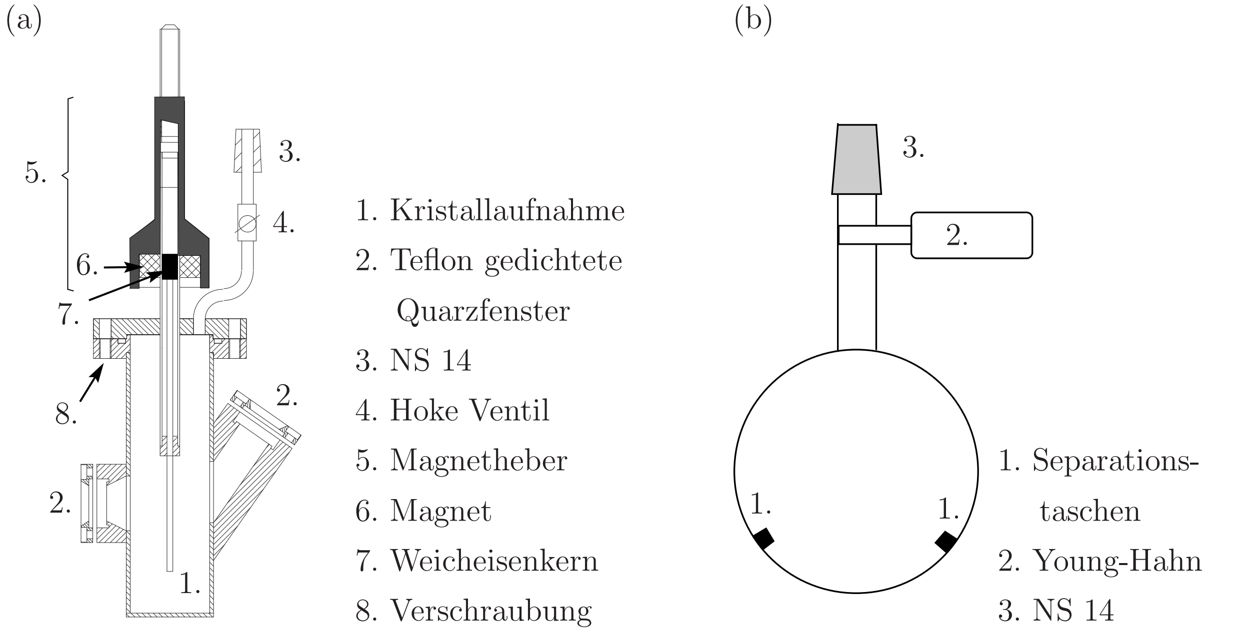


Abbildung 2.2: Apparaturen zur Kristallzucht von Alkalimetallhydrogensulfiden aus flüssigem Ammoniak; (a) Metalldrucksichtgefäß, (b) Glaskolben mit Separationstaschen.

gen Verdampfen des Lösungsmittels in die Separationstaschen überführt, um dann anschließend isoliert werden zu können. Die Verdampfungsrate wird durch das vorsichtige Öffnen des Young-Hahns eingestellt.

2.4 Schwingungsspektroskopie

Die zu erwartenden Verunreinigungen der Produkte sowie der zur Synthese verwendeten Gase enthalten oftmals molekulare Teilchen. Diese lassen sich IR- oder Raman-spektroskopisch nachweisen. Daher wurden die gasförmigen Edukte und die Zielverbindungen mittels IR- und Raman-Spektroskopie auf ihre Phasenreinheit untersucht.

2.4.1 IR-Spektroskopie

Gasförmige Proben werden mit einem Gesamtdruck von 50 mbar bis 100 mbar am Tensi-Eudiometer in eine entsprechende Zelle [142] gefüllt und anschließend gemessen. Zur Extraktion des Probensignals wird das Referenzspektrum der unbefüllten Probenzelle subtrahiert. Als Nachteil der Gasphaseninfrarotspektroskopie zur Reinheitsuntersuchung ist die Signalform zu nennen, welche durch das Auftreten von Rotationsschwingungsübergängen verkompliziert wird. So überlagert ein Kombinationston von Valenz- und Deformationsschwingungen des D_2S mit der Valenzschwingung des H_2S.

Gegenüber Luftfeuchtigkeit oder gasförmigen Bestandteilen der Luft empfindliche Substanzen können durch Einbettung der Proben in getrocknetes KBr IR-spektroskopisch untersucht werden. Hierzu wird ein Gemenge von ca. 5 mg Substanz und einem 100 fachem Überschuß an KBr in zwei Schichten KBr eingebettet und verpreßt [75]. Durch eine Referenzmessung eines reinen KBr Preßlings können Störeffekte der Referenzsubstanz eliminiert werden.

Die Untersuchungen wurden an einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer 113 der Firma Bruker Physik, Karlsruhe, durchgeführt.

2.4.2 Raman-Spektroskopie

Am Tensi-Eudiometer werden ca. 0,5 ml des zu untersuchenden Gases in einem Bombenrohr ($\varnothing = 6$ mm) mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Das Glasrohr wird am Gasbrenner abgeschmolzen und unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff Raman-spektroskopisch untersucht. Die aufgenommenen Festphasenspektren der Produkte sind lediglich im Bereich um $\tilde{\nu} = 2330\,\mathrm{cm}^{-1}$ durch die Anwesenheit des Signals des flüssigen Stickstoffs nicht aussagekräftig, weshalb diese Methode nur verwendet werden sollte, wenn kein Signal in diesem Bereich zu erwarten ist.

Raman-spektroskopische Untersuchungen der Zielverbindungen können in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erfolgen, die zu ca. 1 cm mit Substanz gefüllt sind (Rotilabo©, Fa. Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe).

Für die Messungen wurde ein T64000 der Firma Jobin-Yvon mit Ar^+ Ionenlaser 2017 der Firma Spectraphysics verwendet.

2.5 NMR-Spektroskopie

Pulverförmige Proben der Alkalimetallhydrogensulfide wurden an folgenden NMR-Spektrometern mit dem Ziel untersucht, Informationen über ihre statische und dynamische Stuktur zu erhalten. Das Festkörper-Impulsspektrometer MSL 400 der Firma Bruker Physik (Karlsruhe) wurde für Messungen mit einer Feldstärke $B_0 \approx 9,4\,\mathrm{T}$ verwendet. Ein Eigenbauspektrometer der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Fujara (Physik, derzeit Darmstadt) wurde mit einer Feldstärke von $B_0 \approx 2,2\,\mathrm{T}$ genutzt. Ferner wurde ein CXP der Firma Bruker Physik (Karlsruhe) des Arbeitskreises von Prof. Dr. E. Rössler (Physik, Bayreuth) mit einer Tecmag- sowie einer DSX-Console zu Messungen unter Verwendung eines Elektromagneten bei einer Feldstärke von $B_0 \approx 1,1\,\mathrm{T}$ eingesetzt.

Am MSL 400 wurde ein für Protonen optimierter Probenkopf (HP.WB.73A400 MHz FF SOL5, Bruker Physik) verwendet. Dieser besitzt sehr kurze Totzeiten und erlaubt Pulszeiten von ca. $2\,\mu$s für einen $\pi/2$-Puls. Als nachteilhaft stellte sich im Verlauf der Arbeit die Temperiereinheit heraus, da die Temperatur nicht an der Spule gemessen wurde und somit Abweichungen von Ist- und Solltemperatur bestanden. Der Probenkopf wurde daher mit einem PT 100 Widerstandsthermometer ausgerüstet, welches in einem Abstand von ca. 0,5 cm zur Spule angebracht wurde. Ferner neigt der Probenkopf bauartbedingt für $T <$ RT zu einer Dejustage des Schwingkreises, welche zu längeren Pulszeiten und damit zu einer Signalabschwächung führt. Es konnte gezeigt werden, daß diese linear mit der Meßzeit geht und für Relaxationsmessungen zu eliminieren ist. Hierzu mußten für jede Meßreihe mehrere Spektren eines vollständig ausrelaxierten Systems aufgenommen werden. Der ermittelte Intensitätsabfall dieser Spektren wurde für eine Intensitätskorrektur der übrigen Spektren verwendet. Für Deuteronenmessungen oberhalb von $T = 200\,\mathrm{K}$ wurde ein Crosspolarisationsprobenkopf (HP.WB 73A SOL5 CP.BB, Bruker Physik) verwendet. Unterhalb von $T = 200\,\mathrm{K}$ wurde ein spezieller Tieftemperaturprobenkopf (HP.LT.BB060 SOL5, Bruker Physik) genutzt. Dieser wurde mit einem Verdampfer-Cryostaten der Firma Oxford (GB) mit flüssigem Stickstoff temperiert. Demgegenüber wurden die beiden anderen Messeinheiten durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff ohne gesonderte Isolationsvorrichtungen temperiert. Oberhalb von Raumtemperatur diente ein Heizstab mit Preßluftkühlung zur Einstellung der Temperatur. Die Zeiten für einen $\pi/2$-Puls betrugen für die Deuteronenmessungen ca. $3,5\,\mu$s und $4,5\,\mu$s bei den Tieftemperaturmessungen.

Für die Messungen an den beiden übrigen Spektrometern, die ausschließlich für Protonenmessungen verwendet wurden, wurden Eigenbauprobenköpfe mit einer Pulszeit von ca. $2\,\mu$s für einen $\pi/2$-Puls verwendet. Zur Temperierung standen mit flüssigem Stickstoff betriebene Verdampfer-Cryostaten zur Verfügung.

Protonen Spin-Gitter Relaxationszeiten (T_1) wurden wegen der ineffizienten Relaxation der Alkalimetallhydrogensulfide mit einer zeitsparenden Sättigungspulsfolge gemessen. Diese ist der Inversionspulsfolge dadurch überlegen, daß das System zu Beginn eines Datenakquisitionszyklusses (Scans) nicht vollständig ausrelaxiert sein muß [31]. Die Verringerung des dynamischen Bereichs im Vergleich zur Inversionspulsfolge ist für Substanzen mit hoher Protonendichte wegen des Einflusses von Spindiffusionsprozessen nicht von Bedeutung, da hierdurch exponentielles Relaxationsverhalten zu erwarten ist [1]. Durch eine Folge von 10 mit 30 ms Abstand hintereinander gereihten $\pi/2_x$-Pulsen wird die Magnetisierung vollständig zerstört. Nach einer Wartezeit τ, während derer die Probe mit T_1 relaxiert, wird ein $\pi/2$-Puls dazu verwendet, die Magnetisierung in die xy-Ebene zu transformieren. Anschließend wird das Signal als FID (*Free Induction Decay*) detektiert. Um Phasenfehler bei der Quadraturdetektion zu verringern, wird die Phasenlage der $\pi/2$-Pulse zyklisch (0°, 90°, 180°, 270°) variiert. Auf diese Phasenzyklisierung wurde bei tiefen Temperaturen verzichtet, da die Signalintensität dem Curie'schen Gesetz folgend dort ansteigt, so daß ein oder zwei Akquisitionszyklen zur Signaldetektion ausreichend waren. Auch die ineffiziente Relaxation des Systems macht eine Minimierung der Anzahl der Scans notwendig, da die Meßzeiten ohnedies bereits sehr lang sind. Die Wartezeit τ wurde, um systematische Fehler zu minimieren, mittels Zufallszahlengenerator von $t = 10\,\text{ms}$ bis $t \approx 10\,T_1$ so variiert, daß auf einer logarithmischen Zeitachse äquidistante Abstände der Punkte resultierten. Messungen in eine Richtung der Zeitachse können sehr leicht dazu führen, daß systematische Fehler übersehen werden. So kann eine Veränderung der Resonanzbedingungen des Schwingkreises durch Ausfrieren von Wasser im Probenkopf zu einer zeitabhängigen Änderung der Signalintensität führen.

Zur Minimierung von spektrenformbeeinflussenden Totzeiteffekten wurden für eine Linienformanalyse verwendete Spektren mit einer als Solid-Echo bezeichneten Pulsfolge aufgenommen. Dieses gilt auch für Deuteronenspektren. Die Phasenlage der Pulse ($\pi/2_x - \tau - \pi/2_y - t$) wurde zur Minimierung von Quadraturphasenfehlern vierfach bzw. für Experimente mit einer durch acht teilbaren Anzahl von Scans achtfach zyklisiert. Für $\tau \ll T_2$ entspricht die hintere Echohälfte in erster Näherung dem FID. Wegen der mit T_2 sinkenden Echoamplitude ist τ möglichst klein zu wählen ($10\,\mu\text{s} \leq \tau \leq 100\,\mu\text{s}$). Dabei ist darauf zu achten, daß die Spektrenform nicht von τ abhängt.

Die Spin-Gitter Relaxationszeiten der Deuteronen wurden ebenfalls mit einer Sättigungspulsfolge, deren $\pi/2$-Puls durch ein Solid-Echo ersetzt wurde, gemessen. Eine für Deuteronen mögliche, nicht exponentielle Relaxation wurde nicht beobachtet, so daß der mit einer Inversionspulsfolge verbundene Zeitaufwand nicht gerechtfertig erschien. Darüber hinaus macht eine Pulszeit von ca. $9\,\mu$s für einen π-Puls die Anregung des gesamten Spektrums unmöglich, so daß auch aus apparativen Gründen auf diese Pulsfolge zu verzichten war.

Die pulverförmigen Proben wurden in Standard-NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von $d = 5\,$mm der Firma Deutero GmbH (Kastellaun) eingebracht. Die Füllhöhe betrug ca. 1,5 cm. Um die Proben nicht thermisch zu zersetzen, wurde oberhalb eines ca. 1 cm langen, die Probe bedeckenden, Quarzglasstabes abgeschmolzen. Die Verwendung von Quarzglas ist durch den hohen Protonengehalt von Duran©-Glas für Messungen der Protonenresonanz notwendig. Für Messungen der übrigen Kernresonanzen kann Duran©-Glas verwendet werden.

2.6 Röntgenographische Methoden

Um kristalline Verunreinigungen der Proben ausschließen zu können, wurden diese röntgenographisch auf ihre Phasenreinheit untersucht. Hierzu wurden Debye-Scherrer Aufnahmen mit einer Doppelradiuskamera PW 1024/20, ($r = 57{,}3\,$mm) der Firma Philips, Eindhoven (NL), sowie Aufnahmen mit einer Vakuum Guinier Kamera FR552 der Firma Enraf Nonius, Delft (NL), angefertigt. Die Messungen wurden mit Cu$K\alpha$- (Debye-Scherrer) bzw. mit Cu$K\alpha_1$-Strahlung (Guinier) durchgeführt. Um die Proben vor Zersetzungsreaktionen zu schützen wurden sie für Debye-Scherrer in Markröhrchen vom Durchmesser 0,2 mm bzw. 0,3 mm eingeschmolzen (Glas, W. Müller, Berlin). Die Guinieraufnahmen wurden mit der Flachpräparate Technik durchgeführt. Zum Schutz der Proben vor Zersetzung wurde Tesa©-Film verwendet. Zudem wurde der Probenraum während der Messung evakuiert.

Strichdiagramme, die mit dem Programm LAZY-PULVERIX [60] erstellt werden können, erlauben es, sowohl die Lage als auch die Intensitätenabfolge der gemessenen Reflexe mit den Erwartungswerten zu vergleichen.

Temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen im Bereich von $T = 170\,$K bis $T = 295\,$K wurden mit einem Guinierdiffraktometer G645 der Firma Huber, Rimsting, durchgeführt. Hierzu wurden Diffraktogramme mit einem Scintillationszähler sowie einem ortsempfindlichen Detektor der Firma Stoe, Darmstadt, aufgenommen. Zur Kühlung der Probe wurde eine Closed Cycle Kühleinheit verwendet. Die Messungen wurden in Transmissionsgeometrie mit Cu$K\alpha_1$ Strahlung durchgeführt. Hierzu wurde die Probe mit Si, als Eichsubstanz, vermengt und auf Kaptanfolie 200 HN (Dicke ca. $50\,\mu$m) als Transmissionsfenster aufgebracht (Fa. August Kempel Soehne GmbH & Co, Enzweihingen). Die Messungen wurden freundlicherweise von Dr. P. Müller an der RWTH Aachen durchgeführt.

2.7 Neutronenbeugung

Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden am hochauflösenden Diffraktometer ROTAX an der Spallationsquelle ISIS der Rutherford Appleton Laboratories, Ditcod (GB), an pulverförmigen, deuterierten Proben durchgeführt. Einkristalldiffraktion mit Neutronenstrahlung wurde am E5 des BER II Reaktors des Hahn-Meitner-Instituts, Berlin, durchgeführt.

Die Auswertung der Daten erfolgte für die Messung am Einkristall mit Jana 98 [92] und für Pulverdaten mit dem Rietveld Programmpaket GSAS [73]. Zudem wurde für Fourier-Schnitte unter Einbeziehung von Cesáro-Summen [21] zur Minimierung von Abbrucheffekten das Programm Anaref Version 3.0 verwendet [2]. Die Strukturfaktoren der kubischen Hochtemperaturmodifikationen wurden in Kubisch Harmonische Funktionen [45, 93, 95, 96] entwickelt.

In Folge der relativ geringen Streulängen der Alkalimetalle (Ausnahme: Rb und Cs Tab. 3.2 S. 27) sowie des Schwefels ist die Streuung der Proben gering. Bei erhöhten Temperaturen kommt eine starke Intensitätsabschwächung durch die thermische Bewegung der Teilchen hinzu. Um trotzdem in angemessener Zeit eine ausreichende Meßstatistik zu erzielen, mußten ca. $10\,\mathrm{cm}^3$ Substanzmenge eingesetzt werden. Die Messungen wurden in zylinderförmigen Vanadiumküvetten mit einem Durchmesser von 11 mm bzw. 8 mm, welche mit Gold Quetchdichtungen abgedichtet wurden, durchgeführt. Um Störeffekte des Vanadiums zu minimieren, wurde die Wandstärke der Küvetten auf 0,15 mm reduziert.

2.7.1 Pulverförmige Proben

Das Diffraktometer ROTAX arbeitet als *time-of-flight* (*TOF*) Instrument, d.h. die gepulste, weiße Neutronenstrahlung wird unter Verwendung der DeBroglie Beziehung in einer Flugzeitanalyse zur Aufnahme der Diffraktogramme genutzt. Genaue Beschreibungen der Methode, des Instruments sowie eine Studie zur instrumentenspezifischen Genauigkeit einzelner Meßparameter sind in [67, 118, 143] zu finden.

Generell ist anzumerken, daß die *TOF*-Methode der konventionellen Diffraktion mit konstanter Einfallsenergie dann vorzuziehen ist, wenn ein großer Wellenvektorbereich zu messen ist, da eine simultane Aufnahme des gesamten Q-Bereichs möglich ist. Hierzu sei auf die Dokumentationen der einzelnen Instrumente verwiesen. Desweiteren stehen durch die Verwendungen des breiten Energiespektrums mehr Neutronen zur Vefügung. Für die Auswertung ist die Auflösungsfunktion der Instrumente von Vorteil, da sie im benötigten Meßbereich als beinahe konstant anzusehen ist.

Das ROTAX besitzt einen sehr flexiblen Aufbau, da zwei Detektoren (mittlerweie drei Detektoren) auf Luftkissen einen Winkelbereich von ca. $2\Theta = 3°$ bis $2\Theta \approx 180°$ abdecken. Die Diffraktogramme werden durch die Detektoren simultan aufgenommen und besitzen einen Überlapp des Wellenvektorübertrags.

Die Temperierung der Proben im Bereich von $T = 4\,\mathrm{K}$ bis $T = 540\,\mathrm{K}$ erfolgte jeweils mit einem Cryo-Furnace der Firma Orange mit Vanadium Probenfenstern. Diese Probenfenster besitzen im Verleich zu konventionellen Al-Fenstern eine geringere kohärente aber auch eine höhere inkohärente Streustrahlung. Dieses hat zu Folge, daß der Probenuntergund im Vergleich zu einer Messung ohne Temperiereinheit stark erhöht ist. Es treten jedoch im allgemeinen zu vernachlässigende Fremdreflexe durch kohärente Streuung auf.

2.7.2 Rietveld-Verfeinerungen: Vorgehensweise und einige kritische Anmerkungen

Die Analyse von *time-of-flight* Diffraktogrammen erfolgte mit dem Programmpaket GSAS [73]. Zur Beschreibung der Reflexprofile wurde Profilfunktion 3 verwendet. Diese ist eine Faltung zweier rückwertig aneinandergesetzter Exponentialfunktionen mit einer Pseudo-Voigt Funktion. Durch die zusammengesetze Exponentialfunktion wird der Asymmetrie der Reflexform Rechnung getragen [150]. Der mitunter stark modulierte Probenuntergrund wurde mit Chebyshev-Polynomen angepaßt. Um die Zahl der verwendeten Parameter niedrig zu halten, wurden zudem diskrete Stützstellen verwendet.

Absorption durch Probe bzw. Probenumgebung wurde nur für Messungen im Cryo-Furnace berücksichtigt. Hierzu wurden die Absorptionskoeffizienten der Diffraktogramme, erhalten bei verschiedenen Temperaturen eines experimentellen Aufbaus, simultan mittels empirischer Absorptionskorrektur bestimmt. Die so ermittelten Koeffizienten wurden für die endgültige Auswertung der Daten verwendet.

Die Streulänge des Deuteriums wurde entsprechend des durch NMR-Spektroskopie ermittelten Isotopenverhältnisses (H/D) verringert.

Die Genauigkeit, mit der einzelne kristallographische Parameter am Diffraktometer ROTAX bestimmt werden können, ist in einer Studie über das Instrument beschrieben [67, 143]. Als systematische Fehlerquellen sind darüber hinausgehend noch die folgenden Punkte zu berücksichtigen:

- Die Ungenauigkeit des Isotopenverhältnisses bei mit Isotopen angereicherten Proben, wie im vorliegenden Fall, führt zur Fehlbestimmung der mittleren Streulänge des Elementes.

- Die zur Verfügung stehenden Absorptionsmodelle sind rein empirisch.

- Die Probentemperierung kann sowohl in der absoluten Temperatur als auch bezüglich eines bestehenden Temperaturgradienten am Probenort zu systematischen Fehlern führen.

Die hieraus resultierenden Fehler einzelner Strukturparameter wirken sich vor allem auf die Beschreibung der thermischen Bewegung der Teilchen, aber auch auf die Bestimmung von Gitterparametern aus. Die genannten systematischen Fehlerquellen sind im Vergleich zu den aus Rietveld-Verfeinerungen ermittelten Fehlern als groß anzusehen.

2.7.3 Einkristalline Proben

Das konventionelle Vierkreis Einkristalldiffraktometer E5 (HMI, Berlin) wurde mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,912\,\text{Å}$ zur Untersuchung der Kristallstruktur von KHS/KDS in der bei RT stabilen Modifikation genutzt. Im Vergleich zu pulverförmigen Proben ist am Einkristall die unabhängige Messung symmetrieunabhängiger Reflexe mit gleichem Wellenvektorübertrag möglich. Symmetrieäquivalente Reflexe können zur Durchführung der Absorptionskorrektur für verschiedene Orientierungen des Kristalls gemessen werden. Zudem ist das Signal zu Untergrund Verhältnis im Falle einer Einkristallmessung deutlich günstiger, als dieses für pulverförmige Proben der Fall ist.

Der Kristall wurde mit wasserfreiem Schlifffett auf einem Glasstift in einer Glaskapillare fixiert und abgeschmolzen.

2.8 Quasielastische Neutronenstreuung

Am Institut Max von Laue - Paul Lagevin (ILL, Grenoble Frankreich) wurden quasielastische Neutronenstreuexperimete zur Untersuchung der dynamischen Struktur der Alkalimetallhydrogensulfide durchgeführt.

Zur Untersuchung dynamischer Prozesse mit quasielastischer Neutronenstreuung ist es notwendig, daß die Auflösung eines Instruments der Zeitskala des zu untersuchenden Bewegungsprozesses angepaßt ist [15]. Hierzu wurde das Flugzeitspektrometer IN5 mit einer Auflösung von $\delta E \approx 100\,\mu\text{eV}$ genutzt. Zur Beobachtung langsamerer Reorientierungen muß die Auflösung des Spektrometers erhöht werden. Dies wurde durch die Nutzung des Rückstreuspektrometers IN10 mit einer Auflösung von $\delta E \approx 1\,\mu\text{eV}$ erreicht.

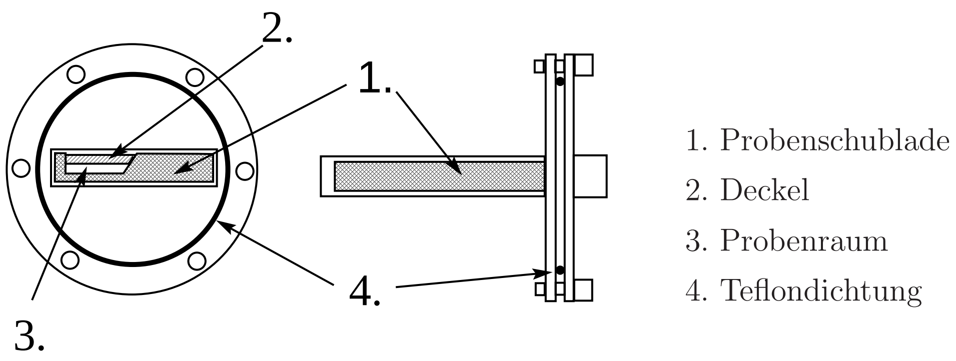


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Al-Probencontainers, wie er zu quasielastischen Neutronenstreuexperimenten am IN5 bzw. IN10 verwendet wurde.

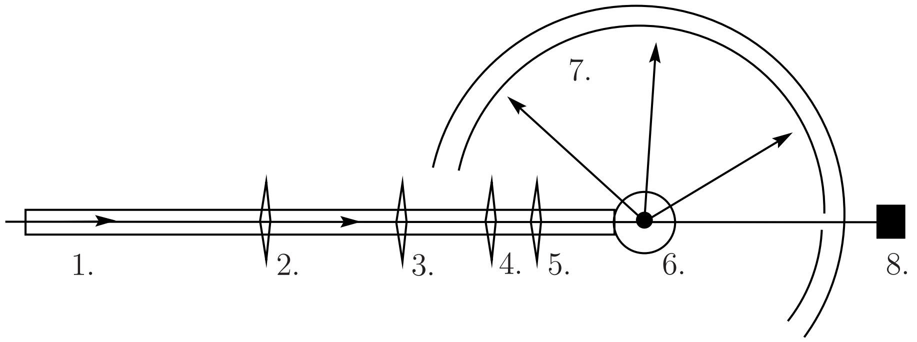
Um möglichst wenig störende Fremdeinflüsse durch die Probenumgebung zu erhalten, werden in der Neutronenspektroskopie im Gegensatz zur Neutronendiffraktion häufig Aluminiumkomponenten eingesetzt. Dieses liegt am geringen inkohärenten Streuquerschnitt des Aluminiums (Tab. 3.2 S. 27).

Als Probenzellen wurden flache Aluminiumcontainer mit $30 \times 50 \times 0,5\,\mathrm{mm}^3$ (IN5) und $30 \times 50 \times 1,0\,\mathrm{mm}^3$ (IN10) verwendet (Abb. 2.3). Die Probe wird in die gefräste Al-Schublade gefüllt, die mit einem Al-Deckel verschlossen wird. Um Problemen beim Befüllen der Schublade vorzubeugen, ist es sinnvoll, eine der großflächigen Seiten als Deckel der Schublade zu verwenden. Anschließend wird die Schublade in den mit einer Teflondichtung verschlossen Probencontainer geführt.

2.8.1 Flugzeitspektrometer

Das IN5 arbeitet als Flugzeitspektrometer mit einer Energieanalyse der Neutronen. Im Gegensatz zum Diffraktometer ROTAX, welches weiße Neutronenstrahlung verwendet, wird das einfallende Neutronenspektrum des IN5 über ein Choppersystem monochromatisiert (Abb. 2.4). Die Energieanalyse erfolgt durch Messung der Flugzeit, während der Wellenvektorübertrag durch Anfangs- und Endenergie der Neutronen für einen bekannten Streuwinkel 2Θ bestimmt wird. Eine detaillierte Beschreibung des IN5 ist in der Monographie von Bee [15] sowie auf den entsprechenden Webseiten des ILL zu finden.

Das Instrument befindet sich an der kalten, durch D_2 moderierten Quelle des ILL Hochflußreaktors. Eine schematische Darstellung des IN5 ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Durch den Moderator wird das Maximum des Neutronenspektrums zu kleineren Energien verschoben ($\lambda_{\mathrm{max}} = 4,5\,\text{Å}$). Die polychromatische Strahlung wird durch Chopper 1 in Pulse zerteilt. Chopper 4 rotiert phasenverschoben zum ersten mit gleicher Geschwindigkeit (ca. $20000\,\mathrm{min}^{-1}$), was eine Monochromatisierung bewirkt. Chopper 2 rotiert ebenfalls mit gleicher Umdrehungszahl und filtert Neutronen, deren Geschwindigeit ein Bruchteil 1/2, 1/3,



1. Neutronenleiter
2. Chopper 1
3. Chopper 2
4. Chopper 3
5. Chopper 4
6. Probenposition
7. Detektoren
8. Beam Stop

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Flugzeitspekrometers IN5 ILL, Grenoble, Frankreich.

1/4 ... der zur gewünschten Wellenlänge korrespondierenden Geschwindigkeit ist. Um zu verhindern, daß Neutronen hoher Geschwindigkeit eines folgenden Pulses die Neutronen mit hohem Energieverlust beim Streuvorgang des vorangehenden Pulses „überholen“, wurde Chopper 3 eingebaut. Dieser läuft mit verringerter Umdrehungszahl.

Die Signaldetektion erfolgt in Abhängigkeit der Neutronenflugzeit mit ca. 1400 ^{3}He Detektoren, die kreisförmig im Winkelbereich $11° \leq 2\Theta \leq 130°$ um den Probenraum angebracht sind. Auf die Möglichkeit der Signaldetektion im Kleinwinkelbereich sei hingewiesen. Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht genutzt.

Die Detektoren sind zu 90 Gruppen zusammengefaßt, welche mit der ILL-Standard-Software INX [104] aufgearbeitet und deren Meßdaten von der Flugzeit- auf die Energieskala transformiert werden können, siehe Müller [83] zur methodischen Problematik der Datenanalyse in Abhängigkeit der Flugzeit bzw. der Energie. Eine Analyse jedes der Spektren ist notwendig, da sie zum Teil elektronisch verrauscht oder durch Bragg-Peaks der Probe bzw. des Probencontainers kontaminiert sind. Um ein für die Auswertung notwendiges Signal zu Rausch Verhältnis zu gewährleisten, wurden die 90 Gruppen zu 16 Spektren zusammengefaßt und auf die Ansprechwahrscheinlichkeit der Detektoren korrigiert. Zur Durchführung einer derartigen Korrektur ist es notwendig, eine Eichmessung mit einer isotrop streuenden Substanz durchzuführen. Vanadium wird wegen seiner Streueigenschaften für derartige Messungen verwendet (Tab. 3.2 S. 27). Die Messung sollte unter möglichst identischen Bedingungen wie auch das Experiment durchgeführt werden. Um dies zu gewährleisten wurde ein Vanadium-Blech den Abmessungen der Probe entsprechend in einem der verwendeten Probenzellen baugleichen Container gemessen.

Das Instrument wurde mit einer Eingangswellenlänge von $\lambda_0 = 5\,\text{Å}$ betrieben. Hieraus resultiert eine Auflösung von $\delta E = 109\,\mu$eV mit einem maximalen Wellenvektorübertrag von $Q_{max} = 2,5\,\text{Å}^{-1}$. Die Probe wurde in einem Winkel von 135° zum Eingangsstrahl orientiert, so daß vollständig in Transmissionsgeometrie gemessen wurde.

Die Temperierung der Proben erfolgte mit einem Cryo-Furnace der Firma Orange für einem maximalen Probendurchmesser von $\o = 40\,\mathrm{mm}$. Dieser war mit Probenfenstern und Heizschilden aus Aluminium ausgestattet.

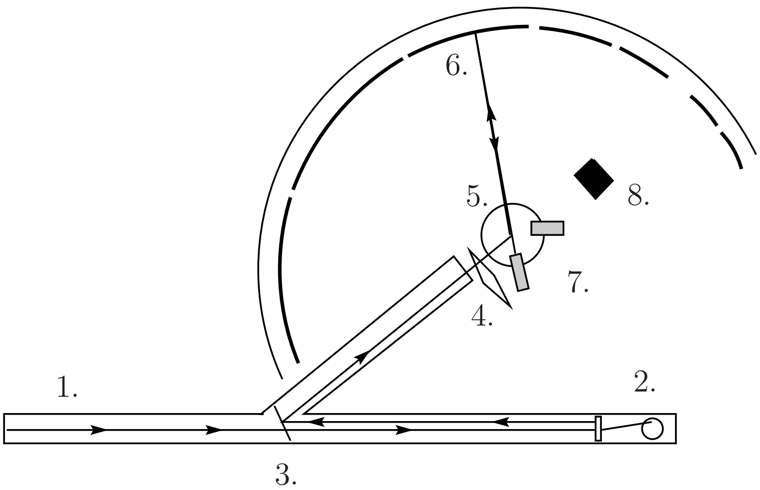
2.8.2 Rückstreuspektrometer

Die Auflösung des Rückstreuspektrometers IN10 ist um einen Faktor 100 besser als die des IN5, was mit einem deutlich geringeren Neutronenfluß am Probenort einhergeht.

Ein Rückstreuspektrometer besteht aus zwei Einheiten: dem primären Spektrometer mit einer speziellen Monochromatoreinheit und dem sekundären Spektrometer mit Probenort, Analysator und Detektoren. Es wird polychromatische Neutronenstrahlung mit einer geringen Energiebreite genutzt. Die geringe Breite der Energieverteilung wird durch einen Dopplerantrieb, auf dem ein Rückstreukristall befestigt ist, erreicht. Die Neutronen werden an diesem Kristall in $2\Theta = 180°$ gestreut (Abb. 2.5). Anschließend werden die Neutronen erneut an einem Kristall gebeugt, um durch einen Neutronenleiter in das sekundäre Spektrometer zu gelangen. Dort erfolgt der Streuvorgang an der Probe. Die Energieanalyse wird mit Hilfe der Analysatorkristalle durchgeführt, von denen die Neutronen in Richtung der sechs ^{3}He Detektoren gestreut werden. Ein Chopper synchronisiert Neutronenfluß und Steuerungselektronik, um zu vermeiden, daß direkt von der Probe gestreute Neutronen zum Signal beitragen.

Die Aufarbeitung der Spektren erfolgte mit dem Progamm SQW [101] (ILL-Standardsoftware). Der Streubeitrag der Probencontainer wurde durch Messung einer baugleichen, leeren Probenzelle ermittelt und vom Signal subtrahiert.

Um den Einfluß elastisch kohärenter Streuung zu minimieren, wurden entsprechende Bereiche der Analysatorkristalle abgeschirmt. Die Proben wurden in 137° Orientierung



1. Neutronenleiter
2. Dopplerantrieb
3. Graphitkristall
4. Chopper
5. Probenposition
6. Analysatorkristalle
7. zwei von sechs Detektoren
8. Beam Stop

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des hochauflösenden Rückstreuspektrometers IN10 am ILL, Grenoble, Frankreich.

zum Primärstrahl gemessen, welche einer Transmissionsgeometrie entspricht. Die Messungen wurden in der Standardkonfiguration des IN10 durchgeführt. Diese beinhaltet eine Energieauflösung von $\delta E = 1\,\mu$eV mit einem maximalen Wellenvektorübertrag von $Q_{max} = 2\,\text{Å}^{-1}$. Zur Probentemperierung wurde ein Kryostat der Firma Orange mit einem maximalen Probendurchmesser von ø = 70 mm sowie Aluminiumfenstern und Strahlungsschilden verwendet.

2.9 Thermische Untersuchungsmethoden

2.9.1 DSC

Um Phasenreinheit sowie die Phasenumwandlungen der Verbindungen zu untersuchen, wurde Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) durchgeführt. Hierfür wurde eine Pyris 1 der Firma Perkin Elma genutzt. Die Messungen wurden in kaltverschweißten Goldtiegeln durchgeführt, welche aus Goldfolie ($d = 0,2$ mm) in einer eigens zu diesem Zweck angefertigten Presse hergestellt wurden.

Die Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen erfolgte durch schrittweises Variieren der Heizrate und Extrapolation auf eine Heizrate von $\Delta T/t = 0\,\text{K}\,\text{min}^{-1}$ [43].

2.9.2 Thermischer Abbau am Tensi-Eudiometer

Die thermische Stabilität der Proben wurde durch deren tensi-eudiometrische Untersuchung überprüft. Hierzu wurden ca. 3,5 g der Substanz in einem 30 cm langen Bombenrohr am Tensi-Eudiometer im statischen Vakuum thermisch behandelt und die Druckänderung beobachtet. Die Abbauprodukte wurden rötgenographisch auf etwaige Änderungen beispielsweise der Elementarzellparameter analysiert.

2.10 Software zur Datenanalyse und Simulation

Neben den bisher erwähnten wurden die im folgenden genannten Computerprogramme im Rahmen dieser Arbeit verwendet bzw. erstellt.

Zeichnungen von Kristallstrukturen wurden mit dem Programm WINATOMS [30] angefertigt.

Berechnungen und graphische Darstellungen wurden mit Mathematica, Version 3.0, durchgeführt bzw. erzeugt [149].

Gnuplot, Version 3.7 [146], wurde für Least-Squares Verfeinerungen verwendet. Es arbeitet nach dem Levenberg-Marquart Algorithmus [98]. Zudem besteht die Möglichkeit zur zwei- und dreidimensionalen Datenpräsentation.

Das Least-Squares Programm LSFIT, welches unter Vorgabe einer Theoriefunktion über verschiedene Algorithmen die Anpassung der Funktion an Meßdaten erlaubt, wurde mit freundlicher Genehmigung der Entwickler (Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel) genutzt. Das zur Einbindung der Theoriefunktionen notwendige Wissen über die Schnittstellen des Programms wurde zu einem großen Teil im Rahmen einer Kooperation durch Dr. C. Nöldeke (Universität Kiel) weitergegeben. Das Programm wurde zur Analyse von Daten der elastischen und inelastischen Neutronenstreuung verwendet.

Das Simulationsprogramm MXQET [34] ermöglicht die Berechnung von bewegungsgeschmälerten Deuteronenspektren unter Berücksichtigung von Molekülreorientierungen um bis zu vier Drehachsen.

Verschiedene Subroutinen der Numerical Recipes in C wurden in Analyse- und Simulationsprogramme eingebaut [98].

Um NMR-Spin-Gitter Relaxationszeiten (T_1) für Deuteronen zu berechnen, wurde ein Simulationsprogramm erstellt. Der verwendete Algorithmus ist im Anhang A.1 skizziert. Das Programm unterscheidet sich wegen der zugrunde liegenden Wechselwirkung der Deuteronen deutlich von den zur Berechnung der T_1-Zeiten für Protonen verwendeten Programmen.

Zur Berechnung langreichweitiger Beeinflussungen wie der elektrostatischen bzw. der durch dipolare Kopplung von Kernspins bedingten Wechselwirkung müssen sehr große interatomare Abstände berücksichtigt werden. Hierzu wurde ein Computerprogramm entwickelt, welches unter Vorgabe kristallographischer Daten wie Punktlagen, Symmetrieelemente der Raumgruppe und der Gitterparameter eine Einbeziehung vieler Elementarzellen ermöglicht. Die Arbeitsweise des Basisprogramms (Anh. A.2) sowie der Module (Anh. A.2, A.3 und A.4) ist im Anhang skizziert. Durch die verschiedenen Module können die genannten Wechselwirkungen für ein gegebenes Stukturmodell berücksichtigt werden. Das Programm wurde zur Berechnung von NMR-Spin-Gitter Relaxationszeiten (T_1) von Protonen verwendet (Anh. A.4). Desweiteren wurden die zweiten Momente (M_2) für Protonenspektren berechnet, welche durch dipolare Kopplung der Spins verbreitert sind (Anh. A.3). Ferner erfolgte eine Abschätzung von Potentialverläufen für die Alkalimetallhydrogensulfide (Anh. A.2).

Während für die NMR-Simulationen eine gewöhnliche Summation über die Teilchen der Elementarzelle verwendet wurde, wurde für die Potentialabschätzungen ein Algorithmus implementiert, der die Konvergenzeigenschaften einer Multipolsummation [41] nutzt.

Zur Abschätzung der Potentiale wird die statische Struktur der Verbindungen durch Punktladungen vorgegeben. Es wird für die Reorientierung eines zentralen Ions die potentielle Energie der Coulomb Wechselwirkung im Einfluß des Kristallfeldes berechnet. Als Bindungslänge des zentralen Ions wurde $d(\mathrm{HS}) = 1,34\,\text{Å}$ [23] gewählt. Zur Erzeugung des Kristallfeldes wird den Kationen eine Ladung von $q = +1\,\mathrm{e}$ zugewiesen. Die Ladungsasymmetrie des Anions wird durch Partialladungen berücksichtigt. Diese wurden aus dem

Dipolmoment des Anions $\mu \approx 8,55 \cdot 10^{-30}$ Cm [23] zu $q = \pm 0,2\,\mathrm{e}$ abgeschätzt. Demnach ist den Schwefelatomen eine Ladung von $q = -1,2\,\mathrm{e}$ und den Wasserstoffatomen eine Ladung von $q = +0,2\,\mathrm{e}$ zuzuweisen. Die Ladung der Wasserstoffatome wird, wenn notwendig, auf dessen Splitpositionen gleichverteilt.

Zur Pulvermittlung der T_1-Zeiten wurde der Repulsions-Algorithmus von Bak und Nielsen [8] mit 1600 Kristallitorientierungen verwendet. Die Autoren vertreiben ein nicht kommerzielles NMR-Simulationspaket (SIMPSON) [9], welches ein auf dem Repulsions-Algorithmus basierendes Programm beinhaltet und eine Datei mit Kristallitorientierungen ausgibt. Diese wurde in das Programm implementiert.

Für die Pulvermittlung der zweiten Momente (M_2) wurde ein sehr effizientes Verfahren nach Goc [33] verwendet, für das nur drei Kristallitorientierungen berücksichtigt werden müssen. Alle Rechnungen wurden mit einer DS/HS-Bindungslänge von $d = 1.34\,\text{Å}$ durchgeführt. Auf Abweichungen hiervon wird an den entsprechenden Stellen hingewiesen. Für die Abschätzung der Potentiale der Wasserstoffatome ist eine ausreichende Konvergenz des Ergebnisses für eine Summation über die Teilchen eines als Superzelle zu bezeichnenden Volumens von ca. $100 \times 100 \times 100\,\text{Å}^3$ gegeben. Demgegenüber ist für die Berechnung von M_2 bzw. T_1 eine Einbeziehung der Teilchen in einer Entfernung von $d \leq 25\,\text{Å}$ ausreichend. Die Rechnungen wurden mit den genannten Parametern durchgeführt.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen und Modellvorstellungen

Im folgenden werden die zur Auswertung der Meßdaten notwendigen theoretischen Grundlagen erörtert. Da zu den einzelnen Teilbereichen umfangreiche Literatur existiert, werden nur die notwendigen Begriffe und Modellvorstellungen eingeführt. In den jeweiligen Passagen wird auf entsprechende Literatur verwiesen.

3.1 Klassifizierung dynamischer Prozesse

Dynamische Prozesse von Atomen bzw. Molekülen werden nach zwei Prinzipien eingeteilt. In einem Fall wird die Natur der Wechselwirkung stärker gewichtet und im anderen wird die Art der Bewegung in den Vordergrund gestellt. Betrachtet man die Wechselwirkung, so wird kollektive von nicht kollektiver, sogenannter Einteilchenbewegung unterschieden. Im Falle kollektiver Vorgänge sind viele Teilchen, zwischen deren Bewegungen eine Phasenbeziehung besteht, beteiligt. Dieses sind Schwingungsmoden, die translativen, rotatorischen oder torsoidalen Charakter besitzen. Hierbei handelt es sich um deterministische Prozesse. Unter Einteilchenbewegungen versteht man sowohl Translation von Atomen oder Molekülen als auch Molekülrotationen, mit der Annahme, daß keine Beziehung zwischen den Bewegungen benachbarter Teilchen besteht. Derartige Vorgänge sind stochastisch und werden durch einen statistischen Ansatz beschrieben.

Kontinuierliche, diffusive Bewegung wird durch die Diffusionskonstante D_r charakterisiert. Die Bewegung ist vollständig ungerichtet und unterliegt keinerlei äußeren, orientierenden Kräften. Sprungprozesse hingegen werden durch die Korrelationszeit τ und die Sprungdistanz beschrieben. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Sprungdauer infinitesimal kurz ist. Desweiteren ist der Bewegung keine Trajektorie zuzuordnen. Die beiden Modellvorstellungen stellen die Extremfälle stochastischer, dynamischer Fehlordnung dar und beschreiben die

Realität stark vereinfachend. Oftmals lassen sich Bewegungsprozesse jedoch über einen der beiden Ansätze beschreiben. Darüberhinaus existieren Modellvorstellungen wie die als quasifreie Rotation bezeichnete Reorientierung eines Moleküls unter dem Einfluß eines äußeren Potentials. Sie erfordern jedoch eine sehr gute Qualität der Meßdaten.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Molekülrotationen charakterisiert wurden, wird nur auf deren Einteilung eingegangen. Die Reorientierung eines Moleküls wird durch dessen Umgebungspotential beeinflußt. Dieses gliedert sich in eine statische, zeitunabhängige und eine fluktuierende, zeitabhängige Komponente. Der statische Anteil entspricht den zeitlich gemittelten Positionen der umgebenden Teilchen, welche im kristallinen Verband durch die Kristallstruktur charakterisiert werden. Die zeitabhängige Komponente wird durch die Bewegungen der Teilchen verursacht. Die Bewegung eines Moleküls hängt davon ab, wie stark die einzelnen Komponenten des Potentials ausgeprägt sind. Tabelle 3.1 zeigt eine stark vereinfachende Einteilung der zu erwartenden Bewegungsformen in Abhängigkeit vom fluktuierenden und statischen Potential. Sie soll lediglich die Tendenz repräsentieren und ist keineswegs als bindend zu verstehen.

Stark fluktuierende Felder werden durch hohe Temperaturen bzw. durch große Bewegungsamplituden leichter oder schwach gebundener Teilchen erzeugt. Starke statische Potentiale werden in vorwiegend ionogen aufgebauten Substanzen beobachtet, während schwache statische Potentiale in sogenannten Van-der-Waals Kristallen bestehen.

Eine weitere Größe, die mit der Symmetrie und den Massen der beteiligten Elemente eines Moleküls einhergeht und deren Reorientierungsdynamik beeinflußt, ist die Rotationskonstante $B = \hbar^2/2I$. I ist das Trägheitsmoment des Moleküls. Ist die Rotationskonstante eines Moleküls groß im Vergleich zum Umgebungspotential, so entspricht die Bewegung bei hohen Temperaturen der Rotationsdiffusion oder bei tiefen Temperaturen dem quantenmechanischen Rotor. Demgegenüber wird die Bewegung eines Moleküls mit einem im Vergleich zur Rotationskonstanten großen Umgebungspotential bei hohen Temperaturen der Sprungrotation und bei tiefen Temperaturen einer kleinwinkligen Libration entsprechen.

Als Literatur zu dieser Thematik sei auf Press [94] und Bee [15] verwiesen.

Tabelle 3.1: Klassifikation von Einteilchenbewegungen in Abhängigkeit des Umgebungspotentials, nach Press [94].

fluktuierendes Potential / statisches Potential	stark	schwach
stark	Rotationssprünge	Librationen und Rotationstunneln
schwach	Rotationsdiffusion	Quantenmechanische freie Rotation

3.2 Neutronenstreuung

Die Neutronenstreuung wurde im Rahmen dieser Arbeit sowohl zur Bestimmung von Kristallstrukturen als auch zur Beobachtung der Reorientierungen der Anionen verwendet. Daher sollen die den Meßmethoden zugrunde liegenden Wechselwirkungen erläutert werden.

Während Bee [15] vornehmlich die Grundlagen der quasielastischen Neutronenstreuung und deren Anwendung beschreibt, sind die Bücher von Squires [134] und Lovesey [76] allgemeiner gehalten. Bacon [7] gibt eine Einführung in die Neutronendiffraktion.

Gitterdynamische Prozesse, wie Phononen, Libronen oder die thermische Auslenkung von Atomen, werden in einer Monographie von Willis und Pryor [147] beschrieben. Die Ausführungen dieses Buchs beziehen sich nicht nur auf die Neutronenstreuung.

3.2.1 Grundlagen

Streuprozesse können sowohl mit Energieerhaltung (elastisch) als auch mit Energieänderung (inelastisch) verbunden sein. Eine schematische Skizze der Geometrie eines Streuexperiments ist in Abbildung 3.1 gegeben. Im Vergleich zur Röntgenstreuung, bei der die Energie für eine Wellenlänge von $\lambda \approx 2$ Å im keV Bereich anzusiedeln ist, liegt die Energie thermischer Neutronen ($\lambda \approx 2$ Å) im Bereich von wenigen meV. Dies enspricht den Anregungsenergien atomarer bzw. molekularer Bewegung in Festkörpern und Flüssigkeiten.

Die relevanten Größen eines Streuexperiments sind Energie- und Wellenvektorübertrag:

$$\Delta E = \hbar\omega_{fi} = E_f - E_i \tag{3.1}$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad . \tag{3.2}$$

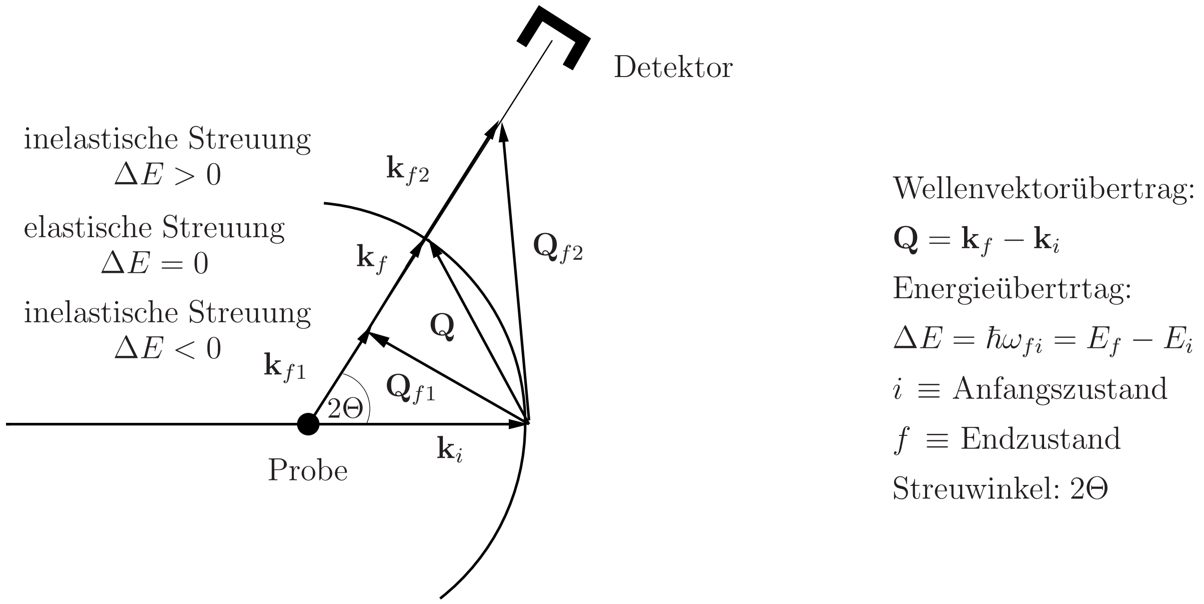


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Streuexperiments.

Es existieren verschiedene Definitionen des Energieübertrags. Dieser kann aus Sicht der Probe oder aus Sicht des Neutrons festgelegt werden.

In einem Streuexperiment ist der doppelt differentielle Streuquerschnitt $\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\mathbf{\Omega}\,\mathrm{d}E}$ zugänglich.

Dieser gibt an, wieviele Neutronen der Anfangsenergie E_i mit einer Endenergie E_f im Intervall $[E, E + \delta E]$ in ein Raumwinkelelement $\mathrm{d}\mathbf{\Omega}$ gestreut werden. Der Streuquerschnitt σ bzw. die damit verbundene Streulänge b sind substanzspezifische Größen. Sie werden durch die Wechselwirkung des Streuers mit dem Neutron bestimmt. Diese ist im Vergleich zur Röntgenstreuung, bei der die Anzahl der Elektronen für die Streueigenschaften eines Elements maßgeblich sind, eine komplexe Größe, deren Eigenschaften keiner derart einfachen Gesetzmäßigkeit unterliegen. Sie ist an die Isotope eines Elements geknüpft (Streulängen von ^{1}H und ^{2}H Tab. 3.2).

Der Gesamtspinzustand von Streuer und Neutron ist für die Art der Wechselwirkung entscheidend. Die Eigenschaften von kohärenter und inkohärenter Streuung resultieren aus einem spinunabhängigen bzw. einem spinabhängigen Anteil der Wechselwirkung von Streuer und Neutron.

In einem Streuexperiment wird die Summe aus kohärenter und inkohärenter Streuung beobachtet:

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{inc} = 4\pi b_{si}^2 + 4\pi b_{sd}^2 \quad . \tag{3.3}$$

Hierbei stehen die Indizes *coh* für kohärent, *inc* für inkohärent, *si* für spinindependent und *sd* für spindependent.

Im Rahmen der *1. Bornschen Näherung*, die besagt, daß nur ein kleiner Teil der zur Verfügung stehenden Neutronen gestreut wird, kann der doppelt differentielle Streuquerschnitt als direkt proportional zu einer Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ dargestellt werden.

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\mathbf{\Omega}\,\mathrm{d}E} = \frac{k_i}{k_f} \cdot S(\mathbf{Q}, \omega) \tag{3.4}$$

Die Streufunktion ist die Summe von kohärentem und inkohärentem Anteil:

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\mathbf{\Omega}\,\mathrm{d}E} = \frac{N}{4\pi}\frac{k_i}{k_f} \cdot [\sigma_{coh} S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{inc} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad . \tag{3.5}$$

N steht für die Anzahl der Streuer. Im Rahmen der klassischen Näherung von *Van Hove* ($|\Delta E| \ll k_B T/2$ und $\hbar^2 Q^2/(2M) \ll k_B T/2$ $M =$ Masse), welche für ausreichend hohe Temperaturen erfüllt ist, entspricht die Streufunktion der Raum- und Zeitfouriertransformierten einer Korrelationsfunktion. Für die kohärente Streufunktion $S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega)$ ist dies die Paarkorrelationsfunktion und für die inkohärente Streufunktion $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$ die Selbst- bzw. die Autokorrelationsfunktion.

$$S_{coh}^{cl}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G^{cl} e^{-i\omega t} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} dt \tag{3.6}$$

Tabelle 3.2: Streulängen, Streu- und Absorptionsquerschnitte von Elementen, die in Zusammenhang mit den durchgeführten Experimenten relevant sind, nach Clark River Nuclear Laboratories, Clark River, Ontario, Kanada (1984).

Element bzw. Isotop	b_{coh} / 10^{-15} m	σ_{coh} / barn	σ_{inc} / barn	σ_{abs} / barn
H	−3,74	1,76	79,90	0,33
D	6,67	5,60	2,04	0,33
S	2,85	1,02	0,01	0,53
Na	3,63	1,66	1,62	0,53
K	3,71	1,73	0,25	2,10
Rb	7,08	6,30	0,30	0,38
Cs	5,42	3,69	0,21	29,00
V	−0,38	0,02	5,19	5,08
Al	3,50	1,50	0,01	0,23
Cd	5,10	3,30	2,40	2520,00

$$S^{cl}_{inc}(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} G^{cl}_S e^{-i\omega t} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}dt \tag{3.7}$$

Die Paarkorrelationsfunktion G^{cl} bezieht sich auf kollektive Wechselwirkungen wie die Kristallstruktur, Phononen oder Librationen. Demgegenüber beschreibt die Selbstkorrelationsfunktion G^{cl}_S Einteilchenbewegungen.

3.2.2 Diffraktion

Diffraktionsexperimente werden zur Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Sie liefern Informationen über die zeitlich und räumlich gemittelte Struktur einer Substanz. Diese beeinhalten die dreidimensionale Periodizität und die thermische Auslenkung der Atome von ihren Gleichgewichtspositionen. Diffraktionsexperimente erlauben darüber hinausgehend die Untersuchung quasikristalliner Verbindungen und modulierter Strukturen, die strenggenommen keine dreidimensional unendliche Periodizität aufweisen.

Die Neutronenbeugung ermöglicht die Beobachtung eines streulängengewichteten Abbildes der Atomkernanordnung. Dieses ist für die Untersuchung dynamischer Prozesse von großem Interesse. Im Gegensatz dazu liefert die Röntgenbeugung ein Abbild der Elektronendichteverteilung, welche durch etwaige kovalente Bindungsanteile keine Aussage über die Massezentren, die Atomkerne, zuläßt. Zudem ist die Kernstreulänge eines Atoms eine Konstante und nicht wie in der Röntgenbeugung vom Wellenvektorübertrag $\mathbf{Q}$ abhängig. Als Vorteil erweist sich auch, daß die Streulänge der Teilchen nicht an deren Stellung im Perioden-System der Elemente gebunden ist (Tab. 3.2). So lassen sich leichte Elemente wie ^{1}H bzw. ^{2}H gut neben schweren Elementen beobachten. Wegen des Streulängenvorteils von Deuterium gegenüber Wasserstoff für Diffraktionsexperimente werden diese sofern möglich an deuterierten Substanzen durchgeführt (σ_{coh}(D) $>$ σ_{coh}(H) und σ_{inc}(D) $\ll$ σ_{inc}(H),

Tab. 3.2). Für pulverförmige Proben ist der geringere inkohärente Streubeitrag von großer Bedeutung, da der resultierende Untergrundbeitrag eine Auswertung der Daten deutlich erschwert oder unmöglich macht. Demgegenüber lassen sich Einkristalldiffraktionsexperimente mit weitaus geringerer Beeinträchtigung auch an protonierten Proben durchführen (Kap. 4.6).

Gewöhnlich werden Beugungsexperimente energieintegriert durchgeführt, d.h. es erfolgt keine Energieanalyse der gestreuten Neutronen.

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\mathbf{\Omega}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\mathbf{\Omega}\,\mathrm{d}E}\, dE = S_c(\mathbf{Q}) + S_d(\mathbf{Q}) \tag{3.8}$$

$S_c(\mathbf{Q})$ und $S_d(\mathbf{Q})$ sind die kohärente elastische und kohärente inelastische Streufunktion [29]. Erstere entspricht der Bragg-Streuung, welche für wohldefinierte Punkte des reziproken Gitters auftritt. Demgegenüber wird letztere als thermisch diffuse Streuung (TDS) bezeichnet. Diese kann eine langwellige Modulation des Untergundes durch dynamische Fehlordnung von Molekülen bewirken. Auch die Streuung an den Phononen eines Kristalls trägt zur TDS bei. Diese führt für die Streuung an optischen Phononen zu einem näherungsweise **Q**-unabhängigen Anteil und für die Streuung an akustischen Phononen zu einem Streubeitrag im Bereich der Bragg-Reflexe [151]. Während sich die langwellige Modulation und der quasi konstante Streubeitrag der TDS in einfacher Weise von der Bragg-Intensität separieren läßt, ist die Abtrennung des übrigen Anteils nur schwer möglich und setzt die Kenntnis der elastischen Konstanten einer Verbindung voraus.

Die Reflexintensität $I(\mathbf{Q})$ eines Beugungsexperiments ist proportional der Streufunktion $S_c(\mathbf{Q})$, die dem Quadrat des Strukturfaktors $|F(\mathbf{Q})|^2$ entspricht.

$$S_c(\mathbf{Q}) = |F(\mathbf{Q})|^2 \propto I(\mathbf{Q}) \tag{3.9}$$

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa=1}^{N} b_\kappa T_\kappa(\mathbf{Q}) \exp\left[i\ \mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}(\kappa)\right] \tag{3.10}$$

$$F_{hkl} = \sum_{\kappa=1}^{N} b_\kappa T_\kappa(\mathbf{Q}) \exp\left[2\pi i(hx(\kappa) + ky(\kappa) + lz(\kappa))\right] \tag{3.11}$$

Der Strukturfaktor ist die Summe der Einzelstreubeiträge aller N Teilchen einer Probe. Der Debye-Waller Faktor $T_\kappa(\mathbf{Q})$ führt bis auf wenige Ausnahmen infolge thermischer Bewegung der Teilchen zu einer Abschwächung des Strukturfaktors. (h k l) sind Lauesche Indizes. Die fraktionierten Koordinaten (x y z) eines Atoms werden in Einheiten der Elementarzelle angegeben.

3.2.2.1 Standardbeschreibung thermischer Bewegung

Die Teilchen werden durch Phononen von ihren Gleichgewichtspositionen ausgelenkt. Das Kristallpotential, die thermische Energie und die Masse der Teilchen beeinflussen die Amplitude der Bewegung. Die Auslenkung der Teilchen bedingt bis auf Ausnahmen eine Abnahme der Bragg-Reflexintensitäten mit steigendem $\mathbf{Q}$. Eine Taylor-Reihenentwicklung des Kristallpotentials in seine Komponenten kann in verschiedenen Approximationsstufen verwendet werden. In der harmonischen Näherung wird die Reihenentwicklung nach dem zweiten Glied abgebrochen. Damit beinhaltet sie nur das statische Potential V_0 und die Zweiteilchenwechselwirkungen V_2. V_1 beschreibt statische Verformungen und wird daher nicht berücksichtigt. Quantitativ wird die Beeinflussung der Reflexintensität durch den Debye-Waller Faktor $T_\kappa(\mathbf{Q})$ beschrieben. In der harmonischen Näherung besitzt die Verteilungsfunktion der Teilchenauslenkung im reziproken Raum Gauß-Form:

$$T_\kappa(\mathbf{Q}) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left\langle(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_\kappa)^2\right\rangle\right] . \tag{3.12}$$

$\mathbf{Q}$ und $\mathbf{u}_\kappa$ sind der Wellenvektorübertrag und die Auslenkung des Teilchens κ von seiner Gleichgewichtsposition. Dabei ist nur der zeitliche Ensemblemittelwert von Interesse.

Die inverse räumliche Fouriertransformierte des Debye-Waller Faktors ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $pdf(\mathbf{u}_\kappa)$ (*probability density function*), welche der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchen in einem Volumenelement entspricht. Die *pdf* eines Teilchens ist nur für positive Werte definiert und auf Eins normiert. Auch sie hat im Falle der harmonischen Näherung im realen Raum die Form einer Gauß-Verteilung.

$$pdf(\mathbf{u}_\kappa) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int T_\kappa(\mathbf{Q})\exp\left[-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}\right] d^3\mathbf{Q} \tag{3.13}$$

$$pdf(\mathbf{u}_\kappa) = (2\pi\left\langle u_\kappa^2\right\rangle)^{-\frac{3}{2}}\exp\left[-\frac{\mathbf{u}^2}{2\left\langle u^2\right\rangle}\right] \tag{3.14}$$

Anisotrope thermische Auslenkung wird im Rahmen der harmonischen Näherung durch eine symmetrische 3×3 Matrix, die $\mathbf{B}$-Matrix, beschrieben.

$$T_\kappa(\mathbf{Q}) = \exp\left[-\frac{1}{2}\mathbf{Q}^\mathbf{T}\left\langle\mathbf{u}_\kappa\mathbf{u}_\kappa^\mathbf{T}\right\rangle\mathbf{Q}\right] \tag{3.15}$$

$$\mathbf{B} = \left\langle\mathbf{u}_\kappa\mathbf{u}_\kappa^\mathbf{T}\right\rangle = \begin{pmatrix} \langle u_{11}^2\rangle & \langle u_1u_2\rangle & \langle u_1u_3\rangle \\ \langle u_1u_2\rangle & \langle u_{22}^2\rangle & \langle u_2u_3\rangle \\ \langle u_1u_3\rangle & \langle u_2u_3\rangle & \langle u_{33}^2\rangle \end{pmatrix} \tag{3.16}$$

Anschaulich entspricht die $\mathbf{B}$-Matrix einem Ellipsoid, dessen Hauptachsen, die mittleren quadratischen Verschiebungen ($\langle u_x^2\rangle$, $\langle u_y^2\rangle$, $\langle u_z^2\rangle$), durch die Eigenwerte der Matrix gegeben sind. Dessen Orientierung wird durch die Eigenvektoren der Matrix bestimmt. Die Punktlagensymmetrie eines Teilchens bestimmt mögliche Restriktionen der einzelnen Tensorelemente. Diese sind in Standardwerken tabelliert (Willis und Pryor [147]).

Ist die thermische Auslenkung isotrop, so wird dies als die isotrope mittlere quadratische Verschiebung $\langle u_{iso}^2\rangle$ bezeichnet. Der Wert kann auch aus der $\mathbf{B}$-Matrix berechnet werden und entspricht einem Drittel der Spur.

3.2.2.2 Anharmonizität und thermische Bewegung

Da durch die harmonische Näherung viele physikalische Eigenschaften von kristallinen Festkörpern nicht richtig oder nur unvollständig beschrieben werden, erschien eine Erweiterung unter Einbeziehung sogenannter anharmonischer Effekte notwendig. In einem Übersichtsartikel von Kuhs [70] werden sowohl die gängigen Konzepte vorgestellt als auch die Ursachen für die Abweichung vom harmonischen Verhalten erläutert. Auch Willis und Pryor [147] befassen sich ausführlich mit der Beschreibung der Temperaturfaktoren in Abhängigkeit von harmonischen und anharmonischen Koordinatonspotentialen.

Im Bereich klassischer Bewegung wird die Nichtharmonizität des Potentials als Hauptursache für abweichendes Verhalten angeführt. Die Einbeziehung höherer Terme der Taylor-Reihe des Kristallpotentials berücksichtigt zum einen Zentralkräfte bei der Zweiteilchenwechselwirkung sowie zum anderen Mehrteilchenwechselwirkungen.

Eine exakte gitterdynamische Ableitung des Einflusses der Anharmonizität auf den Debye-Waller Faktor ist sehr aufwendig und wurde bisher fast ausschließlich für einfach aufgebaute Substanzen durchgeführt. Dies liegt vor allem an der Zugänglichkeit ausreichend guter Mehrteilchenpotentiale. Für die Analyse von Diffraktionsdaten ist eine gitterdynamische Beschreibung des Temperaturfaktors nicht notwendig. Es genügt vielmehr, die Daten durch eine geeignete Parametrisierung beschreiben zu können. Hierzu existieren verschiedene Möglichkeiten, wie der potentialorientierte Ansatz oder die auf statistischen Vorstellungen basierenden Vorgehensweisen. Die Vor- und Nachteile sowie die Anwendbarkeit der einzelnen Methoden werden in [69] diskutiert.

Nur die potentialorientierte Variante besitzt, verglichen mit den übrigen Methoden, eine physikalische Basis. Das Potential in dem sich die Teilchen bewegen, ist das Einteilchenpotential (OPP = *one particle potential*), welches auch als isoliertes Atompotential (IAP = *isolated atom potential*) bezeichnet wird. Wegen der Einschränkung als zeitlich gemitteltes Potential und der Eigenschaft eines Einteilchenpotentials ist die physikalische Bedeutung nur relativ gering.

$$T_\kappa(\mathbf{Q}) = \int \exp\left[i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_\kappa\right] \exp\left[-V_\kappa^{OPP}(\mathbf{u}_\kappa)/k_BT\right] d\mathbf{u}_\kappa/Z_\kappa^{OPP} \tag{3.17}$$

k_B ist die Boltzmannkonstante und Z_κ^{OPP} die Zustandssumme eines Teilchens κ.

$$Z_\kappa^{OPP} = \int \exp\left[-V_\kappa^{OPP}(\mathbf{u})/k_BT\right] d\mathbf{u} \tag{3.18}$$

Wird die Anharmonizität eines Einteilchenpotentials bis zur vierten Ordnung angenähert, so gilt:

$$V^{OPP}(\mathbf{u}) = V_{har}^{OPP}(\mathbf{u}) + \gamma_{ijk}^{OPP} u_i u_j u_k + \delta_{ijkl}^{OPP} u_i u_j u_k u_l \quad . \tag{3.19}$$

γ_{ijk}^{OPP} und δ_{ijkl}^{OPP} sind die tensoriellen Potentialkoeffizienten dritten bzw. vierten Grades. Die Exponentialfunktionen der Potentialterme des Debye-Waller Faktors werden durch

$e^{-x} \approx 1 - x$ angenähert. Damit ist der potentialorientierte Ansatz für Systeme mit sehr großer Auslenkung der Teilchen ungeeignet.

Die statistischen Methoden basieren auf einer Differentialentwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte.

$$\begin{aligned} pdf(\mathbf{u}_\kappa) \; &= pdf_{har}(\mathbf{u}_\kappa)\,[\,1 \; - C^i D_i + (1/2!)C^{ij} D_i D_j - (1/3!)C^{ijk} D_i D_j D_k \\ &\quad + (1/4!)C^{ijkl} D_i D_j D_k D_l - ... + ...] \end{aligned} \tag{3.20}$$

C^i ... sind tensorielle Koeffizienten und D_i sind Differentialoperatoren $D = \partial/\partial u$. Die Koeffizienten werden durch eine Kumulanten- bzw. Momententwicklung der *pdf* ausgedrückt. Zwei Reihenentwicklungen, die Edgeworth-Reihe auf Kumulanten und die Gram-Chalier-Reihe (GC) auf Momenten basierend, sind bekannt. Die Edgeworth-Reihe (EW) ergibt sich bis zur vierten Ordnung zu:

$$T_{EW}(\mathbf{Q}) = T_{har}(\mathbf{Q}) \exp\left[-i\gamma_{EW}^{ijk} Q_i Q_j Q_k + \delta_{EW}^{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l\right] . \tag{3.21}$$

Der harmonische Anteil enthält die Näherung zweiter Ordnung, die erster Ordnung beinhaltet die Koordinaten des Teilchens. Die Kumulanten γ_{EW}^{ijk} und δ_{EW}^{ijkl} sind Tensoren der dritten bzw. vierten Stufe. Für eine Gram-Chalier-Entwicklung (GC) sechster Ordnung gilt:

$$\begin{aligned} T_{GC}(\mathbf{Q}) \; &= T_{har}(\mathbf{Q})\,[\,1 \; - i\gamma_{GC}^{ijk} Q_i Q_j Q_k + \delta_{GC}^{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l \\ &\quad + i\epsilon_{GC}^{ijklm} Q_i Q_j Q_k Q_l Q_m - \zeta_{GC}^{ijklmn} Q_i Q_j Q_k Q_l Q_m Q_n\,] . \end{aligned} \tag{3.22}$$

γ_{GC}^{ijk}, δ_{GC}^{ijkl}, ϵ_{GC}^{ijklm} und ζ_{GC}^{ijklmn} sind die Momente dritten, vierten, fünften bzw. sechsten Grades. Der entscheidende Vorteil der Gram-Chalier-Reihe liegt in der direkten Fouriertransformierbarkeit, die für die Edgeworth-Reihe nicht besteht. Diese kann lediglich numerisch oder über eine bekannte Approximation in die *pdf* transformiert werden. Desweiteren kann für die GC-Reihe abgeschätzt werden, bei welchen Wellenvektorüberträgen die zu erwartenden anharmonischen Einflüsse einer Ordnung n der Bragg-Intensität am größten sind. Dieses ermöglicht die Eingrenzung des Mindestmeßbereichs.

$$Q_n = 2n^{1/2}(2\pi)^{-1/2}(2\ln 2)^{1/2}\left\langle u^2\right\rangle^{-1/2} \tag{3.23}$$

Die Koeffizienten der jeweiligen Reihen können in die der anderen Reihe überführt werden. Sie unterliegen Symmetrierestriktionen, wie auch die u_{ij}-Komponenten der Temperaturfaktoren für anisotrope thermische Auslenkung. Dies bewirkt eine Reduktion der Parameteranzahl [68, 147].

Desweiteren ist es möglich, die Wahrscheinlichkeitsdichten in Potentiale zu transformieren.

$$V^{OPP}(\mathbf{u}_\kappa) = -k_B T\left(\ln\left[pdf(\mathbf{u}_\kappa)\right] - \ln\left[pdf(\mathbf{u}_\kappa = 0)\right]\right) \tag{3.24}$$

Dasselbe gilt für eine Transformation der jeweiligen Tensorkomponenten in Koeffizienten der Potentiale.

3.2.2.3 Symmetrieangepaßte Funktionen

Die bisherigen Ausführungen zur Behandlung der thermischen Auslenkung eines Teilchens von seiner Gleichgewichtsposition beziehen sich auf freie Teilchen und nicht auf Moleküle oder -ionen, wie z.B. OH^-, HS^-, NH_2^- oder H_2O. Letztere führen, sofern dieses durch ihr Koordinationspotential möglich ist, großamplitudige Librations- oder Rotationsbewegungen um ihren Massenschwerpunkt aus.

Symmetrieangepaßte Funktionen (SAF) beschreiben die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Moleküls durch an die Bewegungen des Teilchens angepaßte Zylinderfunktionen im zweidimensionalen und durch Kugelflächenfunktionen im dreidimensionalen Raum. Dieser Ansatz wurde von Press in einer Reihe von Publikationen erläutert (Grundlagen [96], Beispiele [93, 97], Methodische Aspekte [45], Rotations Translationskopplung [95]). Eine Beschränkung auf kubische Symmetrie wurde durch Kara und Kurki-Suonio [65] aufgehoben.

Für einfach aufgebaute Moleküle bzw. -ionen wie OH^-, HS^-, NH_2^- oder H_2O, die rotatorische Bewegungen um ihren Massenschwerpunkt durchführen, geht der Ansatz von einer isotropen Verteilung der fehlgeordneten Wasserstoffatome auf einer Kugeloberfläche aus, welche durch die Einbeziehung von SAF in einer Least-Squares Verfeinerung modelliert wird.

Werden mögliche Rotations-Translations-Kopplungen vernachlässigt, so kann der Strukturfaktor in einen Anteil, der die Positionen der nicht fehlgeordneten Teilchen erfaßt, und einen Anteil, der die fehlgeordneten Teilchen beschreibt, aufgepalten wenden.

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa=1}^{N} F_\kappa(\mathbf{Q}) + \sum_{\kappa'=1}^{N'} T_{\kappa'}(\mathbf{Q}) F_{\kappa',rot}(\mathbf{Q}) \exp[i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}] \tag{3.25}$$

$F_\kappa(\mathbf{Q})$ ist der konventionelle Strukturfaktor eines Atoms, N und N' entsprechen der Anzahl der nicht fehlgeordneten bzw. fehlgeordneten Teilchen und $\mathbf{R}$ ist der Ortsvektor des Massenschwerpunkts eines Moleküls. $F_{\kappa',rot}(\mathbf{Q})$ beschreibt den rotationsfehlgeordneten Anteil. Im folgenden wird auf den Index κ' verzichtet.

$$F_{rot}(\mathbf{Q}) = \int_{Zelle} \exp[i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{3.26}$$

$\mathbf{r}$ ist der Ortsvektor des Streuers. Die Streulängendichte $\rho(\mathbf{r})$ eines Teilchens wird durch eine Kombination von Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\Omega)$ modelliert. $\Omega = (\theta, \phi)$ steht für die Polarwinkel, so daß die Steulängendichte eines Streuers im Abstand R zum Massenschwerpunkt gegeben ist durch:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=1}^{2l+1} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\Omega) \quad , \tag{3.27}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\delta(r-R)}{4\pi R^2} \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=1}^{2l+1} c_{lm}(r) Y_{lm}(\Omega) \quad . \tag{3.28}$$

Die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\Omega)$ können für kubische Symmetrie, wie sie im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurden, durch Kubisch Harmonische Funktionen $K_{lm}(\Omega)$ ausgedrückt werden. Entwickelt man die Exponentialfunktion $\exp[i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}]$ der Gleichung 3.26 in Kugelflächenfunktionen, so ergibt sich der rotative Anteil des Strukturfaktors zu:

$$F_{rot}(\mathbf{Q}) = \sum_{l,m} i^l j_l(QR) c_{lm} K_{lm}(\Omega_Q) \quad . \tag{3.29}$$

j_l steht für die sphärischen Besselfunktionen der Ordnung l und Ω_Q enspricht dem Polarwinkel des Wellenvektorübertrags $\mathbf{Q}$ im kristallographischen Koordinatensystem. c_{lm} sind die Koeffizienten der Kugelflächenfunktionen, die den Beitrag der entsprechenden Funktion zur Streudichtenverteilung bestimmen.

Die Punktlagensymmetrie des Massenschwerpunkts sowie die Punktsymmetrie des Moleküls bestimmen die Auswahlregeln für die in eine Verfeinerung einbezogenen Sphärisch- oder Kubisch Harmonischen Funktionen. Die Konvergenzeigenschaften der Besselfunktionen erlauben eine Abschätzung nach $l_{max} \approx Q \cdot R$ bis zu welchem l_{max} die Entwicklung durchgeführt werden sollte.

3.2.2.4 Bindungslängen und thermische Auslenkung

Die Bestimmung von interatomaren Abständen durch Neutronenbeugung unterliegt systematischen Fehlern, die aus einer möglichen Korrelation atomarer Bewegung resultieren. Erfolgt die Beschreibung thermischer Auslenkung der Teilchen durch eine Standardbeschreibung, so werden die Positionen der Teilchen als voneinander isoliert betrachtet und zwei Extremfälle korrelierter Bewegung bilden die Grenzen möglicher Beeinflussung [22]: die vollständig korrelierte parallele- und antiparallele Bewegung (Abb. 3.2 sowie Gl. 3.30 parallele bzw. Gl. 3.31 antiparallele Auslenkung). Mit d_0 als minimalem Abstand der Gleichgewichtspositionen ergeben sich die Korrekturen zu:

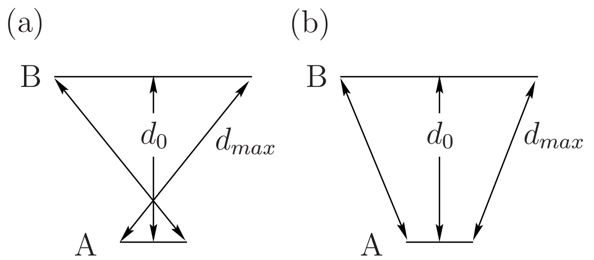


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung möglicher korrelierter Bewegung. A, B sind die Projektionen eindimensionaler Auslenkung. Ferner gilt d_0 als minimaler und d_{max} als maximaler Abstand. (a): vollständig antiparallel korreliert und (b): vollständig parallel korreliert.

$$d = d_0 + \frac{\left(\sqrt{\langle u_B^2\rangle} + \sqrt{\langle u_A^2\rangle}\right)^2}{2d_0} \quad , \tag{3.30}$$

$$d = d_0 + \frac{\left(\sqrt{\langle u_B^2\rangle} - \sqrt{\langle u_A^2\rangle}\right)^2}{2d_0} \quad . \tag{3.31}$$

Im Falle großer thermischer Auslenkung wird durch die möglichen Extremfälle ein großer Bereich abgedeckt, so daß für eine sinnvolle Anwendung der Korrekturen Annahmen bezüglich der zugrundeliegenden Bewegungen gemacht werden müssen. Desweiteren versagen die Korrekturen, sollten Korrelationen zwischen Rotations- und Translationsbewegung der Moleküle bestehen.

Eine andere, bisher noch nicht erwähnte Methode zur Parametrisierung der thermischen Auslenkung von Molekülen in kristallinen Verbindungen ist das *rigid-body* Modell [147], welches eine nahezu starre Bindung zwischen einzelnen Teilchen annimmt. Diese Methode bietet die Möglichkeit Korrelation von Rotations- und Translationsbewegungen zu beschreiben und erlaubt somit eine genauere Bestimmung von Bindungslängen. Allerdings ist die Methode nur sinnvoll für Moleküle bestehend aus mehr als zwei Atomen [126], da ansonsten die Anzahl der Parameter im Vergleich zur konventionellen Parametrisierung ansteigt.

3.2.3 Quasielastische Neutronenstreuung

Betrachtet man bei der Neutronenstreuung einen nur kleinen Energieübertrag von ca. $[-2\text{meV} : 2\text{meV}]$, so wird die Messung auch als quasielastisch bezeichnet. Für Temperaturen oberhalb von $T = 23\,\text{K}$ ($\approx 2\,\text{meV}$) kann im Rahmen der bisher beschriebenen klassischen Näherung von *Van Hove* gearbeitet werden. Unterhalb von $T = 23\,\text{K}$ muß die quantenmechanische Betrachtungsweise gewählt werden. Diese soll jedoch nicht näher ausgeführt werden, da nur im Temperaturbereich der klassischen Beschreibung von Bewegung gearbeitet wurde.

Experimente mit quasielastischer Neutronenstreuung (QENS) im oben genannten Energiefenster werden zur Charakterisierung von Molekülrotationen sowie Translationsbewegungen durchgeführt. Im folgenden wird ausschließlich die Beschreibung stochastischer, rotativer Molekülbewegungen erläutert. Die Methode ermöglicht es, die Zeit- und die Ortsabhängigkeit einer Bewegung zu ermitteln.

Im Bereich der klassischen Näherung wird $S_{inc}^{cl}(\mathbf{Q},\omega) = S_{inc}^{cl}(-\mathbf{Q},-\omega)$ erhalten. Damit wird die als *detailed-balance* bekannte Beziehung der Streufunktionen von Energiegewinn und Energieverlust verletzt. Es hat sich gezeigt, daß durch $S_{inc}(\mathbf{Q},\omega) = \exp[-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}] \cdot S_{inc}^{cl}(\mathbf{Q},\omega)$ ein Zusammenhang zwischen klassischer Streufunktion und der Streufunktion erhalten werden kann.

Unter der Voraussetzung, daß die mit Bewegungsprozessen wie Molekülrotationen, Gitterschwingungen und internen Molekülschwingungen verbundenen Energien voneinander separierbar sind und daß keinerlei Korrelation einzelner Bewegungen besteht, läßt sich der inkohärente Strukturfaktor aufspalten.

$$S_{inc}^{rot}(\mathbf{Q},\omega) = \exp\left[-\left\langle u^2\right\rangle_H \cdot Q^2\right] \left(\mathrm{EISF}(\mathbf{Q})\,\delta(\omega) + S_{inc}^{quasi}(\mathbf{Q},\omega)\right) \tag{3.32}$$

EISF($\mathbf{Q}$) ist der elastisch inkohärente Strukturfaktor, der die räumlichen Informationen trägt. Im Spektrum findet er sich in der elastischen Linie wieder ($\hbar\omega = 0$). $S_{inc}^{quasi}(\mathbf{Q}, \omega)$ ist der quasielastische Strukturfaktor. Er beinhaltet sowohl räumliche als auch zeitliche Informationen über das System in einer im Vergleich zur elastischen Linie breiten Verteilungsfunktion von Anregungsenergien. Die Summe aus EISF($\mathbf{Q}$,) und $S_{inc}^{quasi}(\mathbf{Q}, \omega)$ ist unabhängig vom Bewegungsmodell. Die Signalintensität fällt infolge der thermischen Auslenkung der Teilchen von ihren Gleichgewichtspositionen mit dem Debye-Waller Faktor ab. Für Untersuchungen an protonierten Substanzen dominiert der Streuanteil der Protonen wegen des hohen inkohärenten Streuquerschnitts des Wasserstoffs die inkohärente Streuung. Daher müssen nur in Ausnahmefällen die Streubeiträge der übrigen Teilchen berücksichtigt werden.

$\mathbf{Q}$- und Energieabhängigkeit des Strukturfaktors sind charakteristisch für die zugrundeliegenden Bewegungsprozesse. Sie werden daher in Modellfits zur Charakterisierung der Bewegung analysiert. Die zur Auswertung der Meßdaten genutzten Bewegungsmodelle und die damit verbundenen Streufunktionen sollen in den nächsten Abschnitten erörtert werden. Da nur die inkohärente Wechselwirkung rotativer Prozesse pulverförmiger Proben betrachtet werden sollen, werden die Streufunktionen mit $S(Q, \omega)$ bezeichnet. Die vektoriellen Eigenschaften der Streufunktionen gehen in der Pulvermittlung verloren.

3.2.3.1 Zweisprung-Modell

Das Zweisprung-Modell kann zur Beschreibung von Reorientierungsprozessen eines Moleküls verwendet werden. Charakteristische Größen der Streufunktion der Bewegung sind die Sprungdistanz d und die Korrelationszeit τ.

$$S(Q, \omega) = \underbrace{\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} j_0(Qd)\right]}_{\text{EISF}(Q)} \delta(\omega) + \underbrace{\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} j_0(Qd)\right]}_{S^{quasi}(Q,\omega)} \mathcal{L}(\omega, \frac{2}{\tau}) \tag{3.33}$$

$$\mathcal{L}(\omega, \Gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{1 + \omega^2 \Gamma^2} \tag{3.34}$$

$\mathcal{L}(\omega, \Gamma)$ ist eine normierte Lorentz-Funktion mit halber Halbwertsbreite (HWHM) Γ bei $\omega = 0$. j_0 ist die sphärische Besselfunktion der Ordnung Null, $j_0(x) = \sin(x)/x$.

3.2.3.2 Achtsprung-Modell

Betrachtet man ein lineares zweiatomiges Molekül, dessen Massenschwerpunkt im Zentrum eines Würfels der Kantenlänge a liegt und dessen anderes Teilchen die Positionen auf den Spitzen des Würfels besetzen kann, so kann dieses Molekül um verschiedene Achsen reorientieren (Abb. 3.3). Mögliche Reorientierungsachsen sind die C_2- und C_4-Achsen entlang $\langle 100 \rangle$, die C_2'-Achse entlang $\langle 110 \rangle$ und die C_3-Achse entlang $\langle 111 \rangle$. Damit verbunden sind die Sprungdistanzen a, $\sqrt{2} \cdot a$ und $\sqrt{3} \cdot a$ mit den Korrelationszeiten τ_{C_4} , τ_{C_3} und τ_{C_2} bzw. $\tau_{C_2'}$.

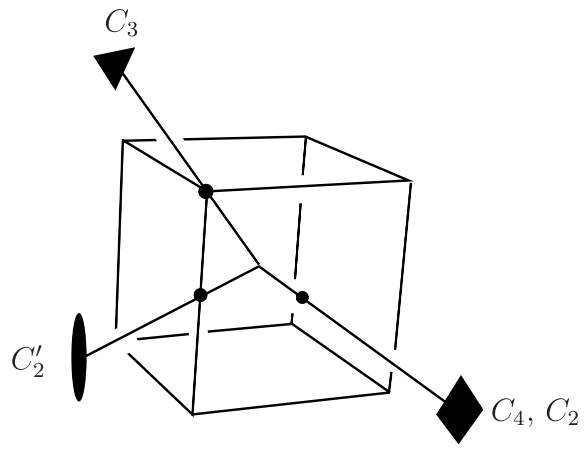


Abbildung 3.3: Reorientierungsachsen eines Kubus. Die symmetrieäquivalenten Achsen wurden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Die Punkte markieren die Durchtrittsorte der Symmetrieachsen.

$$\begin{aligned}
S(Q,\omega) \; &= \left[\frac{1}{8} + \frac{3}{8}j_0(Qa) + \frac{3}{8}j_0\left(\sqrt{2}Qa\right) + \frac{1}{8}j_0\left(\sqrt{3}Qa\right)\right] \times \delta(\omega) \\
&+ \left[\frac{3}{8} + \frac{3}{8}j_0(Qa) - \frac{3}{8}j_0\left(\sqrt{2}Qa\right) - \frac{3}{8}j_0\left(\sqrt{3}Qa\right)\right] \\
&\qquad \times\mathcal{L}\left(\omega, \frac{2}{3\tau_{C_4}} + \frac{4}{3\tau_{C_2'}} + \frac{1}{3\tau_{C_3}} + \frac{4}{3\tau_{C_2}}\right) \\
&+ \left[\frac{3}{8} - \frac{3}{8}j_0(Qa) - \frac{3}{8}j_0\left(\sqrt{2}Qa\right) + \frac{3}{8}j_0\left(\sqrt{3}Qa\right)\right] \\
&\qquad \times\mathcal{L}\left(\omega, \frac{4}{3\tau_{C_4}} + \frac{4}{3\tau_{C_2'}} + \frac{1}{\tau_{C_3}} + \frac{2}{3\tau_{C_2}}\right) \\
&+ \left[\frac{1}{8} - \frac{3}{8}j_0(Qa) + \frac{3}{8}j_0\left(\sqrt{2}Qa\right) - \frac{1}{8}j_0\left(\sqrt{3}Qa\right)\right] \\
&\qquad \times\mathcal{L}\left(\omega, \frac{2}{\tau_{C_4}} + \frac{2}{\tau_{C_2'}}\right)
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Werden ausschließlich Sprünge zwischen benachbarten Positionen zugelassen, so entspricht dieses Bewegungen um die C_4-Achse. Die übrigen Reorientierungsraten $1/\tau$ werden zu Null gesetzt.

Damit ergibt sich die quasielastische Linie aus der Überlagerung von drei Lorentz-Linien, deren Halbwertsbreiten ein Verhältnis von 1:2:3 bilden. Die Intensität der schmalen Linie steigt mit Q am schnellsten, die der breiten Linie am langsamsten.

3.2.3.3 Kugel-Modell

Die kontinuierliche, isotrope Diffusion eines Teilchens auf der Oberfläche einer Kugel wird durch das Kugelmodell erfaßt. Die charakteristischen Größen sind die Diffusionskonstante D_r und der Kugelradius R.

$$S(Q,\omega) = j_0^2(QR) \cdot \delta(\omega) + \sum_{l=1}^{\infty} A_l(Q) \cdot \mathcal{L}\left(\omega, \Gamma_l\right) \tag{3.36}$$

$$A_l(Q) = (2l+1) j_l^2(QR) \tag{3.37}$$

$$\Gamma_l = l(l+1) D_r \tag{3.38}$$

$j_l(Q)$ sind die sphärischen Besselfunktionen der Ordnung l. Die Summation der quasielastischen Beiträge ist nur bis zu einem l_{max} sinvoll, welches durch die Datenqualität bestimmt wird. Damit wird sichergestellt, daß nur Beiträge miteinbezogen werden, die sich vom Untergrund abtrennen lassen.

Der Debye-Waller-Faktor erfaßt die thermische Auslenkung der gesamten Kugeloberfläche, auf der das Teilchen im Zeitmittel isotrop verteilt ist.

3.2.3.4 Zusammenhang von elastischer und quasielastischer Neutronenstreuung

Der EISF entspricht der zeitunabhängigen Komponente der Autokorrelationsfunktion und repräsentiert damit die zeitlich gemittelte Verteilung der Streudichte aller Teilchen einer Probe [15]. Dieses ist für protonierte Proben in guter Näherung die Fouriertransformierte der Wasserstoffdichteverteilung, da die Streubeiträge der übrigen Teilchen im allgemeinen gegenüber dem des Wasserstoffs vernachlässigt werden können (Tab. 3.2 S. 27).

Auch in der elastisch kohärenten Neutronenstreuung ist eine dem EISF entsprechende Größe zugänglich. Sie ist die Fouriertransformierte der *pdf* des Wasserstoffs. Da für Beugungsexperimente deuterierte Proben verwendet werden, ist darauf hinzuweisen, daß unterschiedliches Verhalten zwischen protonierten und deuterierten Proben bestehen kann [16].

Durch einen Vergleich des EISF und der entsprechenden Größe der Neutronendiffraktion können die synergetischen Eigenschaften der Methoden dazu genutzt werden, die bestehenden Modellvorstellungen zu überprüfen.
Es gilt [15, 83, 96]:

$$\mathrm{EISF}(Q) = \left|\langle \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r})\rangle\right|^2, \tag{3.39}$$

$$= \left|\int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}\right|^2, \tag{3.40}$$

$$= j_0^2(QR) + \sum_{l,m} c_{lm}^2 j_l^2(QR) \quad . \tag{3.41}$$

Damit besteht die Möglichkeit sowohl Ergebnisse einer konventionellen Strukturanalyse als auch einer Entwicklung in Sphärisch- bzw. Kubisch Harmonische Funktionen mit dem EISF zu vergleichen.

3.3 NMR-Spektroskopie

Zur Aufklärung der statischen und dynamischen Struktur der Alkalimetallhydrogensulfide wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Im folgenden sollen die theoretischen Grundlagen für die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen NMR-Daten erläutert werden.

Eine gute Einführung in die NMR-Spektroskopie ist bei Fukushima und Roeder [31] sowie Gerstein und Dybowski [32] zu finden. Demgegenüber geben die Monographien von Abragam [1] und Slichter [131] eine detailliertere Beschreibung der Wechselwirkungen. Spiess [133] gibt eine ausführliche Anleitung zur Beschreibung von Relaxationsprozessen. Darüber hinaus werden dort die mathematischen Grundlagen zum Umgang mit irreduziblen Tensoroperatoren erläutert.

Der Einfluß von Bewegungsprozessen auf die durch quadrupolare Wechselwirkung dominierten Deuteronenspektren wurde von Senker [126] am Beispiel der Alkali- und Erdalkalimetallamide untersucht. Dort wird eine detaillierte Beschreibung der im Rahmen der NMR-Spektroskopie möglichen Erkenntnisse bezüglich der Reorientierungsfehlordnung der Anionen gegeben.

3.3.1 Grundlagen

Atomkerne mit einem Kernspin $I > 0$ besitzen ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$. Dieses ist über das gyromagnetische Verhältnis γ mit dem aus Spin- und Bahndrehimpulsanteilen der Nukleonen bestehenden Drehimpuls $\boldsymbol{I}$ verknüpft.

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{I} \tag{3.42}$$

Das gyromagnetische Verhältnis ist, wie auch der Kernspin, eine isotopenspezifische Größe, so daß die NMR-Spektroskopie durch Variieren der Isotope eines Elements über die methodisch zugänglichen Wechselwirkungen einen idealen Zugang zur Untersuchung von Bewegungsvorgängen bzw. der lokalen Struktur bildet. Die kernmagnetisch relevanten Größen der Majoritätsisotope der Alkalimetallhydrogensulfide sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Grundsätzlich wird zwischen den externen und internen Wechselwirkungen unterschieden. Die internen Wechselwirkungen werden in Einteilchen- und Vielteilchenwechselwirkungen aufgeteilt. Die Wechselwirkung des Kernspins mit dem externen Magnetfeld ($\mathbf{B}$) wird als Zeeman-Effekt bezeichnet. Auch die experimentelle Manipulation der Kernspins durch Hochfrequenzfelder $\mathbf{B}_1(\mathrm{t})$ ist als externe Wechselwirkung aufzufassen. Einteilchenprozesse sind die chemische Verschiebung (CS), die Spinrotation (SR) und die quadrupolare (Q) Wechselwirkung sowie die Wechselwirkung zu einem externen Hochfrequenzfeld (HF). Mehrteilchenwechselwirkungen sind die dipolare Kopplung (D) und die J-Kopplung (J). Häufig

Tabelle 3.3: Kernmagnetisch relevante Daten [32] der Majoritätsisotope der untersuchten Alkalimetallhydrogensulfide.

	^{1}H	^{2}H	^{32}S	^{23}Na	^{39}K	^{87}Rb	^{133}Cs
$\gamma/10^3\,\mathrm{G}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$	26,751	4,106	0	7,076	1,249	2,583	3,509
I	1/2	1	0	3/2	3/2	5/2	7/2
$^{a}\,\frac{\omega_0}{2\pi}$ / MHz	100,00	15,35	0	26,45	4,67	9,66	13,12

^{a} Für $\mathbf{B}_0 = 2{,}3488\,\mathrm{T}$.

ist eine dieser Wechselwirkungen dominant, so daß die übrigen auch in einer quantitativen Betrachtung vernachlässigt werden können.

Neben der für $I = \frac{1}{2}$ möglichen und auch üblichen klassischen Beschreibung im Vektorbild der Magnetisierung ist für $I > \frac{1}{2}$ sowie quantitative Aussagen eine quantenmechanische Betrachtung der Wechselwirkung notwendig.

3.3.2 Quantenmechanische Betrachtungsweise

Die Beschreibung der Wechselwirkungen erfolgt durch Hamiltonoperatoren. Diese werden in der NMR-Literatur häufig in der Dimension einer Frequenz angegeben ($\hat{H} \equiv \hat{H}/\hbar$). Soll die zeitliche Änderung eines Systems betrachtet werden, so ist das Konzept des Dichteoperators $\hat{\rho}$ nützlich. Dieses ist eine Kombination von statistischer Mechanik und Quantenmechanik, welches ein Ensemble quantenmechanischer Syteme beschreibt. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt für den Dichteoperator ($\hat{\rho}_{eq}$):

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{\hat{H}}{kT}\right\} . \tag{3.43}$$

Z ist die Zustandssume des Systems. Oberhalb von $T = 1\,\mathrm{K}$ gilt die Hochtemperaturnäherung und die Exponentialfunktion kann in eine Reihe entwickelt werden.

Die Liouville-von Neumann Gleichung gibt die Zeitabhängigkeit des Dichteoperators wieder. Sie entspricht der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung für Einteilchensysteme.

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -i\left[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)\right] \tag{3.44}$$

Während für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren eine Lösung durch:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t}\,\hat{\rho}(0)\,e^{i\hat{H}t} \tag{3.45}$$

gegeben ist, müssen für zeitabhängige Hamiltonoperatoren weitere Näherungen eingeführt werden. Diese werden für den Fall der Relaxation in Kapitel 3.3.9.2 beschrieben.

3.3.3 Tensordarstellung der Wechselwirkungen

Es läßt sich zeigen, daß Hamiltonoperatoren als Kopplung der Kernspinoperatoren $\hat{\mathbf{I}}$ und dem Operator $\hat{\mathbf{A}}$ über einen Tensor 2. Stufe $\underline{\underline{T}}$ darzustellen sind [133].

$$\hat{H} \propto \hat{\mathbf{I}} \underline{\underline{T}} \hat{\mathbf{A}} \tag{3.46}$$

Die Operatoren $\hat{\mathbf{A}}$ hängen von der betrachteten Wechselwirkung ab. Um die Transformationseigenschaften irreduzibler Operatoren bezüglich Rotationen, wie sie zur Berechnung der Dichtematrix notwendig sind, nutzen zu können, sind diese entsprechend zu transformieren. Für den Kopplungstensor können hierdurch die anisotropen Wechselwirkungen von NMR-Festkörperspektren zum Ausdruck gebracht werden. So läßt sich ein Tensor 2. Stufe in drei irreduzible Tensorelemente aufteilen:

$$\underline{\underline{T}} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix}, \tag{3.47}$$

$$\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{T}}^{(0)} + \underline{\underline{T}}^{(1)} + \underline{\underline{T}}^{(2)}, \tag{3.48}$$

$$\underline{\underline{T}}^{(0)} = \frac{1}{3} Tr\left\{\underline{\underline{T}}\right\} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \tag{3.49}$$

$$\underline{\underline{T}}^{(1)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & T_{xy} - T_{yx} & T_{xz} - T_{zx} \\ T_{yx} - T_{xy} & 0 & T_{yz} - T_{zy} \\ T_{zx} - T_{xz} & T_{zy} - T_{yz} & 0 \end{bmatrix}, \tag{3.50}$$

$$\underline{\underline{T}}^{(2)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} T_{xx} - \frac{1}{3}Tr\left\{\underline{\underline{T}}\right\} & \frac{1}{2}(T_{xy} + T_{yx}) & \frac{1}{2}(T_{xz} + T_{zx}) \\ \frac{1}{2}(T_{yx} + T_{xy}) & T_{yy} - \frac{1}{3}Tr\left\{\underline{\underline{T}}\right\} & \frac{1}{2}(T_{yz} + T_{zy}) \\ \frac{1}{2}(T_{zx} + T_{xz}) & \frac{1}{2}(T_{zy} + T_{yz}) & T_{zz} - \frac{1}{3}Tr\left\{\underline{\underline{T}}\right\} \end{bmatrix}. \tag{3.51}$$

$\underline{\underline{T}}^{(0)}$ wird als isotroper Anteil bezeichnet und beschreibt die orientierungsunabhängige Verschiebung der Resonanzfrequenz. $\underline{\underline{T}}^{(1)}$ ist der antisymmetrische Teil und zeigt im Rahmen einer Störungsrechnung 1. Ordnung keinen Beitrag. Der spurlos symmetrische Anteil $\underline{\underline{T}}^{(2)}$ beinhaltet die Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfrequenz. Ferner läßt sich ein spurlos symmetrischer Tensor 2. Stufe auf seine Hauptachsen transformieren und ist somit durch zwei Parameter zu beschreiben. Das Hauptachsensystem wird im folgenden, wie allgemein üblich, mit *PAS* für *principal axis system* abgekürzt.

$$\underline{\underline{T}}^{(2)}_{(PAS)} = \delta \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(1+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.52}$$

$$\text{Anisotropieparameter:} \quad \delta = \underline{\underline{T}}^{(2)}_{ZZ(PAS)} \tag{3.53}$$

$$\text{Asymmetrieparameter:} \quad \eta = \frac{\underline{\underline{T}}^{(2)}_{YY(PAS)} - \underline{\underline{T}}^{(2)}_{XX(PAS)}}{\underline{\underline{T}}^{(2)}_{ZZ(PAS)}} \tag{3.54}$$

δ beschreibt die Stärke der Wechselwirkung und η die Abweichung von einer axialsymmetrischen Verteilung. Es gilt ferner $0 \leq \eta \leq 1$ und

$$\left|\underline{\underline{T}}^{(2)}_{ZZ(PAS)}\right| \geq \left|\underline{\underline{T}}^{(2)}_{XX(PAS)}\right| \geq \left|\underline{\underline{T}}^{(2)}_{YY(PAS)}\right| \quad . \tag{3.55}$$

Die Verschiebung der Resonanzfrequenz einer anisotropen Wechselwirkung ergibt sich aufgrund der beschriebenen Parametrisierung in Störungsrechnung 1. Ordnung zu:

$$\omega = \omega_{iso} + \omega_{aniso} \quad \text{bzw.} \tag{3.56}$$

$$\omega_{aniso} = \omega - \omega_{iso} = \frac{1}{2}\delta\left[3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi\right] \quad . \tag{3.57}$$

θ und φ sind die Polarwinkel des B_0-Feldes im Hauptachsensystem der Wechselwirkung (PAS). Für die Berechnung des Spektrums einer pulverförmigen Probe müssen die Polarwinkel einer isotropen Orientierungsverteilung entsprechend gewichtet werden.

3.3.4 Zeeman-Wechselwirkung

Die Aufspaltung der $2I+1$ entarteten Energieniveaus des magnetischen Kerndipolmoments wird als Zeeman-Effekt bezeichnet. Diese Wechselwirkung ist von elementarer Wichtigkeit für die NMR-Spektroskopie, da durch sie die Möglichkeit besteht, die übrigen oben genannten Wechselwirkungen zu betrachten.

Der Hamiltonoperator $\hat{H}_Z$ der Zeeman-Wechselwirkung ist gegeben durch:

$$\hat{H}_Z = -\sum_j \gamma_j B_0 \hat{I}_{z\,j} = -\gamma B_0 \hat{I}_z = -\omega_0 \hat{I}_z \quad . \tag{3.58}$$

Die z-Achse des LAS ist konventionsgemäß parallel zum statischen Magnetfeld $\mathbf{B} = (0\,0\,B_0)^T$.

Im allgemeinen ist die Zeeman-Wechselwirkung dominant gegenüber den übrigen Wechselwirkungen, so daß eine energetische Beeinflussung der Energieniveaus durch diese Wechselwirkungen nur in Störungsrechnung 1. Ordnung zu berücksichtigen ist. Ausnahme hiervon ist die Quadrupolwechselwirkung für Atomkerne mit einem dem Betrage nach großem Quadrupolmoment.

3.3.5 Quadrupolare Wechselwirkung

Kenspins mit $I > \frac{1}{2}$ können neben dem magnetischen Dipolmoment noch weitere Multipolmomente besitzen. Das elektrische Quadrupolmoment (Q) eines solchen Kerns beschreibt die Abweichung von einer kugelförmigen Ladungsverteilung des Atomkerns. Es kann mit dem am Kernort vorliegenden elektrischen Feldgradienten (eq, EFG) wechselwirken und wird durch einen Tensor 2. Stufe beschrieben.

$$\underline{\underline{\mathrm{Q}}} = \frac{e\mathrm{Q}}{2I(2I+1)\hbar}\,\underline{\underline{V}} \tag{3.59}$$

$\underline{\underline{V}}$ ist der Feldgradiententensor des elektrischen Potentials und e die Elementarladung. Im Hauptachsensystem der Wechselwirkung ist die z-Achse des elektrischen Feldgradiententensors durch $eq = V_Z$ definiert. Der Hamiltonoperator ist gegeben durch:

$$
\begin{aligned}
\hat{H}_{\mathrm{Q}} &= \hat{\mathbf{I}}\underline{\underline{Q}}\hat{\mathbf{I}} \qquad \text{bzw. in Säkularform} && (3.60)\\
\hat{H}_{\mathrm{Q}} &= \frac{\omega_{\mathrm{Q}}}{4}\left(3\cos^2\theta - 1 + \eta_{\mathrm{Q}}\sin^2\theta\cos 2\varphi\right)\left(3\hat{I}_z^2 - I(I+1)\right) && (3.61)\\
\text{mit} \quad \omega_{\mathrm{Q}} &= \frac{eQeq}{2I(2I+1)\hbar}\ . && (3.62)
\end{aligned}
$$

In der Literatur wird häufig auch die Quadrupolkopplungskonstante (QCC) [119] angegeben. Die Definition legt fest, ob die Frequenz oder die Kreisfrequenz als Bezugssystem gewählt wird.

$$\mathrm{QCC} = \frac{eQeq}{h} \quad \text{bzw.} \quad \mathrm{QCC} = \frac{eQeq}{\hbar} \tag{3.63}$$

Für ein kovalent gebundenes Teilchen wird die quadrupolare Wechselwirkung durch die chemische Bindung dominiert. Die Z-Achse des *PAS* ist dabei parallel zur σ-Bindung ausgerichtet. Aufgrund der Symmetrie der σ-Bindung handelt es sich in erster Näherung um einen axialsymmetrischen Tensor mit $\eta = 0$. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Deuteronenspektren zeigen ebenfalls das Spektrum eines axialsymmetrischen Tensors, so daß auf eine Erläuterung der Spektren für $\eta \neq 0$ nicht eingegangen wird. Eine von Senker [125, 126, 129] für Alkali- und Erdalkalimetallamide ermittelte bewegungsbedingte Abweichung von der Axialsymmetrie wurde für die Alkalimetallhydrogensulfide nicht beobachtet.

Für die beiden möglichen Übergänge $|11\rangle \leftrightarrow |10\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |1-1\rangle$ werden zwei zu ω_0 symmetrische Resonanzen beobachtet (vgl. Gl. 3.56 S 41).

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{3\omega_{\mathrm{Q}}}{4}\left[3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi\right] \tag{3.64}$$

Eine durch den isotropen Anteil bedingte Verschiebung entfällt.

Abbildung 3.4 zeigt das Spektrum eines axialsymmetrischen Tensors für $I = 1$, wie es für die untersuchten Alkalimetallhydrogensulfide beobachtet wurde. Aus der Frequenzaufspaltung $\Delta\nu_X$ der Spitzen bzw. $\Delta\nu_Z$ der Füße des Spektrums läßt sich die Quadrupolkopplungskonstante bestimmen.

$$
\begin{aligned}
\Delta\nu_X &= \frac{3}{2}\,\frac{\mathrm{QCC}}{2} && (3.65)\\
\Delta\nu_Z &= 3\,\frac{\mathrm{QCC}}{2} && (3.66)
\end{aligned}
$$

Infolge von Bewegungsprozessen kommt es zu einer Ausmittlung des Feldgradiententensors [34, 126]. Dabei unterscheidet man für Reorientierungsprozesse zwischen zwei Extremfällen: Ist die Korrelationszeit τ der Bewegung schnell im Vergleich zur reziproken

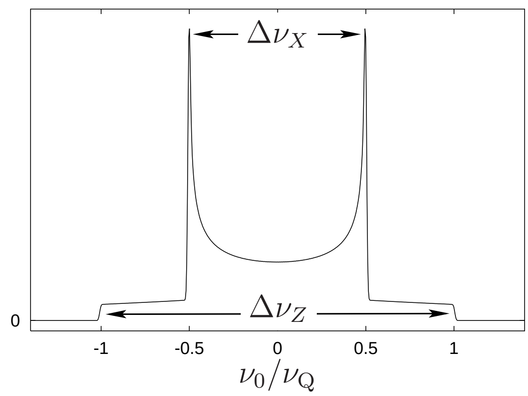


Abbildung 3.4: Pulverspektrum eines axialsymmetrischen Wechselwirkungstensors für Deuterium mit $I = 1$ und $\nu_Q = \frac{\omega_Q}{2\pi}$.

Spektrenbreite $\left(\tau \ll \frac{2}{3\,\mathrm{QCC}}\right)$, so handelt es sich um eine im Sinne der NMR schnelle Bewegung. Langsame Bewegung liegt vor, wenn die Korrelationszeit in der Größenordnung der reziproken Spektrenbreite ist $\left(\tau \approx \frac{2}{3\,\mathrm{QCC}}\right)$.

Für den Fall der schnellen Bewegung ändert sich die Spektrenform nicht. Es kommt lediglich infolge einer räumlichen Änderung einer als Sekundärprozeß bezeichneten Bewegung zu einer Verschmälerung der Spektren. Mit Sekundärprozessen sind schnelle Bewegungen kleiner Amplitude wie Librationen gemeint. Durch Einfügen sogenannter effektiver Kopplungsparameter ($\mathrm{QCC}_{eff}, \eta_{eff}$) wird der infolge des Sekundärprozesses gemittelte Wechselwirkungstensor charakterisiert. Diese Größen lassen sich für ein gegebenes Bewegungsmodell durch räumliche Mittlung über die Positionen ableiten [126].

Im Sinne der NMR langsame Bewegungsprozesse gehen für die quadrupolare Wechselwirkung mit sehr deutlichen Änderungen der Spektrenformen einher. Somit ist die Spektrenform ein sehr charakteristisches Maß für den räumlichen und zeitlichen Anteil eines Bewegungsprozesses. Zur quantitativen Erfassung des Einflusses der Bewegung auf das Spektrum ist die Lösung der Master-Gleichung für Markow-Prozesse notwendig. Diese wird zur Beschreibung stochastischer Prozesse verwendet. Erläuterungen hierzu sowie zu Markow-Prozessen sind bei Senker [126] und deutlich ausführlicher bei Oppenheim et al. [90] nachzulesen.

Das Programm MXQET [34] erlaubt die Betrachtung beider Bewegungstypen für Molekülreorientierungen um bis zu vier Drehachsen. Eingabeparameter sind die Orientierungen der Hauptachsen des Bewegungsmodells, welche durch die Eulerwinkel gegeben sind, die statische Quadrupolkopplungskonstante und der statische Asymmetrieparameter.

Für den einfachen Fall, daß nur eine Drehachse berücksichtigt werden muß, entsprechen die Eulerwinkel den Polarwinkeln des Hauptachsensystems in einem molekülfesten an die Bewegung desselben adaptierten Koordinatensystem, dem Kristallachsensystem (CAS).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm MXQET zur Spektrensimulation von Austauschspektren sowie von durch schnelle Bewegung beeinflußten Spektren verwendet.

3.3.6 Chemische Verschiebung

Die Bewegung der Elektronen im Einfluß eines äußeren Magnetfeldes ($\mathbf{B}_0$) führt zur Induktion eines weiteren, dem äußeren Feld proportionalen, aber entgegengerichteten Magnetfeldes ($\mathbf{B}_{ind}$).

$$\boldsymbol{B}_{ind} = -\underline{\underline{\sigma}}\boldsymbol{B}_0 \tag{3.67}$$

Der Hamiltonoperator der chemischen Verschiebung ist gegeben durch:

$$\hat{H}_{\mathrm{CS}} = \sum_j \gamma_j \, \hat{\mathbf{I}}_j \underline{\underline{\sigma}} \mathbf{B}_0 \ , \tag{3.68}$$

$$\text{Säkularanteil:} \quad \hat{H}_{\mathrm{CS}} = \sum_j \gamma_j \, \underline{\underline{\sigma}}_z \hat{I}_{z\,j} \ . \tag{3.69}$$

Konventionsgemäß sind die Anisotropie und die Asymmetrie definiert als:

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} Tr\left\{\underline{\underline{\sigma}}\right\} \tag{3.70}$$

$$\delta_{\mathrm{CS}} = -\omega_0 \left(\sigma_{Z(PAS)} - \sigma_{iso}\right) , \tag{3.71}$$

$$\eta_{\mathrm{CS}} = \frac{\sigma_{Y(PAS)} - \sigma_{X(PAS)}}{\sigma_{Z(PAS)} - \sigma_{iso}} \ . \tag{3.72}$$

Die chemische Verschiebung ist sehr sensitiv auf Beeinflussungen der Elektronendichte infolge chemischer Bindungen. Der isotrope Anteil dieser als Abschirmung bezeichneten Wechselwirkung führt zur Verschiebung der Resonanzfrequenz. Dieses wird zur Charakterisierung chemisch inäquivalenter Teilchen genutzt.

Der spurlos symmetrische Anteil des Wechselwirkungstensors führt zu einer Orientierungsabhängigkeit (Kap. 3.3.3), welche in Festkörpern zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse genutzt wird. $\sigma_{Z(PAS)}$ ist die Tensorkomponente mit der stärksten Abschirmung. Die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Orientierung für diesen Fall wurde bereits mit Gleichung 3.56 auf Seite 41 angegeben. Für einkristalline Proben kann somit eindeutig die Orientierung des Wechselwirkungstensors ermittelt werden. Für pulverförmige Proben ist die Orientierung des *PAS* im *CAS* nicht eindeutig zu ermitteln [32].

Die Gegenwart homo- oder heteronuklearer dipolarer Kopplung (Kap. 3.3.7) bewirkt eine Verschmierung der Spektrenform, was in Abbildung 3.5 gezeigt ist. Ist die chemische Verschiebung die dominante Wechselwirkung, so kann die Spektrenform durch Faltung des Signals der chemischen Verschiebung mit einer Gauß-Kurve, die den Anteil der dipolaren Kopplung darstellt, angenähert werden. Dieses gilt jedoch nicht, wenn beide Wechselwirkungen die gleiche Größenordnung besitzen [140] bzw. wenn das durch dipolare Kopplung erzeugte Signal in seiner Form von einer Gauß-Kurve abweicht.

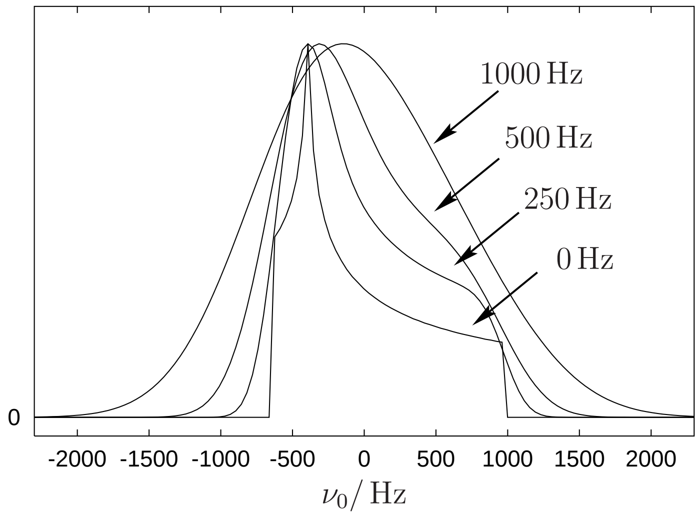


Abbildung 3.5: Pulverspektrum eines nicht axialsymmetrischen Wechselwirkungstensors ($\eta = 0,25$ und $\delta = 1000\,\mathrm{Hz}$) im Einfluß unterschiedlich starker dipolarer Kopplung. Die dipolare Kopplung wird durch Faltung des Signal mit Gauß-Funktionen, deren Halbwertsbreite angegeben ist, angenähert.

3.3.7 Dipolare Wechselwirkung

Die Kopplung zweier magnetischer Momente durch den Raum wird als Dipol-Dipol Kopplung bezeichnet. Der Hamiltonoperator der Wechselwirkung lautet:

$$\hat{H}_{\mathrm{D}} = \sum_j \sum_k \hat{\mathbf{I}}_j \underline{\underline{D}} \hat{\mathbf{I}}_k \quad . \tag{3.73}$$

Die Wechselwirkung ist vom Polarwinkel (θ_{jk}) des Kernverbindungsvektors der Spins mit dem *LAS* sowie vom Abstand ($\mathbf{r}_{jk}$) der Spins ($j,\ k$) abhängig. In Störungsrechnung 1. Ordnung ergeben sich die Hamiltonoperatoren der homo- und heteronuklearen Wechselwirkung zu:

$$\hat{H}_{\mathrm{D}}^{II} = \frac{1}{2}\frac{\mu_0}{4\pi}\sum_j\sum_{j<k}(\gamma^I)^2\,\frac{3\cos^2\theta_{jk}-1}{\mathbf{r}_{jk}^3}\left(3\hat{I}_{z\,j}\hat{I}_{z\,k}-\hat{\mathbf{I}}_j\hat{\mathbf{I}}_k\right) \quad , \tag{3.74}$$

$$\hat{H}_{\mathrm{D}}^{IS} = \frac{1}{2}\frac{\mu_0}{4\pi}\sum_j\sum_k\gamma^I\gamma^S\,\frac{3\cos^2\theta_{jk}-1}{\mathbf{r}_{jk}^3}\,2\,\hat{I}_{z\,j}\hat{I}_{z\,k} \quad . \tag{3.75}$$

Wie zu erkennen, ist zwischen homo- und heteronuklearer Kopplung zu unterscheiden. I steht für den beobachteten Spin und S für den heteronuklearen Kopplungspartner. μ_0 ist die Permeabilität im Vakuum.

Durch die Abhängigkeit zur dritten Potenz des Abstands der wechselwirkenden Spins ist es möglich, daß benachbarte Spins mit geringem interatomarem Abstand die dipolare Kopplung dominieren. So zeigt das Pulverspektrum von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ die Form eines Pake-Doublets [91] (Abb. 3.4 S. 43). Wird die Linienform eines Spektrums durch die Orientierung der Kristallite gegenüber dem Magnetfeld bestimmt, so wird die Linienform als inhomogen bezeichnet. In diesem Fall kann der Abstand der wechselwirkenden Spins aus der Anisotropie des Wechselwirkungstensors und damit aus den Spektren bestimmt werden.

$$\delta_{II} = \frac{3}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \frac{(\gamma^I)^2}{r_{II}^3} \tag{3.76}$$

$$\delta_{II} = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \frac{\gamma^I \gamma^S}{r_{IS}^3} \tag{3.77}$$

Eine homogene, unstrukturierte Linienform zeigen Spektren von Verbindungen, bei denen eine Vielzahl von Spins, ohne die Dominanz einzelner Spinpaare, wechselwirken und somit eine entsprechende Anzahl unterschiedlicher Resonanzfrequenzen beobachtet werden. Eine quantitative Analyse solcher Spektren kann mit der Methode der Momente erfolgen.

3.3.8 Methode der Momente

Die Methode der Momente stellt eine Reihenentwicklung der Linienform der Absorptionskurve $(\chi^{''}(\omega))$ dar.

$$\chi^{''}(\omega) = \frac{\pi\hbar\omega}{kTZ} \sum_{a,b} \exp\left\{-\frac{E_a}{kT}\right\} |(a|\mu_x|b)|^2 \, \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \tag{3.78}$$

Hierbei sind E_a die Energie des Gesamtsystems aller Spins und Z die Zustandssumme des Systems. Es kann gezeigt werden, daß die Hochtemperaturnäherung für $\gamma\hbar B_0 I \ll kT$ erfüllt ist. Damit ergibt sich das Spektrums $f(\omega)$ in Abhängigkeit der energetischen Zustände des Systems zu:

$$f(\omega) = \sum_{a,b} |(a|\mu_x|b)|^2 \, \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad . \tag{3.79}$$

Für zu ω_0 symmetrische Signale ist das n-te Moment des Absorptionssignals definiert als:

$$M_n = \frac{\int_0^\infty (\omega - \omega_0)^n f(\omega) \, d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) \, d\omega} \quad . \tag{3.80}$$

Durch die vorausgesetzte Symmetrie des Signals sind die Momente M_n für ungerade n Null. Es ist ferner ersichtlich, daß das zweite Moment durch die Signalbreite gegeben ist $M_2 \approx (\gamma B_{loc})^2$. Höhere Momente gewichten die Randbereiche des Spektrums stärker.

In Abhängigkeit vom Säkularanteil der lokalen Wechselwirkung $\left(\hat{H}_1'\right)$ ist das M_2 gegeben als [1]:

$$M_2 = -\frac{Tr\left\{\left[\hat{H}_1', \hat{I}_x\right]^2\right\}}{Tr\left\{\hat{I}_x^2\right\}} \quad . \tag{3.81}$$

Das M_2 für die dipolare Kopplung ist die Summe der Einzelbeiträge von homonuklearer $\left(M_2^{II}\right)$ und heteronuklearer $\left(M_2^{IS}\right)$ der Spins I und I bzw. I und S [33].

$$M_2 = M_2^{II} + M_2^{IS} \tag{3.82}$$

Die Wechselwirkung wird durch zwei Anteile definiert, einen spinabhängigen $\left(C^{II}\text{ bzw. }C^{IS}\right)$ und einen orientierungsabhängigen Anteil (B_{ij} bzw. B_{ik}). Für N^I magnetisch äquivalente Spins eines Moleküls ergibt sich der Beitrag der Wechselwirkungen zu N^{UI} bzw. N^{US} Spins der Umgebung zu:

$$M_2^{II} = \frac{1}{N^I}\underbrace{\frac{3}{4}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2(\gamma^I)^4\hbar^2 I(I+1)}_{C_{II}}\sum_i^{N^I}\sum_j^{N^{UI}}\underbrace{\left(\frac{3\cos^2\theta_{ij}-1}{\mathbf{r_{ij}^3}}\right)^2}_{(B_{ij})^2} , \tag{3.83}$$

$$M_2^{IS} = \frac{1}{N^I}\underbrace{\frac{1}{3}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2(\gamma^I)^2(\gamma^S)^2\hbar^2 S(S+1)}_{C_{IS}}\sum_i^{N^I}\sum_k^{N^{US}}\underbrace{\left(\frac{3\cos^2\theta_{ik}-1}{\mathbf{r_{ik}^3}}\right)^2}_{(B_{ik})^2} . \tag{3.84}$$

I und S sind die Drehimpulsquantenzahlen der Spins, $\mathbf{r}$ ist der internukleare Abstand und θ der Polarwinkel des Kernverbindungsvektors mit dem *LAS*.

Zur Betrachtung von Bewegungsprozessen ist das arithmetische Mittel der Vektoren für den orientierungsabhängigen Anteil einzubeziehen.

$$\langle B_{ij}\rangle_n = \frac{1}{n}\sum_{l=1}^{n}\frac{3\cos^2\theta_l-1}{\mathbf{r_l^3}} \quad \langle B_{ik}\rangle_N = \frac{1}{N}\sum_{l=1}^{N}\frac{3\cos^2\theta_l-1}{\mathbf{r_l^3}} \tag{3.85}$$

Es ist zu unterscheiden, ob sich beide koppelnden Teilchen oder nur eines bewegen. Im Falle der Alkalimetallhydrogensulfide wurden die Kationen als unbewegt betrachtet, wohingegen die Bewegungen der Anionen wegen deren kristallographischer Äquivalenz gleich sind. Für N Positionen der Protonen eines Anions entspricht die Anzahl möglicher Kernverbindungsvektoren zu einem anderen Proton: $n = N^2$ und zu einem Kation: N.

Für pulverförmige Proben ist eine Pulvermittlung des M_2 durchzuführen:

$$M_{2\,P} = \frac{1}{4\pi}\int^{2\pi}\int_0^{\pi} M_{2\,M}\sin\theta\, d\theta d\phi \ . \tag{3.86}$$

Hierzu hat Goc [28] auf analytischem Weg einen Ausdruck abgeleitet, für den nur drei Kristallitorientierungen berücksichtigt werden müssen. Dieses macht Computersimulationen der M_2 sehr schnell, da die Pulvermittlung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Eine ausreichende Konvergenz des Ergebnisses ist für die Berücksichtigung aller Teilchen in einem Abstand $d \leq 25$ Å gewährleistet.

3.3.9 Spin-Gitter Relaxation

3.3.9.1 Klassische Betrachtungsweise

Befindet sich eine Probe in einem statischen Magnetfeld, so präzidieren die Spins um eine Achse parallel zum Magnetfeld. Die Achse entspricht der z-Achse des *LAS*. Es besteht eine makroskopische Magnetisierung ($\mathbf{M}$) der Probe, bei der das magnetische Moment μ parallel zum Magnetfeld liegt. Es besteht keine Phasenbeziehung unter den Spins. Nach einem $\pi/2_x$-Puls existiert eine Phasenkohärenz der Spins sowie eine definierte Magnetisierung. Diese geht mit einer Ausrichtung des magnetischen Moments entlang der y-Achse des mit ω_0 rotierenden Koordinatensystems einher. Aufgrund von Relaxationsprozessen kommt es zu einer Wiederherstellung des Ausgangszustandes. Die Prozesse werden durch die Bloch'schen Gleichungen beschrieben. Die charakteristische Zeitkonstante zur Wiederherstellung der longitudinalen Magnetisierung ist T_1. Der Verlust der Phasenkohärenz ist durch die transversale Relaxationszeit T_2 gegeben.

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \tag{3.87}$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x + \frac{M_x}{T_2} \tag{3.88}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y + \frac{M_y}{T_2} \tag{3.89}$$

M_0 ist die Gleichgewichtsmagnetisierung, M_r mit $r = x$, y, z sind die Magnetisierungskomponenten entlang der Achsen des rotierenden Koordinatensystems.

Die Änderung der Magnetisierung ist mit einer Änderung der Energieniveaus des Spins verbunden, welche unter Erhaltung der Energie des Systems erfolgt. Die Energie wird entweder an einen anderen Spin übertragen, so daß keine Änderung der Gesamtmagnetisierung erfolgt, oder an das Gitter. Als Gitter wird dabei die Umgebung der Spins bezeichnet.

3.3.9.2 Quantenmechanische Betrachtungsweise

Es existieren zwei Konzepte zur Beschreibung von Relaxationsprozessen in der NMR-Spektroskopie. Das eine setzt eine gemeinsame Spintemperatur des Systems voraus. Es ist gültig, wenn die Kernspins des Systems stark miteinander, jedoch kaum mit dem Gitter wechselwirken. Das Konzept ist nur geeignet, die longitudinale Relaxation zu beschreiben. Die andere Vorgehensweise betrachtet die zeitabhängige Entwicklung der Dichtematrix und wird durch die Theorie von Redfield [103] beschrieben. Damit steht ein Weg zur Verfügung, der eine Verknüpfung der T_1- und T_2-Zeiten mit einem atomaren Modell, welches die zur Relaxation des Systems notwendigen elektromagnetischen Fluktuationen beschreibt, erlaubt.

Als Pionierarbeit auf diesem Gebiet sei auf die Arbeit von Blombergen et al. [19] hingewiesen. Diese beinhaltet bereits die physikalischen Grundlagen der späteren Redfield Theorie.

Ausgehend von der Liouville-von Neumann Gleichung im rotierenden Koordinatensystem

$$\frac{d\rho^*(t)}{dt} = -i[\hat{H}_1^*(t), \rho^*(t)] \quad , \tag{3.90}$$

welche die zeitliche Änderung der Dichtematrix ($\rho(t)$) eines Systems beschreibt, kann gezeigt werden, daß eine Lösung für das System immer gegeben ist durch:

$$\frac{d}{dt}\rho^*_{\alpha\alpha'}(t) = \sum_{\beta,\beta'} e^{i(\alpha-\alpha'-\beta+\beta')t} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}\rho^*_{\beta\beta'}(t) \quad . \tag{3.91}$$

Dieser Ausdruck wird dadurch vereinfacht, daß lediglich Energieänderungen betrachtet werden müssen, für die $\beta-\beta' = \alpha-\alpha'$ gilt. Ferner werden nur kleine Änderungen der Dichtematrix betrachtet, so daß deren Änderung in einer der Störungsrechnung 2. Ordnung ähnlichen Form betrachtet werden kann.

$$\frac{d\rho^*(t)}{dt} = -i[\hat{H}_1^*(t), \rho^*(0)] + i^2 \int_0^t \left[[\hat{H}_1^*(t'), \rho^*(0)], \hat{H}_1^*(t)\right] \, dt' \tag{3.92}$$

Um eine quasi zufällige Fluktuation eines auf das betrachtete System wirkenden Feldes zu erzielen, führt man viele Ensembles von Störfeldern ($\hat{H}_1(t)$) ein. Jedes dieser Ensembles wirkt auf ein Spinsystem ein, wobei der Ausgangszustand ($\rho^*(0)$) des Systems für jedes Ensemble gleich ist. Die Störfelder können in ihre Komponenten, einen spinabhängigen Anteil $A^q(t)$ und einen spinunabhängigen Anteil $F^q(t)$ zerlegt werden.

$$\hat{H}_1^*(t) = \sum_q F^q(t) A^q = \sum_{q,p} F^q(t) A_p^q(t) e^{i\omega_p^{(q)} t} \tag{3.93}$$

Die Korrelationsfunktion $G_{qq'}$ beinhaltet die Mittlung über die verschiedenen Ensembles. Dabei wirkt sich die Mittlung nur auf den spinunabhängigen Anteil des Störfeldes aus. Die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion ist die spektrale Dichte $J_q(\omega)$.

$$G_q(\tau) \;=\; \overline{F^{(q)}(t)F^{(q)*}(t+\tau)} \quad \text{mit } \mathrm{F}^{(-q)} = \mathrm{F}^{(q)*} \tag{3.94}$$

$$J_q(\omega) \;=\; \int_{-\infty}^{\infty} G_q(\tau) e^{i\omega\tau} \, d\tau \tag{3.95}$$

Der Zerfall der Korrelation wird durch eine für die Fluktuation des Feldes charakteristische Zeitkonstante, der Korrelationszeit τ_c, beschrieben. Diese entspricht der Zeit zwischen zwei Fluktuationszuständen. Die Zeitabhängigkeit der Dichtematrix ergibt sich in einer kompakten Schreibweise zu:

$$\frac{d\rho^*(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{q,p} J_q(\omega_p^{(q)}) [A_p^{(-q)}, [A_p^{(q)}, \rho^*(t)]] \quad . \tag{3.96}$$

Die erfolgte Trennung des spinabhängigen und des spinunabhängigen Teils ermöglicht somit die separate Berechnung eines Bewegungsmodells, welches spinunabhängig ist, für eine gegebene spinabhängige Wechselwirkung. Eine Beschreibung der Berechnung des spinabhängigen Anteils sowie die hierzu notwendigen irreduziblen Tensoroperatoren sind bei Spiess [133] zu finden.

Strenggenommen wurde in der hier skizzierten Ableitung der Redfield Theorie keine Kopplung an das Gitter berücksichtigt. Es kann jedoch gezeigt werden, daß die Berücksichtigung des Gitters zu einem Korrekturterm von $\rho^*(t)$ führt [1].

$$\rho^*(t) \rightarrow \rho^*(t) - \rho_0^* \tag{3.97}$$

$$\rho_0^* = \frac{\exp\left\{-\frac{\hbar \hat{H}_0}{kT}\right\}}{Tr\left[\exp\left\{-\frac{\hbar \hat{H}_0}{kT}\right\}\right]} \tag{3.98}$$

Vor einer Anwendung der im Rahmen der Redfield Theorie aufgestellten Relaxationsausdrücke sollte jedoch überprüft werden, ob die im folgenden genannten und zur Ableitung der Theorie notwendigen Näherungen für das betrachtete System erfüllt sind.

1. Die Betrachtung der Problemstellung in einer Störungsrechung 2. Ordnung ist ausreichend (Gl. 3.92).

2. Es gilt: $\tau \gg \tau_c$. Dieses entspricht der Aussage, daß die Änderung der Dichtematrix nur für Zeiträume τ betrachtet werden darf, die deutlich größer als die Korrelationszeit τ_c sind.

3. Die Zeitkonstanten T_1 und T_2 müssen groß im Vergleich zur betrachteten Korrelationszeit sein.

3.3.9.3 Korrelationsfunktionen

Zeit- bzw. Autokorrelationsfunktionen bieten einen Zugang, Relaxationsprozesse auf atomarer Ebene zu beschreiben. Im folgenden soll der Weg zur Berechnung von Korrelationsfunktionen für diskrete Sprungmodelle skizziert werden. Dieser ist gültig für die dipolare (D) und die quadrupolare (Q) Kopplung. Die Korrelationszeit τ_i entspricht der Zeit zwischen den infinitesimal kurzen Platzwechseln. Eine ausführlichere Beschreibung der Vorgehensweise sowie Korrelationsfunktionen einiger konkreter Modelle sind bei Torchia und Szabo [139] nachzulesen.

Die normierte Zeitkorrelationsfunktion ($G_q(\tau)$) als Fouriertransformierte der Spektralen Dichte ($J_q(\omega)$, Gl. 3.95) ist gegeben durch:

$$G_q^\lambda(\tau) = \overline{R_{2q}^{\lambda\,*}(0)\ R_{2q}^\lambda(\tau)}\ . \tag{3.99}$$

R_{2q}^λ sind die irreduziblen Tensoroperatoren im LAS zur Wechselwirkung $\lambda = \mathrm{D}$ bzw. Q. Der Stern $^{(*)}$ steht für den konjugiert komplexen Ausdruck.

Die Bewegung ist im *PAS* der jeweiligen Wechselwirkung zu beschreiben.

$$G_q^\lambda(\tau) = \sum_{(n,n',a,a')=-2}^{2} \rho_{2n}^\lambda \rho_{2n'}^\lambda \, \mathcal{D}_{aq}^{(2)*}(\Omega_{CL}) \, \mathcal{D}_{a'q}^{(2)}(\Omega_{CL}) \times \underbrace{\left\langle \mathcal{D}_{na}^{(2)*}(\Omega_{PC}(0)) \, \mathcal{D}_{n'a'}^{(2)}(\Omega_{PC}(\tau)) \right\rangle}_{C_{aa'}(\tau)} \tag{3.100}$$

Die Umwandlung vom *PAS* in das *CAS* beinhaltet den zeitabhängigen Anteil ($C_{aa'}(\tau)$). Dieser enthält die Bewegungsmittlung. Sie erfolgt durch die Wigner Rotationsmatrizen $\mathcal{D}(\Omega_{PC})$ mit den Eulerwinkeln $\Omega = \alpha, \beta, \gamma$ [133]. Eine weitere Transformation vom *CAS* in das *LAS* wird ebenfalls mit Hilfe der Wigner Rotationsmatrizen $\mathcal{D}(\Omega_{CL})$ ausgeführt.

Im Falle einer axialsymmetrischen Wechselwirkung vereinfacht sich die Summation, da sie nur für $n = n' = 0$ durchgeführt werden muß, ferner gilt $\gamma = 0$. Für ein Sprungmodell ist die Bewegungsmittlung gegeben durch:

$$C_{aa'}(\tau) = \sum_{k,l}^{N} \rho_{20}^\lambda(k)\rho_{20}^\lambda(l) \, \mathcal{D}_{0a}^{(2)*}(\Omega_{PC}(l)) \, \mathcal{D}_{0a'}^{(2)}(\Omega_{PC}(k)) \; P(k,\tau|l,0) \, p_{eq}(l) \quad . \tag{3.101}$$

$P(k,\tau|l,0)$ ist die bedingte Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zum Zeitpunkt τ an einer Position k anzutreffen, wenn es zu einem Zeitpunkt $\tau = 0$ die Position l okkupiert hat. Für eine genauere Erläuterung bezüglich der bedingten Wahrscheinlichkeiten und der zugrundeliegenden stationären Markow Prozesse siehe Senker [126] sowie Oppenheim et al. [90]. Ihre Berechnung ausgehend von der Dynamischen Matrix der Master-Gleichung wird im folgenden Abschnitt gezeigt. $p_{eq}(l)$ ist die Gleichgewichtswahrscheinlichkeit für eine Besetzung der Position l. Die Hauptachsenwerte der Kopplungstensoren $\left(\rho_{20}^\lambda\right)$ sind für die quadrupolare Wechselwirkung $\left(\rho_{20}^{\mathrm{Q}} = \sqrt{\frac{3}{2}}\, eq\right)$. Für die Dipol-Dipol Wechselwirkung beinhalten sie den Betrag der internuklearen Vektoren für den Zeitpunkt τ ($|\mathbf{r}_k|$) und $t = 0$ ($|\mathbf{r}_l|$) $\left(\rho_{20}^{\mathrm{D}}(k) = \sqrt{\frac{3}{2}}\, |\mathbf{r}_k^{-3}| \text{ bzw. } \rho_{20}^{\mathrm{D}}(l) = \sqrt{\frac{3}{2}}\, |\mathbf{r}_l^{-3}|\right)$.

Unter der Vorgabe eines exponentiellen Zerfalls der Korrelation eines Bewegungsprozesses besitzt die berechnete Korrelationsfunktion die Form:

$$f(\tau) = c_0 + c_1 e^{-a|\tau_1|} + \ldots \text{ eventuelle weitere Terme} \quad . \tag{3.102}$$

τ_i sind die Korrelationszeiten eines Bewegungstyps. Die Fouriertransformierte, die Spektrale Dichte, ist somit eine Summe einer Lorentz-Funktion bzw. mehrerer Lorentz-Funktionen und einer Delta-Dirac Funktion. Letztere geht in die Normierung der Spektralen Dichte ein.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) e^{i\omega\tau} \, d\tau = 2\delta(\omega)\pi c_0 + \frac{2ac_1}{a^2 + \omega^2} + \text{weitere Lorentz-Funktionen} \tag{3.103}$$

Gleichung 3.101 gilt für die Bewegung eines Teilchens bzw. Spins. Soll die Wechselwirkung zweier sich voneinander unabhängig bewegender Spins betrachtet werden, so ist das Produkt der bedingten Wahrscheinlichkeiten und Gleichgewichtswahrscheinlichkeiten beider Spins zu bilden (Kap. 3.3.9.7). Soll hingegen die korrelierte Bewegung zweier Spins betrachtet werden, so ist als Variable der bedingten Wahrscheinlichkeiten (k bzw. l) nicht die Position eines Teilchens sondern der Kernverbindungsvektor einer Realisierungsmöglichkeit des Modells zu wählen.

3.3.9.4 Spinabhängiger Anteil

Für die quadrupolare Wechselwirkung ergibt sich der spinabhängige Anteil der T_1-Zeiten zu [133]:

$$\frac{1}{T_1^{\mathrm{Q}}} = \frac{\omega_{\mathrm{Q}}^2}{3}\left[J_1^{\mathrm{Q}}(\omega_I) + 4J_2^{\mathrm{Q}}(2\omega_I)\right] \quad \text{mit:} \quad \omega_{\mathrm{Q}} = \frac{3eQeq}{4\hbar} \quad . \tag{3.104}$$

Demgegenüber ist für die dipolare Kopplung eine Berücksichtigung von homo- und heteronuklearem Anteil der Wechselwirkung notwendig. Entsprechend der langreichweitigen Natur der Wechselwirkung ist eine Summation über viele Spinpaare notwendig. Eine ausreichende Konvergenz des Ergebnisses ist für die Einbeziehung der Teilchen innerhalb eines Abstandes $d \leq 25\,\text{Å}$ gewährleistet.

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T_1^{\mathrm{D}}} &= \frac{1}{T_1^{II}} + \frac{1}{T_1^{IS}} \qquad (3.105)\\
\frac{1}{T_1^{II}} &= \underbrace{\frac{2}{3}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 (\gamma^I)^4\hbar^2 I(I+1)}_{C^{II}} \sum_j^{N^{UI}} \left[J_{1\,j}^{\mathrm{D}}(\omega_I) + 4J_{2\,j}^{\mathrm{D}}(2\omega_I)\right]\\
\frac{1}{T_1^{IS}} &= \underbrace{\frac{2}{9}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 (\gamma^I)^2(\gamma^S)^2\hbar^2 S(S+1)}_{C^{IS}}\\
&\quad \times \sum_k^{N^{US}} \left[J_{0\,k}^{\mathrm{D}}(\omega_I - \omega_S) + 3J_{1\,k}^{\mathrm{D}}(\omega_I) + 6J_{2\,k}^{\mathrm{D}}(\omega_I + \omega_S)\right]
\end{aligned}$$

Die spinabhängigen Anteile der T_1-Ausdrücke unterscheiden sich für verschiedene Berechnungsweisen der Spektralen Dichten, die, wie in Kapitel 3.3.9.3 gezeigt, auf Basis der irreduziblen Tensoroperatoren oder auf Basis von Sphärisch Harmonischen Funktionen [1] berechnet werden können.

Für Systeme mit effektiver Spindiffusion, wie Substanzen mit hoher Protonendichte, zeigen die Spektralen Dichten $J_q(\omega)$ keine Abhängigkeit von q. Dieses gilt auch für die Anfangssteigungen der integralen Magnetisierung eines durch quadrupolare Kopplung dominierten Systems [18] (Kap. 4.8.4). Jeffrey [57] hatte in einer früheren Publikation zum Relaxationsverhalten von NaHS für die Spektralen Dichten ein Verhältnis $J_0/J_1/J_2 = 6/1/4$ angenommen. Dieses wird für eine isotrope Reorientierung der Moleküle in Flüssigkeiten beobachtet [1].

3.3.9.5 Dynamische Matrix

Die Dynamische Matrix der Master-Gleichung beinhaltet alle notwendigen Informationen zur Berechnung der bedingten Wahrscheinlichkeiten diskreter Sprungmodelle und damit zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit eines Systems. Es handelt sich um eine $N \times N$-Matrix mit N als Anzahl der Sprungpositionen (Gl. 3.106). Wittebort und Szabo [148] geben eine Berechnungsvorschrift für die bedingten Wahrscheinlichkeiten. Hierzu werden die Eigenwerte und die orthonormierten Eigenvektoren einer symmetriesierten Dynamischen Matrix, welche mit denen der Dynamischen Matrix übereinstimmen, berechnet.

Die Elemente der Dynamischen Matrix r_{kl} sind die Austauschraten für einen Platzwechsel von Position l zur Position k.

$$\underline{\underline{R}} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1N} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{N1} & r_{N2} & \cdots & r_{NN} \end{pmatrix} \tag{3.106}$$

Für eine Spalte l der Matrix ist die Summe aller Matrixelemente Null. Dieses wird durch:

$$r_{kk} = -\sum_{k}^{N} r_{kl} \qquad \text{mit } k \neq l \tag{3.107}$$

gewährleistet. Es sei darauf hingewiesen, daß einige Autoren die Dynamische Matrix in anderer Form definieren. Diese entspricht der transponierten der hier verwendeten Schreibweise. Es besteht Mikroreversibilität für die Platzwechselvorgänge, welche gegeben ist durch:

$$r_{21}\, p_{eq}(1) = r_{12}\, p_{eq}(2) \quad . \tag{3.108}$$

Ferner gilt:

$$\sum_{k}^{N} p_{eq}(k) = 1 \quad . \tag{3.109}$$

Die Symmetriesierung der Dynamischen Matrix erfolgt durch eine unitäre Transformation nach:

$$\widetilde{r}_{kl} = p_{eq}(k)^{-1/2}\, r_{kl}\, p_{eq}(l)^{1/2} \quad , \tag{3.110}$$

$$\widetilde{\underline{\underline{R}}} = \begin{pmatrix} -\sqrt{r_{11}^2} & \sqrt{r_{12} \cdot r_{21}} & \cdots & \sqrt{r_{1N} \cdot r_{N1}} \\ \sqrt{r_{12} \cdot r_{21}} & -\sqrt{r_{22}^2} & \cdots & \sqrt{r_{2N} \cdot r_{N2}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sqrt{r_{1N} \cdot r_{N1}} & \sqrt{r_{2N} \cdot r_{N2}} & \cdots & -\sqrt{r_{NN}^2} \end{pmatrix} \quad . \tag{3.111}$$

Die Eigenwerte (λ_k) und die orthonormalen Eigenvektoren $\widetilde{X}_k = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ der symmetriesierten Dynamischen Matrix können dann zur Berechnung der bedingten Wahrscheinlichkeiten verwendet werden.

$$P(k, \tau | l, 0) = p_{eq}(k)^{\frac{1}{2}} \cdot p_{eq}(l)^{-\frac{1}{2}} \cdot \sum_{m=1}^{N} \widetilde{X}_{km} \cdot e^{\lambda_m \cdot \tau} \cdot \widetilde{X}_{lm}^{-1} \tag{3.112}$$

Es kann gezeigt werden, daß ein Eigenwert, wahlweise λ_1, Null ist.

3.3.9.6 Bewegungsmodelle

Die untersuchten Alkalimetallhydrogensulfide MHS mit M = Na, K, Rb und Cs können als vorwiegend ionogen aufgebaute Verbindungen mit einem landungsasymmetrischen Anion (HS^-) betrachtet werden. Wegen der Stärke des Umgebungspotentials sollte die Bewegung der Anionen durch deren Koordination bestimmt werden. Diese ist für CsHS ein Kubus und für die übrigen MHS mit M = Na, K, Rb ein Oktaeder. In der MTM, für die eine Berechnung der T_1-Zeiten durchgeführt wurde, sind die Polyeder elongiert bzw. gestaucht.

Ein Oktaeder besitzt acht gleichwertige Flächen, so daß für eine Ausrichtung der Bindungsachse des Anions in Richtung der Flächen acht energetisch entartete Positionen resultieren. Infolge einer Stauchung werden diese energetisch inäquivalent und es resultieren zwei und sechs energetisch gleichwertige Positionen.

Drei Fälle bezüglich der Auswirkung dieser Deformation auf die Bewegung der Anionen sind denkbar.

(a) Die energetische Aufspaltung ist so gering, daß die Reorientierungsdynamik der Anionen nicht erkennbar beeinflußt wird.

(b) Die energetische Inäquivalenz führt zu hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Teilchen für einen Teil der Positionen, während die anderen Positionen weniger besetzt sind.

(c) Eine starke Separation der Energien führt zu nur einem Satz von Positionen mit ausgeprägten Potentialminima, so daß die übrigen Positionen nicht besetzt werden.

Für Fall (a) kann ein acht Positionen Sprungmodell mit einer Korrelationszeit und gleichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten angenommen werden. (b) sollte zu ungleichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Positionen führen und (c) kann zu einer Vielzahl von Bewegungsmodellen führen. Ist das Umgebungspotential sehr stark, so führt dieses zu einem Sprungmodell mit zwei bzw. sechs Positionen gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Ist das Umgebungspotential vergleichsweise schwach, so kann die Wahrscheinlichkeitsdichte stark verschmiert sein, so daß verschiedene Modelle auf Basis der Symmetrie des Umgebungspotentials denkbar sind. Dieses sollte in erster Näherung Dreiecksgestalt besitzen, so daß ein sechs Positionen Modell die Eckpunkte der Bewegung des Wasserstoffs erfaßt (Abb. 3.6(a)). Ist die Bewegung zwischen diesen Positionen schnell im Vergleich zu einer Bewegung zwischen den Dreiecksflächen, so könnte die schnelle Bewegung als eine Libration des Anions im Umgebungspotential betrachtet werden. Der Winkel θ_0 entspricht dem Auslenkunswinkel der Kernverbindungsachse bezogen auf die Gleichgewichtspositionen. Die Korrelationszeit dieser Bewegung wird im folgenden mit τ_f bezeichnet, während die der langsamen Bewegung mit τ_c bezeichnet wird.

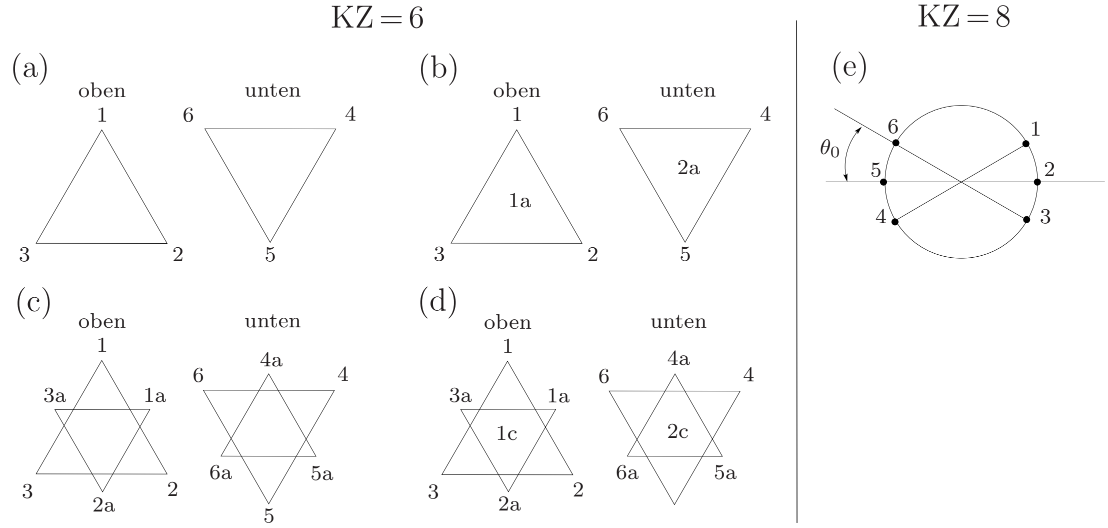


Abbildung 3.6: Verteilungen von Wasserstoffpositionen zur Beschreibung der Reorientierungsdynamik der Anionen in MHS mit M = Na, K, Rb und Cs. (a)-(d) gegenüberliegende Flächen eines Oktaeders (a): Sechssprung-, (b): Achtsprung-, (c): 12-Sprung- (d): 14-Sprung- (e): Sechssprung-Reorientierung auf einem Kreisbogen (für KZ = 8).

Ein Modell mit acht Positionen (Abb. 3.6(b)) beschreibt eine Verteilung der Positionen auf den Dreiecksflächen, so daß die schnelle Bewegung den Charakter einer Libration verliert und eher als Kleinwinkelbewegung zu betrachten ist.

Eine Abschwächung der Dreiecksgestalt des Potentials kann durch Einfügen weiterer Positionen auf den Spitzen eines um 60° zum ersten Dreieck verdrehten Dreiecks erfolgen (Abb. 3.6(c), (d)). Das Einfügen der Positionen 1c und 2c (Abb. 3.6(d)) soll wie auch für das Sechs- und Achtsprung-Modell den Charakter einer Libration abschwächen.

Die Modelle gehen von einem potentiellen Platzwechsel eines Teilchens zu allen übrigen Positionen aus. Zudem wurde für das Sechs- und das Achtsprung-Modell der Einfluß einer weniger wahrscheinlichen 180°-Reorientierung des Moleküls untersucht. Hierzu wurden die Austauschraten für diesen Platzwechsel zu Null gesetzt.

Prinzipiell sind die gerade gemachten Überlegungen auf die Anionenkoordination des CsHS zu übertragen. Es wurde der Einfluß einer Zwei-, Vier- und Sechssprung-Reorientierung des Anions auf die Spin-Gitter Relaxation durch Variieren der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Positionen untersucht. Ferner wurden Modelle für die Einbeziehung einer Kleinwinkelbewegung aufgestellt. Die Deformation des Kubus führt für CsHS dazu, daß eine der Auslenkungsrichtungen verglichen mit den anderen dominant ist. Daher wurde nur diese Richtung zur Modellierung der Kleinwinkelbewegungen in die Rechnungen einbezogen. Die Positionen werden auf gegenüberliegenden Kreissegmenten um die kristallographisch ermittelten Positionen gleich verteilt (Abb. 3.6(e)). Der halbe Öffnungswinkel dieses Kreisbogens wird mit θ_0 bezeichnet.

3.3.9.7 Beispiel: Viersprung-Reorientierung

Im folgenden sollen für eine Viersprung-Reorientierung exemplarisch die notwendigen Schritte zur Berechnung der Spin-Gitter Relaxationszeiten erläutert werden. Dabei wird auf die wechselwirkungsbedingten Unterschiede der dipolaren und der quadrupolaren Kopplung eingegangen. Hierbei wird ausschließlich die Relaxation des Protonen- bzw. Deuteronensignals betrachtet. Damit ist für die quadrupolare Wechselwirkung die Orientierung des *PAS* des betrachteten Deuterons gegenüber dem Magnetfeld von Interesse. Demgegenüber müssen für die Relaxation der Protonen Dipol-Dipol Kopplungen zu anderen Protonen und den Kationen beachtet werden. Diese Situation ist schematisch für ein System von drei Spins i, j (Protonen) und k (Kation) in Abbildung 3.7(a) dargestellt. Die Wechselwirkung zu den Schwefelatomen ist wegen des geringen gyromagnetischen Verhältnisses von Schwefel (Tab. 3.3 S. 39) nicht zu berücksichtigen. Jedes der Protonen i, j besitzt eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den vier zugehörigen Positionen. Es existieren 16 bzw. 4 mögliche Kernverbindungsvektoren $\mathbf{r}_{ij}$ und $\mathbf{r}_{ik}$.

Die zu den Positionen gehörenden Potentiale beeinflussen das Bewegungsverhalten der Protonen. Abbildung 3.7(b) zeigt ein Energieschema für gleiche Besetzungswahrscheinlichkeiten der Positionen. Das hieraus resultierende Bewegungsmodell soll im folgenden mit Beispiel I bezeichnet werden. Durch die zu unterscheidenden Aktivierungsenergien sind zwei Austauschraten r_{21} und r_{31} zu berücksichtigen. Die eindimensionale Darstellung des Potentials ist strenggenommen nur für den Austausch zwischen benachbarten Positionen zugelassen. Soll das Modell auch einen Austausch zwischen den Positionen 1↔2 und 3↔4 berücksichtigen, wäre eine zweidimensionale Darstellung angebrachter, aber auch weniger übersichtlich. Für das Beispiel wird davon ausgegangen, daß die Aktivierungsenergien eines Platzwechsels von 1↔2 bzw. 3↔4 gleich der eines Wechsels von 2↔3 ist. Für die Austauschraten eines Modells welches Platzwechselvorgänge zwischen allen Positionen berücksichtigt gilt:

$$\begin{aligned} &r_{21} = r_{12} = r_{34} = r_{43} \\ &r_{31} = r_{13} = r_{24} = r_{42} \\ &r_{41} = r_{41} = r_{32} = r_{23} \equiv r_{21} \quad . \end{aligned} \tag{3.113}$$

Ein solches Modell ist zur Betrachtung von Kleinwinkelbewegungen geeignet. Die Näherung $r_{21} \equiv r_{41}$ erscheint gerechtfertigt, solange der Öffnungswinkel $2\theta_0$ klein gegen $180 - 2\theta_0$ ist.

Betrachtet man hingegen ein Modell mit ungleichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten so ist das zugehörige Energieschema in Abbildung 3.7(c) skizziert (Beispiel II). Ein Austausch zwischen den Positionen ungleicher potentieller Energie ist durch die Mikroreversibilitätsbedingung (Gl. 3.108 S. 53) zu beschreiben. Demgegenüber ist ein Austausch zwischen Positionen gleicher potentieller Energie nur durch die zugehörige Austauschrate zu charakterisieren. Um die Anzahl der Parameter des Systems gering zu halten, erscheint die Annahme einer gemeinsamen Austauschrate für die einzelnen Prozesse sinnvoll. Diese ist sicherlich in guter

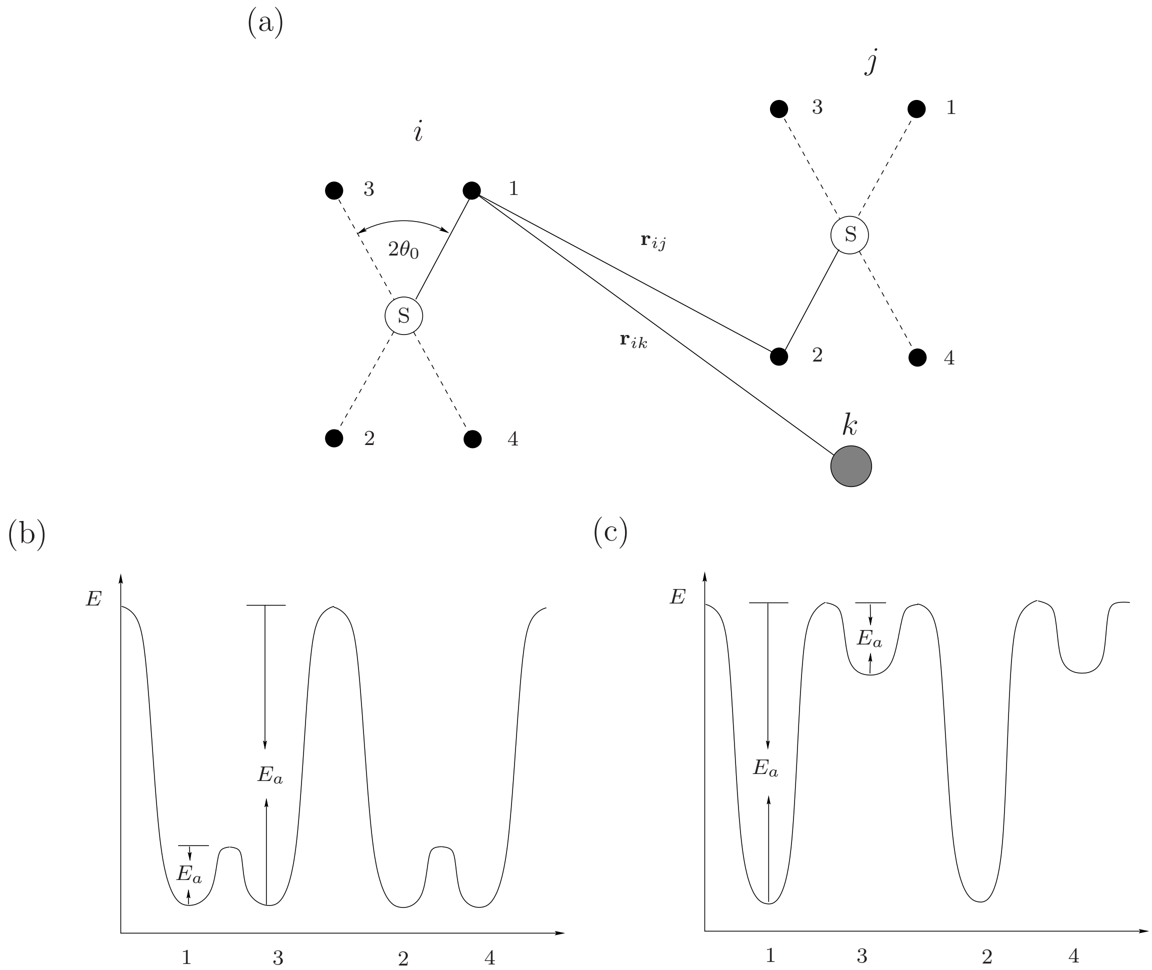


Abbildung 3.7: (a): Schematische Darstellung der zu berücksichtigenden Wechselwirkungen dreier Spins i, j (Protonen) und k (Kation). (b): Energieschema einer Viersprung-Reorientierung für gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. (c): Energieschema einer Viersprung-Reorientierung für ungleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.

Näherung erfüllt, solange die Aktivierungsenergien der Prozesse nicht zu verschieden sind.

Nachdem das Modell festgelegt ist, kann die Dynamische Matrix der Master Gleichung unter Anwendung der genannten Bedingungen für die Austauschraten und Berücksichtigung der Mikroreversibilität (Gl. 3.108 S. 53) gebildet werden. Die Diagonalelemente sind durch die Bedingung gegeben, daß die Summe einer Spalte Null ist (Gl. 3.109 S. 53). Die Matrix $\underline{\underline{R}}$ ist nach Gleichung 3.110 auf Seite 53 zu symmetriesieren. Ihre Eigenwerte und Eigenvektoren werden unter Verwendung von Gleichung 3.112 auf Seite 53 zur Berechnung der bedingten Wahrscheinlichkeiten verwendet. Erst hiernach sind die wechselwirkungsrelevanten Eigenschaften zu berücksichtigen.

Die Dynamische Matrix $\underline{\underline{R}}$ zu Beispiel I ist gegeben durch:

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{\widetilde{R}}} = \begin{pmatrix} -(r_{31}+2r_{21}) & r_{21} & r_{31} & r_{21} \\ r_{21} & -(r_{31}+2r_{21}) & r_{21} & r_{31} \\ r_{31} & r_{21} & -(r_{31}+2r_{21}) & r_{21} \\ r_{21} & r_{31} & r_{21} & -(r_{31}+2r_{21}) \end{pmatrix} . \tag{3.114}$$

Wie zu erkennen, ist die Dynamische Matrix bereits modellbedingt symmetrisch. Die Eigenwerte λ_m und die zugehörigen normierten Eigenvektoren $\underline{\underline{\widetilde{X}}}_m$ ergeben sich durch Lösung des Eigenwertproblems zu:

$$\lambda = \begin{pmatrix} 0 \\ -4r_{21} \\ -2(r_{21}+r_{31}) \\ -2(r_{21}+r_{31}) \end{pmatrix}, \tag{3.115}$$

$$\underline{\underline{\widetilde{X}}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.116}$$

Bevor die Berechnung der bedingten Wahrscheinlichkeiten erläutert wird, sollen für das Modell ungleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeiten die entsprechenden Schritte zur Aufstellung und Berechnung der Dynamischen Matrix, sowie die Lösung des Eigenwertproblems angegeben werden.

Da für Beispiel II nur eine Austauschrate r_{21} zu berücksichtigen ist, erfolgt eine Unterscheidung der Positionen für die Dynamische Matrix nur durch die Mikroreversibilitätsbedingung (Gl. 3.108 S. 53). Die Normierungsbedingung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sowie deren unterschiedliche Relationen werden zur Aufstellung einer Nebenbedingung verwendet.

$$\sum_i p_{eq}(i) = 1 = 2p_{eq}(1) + 2p_{eq}(3) \tag{3.117}$$

Dieses erlaubt die Einführung einer Variablen κ, welche das Verhältnis der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ausdrückt.

$$\kappa = \frac{p_{eq}(3)}{p_{eq}(1)} = \frac{1-2p_{eq}(1)}{2p_{eq}(1)} \tag{3.118}$$

Für Beispiel II ist die Dynamische Matrix $\underline{\underline{R}}$ nicht symmetrisch und daher nach Gleichung 3.110 auf Seite 53 zu symmetriesieren $\underline{\underline{\widetilde{R}}}$.

$$\underline{\underline{R}} = r_{21} \cdot \begin{pmatrix} -(1+2\kappa) & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -(1+2\kappa) & 1 & 1 \\ \kappa & \kappa & -3 & 1 \\ \kappa & \kappa & 1 & -3 \end{pmatrix} \tag{3.119}$$

$$\underline{\underline{\widetilde{R}}} = r_{21} \cdot \begin{pmatrix} -(1+2\kappa) & 1 & \sqrt{\kappa} & \sqrt{\kappa} \\ 1 & -(1+2\kappa) & \sqrt{\kappa} & \sqrt{\kappa} \\ \sqrt{\kappa} & \sqrt{\kappa} & -3 & 1 \\ \sqrt{\kappa} & \sqrt{\kappa} & 1 & -3 \end{pmatrix} \tag{3.120}$$

Die Lösung des Eigenwertproblems führt zu:

$$\lambda = \begin{pmatrix} 0 \\ -4r_{21} \\ -2r_{21}(1+\kappa) \\ -2r_{21}(1+\kappa) \end{pmatrix}, \tag{3.121}$$

$$\underline{\underline{\widetilde{X}}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2+2\kappa}} & 0 & -\sqrt{\frac{4\kappa}{2+4\kappa}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2+2\kappa}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2+\frac{2}{\kappa}}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2+4\kappa}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2+\frac{2}{\kappa}}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2+4\kappa}} & 0 \end{pmatrix} . \qquad (3.122)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß der erste Eigenwert Null ist. Dieses läßt sich für jede auf diese Weise symmetriesierte Matrix zeigen und kann daher zur Überprüfung der richtigen Aufstellung der Dynamischen Matrix verwendet werden.

Soll für Beispiel II auschließlich ein Austausch zwischen benachbarten Positionen betrachtet werden, so entspricht dieses der Vermeidung von 180°-Reorientierungen und kann durch zu Null setzen der entsprechenden Austauschraten bewirkt werden. Eine entsprechende Berücksichtigung führt zur Dynamischen Matrix, die nach Symmetriesierung zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren verwendet wird.

$$\underline{\underline{R}} = r_{21} \cdot \begin{pmatrix} -2\kappa & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -2\kappa & 1 & 1 \\ \kappa & \kappa & -2 & 0 \\ \kappa & \kappa & 0 & -2 \end{pmatrix} \text{ mit: } \kappa = \frac{1-2p_{eq}(1)}{2p_{eq}(1)} \qquad (3.123)$$

$$\underline{\underline{\widetilde{R}}} = r_{21} \cdot \begin{pmatrix} -2\kappa & 0 & \sqrt{\kappa} & \sqrt{\kappa} \\ 0 & -2\kappa & \sqrt{\kappa} & \sqrt{\kappa} \\ \sqrt{\kappa} & \sqrt{\kappa} & -2 & 0 \\ \sqrt{\kappa} & \sqrt{\kappa} & 0 & -2 \end{pmatrix} \qquad (3.124)$$

$$\lambda = \begin{pmatrix} 0 \\ -2r_{21} \\ -2r_{21}\,\kappa \\ -2r_{21}\,(1+\kappa) \end{pmatrix} \qquad (3.125)$$

$$\underline{\underline{\widetilde{X}}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2+2\kappa}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\sqrt{\frac{\kappa}{2+2\kappa}} \\ \frac{1}{\sqrt{2+2\kappa}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\sqrt{\frac{\kappa}{2+2\kappa}} \\ \frac{1}{\sqrt{2+\frac{2}{\kappa}}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2+2\kappa}} \\ \frac{1}{\sqrt{2+\frac{2}{\kappa}}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2+2\kappa}} \end{pmatrix} \qquad (3.126)$$

Die Berechnung der bedingten Wahrscheinlichkeiten für Beispiel I erfolgt nach Gleichung 3.112 auf Seite 53 unter Verwendung der Eigenwerte und der normierten Eigenvektoren.

$$P(1,\tau|1,0) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cdot \exp\left[-4r_{21}\,\tau\right] + \frac{1}{2} \cdot \exp\left[-2(r_{21}+r_{31})\,\tau\right] \qquad (3.127)$$

$$P(2,\tau|1,0) = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \cdot \exp\left[-4r_{21}\,\tau\right] \qquad (3.128)$$

$$P(3,\tau|1,0) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cdot \exp\left[-4r_{21}\,\tau\right] - \frac{1}{2} \cdot \exp\left[-2(r_{21}+r_{31})\,\tau\right] \qquad (3.129)$$

Es werden drei voneinander zu unterscheidende bedingte Wahrscheinlichkeiten berechnet. Symmetriebedingt sind die bedingten Wahrscheinlichkeiten für $k = l$ gleich. Ferner sind die zu $(k|l)$ gehörigen bedingten Warscheinlichkeiten von (1|3), (3|1), (2|4) und (4|2) gleich. Die übrigen bedingten Wahrscheinlichkeiten sind mit (2|1) identisch. Sie besitzen die Form:

$$P(k,\tau|l,0) = \underbrace{c_0}_{\neq f(\tau)} + c_1 \cdot \exp\left[-4r_{21}\,\tau\right] + c_2 \cdot \exp\left[-2(r_{21}+r_{31})\,\tau\right] \tag{3.130}$$

und erlauben damit eine Unterscheidung der aus den Bewegungsprozessen resultierenden Zeitabhängigkeit.

Nach Integration (Gl. 3.103 S. 51) mit $\tau_c = 1/r_{21}$ und $\tau_s = (1/r_{21}) + (1/r_{31})$ ergibt sich für jede Zeitabhängigkeit des Bewegungsmodells eine Lorentz-Funktion $\mathcal{L}_i(\omega,\tau_i)$, welche mit einem durch das Bewegungsmodell gegebenen Koeffizienten c_i zur Berechnung der Spektralen Dichte verwendet wird.

$$J_q(\omega) = c_1 \cdot \underbrace{\frac{8\tau_c}{16+\omega^2\tau_c^2}}_{\mathcal{L}_1(\omega,\tau_c)} + c_2 \cdot \underbrace{\frac{4\tau_c}{4+\omega^2\tau_s^2}}_{\mathcal{L}_2(\omega,\tau_s)} \tag{3.131}$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Spektrale Dichte $J_q(\omega)$ durch die Transformation $(CAS \to PAS)$ von q abhängen kann (vgl. Gl. 3.133 und 3.134).

Bisher ist keine Unterscheidung der zugrundeliegenden Wechselwirkungen nötig. Die Unterschiede der Wechselwirkungen führen dazu, daß die quadrupolare Wechselwirkung infolge der geringen Spindiffusion zu einer Winkelanisotropie der T_1-Zeiten führen kann. Dieses beinhaltet, daß für unterschiedliche Kristallitorientierungen voneinander zu unterscheidende Relaxation zu beobachten ist, welche eine nicht exponentielle Relaxation der integralen Magnetisierung bewirken kann. Die Stärke der Winkelanisotropie wird durch die Bewegung bedingt. Demgegenüber ist für die Protonenwechselwirkung eine exponentielle Relaxation des Gesamtsignals durch die für Protonen schnelle Spindiffusion zu erwarten.

Die T_1-Zeit der quadrupolaren Wechselwirkung berechnet sich aus der Spektralen Dichte für eine Kristallitorientierung nach Gleichung 3.104 auf Seite 52. Die gemittelte Spin-Gitter Relaxationszeit wird durch Mittlung der T_1-Zeiten von n Kristallitorientierungen gebildet. Sie entspricht der Anfangssteigung der integralen Magnetisierung.

$$\frac{1}{\langle T_1 \rangle} = \sum_i^n \frac{1}{T_1} \tag{3.132}$$

Zur Berechnung einer T_1-Zeit ist für jede Zeitabhängigkeit des Bewegungsmodells das Bewegungsmittel $C_{a\,a'}(c_i)$ (Gl. 3.101 S. 51) zu bilden und die Kristallitorientierung durch Zuhilfenahme der Wigner Rotationsmatrizen zu berücksichtigen.

$$K_{q\,i} = \sum_{(a,a')=-2}^{2} \mathcal{D}^{(2)*}_{aq}(\Omega_{CL})\,\mathcal{D}^{(2)}_{a'q}(\Omega_{CL})\,C_{a\,a'}(c_i) \tag{3.133}$$

$$J_q(\omega) = \sum_i K_{q\,i}\,\mathcal{L}_i(\omega,\tau_i) \tag{3.134}$$

Die Spektrale Dichte $J_q(\omega)$ ist die Summe aller Zeitabhängigkeiten.

Für die Dipol-Dipol Kopplung berechnet sich die T_1-Zeit aus der Spektralen Dichte nach Gleichung 3.105 auf Seite 52. Infolge der Wechselwirkung ist zwischen homo- und heteronuklearer Kopplung zu unterscheiden. Dabei ist eine mögliche Bewegung beider Kopplungspartner zu berücksichtigen. Für die Alkalimetallhydrogensulfide sind die Kationen als unbewegt zu betrachten. Demgegenüber sind die Protonen in Reorientierungsprozesse der Anionen einbezogen.

Für die Wechselwirkung von Kationen und Protonen ist das Bewegungmittel $C_{a\,a'}(c_i)$ einer Zeitabhängigkeit zu bilden nach:

$$C_{a\,a'}(c_i) = \sum_{k,l}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ik}(k)|^3} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ik}(l)|^3} \cdot \mathcal{D}_{0a}^{(2)*}(\Omega_{PC}(l))\, \mathcal{D}_{0a'}^{(2)}(\Omega_{PC}(k))\, c_i(i)\, p_{eq}(l(i)) \quad . \tag{3.135}$$

Nur der Betrag und nicht die Orientierung des internuklearen Vektors $\mathbf{r}_{ik}$ geht in die Berechnung ein. Dabei ist der Vektor $\mathbf{r}_{ij}(l)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ und $\mathbf{r}_{ij}(k)$ zum Zeitpunkt τ zu berücksichtigen.

Die Spektrale Dichte berechnet sich als Summe der Einzelbeiträge der unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten (Gl. 3.134). Dabei ist es möglich, die Pulvermittlung (Gl. 3.133) erst nach Summation über viele Spinpaare (Gl. 3.105 S. 52) durchzuführen, wodurch entschieden Rechenzeit eingespart werden kann.

Für die Kopplung zu den ebenfalls bewegten Protonen ist das Produkt der bedingten Wahrscheinlichkeiten für beide Wechselwirkungspartner zu bilden und anschließend eine Analyse bezüglich resultierender Zeitabhängigkeiten durchzuführen. Mit jeder dieser Zeitabhängigkeiten ist, wie dieses für die heteronukleare Wechselwirkung gezeigt wurde, das Bewegungsmittel zu bilden.

$$\begin{aligned} C_{a\,a'}(c_i) \quad &= \sum_{ki,li,kj,lj}^{N} \quad \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}(k)|^3} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}(l)|^3} \cdot \mathcal{D}_{0a}^{(2)*}(\Omega_{PC}(k))\, \mathcal{D}_{0a'}^{(2)}(\Omega_{PC}(l)) \\ &\qquad \times c_i(i)\, p_{eq}(l(i)) \cdot c_i(j)\, p_{eq}(l(j)) \end{aligned} \tag{3.136}$$

Pulvermittlung und Berechnung der Spektralen Dichten erfolgen in gleicher Weise wie für die heteronukleare Wechselwirkung.

Die inverse T_1-Zeit des betrachteten Spins ergibt sich als Summe der reziproken Einzelbeiträge nach Gleichung 3.105 auf Seite 52.

Der wesentliche Unterschied der Berechnung des Relaxationsverhaltens der quadrupolaren und der dipolaren Wechselwirkung liegt in der Pulvermittlung sowie in dem prinzipiellen Unterschied einer Einteilchen- und einer Mehrteilchenwechselwirkung.

Die Umsetzung der gezeigten Berechnungen in ein Computerprogramm ist in Anhang A.1 und A.4 skizziert. Jedes Bewegungsmodell ist in der gezeigten Weise zu parametrisieren und anschließend in ein Programm zu implementieren. Dabei zeigt sich, daß vor allem die dipolare Kopplung infolge der zu berücksichtigenden langreichweitigen Wechselwirkung zu langen Rechenzeiten führt.

Kapitel 4

Hydrogensulfide des Na, K und Rb: Koordinationszahl 6

4.1 Einleitung

Bei Normaldruck bilden die Hydrogensulfide von Natrium, Kalium und Rubidium als Funktion der Temperatur jeweils drei Modifikationen aus: eine niedersymmetrische, monokline Tief- (TTM), eine rhomboedrische Mittel- (MTM) und eine hochsymmetrische, kubische Hochtemperaturmodifikation (HTM) (Tab. 1.1 S. 3). Die Strukturen der einzelnen Modifikationen sind für die verschiedenen Metallkationen zueinander isotyp und lassen sich vom NaCl-Typ ableiten.

Ausgehend von der niedersymmetrischen TTM, in der die Anionen antiferroelektrisch ordnen, steigt mit zunehmender Temperatur die Symmetrie der Modifikationen. Dies geht mit einer Reorientierungsfehlordnung der Anionen einher. In der MTM besetzen die Protonen eine linear über Schwefel verbrückte Splitposition. Demgegenüber wird die kubische Symmetrie der HTM durch quasi freie Rotation der Anionen erlangt. Die im wesentlichen auf Arbeiten von Metzner [54, 82] zurückgehenden Strukturmodelle der sechsfach koordinierten Alkalimetallhydrogensulfide werden in Kapitel 4.3 beschrieben.

Ein Vergleich mit anderen Alkalimetallverbindungen ladungsasymmetrischer Anionen zeigt, daß auch diese, mit Ausnahme der Lithiumverbindungen, dynamische Anionenfehlordnung aufweisen. Die grundlegende Tendenz zur Ausbildung einer hochsymmetrischen Modifikation bei hohen Temperaturen führt für diese zu einer sich ebenfalls vom NaCl-Typ ableitenden kubischen Modifikation. Die Massenschwerpunkte der Teilchen besetzen näherungsweise die kristallographischen Lagen der Teilchen im NaCl. Es wird ebenfalls quasi freie Rotation der Anionen beobachtet. In den niedersymmetrischen Tieftemperaturmodifikationen sind die Anionen wie auch im Falle der Alkalimetallhydrogensulfide lagefixiert, wobei die Hydroxide eindimensional unendliche Ketten von Wasserstoffbrücken ausbilden und die Koordinationssphäre auf KZ = 5+2 erweitert wird [11, 17, 27, 53, 78, 79, 145]. Diese wird auch in der MTM beibehalten. In den Mitteltemperaturmodifikationen werden für die Cyanide 180°-Reorientierungen um den Massenschwerpunkt beobachtet, während für die Hydroxide Zweisprung-Bewegungen ermittelt werden. Dabei schließen die Positionen einer Splitlage des Wasserstoffs einen Winkel von maximal 55° mit der Sauerstoffposition ein.

Im folgenden soll der bisherige Kenntnisstand bezüglich der isostrukturellen Alkalimetallhydrogensulfide beschrieben werden, um anschließend die daraus resultierenden Fragestellungen abzuleiten. Bereits in frühen Untersuchungen wurde die Reorientierungsfehlordnung der Anionen postuliert [135–137, 144]. Allerdings waren die Wasserstoffpositionen aus Röntgenbeugungsuntersuchungen nicht zu bestimmen. Es folgten Untersuchungen mit elastischer [124] und inelastischer [107, 108, 113] Neutronenstreuung, NMR [4, 26, 57–59], IR / Raman-Spektroskopie [114] sowie Röntgenbeugung [48] mit dem Ziel, die Wasserstoffpositionen sowie Bewegungsmodelle der Anionenreorientierung zu ermitteln. Erst durch Neutronenbeugung gelang es Metzner [54, 82], die Strukturen der TTM sowie die Lagen des Wasserstoffs aller isotypen Alkalimetallhydrogensulfide zu bestimmen. Es folgte eine druckabhängige schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchung der Natrium- und der Kaliumverbindung [37], sowie eine umfangreiche temperaturabhängige schwingungsspektroskopische Studie von Beckenkamp [12, 13].

Im wesentlichen resultiert aus den Untersuchungen von Beckenkamp, daß bereits in der TTM eine Fehlordnung der Anionen einsetzt und daß sich der Mechanismus der Umwandlung MTM↔HTM von NaHS von dem des KHS und RbHS unterscheidet [12, 13].

Das Einsetzen der Fehlordnung in der TTM wird mit dem Aufspalten der Streckschwingungsfrequenz weit unterhalb der Umwandlungstemperatur TTM↔MTM begründet (Abb. 4.1). Eine derartige Aufspaltung ist gruppentheoretisch auf Grundlage des Strukturmodells der TTM (Kap. 4.3) nicht erlaubt, da nur eine Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit vorliegt. Alternativ wird diskutiert, daß das Modell der TTM falsch ist und mindestens zwei inäquivalente HS^- Ionen in der Elementarzelle vorliegen müssen [37].

Die Signalaufspaltung der Streckschwingung von NaHS im Temperaturbereich der MTM wird auf die Kopplung einzelner Konfigurationen der Dipole zurückgeführt. Die Konformationen sind die antiferroelektrische und die ferroelektrische Orientierung der Dipole. Daß eine derartige Aufspaltung im KHS und RbHS nicht beobachtet wird, wird mit den größeren Abständen der HS^- Ionen in diesen Verbindungen begründet. Im Rahmen einer gruppentheoretischen Betrachtung ist die Vorhersage von Frequenzaufspaltungen wegen einer vorliegenden Fehlordnung nicht möglich.

Betrachtet man den temperaturabhängigen Verlauf der Streckschwingungsfrequenz, so erkennt man ein stetiges Absinken mit steigender Temperatur für NaHS (Abb. 4.1), während für KHS und RbHS oberhalb von $T \approx 270\,\mathrm{K}$ ein Anstieg der Streckschwingungsfrequenz beobachtet wird. Dieser endet mit dem Phasenübergang in die HTM. Der temperaturabhängige Verlauf der Streckschwingungsfrequenz wird für die drei isotypen Alkalimetallhydrogensulfide mit dem Einsetzen einer dreidimensionalen Fehlordnung, welche die Besetzung zusätzlicher Positionen durch Wasserstoff im Vergleich zu dem von Metzner [54, 82] vorgeschlagenen Modell der MTM fordert. Dieses soll für NaHS zu attraktiven Wechselwirkungen HS$\cdots$HS führen, was an der Frequenz der Streckschwingung im Vergleich zu der des freien HS^- Ions festgemacht wird. Alternativ wird diskutiert, daß die Unterschiede im spektroskopischen Verhalten der Verbindungen eine Folge verschiedenartiger Bewegungsvorgänge der Anionen sind.

Um den Fragen bezüglich des Strukturmodells der TTM, die sich aus den spektroskopischen Untersuchungen von Beckenkamp [12, 13] bzw. von Haines [37] ergeben, nachzugehen, wurde Neutronenbeugung in einem großen Temperaturbereich ca. 4 K bis 540 K durchgeführt. Die im Vergleich zu früheren Neutronenbeugungsuntersuchungen deutlich gesteigerte Auflösung sollte eine genauere Beschreibung der Kristallstrukturen ermöglichen.

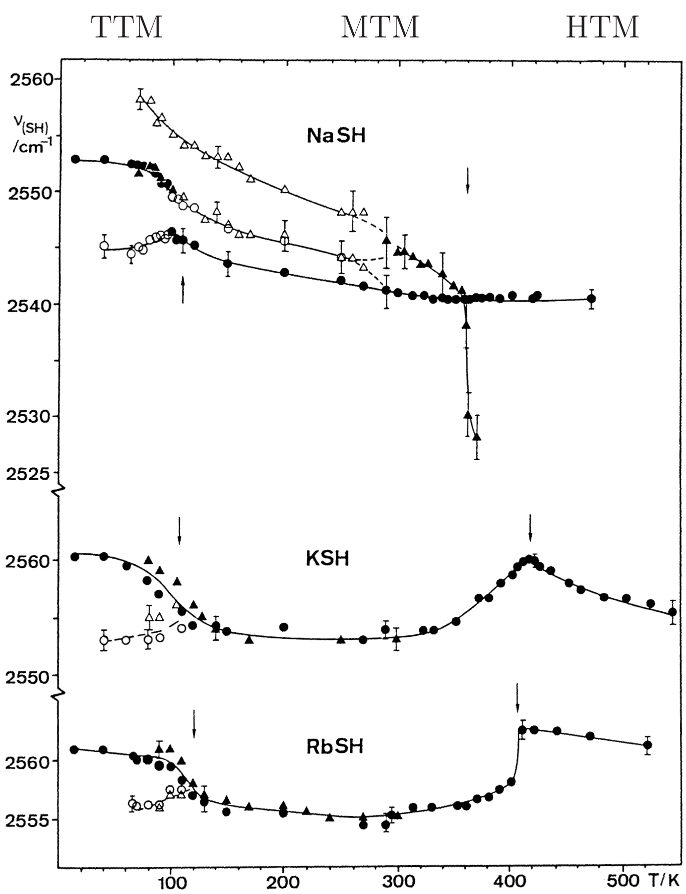


Abbildung 4.1: Temperaturabhängiger Verlauf der Streckschwingungsfrequenz der isostrukturellen MHS, mit M = Na, K, Rb. Die Pfeile markieren die Temperaturen der Phasenumwandlungen. (Abb. aus Beckenkamp [12] ∘, • Raman [Mittelwerte der Messungen mit 514,5 nm und 647,1 nm Anregung]; △, ▲ IR [Frequenzmittelwerte der Messungen verschiedener Matrices]).

Zudem sollten durch die Temperaturabhängigkeit der Studie strukturelle Änderungen innerhalb einer Modifikation erfaßt werden. Die Untersuchungen an pulverförmigen, deuterierten Hydrogensulfiden des Natriums und Kaliums wurden am hochauflösenden *time-of-flight* Diffraktometer ROTAX durchgeführt (Kap. 2.7.1). Einkristallneutronenbeugung wurde an KHS (Testmessung) und KDS am Vierkreisdiffraktometer E5 durchgeführt (Kap. 2.7.3).

Darüber hinaus bietet die Isotypie dieser Verbindungen die Möglichkeit, den Einfluß des Kationenpotentials auf die Reorientierungsdynamik der Anionen zu studieren. Hierzu wurden Festkörper NMR-Spektroskopie und quasielastische Neutronenstreuung als Untersuchungsmethoden gewählt. Diese Experimente wurden an den protonierten Hydrogensulfiden des Na, K und Rb sowie an KDS durchgeführt. Auch für die Auswertung dieser Untersuchungen war eine gute Kenntnis der statischen Struktur sowie der Wahrscheinlichkeitsdichten aller Teilchen notwendig.

4.2 Darstellung und Analyse

4.2.1 Darstellung mikrokristalliner Proben

Zur Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente sind relativ große Substanzmengen von ca. 15 g notwendig. Deren Darstellung erfolgte in mehreren Ansätzen mit Ausbeuten von ca. 3 g bis 5 g. Die Darstellungsmethode ist in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Die Darstellung der Natriumverbindung erfordert einen deutlichen Überschuß an H_2S bzw. D_2S. Ist dies nicht gewährleistet, findet keine vollständige Umsetzung des Natriums statt.

Vor allem bei der Untersuchung von KDS wurden Verunreinigungen beobachtet (Kap. 4.5.4). Daher wurden die Proben durch Umkristallisation gereinigt (Kap. 2.3.1).

4.2.2 Kristallzucht

Zur Kristallzucht in der Metallapparatur (Abb. 2.2(a) S. 8) wurden als Impfkristalle kleinere Individuen der entsprechenden Alkalimetallhydrogensulfide getestet. Dazu wurden diese mit Sekundenkleber an einem Platindraht befestigt und an der Kristallaufnahme aufgehangen. Vor dem Verschließen der Apparatur wurden ca. 2-3 g Substanz als Bodensatz vorgelegt. Durch Einkondensieren von NH_3 wurde eine gesättigte Lösung hergestellt, in die der Impfkristall mittels Magnetheber gebracht wurde. Allerdings zeigte sich, daß die Kristalle durch das ebenfalls in der Gasphase vorliegende Lösungsmittel attackiert wurden, so daß sie sich entweder gleich zu Beginn oder erst nach einigen Tagen vom Draht lösten. Trotzdem konnte ein KHS Einkristall einer Größe von ca. $2,1 \times 2,1 \times 1,5\,\mathrm{mm}^3$ isoliert werden, der sich auf dem Boden der Apparatur befand. Bei Kristallisationsversuchen mit einer Dauer von mehr als 4 Wochen zeigte sich eine Zersetzungstendenz durch Gelbfärbung der Lösung.

In einer Apparatur aus Glas (Abb. 2.2(b) S.8) wurde über einen Zeitraum von 6 Wochen keine Zersetzung der Lösung beobachtet. Es konnte ein Individuum der Größe $3,2 \times 2,6 \times 1,5\,\mathrm{mm}^3$ isoliert werden.

Die Rekristallisation von KHS aus NH_3(l) gelingt deutlich besser als die von RbHS. Für deuterierte Proben ist ND_3 als Lösungsmittel zu verwenden.

4.2.3 Phasenanalyse

Standardmäßig wurden IR- und Raman-Spektroskopie sowie Debey-Scherrer Aufnahmen zur Reinheitsuntersuchung der Produkte verwendet. Es wurden keine Verunreinigungen in Proben beobachtet, die für weiterführende Experimente verwendet wurden. Die Lage der schwingungsspektroskopisch bestimmten Signale stimmte innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Ergebnissen von Beckenkamp [12, 13] überein.

Alle Proben, die mit NMR-Spektroskopie oder Neutronenstreuung untersucht wurden, wurden zuvor mittels Differential Scanning Kalorimetrie (DSC) analysiert. Es wurden jedoch keinerlei thermische Effekte detektiert, die nicht einer der bekannten Phasenumwandlungen zugeordnet werden konnten.

Um das Isotopenverhältnis (H/D) der deuterierten Proben der Neutronenbeugung zu bestimmen, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen der Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Da ein NMR-Signal in seiner Intensität der Anzahl der Spins der Probe proportional ist, kann durch Vergleichsmessungen von protonierter Substanz und Probe der Neutronenbeugung der Protonengehalt der Vergleichssubstanz bestimmt werden †.

Tabelle 4.1: NMR spektroskopisch bestimmter Deuteriumgehalt der in Neutronenbeugungsexperimenten untersuchten Proben.

Substanz	Probenbezeichnung	Deuteriumgehalt / %
NaDS	1	99(1)
KDS	1	96(1)
KDS	2	98(1)
KDS	3	98(1)

†Dazu muß das Signal in beiden Fällen vollständig ausrelaxiert sein.

4.3 Strukturbeschreibung der bei Standarddruck bekannten Modifikationen

Die Kristallstrukturen der isotyp kristallisierenden Hydrogensulfide des Na, K und Rb lassen sich vom NaCl Strukturtyp ableiten [54, 82]. In der kubischen HTM (Raumgruppentyp $Fm\bar{3}m$) besetzen Kationen und Schwefelatome die Positionen der Teilchen im NaCl Typ. Das HS^- Ion rotiert quasi frei unter dem Einfluß des Umgebungspotentials. Die Wahrscheinlichkeitsdichte des Wasserstoffs wird durch die partielle Besetzung verschiedener Positionen modelliert (Abb. 4.2).

Entgegen der Konvention soll die Position der Schwefelatome im Ursprung des kristallographischen Koordinatensystems liegen. Die hieraus resultierenden Atomlagen sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Bei Temperaturen von ca. 440 K wurden für NaDS und RbDS Strukturmodelle mit einer ausschließlichen Besetzung der Lage 48h favorisiert, während für KDS eine partielle Besetzung von 11 % (24e), 64 % (48h) und 25 % (32f) angegeben wurde [54, 82]. Demgegenüber schlägt Schroeder et al. [124] für NaDS das aus elektrostatischer Sicht verständlichere Modell einer vollständig besetzten Lage 32f vor. Dies entspricht einer Ausrichtung der Dipole in Richtung der Flächen des Anionenkoordinationspolyeders mit minimaler Repulsion von Kationen und des positiv polarisierten Teils der Anionen.

Tabelle 4.2: Atomlagen von MHS mit M = Na, K, Rb in der HTM, Raumgruppentyp $Fm\bar{3}m$, Z = 4.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	Ausrichtung der Dipole
S	4a	0	0	0	
M	4b	1/2	1/2	1/2	
H	24e	x	0	0	Spitze
H	32f	x	x	x	Fläche
H	48h	x	x	0	Kante

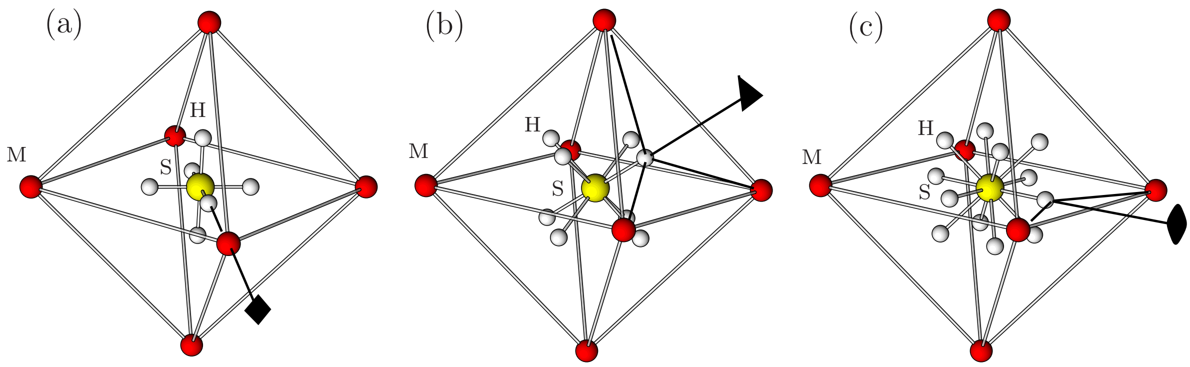


Abbildung 4.2: Mögliche Atomlagen der Wasserstoffatome in Bezug zum Anionenkoordinationspolyeder in der kubischen HTM von MHS mit M = Na, K, Rb. Wyckoff Symbole (a): 24e, (b): 32f, (c): 48h.

Die rhomboedrische MTM (Raumgruppentyp R$\bar{3}$m) leitet sich von der kubischen HTM durch eine Stauchung der Elementarzelle entlang einer der kubischen Raumdiagonalen $\langle 111 \rangle$ ab. Hierdurch kommt es zu einer Verzerrung des Anionenkoordinationspolyeders, der dadurch zwei verschiedene Arten Dreiecksflächen besitzt. Die beiden großen Flächen sind senkrecht zur c-Achse der hexagonalen Elementarzelle ausgerichtet (Abb. 4.3). Wasserstoff besetzt eine Lage, in der zwei Positionen linear über Schwefel zu einer Splitposition verbrückt sind. Die Ausrichtung der Dipole erfolgt in Richtung der großen Flächen des Koordinationspolyeders. Die Atomlagen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Die TTM (Raumgruppentyp P2_1/m) leitet sich von der HTM bzw. MTM durch eine monokline Verzerrung ab (Abb. 4.4). Die Anionen ordnen antiferroelektrisch in der a,c-Ebene der monoklinen Elementarzelle, wobei die positiv polarisierten Wasserstoffatome in Richtung der größten Fläche des Anionenkoordinationspolyeders weisen. Die Position der Schwefelatome liegt geringfügig oberhalb der durch Kationen parallel zur monoklinen b-Achse aufgespannten Vierecksfläche (Abb. 4.5). Diese Ebene erfährt infolge der Umwandlung TTM$\leftrightarrow$MTM nur eine geringfügige Abstandsänderung, wohingegen die einzelnen Ebenen gegeneinander verschoben werden. Die Auslenkung der Teilchen ist in Abbildung 4.5 durch Pfeile angedeutet. Alle Teilchen belegen die spezielle Position mit dem Wyckoff Symbol 2e mit den Lageparametern (x 1/4 z) (Tab. 4.4).

Tabelle 4.3: Atomlagen von MHS mit M = Na, K, Rb in der MTM, Raumgruppentyp $R\bar{3}m$, Z = 3.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z
M	3a	0	0	0
S	3b	0	0	1/2
H	6c	0	0	z

Tabelle 4.4: Atomlagen von MHS mit M = Na, K, Rb in der TTM, Raumgruppentyp $P2_1/m$, Z = 2.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z
M	2e	x	1/4	z
S	2e	x	1/4	z
H	2e	x	1/4	z

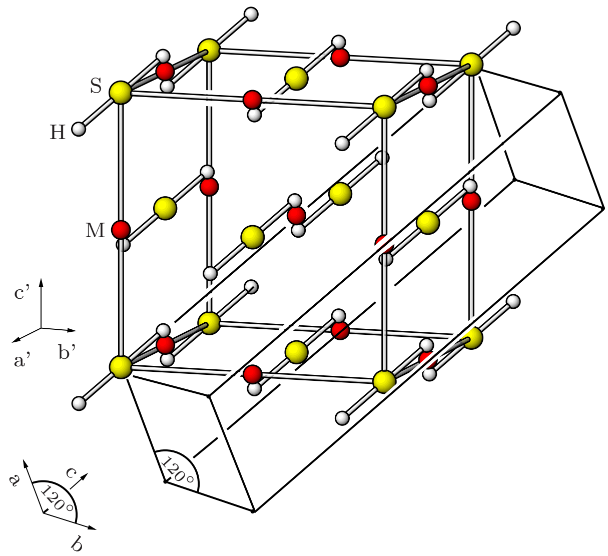


Abbildung 4.3: Idealisierte Struktur der rhomboedrischen MTM in Bezug zur kubischen HTM von MHS mit M = Na, K, Rb. Die Elementarzellen der Modifikationen sind eingezeichnet, kubisch: a', b', c' und rhomboedrisch, hexagonale Aufstellung: a, b, c. Um zur in Tabelle 4.3 aufgeführten Aufstellung zu gelangen muß eine Translation von (0, 0, 1/2) durchgeführt werden.

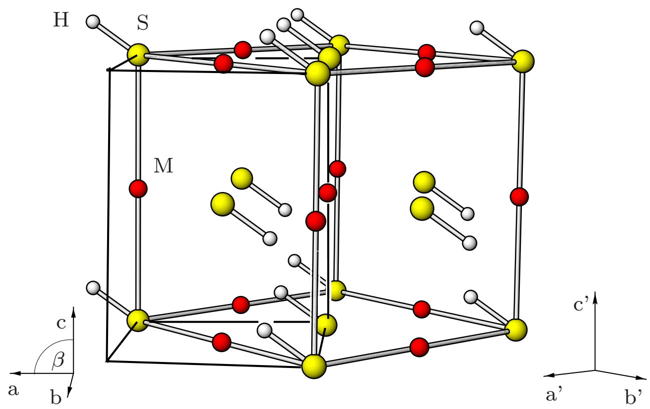


Abbildung 4.4: Idealisierte Struktur der monoklinen TTM in Bezug zur kubischen HTM von MHS mit M = Na, K, Rb. Die Elementarzellen der Modifikationen sind eingezeichnet, kubisch: a', b', c' und monoklin: a, b, c, β. Um die Elementarzelle der konventionellen TTM-Aufstellung zu erhalten, muß eine Verschiebung von ca. (-0,25 -1/4 -0,25) entsprechend der Position des Schwefels durchgeführt werden.

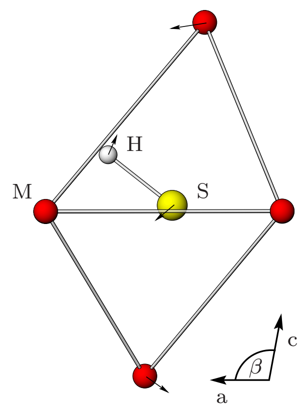


Abbildung 4.5: Koordinationspolyeder eines Anions in der TTM, Blick entlang [0 1 0]. Die Richtung der Teilchenauslenkung in Bezug zur MTM ist durch Pfeile angedeutet.

4.4 Thermische Untersuchungsmethoden

4.4.1 DSC

Die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien der Alkalimetallhydrogensulfide sind bereits aus früheren Untersuchungen [54] bekannt. Um die Phasenreinheit der Proben zu überprüfen, bieten sich auch kalorimetrische Messungen an. Daher wurden an allen Proben standardmäßig DSC-Untersuchungen durchgeführt.

Betrachtet man die Art der Phasenumwandlungen, so wurden für die Phasenübergänge MTM↔HTM und TTM↔MTM der Hydrogensulfide des Na, K und Rb enthalpische Effekte beobachtet. Diese sind für die Umwandlung in die HTM deutlich ausgeprägter als für die Umwandlung in die TTM (Tab. 1.1 S. 3).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Beckenkamp [12, 13] legen für beide Phasenumwandlungen ein ausgeprägtes Precursorverhalten der Anionenreorientierung nahe. Entsprechendes wird auch durch die verhältnismäßig geringen Umwandlungsentropien angedeutet. Diese ergeben sich nach der statistischen Thermodynamik zu:

$$\Delta_{\mathrm{U}}S = -\mathrm{R}\ln\left(\frac{w_2}{w_1}\right) \tag{4.1}$$

mit R als Gaskonstante sowie w_1 und w_2 als Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten in der jeweiligen Modifikation. Deren Anzahl enspricht der Zähligkeit der Wasserstofflagen. Diese sind 1 für die Lage 2e der TTM , 2 für die Lage 6c der MTM und 8 für die Lage 32f der HTM.

Hiernach berechnen sich Umwandlungsentropien $\Delta_{\mathrm{U}}S$ zu $\Delta_{\mathrm{U}}S = 11{,}5\,\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$ für die MTM↔HTM und zu $\Delta_{\mathrm{U}}S = 5{,}8\,\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$ für die MTM↔TTM.

Aus den Umwandlungsenthalpien können die Entropieänderungen des Phasenübergangs abgeschätzt werden:

$$\Delta_{\mathrm{U}}S = -\frac{\Delta_{\mathrm{U}}H}{T_{\mathrm{U}}} \quad . \tag{4.2}$$

Für die Umwandlung MTM↔HTM von NaHS entspricht dies einer Umwandlungsentropie von $\Delta_{\mathrm{U}}S \approx 7\,\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$. Für KHS bzw. RbHS ist sie geringer $\Delta_{\mathrm{U}}S \approx 4\,\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$. Demgegenüber ist sie für die Umwandlung TTM↔MTM der drei Verbindungen näherungsweise gleich ($\Delta_{\mathrm{U}}S \approx 1\,\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$). Damit deuten auch kalorimetrische Messungen ein Precursorverhalten an.

Ein weiteres Kriterium zur Charakterisierung eines Phasenübergangs ist das Hystereseverhalten einer Umwandlung. Verläuft ein Phasenübergang ideal zweiter Ordnung, so darf keine Hysterese beobachtet werden. Für den Hochtemperaturphasenübergang der Hydrogensulfide des Na, K und Rb wird eine ausgeprägte Hysterese beobachtet (Tab. 4.5). Demgegenüber sind die Temperaturdifferenzen der Umwandlungen bestimmt aus Aufheiz-

Tabelle 4.5: Phasenumwandlungstemperaturen der Hydrogensulfide des Na, K und Rb. Die Temperaturen wurden durch Extrapolation auf eine Heizrate von $\Delta T/t = 0\,\mathrm{K\,min^{-1}}$ bestimmt, T_h und T_{rmk} für Umwandlungstemperatur des Aufheiz- bzw. des Abkühlvorgangs. Die Literaturwerte sind nach Jacobs et al. [54] (Tab. 1.1 S. 3).

	MTM↔HTM				TTM↔MTM			
	$T_\mathrm{Lit.}$/ K	T_h/ K	T_k/ K	ΔT/ K	$T_\mathrm{Lit.}$/ K	T_h/ K	T_k/ K	ΔT/ K
NaHS	360	358,7	353,3	5,4	114	114,1	113,3	0,8
NaDS	365	365,2	359,2	6,0	108	110,0	106,6	3,4
KHS	421	420,1	416,6	3,5	107	108,7	106,6	2,1
KDS	426	422,3	420,2	2,1	101	102,6	101,5	1,1
RbHS	410	406,0	403,0	3,0	122	121,5	121,0	0,5
RbDS	412	420,9	419,3	1,6	118	118,5	117,0	1,5

und Abkühlverhalten für den Tieftemperaturphasenübergang gering (Tab. 4.5). Damit zeigen beide Phasenumwandlungen deutlich Anteile einer Phasenumwandlung erster Ordnung, die für die Umwandlung MTM↔HTM stärker ausgeprägt ist als für die Umwandlung TTM↔MTM.

Die ermittelten Umwandlungstemperaturen stimmen mit Ausnahme derer der Hochtemperaturumwandlung des RbDS in zufriedenstellender Weise mit den literaturbekannten Werten überein. Die Abweichung der Literaturdaten zu niedrigeren Werten deutet eine Verunreinigung der damaligen Probe an. Desweiteren fällt auf, daß die Hysterese für die Umwandlung MTM↔HTM des NaHS/NaDS signifikant größer ist. Dies deutet ebenfalls die Sonderstellung der Na-Verbindung an, welche durch die im Vergleich zu den übrigen Substanzen unerwartet niedrige Umwandlungstemperatur sowie durch die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse von Beckenkamp [12, 13] nahe gelegt wird. Prinzipiell sollte die Übergangstemperatur der Na-Verbindung wegen der stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung am höchsten sein.

4.4.2 Thermischer Abbau am Tensi-Eudiometer

Da die Hydrogensulfide der Alkalimetalle in einem großen Temperaturintervall untersucht werden sollten, erschien es sinnvoll, deren thermische Stabilität zu ermitteln. Hierzu wurde die Druckänderung infolge einer thermischen Behandlung der Probe am Tensi-Eudiometer verfolgt (Kap. 2.9.2). Die Wichtigkeit einer derartigen Untersuchung wird durch die Zersetzungstendenz einzelner Amide belegt. So bilden $CaNH_2$ und $SrNH_2$ aufgrund einer Zersetzungsreaktion als Funktion der Temperatur eine kontinuierliche Mischkristallreihe vom Amid zum Imid [40, 63].

Abbildung 4.6 zeigt die prozentuale Zersetzung von KDS als Funktion der Temperatur. Es ist zu erkennen, daß die Zersetzungstendenz sehr gering ist. Eine merkliche Zersetzung, ebenfalls zu erkennen an einer schwachen Verfärbung der Probe, setzt oberhalb von

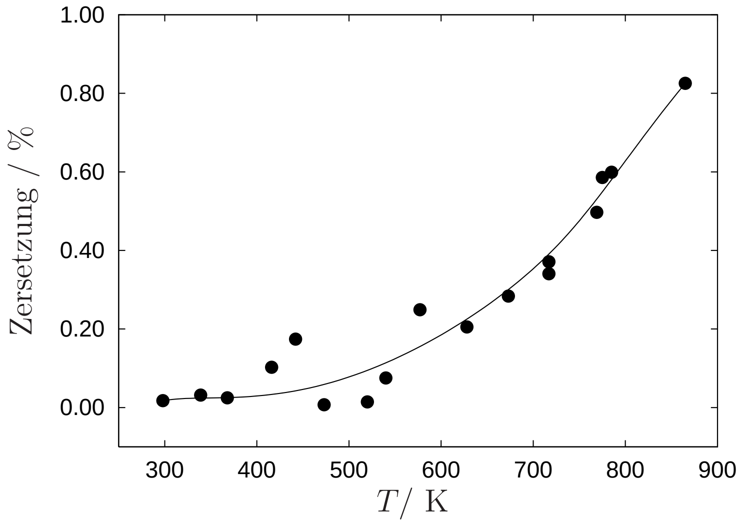


Abbildung 4.6: Temperaturabhängiger Verlauf der thermischen Zersetzung von KDS, die durchgezogene Linie symbolisiert den Trend der Reaktion.

$T = 520$ K ein. Die gelbe Färbung der Probe steigt mit zunehmender Temperatur. Röntgenographisch wurde keine Änderung der Probe, weder der Elementarzellparameter noch der Intensitätenabfolge der Reflexe, festgestellt. Für $T = 440$ K und $T = 470$ K bestand eine gringfügige Undichtigkeit des Tensi-Eudiometers. Der Druckanstieg erfolgte zu Beginn des Heizvorgangs, wohingegen der Druck in der Apparatur bei den übrigen Messugen kontinuierlich bis zum Erreichen des Gleichgewichtsdrucks anstieg.

Geht man davon aus, daß die Experimente nicht unter Gleichgewichtsbedingungen sondern im statischen Vakuum stattgefunden haben, so sollte eine Zersetzung der Probe in einer Neutronenküvette oder einem NMR-Röhrchen noch geringer sein. Zudem stellt die Verfärbung der Probe einen sensiblen Indikator dar.

4.5 Neutronendiffraktion

Um eine möglichst gute Kenntnis bezüglich der statischen Strukturen sowie der Wahrscheinlichkeitsdichten der Teilchen insbesondere des Wasserstoffs der isotypen Alkalimetallhydrogensulfide zu erhalten, wurde Neutronenbeugung in einem weiten Temperaturbereich an NaDS und KDS durchgeführt. Die Meßparameter der hierzu an pulverförmigen Proben durchgeführten Diffraktionsexperimente sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Um eine Abschätzung des experimentellen Fehlers zu ermöglichen, wurden einige Messungen bei Raumtemperatur mehrfach durchgeführt. Hierbei wurde zudem der Einfluß einer Probenoptimierung durch Umkristallisation von KDS ermittelt (Kap. 4.5.4).

Als Startmodelle der Rietveld-Verfeinerungen dienten die in Kapitel 4.3 beschriebenen Strukturmodelle [54, 82].

Tabelle 4.6: Experimentelle Parameter der an NaDS und KDS durchgeführten Neutronenbeugungsuntersuchungen.

Substanz	Probenbezeichnung (vgl. Tab. 4.1 S. 67)	T/ K	Detektorposition Bank 1 /°	Bank 2 /°	Kommentar
NaDS	1	4	28,3	179,8	
	1	87	28,3	179,8	
	1	120	28,3	179,8	
	1	140	28,3	179,8	
	1	200	28,3	179,8	
	1	RT[a]	28,3	179,8	
	1	330	28,3	179,8	
	1	350	28,3	179,8	
	1	400	28,3	179,8	
KDS	1[b]	4	35,5	124,5	
	2	45	28,3	179,8	
	2	90	28,3	179,8	
	2	120	28,3	179,8	
	2(a)[c]	RT[a]	45,0	124,5	
	2(b)[c]	RT[a]	28,3	179,8	
	2(c)[c]	RT[a]	28,3	179,8	
	3(d)[c]	RT[a]	28,1	125,5	Probe umkristallisiert
	2	330	28,3	179,8	
	2	350	28,3	179,8	Schwankungen der Temperatur
	2	435	28,3	179,8	
	2	470	28,3	179,8	
	2	540	28,3	179,8	

[a] Die Messung erfolgte nicht im Cryo-Furnace.
[b] Die Messung wurde in einer Küvette mit 8 mm Durchmesser durchgeführt.
[c] Buchstaben zur eindeutigen Bezeichung der Messungen.

Zudem wurde Einkristallneutronendiffraktion an KHS und KDS bei RT durchgeführt. Durch die Vorzüge der Einkristall- gegenüber der Pulverdiffraktion konnten die Erkenntnisse über die Wahrscheinlichkeitsdichten der Teilchen ergänzt werden.

Im folgenden sollen zuerst die Ergebnisse der Diffraktion an pulverförmigen Proben dargelegt werden, um anschließend die Erkenntnisse der Einkristalldiffraktion zu diskutieren. Auf das thermische Verhalten einzelner Parameter, die aus den Diffraktionsexperimenten hervorgehen, wird am Ende von Kapitel 4.5 eingegangen.

4.5.1 TT-Modifikation

Abbildung 4.7 zeigt bei $T = 4\,\mathrm{K}$ aufgenommene Diffraktogramme von NaDS und KDS. Im Falle des KDS sind Fremdreflexe einer nicht näher charakterisierten und durch Debey-

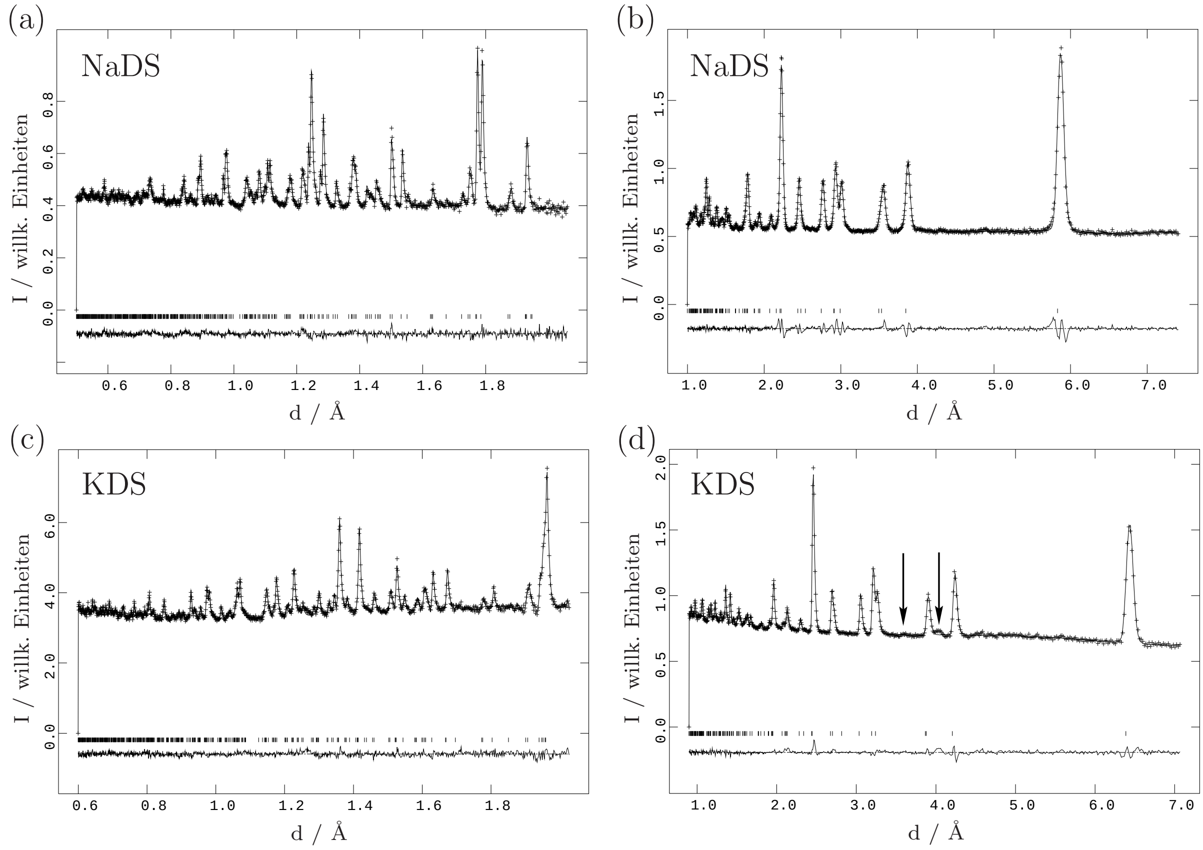


Abbildung 4.7: Neutronendiffraktogramme von NaDS und KDS $T = 4\,\mathrm{K}$ (TTM), (a), (c): Rückstreuung $2\Theta = 179,8°$ und (b), (d): Vorwärtsstreuung $2\Theta = 28,3°$.

Scherrer Aufnahmen nicht beobachteten Verunreinigung zu erkennen (Abb. 4.7(d)). Daß diese Verunreinigungen bei der Phasenanalyse (Kap. 4.2.3) nicht bemerkt wurden, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß lediglich ein kleiner Teil jeder Charge zur Analyse verwendet wurde. Im Verlauf der Auswertung erwiesen sich die Fremdreflexe als nicht störend, so daß die entsprechenden Bereiche nicht von der Auswertung ausgeschlossen werden mußten. Desweiteren sei auf das ungünstige Verhältnis von Untergrund zu Reflexintensität hingewiesen. Der Probenuntergrund stammt von inkohärenter Streuung des Vanadiums (Cryo-Furnace) und des Wasserstoffanteils der Proben sowie eventuell vorliegender amorpher Verunreinigungen. Zudem ist die Statistik der einzelnen Meßpunkte nicht zufriedenstellend. Daher wurden die folgenden Messungen mit deutlich gesteigerter Substanzmenge durchgeführt, was durch den Wechsel auf Küvetten mit einem Durchmesser von 11 mm (vorher 8 mm) ermöglicht wurde.

Bereits die Verfeinerung des Startmodells führt zu akzeptablen Ergebnissen. Fourier-Analysen der Diffraktogramme zeigen jedoch auch bei tiefen Temperaturen eine geringfügige Anisotropie der Wahrscheinlichkeitsdichte des Deuteriums (Abb. 4.8). Die Berücksichtigung anisotroper thermischer Auslenkung bewirkt eine Verbesserung der Anpassung des auf F_o^2 bezogenen Bragg R-Wertes um ca. 1,0 % für NaDS bei $T = 4\,\mathrm{K}$ sowie 1,3 % und 2,6 %

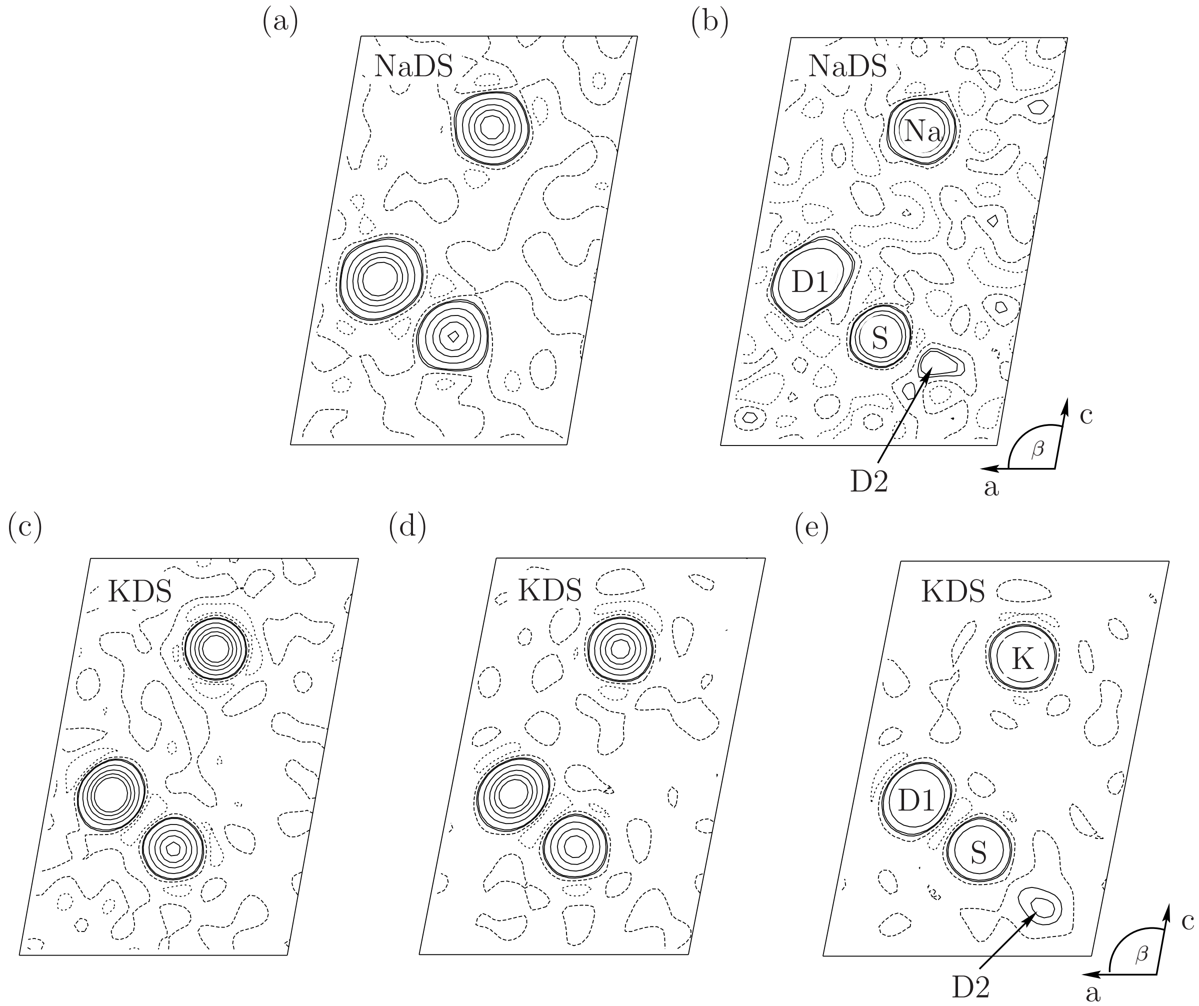


Abbildung 4.8: Fourier-Schnitte der (010) Ebene mit $z = 1/4$ von NaDS und KDS (TTM), (a): $T = 4\,\mathrm{K}$, (b): $T = 87\,\mathrm{K}$, (c): $T = 4\,\mathrm{K}$, (d): $T = 45\,\mathrm{K}$ und (e): $T = 90\,\mathrm{K}$. Durchgezogene Linien zeigen positive Kerndichte, gestrichelte Linien zeigen Kerndichte ≤ 0 an.

für KDS bei $T = 4\,\mathrm{K}$ bzw. $T = 45\,\mathrm{K}$. Mit dieser Erweiterung des Strukturmodells ist eine Erhöhung der Anzahl struktureller Parameter von 13 auf 16 verbunden.

Die Fourier-Schnitte der Messungen bei $T = 87\,\mathrm{K}$ (NaDS) und $T = 90\,\mathrm{K}$ (KDS) weisen ein zusätzliches Streumaximum auf, welches eine näherungsweise als linear zu betrachtende Einheit mit dem HS^- Ion bildet (Abb. 4.8(b), (e)). Zudem ist die Profilanpassung für die Daten des Detektors in Richtung der Vorwärtsstreuung nicht zufriedenstellend (Abb. 4.9(a),(b)). Für KDS ist dieses deutlich ausgeprägter als für NaDS.

Die Hinzunahme einer zusätzlichen Deuteriumposition D2, Wyckoff Symbol 2e, bewirkt eine signifikante Verbesserung der Anpassung (Abb. 4.9(c), (d)). Die partielle Besetzung der beiden Deuteriumpositionen wird für die Verfeinerung entsprechend der chemischen Zusammensetzung der Verbindung festgesetzt. Wegen der geringen Besetzung der D2 Position ist es sinnvoll nur isotrope thermische Auslenkung für diese Position zu berücksichtigen. Die Ergebnisse sowie die auswertungsrelevanten Parameter der Verfeinerungen sind in Tabelle 4.10

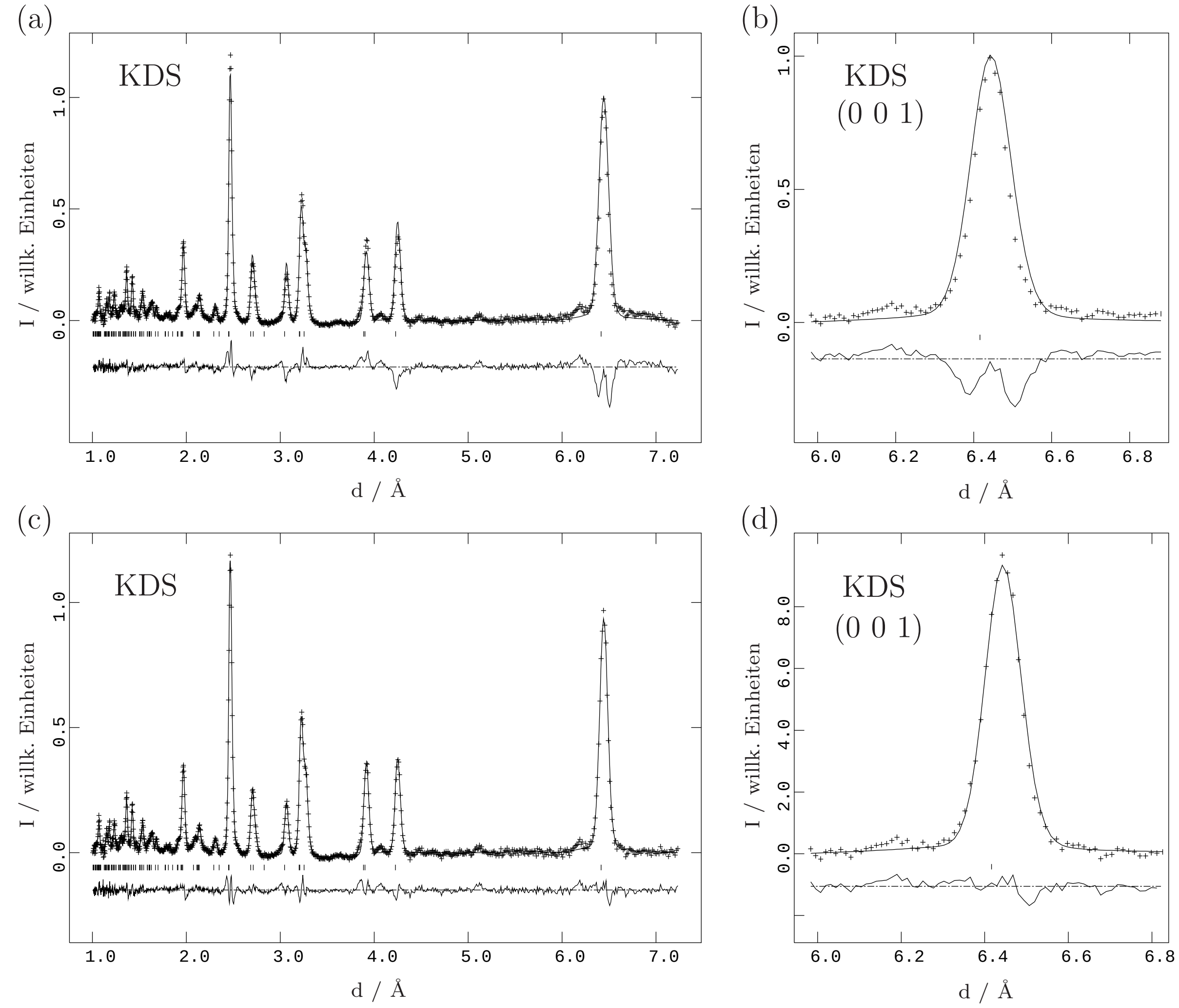


Abbildung 4.9: Rietveld-Anpassungen der Neutronendiffraktogramme von KDS $T = 90\,\mathrm{K}$ (TTM) (a), (b) Strukturmodell nach Metzner, (c), (d) erweitertes Strukturmodell, (a), (c): Vorwärtsstreuung $2\Theta = 35,5^\circ$ und (b), (d): Profilanpassung des (0 0 1)-Reflexes. Der Untergrund ist subtrahiert, um die Qualität der Profilanpassung herauszustellen.

auf Seite 80 zusammengefaßt.

Auffällig an den Ergebnissen der Verfeinerung ist, daß die Bragg R-Werte ($R_{F_o^2}$) von Bank 2 für alle Anpassungen deutlich schlechter sind als für Bank 1. Dies ist eine Folge der schwierigen Untergrundanpassung, da durch die Reflexüberlappung die Positionierung von Stützstellen nur unzureichend möglich ist. Zum anderen zeigt die Reflexintensiät eines *time-of-flight* Diffraktogramms eine Q-Wertabhängigkeit, die eine Abnahme der Reflexintensität zu großen Q-Werten bedingt [150]. Es kann gezeigt werden, daß eine Einschränkung des Auswertungsbereiches zur Verbesserung der Güteparameter führt, was jedoch einen Informationsverlust beinhaltet.

Bereits bei Temperaturen von 4 K ist die thermische Auslenkung des Deuteriums deutlich größer als die der übrigen Teilchen (Abb. 4.10 S. 79, Tab. 4.10 S. 80). Die Hauptachsenwerte der Ellipsoide thermischer Auslenkung des Deuteriums sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Tabelle 4.7: Hauptachsenwerte der Ellipsoide thermischer Auslenkung des Deuteriums (TTM) von NaDS und KDS.

NaDS	$\langle u_x^2 \rangle$ / Å^2	$\langle u_y^2 \rangle$ / Å^2	$\langle u_z^2 \rangle$ / Å^2
4 K	0,037(1)	0,032(1)	0,018(1)
87 K	0,044(2)	0,038(1)	0,013(1)
KDS			
4 K	0,029(2)	0,024(2)	0,012(2)
45 K	0,039(1)	0,037(1)	0,012(1)
90 K	0,045(2)	0,038(2)	0,016(1)

Die Abstufung $u_x > u_y > u_z$ ist folgendermaßen zu interpretieren (Abb. 4.10): Die z-Komponente entspricht der Translation des Anions. Demgegenüber repräsentieren die x- und y-Komponenten die Librationsamplituden. Diese Interpretation der Auslenkungsparameter ist wegen einer möglichen Kopplung der Bewegungskomponenten nur näherungsweise gültig (vgl. Diskussion Kap. 4.5.7). Die Abstufung $u_x > u_y$ ist auf die elektrostatische Repulsion der Kationen zurückzuführen, die in x-Richtung näher sind als in y-Richtung.

Die Bindungslänge des DS^- Ions stimmt sehr gut mit dem erwarteten Wert von $d = 1,34(2)$ Å [23, 74] überein.

Die partielle Besetzung der zweiten Deuteriumposition D2 ist bei vergleichbaren Temperaturen für NaDS ($T = 87$ K) mit ca. 4,1 % geringer als für KDS ($T = 90$ K) mit ca. 9.0 %. Die Bindungslänge d(D2S) $= 0,91$ Å ist für NaDS deutlich zu gering. Sofern die Reorientierung des Anions mit einer gegenläufigen Auslenkung des Schwefelatoms von seiner Gleichgewichtsposition verbunden ist, kann eine derartige scheinbare Abstandsverkürzung beobachtet werden. Versuche eine solche Bewegung über ein Splitlagen Modell zu beschreiben, bewirken jedoch keine signifikante Verbesserung der Verfeinerungsergebnisse, was auf die geringe Streulänge des Schwefels sowie die geringe Besetzung der Position zurückzuführen sein dürfte.

Auffällig ist, daß die Kalium-Kalium Abstände für M 1/2 bzw. M 3/4 zu M 6 (Abb. 4.10, 4.11) nicht der thermischen Ausdehnung des Gitters entsprechend mit der Temperatur ansteigen, sondern bei $T = 87$ K (NaDS) bzw. $T = 90$ K (KDS) geringer werden. Um beurteilen zu können, ob dieses auf eine infolge der abnehmenden Besetzung der Position D1 geringere Abstoßung von M 6 und D1 zurückzuführen ist, wären weitere Neutronenbeugungsexperimente notwendig.

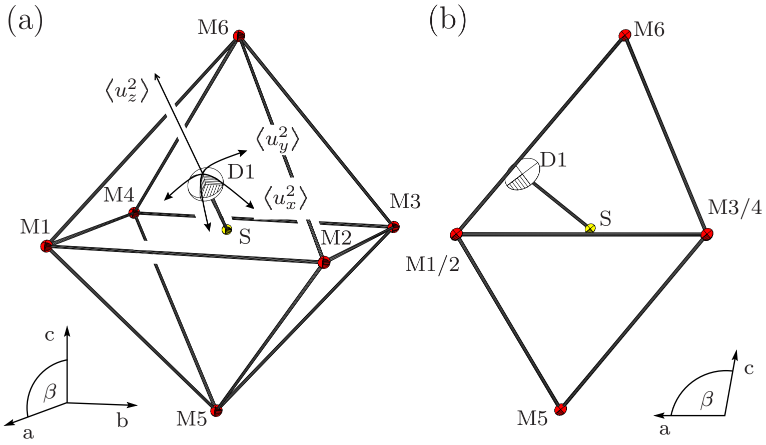


Abbildung 4.10: Anionenkoordinationspolyeder NaDS bei $T = 4\,\mathrm{K}$ (TTM), (a) räumliche Darstellung, (b) Blick entlang [0 1 0]. Die Ellipsoide thermischer Auslenkung der Teilchen sind auf eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerndichte von 50 % normiert. Nur für Deuterium D1 wurde anisotrope thermische Auslenkung in der Verfeinerung berücksichtigt.

Tabelle 4.8: Atomabstände NaDS und KDS $T = 4\,\mathrm{K}$ (TTM).

$d/$ Å	NaDS	KDS
M1-M2	4,454	4,901
M1-M5	3,890	4,265
M1-M6	4,646	5,120
M2-M3	3,916	4,306
M3-M5	4,204	4,679
M3-M6	4,038	4,391
D1-S	1,353	1,347
M1-S	3,057	3,314
M4-S	2,880	3,215
M5-S	2,865	3,191
M6-S	3,073	3,350
M1-D1	2,629	2,912
M6-D1	2,698	2,954

Standardabweichungen: $\sigma(d) = 0,007\,\text{Å}$.

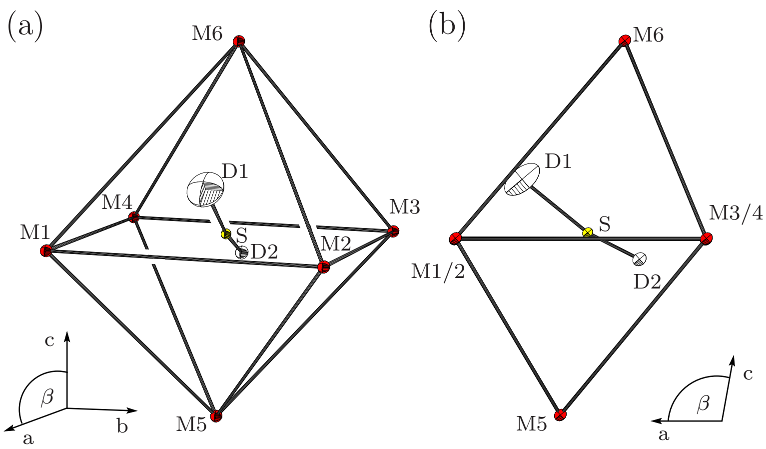


Abbildung 4.11: Anionenkoordinationspolyeder NaDS bei $T = 87\,\mathrm{K}$ (TTM), (a) räumliche Darstellung, (b) Blick entlang [0 1 0]. Die Ellipsoide thermischer Auslenkung der Teilchen sind auf eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerndichte von 50 % normiert. Nur für Deuterium D1 wurde anisotrope thermische Auslenkung in der Verfeinerung berücksichtigt.

Tabelle 4.9: Atomabstände NaDS und KDS $T = 87\,\mathrm{K}$ bzw. $T = 90\,\mathrm{K}$ (TTM).

$d/$ Å	NaDS	KDS
M1-M2	4,457	4,925
M1-M5	3,906	4,307
M1-M6	4,643	5,084
M2-M3	3,926	4,318
M3-M5	4,214	4,750
M3-M6	4,023	4,365
D1-S	1,321	1,324
M1-S	3,042	3,323
M4-S	2,902	3,232
M5-S	2,881	3,266
M6-S	3,055	3,290
M1-D1	2,620	2,911
M6-D1	2,697	2,930
D2-S	0,913	1,34
M4-D2	2,482	2,818
M5-D2	2,731	2,754

Standardabweichungen: $\sigma(d) = 0,007\,\text{Å}$ außer $\sigma(d(\mathrm{D2-S})) = 0,03\,\text{Å}$.

Tabelle 4.10: Kristallographische Parameter von NaDS und KDS (TTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeierungen von Neutronendiffraktogrammen.

	NaDS		KDS		
	4 K	87 K	4 K	45 K	90 K
a / Å	3,9160(1)	3,9255(2)	4,3064(2)	4,3117(1)	4,3189(2)
b / Å	4,4544(2)	4,4572(2)	4,9101(3)	4,9185(2)	4,9247(2)
c / Å	5,9377(2)	5,9450(3)	6,5381(4)	6,5460(3)	6,5533(3)
$\beta/^\circ$	99,694(3)	99,728(4)	100,895(4)	100,880(3)	101,011(3)
x(M)	0,2313(7)	0,2304(8)	0,232(1)	0,2322(7)	0,2340(9)
z(M)	0,7671(5)	0,7646(5)	0,764(7)	0,7615(5)	0,7598(7)
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{M})\rangle$ / Å^2	0,0090(6)	0,0135(7)	0,005(1)	0,0093(6)	0,0154(8)
x(S)	0,2376(8)	0,2468(1)	0,256(1)	0,2578(8)	0,2544(1)
z(S)	0,2498(5)	0,2518(7)	0,254(1)	0,2592(5)	0,2599(8)
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{S})\rangle$ / Å^2	0,0055(5)	0,0054(6)	0,008(1)	0,0072(5)	0,0103(6)
x(D1)	0,5453(5)	0,5443(5)	0,531(8)	0,5301(5)	0,5290(7)
z(D1)	0,3931(4)	0,3942(4)	0,392(6)	0,3925(4)	0,3918(6)
Besetzung(D1)[a]	1	0,959(3)	1	1	0,910(3)
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,0295[b]	0,0311[b]	0,0225[b]	0,0300[b]	0,0335[b]
$\langle u_{11}^2(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,028(1)	0,0264(2)	0,016(2)	0,022(1)	0,021(2)
$\langle u_{22}^2(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,032(1)	0,0348(1)	0,025(2)	0,037(1)	0,045(2)
$\langle u_{33}^2(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,026(1)	0,0266(1)	0,024(3)	0,029(2)	0,031(2)
$\langle u_{13}^2(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	-0,0048(8)	-0,0111(9)	-0,004(2)	-0,0088(8)	-0,005(2)
d(D1-S) / Å	1,353(3)	1,321(5)	1,347(6)	1,324(4)	1,324(5)
x(D2)		0,022(8)			-0,012(7)
y(D2)		1/4			1/4
z(D2)		0,181(5)			0,117(7)
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{D2})\rangle$ / Å^2		0,0045(6)			0,046(9)
d(D2-S) / Å		0,913(3)			1,341(3)
$\angle$(D1-S-D2) / °		168(2)			177(2)
[c]R_{wP} / %	2,3/1,9	2,2/1,7	1,7/1,7	1,5/1,3	1,5/1,3
[c]$R_{F_o^2}$ / %	3,7/13,2	4,3/15,5	7,8/10,3	4,8/9,24	5,7/13,0
χ^2	2,08	1,91	4,40	1,31	1,39
[d]$Q_{\mathrm{Bank\,1}}$ / Å^{-1}	1,0 - 6,3	1,1 -6,2	1,0 - 7,0	1,0 - 6,2	1,0 - 6,2
[d]$Q_{\mathrm{Bank\,2}}$ / Å^{-1}	3,2 - 12,5	3,2 - 12,5	3,2 - 10,5	3,2 - 9,9	3,2 - 9,9
[e]Parameter	53/16	56/20	37/16	41/16	44/20
[c]Untergrund	12/14	12/14	6/6	6/6	8/6

[a] Die Summe der Besetzung beider Deuteriumpositionen ist festgesetzt f(D1)+f(D2) = 1.

[b] Berechnet aus den Parametern aniosotroper thermischer Auslenkung.

[c] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[d] Der Auswertungsbereich wird in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[e] Die Parameter der Verfeinerung werden in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

4.5.2 MT-Modifikation

Bei Temperaturen unterhalb von RT werden die Diffraktogramme der MTM von NaDS und KDS durch das Strukturmodell von Metzner, welches in Kapitel 4.3 erläutert wurde, gut beschrieben (Abb. 4.12).

Die bereits in der TTM beobachtete Anisotropie der thermischen Auslenkung der Deuteriumatome wurde auch für die MTM ermittelt und in den Rietveld-Verfeinerungen berücksichtigt.

Die Diffraktogramme der Raumtemperaturmessung weisen einige Reflexe auf, die systematische Abweichungen in Bezug auf das ursprüngliche Modell erkennen lassen (Abb. 4.13 S. 83). Diese werden auch bei den übrigen Raumtemperaturdiagrammen von NaDS und KDS beobachtet. Eine Fourier-Analyse der Daten unter Vorgabe der Phasen der Reflexe, wie sie aus dem Modell von Metzner resultieren, zeigt, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte des Deuteriums Dreiecksgestalt aufweist (Abb. 4.14 S. 83). Diese kann durch ein *Split-Atom-Modell* generiert werden. Dazu werden die Wahrscheinlichkeitsdichten überlagernder Positionen summiert. Zusätzlich zur ursprünglichen Lage des Deuteriums D1 (Wyckoff Symbol 6c) wird eine Lage D2 (Wyckoff Symbol 18h, Lageparameter (x -x z)) eingeführt. Da ein derartiges Modell zu einer starken Korrelation einzelner Parameter führen kann, besonders die der thermischen Auslenkung von Atomen, ist es notwendig, die Anzahl der zu verfeinernden Parameter möglichst gering zu halten. Daher wird für die zusätzliche Lage nur isotrope thermische Auslenkung berücksichtigt und die Summe der Besetzungen beider Lagen auf die chemische Zusammensetzung der Probe festgesetzt. Dem Modell entsprechend ergibt sich für jedes Deuteriumatom ein Splitlagenmodell mit acht Positionen.

Rietveld-Verfeinernungen der für Raumtemperatur zur Verfügung stehenden Diffraktogramme des NaDS und KDS mit einem entsprechend modifizierten Strukturmodell zeigen in allen Fällen eine deutliche Verbesserung der Anpassung (Abb. 4.15 S. 84). Das Ergebnis einer Fourier-Analyse der extrahierten Strukturfaktoren zeigt Abbildung 4.16 auf Seite 84. Es ist zu erkennen, daß die Dreiecksgestalt der *pdf* des Deuteriums deutlich ausgeprägter ist, als dieses mit dem ursprünglichen Modell der Fall ist. Die Phasen aller beobachteten Reflexe werden durch die Erweiterung des Modells nicht beeinflußt, so daß keine weiteren Annahmen mit der Erweiterung des Modells verbunden sind.

Da für KDS mehrere unabhängige Messungen bei RT durchgeführt wurden, bestand die Möglichkeit, die Signifikanz des Modells sowie die einzelner Parameter zu überprüfen. Es zeigt sich, daß die Werte der Parameter innerhalb enger Grenzen reproduzierbar sind (Tab. 4.11 S 87). Auch die simultane Verfeinerung aller bei RT von KDS aufgenommenen Diffraktogramme mit nur einem Strukturmodell bewirkt nur eine geringfügige Verschlechterung der Einzelanpassungen (Tab. 4.11 S 87). Die arithmetischen Mittelwerte der durch die Verfeinerungen resultierenden Parameter sind ebenfalls in Tabelle 4.11 auf Seite 87 auf-

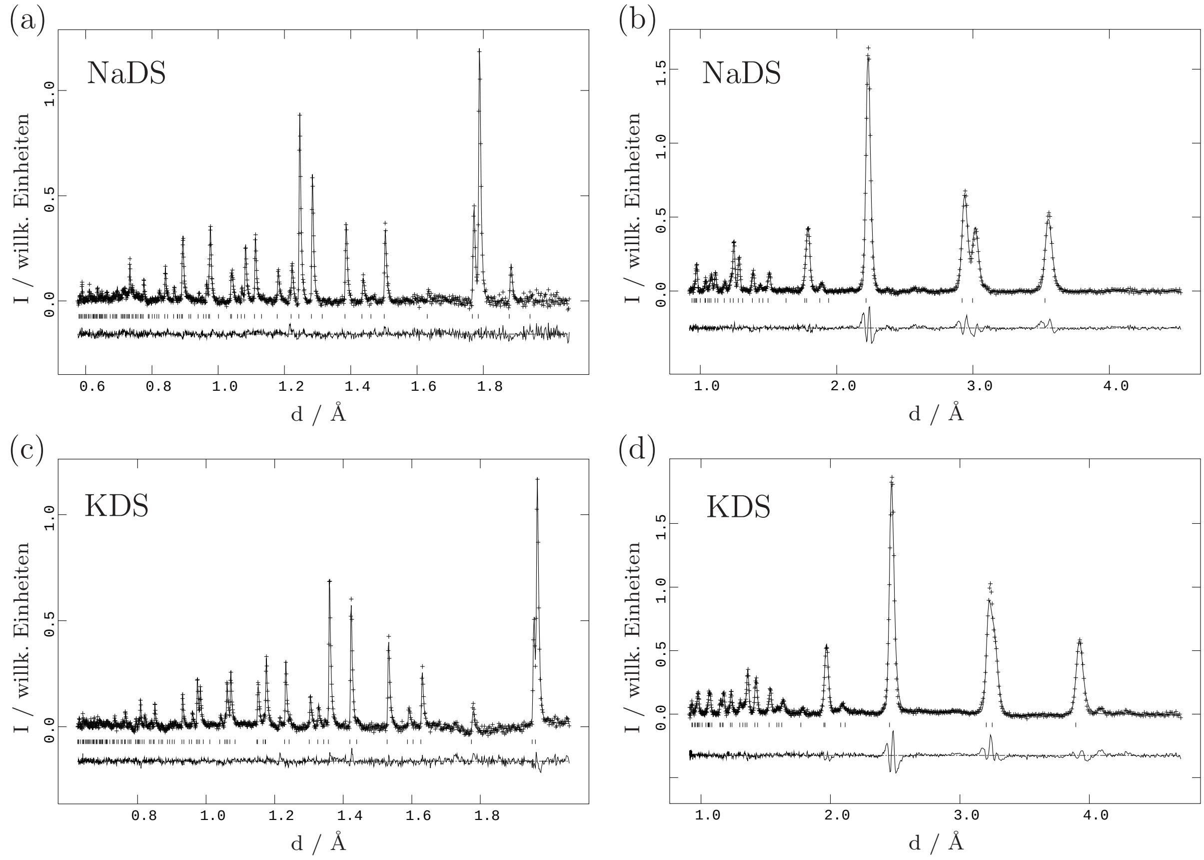


Abbildung 4.12: Rietveld-Anpassungen der Neutronendiffraktogramme von NaDS und KDS $T = 120\,\mathrm{K}$ (MTM), (a), (c): Vorwärtsstreuung $2\Theta = 28,3°$ und (b), (d): Rückstreuung $2\Theta = 179,8°$. Der Untergrund ist subtrahiert, um die Qualität der Profilanpassung herauszustellen.

geführt. Sie besitzen eine geringfügig größere Standardabweichung als die Parameter der Einzelmessungen. Entsprechendes wird für die Ergebnisse aus Verfeinerungen des ursprünglichen Strukturmodells von Metzner beobachtet (Tab. 4.12 S. 88). Es zeigt sich jedoch, daß die Standardabweichungen für die Besetzung und den thermischen Auslenkungsparameter der Position D2 am größten sind, was zum einen durch die zu erwartende Korrelation der Parameter und zum anderen durch die Größe des strukturellen Effektes selbst begründet sein kann. Die Korrelation der an die Position von D2 geknüpften Parameter ist stärker als die der übrigen, aber insgesamt gering.

Die Verbesserung der Anpassung zeigt sich quantitativ in einer Verringerung der Bragg- und Profil-R-Werte sowie im reduzierten χ^2. Die absolute Verbesserung der Profilanpassung ist gering, was am hohen Verhältnis von Untergrund zu Reflexintensität liegt [80]. Die Verbesserung des Bragg-R-Wertes ($R_{F_o^2}$) liegt jeweils bei ca. 2 %. Um jedoch beurteilen zu können, ob es sich um eine Verbesserung des Modells aufgrund struktureller Eigenschaften oder einer gestiegenen Anzahl von Parametern handelt, ist das reduzierte χ^2 von Interesse. Dieses sinkt für alle Anpassungen der Daten mit dem erweiterten Strukturmodell, was einer besseren strukturellen Charakterisierung entspricht.

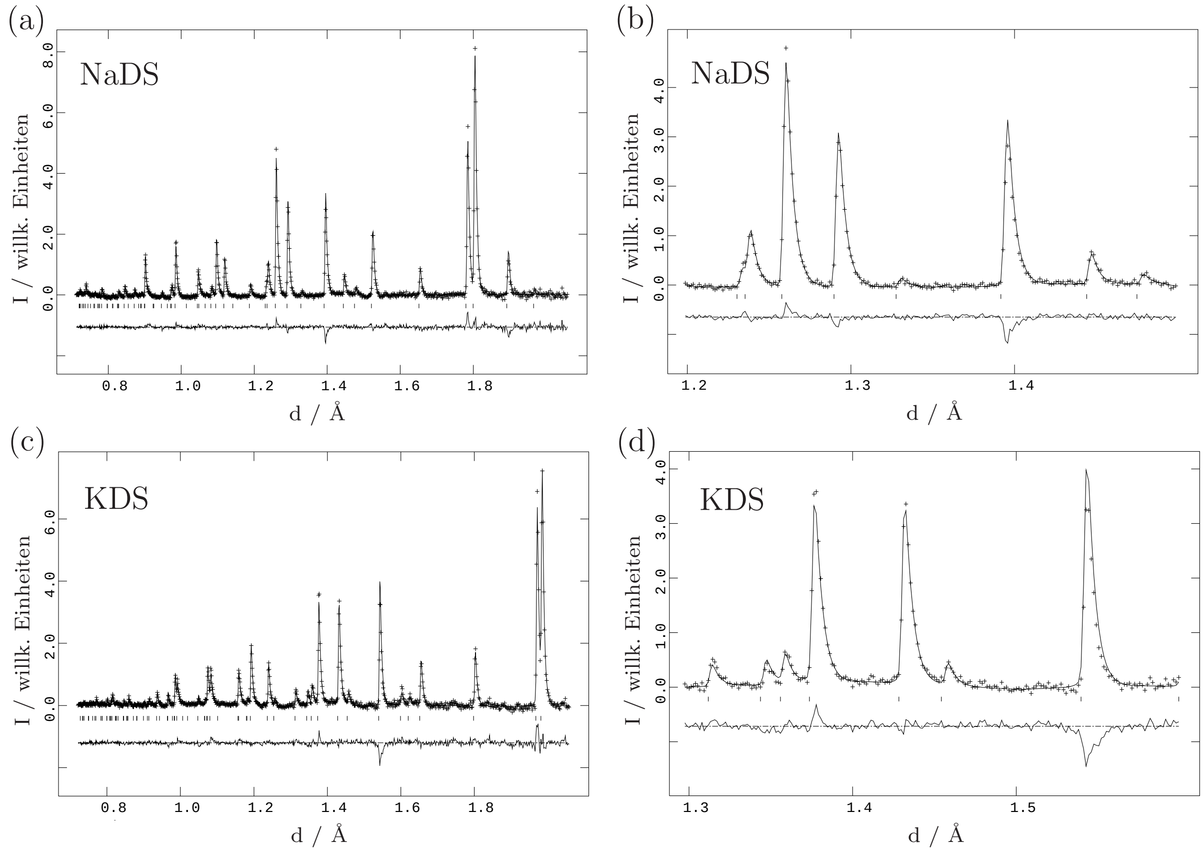


Abbildung 4.13: Rietveld-Anpassungen des Neutronendiffraktogramms der Bank in Rückstreuung $2\Theta = 179,8^\circ$ von NaDS und KDS bei RT (MTM), (a), (c): gesamter Auswertungsbereich und (b), (d): Ausschnitt des Auswertungsbereichs. Der Untergrund ist subtrahiert, um die Qualität der Profilanpassung herauszustellen.

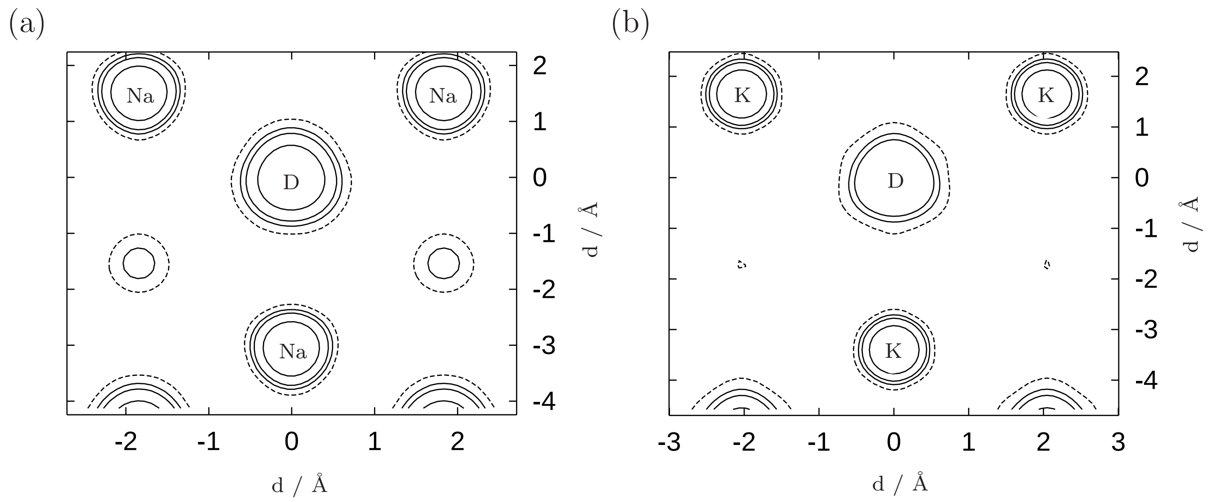


Abbildung 4.14: Fourier-Analyse der Messungen bei RT (MTM) von (a) NaDS und (b) KDS. Schnitte der (001) Ebene mit z = 0,363. Durchgezogene Linien zeigen positive Kerndichte, gestrichelte Linien zeigen Kerndichte ≤ 0 an.

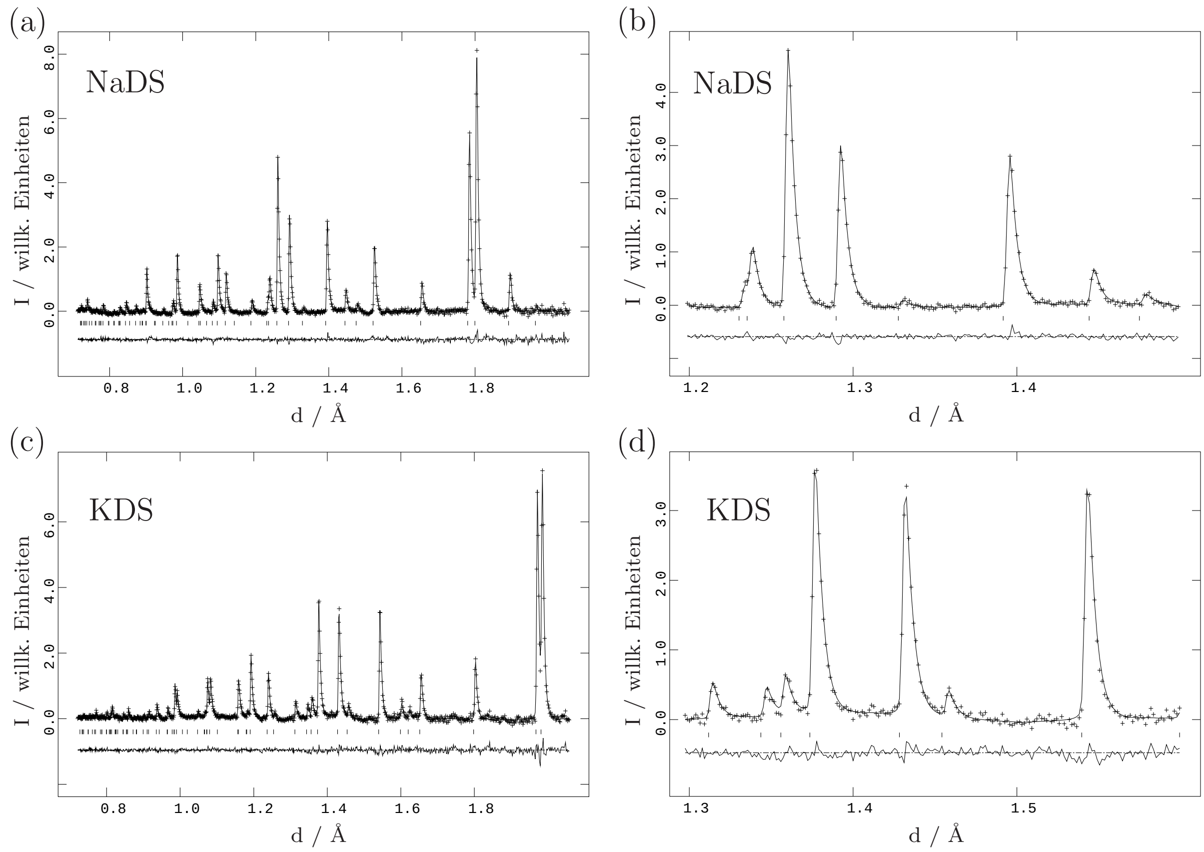


Abbildung 4.15: Rietveld-Anpassungen des Neutronendiffraktogramms des Detektors in Rückstreuung $2\Theta = 179,8^\circ$ von NaDS und KDS bei RT (MTM), (a), (c): gesamter Auswertungsbereich und (b), (d): Ausschnitt des Auswertungsbereichs. Der Untergrund ist subtrahiert, um die Qualität der Profilanpassung herauszustellen.

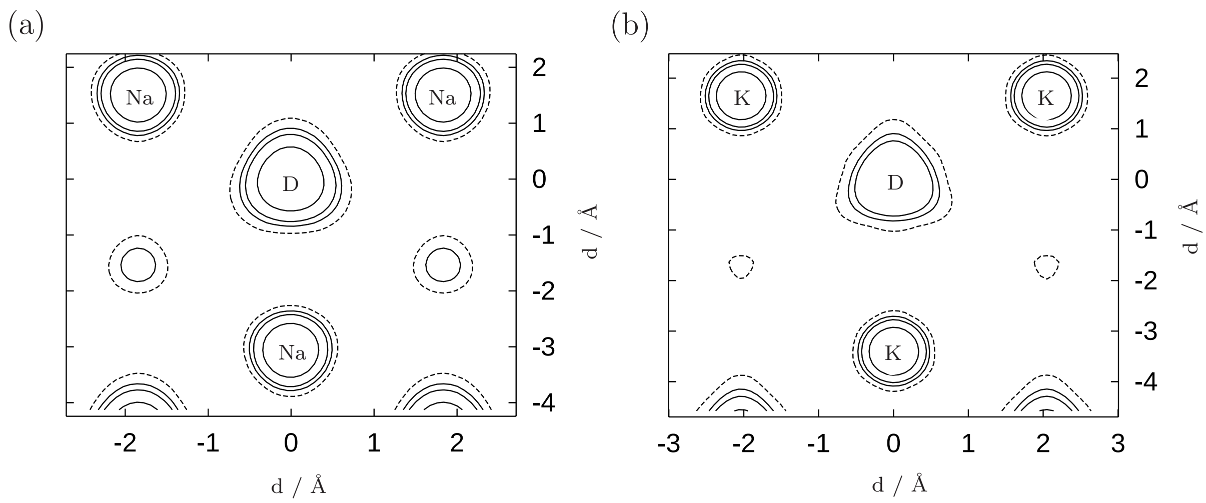


Abbildung 4.16: Fourier-Analyse der Messungen bei RT (MTM) von (a) NaDS und (b) KDS unter Berücksichtigung des erweiterten Strukturmodells der MTM. Schnitte der (001) Ebene mit z = 0,363. Durchgezogene Linien zeigen positive Kerndichte, gestrichelte Linien zeigen Kerndichte ≤ 0 an.

Der Koordinationspolyeder der Anionen, wie er aus den Ergebnissen der Mittelwertbildung resultiert, ist auf Abbildung 4.17 zu sehen. Wie auf den schematischen Abbildungen 4.17(b) und (c) zu erkennen ist, liegen die Position von D2 bezogen auf ihre z-Komponente zwischen den Positionen von Schwefel und D1. Sie sind in Richtung der Kantenmitten der durch die Kationen aufgespannten Dreiecksflächen ausgelenkt. Hieraus resultiert eine Verkürzung der interatomaren Abstände von $d(\mathrm{D1M}) = 2,879\,\text{Å}$ auf $d(\mathrm{D2M}) = 2,657\,\text{Å}$. Auch die Abstände zwischen Schwefel und D2 sind verkürzt von $d(\mathrm{D1S}) = 1,34(1)\,\text{Å}$ auf $d(\mathrm{D2S}) = 1,26(3)\,\text{Å}$. Die Abnahme auf einen Wert unterhalb der zu erwartenden Bindungslänge von $d = 1,34(2)\,\text{Å}$ [23, 74] deutet auf eine Ausweichbewegung des Anions in Bezug auf die Repulsion der Kationenkoordination hin.

Vergleicht man die Ergebnisse der Verfeinerungen beider Modelle, so fällt auf, daß sich im wesentlichen die Wahrscheinlichkeitsdichte des Deuteriums verändert, während die übrigen Teilchen innerhalb der Fehlergrenzen unveränderte thermische Auslenkungskoeffizienten besitzen (Tab. 4.11 S. 87 und 4.12 S. 88). Die Veränderung der *pdf* des Deuteriums durch die Hinzunahme der Position D2 führt zu einem vergrößerten Abstand $d(\mathrm{D1S})$ und zu einer Abnahme der anisotropen thermischen Auslenkung von D1 sowohl in Richtung der DS-Kernverbindungsachse als auch senkrecht dazu.

Entsprechendes gilt auch für NaDS sowie für die Verfeinerungsergebnisse von Messungen oberhalb von Raumtemperatur. Diese sind in den Tabellen 4.13, 4.14 und 4.15 auf den Seiten 89, 90 und 91 zusammengefaßt. Es ist jedoch anzumerken, daß die bereits erwähnten Störeffekte des Cryo-Furnace oberhalb von Raumtemperatur die Auswertung erschweren, so daß hier sicherlich Einschränkungen bezüglich der Genauigkeit der Verfeinerungsergebnisse angebracht sind. Es ist jedoch eine stetige Zunahme des Abstandes der Positionen D1 und D2 zu beobachten, die mit einer Verstärkung der Bewegungsanisotropie einhergeht. Desweiteren kommt es nicht zur Ausbildung von Minima der Wahrscheinlichkeitsdichten zwischen den Deuteriumpositionen, was für eine Libration des Anions spricht. Für Verfeinerungen unterhalb von RT wurde das Modell von Metzner verwendet, da die Verbesserungen der Verfeinerungsergebnisse durch eine Modellerweiterung nicht als signifikant anzusehen sind.

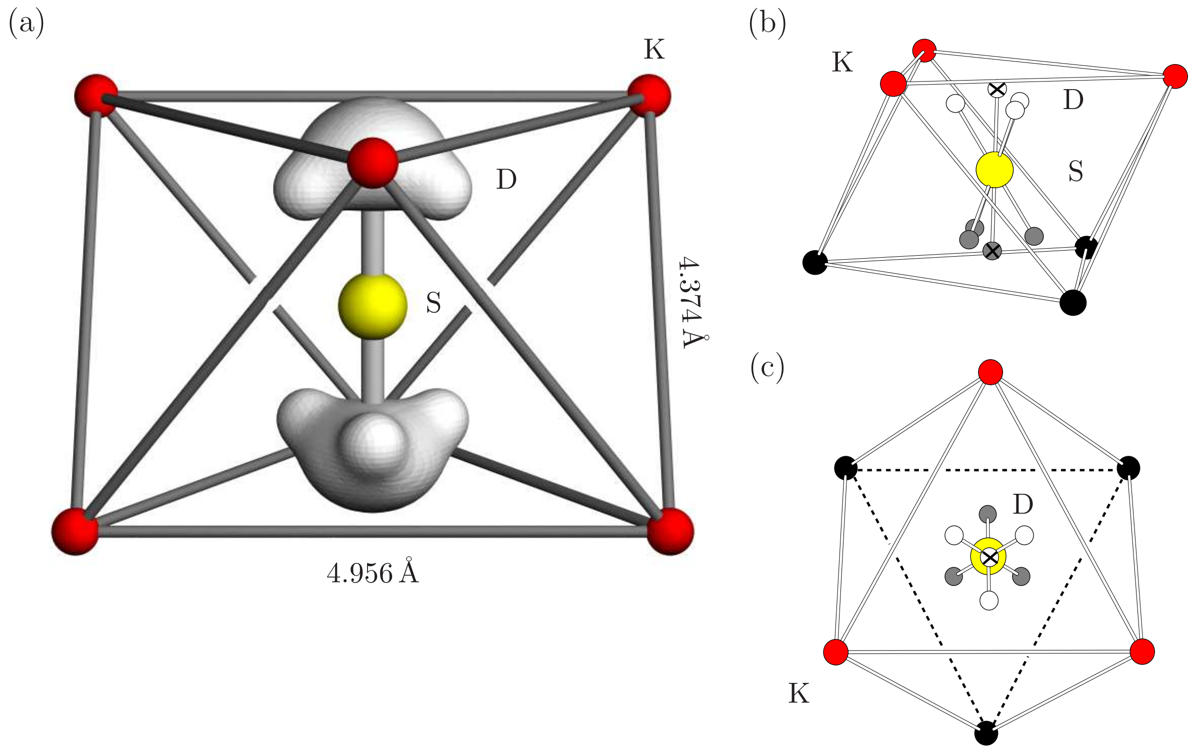


Abbildung 4.17: Anionenkoordinationspolyeder von KDS nach Ergebnissen der Mittelwertbildung aller Verfeinerungen pulverförmiger Proben bei RT (MTM), (a) räumliche Darstellung durch Überlagerung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Deuteriumpositionen D1 und D2 (Wahrscheinlichkeitsdichte Deuterium 75 %), (b) perspektivische Darstellung des Split Atoms Modells, (c) Projektion des Strukturmodells, Blick entlang der c-Achse. Zur besseren Unterscheidbarkeit wurden symmetrieäquivalente Teilchen verschiedener z-Koordinaten in (b) und (c) farblich abgehoben, ◯: Wyckoff Symbol 18h (D2), ⊗: Wyckoff Symbol 6c (D1).

Tabelle 4.11: Kristallographische Parameter von KDS bei RT (MTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen verschiedener Messungen. Zudem werden Ergebnisse einer simultanen Verfeinerung dieser Diffraktogramme sowie der arithmetische Mittelwert der Parameter aufgeführt. Den Verfeinerungen liegt das erweiterte Strukturmodell zugrunde.

Probe	2(a)	2(b)	2(c)	3(d)	simultan	Mittelwert
a / Å	4,9559(1)	4,9561(1)	4,9563(1)	4,9564(1)	4,95608(4)	4,9561(2)
c / Å	9,9220(2)	9,9240(2)	9,9266(2)	9,9281(2)	9,9257(1)	9,925(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{M})\rangle$ / Å^2	0,0407(7)	0,0436(7)	0,0408(7)	0,0447(8)	0,0439(3)	0,043(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{S})\rangle$ / Å^2	0,0377(7)	0,0379(6)	0,0354(7)	0,0328(4)	0,03443(6)	0,036(2)
z(D1)	0,3654(5)	0,3634(8)	0,3659(4)	0,3666(4)	0,3650(4)	0,365(1)
[a]Besetzung(D1)	0,78(2)	0,62(3)	0,76(2)	0,82(9)	0,74(2)	0,74(8)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,0678[b]	0,0530[b]	0,0600[b]	0,0727[b]	0,0659[b]	0,064(8)
$\langle u^2_{11}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,081(1)	0,066(5)	0,076(2)	0,085(2)	0,079(2)	0,077(7)
$\langle u^2_{33}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,041(2)	0,027(4)	0,027(2)	0,048(1)	0,041(1)	0,037(9)
d(D1-S) / Å	1,335(5)	1,356(8)	1,331(4)	1,324(4)	1,340(4)	1,34(1)
x(D2)	0,082(5)	0,067(8)	0,085(5)	0,083(3)	0,074(7)	0,078(8)
z(D2)	0,392(7)	0,387(2)	0,392(3)	0,397(3)	0,393(1)	0,392(4)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{D2})\rangle$ / Å^2	0,062(7)	0,068(4)	0,082(6)	0,025(5)	0,045(6)	0,07(2)
d(D2-S) / Å	1,29(2)	1,26(1)	1,30(2)	1,24(1)	1,233(6)	1,26(3)
[c]R_{wP} / %	1,5/1,3	1,5/1,4	1,7/1,9	1,4/1,7	1,6/1,6[f] 1,9/1,4[f] 1,6/1,5[f] 1,9/1,8[f]	
[c]$R_{F_o^2}$ / %	8,7/8,7	7,3/7,6	7,4/10,7	6,2/11,3	7,9/6,9[f] 8,0/6,7[f] 9,3/7,2[f] 9,5/10,9[f]	
χ^2	0,48	1,20	0,36	1,74		
[d]$Q_{\mathrm{Bank\,1}}$ / Å^{-1}	1,6 - 7,0	1,6 -7,0	1,6 - 7,0	1,6 - 7,0		
[d]$Q_{\mathrm{Bank\,2}}$ / Å^{-1}	3,2 - 8,6	3,2 - 8,6	3,2 - 8,6	3,2 - 9,3		
[e]Parameter	34/11	34/11	33/11	34/11		
[c]Untergrund	6/6	6/6	6/6	6/6		

[a] Die Summe der Besetzung beider Deuteriumpositionen ist festgesetzt f(D1)+f(D2) = 1.

[b] Berechnet aus den Parametern anisotroper thermischer Auslenkung.

[c] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[d] Der Auswertungsbereich ist in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[e] Die Anzahl der Parameter wird in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

[f] Die Gütefaktoren sind in der Reihenfolge 2(a)/2(b), 2(c)/3(d) für Bank 1 bzw. Bank 2 angegeben.

Tabelle 4.12: Kristallographische Parameter von KDS bei RT (MTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen verschiedener Messungen. Zudem werden Ergebnisse einer simultanen Verfeinerung dieser Diffraktogramme sowie der arithmetische Mittelwert der Parameter aufgeführt. Den Verfeinerungen liegt das Strukturmodell von Metzner zugrunde (Kap. 4.3).

Probe	2(a)	2(b)	2(c)	3(d)	simultan	Mittelwert
a / Å	4,9559(1)	4,9561(1)	4,9564(1)	4,9565(1)	4,95614(4)	4,9562(2)
c / Å	9,9217(2)	9,9238(3)	9,9264(3)	9,9276(3)	9,9253(1)	9,925(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{M})\rangle$ / Å^2	0,0395(8)	0,0430(8)	0,0398(8)	0,0427(5)	0,0425(4)	0,042(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{S})\rangle$ / Å^2	0,0366(7)	0,0365(7)	0,0332(7)	0,0328(5)	0,0341(3)	0,033(2)
z(D)	0,3687(2)	0,3694(1)	0,3691(2)	0,3702(1)	0,3699(7)	0,3695(6)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,0942[a]	0,0953[a]	0,0926[a]	0,0914[a]	0,0921[a]	0,093(2)
$\langle u^2_{11}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,116(1)	0,119(5)	0,118(1)	0,111(1)	0,113(1)	0,115(3)
$\langle u^2_{33}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,052(1)	0,048(1)	0,042(1)	0,052(1)	0,051(1)	0,049(4)
d(D1-S) / Å	1,303(1)	1,296(1)	1,299(2)	1,289(1)	1,292(1)	1,296(6)
[b]R_{wP} / %	1,7/1,7	1,7/1,9	1,9/2,3	1,7/2,4	1,8/2,0[e] 2,0/1,8[e] 1,9/1,9[e] 2,3/2,5[e]	
[b]$R_{F_o^2}$ / %	11,0/11,2	9,5/13,7	8,9/13,6	8,8/15,4	11,0/12,9[e] 9,0/12,7[e] 10,3/14,6[e] 8,9/14,8[e]	
χ^2	0,72	1,82	0,51	2,91		
[c]$Q_{\mathrm{Bank\,1}}$ / Å^{-1}	1,6 - 7,0	1,6 -7,0	1,6 - 7,0	1,6 - 7,0		
[c]$Q_{\mathrm{Bank\,2}}$ / Å^{-1}	3,2 - 8,6	3,2 - 8,6	3,2 - 8,6	3,2 - 9,3		
[d]Parameter	30/7	29/7	29/7	30/7		
[b]Untergrund	6/6	6/6	6/6			

[a] Berechnet aus den Parametern anisotroper thermischer Auslenkung.

[b] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[c] Der Auswertungsbereich ist in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[d] Die Anzahl der Parameter wird in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

[e] Die Gütefaktoren sind in der Reihenfolge 2(a)/2(b), 2(c)/3(d) für Bank 1 bzw. Bank 2 angegeben.

Tabelle 4.13: Kristallographische Parameter von NaDS (MTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen. Den Verfeinerungen liegt für T < RT das Strukturmodell von Metzner und für $T \geq$ RT das erweiterte Strukturmodell zugrunde.

	120 K	140 K	200 K	RT	330 K
a / Å	4,4445(2)	4,4478(6)	4,4596(1)	4,4730(1)	4,4757(2)
c / Å	9,0168(5)	9,0251(6)	9,0580(4)	9,1421(1)	9,2322(7)
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{M})\rangle$ / Å^2	0,0218(7)	0,0248(8)	0,0297(9)	0,0502(6)	0,055(2)
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{S})\rangle$ / Å^2	0,0121(5)	0,0145(6)	0,0173(7)	0,0314(4)	0,036(2)
z(D1)	0,3571(2)	0,3579(2)	0,3595(2)	0,3578(8)	0,3635(8)
[a]Besetzung(D1)	1	1	1	0,715(8)	0,82(2)
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,0366[b]	0,0407[b]	0,0538[b]	0,0545[b]	0,0719[b]
$\langle u_{11}^2(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,0463(9)	0,051(1)	0,067(1)	0,072(3)	0,092(6)
$\langle u_{33}^2(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,017(1)	0,019(1)	0,026(1)	0,020(3)	0,031(4)
d(D1-S) / Å	1,288(2)	1,283(2)	1,272(2)	1,303(8)	1,260(7)
x(D2)				0,067(4)	0,11(1)
z(D2)				0,387(3)	0,42(1)
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{D2})\rangle$ / Å^2				0,047(4)	0,074(2)
d(D2-S) / Å				1,16(2)	1,16(4)
[c]R_{wP} / %	2,1/1,7	2,1/1,7	1,8/1,5	1,7/1,5	1,6/1,6
[c]$R_{F_o^2}$ / %	4,2/15,6	5,1/11,5	6,7/10,5	6,8/7,1	7,9/19,0
χ^2	1,89	1,93	1,42	1,05	1,34
[d]$Q_{\mathrm{Bank\,1}}$ / Å^{-1}	1,8 - 6,7	1,8 -6,7	1,8 - 6,7	1,8 - 7,1	1,8 - 7,1
[d]$Q_{\mathrm{Bank\,2}}$ / Å^{-1}	3,2 - 10,8	3,2 - 9,5	3,2 - 9,2	3,2 - 8,8	3,2 - 7,8
[e]Parameter	38/7	38/7	40/7	42/11	44/11
[c]Untergrund	12/8	12/8	12/10	12/8	12/10

[a] Die Summe der Besetzung beider Deuteriumpositionen ist festgesetzt f(D1)+f(D2) = 1.

[b] Berechnet aus den Parametern anisotroper thermischer Auslenkung.

[c] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[d] Der Auswertungsbereich ist in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[e] Die Anzahl der Parameter wird in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

Tabelle 4.14: Kristallographische Parameter von KDS (MTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen. Den Verfeinerungen liegt für T < RT das Strukturmodell von Metzner und für $T \geq$ RT das erweiterte Strukturmodell zugrunde.

	120 K	RT[a]	330 K	350 K
a / Å	4,92574(7)	4,9561(2)	4,9541(1)	4,9498(1)
c / Å	9,7758(2)	9,925(2)	9,9538(2)	10,1251(5)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{M})\rangle$ / Å^2	0,0163(6)	0,043(2)	0,0408(7)	0,060(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{S})\rangle$ / Å^2	0,0137(5)	0,036(2)	0,037(1)	0,053(2)
z(D1)	0,3613(1)	0,365(1)	0,363(3)	0,3710(9)
[b]Besetzung(D1)	1	0,74(8)	0,78(5)	0,74(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,0396[c]	0,064(8)	0,0814[c]	0,0877[c]
$\langle u^2_{11}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,051(1)	0,077(7)	0,101(8)	0,110(7)
$\langle u^2_{33}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,015(1)	0,037(9)	0,04(1)	0,043(4)
d(D1-S) / Å	1,356(1)	1,34(1)	1,36(3)	1,306(9)
x(D2)		0,078(8)	0,06(1)	0,10(8)
z(D2)		0,392(4)	0,406(9)	0,423(5)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{D2})\rangle$ / Å^2		0,07(2)	0,04(2)	0,10(2)
d(D2-S) / Å		1,26(3)	1,30(2)	1,17(4)
[d]R_{wP} / %	2,0/1,6		1,4/1,5	0,8/1,0
[d]$R_{F_o^2}$ / %	6,2/11,6		7,7/22,2	7,5/23,9
χ^2	15,05		2,28	1,41
[e]$Q_{\mathrm{Bank\,1}}$ / Å^{-1}	1,6 - 6,8		1,6 - 6,5	1,6 - 4,8
[e]$Q_{\mathrm{Bank\,2}}$ / Å^{-1}	3,2 - 10,0		3,2 - 7,4	3,2 - 6,9
[f]Parameter	28/7		33/11	33/11
[d]Untergrund	6/6		6/6	6/6

[a] Mittelwert der Verfeinerungen für KDS bei RT (Tab. 4.11 S. 87).

[b] Berechnet aus den Parametern anisotroper thermischer Auslenkung.

[c] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[d] Der Auswertungsbereich ist in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[e] Die Anzahl der Parameter wird in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

Tabelle 4.15: Kristallographische Parameter von NaDS und KDS (MTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen. Den Verfeinerungen liegt für $T \geq$ RT das erweiterte Strukturmodell zugrunde.

	NaDS		KDS		
	RT	330 K	RT^a	330 K	350 K
a / Å	4,47307(1)	4,4758(2)	4,9562(2)	4,9541(1)	4,9498(1)
c / Å	9,1421(2)	9,9232(1)	9,925(2)	9,9537(5)	10,1251(6)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{M})\rangle$ / Å^2	0,0479(6)	0,050(2)	0,042(2)	0,041(2)	0,057(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{S})\rangle$ / Å^2	0,0298(4)	0,033(1)	0,033(2)	0,038(1)	0,054(2)
z(D1)	0,3630(1)	0,368(3)	0,3659(6)	0,3693(3)	0,3767(3)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,0764$^\mathrm{b}$	0,0972$^\mathrm{b}$	0,093(2)	0,1072$^\mathrm{b}$	0,0659$^\mathrm{b}$
$\langle u^2_{11}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,0975(8)	0,122(3)	0,115(3)	0,129(3)	0,167(4)
$\langle u^2_{33}(\mathrm{D1})\rangle$ / Å^2	0,0341(8)	0,049(3)	0,049(4)	0,066(3)	0,083(4)
d(D1-S) / Å	1,253(1)	1,220(3)	1,296(6)	1,301(3)	1,248(3)
$^\mathrm{c}R_{wP}$ / %	2,1/1,9	1,7/1,7		1,5/1,5	1,0/1,1
$^\mathrm{c}R_{F_o^2}$ / %	8,5/9,3	12,4/20,8		10,8/24,8	8,7/24,4
χ^2	1,57	1,59		3,03	1,97
$^\mathrm{d}Q_{\mathrm{Bank}\,1}$ / Å^{-1}	1,8 - 7,1	1,8 -6,8		1,8 - 6,5	1,8 - 4,8
$^\mathrm{d}Q_{\mathrm{Bank}\,2}$ / Å^{-1}	3,2 - 8,8	3,2 - 7,8		3,2 - 7,4	3,2 - 7,0
$^\mathrm{e}$Parameter	38/7	34/11		29/7	29/7
$^\mathrm{d}$Untergrund	12/8	6/6		6/6	6/6

[a] Mittelwert der Verfeinerungen für KDS bei RT (Tab. 4.12 S. 88).

[a] Berechnet aus den Parametern anisotroper thermischer Auslenkung.

[b] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[c] Der Auswertungsbereich ist in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[d] Die Anzahl der Parameter wird in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

4.5.3 HT-Modifikation

Im Temperaturbereich der HTM ist die Bewegung der Teilchen stark angeregt. Dieses führt zu einer sehr geringen Intensität der Bragg-Reflexe (Abb. 4.18). Zudem ist der Untergrund durch thermisch diffuse Streuung stark moduliert.

Zur Verfeinerung der Diffraktogramme wurden wegen der geringen Anzahl der Reflexe Modelle mit nur einer Deuteriumlage verwendet, wobei anisotrope thermische Auslenkung der Deuteriumatome berücksichtigt wurde. Modelle, die eine Kombination verschiedener Positionen beinhalteten, führten zu stark korrelierenden Parametern. Versuche, die Anzahl der Parameter dieser Modelle durch Einfügen physikalisch sinnvoller fester Relationen der Parameter zu verringern, ergaben schlechtere Güteparameter für die Verfeinerungen.

Eine Ausrichtung der Dipole in Richtung der Kationen (Lage 24e) kann ausgeschlossen werden, da eine Verfeinerung dieses Modells nicht möglich ist. Für NaDS kann zudem eine Ausrichtung der Dipole auf die Kanten des Koordinationspolyeders ausgeschlossen werden, da die Verfeinerung dieses Modells divergiert. Im Falle des KDS konkurrieren die Modelle für eine Ausrichtung der Dipole auf die Flächen (Lage 32f) und auf die Kanten (Lage 48h) des Anionenkoordinationspolyeders. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen sind

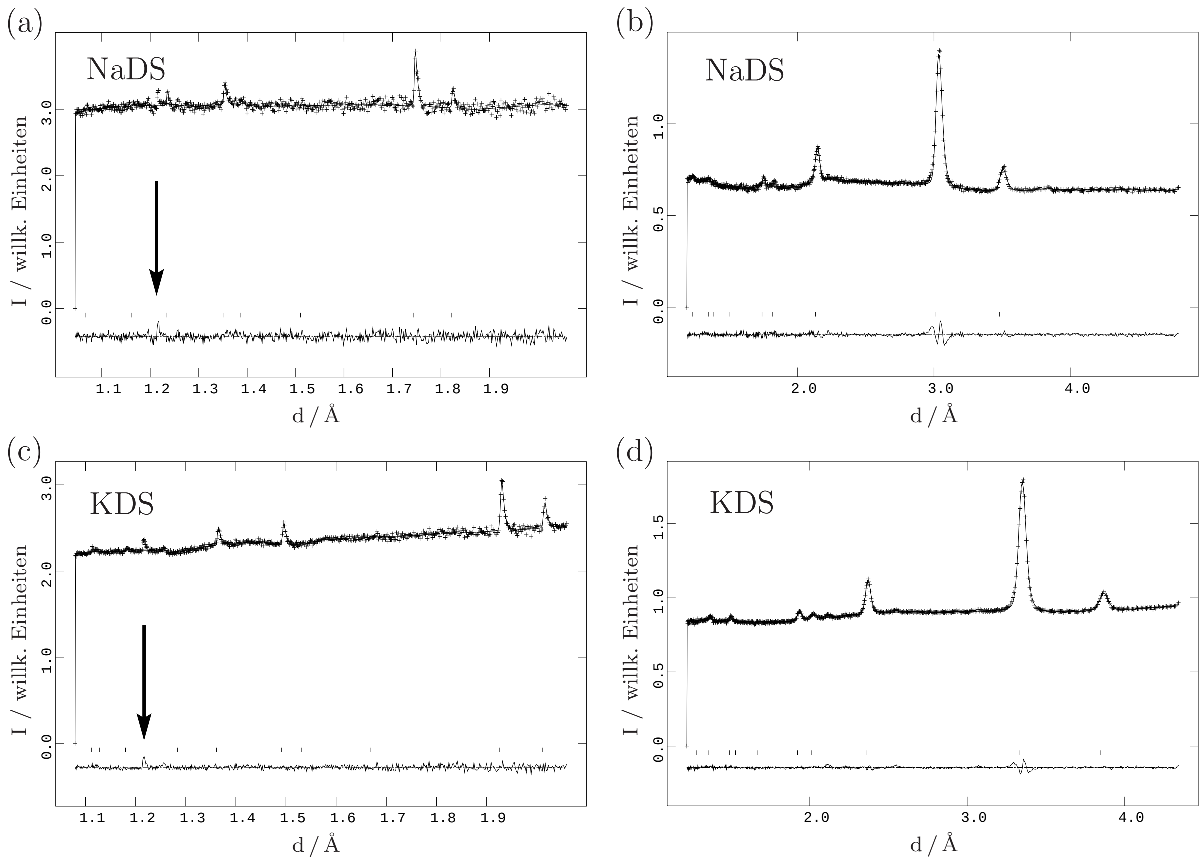


Abbildung 4.18: Rietveld-Anpassungen der Neutronendiffraktogramme von NaDS und KDS bei $T = 400\,\mathrm{K}$ bzw. $T = 470\,\mathrm{K}$ (HTM), (a), (c): Vorwärtsstreuung $2\Theta = 28,3°$ und (b), (d): Rückstreuung $2\Theta = 179,8°$. Die Pfeile markieren die Position eines Vanadium Reflexes.

in Tabelle 4.16 zusammengefaßt. Die Güteparameter erlauben keine Entscheidung darüber, welches Modell zu bevorzugen ist.

Analysiert man die beiden konkurrierenden Modelle, so unterscheiden sich diese im für die Auswertung genutzten Q-Bereich lediglich in den Phasen des (5 1 1)-Reflexes, der für das Modell mit einer Besetzung der Lage 32f ein negatives Vorzeichen hat. Eine Fourier-Analyse der Daten zeigt, daß die *pdf* des Deuteriums für beide Positionen ein Maximum besitzt, welches im Falle des NaDS für eine Ausrichtung des Dipols auf die Kanten des Koordinationspolyeders deutlich geringer ist als für die Kaliumverbindung (Abb. 4.19 S. 96 und 4.20 S. 97). Die Lage der Maxima sowie deren Besetzungsverhältnis ist im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig von der Phase des (5 1 1)-Reflexes. Desweiteren zeigen die Abbildungen die Unterschiede einer Cesáro-Summation im Vergleich zu einer konventionellen Fourier-Summation. Zum einen werden Abbrucheffekte minimiert und zum anderen werden die Dichten einzelner Positionen verschmiert, was zu insgesamt geringeren Wahrscheinlichkeitsdichten führt. Vor allem für die Kaliumverbindung ist der günstige Einfluß der Konvergenzeigenschaften von Cesáro-Summen zu erkennen.

Tabelle 4.16: Kristallographische Parameter von NaDS und KDS (HTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen.

	NaDS	KDS		KDS		KDS
	400 K	435 K		470 K		540 K[a]
	32f	32f	48h	32f	48h	32f
a / Å	6,0478(4)	6,6711(3)	6,6711(3)	6,6810(3)	6,6810(3)	6,707(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{M})\rangle$ / Å^2	0,17(1)	0,139(9)	0,15(1)	0,147(8)	0,16(1)	0,17(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{S})\rangle$ / Å^2	0,101(7)	0,109(4)	0,109(4)	0,104(4)	0,105(4)	0,13(1)
x(D)	0,122(2)	0,112(2)	0,138(3)	0,112(8)	0,141(2)	0,111(5)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	0,157[b]	0,179[b]	0,191[b]	0,174[b]	0,173[b]	0,206[b]
$\langle u^2_{11}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	0,157(8)	0,179(7)	0,120(8)	0,174(7)	0,107(6)	0,21(2)
$\langle u^2_{33}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	u_{11}	u_{11}	0,33(3)	u_{11}	0,31(3)	u_{11}
$\langle u^2_{12}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	-0,034(3)	-0,043(3)	-0,037(6)	-0,045(3)	-0,032(5)	-0,051(9)
d(D-S) / Å	1,27(2)	1,290(6)	1,30(3)	1,31(2)	1,33(2)	1,29(5)
[c]R_{wP} / %	1,4/1,7	0,9/1,0	0,9/1,0	1,4/1,7	1,8/1,1	1,4/3,8
[c]$R_{F_o^2}$ / %	4,5/10,2	7,8/25,8	7,9/26,0	8,0/28,0	9,1/22,6	19,4/28,1
χ^2	1,28	1,28	1,25	1,18	1,18	1,69
[d]$Q_{\mathrm{Bank\,1}}$ / Å^{-1}	1,4 - 5,1	1,6 - 5,1	1,6 - 5,1	1,6 - 4,9	1,6 - 4,9	1,6 - 4,9
[d]$Q_{\mathrm{Bank\,2}}$ / Å^{-1}	3,4 - 5,9	3,1 - 5,7	3,1 - 5,7	3,1 - 5,6	3,1 - 5,6	2,7 - 5,6
[e]Parameter	33/5	29/5	29/6	29/5	29/6	27/5
[b]Untergrund	8/8	6/6	6/6	6/6	6/6	6/6

[a] Die Datenqualität läßt keine Modellunterscheidung zu.

[b] Berechnet aus den Parametern anisotroper thermischer Auslenkung.

[c] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[d] Der Auswertungsbereich ist in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[e] Die Anzahl der Parameter wird in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

Für eine Auswertung der Meßdaten mit Kubisch Harmonischen Funktionen wurden die Strukturfaktoren extrahiert und mit dem Least-Squares-Programm LSFIT an das Strukturmodell angepaßt. Das Programm ermöglicht die simultane Verfeinerung der Daten beider Detektorbänke. Es werden Reflexe eliminiert, die bei gleichem Q-Wert erscheinen. Im zur Verfügung stehenden Auswertungsbereich sind dies die Reflexpaare (5 1 1) und (3 3 3) sowie (4 2 0) und (6 0 0).

Die Verfeinerung zeigt eine starke Korrelation der thermischen Auslenkungsparameter des Anions mit dessen Bindungslänge. Daher wird diese auf einen Wert von $d(\mathrm{DS}) = 1,34\,\text{Å}$ festgesetzt.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 4.17 zusammengefaßt. Die Qualität der Anpassungen entspricht der der Standard-Rietveld Auswertungen, so daß keine der beiden Beschreibungsmöglichkeiten zu favorisieren ist. Abbildungen 4.21(a)-(c) auf Seite 98 zeigen für NaDS bei $T = 400\,\mathrm{K}$ dreidimensionale Darstellungen der *pdf* des Deuteriums bzw. des Anions in Bezug zur Position der Kationen. Das qualitative Ergebnis, eine Vorzugsorientierung des Anions, in der das Deuteriumatom in Richtung der Flächen des Koordinationspolyeders weist, ist unabhängig von der Analysemethode. Eine gesonderte Darstellung entsprechender Abbildungen für KDS kann wegen deren Ähnlichkeit entfallen.

Die Ergebnisse nach der Rietveld-Methode und der Methode der Kubisch Harmonischen Funktionen zeigen eine gute Übereinstimmung der thermischnen Auslenkungsparameter von Kationen und Anionen. Für die translatorischen Bewegungen des Anions müssen die thermischen Auslenkungsparameter des Schwefels mit dem des Anions verglichen werden. Dies zeigt, daß die Näherung, die Bindungslänge des Anions festzulegen, gerechtfertigt war.

Darüber hinaus ist Größe des thermischen Auslenkungsparameters der Kationen hervorzuheben. Ähnliches wurde in den Rotor Phasen des NaOH/OD und KOH/OD festgestellt und mit einer Rotations-Translations Kopplung der Auslenkung der Kationen an die Ladungsasymmetrie der rotierenden Anionen interpretiert [121–123].

Tabelle 4.17: Kristallographische Parameter von NaDS und KDS (HTM), bestimmt durch Entwicklung der aus Neutronendiffraktogrammen extrahierten Strukturfaktoren in Kubisch Harmonische Funktionen.

	NaDS	KDS	
	400 K	435 K	470 K
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{M})\rangle$ / Å^2	0,17(1)	0,16(2)	0,17(2)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{DS})\rangle$ / Å^2	0,10(1)	0,12(3)	0,15(3)
[a]c_{41}	−0,84(8)	−1,1(2)	−1,2(2)
[b]Reflexe	9/7	9/8	9/8
$R(F_o^2)$/ %	11,3	15,3	14,4

[a] Koeffizienten der Kubisch Harmonischen Funktionen (Kap. 3.2.2.3).

[b] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten Auswertungsmethoden wurde versucht, die exatrahierten Strukturfaktoren mit Hilfe der Maximum Entropie-Methode zu analysieren. Diese Methode gilt als weitestgehend modellfrei, was in zahlreichen Veröffentlichungen hervorgehoben wird [71, 89, 117]. Allerdings ergeben sich aus den auf diese Weise bestimmten Wahrscheinlichkeitsdichten „unphysikalische“ Atomanordnungen mit sehr kurzen Atom-Abständen. Ähnliches wurde bei der Auswertung von Einkristallneutronenbeugungsdaten an NaOH/NaOD und KOH/KOD [121] beobachtet. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß durch sukzessive Einschränkung des Auswertungsbereiches eines für ein vorgegebenes Modell generierten Datensatzes ein ähnlicher Effekt auftritt. Im Gegensatz zu Schotte et al. [121] wurde auf die Vorgabe einer Dichteverteilung, um diese dann durch die Maximum Entropie Analyse bestätigt zu bekommen, verzichtet.

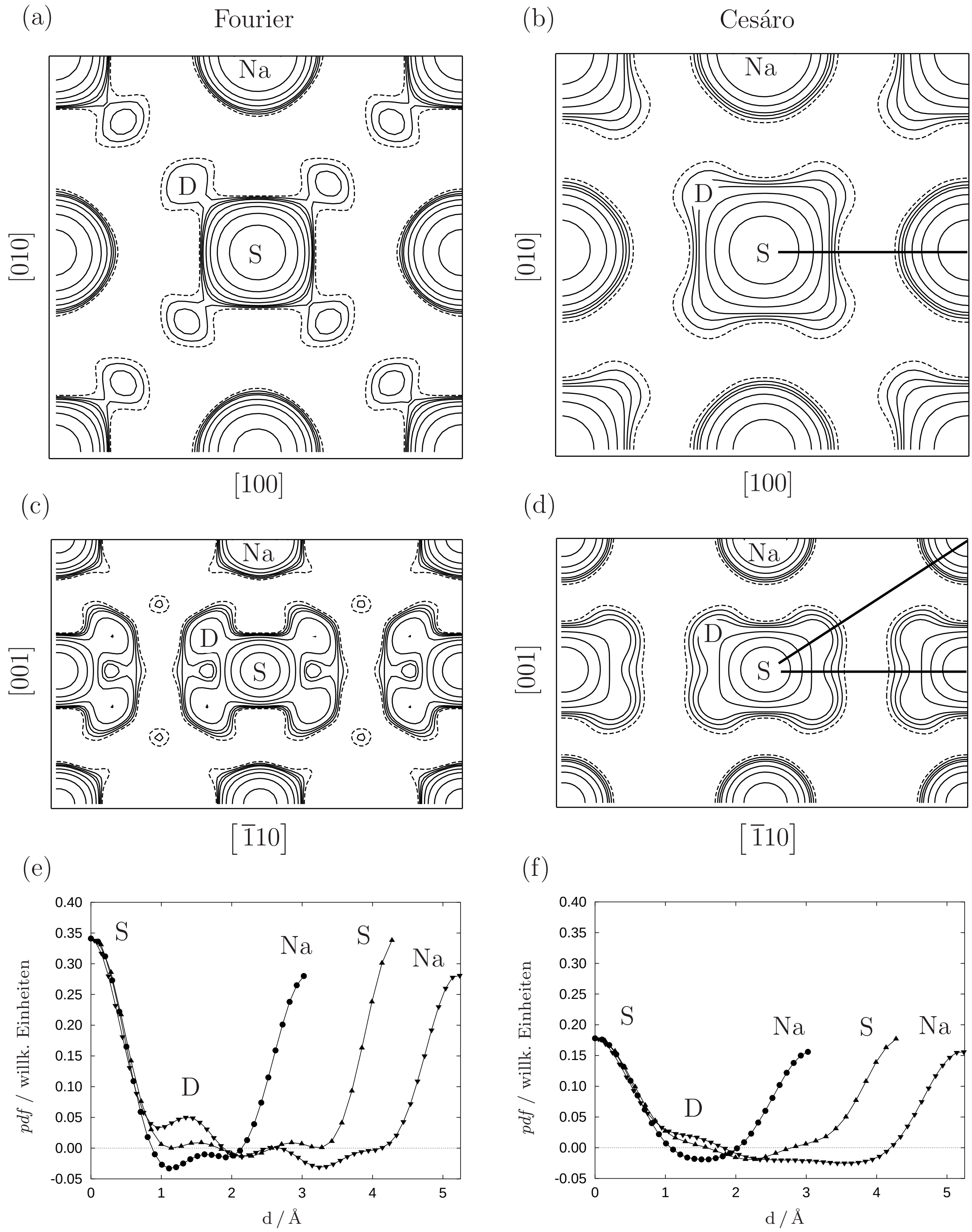


Abbildung 4.19: Kerndichteverteilungen aus Fourier- und Cesáro-Summationen von NaDS bei $T = 400\,\mathrm{K}$ (HTM), Schnitte (a), (b): (001) Ebene und (c), (d): (110) Ebene, durchgezogene Linien zeigen positive Kerndichte, gestrichelte Linien zeigen Kerndichte ≤ 0 an. Dichteprofile (e), (f): $\bullet$ = [100], $\blacktriangle$ = $\left[\bar{1}10\right]$, $\blacktriangledown$ = [111]. Die Pfade der Dichteprofile sind exemplarisch für die Cesáro-Summationen eingezeichnet.

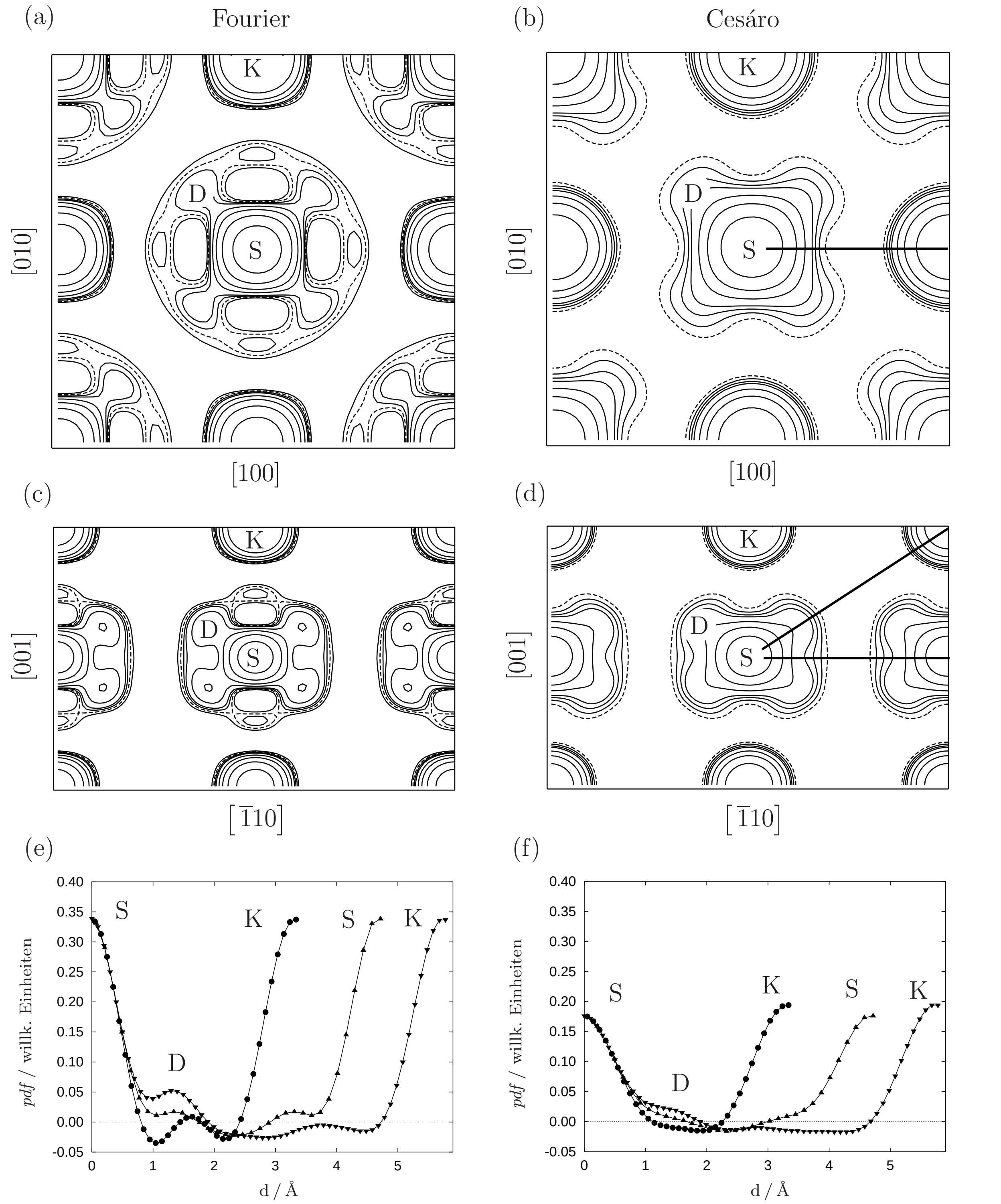


Abbildung 4.20: Kerndichteverteilungen aus Fourier- und Cesáro-Summationen von KDS bei $T = 435\,\mathrm{K}$ (HTM), Schnitte (a), (b): (001) Ebene und (c), (d): (110) Ebene, durchgezogene Linien zeigen positive Kerndichte, gestrichelte Linien zeigen Kerndichte ≤ 0 an. Dichteprofile (e), (f): $\bullet$ = [100], $\blacktriangle = \left[\bar{1}10\right]$, $\blacktriangledown$ = [111]. Die Pfade der Dichteprofile sind exemplarisch für die Cesáro-Summationen eingezeichnet.

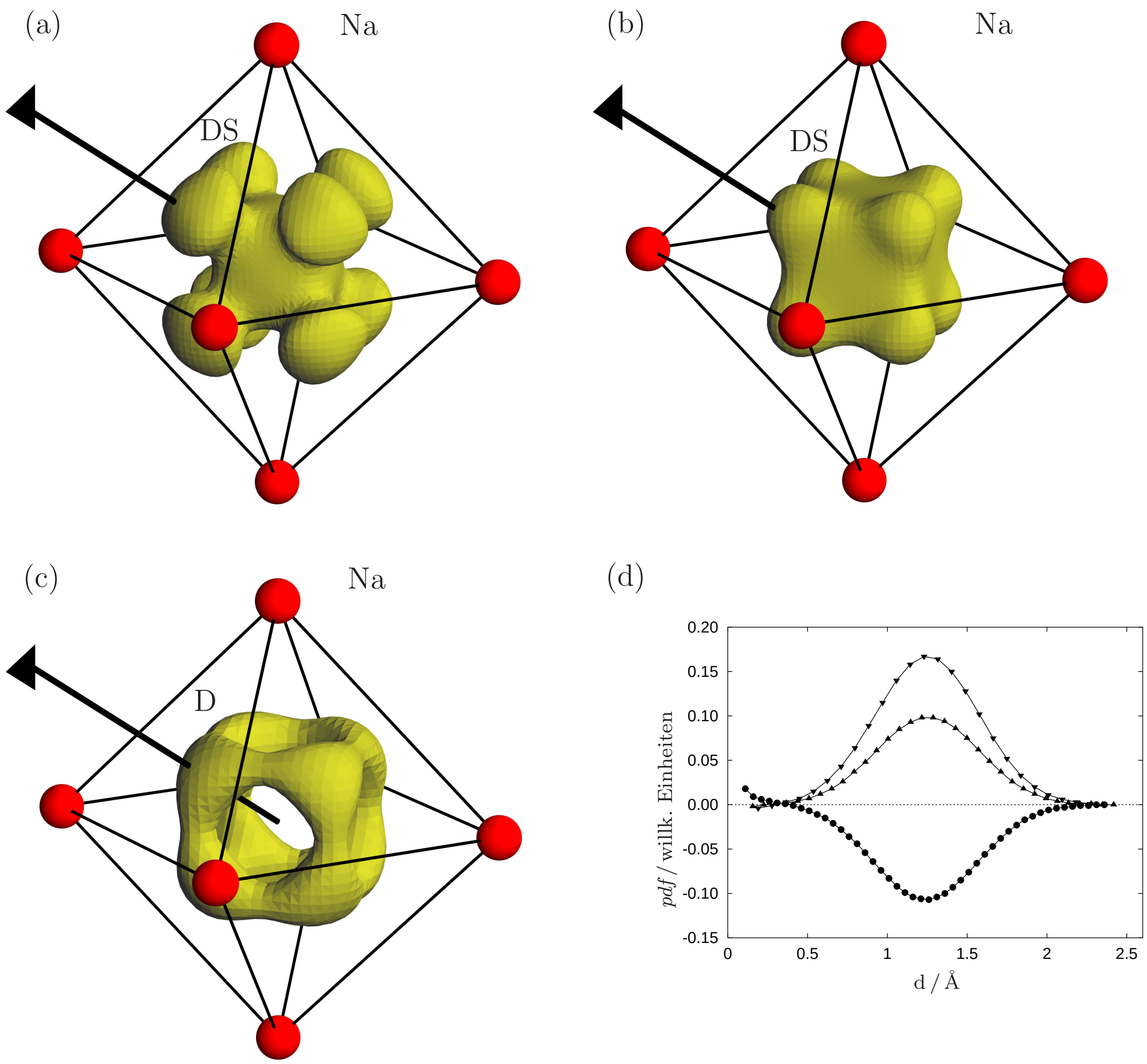


Abbildung 4.21: Anionenkoordinationspolyeder von NaDS bei $T = 400\,\mathrm{K}$ (HTM), (a): Fourier-Summation, (b): Cesáro-Summationen, (c): Kubisch Harmonische Funktionen. Das Schwefelatom ist nicht eingezeichnet. (e): Dichteprofile der *pdf* des Deuteriums aus einer Entwicklung der Strukturfaktoren in Kubisch Harmonische Funktionen $\bullet$ = [100], $\blacktriangle$ = [110], $\blacktriangledown$ = [111].

Die *pdf* des Deuteriums für Abbildung 4.21(c) berechnet sich nach [121]:

$$\rho(\mathrm{D}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi \left\langle u_{\mathrm{D}}^2 2\right\rangle)^3}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}\cdot R(\mathrm{DS})}{\left\langle u_{\mathrm{D}}^2\right\rangle}\right) \cdot \left[j_0\left(\frac{i\mathbf{r}\cdot R(\mathrm{DS})}{\left\langle u_{\mathrm{D}}^2\right\rangle}\right) + c_{41} j_4\left(\frac{i\mathbf{r}\cdot R(\mathrm{DS})}{\left\langle u_{\mathrm{D}}^2\right\rangle}\right) k_{41}(\mathbf{r})\right] .$$

Zur Berechnung und Normierung Kubisch Harmonischer Funktionen in kartesischen Koordinaten siehe Press [93] sowie Von der Lage und Bethe [72].

4.5.4 Einfluß der Rekristallisation einer KDS Probe

Zum einen sollte durch Reinigung einer KDS Probe sichergestellt werden, daß es sich bei den bereits erwähnten zusätzlichen Reflexen (Kap. 4.5.1) um die Reflexe einer Verunreinigung handelt und zum anderen sollte ein möglicher negativer Einfluß dieser auf die Genauigkeit der Meßergebnisse ausgeschlossen werden.

Abbildung 4.22(a) und (b) zeigen zwei bei Raumtemperatur aufgenommene Neutronendiffraktogramme von KDS. Es ist zu erkennen, daß die zusätzlichen Reflexe in der gereinigten Substanz nicht beobachtet wurden (Abb. 4.22(a)). Zudem fällt auf, daß das Verhältnis von Signalintensität zur Intensität des Untergrundes zugenommen hat. Eine quantitative Analyse ergibt eine Verbesserung dieses Verhältnisses um ca. 16 % im Vergleich zu den übrigen Messungen bei RT an KDS. Demzufolge konnte durch die Umkristallisation der Probe deren Qualität gesteigert und die Verunreinigung entfernt werden.

Wie aus den Tabellen 4.12 und 4.13 ersichtlich ist, ergibt sich keine signifikante Beeinflussung der kristallographischen Parameter durch die Verunreinigung. Daher konnte davon abgesehen werden, die Messungen mit einer gereinigten Probe zu wiederholen.

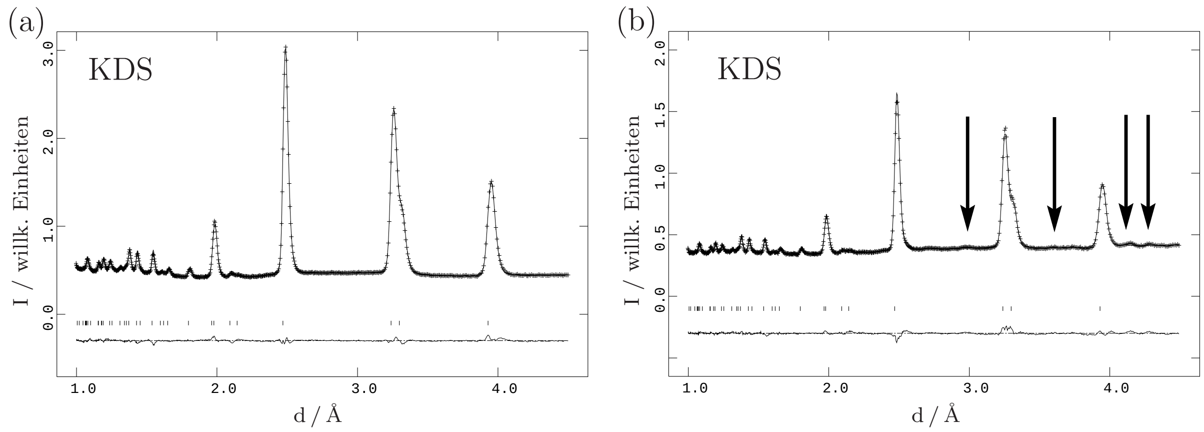


Abbildung 4.22: Neutronendiffraktogramme von KDS bei RT (MTM) in Vorwärtsstreuung $2\Theta = 28,3°$, (a): umkristallisierte Probe 3(d) und (b): ungereinigte Probe 2(c) (vgl. Tab. 4.6 S. 74). Die Pfeile markieren Positionen zusätzlicher Reflexe.

4.5.5 Einkristall-Untersuchungen

In Kapitel 4.5.2 wurde die Auswertung von Neutronendiffraktionsexperimenten an pulverförmigen Proben in der MTM vorgestellt. Die dort beschriebene Erweiterung zur Modellierung der *pdf* des Deuteriums durch die Einführung einer zusätzlichen D-Position besitzt mehr qualitativen Charakter, obwohl durch die Wiederholungen der Messungen eine gute Reproduzierbarkeit der Strukturparameter gezeigt werden konnte (Tab. 4.11 S. 87). Eine Korrelation der thermischen Auslenkungsparameter, der Untergrundparameter, der Absorptionskoeffizienten, sowie der Parameter zur Beschreibung des Probenuntergrundes ist möglich und schränkt die Aussagekraft der Experimente bezüglich des Absolutwertes thermischer Auslenkungsparameter ein. Um hier verläßliche Werte zu erhalten, ist eine deutliche Steigerung der Datenqualität, wie sie durch Neutroneneinkristalldiffraktion zu erzielen ist, unabdingbar. Um Kristalle ausreichender Größe herzustellen, wurden die in Kapitel 2.3.2 und 4.2.2 beschriebenen Syntheseversuche durchgeführt.

Eine Testmessung zur Beurteilung der Kristallqualität eines protonierten Kristalls wurde am E5 des HMI durchgeführt. Die Messung zeigt eine gute Qualität des Kristalls. Es ist aber auch zu erkennen, daß ein relativ starker Untergrundbeitrag durch inkohärente Streuung des Wasserstoffs zu Problemen bei der Auswertung führen würde. Daher wurde die Synthese eines vollständig deuterierten Kristalls durchgeführt. Die relevanten Größen des daran durchgeführten Diffraktionsexperiments sind in Tabelle 4.18 zusammengefaßt.

Tabelle 4.18: Meßparameter des Neutroneneinkristalldiffraktionsexperiments am E5 des HMI. Die Daten der Messung sind im Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt. Sie können unter Angabe der Nummer $CSD = 411446$ sowie dem Namen des Autors abgerufen werden.

λ_0/ Å	0,912
Meßbereich	$6 \leq \Theta \leq 52$
h, k, l	-8/7, -7/8, -17/9
Anzahl der Reflexe gesamt	659
davon mit $I > 3\sigma(I)$	368
Anzahl symmetrieäquivalenter Reflexe gesamt	161
davon mit $I > 3\sigma(I)$	100
R_{intern}(ges/obs) / %	6,7/4,5
Kristallgröße / mm^3	$3,2 \times 2,6 \times 1,5$
Kristallfarbe	frablos, transparent
μ/ cm^{-1}	0,1887
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (min/max) / %	94,6/96,8
a / Å	4,988(3)
c / Å	9,997(7)
V / Å^3	215,4(3)
Anzahl der Parameter	12
$R_{\mathrm{F_o}}$(ges/obs) / %	12,2/5,8
$R_{\mathrm{wF_o}}$(ges/obs) / %	3,1/2,9

Die gemessenen Intensitäten wurden numerisch mittels Gaußscher Integrationsmethode auf Absorption korrigiert. Der Einfluß der Absorption ist erwartungsgemäß gering (Tab. 4.18), wurde jedoch wegen einer möglichst genauen Bestimmung der thermischen Auslenkungsparameter durchgeführt. Auf eine Extinktionskorrektur konnte wegen der geringen Größe des Korrekturtherms verzichtet werden. Eine Differenzierung verschiedener Modelle mit unterschiedlicher Parameteranzahl erfolgte nach dem Hamilton-Test [38, 39] mit einem Signifikanzlevel von $\alpha = 0,05$. Parameter, deren Werte nicht deutlich von ihrer Standardabweichung variieren, wurden zu Null gesetzt.

Ausgehend von einer isotropen thermischen Auslenkung aller Teilchen wurden schrittweise komplexere Modelle zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeitsdichten aller Teilchen verwendet und deren Parameter auf ihre Signifikanz mittels Fourier-Methoden bzw. Deformations-Dichten überprüft. Die Anpassung mit einer isotropen Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichten der Teilchen ist nicht akzeptabel $R_{\mathrm{wF_o}}(\mathrm{ges}) = 10,2\,\%$. Auch die Einbeziehung anisotroper thermischer Auslenkung von Deuterium führt zu einer schlechten Datenanpassung $R_{\mathrm{wF_o}}(\mathrm{ges}) = 7,5\,\%$. Eine Q-abhängige Analyse der Anpassung zeigt, daß diese nicht wie aufgrund der Zählstatistik erwartet zu großem Q schlechter wird, sondern daß der Bereich mittlerer Wellenvektorüberträge schlecht angepaßt ist. Die Abbildungen 4.23(a) und (d) auf Seite 102 zeigen Differenzfourier-Dichten in Bezug auf eine anisotrope, Gaußverteilte thermischen Auslenkung des Deuteriums. Es sind deutlich Bereiche hoher positiver sowie negativer Streudichte zu erkennen, wie sie durch das erweiterte Strukturmodell (Kap. 4.5.2) modelliert werden können. Die Verfeinerung dieses Modells führt zu einer Halbierung des Bragg-R-Wertes. Eine Q-abhängige Analyse der Anpassung zeigt den erwarteten Verlauf, die Güteparameter werden mit hohem Q der geringeren Reflexintensität entsprechend schlechter. Die Verfeinerungsergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den in Tabelle 4.11 auf Seite 87 aufgeführten Werten der Pulverdaten überein. Dieses gilt auch für die Lageparameter des Deuteriums sowie die thermischen Auslenkungsparameter von Kalium und Schwefel. Somit erscheinen die in Kapitel 2.7.2 beschriebenen Näherungen zur Beschreibung der Absorption sowie des Verlaufs des Probenuntergrunds für die Verfeinerung der Diffraktionsdaten von pulverförmigen Proben gerechtfertigt.

Zur Modellierung der *pdf* des Deuteriums wurden auch nicht Gauß-förmige Dichteverteilungen verwendet, die im Rahmen der anharmonischen Näherung (Kap. 3.2.2.2) beschrieben werden. Hierzu wurden Gram-Chalier-Entwicklungen (GC) der Temperaturfaktoren bis zur Ordnung 6 für Kalium, Schwefel und Deuterium analysiert.

Die Datenqualität erlaubt eine Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte des Deuteriums bis zur Ordnung 4, darüberhinausgehende Therme sind nicht signifikant. Die Abbildungen 4.23(a) bis (f) auf Seite 102 zeigen Kerndichteverteilungen der Deuteriumatome parallel und senkrecht zur DS-Bindungsachse, wie sie aus einer GC-Entwicklung der Ordnung 4 hervorgehen. Die Dreiecksgestalt der *pdf* ist deutlich zu erkennen. Desweiteren fällt eine Krümmung und Asymmetrie der *pdf* auf (Abb. 4.23(d)-(f)), die auf eine Librationsbewegung des Anions zurückzuführen ist. Die Amplitude der Bewegung ist für eine Auslenkung minimaler elektrostatischer Repulsion maximal.

Die *pdf* von Kalium bzw. Schwefel zeigen in Fourier-Schnitten eine geringfügige Deformation, die - wie auch für Deuterium - eine stärkere thermische Auslenkung in Richtung geringer elektrostatischer Repulsion aufweist. Für Schwefel fällt zudem eine Streckung entlang der DS-Bindung auf. Diese kann auf eine Translationsbewegung des Anions parallel zur c-Achse der Elementarzelle zurückzuführen sein. Die Abweichung von einer isotropen Verteilung ist jedoch so gering, daß sie gemessen an der Datenqualität als nicht signifikant angesehen werden kann. Hierzu müßten weitere Messungen erfolgen.

Die Ergebnisse des zu favorisierenden Modells, welches eine isotrope Auslenkung von Kalium und Schwefel sowie eine anisotrope, nicht Gauß-verteilte Auslenkung von Deuterium

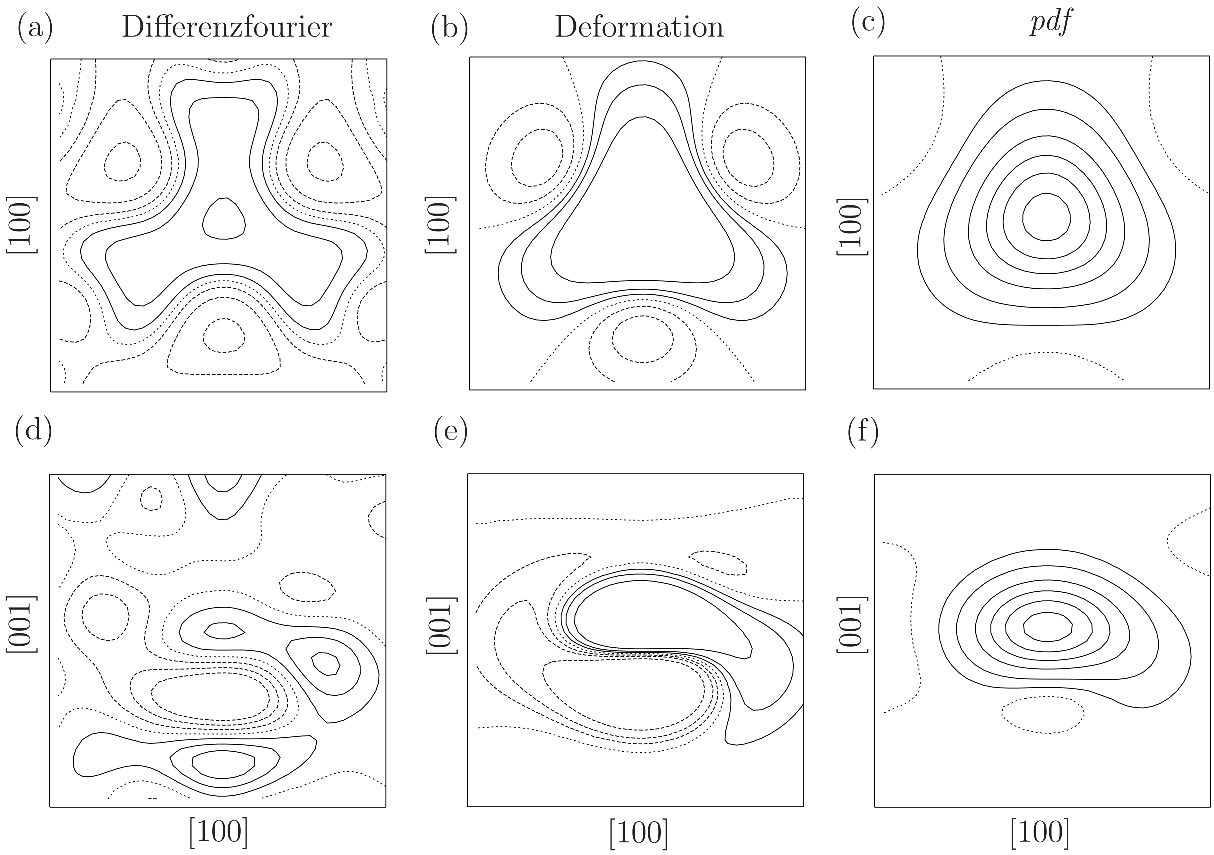


Abbildung 4.23: Kerndichteverteilungen von D in KDS bei RT (MTM), bestimmt durch Analyse von Neutroneneinkristalldiffraktionsdaten. Oben: a,b-Ebene mit z = 0,3736 und unten: a,c-Ebene mit y = 0, die Position des Schwefels ist in Richtung $[00\bar{1}]$. (a), (d): Differenzfourier-Dichten und (b), (e): Deformations-Dichten einer GC-Entwicklung der Ordnung 4. Die Analysen beziehen sich auf eine anisotrope, Gauß-verteilte thermische Auslenkung von D. (c), (f): *pdf* von D nach einer GC-Entwicklung der Ordnung 4. Gestrichelte Linien zeigen Kerndichte ≤ 0 an, durchgezogene Linien positive Kerndichten.

(GC-Entwicklung der Ordnung 4) berücksichtigt, sind in Tabelle 4.19 zusammengefaßt. Ein Anionenkoordinationspolyeder ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß das Anion eine stark anharmonische, nur unzureichend im Rahmen der harmonischen Näherung zu beschreibende Wahrscheinlichkeitsdichte der Deuteriumatome besitzt. Vergleicht man die Abbildungen 4.17 auf Seite 86 und 4.24 auf Seite 104 , so stimmen diese in ihrer grundsätzlichen Aussage bezüglich der *pdf* des Deuteriums überein. Die anharmonische Beschreibung ergibt eine etwas glattere Wahrscheinlichkeitsdichte, d.h. die Auslenkung in Richtung der Kanten der Dreiecksflächen sind geringer. Dieses ist auf die unterschiedlichen Ansätze der zugrundeliegenden Modelle zurückzuführen. Ferner fällt auf, daß die interatomaren Kaliumabstände im Falle der Einkristallmessung deutlich größer sind. Da Kalium eine parameterfreie Lage besetzt, ist die Differenz der Abstände auf die Gitterparameter zurückzuführen. Diese sind für die Pulvermessung scheinbar gestaucht. Eine solche Beobachtung ist nicht ungewöhnlich und eine Folge der Meßmethoden. In der Pulverdiffraktion wird ein Ensemble von Kristalliten gemessen und in der Einkristalldiffraktion lediglich ein Individuum, dessen Gitterparameter nicht notwendigerweise dem Ensemblemittelwert der Pulverdiffraktion entsprechen müssen.

Tabelle 4.19: Kristallographische Parameter KDS bei RT (MTM), bestimmt durch Least-Squares-Verfeinerungen von Neutronenbeugungsdaten.

$\langle u^2_{iso}(\mathrm{K})\rangle$ / Å^2	0,0403(2)	$\langle C_{111}(\mathrm{D})\rangle$ / $\cdot\, 10^3$ Å^3	−0,226(5)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{S})\rangle$ / Å^2	0,0322(2)	$\langle C_{113}(\mathrm{D})\rangle$ / $\cdot\, 10^3$ Å^3	0,059(2)
z(D)	0,3736(2)	$\langle C_{123}(\mathrm{D})\rangle$ / $\cdot\, 10^3$ Å^3	0,0295(8)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	0,1024(7)	$\langle C_{333}(\mathrm{D})\rangle$ / $\cdot\, 10^3$ Å^3	0,0088(8)
$\langle u^2_{11}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	0,1196(7)	$\langle D_{1111}(\mathrm{D})\rangle$ / $\cdot\, 10^4$ Å^4	[a]0
$\langle u^2_{33}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	0,068(2)	$\langle D_{1113}(\mathrm{D})\rangle$ / $\cdot\, 10^4$ Å^4	−0,037(3)
		$\langle D_{1133}(\mathrm{D})\rangle$ / $\cdot\, 10^4$ Å^4	0,011(1)
		$\langle D_{3333}(\mathrm{D})\rangle$ / $\cdot\, 10^4$ Å^4	0,067(9)

[a] $\langle D_{1111}(\mathrm{D})\rangle / \cdot\, 10^4$Å$^4 = 0$, da Parameter nicht signifikant.

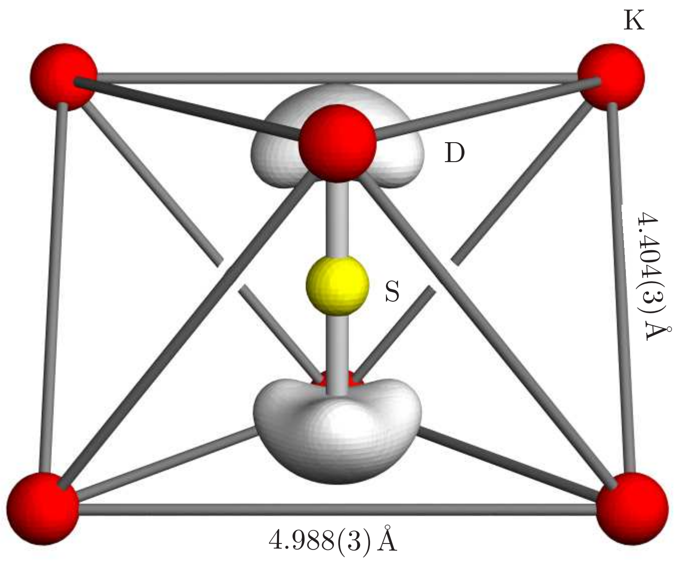


Abbildung 4.24: Anionenkoordinationspolyeder von KDS bei RT (MTM) nach Ergebnissen von Verfeinerungen eines Einkristalldatensatzes unter Berücksichtigung einer GC-Entwicklung der Ordnung 4 zur Beschreibung der *pdf* des Deuteriums. Die Wahrscheinlichkeitsdichte von Deuterium beträgt ca. 75 %, die der übrigen Teilchen ca. 50 %.

4.5.6 Thermisches Verhalten der Gitterparameter

Um eine Korrelation von kleinamplitudigen Librationen und Translationen des Anions mit den Gitterparametern zu ermöglichen, ist das thermische Verhalten dafür ausgezeichneter Richtungen zu analysieren. In der MTM sind die Anionen parallel zur c-Achse der Elementarzelle ausgerichtet, so daß eine Translation des Anions in die z-Komponente der Hauptachsen des thermischen Ellipsoids eingeht, während die Librationen in die x- bzw. y-Komponente eingehen. Damit sollte das thermische Verhalten der Gitterparameter a und c der MTM eine derartige Analyse ermöglichen. Für die TTM wurde die Orientierung des thermischen Ellipsoides des Deuteriums bereits in Kapitel 4.5.1 erläutert (Abb. 4.10 S. 79). Die Flächendiagonale der Elementarzelle sowie die b-Achse beinhalten die benötigten Informationen. In der HTM ist das thermische Verhalten der Raum- und der Flächendiagonalen der Einheitszelle zu analysieren. Für eine derartige Betrachtung wird vorausgesetzt, daß der Massenschwerpunkt des Ions sehr nahe der Lage des Schwefelatoms liegt und sich daher die Bewegungen in einer Anisotropie der *pdf* des Deuteriums auswirken.

Abbildung 4.25(a) zeigt die Expansion des Gitters in Richtung der Translationskomponente des Anions für die Na-, K- und Rb-Verbindung. Es wird für beide Phasenumwandlungen eine deutliche Ausdehnung entlang dieser Richtung beobachtet. Für die Librationskomponenten ist das thermische Verhalten in Abbildung 4.25(c) dargestellt. Hier ist für die Umwandlung TTM↔MTM eine leichte und für die Umwandlung MTM↔HTM eine deutliche Stauchung festzustellen. Abbildung 4.25(b) zeigt den Quotienten dieser beiden ausgezeichneten Richtungen, der für die HTM einem Grenzwert von $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ entgegenstrebt.

Es ist im Bereich der TTM keine Annäherung der Parameter an die Symmetrie der MTM zu erkennen. Demgegenüber ist ein solches Verhalten für die MTM sehr deutlich zu erkennen und wird mit steigender Temperatur ausgeprägter. Ferner fällt auf, daß dieses ebenfalls mit steigendem Kationenradius anwächst.

Das thermische Verhalten des auf eine Formeleinheit bezogenen Elementarzellvolumens ist in Abbildung 4.25(d) dargestellt. Während für die Umwandlung TTM↔MTM innerhalb der Meßgenauigkeit keine sprunghafte Volumenänderung zu erkennen ist, beträgt diese für die Umwandlung MTM↔HTM ca. 1 %. Somit ist die Hochtemperaturumwandlung eindeutig 1. Ordnung, während die Tieftemperaturumwandlung der Volumenänderung entsprechend 2. Ordnung sein kann. Da jedoch keine Annäherung der Gitterparameter an die höhersymmetrische MTM zu erkennen ist, ist dieses unwahrscheinlich. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den kalorimetrischen Untersuchungen (Kap. 4.4.1).

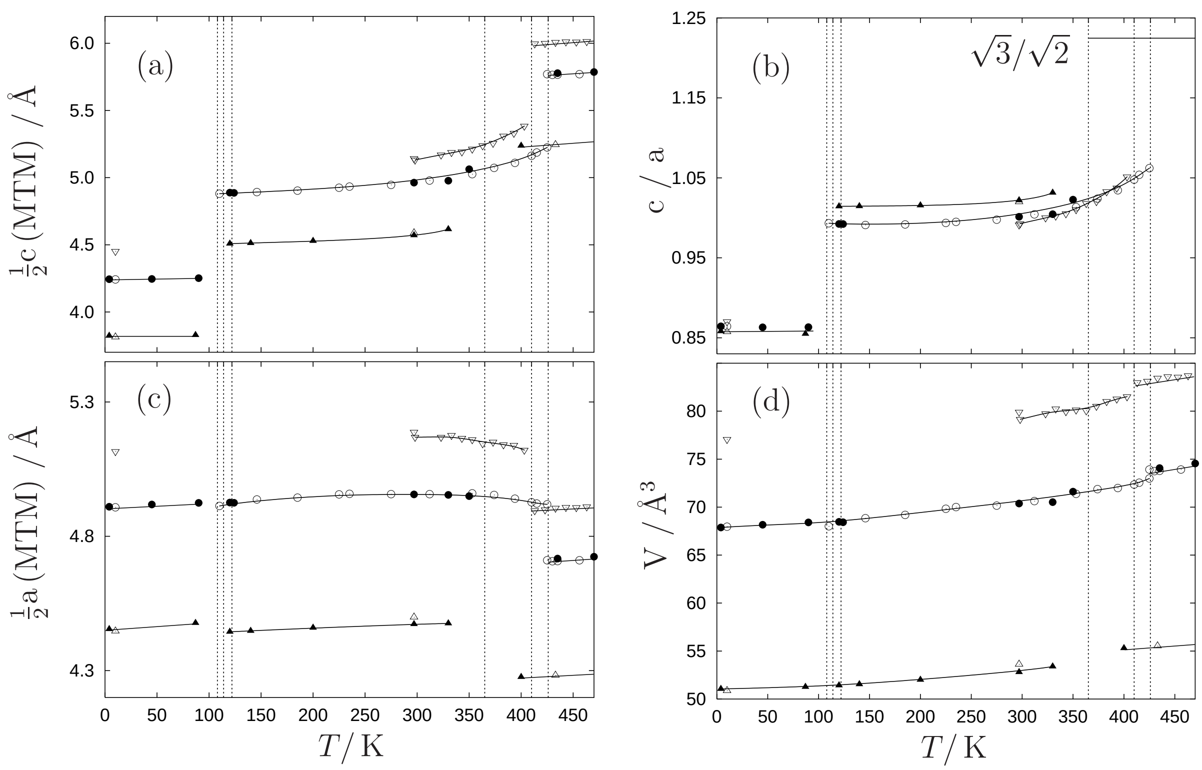


Abbildung 4.25: Thermisches Verhalten der Gitterparameter von △: NaDS, ▽: KDS und ○: RbDS. Geschlossene Symbole repräsentieren Ergebnisse von Metzner [82], ausgefüllte die der Neutronenbeugung. Durchgezogene Linien sollen den Trend verdeutlichen. Gestrichelte Linien markieren die Temperaturen der Phasenumwandlungen (Tab. 1.1 S. 3). (a): [001] der MTM, (b): Quotient c/a in Bezug auf die MTM, (c): [100] der MTM und (d): auf eine Formeleinheit bezogenes Volumen der Elementarzelle. Es sei darauf hingewiesen, daß die y-Achse der Abbildung (c) gegenüber (a) um einen Faktor 2 gestaucht ist.

4.5.7 Thermisches Verhalten der Auslenkungsparameter

Ein Vergleich der thermischen Auslenkungsparameter der Anionen zeigt den Einfluß des Kations und des damit verbundenen Potentials auf die Bewegung von DS^-. Die Hauptachsenwerte der thermischen Ellipsoide des Deuteriums sind in Abbildung 4.26(c) und (d) dargestellt. Die Definition der Richtungen der Hauptachsen ist in Abbildung 4.10 auf Seite 79 gezeigt. Eine Aufteilung in den rotatorischen- und den translatorischen Anteil einer Molekülbewegung ist quantitativ durch die Beschreibung anisotroper thermischer Auslenkung nicht möglich. Durch Kopplung der Bewegungskomponenten kann es zu einer systematischen Beeinflussung der Auslenkungsparameter kommen, die nur durch eine entsprechende Parametrisierung zu analysieren ist. Ein solche Anlyse ist durch das *rigid-body* Modell [147] möglich, welches jedoch für zweiatomige Moleküle zu einer Erhöhung der Parameteranzahl führt. Auch für Kubisch Harmonische Funktionen ist eine derartige Modellierung möglich [95]. Im folgenden werden trotz dieser Einschränkungen die entsprechenden Auslenkungsrichtungen als Translations- bzw. Librationskomponenten bezeichnet. Die Amplitude der Librationskomponente $\langle u_x^2 \rangle$ ist deutlich größer und wächst stärker mit der Temperatur als die der Translationskomponente $\langle u_z^2 \rangle$. Die Aufspaltung der Librationskomponenten $\langle u_x^2 \rangle$ und $\left\langle u_y^2 \right\rangle$ in der TTM wurde bereits in Kapitel 4.5.1 diskutiert. Der temperaturabhängige Verlauf der Parameter ist in der MTM stark nicht linear, was die Anharmonizität des Deuteriumpotentials widerspiegelt. Erwartungsgemäß ist die Bewegungsamplitude von D im KDS größer als im NaDS. Der Unterschied ist für die Translationskomponente ausgeprägter.

Auffällig ist, daß die thermischen Auslenkungsparameter von M und S für M = Na bis zur Umwandlung MTM$\leftrightarrow$HTM linear mit der Temperatur steigen, während sie für M = K in der MTM einen nichtlinearen Verlauf zeigen (Abb. 4.26(a), (b)). Ob dieses auf eine Anharmonizität der Atompotentiale oder auf das Anwachsen der Gitterparameter zurückzuführen ist, müßte in einer temperaturabhängigen Neutronendiffraktionsstudie an Einkristallen untersucht werden.

Die Translationskomponente des Deuteriums und die Auslenkungsparameter der Schwefelatome sollten, durch die kovalente Bindung beider Teilchen bedingt, gleich sein. Daß dieses nicht der Fall ist, kann auf die Form der Wahrscheinlichkeitsdichte des Deuteriums zurückgeführt werden. In der harmonischen Näherung, in der die *pdf* des Deuteriums durch ein Ellipsoid wiedergegeben wird, ist die Hauptachse dieses Ellipsoids größer als die des durch das erweiterte Strukturmodell generierten Ellipsoids (Tab. 4.12 S. 88 und 4.13 S. 89). Dieses wird mit zunehmender Temperatur in Übereinstimmung mit den beobachteten thermischen Auslenkungsparametern ausgeprägter. In der HTM stimmen die Werte für Schwefel und Deuterium überein.

Beim Übergang in die HTM wachsen die thermischen Auslenkungsparameter aller Teilchen deutlich an. Als Ausnahme muß hier die Translationskomponente des Deuteriums aus

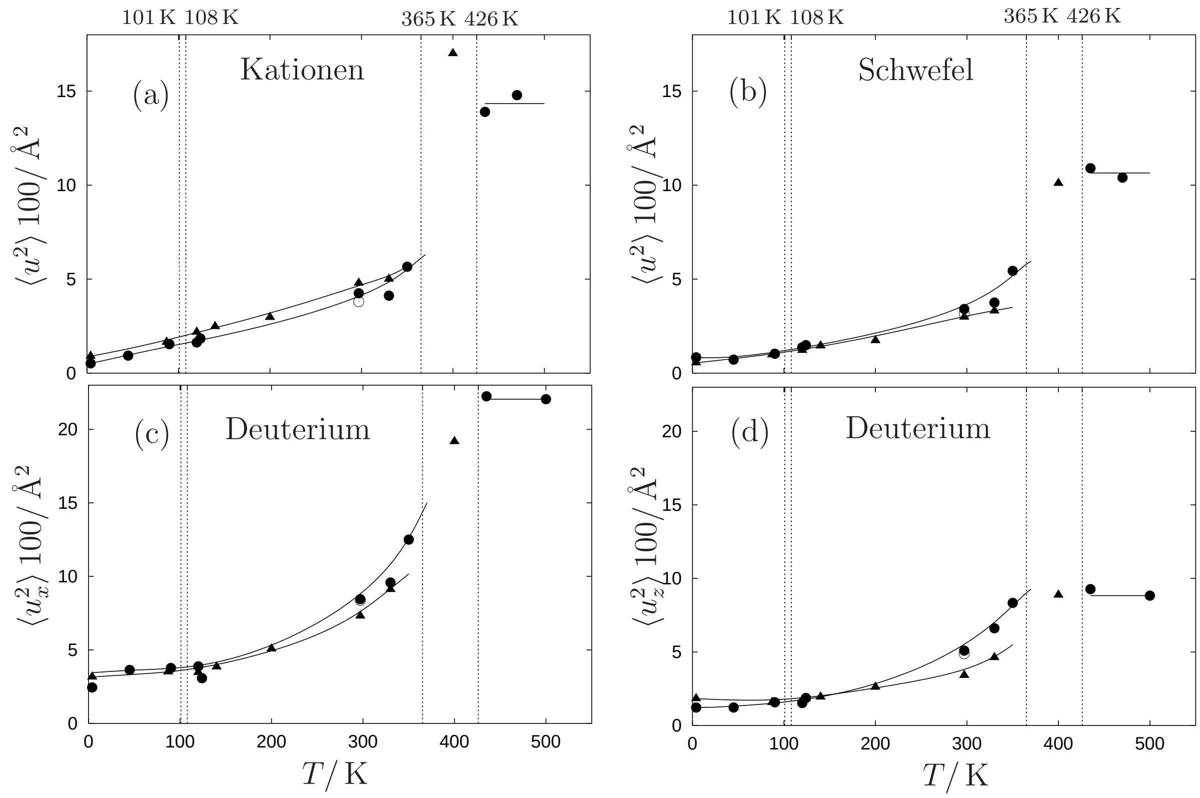


Abbildung 4.26: Vergleich der thermischen Auslenkungsparameter von Kationen (a), Schwefelatomen (b) und der Hauptachsen der Deuteronen (c) und (d) für NaDS (▲) und KDS (●). (c): $\langle u_x^2 \rangle$ entspricht der Libration und (d): $\langle u_z^2 \rangle$ entspricht der Translation des Anions. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen werden durch gestrichelte Linien symbolisiert. Durchgezogene Linien sollen den Trend verdeutlichen.

den bereits erörterten Gründen betrachtet werden. Für isotrope Bewegung ist die thermische Auslenkung des Natriums entgegen der aus dem Massenverhältnis der Teilchen resultierenden Erwartung größer als die des Deuteriums (zur Diskussion Kap. 4.5.3). Die Auslenkungsparameter des Kaliums sind ebenfalls entgegen der Erwartung größer als die des Schwefels, was durch Neutroneneinkristalldiffraktion bestätigt wird. Als Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine Rotations-Translations Kopplung des Kations an die Bewegung des Dipols zu sehen. Eine Überprüfung dieser Hypothese dürfte jedoch nur durch Messung der Phononendispersion zu erzielen sein.

4.5.8 Thermisches Verhalten der Abstände von Schwefel und Deuterium

Für tiefe Temperaturen (TTM) stimmen die Abstände der Positionen von D und S gut mit der erwarteten Bindungslänge des DS^- Ions überein (Abb. 4.27). Mit steigender Temperatur nehmen sie ab, um dann in der HTM wieder anzusteigen. Durch eine Abstandskorrektur, für die jedoch Annahmen bezüglich der zugrundeliegenden Teilchenbewegung gemacht werden,

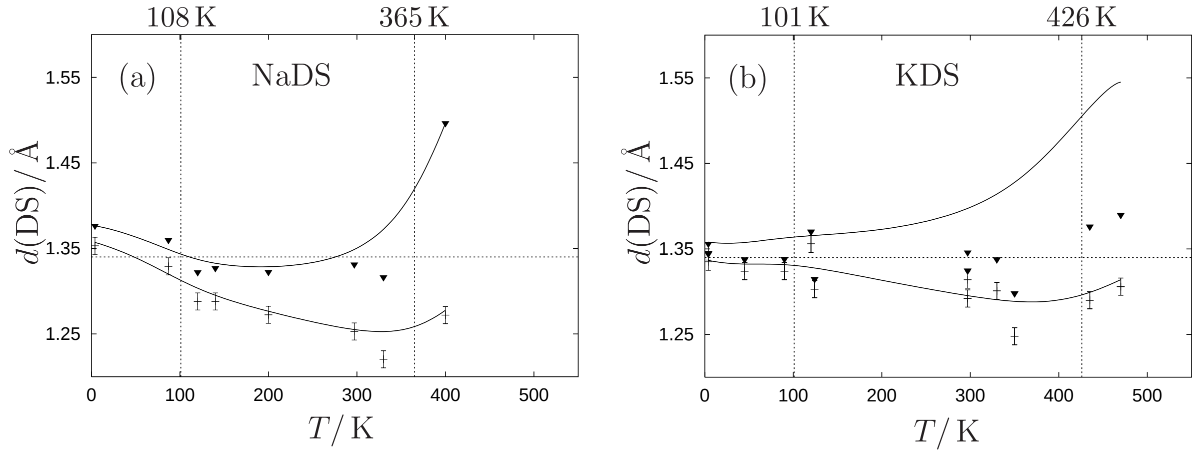


Abbildung 4.27: Abstände der Positionen von D und S als Funktion der Temperatur für NaDS und KDS. Durchgezogene Linien markieren obere bzw. untere Grenze für den erwarteten Wert nach einer Abstandskorrektur (Gl. 3.30 und 3.31 S. 33). Die Funktion ist geglättet. Die Bindungslänge des Ions von $d = 1,34$ Å wird durch eine gestrichelte Linie symbolisiert, die Phasenumwandlungstemperaturen werden ebenfalls durch gestrichelte Linien markiert. Mit Fehlerbalken (+) versehene Symbole repräsentieren durch Rietveld-Verfeinerungen der Neutronendiffraktogramme bestimmte Abstände der Positionen von D und S, Symbole ohne Fehlerbalken (▼) die korrigierten Abstände.

kann ein Bereich möglicher Abstände eingegrenzt werden (Gl. 3.30 und 3.31 S. 33). Das Intervall ist ebenfalls in Abbildung 4.27 gezeigt. Die erwartete Bindungslänge des DS^- Ions liegt im Rahmen ihres Fehlers innerhalb des Intervalls, welches für hohe Temperaturen, vor allem in der HTM sehr groß ist.

Im Bereich der TTM und MTM werden durch die Abstandskorrekturen zufriedenstellende Werte berechnet. Dazu wird im Falle des NaDS von einer vollständig gegenläufigen Bewegung der Deuterium- und Schwefelatome ausgegangen. Die Libration erfolgt durch gegenläufige Bewegung der Teilchen um den Massenschwerpunkt. Für KDS hingegen wird bessere Übereinstimmung durch eine *riding*-Korrektur erzielt, die die Bewegung des Schwefels zu Null setzt und damit von einer Libration um den Schwefel ausgeht [22].

In der HTM liegt ein geändertes Bewegungsmodell vor, welches mehr einer Bewegung in einem flachen Potential als einer Sprungbewegung mit Librationen kleiner Amplitude um die Gleichgewichtspositionen entspricht. Daher führt eine Korrektur der Bindungslängen zu sehr großen DS-Abständen. Zudem ist die Qualität der Daten aufgrund der thermischen Bewegung der Teilchen nicht gut, so daß die Aussagekraft der Methode eingeschränkt ist.

4.6 Quasielastische Neutronenstreuung

Die quasielastische Neutronenstreuung (QENS) bietet die Möglichkeit simultan die räumliche und die zeitliche Komponente eines Bewegungsprozesses zu studieren. Daher sollte diese Methode einen Zugang zur Beobachtung von Unterschieden der Umwandlung MTM↔HTM,

Tabelle 4.20: Meßtemperaturen und verwendete Instrumente der QENS-Messungen, durchgeführt an NaHS, KHS und RbHS am Hochflußreaktor des ILL.

	IN10 - MTM	IN5 - MTM	IN5 - HTM
NaHS	210 K, 235 K, 258 K	321 K, 346 K, 351 K	357 K, 361 K, 400 K, 432 K
KHS	208 K, 235 K, 255 K	350 K, 408 K, 414 K	424 K, 436 K, 450 K
RbHS	170 K, 210 K, 230 K	350 K	430 K

die auf das Reorientierungverhalten der Anionen zurückzuführen sind, für NaHS bzw. KHS und RbHS ermöglichen.

Folgende Meßstrategie erschien sinnvoll:

- Es muß sichergestellt sein, daß sich der Bewegungstyp im Temperaturbereich der MTM nicht ändert. Daher wurden Spektren im Temperaturbereich langsamer Reorientierungen von 170 K bis 260 K mit hoher Auflösung am IN10 aufgenommen. In diesem Temperaturintervall kann das Bewegungsmodell als gesichert angesehen werden. Die von Beckenkamp [12, 13] beobachteten Effekte treten oberhalb von $T = 270\,\mathrm{K}$ auf. Experimente zur Beobachtung schneller Reorientierungen wurden im Temperaturbereich von 320 K bis 450 K am IN5 durchgeführt. Die Probentemperaturen sowie die zur Messung verwendeten Instrumente sind in Tabelle 4.20 aufgeführt.

- Um beurteilen zu können, ob der Bewegungsprozeß beim Phasenübergang einer spontanen oder einer kontinuierlichen Änderung unterliegt, wurden im Temperaturbereich der Umwandlung MTM↔HTM mehrere Spektren aufgenommen.

Eine für die Auswertung ausreichende Zählstatistik wurde durch Akkumulation der Daten von ca. 10-15 h am IN10 und von ca. 4-6 h am IN5 erhalten.

Durch Transmissionsmessungen am IN5 wurde sicher gestellt, daß Mehrfachstreuung der Probe bei der Auswertung nicht zu berücksichtigen ist. Wegen des im Vergleich zum IN5 geringen Neutronenflusses des IN10 wurde für die Proben des IN10 Mehrfachstreuung in Kauf genommen und das Probenvolumen durch Vergrößerung der Probendicke verdoppelt. Auf Transmissionsmessungen der Proben für die Messungen am IN10 wurde verzichtet. Die Transmission der am IN5 gemessenen Proben lag bei ca. 94 % für NaHS und bei ca. 96 % für KHS und RbHS. Die Unterschiede von NaHS bzw. KHS und RbHS resultieren aus der Schüttdichte. Diese ist für NaHS höher, da die Proben deutlich besser zu pulverisieren sind.

4.6.1 Datenaufbereitung

Um die mittels INX bzw. SQW (Kap. 2.8.1 und 2.8.2) gruppierten Spektren analysieren zu können, ist es notwendig, die Auflösungsfunktion des Instrumentes für die genutzte experimentelle Konfiguration zu kennen. Deren Bestimmung kann zum einen durch die Analyse einer Tieftemperaturmessung erfolgen, bei der keinerlei Dynamik im Zeitfenster der

QENS liegt und damit zu einer Verbreiterung des Signals führt, oder durch eine Vanadium-Eichmessung. Die erste Methode wurde für die Messungen am IN10 verwendet, letztere für die am IN5. Zudem erlaubt die zweite Methode den isotropen Debye-Waller Faktor des Wasserstoffs zu bestimmen, während diese Information für die erste Methode durch eine Normierung der Spektren gemäß:

$$I_{ges} = I_{el} + I_{quasi} = 1 \tag{4.3}$$

verloren geht.

Eine möglichst genaue Kenntnis der Auflösungsfunktion ist notwendig, da ein Spektrum durch Faltung der Streufunktion mit der Auflösungsfunktion simuliert wird.

$$S(Q,\omega) = \left[\mathrm{EISF}(Q) + S^{quasi}(Q,\omega)\right] * \mathcal{R}(\omega) \tag{4.4}$$

$\mathcal{R}(\omega)$ entspricht der Auflösungsfunktion des Instrumentes und $*$ der Faltungsoperation.

Die Auflösungsfunktion des IN5 kann gut durch eine Gauß-Funktion angenähert werden. Für die Vanadiummessung des IN5 ist es unabdingbar, die Auflösungsfunktion für jede Gruppierung der Detektoren zu bestimmen, da sich die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Detektoren unterscheiden. Demgegenüber ist die Auflösungsfunktion des IN10 für eine Hälfte der Detektoren asymmetrisch, zudem ist die elastische Linie dieser Detektoren auf der Energieskala verschoben. Sie muß durch eine Kombination von zwei Gauß-Kurven angenähert werden. Eine andere Möglichkeit wäre eine numerische Faltung, die jedoch den Nachteil hat, daß die Qualität der Eichmessung deutlich besser sein muß als die der übrigen Messungen, damit das Rauschen der Eichmessung nicht die Auswertung beeinflußt.

Für die Auswertung ist zu beachten, daß die durch INX oder SQW erzeugten Spektren für konstante Winkel 2Θ generiert werden. Damit ergibt sich die Streufunktion zu $S(2\Theta,\omega)$. Jeder Punkt des Spektrums muß daher auf die Energie der gestreuten Neutronen korrigiert werden. Eine ausführliche Diskussion der Auswirkungen auf die Auswertung ist bei Müller [83] zu finden.

Die Analyse der IN10 Spektren erfolgte weitgehend modellfrei durch Anpassung der Spektren mit einer elastischen Komponente sowie einer Lorentz-Linie konstanter Halbwertsbreite zur Bestimmung der quasielastischen Verbreiterung. Das Verhältnis von quasielastischer und elastischer Intensität wurde nicht vorgegeben.

Demgegenüber wurden die Spektren des IN5 durch simultane Least-Squares Anpassungen des Spektrensatzes einer Meßtemperatur analysiert. Es wurden die in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Bewegungsmodelle verwendet (Gl. 3.33 - 3.36 S. 35 - 37). Die Bestimmung des Streubeitrags der Probenzelle erfolgte für jede Verbindung separat. Hierzu wurden die Spektren mittels Modellfit angepaßt, wobei das Verhältnis von elastischer zu quasielastischer Intensität nicht durch das Modell vorgegeben wurde. In einem zweiten Schritt wurde ein Skalierungsfaktor sowie der Probenzellenbeitrag durch simultane Anpassung des quasielastischen und des elastischen Strukturfaktors bestimmt. Das arithmetische Mittel dieser Werte einer Verbindung wurde für die endgültige Auswertung verwendet.

4.6.2 MT-Modifikation

Ziel der QENS-Experimente am Rückstreuspektrometer IN10 war es, die langsamen Bewegungen der Anionen aufzulösen. Um den Temperaturbereich einzugrenzen, für den die Reorientierungsdynamik der HS^- Ionen im Meßbereich des IN10 liegt, wurden für die zu untersuchenden Verbindungen sogenannte *Fixed Window Scans* durchgeführt. Hierzu wird ein monochromatischer Eingangsstrahl der Neutronen verwendet, so daß keine Energieanalyse möglich ist. Die integrale Intensität der elastisch gestreuten Neutronen als Funktion der Temperatur fällt mit der thermischen Auslenkung der Teilchen ab ($\langle u_{\mathrm{H}}^2 \rangle \propto T$). Es kommt infolge dynamischer Prozesse, die im Zeitfenster des experimentellen Aufbaus liegen, zu einer Umverteilung von elastischer in quasielastische Intensität. Daher fällt die Intensität der elastischen Streuung mit der Temperatur stärker ab, als dieses aufgrund des Temperaturfaktors zu erwarten wäre. Ist der dynamische Prozess zu schnell für die Konfiguration des Instruments, so fällt die elastische Intensität wieder mit dem Temperaturfaktor ab.

Abbildung 4.28 auf Seite 113 zeigt einen Spektrensatz und dessen Anpassung des IN10 von NaHS bei $T = 235\,\mathrm{K}$. Die Qualität der übrigen Spektren ist mit der der abgebildeten Spektren vergleichbar. Die Auswertung erfolgte mit dem Modell einer 180°-Reorientierung des Anions entsprechend mit einer elastischen Linie und einer Lorentz-Linie Q-unabhängiger Halbwertsbreite. Aufgrund der begrenzten Meßzeit konnten die Positionen der Bragg-Reflexe nicht vollständig untersucht werden, so daß es nicht möglich war, die Bereiche immer von der Messung auszuschließen. Daher ist die Intensität der elastischen Linie für einige Meßpunkte scheinbar zu groß. Dieses hat zur Folge, daß das Verhältnis von quasielastischer und elastischer Intensität nicht durch das Modell vorgegeben werden konnte. Ein Streubeitrag, wie er durch elektronisches Rauschen der Detektoren oder Phononen hervorgerufen wird, wurde als konstanter Untergrund für jedes Spektrum separat abgezogen. Zur Bestimmung der Sprungdistanzen wurde der EISF mit dem Modell einer 180°-Reorientierung angepaßt (Gl. 3.33 S. 35). Durch kohärent elastische Streuung beeinflußte Datenpunkte wurden von der Anpassung ausgeschlossen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 4.29 auf Seite 114 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der EISF gut mit einem Zweisprung-Modell angepaßt werden kann. Aufgrund der geringen Anzahl von Meßpunkten sind die Fehler der ermittelten Sprungdistanzen recht groß (Tab. 4.21). Für die Messungen von NaHS bei $T = 210\,\mathrm{K}$ und RbHS bei $T = 170\,\mathrm{K}$ war es nicht möglich, quasielastische von elastischer Intensität als Funktion des Wellenvektorübertrages zu trennen, so daß nur die Halbwertsbreiten der quasielastischen Verbreiterungen nach Summation der symmetrischen Spektren mit

Tabelle 4.21: Ergebnisse der Spektrenanpassungen mit dem Modell einer 180°-Reorientierung des HS^- Ions für NaHS, KHS und RbHS. Die Messungen wurden am IN5 und IN10 des ILL durchgeführt.

NaHS	210 K	235 K	258 K	321 K	346 K	351 K
$\langle u_H^2 \rangle$ / Å^2	-	-	-	0,02(1)	0,05(1)	0,06(1)
d/ Å	-	2,7(1)	2,5(1)	2,56(8)	2,55(8)	2,54(8)
τ/ s	$2{,}5(1){\cdot}10^{-8}$	$6{,}1(1){\cdot}10^{-9}$	$2{,}5(1){\cdot}10^{-9}$	$1{,}7(1){\cdot}10^{-10}$	$8{,}0(1){\cdot}10^{-11}$	$5{,}7(1){\cdot}10^{-11}$
KHS	208 K	235 K	255 K	350 K	408 K	414 K
$\langle u_H^2 \rangle$ / Å^2	-	-	-	0,05(1)	0,13(1)	0,15(1)
d/ Å	2,6(1)	2,7(1)	2,4(1)	2,59(8)	2,42(8)	2,41(8)
τ/ s	$7{,}6(1){\cdot}10^{-9}$	$2{,}8(1){\cdot}10^{-9}$	$1{,}5(1){\cdot}10^{-9}$	$6{,}4(1){\cdot}10^{-11}$	$1{,}9(1){\cdot}10^{-11}$	$1{,}5(1){\cdot}10^{-11}$
RbHS	170 K	210 K	230 K	350 K		
$\langle u_H^2 \rangle$ / Å^2	-	-	-	0,23(2)		
d/ Å	-	2,6(1)	2,6(1)	2,53(8)		
τ/ s	$4{,}2(2){\cdot}10^{-8}$	$4{,}5(1){\cdot}10^{-9}$	$2{,}4(1){\cdot}10^{-9}$	$5{,}2(1){\cdot}10^{-11}$		

guter Genauigkeit extrahiert werden konnten. Die räumliche Information über die Bewegung gehen dabei verloren. Eine solche Vorgehensweise ist möglich, da für ein Zweisprung-Modell nur eine Lorentz-Linie konstanter Halbwertsbreite zur Beschreibung der Spektren notwendig ist. Die extrahierten Korrelationszeiten sind ebenfalls in Tabelle 4.21 aufgeführt.

Da die Meßzeiten am IN5, verglichen mit denen am IN10, kurz sind, konnte dort bereits nach einigen Minuten erkannt werden, ob die quasielastische Verbreiterung des Signals im Meßbereich liegt. Die Anpassungen der am IN5 aufgenommenen Spektren erfolgte für den Temperaturbereich der MTM mit dem Zweisprung-Modell (Gl. 3.33 S. 35). Exemplarisch ist ein Spektrensatz von KHS bei $T = 414\,\mathrm{K}$ in Abbildung 4.30 auf Seite 116 dargestellt. Aufgrund der im Vergleich zum KHS und RbHS geringen Transmission der Probe ist die Zählstatistik der Spektren von NaHS bereits für kürzere Meßzeiten besser. Die Qualität der Spektren des RbHS ist mit der des KHS vergleichbar. Für die Auswertung der Daten ist sie gemessen an der Fragestellung gut. Zusätzlich zum Signal der Probe ist bei einem Energieübertrag von ca. 0,75 meV in einigen Spektren ein zusätzliches Signal zu erkennen, dieses ist auch für Leermessungen der Fall. Es kann daher ausgeschlossen werden, daß das Signal von den Proben oder den Probencontainern stammt.

Der Versuch einen auf der Flugzeitskala konstanten Untergrundbeitrag, wie er beispielsweise durch elektronisches Rauschen der Detektoren hervorgerufen wird, für jedes Spektrum separat abzuziehen, mißlang, so daß für die Anpassung der Spektren ein rein phononenartiger Probenuntergrund angenommen werden mußte. Ein einfacher Ansatz ergibt sich zu [15]:

$$I_{backg.} \propto Q^2 \exp\left(- \left\langle u_H^2 \right\rangle Q^2\right) \quad . \tag{4.5}$$

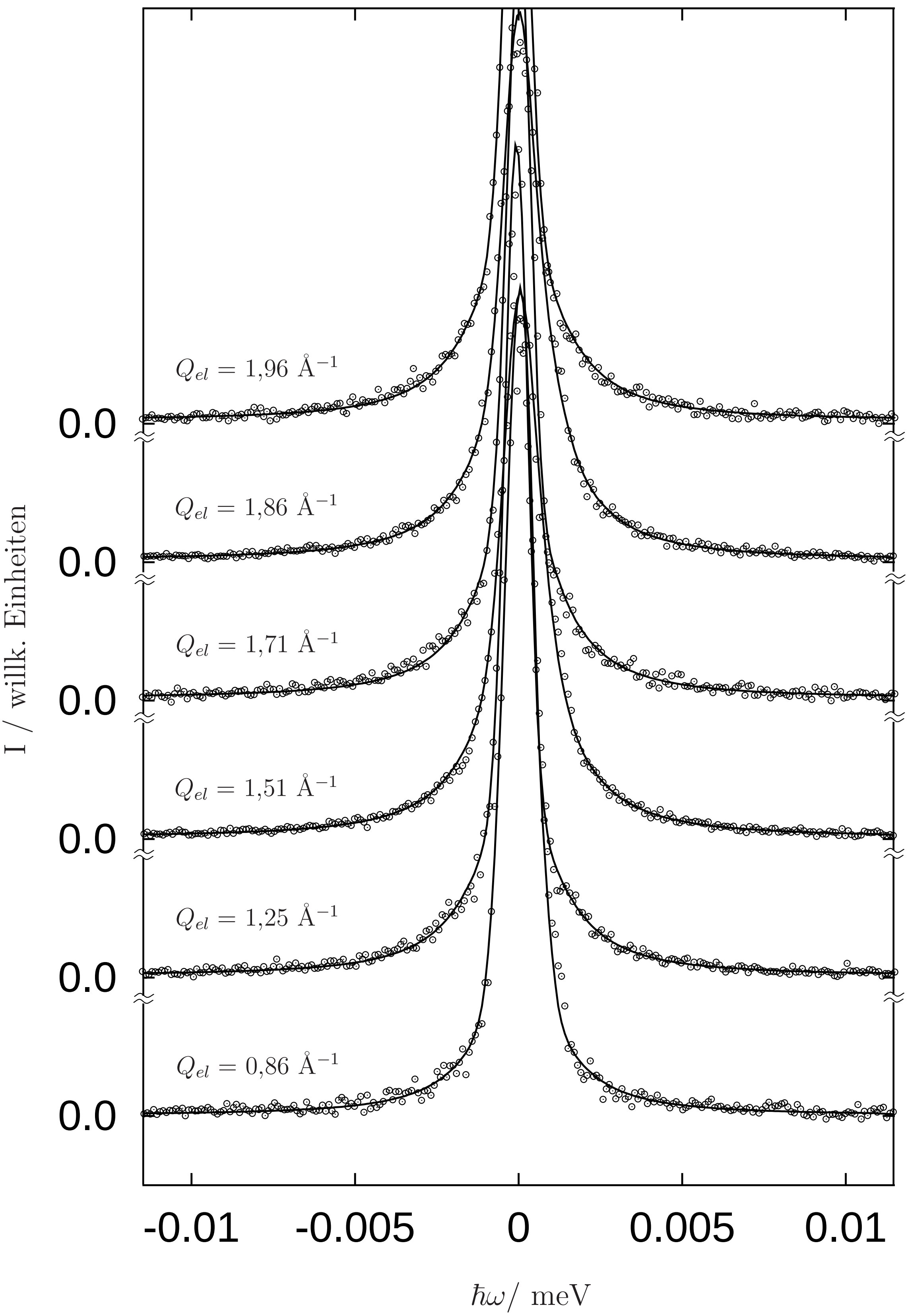


Abbildung 4.28: Anpassungen von QENS-Spektren von NaHS $T = 235\,\mathrm{K}$ (MTM) aufgenommen am IN10. Modell: eine elastische Linie und eine Lorentz-Linie, deren Intensitätsverhältnis nicht vorgegeben ist. Der Energieoffset der Detektoren bei $Q = (0{,}86; 1{,}51$ und $1{,}86)$Å^{-1} wurde korrigiert ($\odot$: Datenpunkt, —: Anpassung).

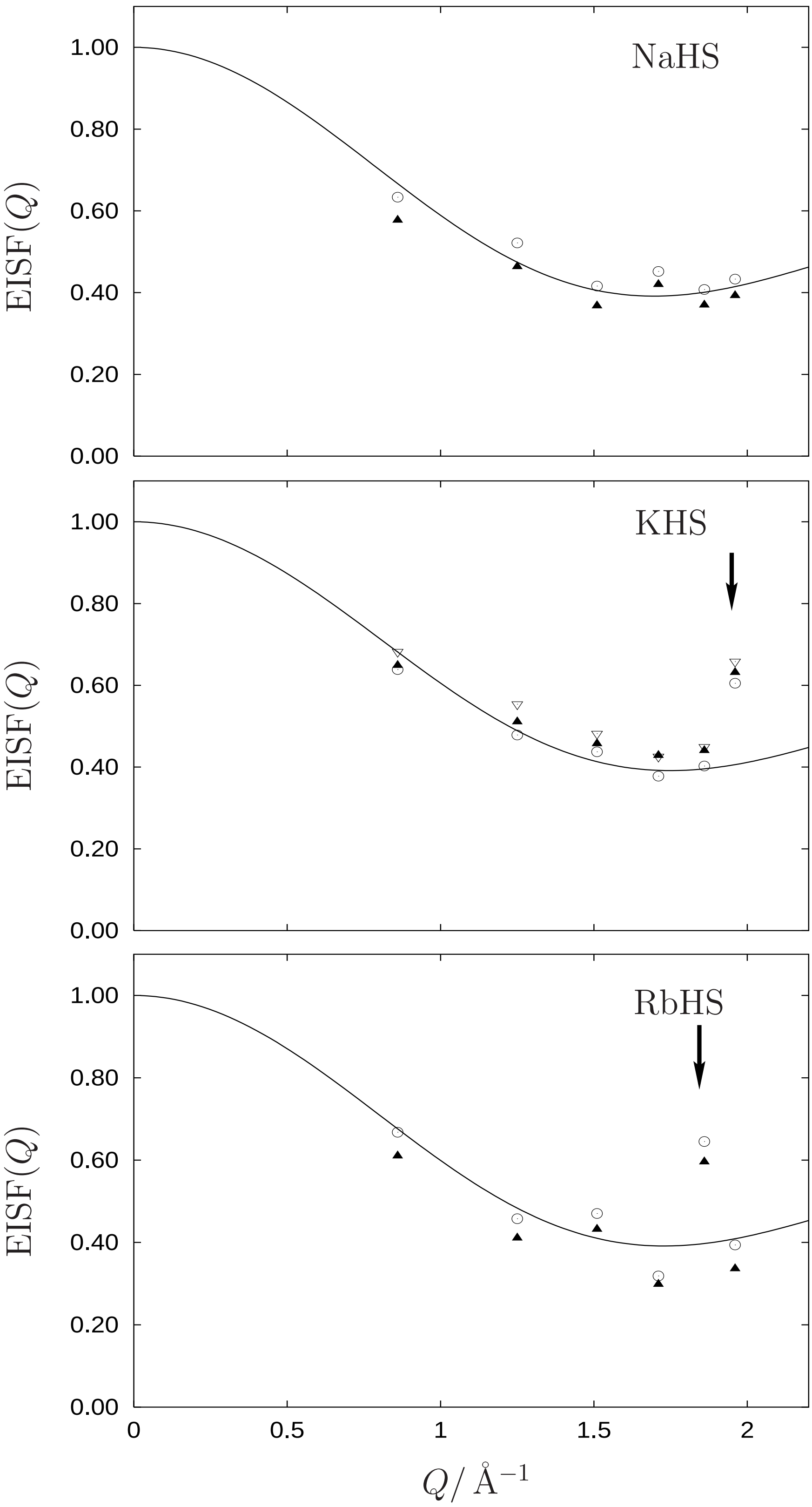


Abbildung 4.29: EISF(Q) von NaHS, KHS und RbHS bestimmt durch Anpassung der am IN10 aufgenommenen Spektren. —: Anpassung mit dem Modell einer 180°-Reorientierung des HS^- Ions (Gl. 3.33 S. 35); NaHS: ▲ = 235 K, ⊙ = 258 K, $d = 2.6$ Å; KHS: ▲ = 208 K, ⊙ = 235 K, ▽ = 255 K, $d = 2,7$ Å; RbHS: ▲ = 210 K, ⊙ = 230 K, $d = 2,6$ Å. Die Pfeile markieren durch elastische Streuung beeinflußte Meßpunkte.

Der thermische Auslenkungsparameter des Wasserstoffs wurde an den Intensitätsabfall der Spektren angekoppelt.

Die in Modellfits der Spektren ermittelten Sprungdistanzen d sind in Tabelle 4.21 auf Seite 112 zusammengefaßt. Sie liegen, wie auch für die Messungen des IN10, im Erwartungsbereich von $2 \cdot R(\mathrm{HS}) = 2,68\,\text{Å}$. Es ist eine Verkürzung der Sprungdistanz gegenüber dem erwarteten Wert zu erkennen. Dieses wird auch für die durch Neutronenbeugung bestimmten Abstände der Deuteriumpositionen beobachtet, wenn die Auswertung einem Zweisprung-Modell entsprechend mit dem Strukturmodell nach Metzner [54, 82] erfolgt (Tab. 4.12 - 4.14 S. 88 - 90).

Die EISFs, welche aus den Anpassungen der Spektren resultieren, sind in Abbildung 4.31 auf Seite 117 dargestellt. Sie entsprechen in ihrer Q-Abhängigkeit sehr gut dem Zweisprung-Modell. Für KHS ist mit steigender Temperatur ein stärkeres Abfallen des EISF zu erkennen. Dieses deutet auf eine Zunahme des Platzbedarfs bei der Bewegung hin. In abgeschwächter Form ist ein solches Verhalten auch für NaHS zu sehen.

Die thermischen Auslenkungsparameter des Wasserstoffs $\langle u_{\mathrm{H}}^2 \rangle$ liegen in der Größenordnung der durch Neutronendiffraktion ermittelten Werte $\langle u_{\mathrm{D}}^2 \rangle$ (Tab. 4.21 S. 112 sowie Kap. 4.6.2). Lediglich der Wert für RbHS bei $T = 350\,\mathrm{K}$ erscheint sehr groß [54]. Über ein ähnliches Verhalten von RbHS wurde von Rowe et al. [108] berichtet.

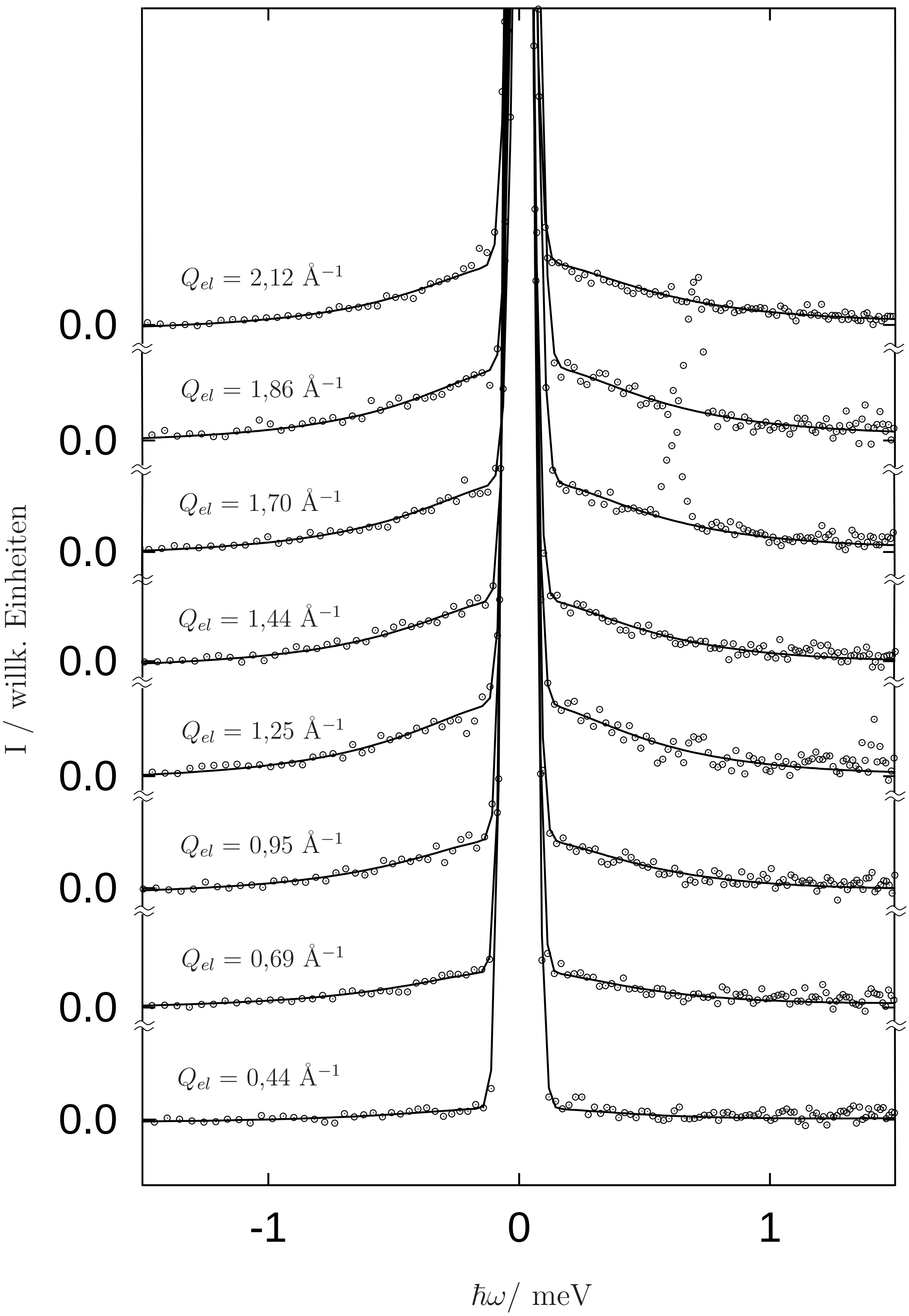


Abbildung 4.30: Modellanpassungen von QENS-Spektren von KHS $T = 414\,\mathrm{K}$ (MTM) aufgenommen am IN5. Modell: 180°-Reorientierung des HS^- Ions (Gl. 3.33 S. 35). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jedes zweite Spektrum abgebildet (⊙: Datenpunkt, durchgezogene Linien: Anpassung). Das Signal bei $\Delta E \approx 0,75\,\mathrm{meV}$ und $Q = (1,70 \text{ und } 1,86)\,\text{Å}^{-1}$ stammt nicht von der Probe.

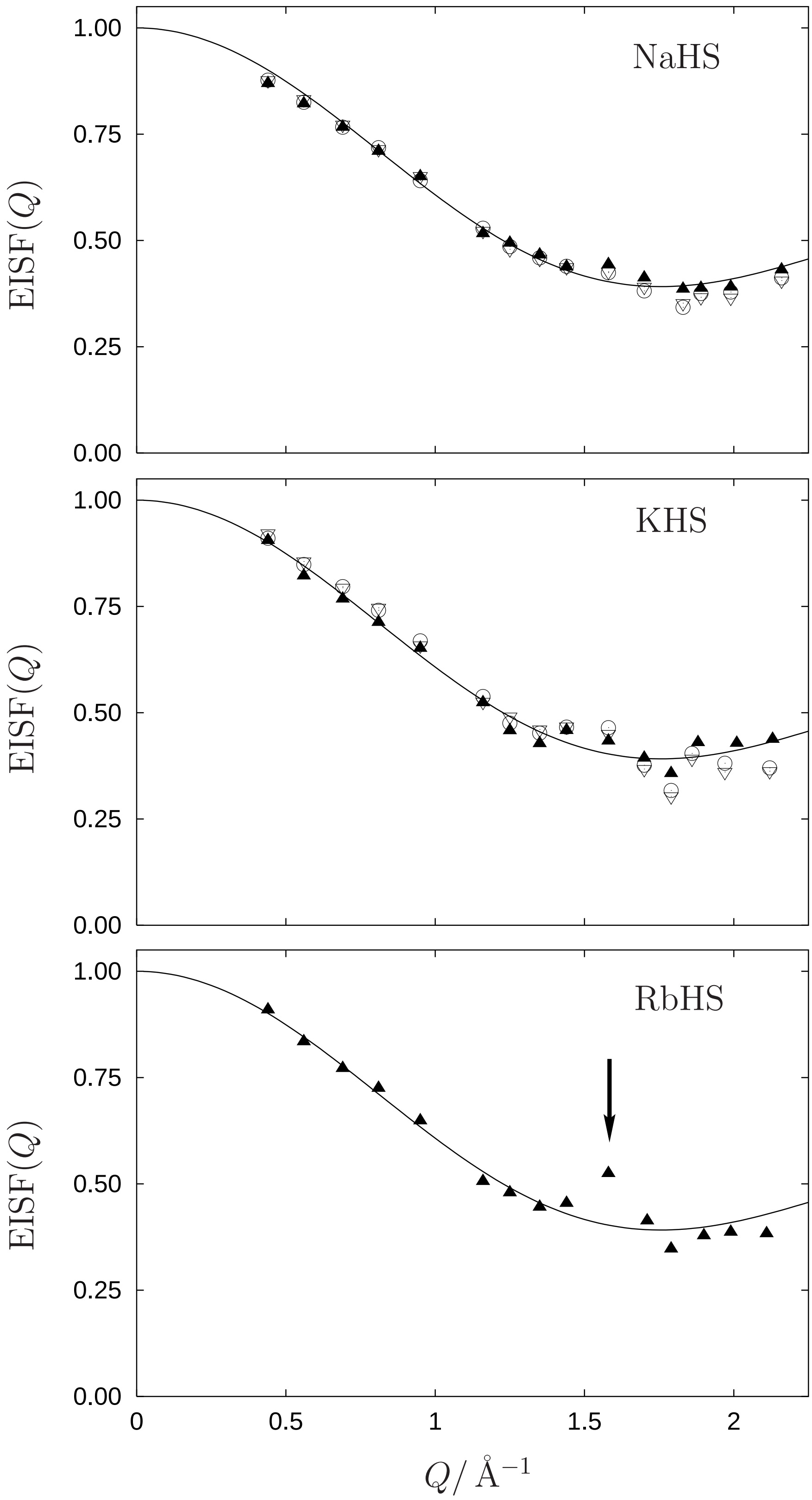


Abbildung 4.31: EISF(Q) von NaHS, KHS und RbHS bestimmt durch Modellfits der am IN5 aufgenommenen Spektren. Durchgezogene Linien repräsentieren Anpassungen mit dem Modell einer 180°-Reorientierung des HS^- Ions $d = 2,56$ Å (Gl. 3.33 S. 35); NaHS: ▲ = 321 K, ⊙ = 346 K, ▽ = 351 K; KHS: ▲ = 350 K, ⊙ = 408 K, ▽ = 414 K; RbHS: ▲ = 350 K. Der Pfeil markiert einen durch elastische Streuung der Probe beeinflußten Datenpunkt.

4.6.3 HT-Modifikation

Die QENS-Experimente im Temperaturbereich der HTM wurden ausschließlich am IN5 durchgeführt. Abbildung 4.32 auf Seite 120 zeigt einen Spektrensatz von KHS bei $T = 424\,\mathrm{K}$. Die quasielastische Linie ist verglichen mit den Messungen in der MTM deutlich verbreitert. Es sei darauf hingewiesen, daß der dargestellte Meßbereich gegenüber Abbildung 4.30 auf Seite 116 um einen Faktor 2,5 vergrößert wurde. Die Anpassung der Spektren erfogte, wie auch für die IN5-Messungen der MTM, mit einem phononenartigen Untergrundmodell (Gl. 4.5 S. 112). Als Bewegungsmodelle wurde ein Achtsprung-Modell und eine isotrope Diffusion des Wasserstoffs auf einer Kugeloberfläche angenommen (Gl. 3.35 S. 36 und 3.36 S. 37). Für das Sprung-Modell wurden ausschließlich Reorientierungen zwischen benachbarten Positionen zugelassen. Dieses entspricht einer Bewegung des Anions um die C_4-Achse des durch acht Wasserstoffpositionen aufgespannten Kubus. Reorientierungen um die anderen möglichen Achsen führen immer zu einer zeitweiligen Orientierung von positiv polarisiertem Wasserstoff des Anions in Richtung der koordinierenden Kationen (Abb. 3.3 S. 36). Die Reihenentwicklung des quasielastischen Anteils des Kugel-Modells wurde nach dem vierten Glied abgebrochen, da der Intensitätsbeitrag, vorgegeben durch den Verlauf der Besselfunktionen höherer Ordnung, sehr gering ist. Desweiteren können derart breite Lorentz-Linien nicht vom Untergrund separiert werden. Die Halbwertsbreite der Lorentz-Verteilung ist an die Ordnung der Besselfunktion geknüpft (Gl. 3.38 S. 37).

Betrachtet man die Güte der Anpassung der quasielastischen Verbreiterung mit einer durch das Modell vorgegebenen Summe von Lorentz-Linien, so ist keines der Modelle zu favorisieren. Prinzipiell sollte wegen der modellbedingten mit dem Wellenvektorübertrag variierenden Anteile von Lorentz-Linien unterschiedlicher Halbwertsbreiten eine Unterscheidung möglich sein.

Abbildung 4.33 auf Seite 121 zeigt die durch Modellanpassungen der Spektren bestimmten EISFs. Innerhalb des experimentellen Fehlers kann keines der beiden Modelle eindeutig ausgeschlossen werden. Der EISF des Kugel-Modells fällt nur unwesentlich stärker mit steigendem Q ab. Die aus den Anpassungen resultierenden Sprungdistanzen bzw. Kugelradien sowie die thermischen Auslenkungsparameter sind für die Messungen in der HTM in Tabelle 4.22 aufgeführt. Die Spektren von NaHS bei $T = 357\,\mathrm{K}$ können durch das Fehlen von Bragg-Reflexen der MTM eindeutig der HTM zugeordnet werden, obwohl die Phasenumwandlung nach Ergebnissen kalorimetrischer Messungen bei $T = 360\,\mathrm{K}$ stattfindet.

Der erwartete Wert für die Sprungdistanz a liegt bei $2 \cdot R(\mathrm{HS})/\sqrt{3} = 1,55\,\mathrm{Å}$, mit $R(\mathrm{HS}) = 1,34\,\mathrm{Å}$ als HS-Bindungslänge. Diese entspricht dem Kugelradius des Diffusions-Modells. Gegenüber erwarteten Abständen sind die durch Modellanpassungen der Spektren bestimmten Sprungdistanzen bzw. Kugelradien verkürzt. Auch in der Neutronenbeugung wird eine Verkürzung des Abstandes der Deuteriumpositionen beobachtet. Allerdings wei-

Tabelle 4.22: Ergebnisse der Spektrenanpassungen mit dem Modell einer Rotationsdiffusion (Kugel) und einer Achtsprung-Reorientierung (8 Site) des HS^- Ions für NaHS, KHS und RbHS. Die Messungen wurden am IN5 des ILL durchgeführt.

NaHS		357 K	361 K	400 K	432 K
8 Site	$\langle u_{\mathrm{H}}^2 \rangle$ / Å^2	0,08(2)	0,08(2)	0,09(2)	0,10(2)
	a/ Å	1,47(8)	1,46(8)	1,43(8)	1,42(8)
	τ/ s	$3{,}4(2)\cdot 10^{-12}$	$3{,}3(2)\cdot 10^{-12}$	$2{,}7(2)\cdot 10^{-12}$	$2{,}4(2)\cdot 10^{-12}$
Kugel	$\langle u_{\mathrm{H}}^2 \rangle$ / Å^2	0,04(2)	0,03(2)	0,05(2)	0,05(2)
	R/ Å	1,30(8)	1,29(8)	1,27(8)	1,26(8)
	D_r/ s^{-1}	$2{,}0(2)\cdot 10^{11}$	$2{,}0(2)\cdot 10^{11}$	$2{,}5(2)\cdot 10^{11}$	$2{,}8(2)\cdot 10^{11}$
KHS		424 K	436 K	450 K	
8 Site	$\langle u_{\mathrm{H}}^2 \rangle$ / Å^2	0,16(2)	0,17(2)	0,17(2)	
	a/ Å	1,29(8)	1,28(8)	1,30(8)	
	τ/ s	$2{,}6(2)\cdot 10^{-12}$	$2{,}5(2)\cdot 10^{-12}$	$2{,}3(2)\cdot 10^{-12}$	
Kugel	$\langle u_{\mathrm{H}}^2 \rangle$ / Å^2	0,14(2)	0,15(2)	0,15(2)	
	R/ Å	1,14(8)	1,13(8)	1,15(8)	
	D_r/ s^{-1}	$2{,}6(2)\cdot 10^{11}$	$2{,}7(2)\cdot 10^{11}$	$2{,}9(2)\cdot 10^{11}$	
RbHS		430 K			
8 Site	$\langle u_{\mathrm{H}}^2 \rangle$ / Å^2	0,05(3)			
	a/ Å	1,0(1)			
	τ/ s	$2{,}9(3)\cdot 10^{-12}$			
Kugel	$\langle u_{\mathrm{H}}^2 \rangle$ / Å^2	0,06(3)			
	R/ Å	1,0(1)			
	D_r/ s^{-1}	$2{,}4(3)\cdot 10^{-12}$			

chen die Ergebnisse der QENS-Experimente zusätzlich um ca. 10 % bis 15 % zu geringeren Werten ab. Betrachtet man die Verkürzung dieser Größen als Funktion des Kationenradius, so ist für NaHS die Abweichung vom erwarteten Wert gering, während sie für RbHS maximal ist. Berücksichtigt man eine Korrelation der Bewegung mit der Schwerpunktsbewegung des Anions, welche durch den thermischen Auslenkungsparameter gegeben ist, so sind die Ergebnisse durchaus akzeptabel. Ein derartig komplexes Bewegungsmodell kann jedoch nur mittels quasielastischer Neutronenstreuung aufgelöst werden, wenn ein deutlich größerer Wellenvektorübertrag berücksichtigt wird, als dieses im Rahmen der Untersuchugen der Fall war. Der Gang der Verkürzung mit steigendem Kationenradius unterstützt die Annahme eines komplexen Bewegungsmodells.

Auffällig ist, daß für NaHS die Werte der thermischen Auslenkungsparameter beider Modelle sehr verschieden sind, während sie für die übrigen Substanzen in etwa gleich sind. Desweiteren sei darauf hingewiesen, daß die thermische Auslenkung des Wasserstoffs von RbHS in der MTM um einen Faktor von 4,5 größer ist als in der HTM. Dieses wurde bereits von Rowe et al. [108] beobachtet.

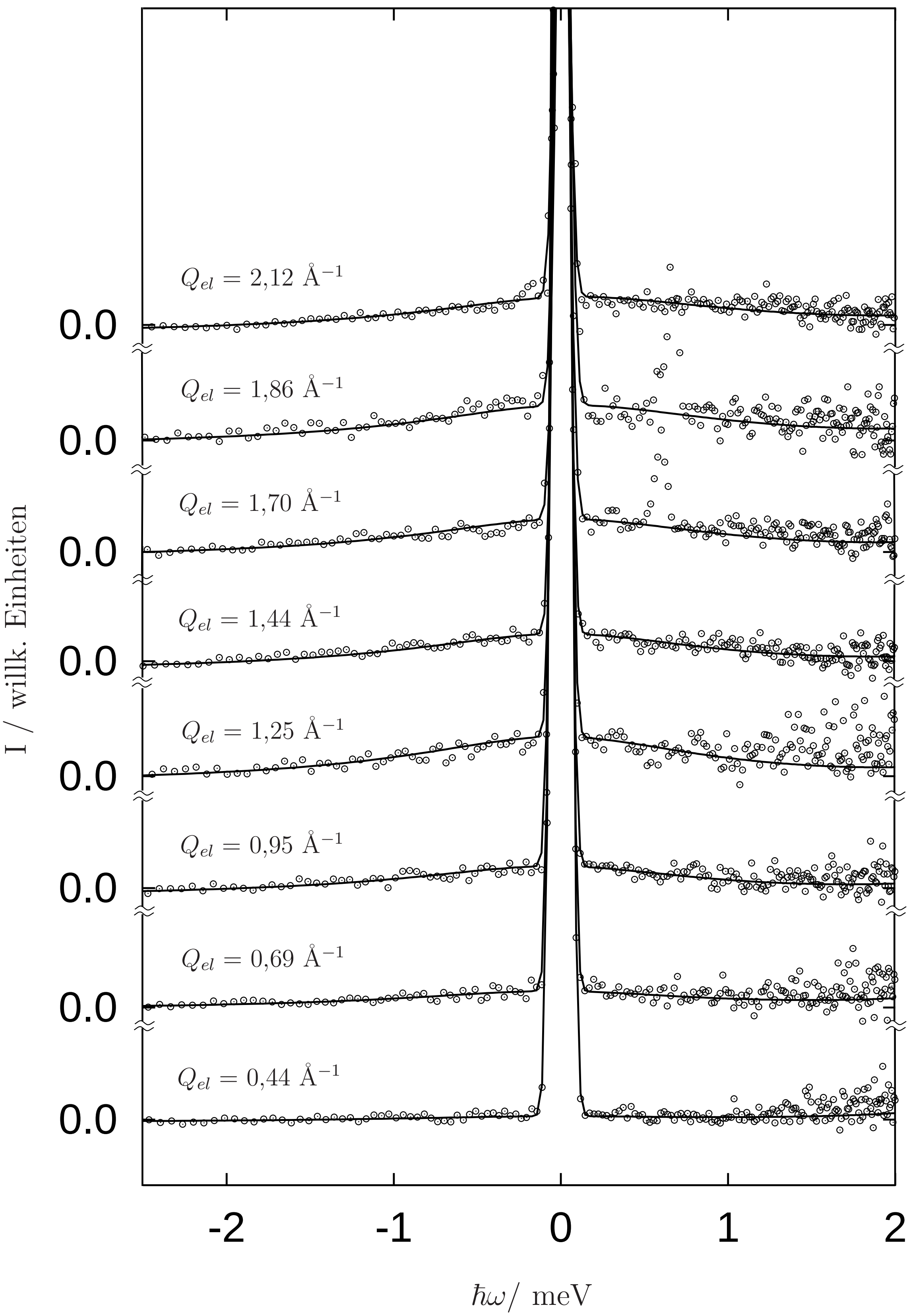


Abbildung 4.32: Modellanpassungen der QENS-Spektren von KHS $T = 424\,\mathrm{K}$ (HTM) aufgenommen am IN5. Modell: Achtsprung-Reorientierung des HS^- Ions (Gl. 3.35 S. 36). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jedes zweite Spektrum abgebildet ($\odot$: Datenpunkt, durchgezogene Linien: Anpassung). Das Signal bei $\Delta E \approx 0,75\,\mathrm{meV}$ und $Q = (1,70 \text{ und } 1,86)\,\text{Å}^{-1}$ stammt nicht von der Probe.

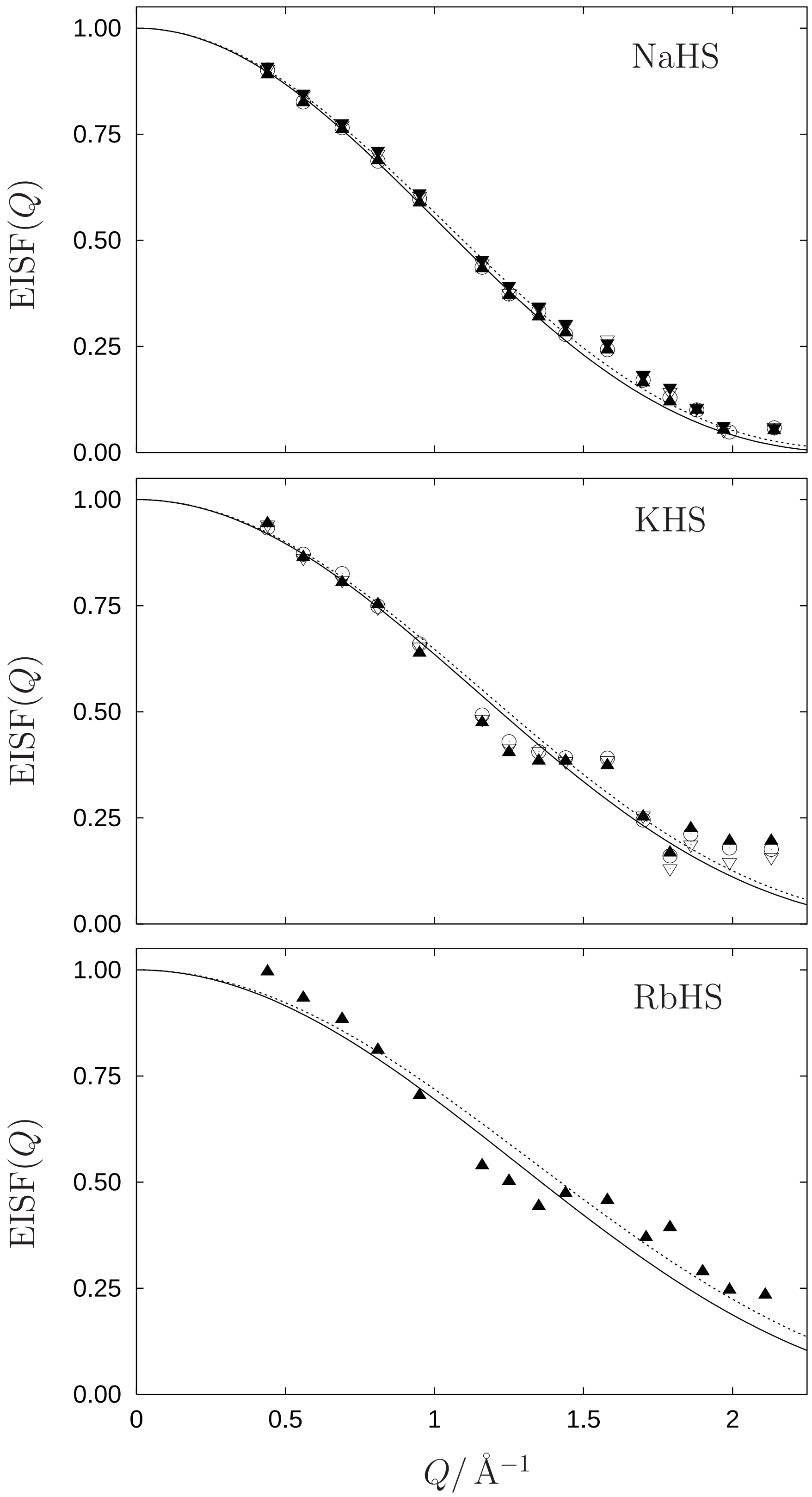


Abbildung 4.33: EISF(Q) von NaHS, KHS und RbHS bestimmt durch Modellfits der am IN5 aufgenommenen Spektren. Gestrichelte Linien repräsentieren Anpassungen mit dem Modell einer Achtsprung-Reorientierung des HS^- Ions (Gl. 3.35 S. 36), durchgezogene Linien die Anpassungen mit dem Kugel-Modell (Gl. 3.36 S. 37); NaHS: ▲ = 357 K, ⊙ = 361 K, ▼ = 400 K, ▽ = 432 K, $a = 1,47$ Å, $R(\mathrm{HS}) = 1,30$ Å; KHS: ▲ = 424 K, ⊙ = 436 K, ▽ = 450 K, $a = 1,29$ Å, $R(\mathrm{HS}) = 1,14$ Å; RbHS: ▲ = 430 K, $a = 1,13$ Å, $R(\mathrm{HS}) = 1,03$ Å.

4.6.4 Temperaturabhängigkeit der Reorientierungen des HS^- Ions

Die Breite der quasielastischen Verteilung nimmt beim Übergang von der MTM in die HTM deutlich zu (Abb. 4.30 S. 116 und 4.32 S. 120). Hiermit verbunden ist eine Verringerung der Korrelationszeiten um eine Größenordnung (Tab. 4.21 S. 112 und 4.22 S. 119). In mehreren Kurzmessungen konnte ausgeschlossen werden, daß es sich um einen kontinuierlichen Übergang handelt.

Die Korrelationszeiten folgen innerhalb der jeweiligen Modifikation einem Arrhenius-Gesetz. Entsprechende Auftragungen der Korrelationszeiten sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Die durch Fits der Korrelationszeiten bestimmten Aktivierungsenergien E_a und *Attempt Frequencies* $1/\tau_0$ sind in Tabelle 4.23 aufgeführt. Als Funktion des Kationenradius nimmt die Aktivierungsenergie von 26(1) $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ für NaHS auf 18(1) $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ für RbHS ab. Dies entspricht der Erwartung eines elektrostatischen Modells, welches mit steigendem Abstand der Teilchen ein weicheres Potential vorhersagt (Kap. 4.7). Ein entsprechendes Verhalten wird auch für die *Attempt Frequencies* beobachtet, die mit steigendem Kationenradius langsamer werden. Im klassischen Bild entspricht diese der Librationsfrequenz. Die energetische Abstufung erfolgt in gleicher Weise, wie sie spektroskopisch für die Librationsmoden beobachtet wurde [12, 13]. Sie ist allerdings deutlich ausgeprägter. So liegen die spektroskopisch bestimmten Librationen der Hydrogensulfide des Na, K und Rb in derselben Größenordnung, während die *Attempt Frequencies* mehrere Größenordnungen überstreichen. Der Übergang von der MTM in die HTM führt zu einem weicher werden des Potentials, was sich in einer Verringerung der *Attempt Frequencies* äußert. Innerhalb der Fehlergrenzen sind die Aktivierungsenergien und *Attempt Frequencies* für die HTM von NaHS und KHS gleich, was nicht der Erwartung entspricht. Um hier zu verläßlicheren Werten zu kommen, hätten die Messungen über einen weiteren Temperaturbereich durchgeführt werden müssen. Dieses wäre jedoch mit einem Wechsel der Instrumentenkonfiguration und damit mit weiteren Kalibrierungsmessungen verbunden gewesen. Der Zeitrahmen des Experimentes ließ einen solchen Wechsel nicht zu.

Tabelle 4.23: Durch Arrhenius-Fits der Korrelationszeiten von NaHS, KHS und RbHS bestimmte Aktivierungsenergien (E_a) und *Attempt Frequencies* ($1/\tau_0$).

	Modifikation	E_a / kJ $\mathrm{mol^{-1}}$	$\frac{1}{\tau_0}$ / $\mathrm{s^{-1}}$
NaHS	MTM	26(1)	$1,3(7)\cdot 10^{14}$
	HTM	6(1)	$2,1(1)\cdot 10^{12}$
KHS	MTM	22(1)	$3(2)\cdot 10^{13}$
	HTM	7(1)	$2,7(5)\cdot 10^{12}$
RbHS	MTM	18(2)	$8(7)\cdot 10^{12}$

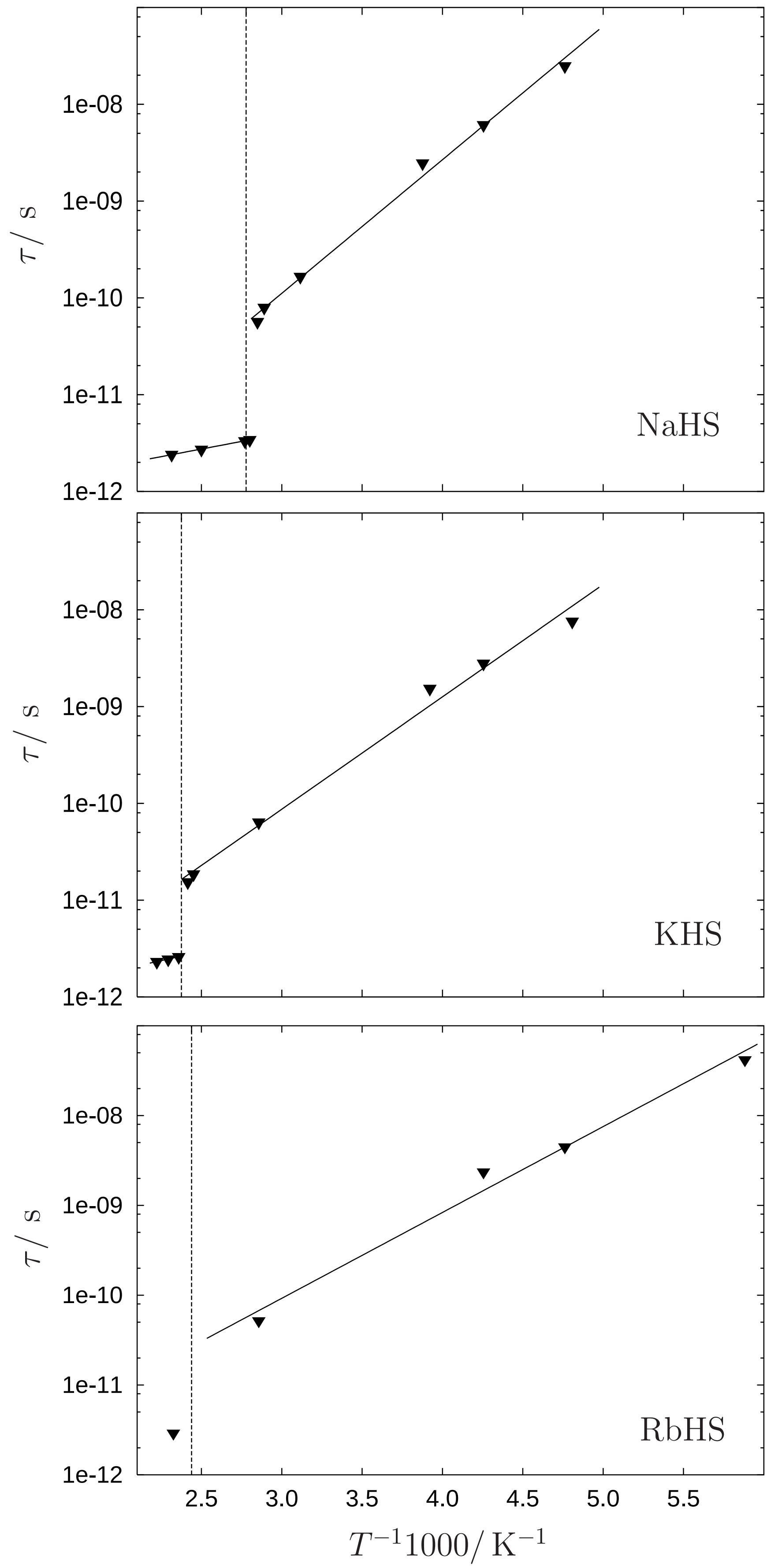


Abbildung 4.34: Arrhenius-Auftragung der Korrelationszeiten der Sprungmodelle von NaHS, KHS und RbHS bestimmt durch Modellanpassungen der Meßdaten des IN5 und IN10. ▼: Meßpunkt, durchgezogene Linien: Arrhenius-Fit. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Trägt man die Diffusionskonstanten D_r der HTM als Funktion der Temperatur auf, so steigen diese für NaHS und KHS linear mit der Temperatur (Abb. 4.35). Damit folgen sie der Temperaturabhängigkeit eines *random walk* Prozesses. Über das temperaturabhängige Verhalten von RbHS in der HTM kann keine Aussage gemacht werden, da die notwendigen Daten nicht zur Verfügung stehen. Die Abstufung der Rotationskonstanten mit steigendem Kationenradius entspricht der eines weicher werdenden Potentials.

Da die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten einem Arrhenius-Gesetz (Abb. 4.34) folgt und die der Diffusionskonstanten einem *random walk* Prozeß (Abb. 4.35), ist keines der Modelle zu diskriminieren. Die Abstufung der entsprechenden Größen mit steigendem Kationendurchmesser ist ebenfalls für beide Modelle sinnvoll.

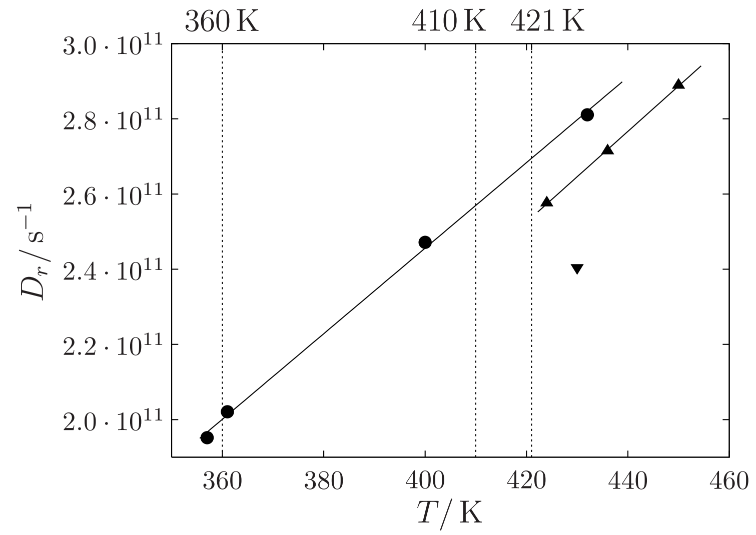


Abbildung 4.35: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten D_r von NaHS, KHS und RbHS bestimmt durch Modellanpassungen der Meßdaten des IN5. •: RbHS, ▲: KHS, ▼: RbHS, Durchgezogene Linien repräsentieren lineare Regressionen der Datenpunkte. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

4.6.5 Vergleich von EISF und Neutronendiffraktion

In Kapitel 4.6.2 wurde darauf hingewiesen, daß der EISF im Temperaturbereich der MTM mit steigender Temperatur geringfügig stärker abfällt, als dieses für eine 180°-Reorientierung vorhergesagt wird. Der Effekt ist relativ schwach. Rowe et al. [108] erklärte eine ähnliche Abweichung des EISF von RbHS bei $T \approx 390\,\mathrm{K}$ mit der Besetzung weiterer Wasserstoffpositionen. Diese zusätzlichen Positionen entsprechen einer Ausrichtung des Dipols auf die kleinen Flächen des Anionenkoordinationspolyeders. Dieses entspricht dem von Beckenkamp [12, 13] postulierten Modell für das Precursorverhalten der Anionen bei der Umwandlung MTM↔HTM. Ein ähnliches Modell wurde zur Beschreibung der MTM Neutronendiffraktogramme von NaDS und KDS bei RT und höheren Temperaturen verwendet

(Kap. 4.5.2). Der grundlegende Unterschied zu den Modellvorstellungen von Rowe et al. und Beckenkamp besteht darin, daß die *pdf* des Wasserstoffs durch die zusätzlichen Positionen nur modelliert wird. Das Modell entspricht damit einem Zweisprung dessen einzelne Positionen eine deutlich anisotrope Wahrscheinlichkeitsdichte aufweisen. Die EISF analoge Fouriertransformierte der Wasserstoff-*pdf* der MTM bestimmt durch Neutronendiffraktion an KDS (RT) kann gemäß Gleichung 3.39 auf Seite 37 berechnet werden (Abb. 4.36(a)). Es ist zu erkennen, daß die Anisotropie der Bewegung des Deuteriums zu einem Absinken des EISF führt. Allerdings sind wesentliche Unterschiede im Vergleich zum EISF des Zweisprung-Modells erst nach dem ersten Minimum zu erkennen [149]. Dieser Bereich wurde für die Messungen jedoch nicht genutzt, da sich die Meßzeit deutlich erhöht hätte.

Auch für die QENS-Experimente im Temperaturbereich der HTM, die in Kapitel 4.6.3 vorgestellt wurden, ist ein Vergleich von Diffraktionsexperimenten und dem EISF möglich. Abbildung 4.36(b) zeigt die EISFs der konkurrierenden Modelle, dem Kugel- und dem Achtsprung-Modell, sowie den Strukturfaktor von KDS bei $T = 435\,\mathrm{K}$, der sich nach Gleichung 3.41 auf Seite 37 berechnet. Es wird deutlich, daß auch hier die wesentlichen Unterschiede der Strukturfaktoren außerhalb des genutzten Q-Bereichs liegen. Desweiteren ist zu erkennen, daß die Ergebnisse der Diffraktionsmessungen mit denen der QENS-Daten innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments übereinstimmen. Eine Unterscheidung des durch das Kugel-Modell vorgegeben EISF von dem aus den Diffraktionsmessungen berechneten Strukturfaktor dürfte auch bei Ausnutzung eines größeren Q-Bereichs sehr schwer sein und äußerst präzise Messungen erfordern.

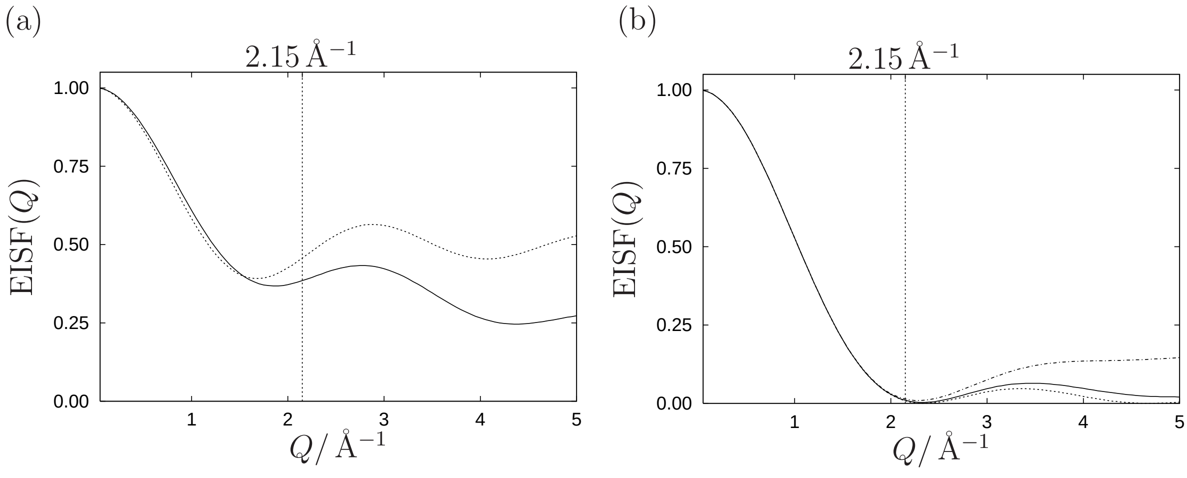


Abbildung 4.36: (a): Vergleich des EISF des Zweisprung-Modells (gestrichelte Linie: $d = 2,60\,\text{Å}$) und des aus Daten der Neutronendiffraktion von KDS bei RT berechneten Strukturfaktors (durchgezogene Linie). (b): Vergleich des EISF des Achtsprung-Modells (gestrichelte Linie: $a = 1,55\,\text{Å}$), des Kugel-Modells (strichpunktierte Linie: $R(\mathrm{HS}) = 1,34\,\text{Å}$) und des aus Daten der Neutronendiffraktion von KDS bei $T = 435\,\mathrm{K}$ berechneten Strukturfaktors (durchgezogene Linie). Die vertikale, gestrichelte Linie markiert den maximalen Wellenvektorübertrag der durchgeführten Experimente.

4.6.6 Temperaturabhängigkeit des Phononenuntergrundes

Der Q-abhängige Verlauf des Phononenuntergrundes wurde durch ein phononenartiges Modell vorgegeben (Gl. 4.5 S. 112). Die Gültigkeit dieser Vorgabe läßt sich durch die Temperaturabhängigkeit des Untergrundbeitrages kontrollieren. Der Streubeitrag sollte nach der Bose Statistik für die mittlere Besetzung eines Anregungszustandes, der die Anregung der Phononen repräsentiert, linear mit der Temperatur ansteigen [15]. Abbildung 4.37 zeigt die Temperaturabhängigkeit des integralen Phononenuntergrundes für NaHS und KHS.

Im Existenzbereich einer Modifikation wird ein linearer Anstieg des Untergrundbeitrags als Fuktion der Temperatur beobachtet (Abb. 4.37). Desweiteren ist eine Modellabhängigkeit des Untergrundbeitrages zu erkennen, die sich in einem Intensitätsabfall des Streubeitrags für das Diffusionsmodell beim Übergang von der MTM in die HTM äußert. Dieses ist physikalisch nicht sinnvoll. Der Streubeitrag geht zum größten Teil in die quasielastische Verbreiterung, was zur Folge hat, daß der EISF zu niedrige Werte annimmt. Versuche, die Untergrundintensität des Achtsprung-Modells vorzugeben und die Spektren mit dem Diffusionsmodell anzupassen, führen zu einer deutlichen Verschlechterung der Spektrenanpassung, so daß aus diesem Grund das Achtsprung-Modell dem Diffusionsmodell vorzuziehen ist.

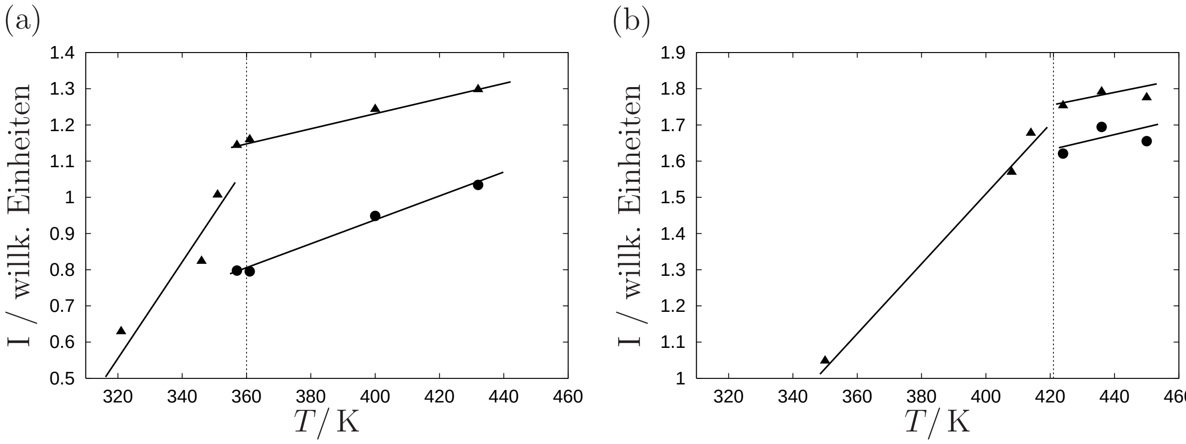


Abbildung 4.37: Temperaturabhängigkeit des über Energie und Wellenvektorübertrag integrierten Phononenuntergrundes von NaHS (a) und KHS (b). ▲: Sprungmodelle und •: Diffusionsmodell. Die durchgezogenen Linien dienen zur Verdeutlichung des temperaturabhängigen Gangs der Intensität, die gestrichelten Linien zur Markierung der Phasenübergangstemperaturen.

4.7 Madelung-Rechnungen

Die Berechnung der potentiellen Energie für das Wasserstoffatom eines Anions als Funktion der Orientierung des Anions ermöglicht eine Vorhersage von Gleichgewichtspositionen, deren Lage mit den durch Neutronenbeugung bestimmten Positionen verglichen werden kann. Darüberhinaus ist eine Abschätzung von Aktivierungsenergien für die Reorientierung des

Anions unter Vorgabe von Reorientierungspfaden möglich.

Wie bereits in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben ist das Potential, in dem sich ein Teilchen bewegt, mit dessen thermischen Auslenkungsparametern verknüpft (Gl. 3.24 S. 31). Daher sollte durch die Abschätzung des Wasserstoffpotentials eine Ursache der in der TTM beobachteten Aufspaltung der Librationskomponenten gefunden werden können (Kap. 4.5.1). Dieses gilt auch für die Anharmonizität des Wasserstoffpotentials‡, welche durch Einkristallneutronenbeugung beobachtet und quantifiziert wurde (Kap. 4.5.5).

Die zur Rechnung verwendeten Lageparameter entsprechen den Ergebnissen der Neutronenbeugung. Eine kurze Beschreibung der Arbeitsweise des Programms ist in Kapitel 2.10 sowie im Anhang A.2 zu finden. Ausführlicher werden die Grundlagen und die Vorgehensweise der Berechnungen in [36] beschrieben.

Für die TTM werden zwei energetisch verschiedene Potentialminima berechnet. Deren Energiedifferenzen betragen $\Delta \mathrm{E} = (17,5; 12,4 \,\mathrm{und}\, 9,8)\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ für die Na-, die K- bzw. die Rb-Verbindung. Für die MTM werden zwei und für die HTM acht Potentialminima berechnet. Die Lage der absoluten Minima stimmt mit den in der Neutronenbeugung beobachteten Positionen der Wasserstoffatome überein. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Berechnungen für eine HS-Bindungslänge von $d = 1,34\,\text{Å}$ durchgeführt wurden, während in der Neutronenbeugung zum Teil methodisch bedingte Abstandsverkürzungen beobachtet werden (Kap. 4.5.8). Die Orientierung der Positionen in Bezug auf die Lage des Schwefelatoms sind jedoch richtig.

Die Abbildungen 4.38(a), 4.39(a) auf Seite 129 und 4.40(a) auf Seite 130 zeigen das Umgebungspotential der Wasserstoffatome als Funktion der Auslenkung für die TTM (absolutes Minimum), die MTM bzw. die HTM von KHS. Jeder dieser Abbildungen ist eine Dreiecksform des Umgebungspotentials zu entnehmen. Diese wird nur unzufriedenstellend durch ein Ellipsoid wiedergegeben, wie es im Rahmen der harmonischen Näherung zur Beschreibung der thermischen Auslenkung verwendet wird. Ein Vergleich der Potentialverläufe mit den Ergebnissen der Neutronenbeugung ist für ausgezeichnete Richtungen in den Abbildungen 4.38(b), 4.39(b), (d) auf Seite 129 sowie 4.40(b) auf Seite 130 dargestellt. Die Orientierung dieser ausgezeichneten Richtungen ist in Abbildung 4.10 auf Seite 79 dargestellt. Die berechneten Potentiale sind für eine Auslenkung der Teilchen in Richtung der umgebenden Kationen (positive x-Werte) härter als in Gegenrichtung. Aufgrund der genannten Asymmetrie sind die Potentialverläufe in dieser Richtung stark anharmonisch. Demgegenüber ist der Potentialverlauf für eine Bewegung der Teilchen parallel zu einer der Kanten des Anionenkoordinationspolyeders symmetrisch, so daß die Form zufriedenstellend durch eine Parabel beschrieben werden kann.

‡Strenggenommen handelt es sich um das Potential des Deuteriums. In der folgenden Diskussion soll der Isotopenunterschied jedoch nicht berücksichtigt werden.

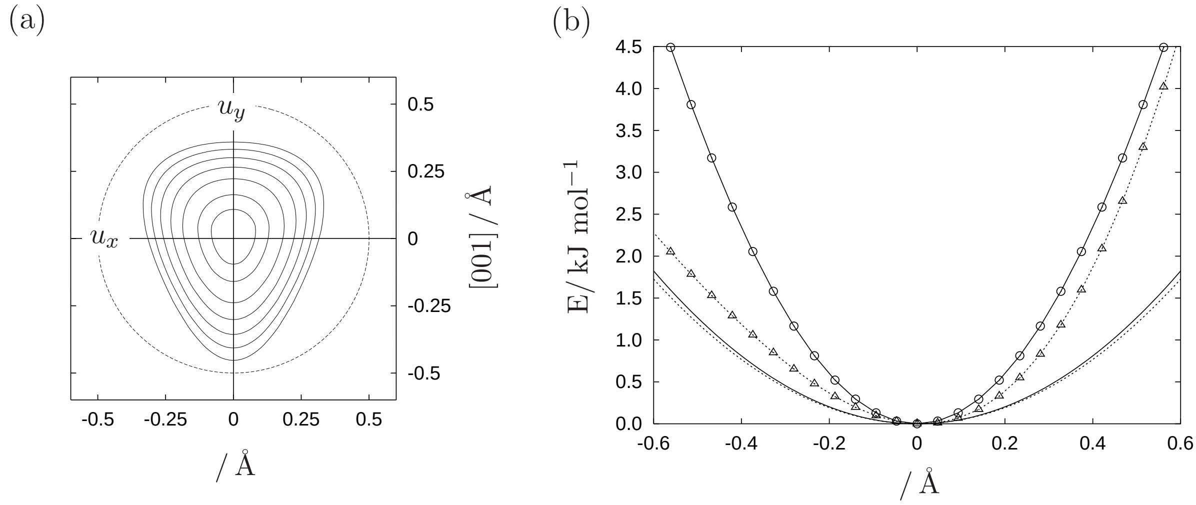


Abbildung 4.38: Umgebungspotential des Wasserstoffs für KHS in der TTM aus Madelung-Rechnungen und Ergebnissen der Pulverneutronenbeugung. (a): Isopotentiallinien für die Auslenkung des Wasserstoffs von der Gleichgewichtsposition, bestimmt durch Madelung-Rechnungen. Die Richtungen der Hauptachsen eines thermischen Ellipsoides sind eingezeichnet. Die gestrichelte Linie markiert eine Auslenkung von 0,5 Å. Die durchgezogenen Linien repräsentieren (0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25 und 1.5) kJ mol^{-1}, vom Koordinatenursprung ausgehend. (b): Potentielle Energie des Wasserstoffs als Funktion der Auslenkung. Madelung-Rechnung: $\bigcirc$ und $\triangle$ für Auslenkung $\| u_x$ bzw. $\| u_y$ und Neutronenbeugung, harmonische Näherung: durchgezogene und gestrichelte Linien für eine Auslenkung $\| u_x$ bzw. $\| u_y$.

In der TTM ist der aufgrund der Madelung-Rechnungen vorhergesagte Unterschied der Librationskomponenten u_x und u_y nur in abgeschwächter Form zu beobachten. Insgesamt wurde eine größere thermische Auslenkung des Wasserstoffs beobachtet als vorhergesagt. Eine Anharmonizität des Potentials konnte auswertungsbedingt nicht beobachtet werden.

Für die MTM der Kaliumverbindung stehen durch die Neutronendiffraktion am Einkristall so gute Daten zur Verfügung, daß die Anharmonizität des Umgebungspotentials der Wasserstoffatome in der Auswertung berücksichtigt werden konnte (Kap. 4.5.5). Die berechneten Potentialverläufe stimmen nur unzufriedenstellend mit den im Rahmen der harmonischen Näherung ermittelten Verläufen überein. Demgegenüber ist die Übereinstimmung von berechneten und im Rahmen der anharmonischen Näherung bestimmten Potentialen zufriedenstellend. Für eine Auslenkung des Wasserstoffs parallel zu einer der Kanten des Anionenkoordinationspolyeders ist sie sogar sehr gut. Für eine Auslenkung in Richtung der Kationen ist das berechnete Potential zu weich, während es in Gegenrichtung geringfügig zu hart ist. Ein Vergleich der Abbildungen 4.39(a) und (c) zeigt, daß die Dreiecksgestalt des berechneten Potentials ausgeprägter ist, als die des durch Neutronenbeugung ermittelten Potentials. Berücksichtigt man, daß eine Verschmierung des Potentials durch die thermische Auslenkung der übrigen Teilchen des Kristalls zu erwarten ist [6], so ist die Übereinstimmung dieses sehr einfachen Modells und der Messung sehr gut.

Auch für die HTM wird aufgrund der Madelung-Rechnungen eine deutliche Anharmoni-

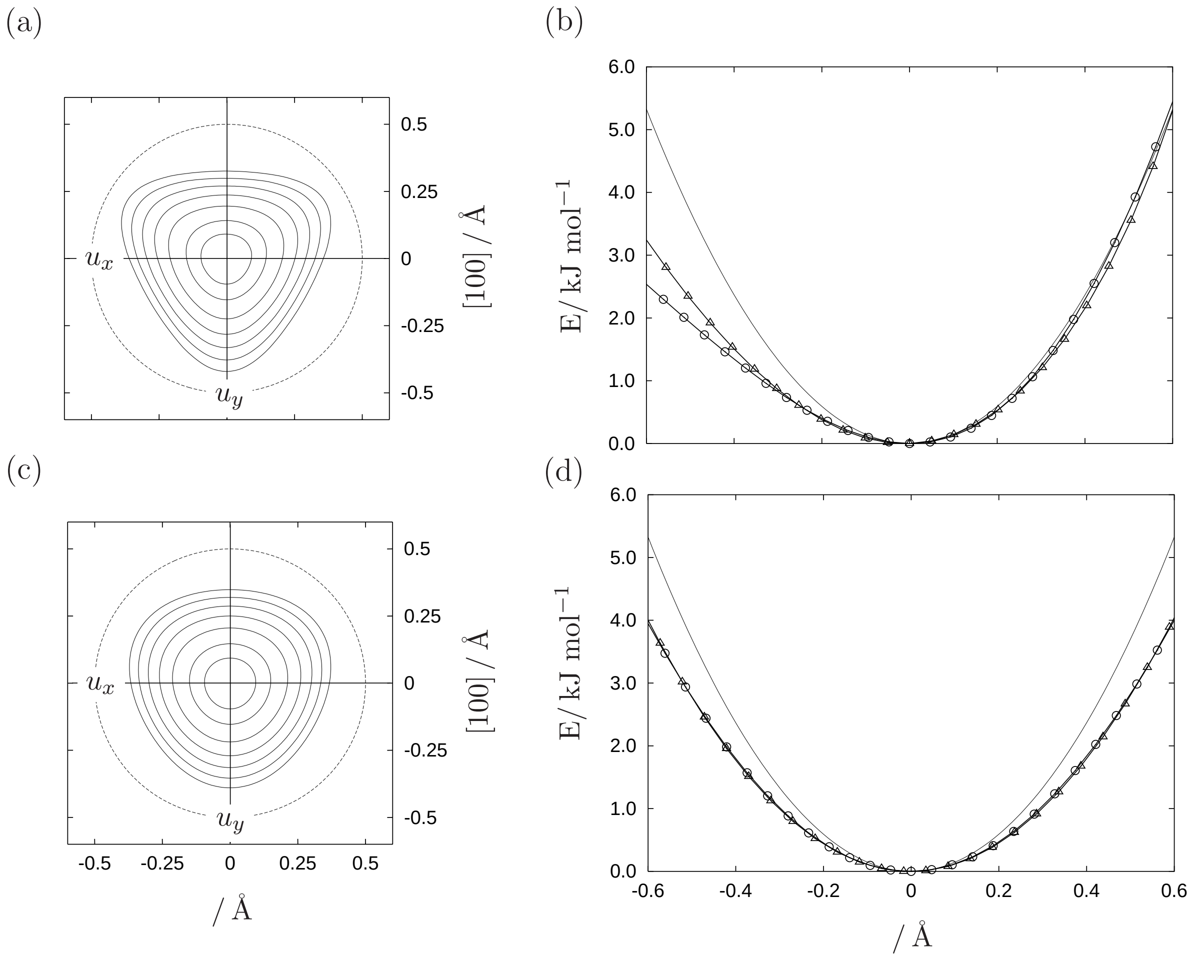


Abbildung 4.39: Umgebungspotential des Wasserstoffs für KHS in der MTM aus Madelung-Rechnungen und Ergebnissen der Einkristallneutronenbeugung. (a) und (c): Isopotentiallinien für die Auslenkung des Wasserstoffs von der Gleichgewichtsposition, bestimmt durch Madelung-Rechnungen bzw. Neutronenbeugung. Die Richtungen der Hauptachsen des thermischen Ellipsoides sind eingezeichnet. Die gestrichelte Linie markiert eine Auslenkung von 0,5 Å. Die durchgezogenen Linien repräsentieren (0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25 und 1.5) kJ mol^{-1}, vom Koordinatenursprung ausgehend. (b) und (d): Potentielle Energie des Wasserstoffs als Funktion der Auslenkung. △: Neutronenbeugung, anharmonische Näherung ◯: Madelung-Rechnung und durchgezogene Linie: Neutronenbeugung, harmonische Näherung. (b) Auslenkung $\| u_y$ und (d) Auslenkung $\| u_x$.

zität des Potentials vorhergesagt. Diese kann jedoch wegen der schlechten Datengrundlage nicht mehr aufgelöst werden. Die berechneten und durch Neutronenbeugung ermittelten Potentiale stimmen jedoch gemessen an der Datenqualität der Diffraktogramme gut überein.

Eine entsprechende Auswertung für NaHS zeigt prinzipiell dieselben Ergebnisse, so daß auf eine gesonderte Diskussion verzichtet werden kann. Da für KHS Einkristalldaten guter Qualität zur Verfügung standen, wurde diese Verbindung für die Diskussion gewählt. Für die Rb-Verbindung existieren keine Diffraktionsdaten ausreichender Genauigkeit. Insgesamt werden die berechneten Potentiale mit steigendem Kationenradius weicher.

Die Reorientierungspfade der Anionen sind auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen nicht zu ermitteln, da die Reorientierung für Sprungmodelle infinitesimal kurz

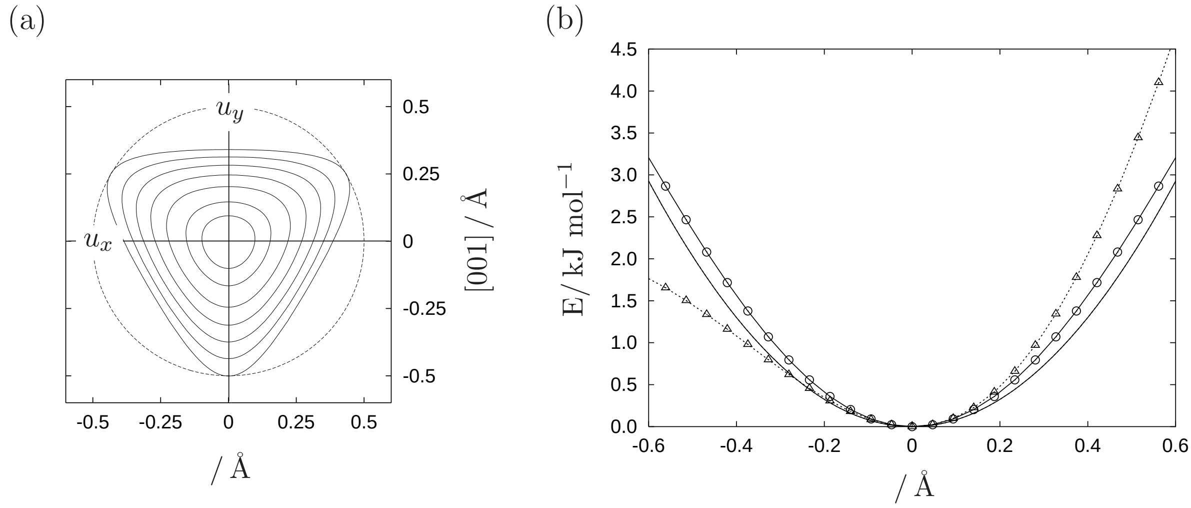


Abbildung 4.40: Umgebungspotential des Wasserstoffs für KHS in der HTM aus Madelung-Rechnungen und Ergebnissen der Pulverneutronenbeugung. (a): Isopotentiallinien für die Auslenkung des Wasserstoffs von der Gleichgewichtsposition, bestimmt durch Madelung-Rechnungen. Die Richtungen der Hauptachsen eines thermischen Ellipsoides sind eingezeichnet. Die gestrichelte Linie markiert eine Auslenkung von 0,5 Å. Die durchgezogenen Linien repräsentieren (0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25 und 1.5) kJ mol^{-1}, vom Koordinatenursprung ausgehend. (b): Potentielle Energie des Wasserstoffs als Funktion der Auslenkung. Madelung-Rechnung: ○ und △ für Auslenkung $\|u_x$ bzw. $\|u_y$ und Neutronenbeugung, harmonische Näherung: durchgezogene Linien für eine Auslenkung $\|u_x$ bzw. $\|u_y$.

ist. Für die Diffraktion sind die möglichen Reorientierungspfade zu gering populiert, so daß sie durch Fourier Analysen nicht neben den stark populierten Aufenthaltsmaxima aufgelöst werden können. Daher ist es nur möglich die Extremfälle zu betrachten. Diese sind eine Reorientierung entlang des Weges minimaler potentieller Energie (a) und entlang des kürzesten Weges (b), der das Maximum der potentiellen Energie für die Reorientierung des Anions einschließt. Die beiden Wege sind schematisiert in Abbildung 4.41 dargestellt. Sie unterscheiden sich für die einzelnen Modifikationen durch die Deformation der Koordinationspolyeder geringfügig, sind aber prinzipiell sehr ähnlich.

Die für diese Wege ermittelten Aktivierungsenergien (E_a) sind in Tabelle 4.24 zusammengefaßt. Sie sinken, der Erwartung entsprechend, mit steigendem Kationenradius.

Tabelle 4.24: Aktivierungsenergien (E_a) für Reorientierungen des Anions entlang ausgewählter Pfade, (a) minimale potentielle Energie und (b) kürzester Weg.

Kation	TTM		MTM		HTM	
	E_a(a) / kJ mol^{-1}	E_a(b) / kJ mol^{-1}	E_a(a) / kJ mol^{-1}	E_a(b) / kJ mol^{-1}	E_a(a) / kJ mol^{-1}	E_a(b) / kJ mol^{-1}
Na	21,7	25,6	18,1	31,1	3,0	20,8
K	19,6	33,4	14,4	21,4	2,1	12,7
Rb	17,7	27,4	12,9	18,2	1,8	10,2

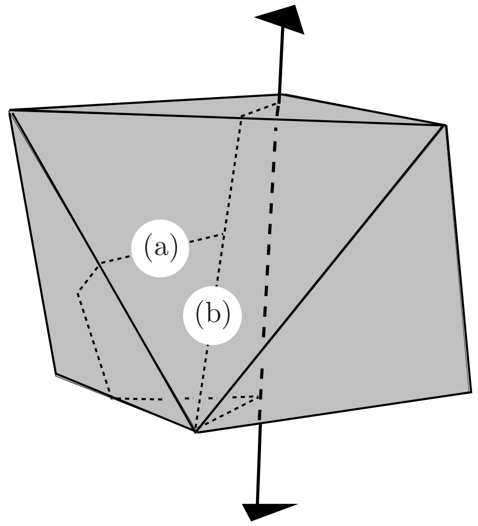


Abbildung 4.41: Auf den Flächen eines Anionenkoordinationspolyeders der MTM schematisiert dargestellte Reorientierungspfade der Wasserstoffatome. Die dreizählige Achse, die parallel zur c-Achse der hexagonalen Elementarzelle verläuft, ist ebenfalls eingezeichnet. (a): Weg minimaler und (b): Weg maximaler potentieller Energie (vgl. Tab. 4.24)

4.8 NMR-Spektroskopie

Zur Untersuchung der statischen und dynamischen Struktur von Alkalimetallhydrogensulfiden wurden Spin-Gitter Relaxationsmessungen sowie eine Analyse der Signalform durchgeführt. Dazu wurden die T_1-Zeiten und Spektren von NaHS, KHS, KDS und RbHS in Abhängigkeit der Temperatur ($150\,\mathrm{K} \leq T \leq 540\,\mathrm{K}$) bei einer Feldstärke von $\mathrm{B}_0 \approx 9,4\,\mathrm{T}$ gemessen. Für KHS wurden ferner Messungen bei $\mathrm{B}_0 \approx 2,2\,\mathrm{T}$ und $\mathrm{B}_0 \approx 1,1\,\mathrm{T}$ durchgeführt, da zudem die Feldstärkenabhängigkeit der T_1-Zeiten analysiert werden sollte. Darüber hinaus konnten an den verwendeten Instrumenten Messungen der Protonenresonanz bei Temperaturen von $T < 150\,\mathrm{K}$ erfolgen.

Die Messungen wurden für die K- und Rb-Verbindung an durch Rekristallisation gereinigten Proben durchgeführt. Hierdurch konnte für beide Verbindungen ein Fremdsignal eliminiert werden, welches die Analyse der Daten durch Überlagerung mit dem Hauptsignal erschwert hätte [36]. Für NaHS wurde ein solches Signal nicht detektiert, so daß keine Reinigung der Substanz notwendig erschien.

Eine Beschreibung der Probenumgebungen und Meßparameter ist in Kapitel 2.5 zu finden.

4.8.1 Linienformanalyse des Protonensignals

Die Protonenspektren von MHS mit M = Na, K, Rb zeigen bei $\nu_0 = 400\,\mathrm{MHz}$ eine beinahe vollständig unstrukturierte, homogene Linienform (Abb. 4.42 S. 133). Eine geringfügige Asymmetrie des Signals ist jedoch zu erkennen. Die Spektrenbreite steigt erwartungsgemäß von der Rb- zur Na-Verbindung einer stärker werdenden Dipol-Dipol Kopplung der magnetischen Momente entsprechend.

Beim Übergang MTM↔HTM werden die Signale symmetrisch und schmaler. Dieses ist vor allem für das Signal von NaHS auffällig, welches bei hohen Temperaturen die Form einer Lorentz-Linie hat. Demgegenüber besitzen die Signale von KHS und RbHS in der HTM näherungsweise die Form einer Gauß-Kurve.

Abbildung 4.43(a) zeigt Spektren der Protonenresonanz bei $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$, einer Magnetfeldstärke von $\mathrm{B}_0 \approx 1,1\,\mathrm{T}$ entsprechend. Die von KHS aufgenommenen Spektren sind symmetrisch. Ein direkter Vergleich der Spektren mit $\nu_0 = 400\,\mathrm{MHz}$ und $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$ ist in Abbildung 4.43(c) gezeigt. Die Spektren sind wegen Feldstärkenabhängigkeit der Intensität ($I \propto \mathrm{B}_0$) und der zum Teil sehr großen T_1-Zeiten stark verrauscht. Eine bessere Datenakkumulation wäre mit unverhältnismäßig langen Meßzeiten verbunden gewesen.

Ein Spektrum der TTM von KHS ist in Abbildung 4.43(b) dargestellt. Die Änderung der Spektrenform ist sehr deutlich und auf die Struktur der TTM (Abb. 4.4 S. 70) zurückzuführen. Die vergleichsweise kurzen Abstände der Protonen parallel zur b-Achse führen zu einer Dominanz der Wechselwirkung dieser Spins gegenüber der Dipol-Dipol Kopplung zu den übrigen Spins. Dieses ist einem isolierten Zweispinsystem wie in $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [91] vergleichbar. Die Abstände benachbarter Deuteronen sind für KDS bei $T = 90\,\mathrm{K}$ $d = 2,88\,\mathrm{Å}$, während die übrigen nächstgelegenen Deuteronen einen Abstand von $d = 4,27\,\mathrm{Å}$ haben. Hierbei wurde die Entfernung von $d = 2,92\,\mathrm{Å}$ bzw. $d = 4,28\,\mathrm{Å}$ zu einer mit 9 % besetzten Position D2 vernachlässigt (Kap. 4.5.1). Setzt man voraus, daß die Verhältnisse für KHS ähnlich sind, so ist eine Dominanz dieser Kopplung wegen der r^{-3}-Abhängigkeit der dipolaren Wechselwirkung wahrscheinlich. Die Frequenzaufspaltung der Spitzen beträgt ca. 7,3(3) kHz. Hieraus berechnet sich der Abstand der wechselwirkenden Protonen aus der Anisotropie der Dipol-Dipol Wechselwirkung (Gl. 3.76) zu $d = 2,82(5)\,\mathrm{Å}$. Die Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Neutronenbeugung ist sehr gut, wobei der relativ große Fehler des NMR Resultats auf die Spektrenqualität zurückzuführen ist. Daß in der MTM eine solche Dominanz der Dipol-Dipol Kopplung zweier benachbarter Spins in einem Abstand von $d = 2,90\,\mathrm{Å}$ nicht beobachtet wird, ist auf die Reorientierungsdynamik der Anionen zurückzuführen.

Die Methode der zweiten Momente (M_2, Kap. 3.3.8) ermöglicht für die dipolare Wechselwirkung eine Vorhersage der Linienbreite auf Grundlage der Kristallstuktur. Ein an diese Problemstellung adaptiertes Computerprogramm wird im Anhang A.3 erläutert.

Tabelle 4.25 auf Seite 135 faßt die Ergebnisse der Rechnungen und der Spektrenauswertung zusammen. Für eine Betrachtung der M_2 der dipolaren Wechselwirkung wird vorausgesetzt, daß die Spektren symmetrisch sind und nur durch die Dipol-Dipol Kopplung beeinflußt werden. Daher wurden nur die Spektren der HTM sowie die bei $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$ aufgenommenen Spektren analysiert. Um eine Beeinträchtigung des Ergebnisses durch das

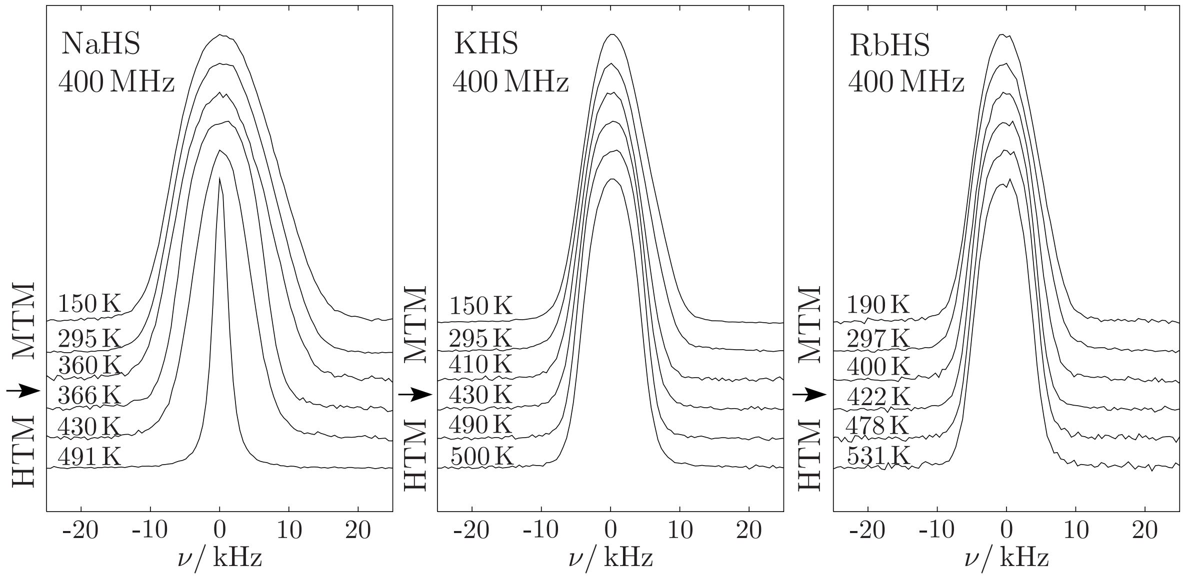


Abbildung 4.42: Protonen NMR-Spektren von MHS mit M = Na, K, Rb für ausgewählte Temperaturen. Die Spektren sind auf $I_{max} = 1$ skaliert und in Bezug auf ihre Intensität gegeneinander versetzt.

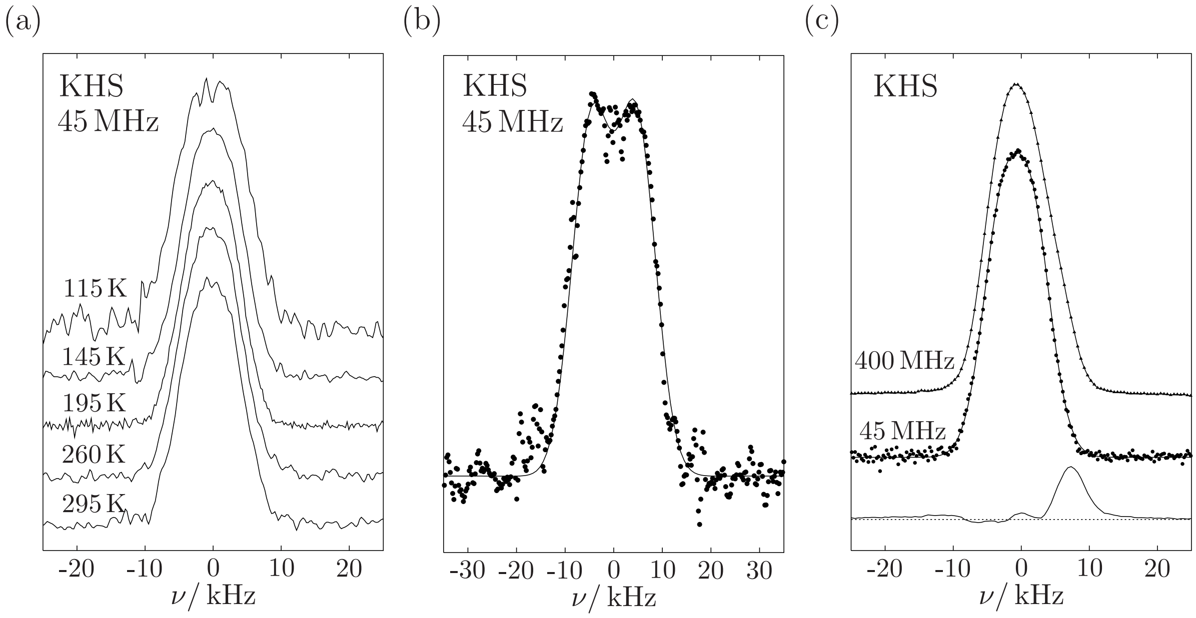


Abbildung 4.43: Protonen NMR-Spektren von KHS für ausgewählte Temperaturen und Magnetfeldstärken. (a): MTM für $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$ (b):TTM bei $T = 90\,\mathrm{K}$ für $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$. (c): Vergleich von Spektren für $\nu_0 = 400\,\mathrm{MHz}$ und $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$ bei $T \approx 200\,\mathrm{K}$. Eine um -0,2 versetzte Differenzkurve der Spektren $I(400\,\mathrm{MHz}) - I(45\,\mathrm{MHz})$ ist eingezeichnet. Die Spektren sind auf $I_{max} = 1$ skaliert und in Bezug auf ihre Intensität gegeneinander versetzt.

Rauschen der Spektren auszuschließen, wurde die Spektrenform durch Kombinationen von Gauß- und Lorentz-Funktionen angepaßt und analytisch nach Gleichung 3.80 auf Seite 46 integriert.

Die Rechnungen wurden auf Grundlage der Ergebnisse der Neutronenbeugung (Kap. 4.5) durchgeführt. Für die MTM wurde das Strukturmodell von Metzner [54, 82] gewählt. Die Gitter- und Positionsparameter folgender Messungen wurden für die Rechnungen verwendet:

für die TTM von $T = 4\,\mathrm{K}$ (NaHS, KHS) bzw. $T = 10\,\mathrm{K}$ (RbHS [82]), für die MTM von RT (NaHS, KHS und RbHS), für die HTM von $T = 400\,\mathrm{K}$ (NaHS), $T = 435\,\mathrm{K}$ (KHS) und $T = 440\,\mathrm{K}$ (RbHS).

Die thermische Expansion der Elementarzelle führt zu einer Abnahme des M_2. Für $T = 120\,\mathrm{K}$ beträgt die Änderung bezogen auf den in Tabelle 4.25 angegebenen Wert +5,5 % und für $T = 330\,\mathrm{K}$ -2,3 % (zum thermischen Verhalten der Elementarzellparameter Kap. 4.5.6). Für die K- und Rb-Verbindung liegen die Änderungen in derselben Größenordnung.

Die Ergebnisse der Spektrenauswertung stimmen sehr gut mit den der Rechnungen überein. Der Wert $M_2 = 1,44\,\mathrm{G}^2$ von Jeffrey [57] bzw. Coogan et al. [26] für die MTM von NaHS stimmt gut mit den Ergebnissen von Rechnung und Messung überein. Coogan et al. haben kein der Struktur der MTM entsprechendes Modell für ihre Rechnungen berücksichtigt, so daß lediglich ein experimenteller Wert verglichen werden kann. Demgegenüber ist die Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Coogan et al. [26] für die HTM nicht gegeben. Dort wird $M_2 = 0,93\,\mathrm{G}^2$ für eine Achtsprung-Reorientierung und $M_2 = 0,96(4)\,\mathrm{G}^2$ für das aus den Spektren berechnete M_2 angegeben. Dieses entspricht einer Abweichung von ca. 30 % (Tab. 4.25). Die experimentelle Abweichung dürfte auf die Näherung eines Gauß-förmigen Signals für die Auswertung der Daten zurückzuführen sein.

Ein Vergleich des berechneten und des aus der Spektrenform bestimmten M_2 der TTM von KHS ergibt nur eine bedingt zufriedenstellende Übereinstimmung. Die Abweichung beträgt ca. 13 % und liegt damit außerhalb der normalerweise experimentell zugänglichen ±5 % Abweichung. Bezieht man jedoch die Spektrenqualität mit ein, so erscheint die Abweichung akzeptabel.

Abbildung 4.44 zeigt das thermische Verhalten der M_2 von MHS für M = Na, K, Rb. Beim Übergang TTM↔MTM von KHS ist eine deutliche Abnahme von M_2 zu beobachten. Dieses zeigt, daß der Bewegungsprozeß des Anions das Zeitfenster des M_2 durchläuft ($\sqrt{M_2} \approx \tau_c$) [1]. Demnach liegt die Korrelationszeit τ_c in diesem Bereich in der Größenordnung von: $\tau_c \approx 5 \cdot 10^{-5}\mathrm{s}$.

Für das M_2 der MTM von KHS wird innerhalb des experimentellen Fehlers keine Temperaturabhängigkeit beobachtet.

In der HTM wird für die drei genannten Verbindungen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des M_2 beobachtet. Um die Änderung für KHS und RbHS erkennbar zu machen, ist der entsprechende Bereich für diese Verbindungen in Abbildung 4.45(b) gezeigt. Die Abnahme der M_2 ist für diese Verbindungen in etwa gleich und klein verglichen mit der der Na-Verbindung. Aufgrund der thermischen Ausdehnung ist eine Abnahme des M_2 zu erwarten. Diese beträgt für KHS bei $T = 540\,\mathrm{K}$ ca. 3,2 % und ist damit signifikant geringer als die beobachtete Verringerung des M_2 von ca. 15 %. Dieses gilt auch für RbHS und deutlich ausgeprägter für NaHS, so daß aufgrund der zusätzlichen Ausmittelung der Wechselwirkung

Tabelle 4.25: Aus den Strukturmodellen (C) und den Spektren (O) berechnete M_2 für Protonenresonanz von MHS mit M = Na, K, Rb.

Kation	HTM		MTM		TTM	
	$M_{2(C)}/\,G^2$	$M^a_{2(O)}/\,G^2$	$M_{2(C)}/\,G^2$	$M_{2(O)}/\,G^2$	$M_{2(C)}/\,G^2$	$M_{2(O)}/\,G^2$
Na	1,326	1,38	1,467		3,576	
K	0,478	0,49	0,552	0,54(2)[b]	1,801	2,03
Rb	0,422	0,46	0,490		1,442	

[a] Maximalwert der beobachteten Werte.

[b] Mittelwert verschiedener Messungen bei $\nu_0 = 45\,\text{MHz}$.

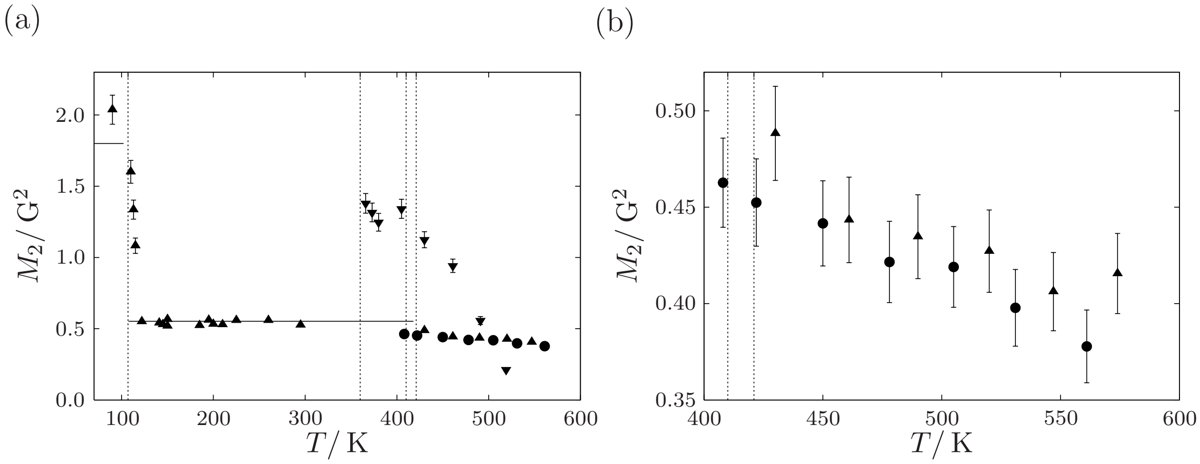


Abbildung 4.44: Thermisches Verhalten der M_2 für Protonenspektren von (a): ▼ NaHS, ▲ KHS, • RbHS und (b): ▲ KHS, • RbHS in der HTM. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind markiert, ebenso die M_2 der TTM und MTM von KHS. Der Fehler von M_2 wurde zu $\pm 5\,\%$ abgeschätzt und ist daher nicht für jedes Symbol von (a) angegeben.

von einer weiteren Bewegungskomponente auszugehen ist.

Die gemessen am experimentellen Fehler geringe Änderung der M_2 beim Übergang von der MTM in die HTM deutet darauf hin, daß die Einbeziehung weiterer Bewegungsmodelle nur zu nicht signifikanten Modellerweiterungen führen würde. Daher wurde auf Modellerweiterungen verzichtet.

Während die Spektrenform für KHS in der MTM bei $\nu_0 = 45\,\text{MHz}$ als nahezu unverändert betrachtet werden kann, ist für die Messungen bei $\nu_0 = 400\,\text{MHz}$ eine Verringerung der Asymmetrie mit steigender Temperatur zu beobachten. Diese ist in Abbildung 4.45 gezeigt.

Die Feldstärkenabhängigkeit des Signals sowie dessen Form legt eine Anisotropie der chemischen Verschiebung nahe (Abb. 3.5 S. 45). Diese wurde auch schon für H_2S(s) beobachtet und beträgt dort für eine Feldstärke von $B_0 \approx 9,4\,\text{T}$ ca. 4,4 kHz [115].

Eine quantitative Beschreibung der Spektrenform bei hohem Feld ist nicht möglich, da die Spektren mit einem Solid-Echo aufgenommen wurden, welches die dipolare Kopplung nicht aber die Anisotropie der chemischen Verschiebung refokussiert. Strenggenommen refokussiert ein Solid-Echo nur die gesamte dipolare Wechselwirkung eines isolierten Zweispinsy-

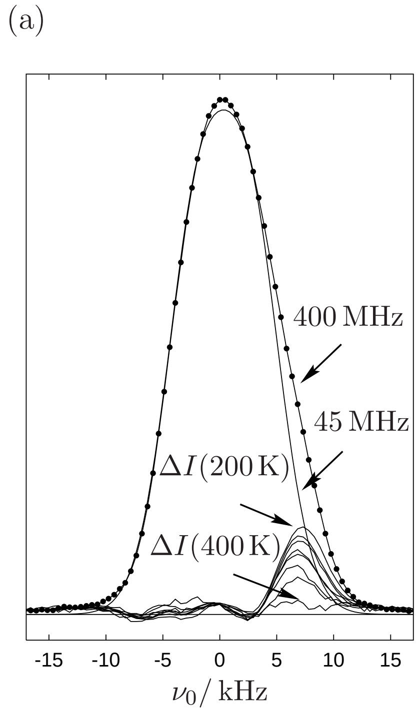


Abbildung 4.45: (a): Vergleich von Protonenspektren von KHS für $\nu_0 = 400\,\mathrm{MHz}$ und $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$ als Funktion der Temperatur. Exemplarisch sind Spektren beider Feldstärken für $T \approx 200\,\mathrm{K}$ dargestellt. Zudem sind Differenzkurven $\Delta I = I(400\,\mathrm{MHz}) - I(45\,\mathrm{MHz})$ für verschiedene Temperaturen gezeigt. (b): Thermisches Verhalten der Maxima der Differenzkurven $\Delta I = I(400\,\mathrm{MHz}) - I(45\,\mathrm{MHz})$.

stems. Für kleine Interpulsabstände besteht jedoch praktisch kein Unterschied zwischen dem durch ein Solid-Echo refokussierten Anteil der dipolaren Kopplung und der tatsächlichen dipolaren Wechselwirkung des Systems. Erst bei großen Interpulsabständen werden Änderungen der Spektrenform beobachtet, die auf eine Verringerung des refokussierten Anteils der Wechselwirkung zurückzuführen sind. Für die Aufname der Spektren wurde sichergestellt, daß keine Änderung der Spektrenfom erfolgt ist. Ein Hahn-Echo hätte hingegen die linear vom Spinoperator abhängige Anisotropie der chemischen Verschiebung aber auch die herteronukleare dipolare Wechselwirkung refokussiert.

Die Methode der n-Momente, die auch für nichtsymmetrische Signale und damit ungerade n Anwendung findet, hätte feldabhängige Messungen bei mindestens drei Feldstärken bedingt. Die Auswertung wäre jedoch durch die geringe Anisotropie der chemischen Verschiebung erschwert worden. Zudem wären die Messungen zweckmäßiger weise bei großen Feldstärken $\mathrm{B}_0 > 9\,\mathrm{T}$ durchgeführt worden, damit eine ausreichende Stärke der Wechselwirkung gewährleistet ist. Zur Untersuchung bezüglich einer Anisotropie der chemischen Verschiebung sei auf Arbeiten von VanderHart und Gutowsky [140, 141] verwiesen. Mit dem Einfluß von Bewegungsvorgängen auf derartige Spektren beschäftigt sich Sagnowski [116].

4.8.2 Linienformanalyse des Deuteronensignals

Abbildung 4.46 zeigt Deuteronenspektren von KDS. Im Temperaturbereich der TTM und der MTM wird das Spektrum eines axialsymmetrischen Wechselwirkungstensors beobachtet ($\eta = 0$). In der MTM findet eine kontinuierliche Verschmälerung des Signals statt. Dieses besitzt in der HTM die Form einer Lorentz-Linie, was einer vollständigen Ausmittlung der quadrupolaren Wechselwirkung entspricht. Die Halbwertsbreite der Lorentz-Linie nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die Beobachtung, daß die grundsätzliche Spektrenform in der MTM unverändert ist und kein dynamischer Übergangsbereich mit charakteristischen Austauschspektren erkennbar ist, läßt einen wichtigen Schluß über das zugrundeliegende Bewegungsmodell zu: Entweder das Anion ist unbewegt, was im Widerspruch zu Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden steht (Kap. 4.6), oder es handelt sich um eine 180°-Reorientierung bzw. eine Bewegung, die nur unwesentlich davon abweicht. Denn nur solche Bewegungsmodelle führen zu keiner Änderung der Spektrenform, wenn die Korrelationszeit der Bewegung der Größenordnung der reziproken Linienbreite des Signals entspricht (Kap. 3.3.5).

Die Abnahme der Spektrenbreite ist auf eine bewegungsbedingte Ausmittelung des

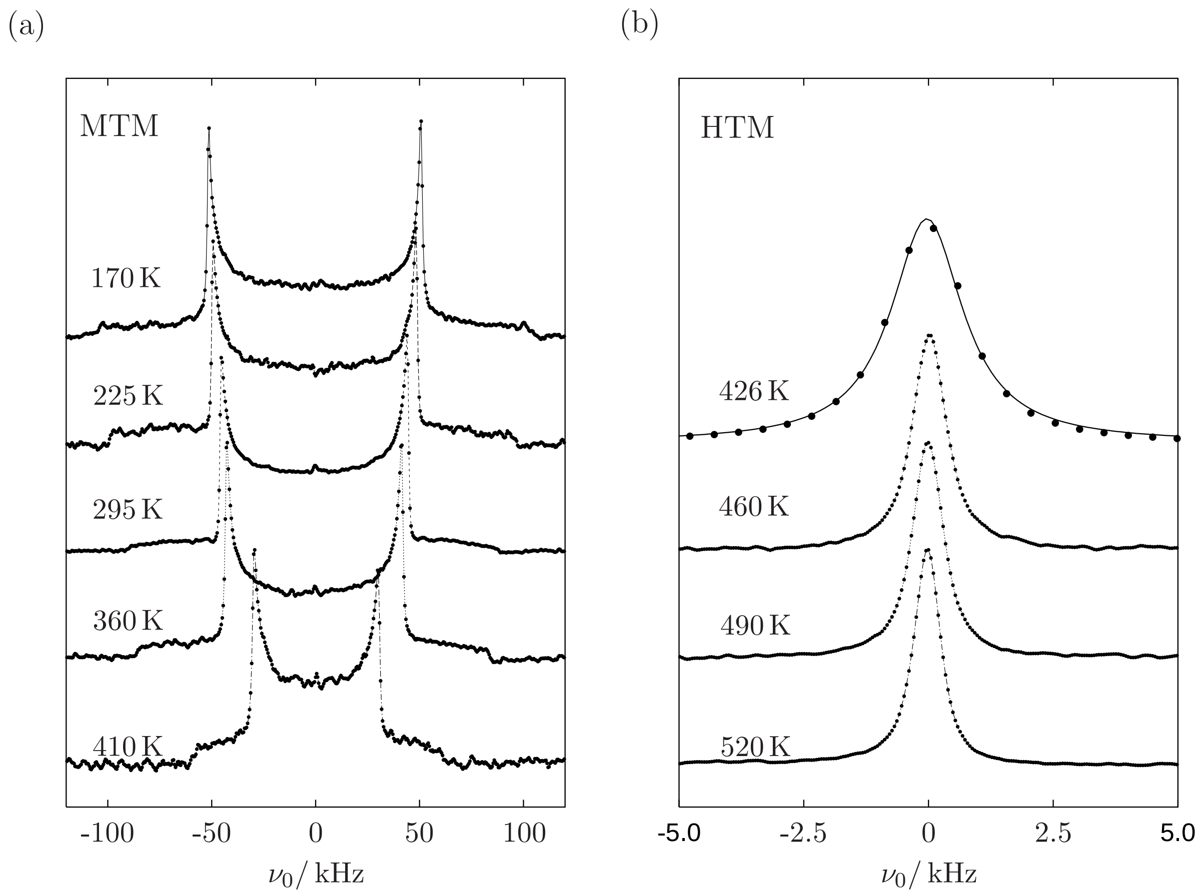


Abbildung 4.46: Deuteronen NMR-Spektren von KDS (a): MTM, Interpulsabstand: $\tau = 20\,\mu$s und (b): HTM. Die Spektren sind auf $I_{max} = 1$ skaliert und in Bezug auf ihre Intensität gegeneinander versetzt.

Wechselwirkungstensors zurückzuführen, der im axsialsymmetrischen Fall nur durch die effektive Quadrupolkopplungskonstante (QCC_{eff}) charakterisiert wird. Abbildung 4.47(a) zeigt das thermische Verhalten dieses Parameters. Dessen Verringerung entspricht in der MTM ca. 60 %, wohingegen für NaDS nur ca. 20 % beobachtet wurden [59]. Aus dem temperaturabhängigen Verlauf des Parameters wird die statische Quadrupolkopplungkonstante zu QCC ≈ 145 kHz abgeschätzt (vgl. QCC ≈ 137 kHz [59]). QCC_{eff} ist für einen axialsymmetrischen Wechselwirkungstensor aus der Frequenzaufspaltung der Spitzen des Signals zu bestimmen (Gl. 3.65 S. 42, Abb. 3.4 S. 43).

Die Abnahme der Spektrenbreite ist auf schnelle Kleinwinkelbewegungen des Anions zurückzuführen. Unter der Voraussetzung, daß sich die Deuteronen um die Position der Schwefelatome bewegen, wurden die im folgenden erläuterten Modelle zur Beschreibung der Bewegung verwendet. Es wurde ferner angenommen, daß nur die Kleinwinkelbewegung zu einer Ausmittelung des Wechselwirkungstensors beiträgt.

Die Symmetrie des Wechselwirkungstensors beinhaltet, daß 180°-Reorientierungen des Moleküls zu keiner Beeinflussung des elektrischen Feldgradienten (EFG) führen und daher nicht berücksichtigt werden müssen. Damit ist zur Beschreibung der Spektrenform nur eine der beiden Gleichgewichtspositionen des Deuterons zur Modellierung der Bewegung relevant.

Die Auslenkung der Deuteronen von ihrer Gleichgewichtsposition in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 4.47(b) gezeigt. Sie wird durch den Öffnungswinkel θ_0 einer Kugelkappe charakterisiert. Mit den folgenden Modellen wurden Anpassungen der Spektren durchgeführt.

Neutronenbeugung: Zum Vergleich sind die durch Neutronenbeugung bestimmten Auslenkungsparameter mit aufgeführt. Der mittlere Öffnungswinkel berechnet sich aus den Hauptachsenwerten der Parameter thermischer Auslenkung für eine Bewegung des Teilchens senkrecht zur DS-Bindungsachse $\left(\sqrt{\langle u_x^2 \rangle} \propto \langle \theta_0 \rangle\right)$.

Kugeloberfläche: Gleichbesetzung des Ausschnitts einer Kugeloberfläche; die Berechnung des effektiven Kopplungsparameters für dieses Modell ist bei Senker [125] beschrieben und soll hier nicht wiederholt werden.

Kugelsegment (I): Gleichbesetzung der Positionen auf einem Kreisbogen; die effektive Kopplungskonstante kann mit Hilfe des Computerprogramms MXQET [34] ermittelt werden. Es kann für die Berechnung der Spektrenform gezeigt werden, daß die Gleichverteilung von drei Positionen auf einem Kreisbogen der Verteilung von $N \to \infty$ Positionen auf demselben entspricht [126].

Kugelsegment (II): Unter der Vorgabe der mittleren Auslenkung ($\langle\theta_0\rangle$ Modell Neutronenbeugung) wird iterativ der Öffnungswinkel eines zweiten Kreises bestimmt, so daß der experimentell beobachtete Wechselwirkungstensor mit dem des Modells übereinstimmt. Die Berechnungen wurden mit MXQET durch die Gleichbesetzung von sechs Positionen auf zwei Kreisbögen durchgeführt (vgl. Kugelsegment (I)).

Abbildung 4.47 ist eine zum Teil beträchtliche Differenz der Berechnungsergebnisse und der Ergebnisse der Neutronenbeugung zu entnehmen. Es ist jedoch auch zu erkennen, daß die Datenpunkte der NMR Resultate weniger streuen, als die der Neutronendiffraktion. Durch die hohen Kosten von Neutronendiffraktionsexperimenten können nicht so viele Punkte detektiert werden. Desweiteren sei darauf hingewiesen, daß eine Vielzahl weiterer Modelle existiert, die eine Beschreibung der NMR-Spektren erlauben.

Ein Modell, welches eine Gauß-Verteilung der Teilchen um die Gleichgewichtsposition berücksichtigt, wie es im Rahmen der harmonischen Näherung zur Beschreibung der thermischen Auslenkung verwendet wird, führt zu noch größeren Auslenkungswinkeln $\langle\theta_0\rangle$. Daher wurde auf eine Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Den Ergebnissen dieser Berechnungen ist zu entnehmen, daß für ein gegebenes QCC_{eff} die Einbeziehung kleiner Winkel immer eine Kompensation durch große Winkel beinhaltet. Ein Vergleich der zugrundeliegenden Wechselwirkungen der Neutronendiffraktion und der quadrupolaren Kopplung liefert möglicherweise eine Erklärung der Beobachtungen. Während die Neutronendiffraktion eine Mehrteilchenwechselwirkung erfaßt, ist die quadrupolare Wechselwirkung auf einen Einteilchenprozeß sensitiv. Es kann gezeigt werden, daß ein Ensemble harmonischer Oszillatoren im Mittel eine Gauß-Verteilung für die Wahrschein-

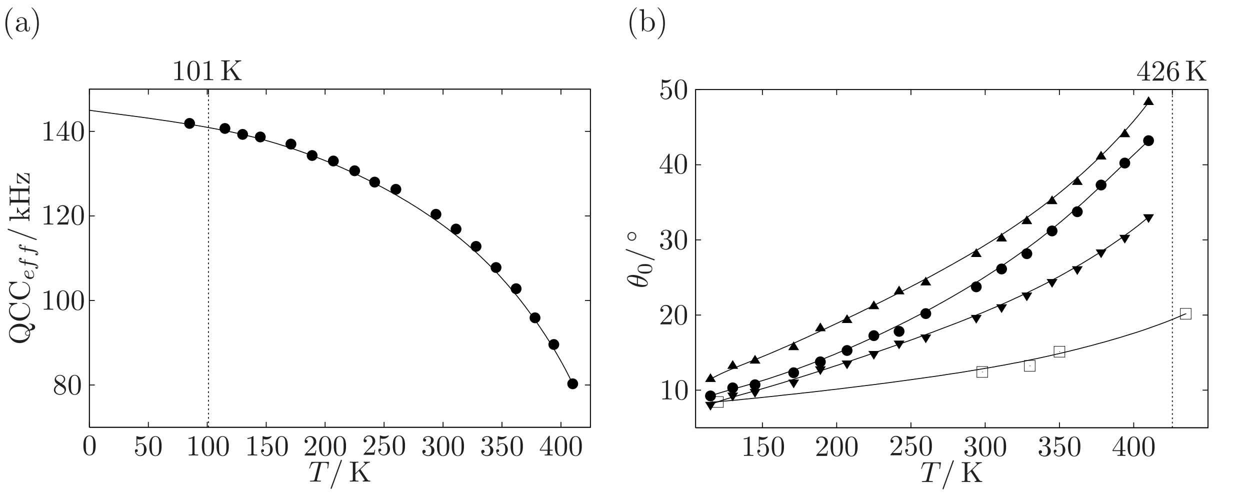


Abbildung 4.47: (a): Effektive Quadrupolkopplungskonstante (QCC_{eff}) für KDS, bestimmt durch Anpassung der Deuteronenspektren. (b): Thermische Auslenkung der Deuteronen in Abhängigkeit der Temperatur für die im Text beschriebenen Modelle: □ Neutronendiffraktion, ▲ Kugeloberfläche, ▼ Kugelsegment (I), • Kugelsegment (II). Die durchgezogenen Linien markieren den Trend. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind angezeigt.

lichkeitsdichte bedingt [147]. Demgegenüber zeigt ein einzelner harmonischer Oszillator eine seiner Anregungsenergie entsprechende Wahrscheinlicheitsdichte, die nicht Gauß-förmig ist und mit steigender Temperatur eine stärkere Gewichtung großer Auslenkungen erfährt. So könnte es sein, daß für diesen Fall in der Deuteronen NMR-Spektroskopie große Auslenkungen stärker gewichtet werden.

Jeffrey und Wasylishen [59] führen als Ursache der abnehmenden Spektrenbreite eine Ausmittelung des Wechselwirkungstensors infolge der Änderungen des elektrischen Feldgradienten durch Phononen der Kationen an. Ob ein möglicher Einfluß der Kationen zu berücksichtigen ist, kann über eine Abschätzung der zu erwartenden Größenordnungen der Wechselwirkungen beurteilt werden. Für eine Quadrupolkopplungskonstante von ca. 145 kHz liegen die Elemente des unbewegten Kopplungstensors in der Größenordnung von ca. 100 kHz. Betrachtet man den elektrischen Feldgradienten eines einfach positiv geladenen Teilchens im Abstand $d = 2,6\,\text{Å}$ zu einen Deuteriumatom, so liegt dieser in derselben Größenordnung. Dieser Abstand entpricht dem der Gleichgewichtsposition des Deuteriums und den nächsten Kationen in NaDS bei RT. Für die Kaliumverbindung ist der Einfluß um ca. 20 % geringer. Da die Größenordnungen der Wechselwirkungen vergleichbar erscheinen, wurde die Änderung des Feldgradiententensors für eine schrittweise Reorientierung des Anions im Einfluß des Kristallfeldes berechnet. Hierzu wurde das Madelung-Programm (Anh. A.2) in entsprechender Weise zur Berechnung des Feldgradienten des elektrischen Potentials für ein Punktladungsmodell modifiziert. Der Wechselwirkungstensor der Deuteronen von KDS ist demnach nicht für jede Orientierung des Moleküls axialsymmetrisch. Die maximale Änderung der Tensorelemente des Feldgradienten beträgt ca. 65 % und wird für eine Ausrichtung des Anions mit minimalem Abstand von Deuterium und Kationen berechnet. Daher sollte die Beeinflussung des EFG aufgrund des Kristallfeldes nicht zwangsläufig zu vernachlässigen sein, zumal eine thermische Auslenkung der Kationen nicht in die Berechnungen einbezogen wurde. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß eine Ausrichtung des Anions auf die Kationen aus elektrostatischen Gründen unwahrscheinlich erscheint. Die Abschätzungen wurden durchgeführt für K^{1+}, S^{1-}. Wasserstoff wurde für diese Abschätzung nicht berücksichtigt. Geringere Ladungen bewirken erwartungsgemäß eine Abschwächung des Einflusses aber keine Auslöschung.

Eine quantitative Berücksichtigung dieser zusätzlichen Beeinflussung des EFG in Modellrechnungen wurde nicht durchgeführt. Es soll lediglich festgehalten werden, daß eine zunehmende Beeinflussung des Wechselwirkungstensors mit zunehmender Librationsamplitude des Anions sowohl durch eine reine Bewegungsmittelung als auch durch eine Mittelung der Änderung des Kristallfeldes zu erwarten ist.

4.8.3 Protonen Spin-Gitter Relaxation

Die longitudinale Relaxation der Protonenproben von NaHS, KHS und RbHS ist exponentiell. Dieses wurde für die einzelnen Messungen durch Auftragungen der normierten Relaxationsfunktion $\left(\log(\psi(\tau)) = \log\left(\frac{|M_0 - M(\tau)|}{M_0}\right) \text{ vs. } \tau\right)$ bzw. Magnetisierungskurve ($M(\tau)$ vs. $\log(\tau)$) geprüft und ist exemplarisch für einige Temperaturen in Abbildung 4.48 gezeigt. Beide Funktionen sind sehr gut geeignet, Abweichungen vom exponentiellen Verlauf der Relaxation aufzuzeigen. Es wurden für jede Temperatur ca. 20 - 30 Spektren für verschiedene Wartezeiten τ aufgenommen (Kap. 3.3). Die Intensität $M(\tau)$ wurde durch Integration des phasen- und untergrundkorrigierten Signals bestimmt (Kap. 2.5).

Die Entwicklung der Spin-Gitter Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur ist für die untersuchten Substanzen und die verwendeten Magnetfeldstärken in Abbildung 4.49 dargestellt. Die Arrhenius-Auftragungen zeigen einen charakteristischen Verlauf für die drei Verbindungen. In der TTM zeigt die T_1-Zeit von KHS innerhalb des experimentellen Fehlers keine Temperaturabhängigkeit. Ausgehend von tiefen Temperaturen wird der Relaxationsmechanismus effizienter, was mit einer Verringerung der T_1-Zeit einhergeht. Bei etwa $T \approx 200\,\text{K}$ durchlaufen die Kurven ein Minimum ($T_{1\,min}$), um zu höheren Temperaturen wieder anzusteigen. Mit dem Übergang MTM→HTM ist ein erneutes Absinken der T_1-Zeiten und damit ein Wechsel des Relaxationsmechanismus zu beobachten. Dieses wird für KHS und RbHS bereits in der MTM mit einer Änderung der Steigung der Kurve eingeleitet. Zu tiefen Temperaturen ist für KHS bei niedrigen Feldstärken ebenfalls eine Änderung des Relaxationsverhaltens zu beobachten.

Die Messungen wurden bei Resonanzfrequenzen von $\nu_0 = 400\,\text{MHz}$, $\nu_0 = 95,6\,\text{MHz}$, im folgenden als $\nu_0 = 96\,\text{MHz}$ bezeichnet, und bei $\nu_0 = 45\,\text{MHz}$ durchgeführt.

Mit einem Computerprogramm (Anh. A.4) zur Berechnung von T_1-Zeiten für Protonenresonanz wurde für eine Zweisprung-Reorientierung auf Grundlage der Kristallstruktur der

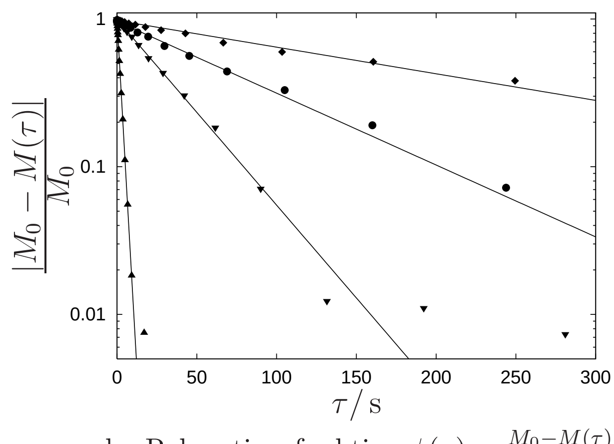


Abbildung 4.48: Auftragung der Relaxationsfunktion $\psi(\tau) = \frac{M_0 - M(\tau)}{M_0}$ von KHS für verschiedene Temperaturen, ⧫ : $T = 115\,\text{K}$, ▼ : $T = 136\,\text{K}$, ▲ : $T = 220\,\text{K}$ und ● : $T = 373\,\text{K}$.

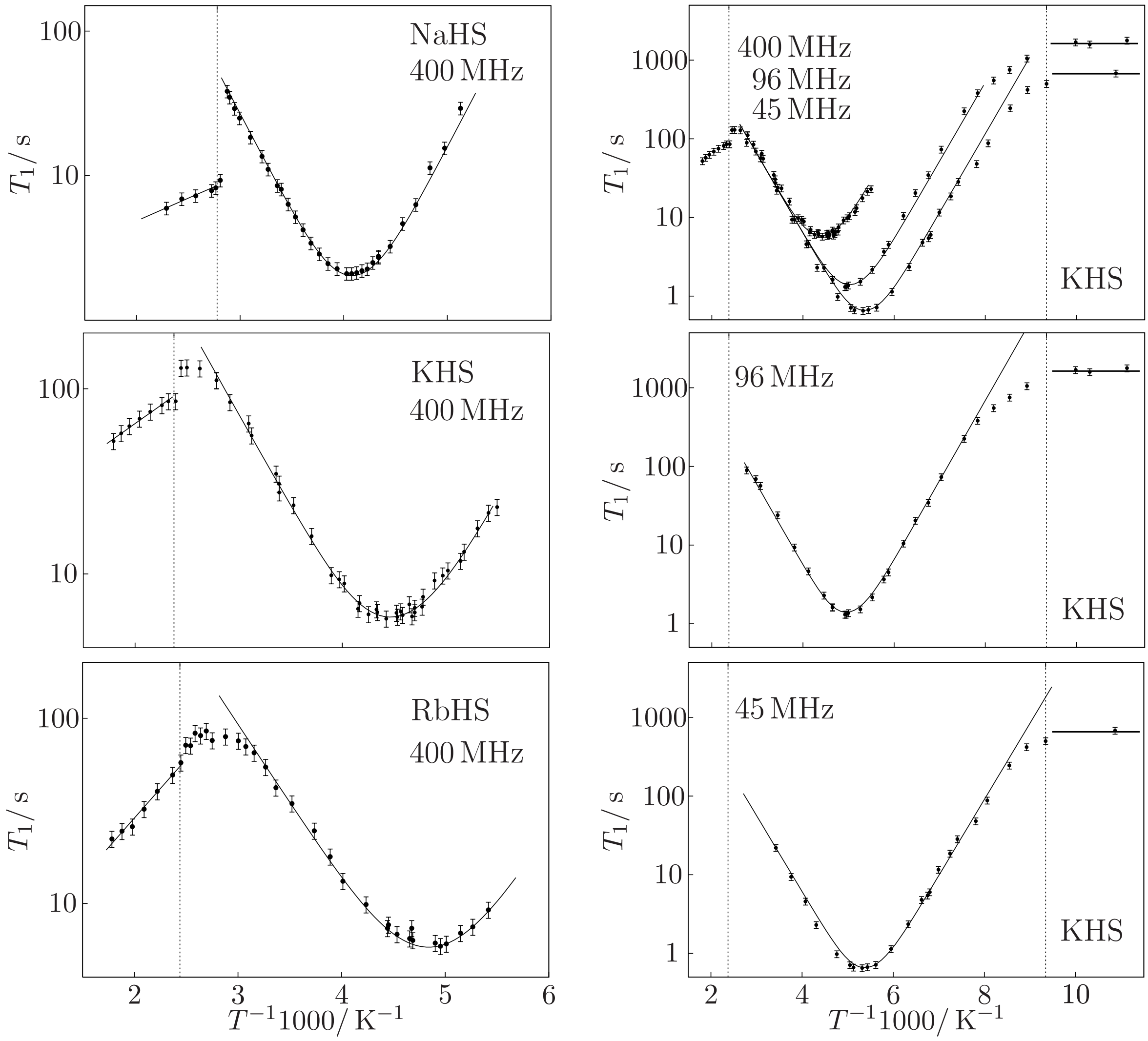


Abbildung 4.49: Arrhenius-Auftragungen der Spin-Gitter Relaxationszeiten von MHS mit M = Na, K, Rb. Durchgezogene Linien markieren den durch Modellanpassungen berechneten Trend. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind angezeigt (vgl. Tab. 1.1 S. 3).

MTM die Spin-Gitter Relaxationszeit berechnet. Die Bewegung der Anionen wurde hierzu als völlig unkorreliert vorausgesetzt. Ferner wurde die Dipol-Dipol Kopplung als relaxationsbestimmend angenommen.

In einer Publikation von Jeffrey [57] wurden die Ergebnisse derartiger Rechnungen bereits veröffentlicht. Diese basieren jedoch auf einer falschen Annahme bezüglich des Verhaltens der pulvergemittelten Spektralen Dichten für Substanzen mit effizienter Spindiffusion (Kap. 3.3.9.4).

Die pulvergemittelten T_1-Zeiten für eine Zweisprung-Reorientierung berechnen sich nach Gleichung 3.105 auf Seite 52 zu:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T_1^{\mathrm{D}}} &= \frac{1}{T_1^{II}} + \frac{1}{T_1^{IS}} \\
\frac{1}{T_1^{II}} &= \underbrace{C^{II}\,c_1}_{c_1'} \cdot J_i(\omega_I) + 4 \cdot \underbrace{C^{II}\,c_2}_{c_2'} \cdot J_{ii}(2\omega_I) \\
\frac{1}{T_1^{IS}} &= \underbrace{C^{IS}\,d_1}_{d_1'} \cdot \left[J_i(\omega_I - \omega_S) + 3J_i(\omega_I) + 6J_i(\omega_I + \omega_S)\right] \\
J_i(\omega) &= \frac{4\tau_c}{4 + \omega^2\tau_c^2} \\
J_{ii}(\omega) &= \frac{8\tau_c}{16 + \omega^2\tau_c^2} \quad .
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Die für RT von NaHS, KHS und RbHS ermittelten Koeffizienten sind in Tabelle 4.26 zusammengefaßt. Dabei sind c_1' und c_2' ein Maß für die homonukleare und d_1' für die heteronukleare Wechselwirkung. Den Rechnungen liegen die kristallographischen Daten der bei RT durchgeführten Neutronenbeugungsuntersuchungen zugrunde (Kap. 4.5.2). Ferner wurde ein HS-Abstand von $d = 1,34\,\text{Å}$ vorgegeben, um eine bessere Vergleichbarkeit verschiedener Modelle zu gewährleisten.

Ein Vergleich der gemessen (O) und der berechneten (C) $T_{1\,min}$-Zeiten zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse für NaHS und RbHS liegen zwar außerhalb der erwarteten Fehlergrenze von $\pm 10\,\%$. Eine Verkürzung des HS-Abstandes auf $d(\mathrm{HS}) = 1,27\,\text{Å}$ für NaHS und $d(\mathrm{HS}) = 1,30\,\text{Å}$ für RbHS führen jedoch zu einer guten Übereinstimmung $T_{1\,min(C)} = 2,033\,\mathrm{s}$ und $\tau_c = 6,429 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{s}$ für NaHS sowie $T_{1\,min(C)} = 5,686\,\mathrm{s}$ und $\tau_c = 5,686 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{s}$ für RbHS. Eine derartige Abstandsverkürzung kann durch eine Rotationstranslationskopplung der Anionenbewegung hervorgerufen werden und wird durch die Ergebnisse der Neutronenbeugung getragen.

Während die T_1-Zeit sensitiv auf eine Änderung der Gitterparameter ist (für NaHS: $T_{1\,min(C)} = 1,884\,\mathrm{s}$ bei $T = 120\,\mathrm{K}$ und $T_{1\,min(C)} = 1,805\,\mathrm{s}$ bei $T = 330\,\mathrm{K}$), ist die Korrelationszeit demgegenüber relativ unempfindlich (für NaHS: $\tau_c = 6,476 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{s}$ bei $T = 120\,\mathrm{K}$ und $\tau_c = 6,468 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{s}$ bei $T = 330\,\mathrm{K}$).

Tabelle 4.26: Strukturbedingte Koeffizienten der Lorentz-Funktionen zur Berechnung der Spin-Gitter Relaxationszeiten ($d(\mathrm{HS}) = 1,34\,\text{Å}$, Gl. 4.6).

Substanz	c_1'	c_2'	d_1'
NaHS	$2{,}3010\cdot10^8$	$9{,}7415\cdot10^7$	$5{,}0205\cdot10^7$
KHS	$1{,}1268\cdot10^8$	$4{,}1328\cdot10^7$	$7{,}6683\cdot10^5$
RbHS	$8{,}1224\cdot10^7$	$2{,}7823\cdot10^7$	$1{,}7789\cdot10^7$

Tabelle 4.27: Beobachtete (O) und mit dem Modell einer Zweisprung-Reorientierung für die MTM von NaHS, KHS und RbHS berechnete (C) Werte der Minima der Spin-Gitter Relaxationszeit ($T_{1\,min}$).

Substanz	$\frac{\omega_0}{2\pi}$ / MHz	$T(T_{1\,min(O)})$ / K	$T_{1\,min(O)}$ / s	$T_{1\,min(C)}$ / s	$\tau_c/10^{-10}$ s
NaHS	400	245	2,1(2)	1,875	6,47
	15[a]	190[a]	0,082[a]	0,068[a]	
	15[b]			0,070[b]	172,58[b]
KHS	400	224	5,9(6)	5,845	5,89
	96	202	1,3(1)	1,397	24,56
	45	186	0,65(7)	0,658	52,17
RbHS	400	202	5,8(6)	5,392	6,53

[a] Jeffrey [57].

[b] Berechnet für 15 MHz mit den in Tabelle 4.26 angegebenen Werten.

Die Entwicklung der Spin-Gitter Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur kann für thermisch aktivierte Prozesse auf Grundlage von Gleichung 4.6 genutzt werden, die Aktivierungsenergie sowie die *Attempt Frequencies* des Bewegungsvorgangs zu bestimmen. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.49 auf Seite 142 repräsentieren solche Modellanpassungen. Die ermittelten Aktivierungsenergien und *Attempt Frequencies* sind in Tabelle 4.28 zusammengefaßt.

Die Meßreihen von KHS für verschiedene Magnetfeldstärken bestätigen die Richtigkeit des Bewegungmodells sowie des angenommenen Relaxationsmechanismus der Dipol-Dipol Wechselwirkung, da die Minima der T_1-Zeiten für verschiedene Feldstärken innerhalb der Fehlergrenze beschrieben werden.

Darüberhinaus ermöglichen die Messungen an KHS eine bessere Abschätzung des experimentellen Fehlers, da sie an unterschiedlichen Spektrometern und Probenumgebungen durchgeführt wurden und somit systematische Fehler in Bezug auf die Probenumgebung eingegrenzt werden können. Als sensible Fehlerquelle ist hier die absolute Temperatur zu beachten, wohingegen der relative Fehler der Temperaturbestimmung für eine ausreichende Äquilibrierung der Probe gering ist. Eine Modellanpassung liefert für eine gemeinsame sowie getrennte Auswertung der Datensätze sehr gute Übereinstimmung (Tab. 4.28 und Abb. 4.50). Der arithmetische Mittelwert der Einzelergebnisse ist $\langle E_a \rangle = 19,0(4)\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ und $\langle \tau_0 \rangle = 2,6(5) \cdot 10^{-14}\,\mathrm{s}$. Somit liegt der experimentelle Fehler bezüglich Aktivierungsenergie bei nur $\pm 0,4\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, für die Korrelationszeit $\pm 0,5 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{s}$ sowie für die *Attempt Frequencies* $\pm 2 \cdot 10^{12}\,\mathrm{s^{-1}}$. Der Fehler ist erwartungsgemäß größer als die durch Least-Squares Verfeinerung ermittelte Standardabweichung.

Mit dem Ziel die Modellsignifikanz zu prüfen sowie die Gründe für die Abweichungen von observierten und auf Grundlage eines thermisch aktivierten Prozesses vorhergesagten T_1-Zeiten im Bereich der Phasenumwandlungen von KHS (TTM↔MTM und MTM↔HTM) so-

Tabelle 4.28: Aktivierungsenergien (E_a) und *Attempt Frequencies* ($1/\tau_0$) bestimmt durch Modellanpassungen der Temperaturabhängigkeit von Protonen T_1-Zeiten für NaHS, KHS und RbHS.

Substanz	Modifikation	$\frac{\omega_0}{2\pi}$ / MHz	E_a / kJ mol^{-1}	$\tau_0/10^{-14}$ s	$\frac{1}{\tau_0}/10^{13}$ s^{-1}
NaHS	MTM	400	26,23(3)	0,16	60,83
	HTM	400	6,0(8)		
KHS	MTM	400	19,09(4)	2,08	4,82
	MTM	96	19,41(5)	2,35	4,26
	MTM	45	18,52(3)	3,28	3,05
	MTM	400/96/45[a]	19,10(2)	2,39	4,19
	HTM	400	7,6(4)		
RbHS	MTM	400	16,26(7)	4,92	2,03
	HTM	400	12,1(6)		

[a] Gemeinsame Verfeinerung der experimentellen Daten aller verwendeten Magnetfeldstärken.

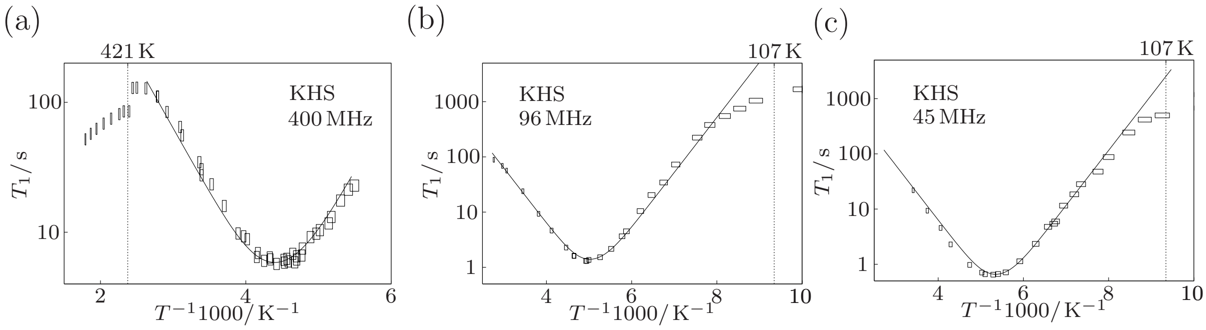


Abbildung 4.50: Arrhenius-Auftragungen der Spin-Gitter Relaxationszeiten von KHS. Durchgezogene Linien markieren den durch gemeinsame Modellanpassung der drei Meßreihen berechneten Trend. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sowie der mit ±2 K angenommene Fehler der Bestimmung der absoluten Temperatur sind angezeigt.

wie RbHS (MTM↔HTM) herauszufinden, wurden weitere Modellrechnungen durchgeführt.

Abbildung 4.51 zeigt die genannten Abweichungen für die Messungen an KHS. Es sei darauf hingewiesen, daß die Modellrechnungen nur Gültigkeit für die MTM besitzen. Für die anderen Phasen wird auf Grund der geänderten Kristallstrukturen und der ebenfalls anderen Bewegungsprozesse eine Abweichung von dem Verhalten der MTM erwartet. Die Unterschiede sind für die Umwandlung TTM↔MTM bei $\nu_0 = 96$ MHz stärker ausgeprägt als für die Messung mit $\nu_0 = 45$ MHz. Die observierte T_1-Zeit fällt auf ca. 40 % und ca. 20 % der berechneten T_1-Zeit für die niedrige bzw. die hohe Magnetfeldstärke ab. Im Bereich der Umwandlung in die HTM wird eine Reduktion auf ca. 50 % des erwarteten Wertes beobachtet. Dabei ist anzumerken, daß der Punkt der Abbildung direkt unterhalb der Phasenumwandlung MTM↔HTM bereits das Relaxationsverhalten und die Spektrenform der HTM aufweist.

Es wurden die in Kapitel 3.3.9.6 für oktaedrische Koordination vorgestellten Bewegungsmodelle zur Beschreibung einer Kleinwinkelbewegung sowie das von Rowe et al. [108] und Beckenkamp [12, 13] favorisierte Bewegungsmodell für die Berechnungen verwendet (vgl.

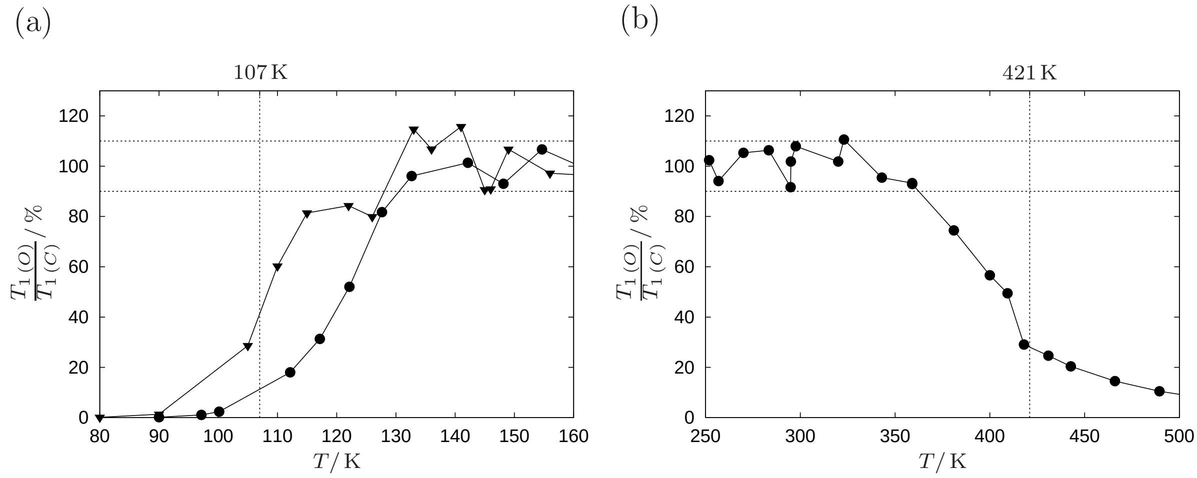


Abbildung 4.51: Prozentuale Abweichung der gemessenen (O) und der mit dem Modell einer Zweisprung-Reorientierung berechneten (C) T_1-Zeiten für (a): TTM↔MTM (●) mit $\nu_0 = 96\,\mathrm{MHz}$ sowie (▼) mit $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$ und (b): MTM↔HTM (●) mit $\nu_0 = 400\,\mathrm{MHz}$.

Diskussion Kap. 4.6.5). Letzteres berücksichtigt eine über die Besetzung der Positionen gewichtete Orientierung des Anions in Richtung aller Flächenmitten des Koordinationspolyeders. Für Bewegungsmodelle mit sechs und acht Positionen wurden zusätzlich Modelle betrachtet, die eine 180°-Reorientierung der Moleküle ausschließen. Eine 180°-Reorientierung erscheint aus geometrischen Gründen als unwahrscheinlich, da das Erreichen der Positionen das Überspringen einer anderen Position beinhalten würde. Ferner wurden Modelle für eine ferro- und antiferroelektrische Orientierungskorrelation der Ionen für eine Zweisprung-Reorientierung aufgestellt.

Die Positionen der Teilchen können in der Raumgruppe R$\bar{3}$m in einfacher Weise generiert werden. Es sind ausschließlich die Positionen der Protonen zu variieren. Durch Kombination der Wyckoff Position 6c und 18h können die verwendeten Modelle mit 2, 6, 8, 12 und 14 Positionen erzeugt werden. Dabei führt die Lage 6c zu einer zweifach und die Lage 18h zu einer sechsfach entarteten Splitposition (Abb. 3.6 S. 55 und 4.17 S. 86). Somit erzeugt die Besetzung der Positionen 6c eine Zweisprung-, 18h eine Sechssprung-, 6c und 18h eine Achtsprung-, 2×18h eine Zwölfsprung- sowie 6c und 2×18h einen Vierzehnsprung-Reorientierung. Als Gleichgewichtsposition werden die durch Neutronendiffraktion ermittelten Positionen der Lage 6c betrachtet. Diese werden mit H1 bezeichnet und Auslenkungen werden in Bezug zu dieser Position angegeben, so daß der Winkel $\angle(\mathrm{H1} - \mathrm{S} - \mathrm{H}_i)$ dem Öffnungswinkel θ_0 entspricht. Bei zweifacher Verwendung der Wyckoff Position 18h können zwei um 60° gegeneinander verdrehte Dreiecke erzeugt werden. H2 entspricht der Position des Protons für eine Auslenkung des Ions zwischen die Kationen des Koordinationspolyeders. Für x(H3) = −x(H2) und z(H2) = z(H3) sind die Dreieckflächen gleichgroß. Dieser Fall beschreibt eine isotrope, im Rahmen der harmonischen Näherung zu erfassende, Auslenkung der Teilchen. Die Verwendung von Dreiecken verschiedener Größe kann im Sinne einer anharmonischen Auslenkung der Teilchen betrachtet werden. Um der Symmetrie des Umgebungspotentials (Kap. 4.7) und den Ergebnissen der Neutronenbeugung (Kap. 4.5.2 und 4.5.5) gerecht zu werden, ist $|x(H2)| > |x(H3)|$ zu wählen. Dabei grenzen die Positionen die Wahrscheinlichkeitsdichte des Teilchens lediglich ein und beschreiben sie nicht.

Da es sich bei der dipolaren Kopplung um eine Mehrteilchenwechselwirkung handelt, die sehr sensitiv (r^{-3}) auf die Abstände der Spins ist, müssen die Berechnungen für die drei oktaedrisch koordinierten Alkalimetallhydrogensulfide durchgeführt werden. Es wurden Auslenkungswinkel der Ionen von $0° < \theta_0 \leq 40°$ berücksichtigt. Ferner wurde durch Variieren der Korrelationszeit der Kleinwinkelbewegung der Charakter dieser Bewegung variiert. Für $\tau_f = 10^{-13}$ s kann die Bewegung als Libration angesehen werden, während sie für $\tau_f = \tau_c = f(T)$ als langsame Kleinwinkelbewegung zu betrachten ist.

Im folgenden werden zuerst die sich aus den Rechnungen ableitenden Tendenzen am Beispiel des KHS erläutert, um anschließend auf deren Aussagekraft bezüglich des Relaxationsverhaltens der Alkalimetallhydrogensulfide der Koordinationszahl sechs einzugehen. KHS wurde als Beispiel verwendet, da für diese Substanz Messungen für $T < 150\,\mathrm{K}$ sowie für verschiedene Magnetfeldstärken existieren. Die Ergebnisse der Berechnungen sind, obwohl die Abstände der Teilchen und die gyromagnetischen Verhältnisse der Kationen (Tab. 3.3 S. 39) sehr unterschiedlich sind, für MHS mit M = Na, K, Rb in ihrem tendenziellen Verlauf gleich.

Der Einfluß einer schnellen Kleinwinkelbewegung auf die berechnete Spin-Gitter Relaxation ist sehr gering, so daß dieser innerhalb des experimentellen Fehlers als nicht signifikant angesehen werden muß (Abb. 4.52(a) S. 149). Mit steigender Auslenkung der Protonen ist eine Zunahme der Effizienz des Relaxationsprozesses verbunden. Diese wird nur für große Winkel umgekehrt, da die Abstände der wechselwirkenden Protonen größer werden. Die Relaxationseffizienz ist auf die Wichtung des minimalen Abstandes wechselwirkender Spins zurückzuführen (Gl. 3.101 S. 51). Dieser liefert wegen der Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung den größten Beitrag, so daß das System für Modelle mit steigendem N langsamer relaxiert.

Die Korrelationszeiten der langsamen Bewegung im Minimum der T_1-Zeiten zeigen eine deutliche Modellabhängigkeit. Sie variieren bis zu einem Faktor 8, den eine Vierzehnsprung- langsamer ist als eine Zweisprung-Reorientierung. Die Abnahme der Korrelationszeit ist dabei eine Funktion der Platzanzahl.

Langsame Kleinwinkelbewegungen tragen verglichen mit den schnellen Kleinwinkelbewegungen deutlich zur Relaxation des Systems bei (Abb. 4.52(b) S. 149). Die Unterschiede für die einzelnen Modelle betragen bis zu 30 % bei großen Auslenkungen, wobei die Differenz mit steigender Amplitude der Bewegung größer wird. Das System strebt für Modelle mit großem N langsamer ins Gleichgewicht.

Der Ausschluß von 180°-Reorientierungen für ein Sechs- und Achtsprung-Modell zeigt einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Spin-Gitter Relaxation, so daß auf eine gesonderte Darstellung verzichtet wurde. Aus diesem Grund wurde für Modelle mit mehr als acht Positionen ausschließlich ein Austausch zwischen allen Plätzen berücksichtigt.

Eine systematische Erhöhung der Korrelationszeit τ_f führt zu einem fließenden Übergang zwischen diesen als Extrema zu bezeichnenden Beeinflussungen des Relaxationsverhaltens durch langsame und schnelle Kleinwinkelbewegungen (Abb. 4.52(a) und (b)).

Für das Modell einer Zwölfsprung-Reorientierung wurde der Einfluß einer Protonenverteilung, wie sie aus deren anharmonischen Potential resultiert, auf das Relaxationsverhalten analysiert. Dazu wurden die Auslenkungswinkel, welche durch die Spektrenform des Deuteronensignals bestimmt wurden (Modell Kugelsegment (II) Kap. 4.8.2) zur Parametrisierung verwendet. Auch für diesen Fall wird ein zu vernachlässigender Einfluß des schnellen Austausches zwischen den Positionen eines Sechsecks festgestellt. Demgegenüber ist für einen langsamen Austausch zwischen diesen Positionen ein deutlicher Einfluß festzuhalten. Die Relaxation wird demnach im wesentlichen durch den größeren der beiden Öffnungswinkel bestimmt (vgl. Kap. 4.8.4).

Die Ergebnisse für das von Rowe et al. [108] und Beckenkamp [12, 13] favorisierte Modell zeigen einen deutlichen Einfluß der Besetzungswahrscheinlichkeit der Position H1 auf die Spin-Gitter Relaxation (Abb. 4.52(c)). Es wird eine im Rahmen des experimentellen Fehlers nicht zu beobachtende Differenz für Modelle mit und ohne Einbeziehung von 180°-Reorientierungen berechnet. Für steigende Besetzung von H1 strebt die berechnete T_1-Zeit gegen den Wert einer Zweisprung-Reorientierung. Maximale Relaxationseffizienz wird für eine Besetzung von ca. 20 % für H1 berechnet. Die hieraus resultierende Besetzung von ca. 30 % für die Lage 18h hätte in der Neutronenbeugung beobachtet werden müssen (Kap. 4.5.2 und 4.5.5).

Die antiferroelektrische Orientierung der Moleküle in der TTM läßt die Möglichkeit korrelierter Bewegung der Ionen in der MTM vor allem im Temperaturbereich der Umwandlung in die TTM wahrscheinlich erscheinen. Daher wurden sowohl für eine ferro- als auch eine antiferroelektrische Orientierungskorrelation der Moleküle Berechnungen durchgeführt. Dabei hebt eine ferroelektrische Orientierung der Moleküle den Relaxationsbeitrag der Proton-Proton Wechselwirkung auf, so daß das System nur aufgrund der Proton-Kationen Kopplung mit einem deutlich längeren T_1 relaxiert. Eine antiferroelektrische Orientierungskorrelation der Bewegung führt zu einer Steigerung der Relaxationseffizienz (Abb. 4.52(d)). Dabei ist der Einfluß der nächsten Nachbarn erwartungsgemäß am größten. Es ist zu erkennen, daß die Steigerung innerhalb der ersten beiden Koordinationssphären stark ausgeprägt ist und mit steigendem Abstand der wechselwirkenden Spins gegen einen Grenzwert strebt.

Die Protonen Spin-Gitter Relaxation der sechsfach koordinierten Alkalimetallhydro-

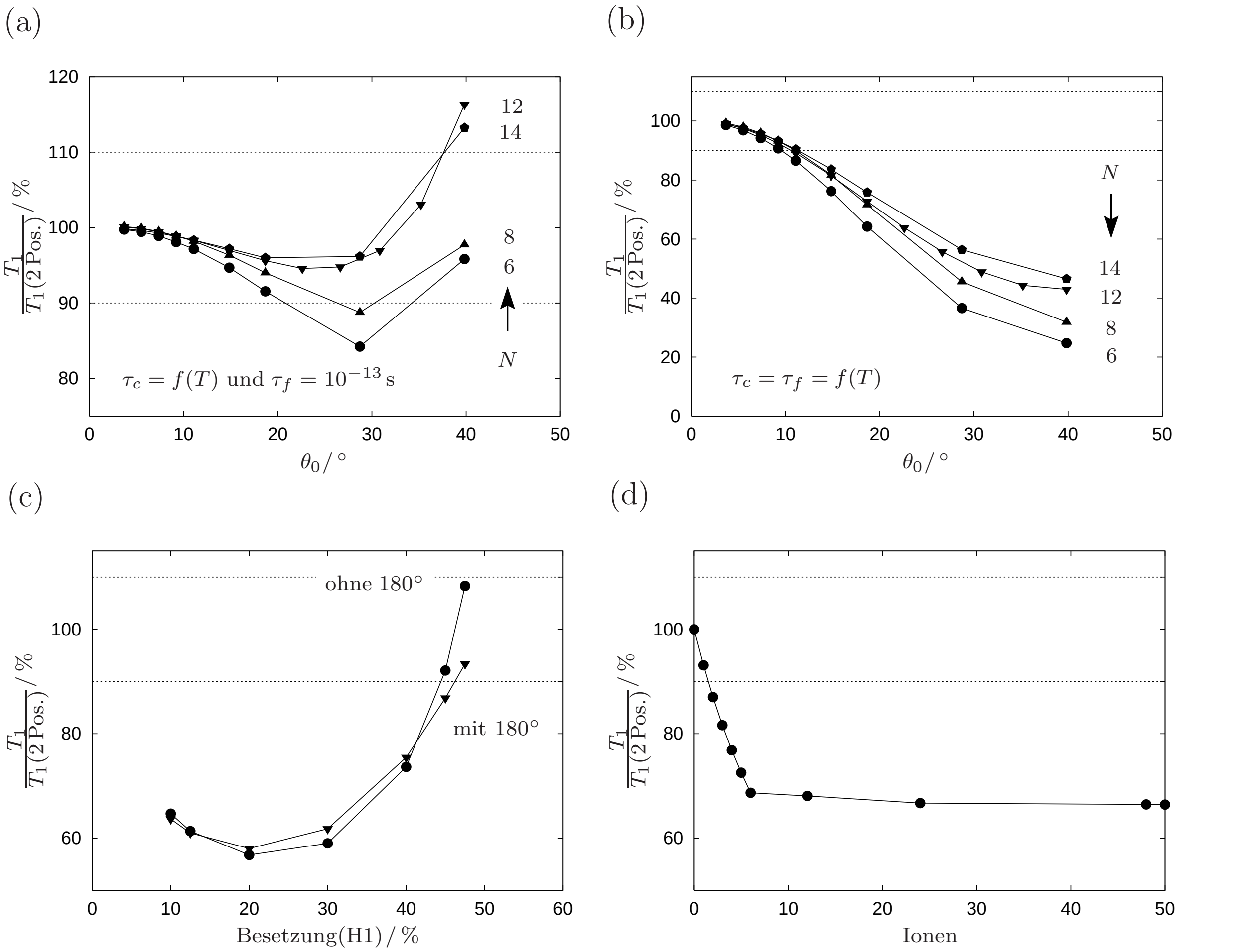


Abbildung 4.52: Auf die für eine Zweisprung-Reorientierung berechnete $T_{1\,min}$-Zeit normierten $T_{1\,min}$-Zeiten von KHS für verschiedene Bewegungsmodelle. (a), (b): N-Sprung-Reorientierung in Abhängigkeit des Auslenkungswinkels θ_0 (Kap. 3.3.9.6), (c): Achtsprung-Reorientierung für verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeiten der Position H1 und (d): Korrelierte Bewegung für eine antiferroelektrische Orientierung der Ionen. Der Bereich des experimentellen Fehlers von ±10 % ist markiert. Die durchgezogenen Linien markieren den Trend.

gensulfide kann in der MTM über einen weiten Temperaturbereich durch eine thermische aktivierte, unkorrelierte Zweisprung-Reorientierung der Anionen beschrieben werden (Abb. 4.49 S. 142). Dieses sind die Temperaturbereiche von 177 K $\leq T \leq$ 356 K für NaHS, 123 K $\leq T \leq$ 357 K für KHS und 184 K $\leq T \leq$ 317 K für RbHS.

Die Abweichungen von der auf Grundlage einer 180°-Reorientierung der Moleküle vorhergesagten Spin-Gitter Relaxation sollen im folgenden diskutiert werden. Die Ergebnisse der vorgestellten auf Dipol-Dipol Kopplung basierenden Rechnungen zur Spin-Gitter Relaxation können in einfacher Weise zusammengefaßt werden. Schnelle Kleinwinkelbewegungen führen zu keiner Steigerung der Relaxationseffizienz, ebenso eine ferrolektrische Orientierungskorrelation der Zweisprung-Reorientierung der Anionen. Demgegenüber tragen langsame Kleinwinkelbewegungen mit steigender Auslenkungsamplitude zur Relaxation des Systems bei, wobei ein fließender Übergang zwischen langsamer und schneller Kleinwinkelbewegung durch Variieren der Korrelationszeit τ_f gegeben ist. Auch eine antiferroelektrische

Orientierungskorrelation einer Zweisprung-Bewegung der Anionen steigert die Relaxationseigenschaften des Systems. Eine über die Besetzung einzelner Positionen gewichtete Orientierung der Anionen in Richtung aller Dreiecksflächen (Modell Beckenkamp und Rowe et al. vgl. Kap. 4.6.5) führt im wesentlichen zu einer schnelleren Relaxation verglichen mit einem Zweisprung-Modell.

Im Bereich der Umwandlung TTM↔MTM wird eine im Vergleich zum vorhergesagten Verhalten gesteigerte Relaxation des Systems beobachtet. Eine über die Besetzungswahrscheinlichkeiten gewichtete Orientierung der Anionen in Richtung aller Flächen des Koordinationspolyeders kann in diesem Temperaturbereich nach den Neutronenbeugungsergebnissen (Kap. 4.5.2) ausgeschlossen werden. Der temperaturabhängige Verlauf der T_1-Zeiten ist durch zwei mögliche Prozesse wiederzugeben, die bei tiefen Temperaturen zu einem nahezu temperaturunabhängigen T_1 führen. Dieses ist eine *mittelschnelle* Kleinwinkelbewegung mit einer Auslenkungsamplitude, wie sie aus der Spektrenanpassung des Deuteronensignals (Abb. 4.47 S. 139) und den Ergebnissen der Neutronendiffraktion (Kap. 4.5) resultieren. Für eine Zwölfsprung-Reorientierung des Moleküls mit einem Auslenkungswinkel von $\theta_0 = 9,2°$ wird bei $\nu_0 = 96\,\text{MHz}$ eine Korrelationszeit von $\tau_f = 3,5 \cdot 10^{-11}\,\text{s}$ und bei $\nu_0 = 45\,\text{MHz}$ eine Korrelationszeit von $\tau_f = 8,5 \cdot 10^{-11}\,\text{s}$ ermittelt (Abb. 4.53). Daß die Korrelationszeit relativ schnell ist, aber nicht der einer Libration zuzuordnen ist, kann darauf zurückzuführen sein, daß das Anion, bevor es mit seiner Bewegung vollkommen an das Phononenbad ankoppelt, einem gewissen Relaxationsprozeß unterliegt. Die scheinbare Feldstärkenabhängigkeit der Korrelationszeit könnte dabei auf eine Verteilung von Korrelationszeiten zurückzuführen sein. Ähnliches wurde von Isfort [47] für die Reorientierung von Benzol in Zeolithen beobachtet und in entsprechender Weise interpretiert. Aufgrund einer Beziehung der Korrelationszeit zur Anzahl der Positionen des Modells variiren diese mit N. Sie liegen jedoch in derselben Größenordnung, so daß keines der Modelle diskrimiert werden kann.

Ebenso wie die genannten Kleinwinkelbewegungen können paramagnetische Verunreinigungen zu einem temperaturunabhängigen T_1 führen. Für einen solchen Fall sind die inversen T_1-Zeiten der konkurrierenden Prozesse zu addieren. Es werden $T_1' \approx 700\,\text{s}$ für $\nu_0 = 45\,\text{MHz}$ und $T_1' \approx 1600\,\text{s}$ für $\nu_0 = 96\,\text{MHz}$ als temperaturunabhängige Beiträge ermittelt. Damit entspricht die Feldstärkenabhängigkeit in erster Näherung der einer paramagnetischen Verunreinigung, wobei aufgrund der reinen Feldstärkenabhängigkeit eine größere Differenz zwischen den T_1'-Werten zu erwarten wäre. Die Anwesenheit derartiger Verunreinigungen sollte durch Elektronen-Spin Resonanz Spektroskopie (ESR) nachzuweisen sein. Eine entsprechende Untersuchung erbrachte jedoch keinen Nachweis paramagnetischer Verunreinigungen. Aufgrund der Sensitivität der Methode gegenüber derartigen Verunreinigungen sollten diese damit auszuschließen sein.

Der Relaxationseinfluß einer vom betrachteten Proton ausgehend schrittweise mehr An-

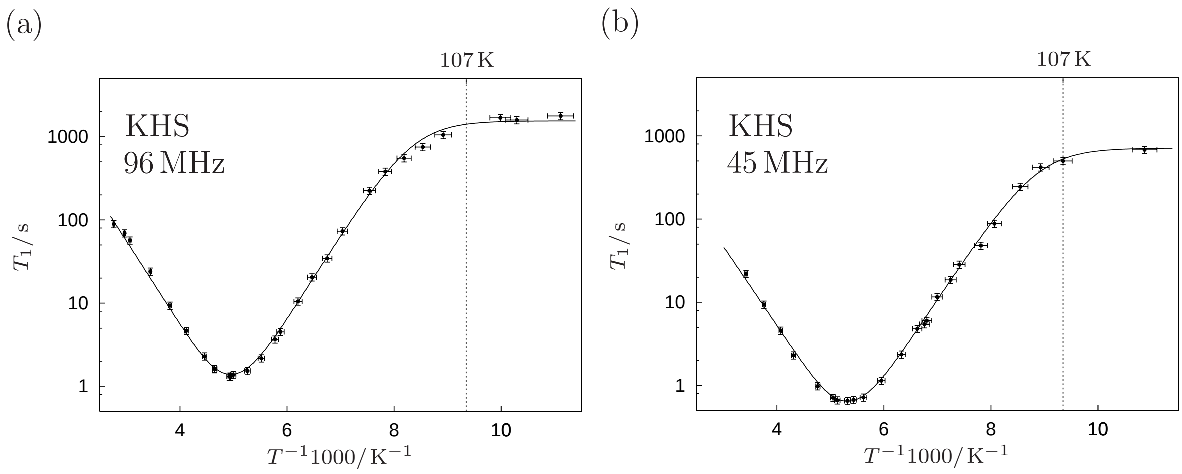


Abbildung 4.53: Arrhenius-Auftragungen der T_1-Zeiten von KHS. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Ergebnisse einer Zwölfssprung-Reorientierung unter der Berücksichtigung von zwei Bewegungsprozessen $\tau_c = f(T)$ und $\tau_f \neq f(T)$ für (a): $\nu_0 = 96\,\mathrm{MHz}$ mit $\tau_f = 3,5 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{s}$ und (b): $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$ mit $\tau_f = 8,5 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{s}$. Der Auslenkungswinkel der Teilchen beträgt in beiden Fällen $\theta_0 = 9,2\,°$. Die Temperatur der Phasenumwandlung ist markiert. Der Fehler der Temperatur wurde zu $\pm 2\,\mathrm{K}$ abgeschätzt und der in T_1 zu $\pm 10\,\%$.

ionen umfassenden antiferroelektrisch korrelierten Bewegung von HS^- ist nicht ausreichend, um die beobachteten T_1-Zeiten in der MTM quantitativ zu erfassen. Damit müßte eine weitere relaxationswirksame Komponente hinzugenommen werden, was auf Grundlage der Daten nicht sinnvoll erscheint.

Betrachtet man die genannten Unsicherheiten in der Interpretation, so erscheinen weitere Messungen an unterschiedlichen Proben und Magnetfeldstärken wünschenswert, um so eine etwaige Korrelationszeitenverteilung zu ermitteln oder den Verdacht paramagnetischer Verunreinigungen zu entkräften bzw. zu erhärten. Darüber hinaus ist anzumerken, daß Messungen derartig langer Spin-Gitter Relaxationszeiten immer mit großen experimentellen Problemen behaftet sind. So führen bereits kleine Temperaturschwankungen bei tiefen Temperaturen zu großen Beeinflussungen von T_1. Demgegenüber führt eine Magnetfeldinstabilität an einem Elektromagneten, wie er für die Messungen bei $\nu_0 = 45\,\mathrm{MHz}$ verwendet wurde, zu einer Beeinflussung der integralen Signalintesität und damit auch der T_1-Zeit.

Die Messungen im Bereich der Umwandlung MTM$\leftrightarrow$HTM wurden an einem Kryomagneten durchgeführt, so daß Magnetfeldschwankungen nicht zu berücksichtigen sind. Temperaturschwankungen besitzen in diesem Temperaturbereich auf thermisch aktivierte Prozesse einen geringeren Einfluß als bei tiefen Temperaturen, so daß auch diese zu vernachlässigen seien dürften.

Nachfolgend sollen die Ursachen der genannten Abweichungen von beobachtetem und berechnetem Spin-Gitter Relaxationsverhalten im Bereich der Umwandlung MTM$\leftrightarrow$HTM für verschiedene Relaxationsmechanismen gegeneinander abgewägt werden.

Eine über die Besetzungswahrscheinlichkeit gewichtete Orientierung der Anionen in

Richtung der Flächen des Koordinationspolyeders erlaubt die Beschreibung der Spin-Gitter Relaxatonszeiten, wobei bei hohen Temperaturen eine Gleichbesetzung der Positionen gegeben sein sollte. Damit entspricht das Modell einer Achtsprung-Reorientierung, die aufgrund der QENS-Resultate (Kap. 4.6) ausgeschlossen werden kann. Neutroneneinkristalldiffraktion erscheint hier äußerst geeignet eine entsprechende Protonen- bzw. Deuteronendichte zweifelsfrei aufzuzeigen.

Prinzipiell können auch langsame Kleinwinkelbewegungen zur Beschreibung des temperaturabhängigen Verhaltens der T_1-Zeiten verwendet werden. Dieses führt jedoch zu einer deutlichen Verringerung der Aktivierungsenergie im Vergleich zur Zweisprung-Reorientierung, da sowohl die Auslenkung als auch die Änderung der Korrelationszeit zur Relaxation beitragen. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien von QENS- und NMR-Messungen (Tab. 4.23 S. 122 und 4.28 S. 145) zeigt gute Übereinstimmung, so daß die Einbeziehung langsamer Kleinwinkelbewegungen nicht sinnvoll erscheint.

Neben den hier angeführten Relaxationsmechanismen, die auf einer Dipol-Dipol Kopplung sich reorientierender Anionen und dem Kationengitter basieren, wird für derart schnelle Molekülreorientierungen die spinrotations Wechselwirkung diskutiert [105]. Hierbei handelt es sich um eine Kopplung eines Kernspins an das durch den Drehimpuls des rotierenden Moleküls hervorgerufene magnetische Moment [133]. Die Überlagerung beider Relaxationsmechanismen kann einen entsprechenden temperaturabhängigen Verlauf der T_1-Zeiten bewirken.

Auch diffusive Prozesse von Anionen oder Kationen bewirken aufgrund der Dipol-Dipol Kopplung eine Relaxation des Systems. Durch Überlagerung mit der durch Molekülreorientierung bedingten Relaxation kann der beobachtete Kurvenverlauf wiedergegeben werden. Dabei sind diffusive Prozesse der Anionen bzw. der Protonen aufgrund der Ergebnisse der QENS (Kap. 4.6) sowohl für die MTM als auch für die HTM auszuschließen.

Die Steigerung der Relaxationseffizienz in der HTM kann im Prinzip nicht durch Molekülreorientierungen bewirkt werden, da diese hierfür mit steigender Temperatur langsamer werden müßten. Darüber hinaus sind sie in der HTM bereits so schnell, daß sie nur einen geringen Beitrag liefern sollten. Für die spinrotations Wechselwirkung sollte ein Ansteigen der T_1-Zeiten mit der Temperatur beobachtet werden [133], so daß auch diese auszuschließen ist. Demgegenüber werden Diffusionsvorgänge der Kationen und bei erhöhten Temperaturen auch für die Anionen in NaHS auf Grundlage von ^{1}H- und ^{23}Na-NMR Messungen diskutiert [26, 57, 58]. Betrachtet man die aus dem temperaturabhängigen Verlauf der T_1-Zeiten der Protonenresonanz ermittelten Aktivierungsenergien (Tab. 4.28 S. 145), so sind diese für eine Diffusion der Kationen sehr gering. Coogan et al. [26] schätzen die Aktivierungsenergie der Kationendiffusion zu $E_a = 81\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ für $383\,\mathrm{K} \leq T \leq 438\,\mathrm{K}$ ab. Dieses entspricht in etwa dem zehnfachen des aus der Protonenresonanz ermittelten Wertes. Bei höheren

Tabelle 4.29: Abschätzung der Korrelationszeiten einer Kationendiffusion für MHS mit M = Na, K, Rb.

Substanz	$T/\,\mathrm{K}$	$T_1/\,\mathrm{s}$	$\tau_c/\,10^{-8}\,\mathrm{s}$
NaHS	436	6,0	0,4
KHS	430	85,5	2,5
RbHS	450	40,3	1,0

Temperaturen gehen Coogan et al. von einer zusätzlichen Diffusion der Anionen aus.

Der Anstieg der Aktivierungsenergie als Funktion des Radius der Kationen (Tab. 4.28 S. 145) erscheint plausibel. Auch dieser Umstand spricht gegen einen Relaxationsmechanismus, der die Reorientierung der Anionen einbezieht, da zu erwarten wäre, daß die Aktivierungsenergie infolge eines weicher werdenden Potentials mit steigendem Kationenradius geringer wird. Für die MTM von MHS mit M = Na, K, Rb wird mit steigendem Kationenradius ein Absinken der Aktivierungsenergie beobachtet.

Unter der Voraussetzung, daß die Dipol-Dipol Kopplung die dominante Wechselwirkung ist, sollten die relaxationsbedingten Fluktuationen in erster Näherung unabhängig vom Bewegungsmodell sein. Es muß jedoch betont werden, daß dieses eine sehr grobe Näherung ist. Für einen solchen Fall erscheint es legitim, eine Korrelationszeit für die Diffusion der Kationen über das Modell einer Zweisprung-Reorientierung der Anionen abzuschätzen. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Tabelle 4.29 zusammengefaßt. Demnach sind die Bewegungen der Kationen bei vergleichbaren Temperaturen für NaHS um eine Größenordnung schneller. Dieses erklärt, warum das Signal für die Na-Verbindung in der HTM Lorentz-förmig ist und für die beiden anderen Verbindungen noch nicht. Bei höheren Temperaturen sollten auch die Spektren von KHS und RbHS Lorentz-förmig werden. Auch die Abstufung der Korrelationszeiten erscheint, wenn man den Kationenradius für ausschlaggebend erachtet, zumindestens sinnvoll.

Der vorgeschlagene Relaxationsmechanismus ist jedoch durch Messungen der Leitfähigkeit zu belegen. Dennoch erscheint er auf Grundlage der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Protoneresonanz als plausibel. Für KHS und RbHS setzt die Diffusion der Kationen bereits in der MTM ein, so daß ein Unterschied von NaHS einerseits und KHS bzw. RbHS andererseits auch aus NMR-spektroskopischer Sicht gegeben ist. Die Ursache wäre dann allerdings auf die Kationenbewegung und nicht wie vermutet [12, 13] auf die Reorientierung der Anionen zurückzuführen.

4.8.4 Deuteronen Spin-Gitter Relaxation

Im Gegensatz zur Protonen NMR-Spektroskopie, bei der für Proben mit hoher Protonendichte aufgrund von Spin-Diffusions Prozessen eine exponentielle Relaxation zu beobachten

(a) (b)

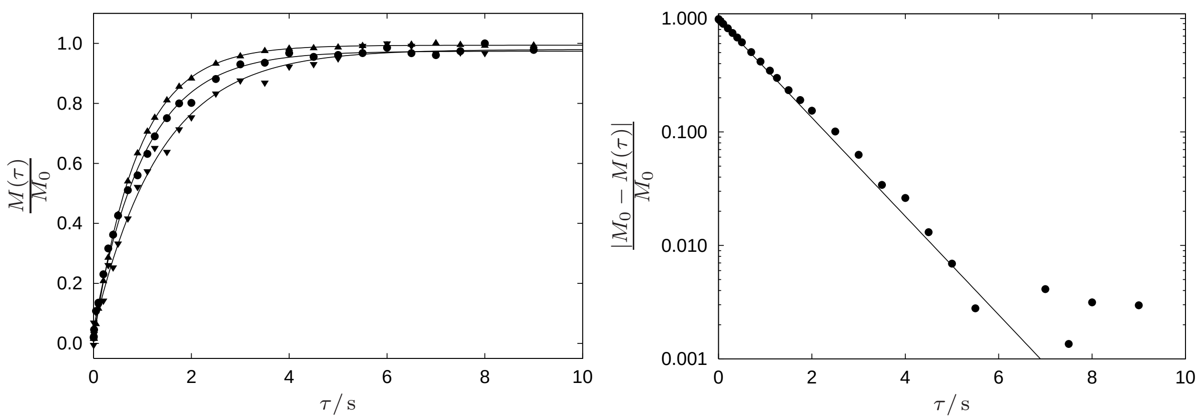


Abbildung 4.54: KDS bei $T = 220\,\mathrm{K}$ (a): Normierte Magnetisierungskurven $M(\tau) = M_0 \cdot (1 - A_0 \cdot \exp(-\tau/T_1))$ für charakteristische Positionen des Spektrums ▲ Mitte, • Spitzen, ▼ Füße. (b): Relaxationsfunktion der integralen Signalintensität $M(\tau)$. Durchgezogene Linien repäsentieren Modellanpassungen der Datenpunkte.

sein sollte [1], zeigen Deuteronen oftmals wegen einer Winkelanisotropie der T_1-Zeiten eine nicht exponentielle Relaxation der integralen Signalintensität. In Abbildung 4.54(a) sind Magnetisierungskurven für einige charakteristische Frequenzen des Spektrums dargestellt, wonach das System mit steigendem Betrag der Frequenz langsamer relaxiert. Für KDS wurde dennoch eine exponentielle Relaxation des Gesamtsignals beobachtet (Abb. 4.54(b)). Entsprechendes wird auch für NaDS berichtet [59]. Die Anisotropie der Relaxation beträgt ca. 10 % - 15 %. Eine quantitative Analyse dieser Größe wurde jedoch nicht angestrebt, da die Messungen zur Vergrößerung des dynamischen Bereichs eine vor allem für ineffiziente Relaxationsmechanismen zeitaufwendige Inversionspulsfolge erfordert hätten [31].

Da die integrale Intensität des Signals exponentiell der Gleichgewichtsmagnetisierung entgegenstrebt, konnte die Auswertung der Daten durch Integration des Signals der 25 bis 30 zu einer Temperatur aufgenommenen Spektren erfolgen. Andernfalls hätte die gemittelte T_1-Zeit aus der Anfangssteigung der Magnetisierungskurve bestimmt werden müssen. Die Entwicklung der mittleren Spin-Gitter Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$ mit der Temperatur ist in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt (Abb. 4.55(a)). Von niedrigen Temperaturen ausgehend, ist eine Steigerung der Effizienz des zugrundeliegenden Relaxationsmechanismus zu erkennen. Ein Minimum von $\langle T_1 \rangle = 1{,}03\,\mathrm{s}$ wird bei $T = 201\,\mathrm{K}$ beobachtet. Die Höhe des Minimums zeigt, daß der Relaxationsmechanismus ineffektiv sein muß. Üblicherweise liegen für Deuteronen die Mimima der T_1-Zeiten bei 2 ms bis 50 ms. Mit steigender Temperatur steigt auch die Relaxationszeit Arrhenius-förmig an. Ca. 70 K unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur in die HTM ist eine Änderung im Relaxationsverhalten der Probe zu erkennen, welches bei ca. 50 K höheren Temperaturen sogar in eine Steigerung der Relaxationseffizienz übergeht. In der HTM ist die Relaxation deutlich effizienter und ein linearer Anstieg der T_1-Zeiten mit der reziproken Temperatur ist zu erkennen. Der temperaturabhängige Verlauf

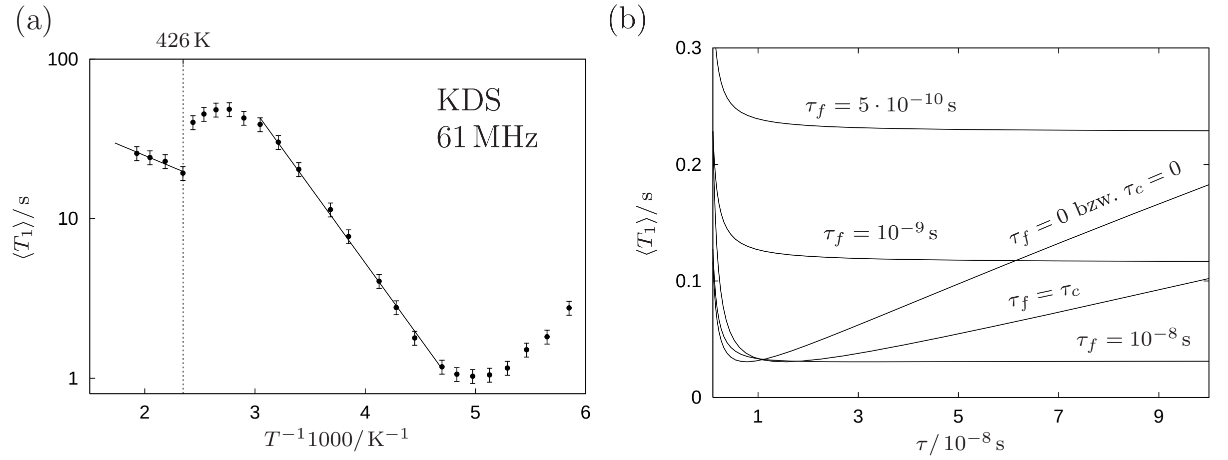


Abbildung 4.55: (a): Arrhenius-Auftragung der Deuteronen T_1-Zeiten von KDS. Die durchgezogenen Linien repräsentieren den Trend einer linearen Regression. (b): Änderung der mittleren T_1-Zeit mit der Korrelationszeit für verschiedene Korrelationszeiten des Kleinwinkelprozesses.

der T_1-Zeiten entspricht damit mit Ausnahme des Bereichs der HTM dem der protonierten Substanz. Wegen des geringen gyromagnetischen Verhältnisses des Deuteriums (Tab. 3.3 S. 39) ist der Einfluß von Dipol-Dipol Wechselwirkungen der Kernspins zu vernachlässigen. Für eine Zweisprung-Reorientierung wird das Minimum für eine ausschließliche Berücksichtigung der dipolaren Kopplung zu $T_{1\,min} = 949\,\mathrm{s}$ berechnet. Hierzu wurde das Programm zur Berechnung der Spin-Gitter Relaxation der Protonenresonanz verwendet (Anh. A.4).

Zur Aufklärung des Relaxationsmechanismusses wurden mit dem im Anhang A.1 beschriebenen Computerprogramm folgende Bewegungsmodelle berücksichtigt: Zweisprung-, Sechssprung und Zwölfsprung-Reorientierung. Die Orientierung des Deuterons entspricht dabei den Positionen der Teilchen für die Modelle der Linienformanalyse (Kap. 4.8.2) bzw. der Auswertung der Protonen Spin-Gitter Relaxation (Kap. 4.8.3). Für das Sechs- und das Zwölfsprung-Modell wurde eine Kleinwinkelbewegung variabler Geschwindigkeiten berücksichtigt.

Ein Zweisprung-Modell mit zwei linear über die Position des Schwefels verbundenen Deuteronenpositionen liefert keinen Relaxationsbeitrag ($\langle T_1 \rangle \rightarrow \infty$) [139]. Bereits geringfügige Abweichungen von einer linearen D-X-D Gruppierung bewirken eine deutliche Steigerung der Effizienz. Daher war zu erwarten, daß die Berücksichtigung einer Verschmierung der Gleichgewichtspositionen, wie sie durch ein Modell mit sechs bzw. zwölf Positionen simuliert werden kann, eine deutliche Steigerung der Effizienz des Relaxationsprozesses bewirkt.

Mit dem Modell Kugelsegment (I) wurde die Auslenkung des Deuteriums für $T = 201\,\mathrm{K}$ zu $\theta_0 = 13{,}2°$ bestimmt (Kap. 4.8.2). Das Minimum der T_1-Zeiten einer Sechssprung-Reorientierung berechnet sich für eine langsame Kleinwinkelbewegung mit $\tau_c = \tau_f = 1{,}5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{s}$ zu $T_{1\,min} = 0{,}03\,\mathrm{s}$ und liegt damit um zwei Größenordnungen unter dem beobachteten Wert von $T_{1\,min} = 1{,}03\,\mathrm{s}$. Für ein Zwölfsprung-Modell liegt das Minimum ebenfalls bei $T_{1\,min} = 0{,}03\,\mathrm{s}$ mit einer geringfügig höheren Korrelationszeit. Mit einer Korrelationszeit der Kleinwinkelbewegung von $\tau_f = 10^{-13}$ s, wie sie für eine Libration zu erwarten ist, kommt es nicht zur Ausbildung eines Minimums der T_1-Zeiten. Die berechneten Werte liegen in der Größenordnung von $T_1 \approx 1000$ s und werden nur unwesentlich von der Korrelationszeit der Reorientierung (τ_c) beeinflußt. Eine Verlangsamung der Korrelationszeit des Kleinwinkelprozesses (τ_f) bewirkt eine Steigerung der Relaxationseffizienz, ohne daß sich der prinzipielle Verlauf der T_1-Zeiten durch Variieren der Korrelationszeit der Reorientierung ändert. Mit $\tau_f = 1,1 \cdot 10^{-10}$ s wird der observierte Wert des Minimums der T_1-Zeit berechnet. Erst wenn die Korrelationszeiten der beiden Bewegungsprozesse in derselben Größenordnung sind ($\tau_c \approx \tau_f$), ist eine Abhängigkeit der T_1-Zeiten von der Korrelationszeit der Reorientierung zu erwarten. Dieses ist für eine Sechssprung-Reorientierung in Abbildung 4.55(b) dargestellt. Eine weitere Verlangsamung der Reorientierung bewirkt, daß die T_1-Zeiten unabhängig von diesem Prozeß werden und die Korrelationszeit der Kleinwinkelbewegung die Relaxation dominiert.

Eine Analyse der Ursache dieses Zusammenhangs von T_1-Zeiten und Korrelationszeiten zeigt, daß diese symmetriebedingt ist und auf die Zentrosymmetrie der Bewegungsmodelle zurückzuführen ist. Für die betrachteten Bewegungsmodelle besitzen die bedingten Wahrscheinlichkeiten (Kap. 3.3.9.3) zwei Zeitabhängigkeiten, von denen die eine ausschließlich die Reorientierung und die andere durch Reorientierung und Kleinwinkelbewegung bestimmt wird. Damit entspricht die Form der bedingten Wahrscheinlichkeiten der des in Kapitel 3.3.9.7 gegebenen Beispiels (Gl. 3.130 S. 60). Die Symmetrie der Bewegungsmodelle führt zur einer Aufhebung des Beitrages, der ausschließlich durch die Reorientierung bestimmt wird. Daher geht nur eine Kombination der Zeitabhängigkeiten beider Bewegungsprozesse in die Berechnung der Spektralen Dichte ein. Hieraus ist zu ersehen, daß die Spektrale Dichte durch die Korrelationszeit des schnelleren der beiden Prozesse dominiert wird und der langsamere Prozeß damit die T_1-Zeit in zu vernachlässigendem Umfang beeinflußt.

Die beobachteten T_1-Zeiten lassen sich durch Variieren der Korrelationszeit der schnellen Bewegung τ_f beschreiben. Eine Analyse zeigt, daß sich die Ergebnisse nur unwesentlich unterscheiden, wenn $\tau_c = 0$ oder gleich der für Protonen bei entsprechender Temperatur ermittelten Korrelationszeit gewählt wird. Damit wäre die Anpassung der Kleinwinkelbewegung des Molekülanions an das Phononenbad nach einer 180°-Reorientierung sowie die thermische Auslenkung der Deuteronen für die Relaxation bestimmend. Eine solche Relaxation des Anions im Umgebungspotential erscheint gerade für Verbindungen wie die Alkalimetallhydrogensulfide sinnvoll. Infolge der Reorientierung des Molekülanions wird das Umgebungspotential deutlich beeinflußt und somit ist eine Anpassung der Molekülbewegung an die Bewegung der Umgebung wahrscheinlich. Demgegenüber sollten die Anionen von Verbindungen wie z.B. $Ca(NH_2)_2$ und $Sr(NH_2)_2$, bei denen ein synchroner Platzwechsel der Protonen beobachtet wird [85, 126, 129], eine schnellere Anpassung an das Umgebungspotential erfahren. Die auf diese Weise ermittelten Korrelationszeiten τ_f sind in Abbildung 4.56 gezeigt. Es ist zu erkennen, daß ihre Temperaturabhängigkeit nicht Arrhenius-förmig ist und die Bewegung unterhalb des T_1-Minimus mit steigender Temperatur langsamer wird, um oberhalb des T_1-Minimums wieder schneller zu werden. Im Bereich von $225\,\mathrm{K} \leq T \leq 360\,\mathrm{K}$ ist die Bewegung durch einen thermisch aktivierten Prozeß zu beschreiben und folgt einem Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 22\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Oberhalb davon wird die Bewegung langsamer, als auf Grundlage eines thermisch aktivierten Prozesses vorhergesagt wird. Die Anzahl der Positionen des Bewegungsmodells ist vom prinzipiellen Ergebnis unabhängig (Abb. 4.56). Der Einfluß der Deuteronenverteilung der konkurrierenden Modelle ist relativ gering. So sind die berechneten Korrelationszeiten nahezu unabhängig davon, ob die vorgegebenen Auslenkungswinkel einer Analyse der Spektrenform mit den Modellen Kugelsegment (I) oder Kugelsegment (II) entstammen (Kap. 4.8.2). Hier unterscheiden sich die Relaxationseigenschaften von Deuteronen und Protonen, für die der maximale Auslenkungswinkel relaxationsbestimmend ist (Kap. 4.8.3). Dennoch beeinflußt die thermische Auslenkung der Deuteronen die Spin-Gitter Relaxation merklich. So führt eine Halbierung des Auslenkungswinkels zu einer deutlichen Änderung von $\langle T_1 \rangle$ bei konstant gehaltener Korrelationszeit: $\langle T_1 \rangle = 51\,\mathrm{s}$ für $\theta_0 = 20°$ und $\langle T_1 \rangle = 200\,\mathrm{s}$ für $\theta_0 = 10°$. Der Einfluß wird für schnellere Bewegung größer. Da die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten physikalisch unsinnig erscheint, ist auch dieses Modell nicht vollständig geeignet, die Relaxation des Systems zu beschreiben. Dennoch erlaubt dieses Modell eine Beschreibung der Daten und stellt damit einen ersten Schritt zum Verständnis des Relaxationsverhaltens von KDS dar. Es ist anzumerken, daß der Relaxationsbeitrag des Sekundärprozesses, der Kleinwinkelbewegung, überraschend hoch ist, ebenso wie der relaxationsabbauende Einfluß der Zentrosymmetrie des Bewegungsmodells. Diese ist jedoch aus kristallographischen Gründen zur Beschreibung der Deuteronenpositionen zwingend erforderlich, so daß die Aufstellung von Bewegungsmodellen ohne Inversionszentrum nicht sinnvoll erschien und daher unterblieb. Das gilt auch für Modelle, die eine Kombination von Sprungbewegung und Diffusion in einem äußeren Potential beinhalten. Auch hierfür wird der Sprungprozess, die 180°-Reorientierung, relaxationsbestimmend sein.

Unter der Voraussetzung, daß nur die Reorientierung zur Relaxation des Systems beiträgt, kann auch ohne Kenntnis des Relaxationsmechanismus die Aktivierungsenergie des Bewegungsprozesses bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, daß eine eventuelle Überlagerung mit einem Sekundärprozeß wie einer Kleinwinkelbewegung mit steigender Amplitude zu einer systematischen Verringerung der ermittelten Aktivierungsenergie führen würde. Die Aktivierungsenergie ist mit $E_a = 18,2(3)\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der protonierten Spezies bei einer 180°-Reorientierung des Molekülanions. Strenggenommen wäre aufgrund des Isotopeneffektes mit einer höheren Aktivierungsenergie der

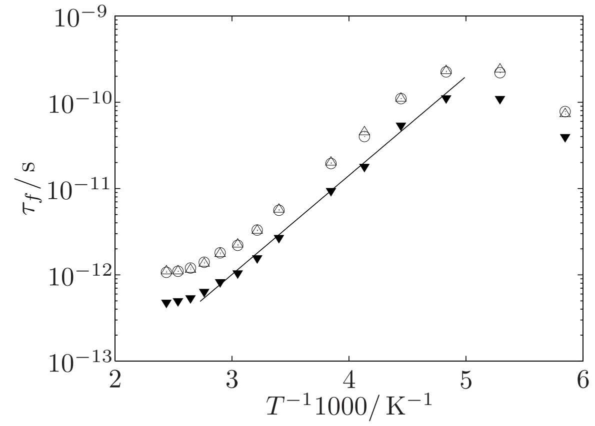


Abbildung 4.56: Arrhenius-Auftragung der Korrelationszeiten der Kleinwinkelbewegung bestimmt aus einer Anpassung der T_1-Zeiten von KDS (MTM). Die durchgezogene Linie repräsentiert das Ergebnis einer Arrhenius-Anpassung des linearen Bereichs, ◯: Zwölfsprung-Reorientierung mit θ_0 nach Modell Kugelsegment (I), △: Zwölfsprung-Reorientierung mit θ_0 nach Modell Kugelsegment (II) und ▼: Sechssprung-Reorientierung. Die Modelle der Zwölfsprung-Reorientierung sind in Kapitel 4.8.2 beschrieben.

deuterierten Verbindung zu rechnen gewesen. Durch die fehlende Festlegung des Relaxationsmechanismus fehlt die Möglichkeit die *Attempt Frequencies* zu ermitteln, so daß auch hier kein Isotopeneffekt zu beobachten ist. Dementsprechend kann ebenfalls keine Aussage über die im Bereich des Übergangs MTM↔HTM beobachtete Änderung des Relaxationsverhaltens gemacht werden.

Für die HTM wird die Aktivierungsenergie eines thermisch aktivierten Prozesses zu $E_a = 5,5(9)\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bestimmt. Diese stimmt mit der durch quasielastische Neutronenstreuung für eine Achtsprung-Reorientierung ermittelten Aktivierungsenergie (Tab. 4.23 S. 122) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Auch hier ist damit kein Isotopeneffekt zu detektieren. Das die Relaxation trotz der zu erwartenden und durch quasielastische Neutronenstreuung bestätigten (Kap. 4.6.4) Steigerung der Reorientierungsraten effizienter wird, dürfte auf die geringe Effizienz des Relaxationsmechanismus in der MTM zurückzuführen sein. Diffusive Bewegung der Kationen werden wegen des geringen gyromagnetischen Verhältnisses der Deuteronen keinen Einfluß auf die durch dipolare Relaxation bedingte Relaxation des Systems haben. Eine zusätzliche Ausmittelung des elektrischen Feldgradienten (EFG) und damit auch eine Beeinflussung der Spin-Gitter Relaxation durch eine Diffusion der Kationen ist jedoch nicht auszuschließen. Dieses geht aus einer Abschätzung der Änderung des Wechselwirkungstensors infolge einer Reorientierung des Anions hervor (Kap. 4.8.2).

4.9 Zusammenfassende Diskussion

Ziel der Untersuchungen war das Studium der dynamischen und statischen Struktur in den jeweiligen Modifkationen (TTM, MTM und HTM) der isotyp kristallisierenden Alkalimetallhydrogensulfide des Natriums, Kaliums und Rubidiums. Dabei sollten etwaige Unterschiede der Natriumverbindung zur Kalium- bzw. Rubidiumverbindung herausgearbeitet werden (vgl. Kap 4.1). Diese waren in einer schwingungsspektroskopischen Untersuchung [12, 13] detektiert worden und in erster Linie auf das Bewegungsverhalten der Anionen zurückgeführt worden. Ferner entspricht die Abfolge der Umwandlungstemperaturen MTM↔HTM mit $T_{\mathrm{U}}(\mathrm{NaHS}) \ll T_{\mathrm{U}}(\mathrm{RbHS}) < T_{\mathrm{U}}(\mathrm{KHS})$ (Tab. 1.1 S. 3 und 4.5 S. 72) nicht der Erwartung, daß die Verbindung mit der stärksten elektrostatischen Stabilisierung mit einer höheren Temperatur umwandelt, als die weniger stabilisierten Verbindungen [54, 82].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der Alkalimetallhydrogensulfide der Koordinationszahl sechs Neutronenbeugung an pulverförmigen Proben (Kap. 4.5) und Einkristallen (Kap. 4.5.5), sowie quasielastische Neutronenstreuung (Kap. 4.6) und NMR-Spektroskopie (Kap. 4.8) an pulverförmigen Proben der genannten Verbindungen in einem Temperaturbereich von 4 K bis ca. 520 K durchgefürt. Ferner wurden ergänzend Röntgenbeugung, IR- und Raman-Spektroskopie (Kap. 4.2.3) sowie thermische Untersuchungsmethoden (Kap. 4.4) zur Charakterisierung der Proben verwendet.

Proben von MHS mit M = Na, K, Rb wurden sowohl in protonierter als auch in deuterierter (nicht RbDS) Form dargestellt (Kap. 2.2). Eine Fremdphase (vgl. Kap. 4.5.4 und NMR-Auswertung in [36]) konnte für die Kaliumverbindung durch Rekristallisation aus flüssigem Ammoniak (Kap. 2.3) entfernt werden. Das Auftreten einer ähnlichen Verunreinigung wurde in gleicher Weise auch für die Rubidiumverbindung vermieden.

Die gezielte Synthese von Einkristallen mit für Neutronenbeugungsexperimente ausreichender Größe gelang für KHS und KDS durch Rekristallisation der Probe aus flüssigem Ammoniak (Kap. 2.3.2).

Die Verbindungen zeigen ein breites Spektrum dynamischer Prozesse. Dazu gehören Librationsbewegungen der Anionen, welche im gesamten untersuchten Temperaturbereich beobachtet wurden. Eine Reorientierungsdynamik der Anionen wird für alle drei Modifikationen festgestellt. Darüber hinaus wird in der HTM eine Translationsbewegung der Kationen vermutet. Diese setzt für die Kalium- und Rubidiumverbindung wahrscheinlich bereits in der MTM ca. 60 K unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur ein.

In der TTM bei $T = 4\,\mathrm{K}$ sind die Anionen antiferroelektrisch geordnet. Bereits dort zeigt die *pdf* des Deuteriums eine deutliche Anisotropie, die auf eine Libration des Anions hindeutet. Ca. 20 K unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur in die MTM wird ein zweites Streumaximum der Deuteriumatome beobachtet (Kap. 4.5.1), so daß von einer Reorientierung des Molekülanions bereits in der TTM auszugehen ist. Mit dem modifizierten

Strukturmodell sind die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse von Beckenkamp [12, 13] und Haines [37] zu verstehen. Beide hatten ein zusätzliches strukturchemisch inäquivalentes Molekülanion für notwendig erachtet. ^{1}H-NMR-Untersuchungen zeigen innerhalb des experimentellen Fehlers keine Temperaturabhängigkeit der T_1-Zeiten für die TTM. Damit erlauben sie nur eine sehr eingeschränkte Aussage über die Zeitskala der Bewegung, so daß hier weitere Untersuchungen sehr interessant erscheinen. Es sind Korrelationszeiten von $\tau_c \ll 10^{-5}$ s zu erwarten, wenn über das Verhalten der Anionenreorientierung der MTM auf die Phasenumwandlungstemperatur extrapoliert wird. Die Ergebnisse sind für die Methode der M_2 (Kap. 4.8.1) und die Spin-Gitter Relaxation (Kap. 4.8.3) konsistent. Die Extrapolation der Korrelationszeit ist sicherlich eine grobe Vereinfachung, zumal Anteile einer Phasenumwandlung 1. Ordnung durch DSC-Messungen (Kap. 4.4.1) beobachtet wurden. Um die Natur des Phasenübergangs näher zu charakterisieren, wären temperaturabhängige Neutronenbeugungsuntersuchungen im Bereich der Umwandlung anzustreben, da diese Rückschlüsse über das Einsetzen und das Ausmaß der zeitlich gemittelten Besetzung der zweiten Position erlauben würde. Auch energieaufgelöste Neutronenstreuung an Einkristallen der MTM im Temperaturbereich der Umwandlung TTM↔MTM zur quantitativen Analyse einer zu erwartenden thermisch diffusen Streuung erscheinen sehr vielversprechend. Diese würden eine Nahordnung bzw. eine korrelierte Bewegung der Anionen belegen können. Eine antiferroelektrische Orientierungskorrelation der Anionenbewegung erscheint auf Grundlage einer Analyse der Spin-Gitter Relaxationszeiten von KHS bereits bei tiefen Temperaturen, oberhalb der Umwandlung TTM↔MTM, denkbar. Dieses Modell konkurriert mit zwei weiteren Modellen zur quantitativen Beschreibung der aufgenommenen Daten. Zum einen kann das beobachtete Verhalten auf geringfügige paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen sein. Auch eine Kleinwinkelbewegung der Anionen beschreibt den beobachteten temperaturabhängigen Verlauf der T_1-Zeiten. Dabei weist die Zeitskala der Bewegung darauf hin, daß sich das Anion nach einer Reorientierung erst dem Phononenbad anpassen muß. Auf Grundlage der Daten ist jedoch keiner der Erklärungsansätze zu favorisieren, so daß aus diesem Grund weitere NMR T_1-Daten an verschiedenen Proben bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken durchgeführt werden sollten. Zur Klärung der Zeitskala des Bewegungsprozesses in der TTM erscheinen nur zweidimensionale NMR-spektroskopische Experimente (Spin Alignment und Stimmuliertes Echo) sowie dielektrische Untersuchungen sinnvoll, da diese Methoden eine Analyse derart langsamer Bewegungsprozesse auf molekularer Ebene erlauben.

In der MTM, in der die beiden Positionen der Deuteriumatome der TTM symmetrieäquivalent und gleich populiert sind, wird für $T >$ RT ein deutlicher Anstieg der Bewegungen kleiner Amplitude für die Deuteriumatome beobachtet (Kap. 4.5.7). Diese zeigt für die Verbindung des Kaliums eine größere Translationskomponente als für die des Natriums, so daß eine Untersuchung der Rubidiumverbindung den Trend ergänzen könnte. Hierzu erscheint ebenfalls die Neutronenbeugung als Methode der Wahl, da sie eine quantitative Aussage erlaubt. NMR-Spektroskopie an Deuteronen zeigt hier eine starke Modellabhängigkeit der Ergebnisse, der Trend wird jedoch mit einem sehr geringen experimentellen Fehler wiedergegeben, wie durch eine Linienformanalyse des NMR-Deuteronen Signals gezeigt werden konnte (Kap. 4.8.2). Oberhalb RT konnte mittels Neutronenbeugung an pulverförmigem NaDS und KDS sowie an Einkristallen von KHS und KDS (nur RT) eine Anharmonizität des Potentials der Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome quantifiziert werden. Dabei hat die Einkristalldiffraktion, welche zweifelsfrei die präziseren und weniger durch Parameterkorrelation beeinflußten Ergebnisse liefert, die Resultate der Pulverneutronenbeugung quantitativ im Rahmen des experimentellen Fehlers bestätigt. Aus diesem Grund kann angenommen werden, daß nicht nur der Trend der thermischen Auslenkungsparameter als Funktion der Temperatur erfaßt wurde, sondern auch deren absolute Größe. Bereits einfache auf einem Punktladungsmodell basierende Madelung-Rechnungen weisen auf die Anharmonizität des Potentials hin (Kap. 4.7). Eine durchaus zufriedenstellende Übereinstimmung der isolierten Atompotentiale der Madelung-Rechnungen und der Einkristallneutronenbeugungsuntersuchung kann festgehalten werden. Dieses gilt vor allem, wenn berücksichtigt wird, daß die Madelung-Rechnungen lediglich eine Bewegung eines einzelnen Ions in einem statischen Kristallfeld betrachten, während das reale Kristallfeld infolge der Phononen fluktuiert. Durch Einkristallneutronenbeugung könnte hier für die Kalium- und die Rubidiumverbindung ein sehr detailliertes Bild über den Einfluß der Temperatur bezüglich der Anharmonizität der zeitlich gemittelten Atompotentiale gewonnen werden. Für die Natriumverbindung steht bisher keine Synthesemethode zur Darstellung ausreichend großer Einkristalle zur Verfügung, so daß hier sicherlich auch präparativer Bedarf bestünde. Dieses gilt auch für die Optimierung der Einkristallzucht der Kalium- und Rubidiumverbindung, da die bisherigen Kristalle nicht groß genug zur Messung von Phononendispersionen sind. Auch für Neutronendiffraktionsexperimete bei $T >$ RT sollte die Kristallgröße gesteigert werden, um eine ausreichende Signifikanz der Ergebnisse zu gewährleisten.

Neben der Kleinwinkelbewegung wird die Bewegung der Anionen im Temperaturbereich der MTM durch eine 180°-Reorientierung der Moleküle bestimmt. Diese zeigt im Rahmen des experimentellen Fehlers über einen weiten Temperaturbereich Arrhenius-Verhalten sowohl für die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie als auch für die der quasielastischen Neutronenstreuung (Tab. 4.23 S. 122 und 4.27 S. 144). Die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden ist zufriedenstellend. Tendenziell sind die aus einer Analyse der Spin-Gitter Relaxationszeit bestimmten Aktivierungsenergien geringfügig niedriger und die *Attempt Frequencies* geringfügig größer. Der experimentelle Fehler der Neutronenstreuungsuntersuchung ist deutlich größer als der der NMR-Untersuchungen. Dieses ist sicherlich auch eine Folge der geringen Anzahl der QENS-Experimente, was auf die Kosten der Messungen und die damit verbundene Meßzeitvergabe zurückzuführen ist. Wiederholungsexperimente mit wechselnden Probenumgebungen zeigen für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen jedoch auch deutlich, daß systematische Fehler auch durch viele Experimente in nur einer Probenumgebung nicht eingegrenzt werden können. Die ermittelten Aktivierungsenergien und *Attempt Frequencies* belegen, daß die Reorientierung der Anionen eine Funktion des Potentials und damit des Kationenradius ist. Mit steigender Härte des Potentials steigen Aktivierungsenergie und *Attempt Frequencies* an.

Die von Rowe et al. [108] für RbHS bei $T \approx 390\,\mathrm{K}$ und Beckenkamp [12, 13] für MHS mit M = Na, K, Rb für $T > 270\,\mathrm{K}$ vorgeschlagene Änderung des Bewegungsmodells durch die Einbeziehung zusätzlicher Wasserstoffpositionen kann sowohl durch die Ergebnisse der Neutronenbeugung und als auch -streuung ausgeschlossen werden. Dabei ist anzumerken, daß für RbDS keine Neutronendiffraktionsdaten ausreichender Genauigkeit existieren. Die präzisesten Resultate bezüglich der zeitlich gemittelten Struktur lassen sich jedoch sicherlich durch Neutronendiffraktionsexperimente an Einkristallen erzielen. Ferner lassen die Madelung-Rechnungen dieses Modell ebenfalls als unwahrscheinlich erscheinen, da sie die Existenz von nur zwei Potentialminima für die Positionen der Wasserstoffatome vorhersagen, während die postulierten Modelle acht Potentialminima erfordern.

Die Analyse der Spin-Gitter Relaxation von KDS in der MTM (Kap. 4.8.4) erweist sich als äußerst komplex, da der Primärprozeß, die 180°-Reorientierung des Anions, nicht relaxationswirksam ist. Dieses gilt auch für zentrosymmetrische Bewegungsmodelle, deren Primärprozeß durch Kombinationen mehrer 180°-Reorientierung zu beschreiben ist. Als Sekundärprozeß wird die Kleinwinkelbewegung der Anionen identifiziert, welche allem Anschein nach die Relaxation des Systems bestimmt. Das temperaturabhängige Verhalten der Korrelationszeiten erscheint jedoch physikalisch unsinnig. Daher kann das Modell lediglich als eine erste Annäherung an das Verständnis dieses Relaxationsmechanismusses sein.

Die Phasenumwandlung in die HTM ist stark 1. Ordnung, was durch einen Volumensprung (Kap. 4.5.6) sowie durch die mittels DSC (Kap. 4.4.1) detektierte Hysterese der Umwandlung belegt wird. Dennoch deuten die Spin-Gitter Relaxationsmessungen einen Precursoreffekt der Umwandlung MTM↔HTM für KHS und RbHS an. Dieser äußert sich in einer effizienteren Spin-Gitter Relaxation als diese auf Grundlage einer thermisch aktivierten Zweisprung-Reorientierung vorhergesagt wird. Daß die schnellere Relaxation des Systems nicht mit der Bewegung der Anionen verknüpft ist, konnte durch quasielastische Neutronenstreuung belegt werden, da diese für die drei Verbindungen einen spontanen und drastischen Wechsel in der Anionendynamik ergeben (Kap. 4.6). Es wird lediglich eine Änderung des EISF beobachtet, die durch die zunehmende Anisotropie der Libration bedingt ist (Kap. 4.6.5). Translative Prozesse können sowohl durch die Q-Abhängigkeit der quasielastischen Verbreiterungen als auch durch die Existenz eines wohldefinierten und durch die jeweiligen Bewegungsmodelle zu beschreibenden EISF ausgeschlossen werden. Dieses beinhaltet auch translative Prozesse, an denen nur die Protonen beteiligt sind. Berechnungen zur Spin-Gitter Relaxation zeigen, daß schnelle Kleinwinkelbewegungen, auch mit großer Amplitude, die beobachtete Beeinflussung der Relaxation nicht bewirken. Die übrigen Wechselwirkungen, die eine Erklärung für die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxation bieten, sind zum einen die an die Reorientierung des Moleküls geknüpfte spinrotations Wechselwirkung sowie die an eine Translation der Kationen geknüpfte Dipol-Dipol Kopplung. Geht man davon aus, daß der Relaxationsmechanismus in der HTM durch eine Wechselwirkung dominiert wird, so ist die Temperaturabhängigkeit der T_1-Zeiten nicht mit der spinrotations Wechselwirkung zu vereinbaren, so daß eine Diffusion der Kationen die Relaxation dominieren würde. Für einen thermisch aktivierten Prozeß resultieren aus einer Anpassung der T_1-Zeiten Aktivierungsenergien (Tab. 4.27 S. 144), die für eine Diffusion der Kationen um einen Faktor fünf bis eine Größenordnung zu gering erscheinen [44, 102]. Zum Vergleich: in Alkalimetallhalogenidschmelzen sind die Aktivierungsenergien der Kationendiffusion um einen Faktor fünf bis eine Größenordnung geringer als die beobachteten [81]. Auffällig erscheint jedoch, daß die durch QENS-Experimente auf die Reorientierung der Anionen zurückgeführten Aktivierungsenergien denen der Kationendiffusion entsprechen (Tab. 4.23 S. 122 und 4.28 S. 144).

Die beobachteten Umwandlungsenthalpien (MTM↔HTM) sind relativ gering (Tab. 1.1 S. 3 und 4.5 S. 72), so daß eine Teilschmelze des Kationengitters mit dem Phasenübergang eher unwahrscheinlich erscheint. Sie sind jedoch für die Na-Verbindung größer als für die beiden übrigen. Letzteres spräche dafür, daß der Wechsel des Relaxationsmechanismus in der MTM von KHS und RbHS auf einen Übergang im Bewegungsmodell zurückzuführen ist. Interessanterweise findet dieser Wechsel für alle drei Verbindungen bei $T \approx 360\,\mathrm{K}$ statt. Für die Na-Verbindung mit den vergleichsweise leichten und damit beweglicheren Kationen führt dieser zu einer Phasenumwandlung, die für die übrigen Verbindungen erst bei höherer Temperatur beobachtet wird. Damit könnte die größere Beweglichkeit der Kationen in NaHS die Ursache für die verglichen mit KHS und RbHS bei niedrigen Temperaturen beobachtete Phasenumwandlung sein.

Somit erscheint trotz der genannten Zweifel eine Diffusion der Kationen sinnvoll. Dieses wäre jedoch in weiteren Messungen so z.B. Leitfähigkeitsmessungen oder Gradientenfeld-NMR, zu überprüfen. Auch Messungen der Überführungszahlen in der MTM und HTM wären sinnvoll, erscheinen jedoch wegen der Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit und der korrosionsfördernden Eigenschaften der Alkalimetallhydrogensulfide als schwierig.

Daß die Kationen in der HTM eine sehr starke thermische Auslenkung erfahren, wird durch die Ergebnisse der Neutronenbeugung bestätigt (Kap. 4.5.7). Diese kann jedoch auch durch die ausschließliche Kopplung der Kationenbewegung an die Reorientierung der ladungsasymmetrischen Anionen [120] hervorgerufen werden, ohne daß diffusive Prozesse der Kationen auftreten müssen.

Die Reorientierung der Anionen in der HTM kann durch ein Achtsprung-Modell wiedergegeben werden (Kap. 4.6.3). Die *pdf* des Wasserstoffs ist jedoch äußerst verschmiert, wie es an den Ergebnissen der Pulverneutronenbeugung zu erkennen ist (Kap. 4.5.3). Auch die relativ gleichwertige Anpassung der Daten der QENS mit einem Achsprung- und einem Kugel-Modell (Kap. 4.6.3) zeigt, daß die *pdf* des Wasserstoffs äußerst delokalisiert ist. Eine Diskriminierung des Kugelmodells konnte im genutzten Q-Bereich lediglich durch eine Analyse der Untergrundstreuung erfolgen (Kap. 4.6.6). Daß es sich um eine Sprung-Bewegung handelt, wird jedoch durch die Existenz von Librationen in der HTM belegt [113]. Für die Reorientierungen der Anionen werden verglichen mit der MTM geringere Aktivierungsenergien und *Attempt Frequencies* bestimmt. Sie sind für NaHS und KHS innerhalb des experimentellen Fehlers gleich (Tab. 4.23 S. 122). Für die Rb-Verbindung liegen keine Daten vor. In der HTM von KDS wird die Aktivierungsenergie des relaxationsrelevanten Prozesses zu $E_a = 5,5(9)\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bestimmt. Diese stimmt innerhalb des experimentellen Fehlers mit der für die Achtsprung-Reorientierung bestimmten Aktivierungsenergie von KHS überein, so daß davon auszugehen ist, daß der Relaxationsmechanismus an die Reorientierung der Anionen geknüpft ist.

Innerhalb der experimentellen Genauigkeit konnten keine signifikanten Anzeichen dafür gefunden werden, daß die Reorientierung der Anionen durch einen Isotopeneffekt beeinflußt wird.

Kapitel 5

Cäsiumhydrogensulfid: Koordinationszahl 8

5.1 Einleitung

Von Cäsiumhydrogensulfid sind, wie auch von den bereits vorgestellten Hydrogensulfiden des Na, K und Rb (Kap. 4), drei Modifikationen bekannt. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind in Tabelle 1.1 auf Seite 3 aufgeführt. Die Kristallstrukturen leiten sich, im Gegensatz zu den in Kapitel 4 beschriebenen Verbindungen mit einer Koordinationszahl 6 der Schweratome, vom CsCl-Typ ab. Damit besitzen die Schweratome die Koordinationszahl 8. In der kubischen HTM sind die Anionen dreidimensional fehlgeordnet. Mit sinkender Temperatur wird die Fehlordnung der Anionen eingeschränkt. So wird für die tetragonale MTM eine zweizählige Splitposition für die Wasserstoffatome bestimmt, die im zeitlichen Mittel gleich besetzt sind. Demgegenüber sind die Dipole in der TTM vollständig antiferroelektrisch geordnet [50, 66]. Die Kristallstrukturen der Modifikationen von CsHS werden in Kapitel 5.3 beschrieben.

Auch an CsHS wurden bereits einige Untersuchungen bezüglich Struktur und Dynamik durchgeführt. Erstmals erwähnt wurde die Existenz einer MTM, die damals als Tieftemperaturphase bezeichnet wurde, in [4]. Dort werden NMR T_1- und T_2-Relaxationsmessungen angeführt, die im folgenden veröffentlicht werden sollten. Eine entprechende Publikation ist bisher nicht auffindbar. Die ebenfalls dort angeführte Dissertation [3] stand nicht zur Verfügung. Weitere Untersuchungen mit quasielastischer Neutronenstreuung zur Charakterisierung der Anionenreorientierungsdynamik wurden von Rush et al. [113] und von Rowe et al. [107] im Temperaturbereich der HTM durchgeführt. Eine umfangreiche strukturchemische Arbeit unter Nutzung elastischer Neutronenstreuung wurde von Kirchgässner [50, 66, 77] angefertigt. Diesem gelang es, die drei Modifikationen des CsHS strukturell inklusive der Lagen der Wasserstoffatome zu charakterisieren. Ausführliche temperaturabhängige schwingungsspektroskopische Untersuchungen mit IR- und Raman-Spektroskopie wurden von Beckenkamp [12, 77] durchgeführt.

Aus der Arbeit von Beckenkamp ergeben sich einige interessante Aspekte. So ist CsHS das einzige Alkalimetallhydrogensulfid, welches deutlich ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Zudem wurde für die Umwandlung TTM↔MTM eine niederenergetische Verschiebung der Streckschwingungsfrequenz beobachtet, die mit der Definition eines Ordnungsparameters nach Landau [138] einem kritischen Gesetz folgt (Abb. 5.1(a)). Damit ist dieser Phasenübergang als kontinuierlich und 2. Ordnung anzusehen. Als zugrundeliegender Prozeß wurde die Besetzung einer zweiten, der MTM entsprechenden, Position der Wasserstoffatome vorgeschlagen. In der HTM wurde die Deformation der Signalform der Streckschwingung mit zunehmender Temperatur beobachtet (Abb. 5.1(b)). Dieses wurde als eine Änderung der Anionenbewegung interpretiert, wobei davon ausgegangen wurde, daß zusätzliche, elektrostatisch ungünstigere, Positionen partiell besetzt werden (Kap. 5.3).

Die Ergebnisse der Neutronendiffraktion von Kirchgässner [50, 66] weisen einige Beobachtungen auf, die strukturchemisch bemerkenswert erscheinen. So sind die Schwefel-Schwefel

(a) (b)

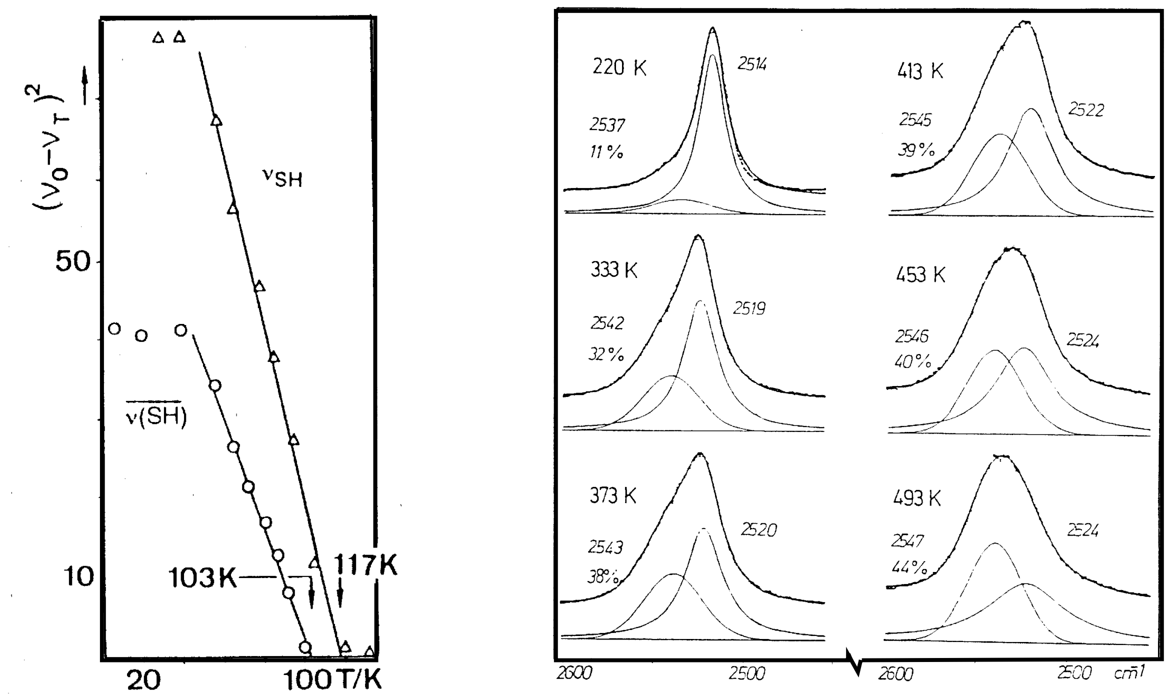


Abbildung 5.1: (a): Kritische Auftragung der Streckschwingungsfrequenzen von CsHS und CsDS. (b): Profilanalyse der Raman-spektroskopisch beobachteten Streckschwingung von CsHS für verschiedene Temperaturen in der HTM. Die Anpassung erfolgte mit einer Lorentz- und einer Gauß-Funktion (hochenergetisch verschoben). Die angegebenen Frequenzen beziehen sich auf das Zentrum der Lorentz- bzw. Gauß-Funktion, der prozentuale Anteil der Gauß-Funktion am Gesamtsignal ist ebenfalls angegeben. (Abb. aus K. Beckenkamp [12, 77])

Abstände einer durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisierten $S \cdots H - S$-Einheit signifikant größer als die Abstände benachbarter Schwefel-Atome, die keinen attraktiven Wasserstoffbrückenbindungen unterliegen. Zudem wurde ein ungewöhnlich großer HS-Abstand von $d = 1,40\,\text{Å}$ in der TTM beobachtet.

Die bisher dargelegten experimentellen Ergebnisse zu CsHS ließen eine weitere Untersuchung dieser Verbindung als notwendig erscheinen. So sollte der Einfluß der Wasserstoffbrücken auf Struktur und Dynamik von CsHS analysiert werden. Desweiteren erschien eine Überprüfung des spektroskopisch nur indirekt zugänglichen Modells der Umwandlung TTM↔MTM vielversprechend, um quantitative Informationen auf atomarer Ebene über diese Phasenumwandlung zu erhalten. Auch das Fehlordnungsverhalten der Anionen in der HTM erscheint interessant, zumal dieses schwingungsspektroskopisch ebenfalls nur indirekt zugänglich ist. Die Neutronendiffraktion erscheint als geeignete Methode, da sie ein detailliertes Bild der Kerndichteverteilung aller Teilchen liefert, auch des Wasserstoffs. Es sei jedoch angemerkt, daß IR- oder Raman-Signale durch deutlich kleinere strukturelle Änderungen beeinflußt werden, als diese durch Diffraktionsexperimente zugänglich sind.

Um das Reorientierungsverhalten der Anionen in die Reihe der übrigen in Kapitel 4 beschriebenen Alkalimetallhydrogensulfide einzuordnen und somit den Einfluß der Anionenkoordination auf deren Dynamik zu studieren, wurden ^{1}H-NMR Untersuchungen durchgeführt.

5.2 Darstellung und Analyse

Volldeuteriertes sowie in kleineren Mengen auch protoniertes Cäsiumhydrogensulfid wurde bei moderaten Temperaturen $T < 50°\mathrm{C}$ nach der in Kapitel 2.2 beschriebenen Methode in mehreren Ansätzen von ca. 3 g bis 4 g Ausbeute dargestellt. Die für Neutronendiffraktion verwendete Menge betrug ca. 15 g.

Eine Analyse auf Phasenreinheit der in weiterführenden Untersuchungen verwendeten Substanzen erfolgte durch IR- und Raman-Spektroskopie, röntgenographisch sowie mittels DSC. Die eingesetzten Präparate waren phasenrein und erschienen gut kristallin. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen [12, 77] einer amorphen Modifikation, die durch zweiwöchiges Tempern bei $T \approx 425\,\mathrm{K}$ und anschließendes langsames Abkühlen in die kristalline Verbindung überführt werden mußte. Die erhöhte Kristallinität der Probe ist wahrscheinlich auf die Verwendung eines Metallautoklavs zur Synthese zurückzuführen. Im Gegensatz dazu wurden die in der spektroskopischen Studie [12, 77] verwendeten Präparate in einem Drucksichtgefäß aus Glas dargestellt.

Die zur Neutronenbeugung verwendete Probe wurde NMR-spektroskopisch auf ihren Protonengehalt untersucht. Dieser wurde zu $< 1\,\%$ bestimmt.

5.3 Strukturbeschreibung der bei Standarddruck bekannten Modifikationen

Die Kristallstrukturen der Modifikationen des CsHS lassen sich vom CsCl Strukturtyp ableiten. In der kubischen HTM, Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$, besetzen die Schweratome die Positionen der Teilchen im CsCl. Die Position der Schwefelatome wurde entgegen der Konvention in den Ursprung der Elementarzelle gelegt. Infolge von Reorientierungen der Anionen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte des Wasserstoffs stark delokalisiert. Durch Überlagerung von Splitpositionen unterschiedlicher Lagesymmetrie kann die *pdf* des Wasserstoffs modelliert werden. Hierfür werden die Lagen mit den Wyckoff Symbolen 6e, 8g und 12i verwendet (Abb. 5.2, Tab. 5.1). Diese Lagen entsprechen einer Ausrichtung der Dipole in Richtung der Flächen, der Spitzen und der Kanten des Anionenkoordinationspolyeders.

Cs- und S-Atome bilden in der MTM eine tetragonale Verzerrungsvariante des CsCl-Typs aus, Raumgruppentyp P4/mbm. Während die Positionen des Wasserstoffs um ein Schwefelatom in der HTM dreidimensional verteilt sind, sind sie in der MTM auf die a,b-Ebene beschränkt. Die H-Atome belegen eine zweizählige Splitlage, deren Positionen linear über S verbrückt sind. Dabei weisen die Wasserstoffatome benachbarter Anionen auf die Schwe-

Tabelle 5.1: Atomlagen von CsHS in der HTM, Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$, Z = 1.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	Ausrichtung der Dipole
S	1a	0	0	0	
Cs	1b	1/2	1/2	1/2	
H	6e	x	0	0	Fläche
H	8g	x	x	x	Spitze
H	12i	0	y	y	Kante

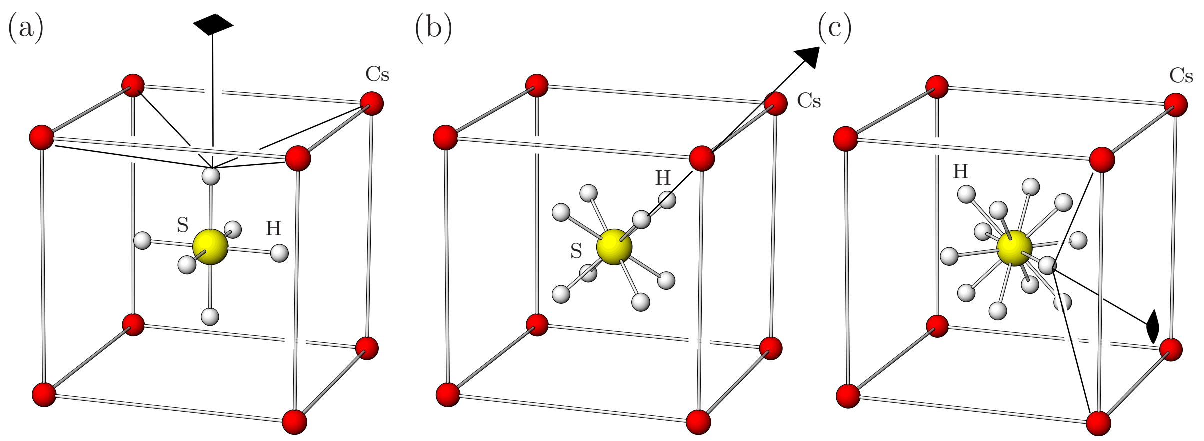


Abbildung 5.2: Mögliche Atomlagen der Wasserstoffatome in Bezug zum Anionenkoordinationspolyeder in der HTM von CsHS. Wyckoff Symbole (a): 6e, (b): 8g und (c): 12i.

felatome, so daß ein zweidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrücken ausgebildet wird (Abb. 5.3). Die Lagesymmetrien der Positionen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Es ist anzumerken, daß in jeder Arbeit zu CsHS die Punktsymmetrie des Schwefels fälschlicherweise mit der Wyckoff Position 2b und den zugehörigen Parametern angegeben wird.

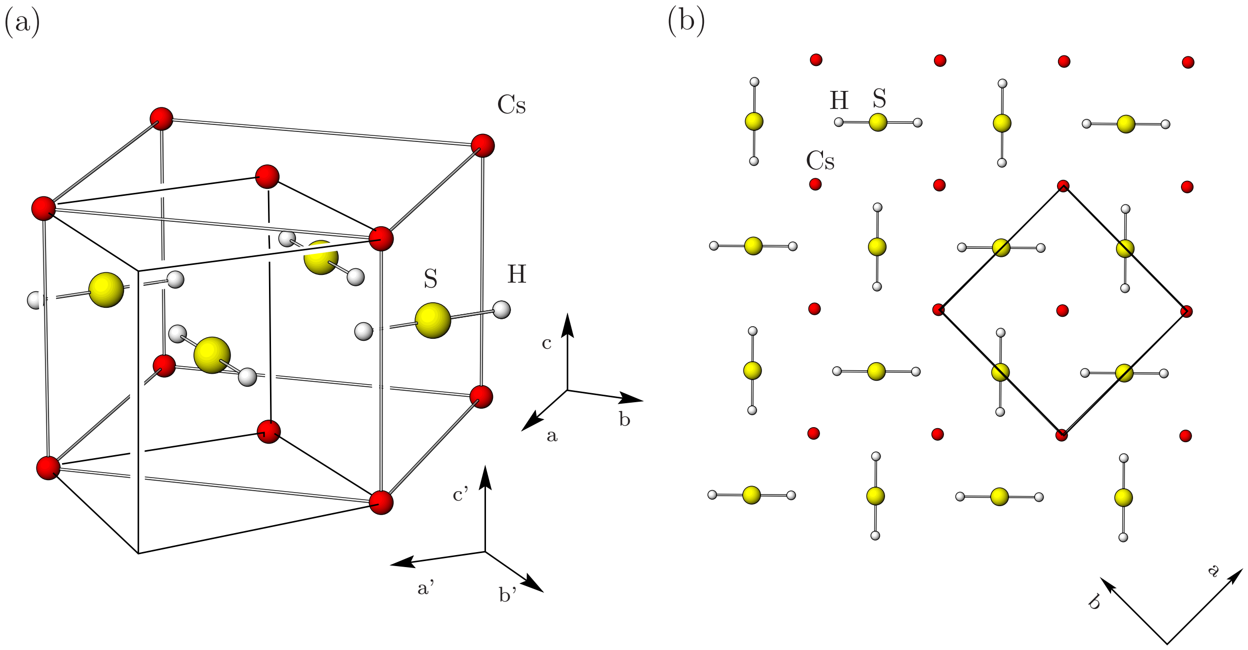


Abbildung 5.3: (a): Elementarzelle der tetragonalen MTM in Bezug zur kubischen der HTM von CsHS, kubisch: a', b', c' und tetragonal: a, b, c. (b): a,b-Ebene der tetragonalen MTM, die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die Cs-Atome befinden sich in z = 0, die Anionen in z = 1/2.

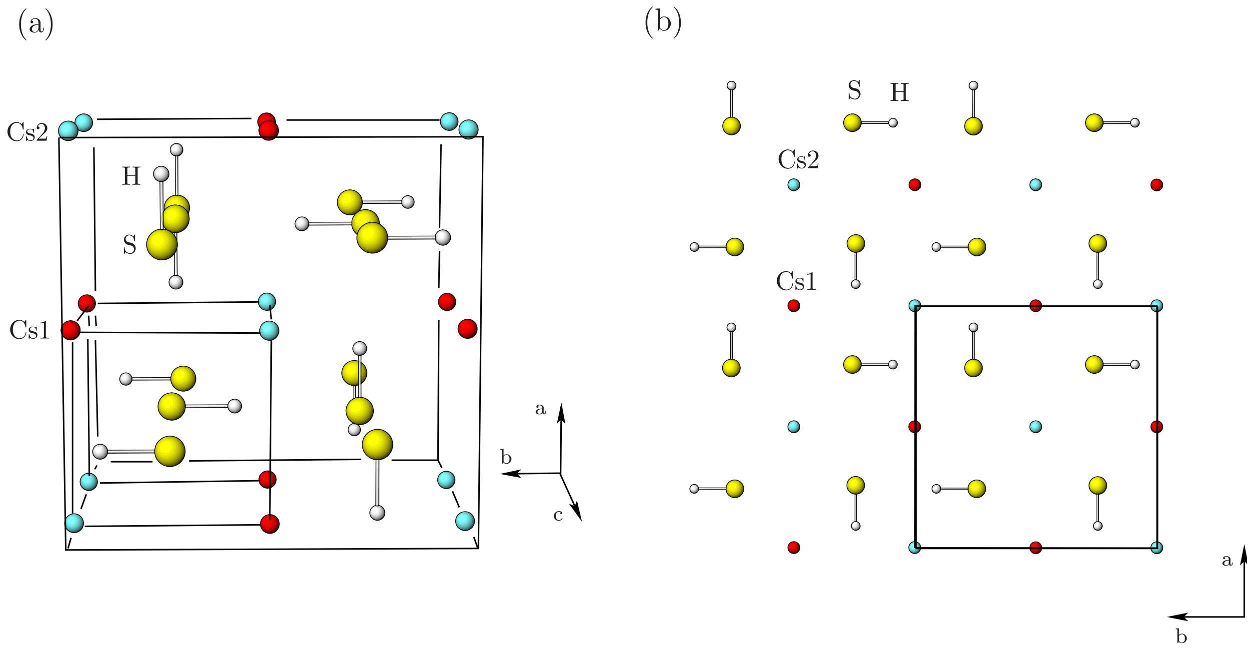


Abbildung 5.4: (a): Elementarzelle der tetragonalen TTM in Bezug zu der der kubischen HTM von CsHS. Die Orientierungen der Achssysteme der Elementarzellen sind gleich: a, b, c. Das Volumen der tetragonalen entspricht in etwa dem achtfachen der kubischen Elementarzelle. (b): a,b-Ebene der tetragonalen TTM, die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die Cs-Atome befinden sich in z ≈ 1/4, die Anionen in z = 0.

Tabelle 5.2: Atomlagen von CsHS in der tetragonalen MTM, Raumgruppentyp P4/mbm, Z = 2.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z
Cs	2a	0	0	0
S	2c	0	1/2	1/2
H	4h	x	1/2+x	1/2

Tabelle 5.3: Atomlagen von CsHS in der tetragonalen TTM, Raumgruppentyp I4/m, Z = 8.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z
Cs1	4d	0	1/2	1/4
Cs2	4e	0	0	z
S	8h	x	y	0
H	8h	x	y	0

Bei $T = 9\,\mathrm{K}$ sind die Anionen antiferroelektrisch geordnet (Abb. 5.3). In der tetragonalen TTM, Raumgruppentyp I4/m, besetzen die Schweratome die Positionen der Teilchen im CsCl-Typ. Die Ausbildung dieser Modifikation geht mit der Aufspaltung der Positionen für Cäsium einher. Während Cs1 die parameterfreie Lage 4d besetzt, besitzt die Lage 4e von Cs2 einen frei wählbaren Lageparameter z. Die Lagen von H und S mit Wyckoff Symbol 8h haben jeweils zwei frei wählbare Lageparameter x und y. Es fällt auf, daß die Orientierung der Anionen mit den Positionen des Cäsiums verbunden ist. Betrachtet man eine Einheit von vier benachbarten Anionen $S_4H_4^{4-}$, so bilden die Schwefelatome ein Viereck aus. Die Positionen des Wasserstoffs sind entweder zwischen zwei S-Atomen einer solchen Einheit oder zwischen Schwefelatomen benachbarter Einheiten (Abb. 5.4). Cs2 belegt eine Position, die durch zwei unterschiedliche $S_4H_4^{4-}$ Einheiten koordiniert wird. In einer dieser Einheiten liegen alle H-Positionen zwischen den S-Atomen, während sie in der anderen ausschließlich in Richtung benachbarter Anionen weisen. Die Orientierung der Anionen innerhalb der erstgenannten Gruppierung bedingt eine Erhöhung der positiven Ladungsdichte, wohingegen diese innerhalb der anderen Einheit verringert wird. Dies geht mit einer Auslenkung der Cs-Position in Richtung geringer positiver Ladungsdichte einher. Die Cs1-Position wird von zwei gleichartigen anionischen Einheiten koordiniert, deren H-Lagen zur einen Hälfte innerhalb und zur anderen Hälfte zwischen benachbarten $S_4H_4^{4-}$ Gruppen liegen.

5.4 Diffraktion

Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsdichten aller Teilchen und speziell der des Deuteriums wurden umfangreiche temperaturabhängige Neutronendiffraktionsexperimente an einer pulverförmigen Probe von CsDS durchgeführt. Da der Phasenübergang TTM↔MTM von besonderem Interesse ist, wurden einige Kurzzeitmessungen im Temperaturbereich der Phasenumwandlung durchgeführt (Tab. 5.1 S. 168). Dazu wurde die Anzahl der genutzten Neutronen auf ca. 1/8 der in den übrigen Messungen verwendeten Menge reduziert. Für die Experimente oberhalb Raumtemperatur wurde die Meßzeit verdoppelt. Durch NMR-Experimente konnte für die Probe das Verhältnis von Wasserstoff zu Deuterium zu $< 1\,\%$

Tabelle 5.4: Experimentelle Parameter der an CsDS durchgeführten Neutronenbeugungsuntersuchungen.

		Detektorposition		Meßdauer	Kommentar
Substanz	T / K	Bank 1 / °	Bank 2 /°		
CsDS	4	28,1	125,5	lang	
	50	28,1	125,5	lang	Erstmessung
	50	28,1	125,5	kurz	Wiederholungsmessung
	60	28,1	125,5	kurz	
	70	28,1	125,5	kurz	
	75	28,1	125,5	kurz	
	80	28,1	125,5	kurz	
	85	28,1	125,5	kurz	
	90	28,1	125,5	kurz	Erstmessung
	90	28,1	125,5	kurz	Wiederholungsmessung
	95	28,1	125,5	kurz	
	100	28,1	125,5	lang	
	105	28,1	125,5	kurz	
	110	28,1	125,5	kurz	
	115	28,1	125,5	kurz	
	121	28,1	125,5	kurz	
	125	28,1	125,5	kurz	
	135	28,1	125,5	lang	
	170	28,1	125,5	lang	
	190	28,1	125,5	lang	
	200	28,1	125,5	lang	
	220	28,1	125,5	lang	
	280	28,1	125,5	lang	
	RT[a]	44,8	180,7	sehr lang	
	340	28,1	125,5	sehr lang	
	400	28,1	125,5	sehr lang	

[a] Die Messung erfolgte nicht im Cryo-Furnace.

bestimmt werden. Daher wurde auf eine Berücksichtigung des Wasserstoffgehalts durch Vorgabe einer reduzierten Streulänge für Deuterium verzichtet.

Ergänzend wurden Untersuchungen mit Röntgenstrahlung im Temperaturbereich der Umwandlung MTM↔HTM zur Bestimmung der Gitterparameter durchgeführt.

5.4.1 TT-Modifikation

Abbildung 5.5 zeigt bei $T = 4\,\mathrm{K}$ aufgenommene Neutronendiffraktogramme von CsDS. Im Vergleich zu den von NaDS bzw. KDS aufgenommenen Beugungsdaten (Kap. 4.5.1) fällt auf, daß das Verhältnis von Probenuntergrund zu Reflexintensität für CsDS geringer und damit günstiger ist. Dies ist eine Folge der, verglichen mit Na und K, großen kohärenten Streulänge des Cs (Tab. 3.2 S. 27).

Die Diffraktogramme können bereits mit dem Strukturmodell von Kirchgässner [50, 66] zufriedenstellend angepaßt werden. Wie auch für die Na- und K-Verbindung verbessern sich die Anpassungsergebnisse deutlich durch eine Berücksichtigung anisotroper thermischer Auslenkung des Deuteriums. Die thermischen Auslenkungsparameter der beiden Lagen des Cäsiums sind stark miteinander korreliert, so daß es vorgezogen wurde, diese durch *linear constraints* gleichzusetzen.

Ein Vergleich der bei $T = 4\,\mathrm{K}$ und $T = 100\,\mathrm{K}$ aufgenommenen Diffraktogramme (Abb. 5.6) zeigt, daß sich die Intensitätenabfolge der Reflexe deutlich unterscheidet. Eine genaue Analyse ergibt, daß die Intensität der Überstrukturreflexe der TTM zu hohen Temperaturen abnimmt. Eine Fourier-Analyse der mit dem Modell von Kirchgässner angepaßten Diffraktogramme von $T = 100\,\mathrm{K}$ zeigt weitere Streumaxima. Eine Erweiterung des Strukturmodells durch Hinzunahme einer zweiten Deuterium Position D2, Wyckoff Symbol 8h, führt zu einer deutlichen Verbesserung der Anpassung. Diese Position bildet eine beinahe lineare Einheit mit den übrigen Atompositionen des Anions $\angle(\mathrm{D1} - \mathrm{S} - \mathrm{D2}) = 176(1)^\circ$, so daß die Anordnung der Teilchen, von einer geringfügigen Verzerrung abgesehen, mit der in der MTM übereinstimmt. Die Besetzungsparameter der beiden Positionen werden so aufeinander bezogen, daß die Anzahl der Deuterium-Atome in der Elementarzelle der chemischen Zusammensetzung entsprechend acht ist. Die Abbildungen 5.6(b) und (d) zeigen Fourier-Schnitte berechnet aus den extrahierten Strukturfaktoren zu den jeweiligen Temperaturen, wobei das erweiterte Strukturmodell der Extraktion der Strukturfaktoren zugrunde liegt. Der Versuch, das korrigierte Modell auch auf die Daten der $T = 4\,\mathrm{K}$ Messung anzuwenden, zeigt auch für diese Temperatur eine nicht zu vernachlässigende Besetzung der zweiten Deuterium-Position. Deren Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind wegen der geringen Besetzung dieser Position in einer freien Verfeinerung nicht zugänglich. Daher wurde für die Auswertung der Kurzzeitmessungen sowie der Messungen mit geringer Besetzung der Lage D2 die Lageparameter von D2 der Messung bei $T = 100\,\mathrm{K}$ vorgegeben sowie deren thermische Auslenkungsparameter auf die der Schwefelatome bezogen.

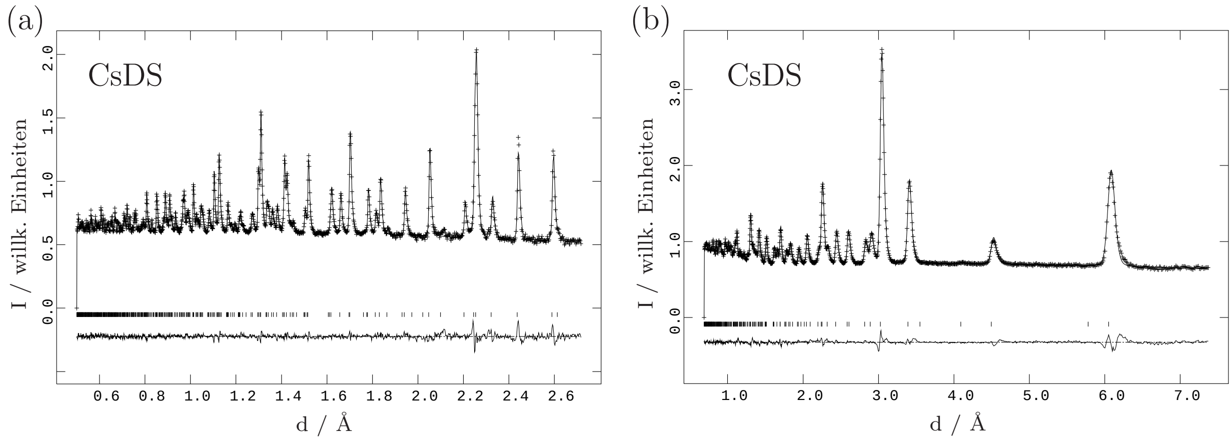


Abbildung 5.5: Neutronendiffraktogramme von CsDS $T = 4\,\mathrm{K}$ (TTM), (a): Rückstreuung $2\Theta = 125,5^\circ$, (b): Vorwärtsstreuung $2\Theta = 28,1^\circ$.

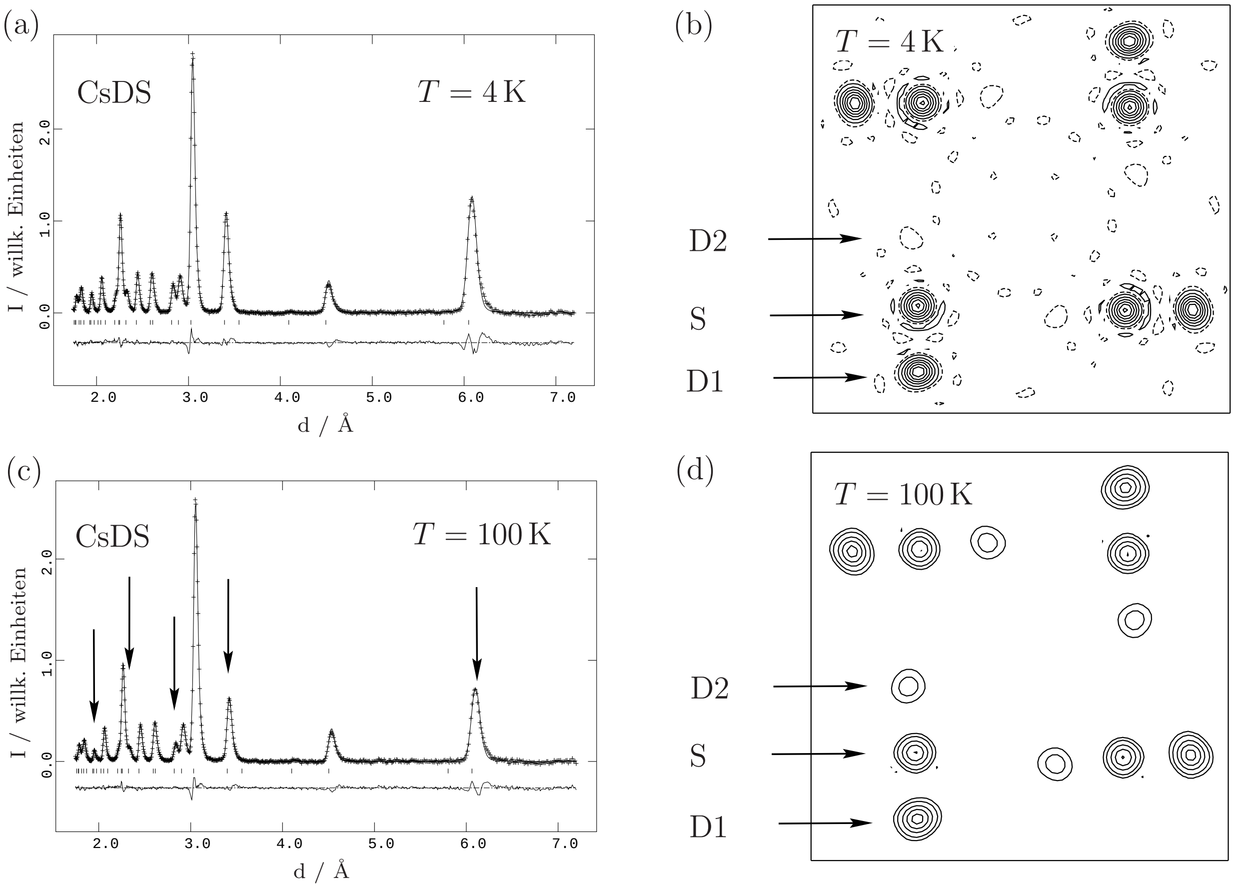


Abbildung 5.6: (a), (c): Ausschnitte von Neutronendiffraktogrammen aufgenommen in Vorwärtsstreuung $2\Theta = 28,1^\circ$ von CsDS (TTM). Die Pfeile markieren Überstrukturreflexe der TTM. (b), (d): Fourierschnitte der a,b-Ebene von CsDS mit z = 0. Gestrichelte Linien für Streudichte ≤ 0, durchgezogene Linien für positive Streudichte in äquidistanten Schritten von 0.5 bis 6.0.

Abbildung 5.7 zeigt die Kationenkoordinationspolyeder für $T = 4\,\mathrm{K}$ sowie zweidimensionale Projektionen der Kristallstrukturen für $T = 4\,\mathrm{K}$ und $T = 100\,\mathrm{K}$. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde die Lage D2 nur in Abbildung 5.7(d) berücksichtigt. Die Abstandsdaten wurden jedoch durch Rietveld-Verfeinerungen mit dem modifizierten Strukturmodell ermittelt. Die Abweichung der Cs2-Position mit ca. 0,17 Å bezogen auf z = 1/4 ist signifikant. Die Verfeinerung der Daten zeigt ferner, daß der Abstand zweier durch Wasserstoffbrücken gebundenen Schwefelatome geringer ist, als jener nicht gebundener S-Atome. Es wird jedoch keine Abhängigkeit zwischen dem Verhältnis der Schwefelabstände (gebunden/nicht gebunden) zur Besetzung der Position D2 beobachtet. Ohne eine Berücksichtigung der zweiten Position wird der DS-Bindungsabstand deutlich aufgeweitet. Dieses ist als eine Verteilung der Streudichte auf eine *mittlere* Position zwischen D1 und D2 zu verstehen. Somit ist die von Kirchgässner [50, 66] beobachtete Bindungsaufweitung ein Artefakt der Messung. Hier macht sich der Einfluß des großen für die Datenanalyse zur Verfügung stehenden Q-Bereichs positiv bemerkbar. Die Besetzung der D2-Position ist für die Messung bei $T = 4\,\mathrm{K}$ und

$T = 50\,\mathrm{K}$ innerhalb des experimentellen Fehlers gleich und beträgt ca. 2,5 %. Bei $T = 100\,\mathrm{K}$ steigt sie auf ca. 12,7 % an.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen sind für die ausführlichen Messungen in Tabelle 5.5 auf Seite 176 zusammengestellt. Die kristallographischen Parameter aller Diffraktionsexperimente im Temperaturbereich der Umwandlung TTM↔MTM sind in Tabelle 5.6 auf Seite 177 aufgeführt.

Nach Landau [138] ist es zulässig, einen Ordnungsparameter $\eta(T) = 1 - 2 \cdot \mathrm{occ(D2)}$, mit $0 \leq \mathrm{occ(D2)} \leq 0,5$ als Besetzung der Position D2, zu definieren. Dieser kann oberhalb von $T = 75\,\mathrm{K}$ durch ein kritisches Gesetz beschrieben werden.

$$\eta(T) = c \cdot \left(\frac{T_\mathrm{C} - T}{T_\mathrm{C}} \right)^n \tag{5.1}$$

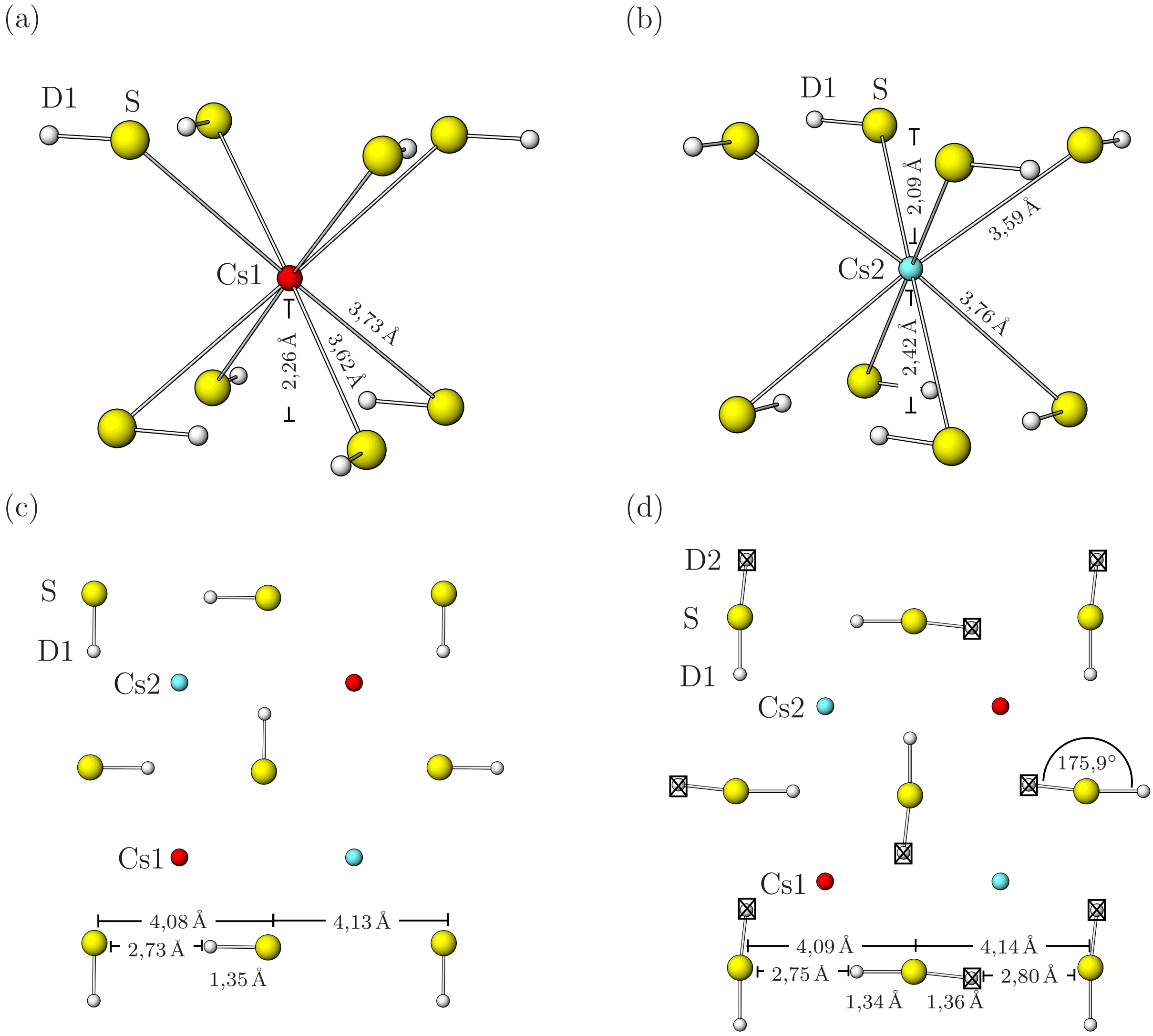


Abbildung 5.7: Kationenkoordinationspolyeder von CsDS $T = 4\,\mathrm{K}$ (TTM). (a): Cs1 Lagesymmetrie 4.. , (b): Cs2 Lagesymmetrie $\bar{4}$.. . a,b-Ebene der TTM. (c): $T = 4\,\mathrm{K}$, (d): $T = 100\,\mathrm{K}$. Die Positionen von D2 sind durch Kästchen markiert. Die Cs-Atome befinden sich in z≈ 1/4, die Anionen in z= 0.

Hierbei ist T_C die kritische Temperatur, n der kritische Exponent und c ein Skalierungsfaktor. Die kritischen Parameter dieses Ordnungs- / Unordnungs-Anteils der Phasenumwandlung ergeben sich nach Least-Squares Anpassung des Ordnungsparameters zu $T_C = 123,2(5)\,\mathrm{K}$, $c = 1,20(2)$ und $n = 0,30(2)$ (Abb. 5.8(a)). Demnach ist der Phasenübergang als trikritisch zu bezeichnen. Er besitzt damit sowohl kontinuierlichen als auch einen Restanteil diskontinuierlichen Charakters [100]. Für einen idealen trikritischen Übergang ist ein Exponent von $n = 1/4$ zu erwarten. Für einen idealen Übergang 2. Ordnung wird ein kritischer Exponent $n = 1/2$ beobachtet [100].

Betrachtet man die normierte Auslenkung von Cs2 als Funktion der Temperatur, so kann auch diese durch ein kritisches Gesetz beschrieben werden (Abb. 5.8(b)). Dieser Anteil der Phasenumwandlung wird auch als displaziv bezeichnet. Die Auswirkung der Cs2-Auslenkung auf das Diffraktogramm ist jedoch weniger ausgeprägt als die der Besetzung der zweiten Deuterium-Position. Daher sind die mit den Meßwerten verbundenen Fehler relativ groß. Die kritischen Parameter ergeben sich nach Least-Squares Anpassung der normierten Auslenkung $T_C = 122(2)\,\mathrm{K}$, $c = 1,18(9)$ und $n = 0,26(6)$. Die Ergebnisse stimmen innerhalb des Fehlers mit den aus der Anpassung des Ordnungsparameters bestimmten Werten überein.

Im Rahmen des experimentellen Fehlers ist die Reproduzierbarkeit der Verfeinerungsergebnisse gut. Ferner kann das Vorliegen einer Hysterese des Phasenübergangs durch die Reihenfolge der Einzelmessungen ausgeschlossen werden.

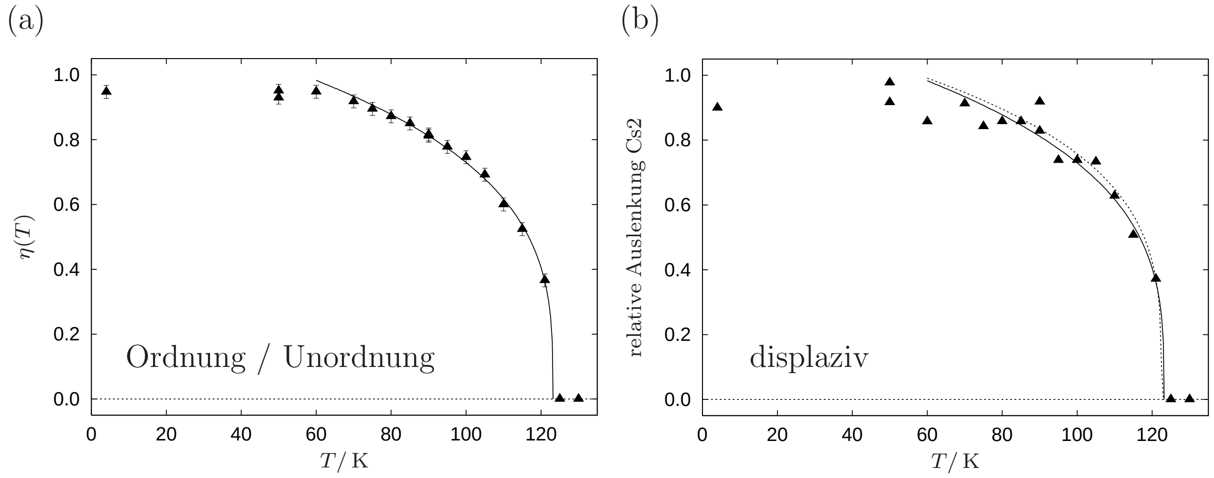


Abbildung 5.8: Auftragung der kritischen Gesetze für die Umwandlung TTM↔MTM, (a): Ordnungsparameter $\eta(T) = 1 - 2 \cdot \mathrm{occ(D2)}$ mit occ(D2) als Besetzungsparameter der Position von D2 als Funktion der Temperatur für CsDS. (b): relative Auslenkung des Cs2-Atoms von der parameterfreien Position. Durchgezogene Linien repräsentieren das kritische Gesetz mit den Parametern der Ordnungs- / Unordnungs Komponente, gestrichelte Linien eine Anpasung der Meßpunkte der displaziven Komponente.

Tabelle 5.5: Kristallographische Parameter von CsDS (TTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen.

CsDS	4 K	50 K	100 K
a / Å	8,2020(1)	8,2081(1)	8,2268(2)
c / Å	9,0245(3)	9,0292(2)	9,0393(3)
z(Cs2)	0,2679(3)	0,2683(3)	0,2647(4)
$\langle u^2_{iso}(\text{Cs2})\rangle$ / Å^2	0,0053(3)	0,0078(3)	0,0131(4)
x(S)	0,2545(6)	0,2542(6)	0,2540(9)
y(S)	0,2425(6)	0,2425(6)	0,2424(8)
$\langle u^2_{iso}(\text{S})\rangle$ / Å^2	0,0110(6)	0,0125(6)	0,0176(7)
x(D1)	0,0896(2)	0,0899(2)	0,0912(4)
y(D1)	0,2443(3)	0,2442(3)	0,2486(8)
Besetzung(D1)[a]	0,974(2)	0,976(2)	0,873(3)
$\langle u^2_{iso}(\text{D1})\rangle$ / Å^2	0,0295[b]	0,0319[b]	0,0368[b]
$\langle u^2_{11}(\text{D1})\rangle$ / Å^2	0,0191(6)	0,0224(9)	0,026(2)
$\langle u^2_{22}(\text{D1})\rangle$ / Å^2	0,031(1)	0,033(1)	0,033(2)
$\langle u^2_{33}(\text{D1})\rangle$ / Å^2	0,039(1)	0,041(1)	0,051(2)
$\langle u^2_{12}(\text{D1})\rangle$ / Å^2	0,002(3)	0,0045(3)	0,004(6)
d(D1-S) / Å	1,353(5)	1,349(5)	1,340(7)
x(D2)	0,4182	0,4182	0,4181(3)
z(D2)	0,2243	0,2243	0,224(4)
d(D2-S) / Å	1,351(5)	1,354(4)	1,359(2)
α(D1-S-D2) / °	174,3(5)	174,3(4)	176(1)
[c]R_{wP} / %	2,2/2,2	2,1/2,0	1,8/2,1
[c]$R_{F_o^2}$ / %	4,8/5,7	4,8/6,0	6,2/6,0
χ^2	2,78	2,95	2,29
[d]$Q_{\text{Bank 1}}$ / Å^{-1}	1,0 - 9,1	1,0 - 9,1	1,0 - 9,1
[d]$Q_{\text{Bank 2}}$ / Å^{-1}	2,4 - 12,6	2,4 - 12,6	2,4 - 11,3
[e]Parameter	37/14	37/14	37/16
[c]Untergrund	6/6	6/6	6/6

[a] Die Summe der Besetzung beider Deuteriumpositionen ist festgesetzt f(D1)+f(D2) = 1.

[b] Berechnet aus den Parametern anisotroper thermischer Auslenkung.

[c] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[d] Der Auswertungsbereich wird in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[e] Die Parameter der Verfeinerung werden in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

Tabelle 5.6: Atomlagen von CsHS in der TTM, Raumgruppentyp: I4/m bzw. der MTM Raumgrupperntyp: P4/mbm.

T	a	c	f(D2)	x(D1)	y(D1)	$\langle u_{iso}^2(\mathrm{D1})\rangle$	x(S)	y(S)	$\langle u_{iso}^2(\mathrm{S})\rangle$	z(Cs2)	$\langle u_{iso}^2(\mathrm{Cs})\rangle$
/ K	/ Å	/ Å	/ %			/ Å^2					/ Å^2
4	8,2020(1)	9,0245(3)	2,6(2)	0,0896(2)	0,2443(3)	0,02952	0,2545(6)	0,2425(6)	0,0110(6)	0,2679(3)	0,0053(3)
50	8,2081(1)	9,0292(2)	2,5(2)	0,0899(2)	0,2442(3)	0,03193	0,2542(6)	0,2426(6)	0,0125(6)	0,2683(3)	0,0078(3)
50	8,2013(3)	9,0221(5)	3,5(4)	0,0890(5)	0,2434(6)	0,03041	0,250(1)	0,244(1)	0,013(1)	0,2695(6)	0,0084(7)
60	8,2048(3)	9,0234(6)	2,6(4)	0,0906(5)	0,2438(7)	0,02675	0,253(1)	0,247(1)	0,011(1)	0,2671(7)	0,0091(9)
70	8,2076(3)	9,0256(6)	4,1(4)	0,0899(5)	0,2437(7)	0,02969	0,254(1)	0,242(1)	0,012(1)	0,2682(7)	0,0090(8)
75	8,2095(3)	9,0255(5)	5,3(4)	0,0901(4)	0,2452(7)	0,03062	0,255(1)	0,244(1)	0,013(1)	0,2668(6)	0,0091(7)
80	8,2112(3)	9,0292(6)	6,4(4)	0,0908(5)	0,2441(8)	0,03221	0,253(2)	0,243(1)	0,014(4)	0,2671(7)	0,0113(9)
85	8,2138(3)	9,028(6)	7,5(4)	0,0898(5)	0,2469(9)	0,03080	0,253(2)	0,245(2)	0,014(1)	0,2671(8)	0,0094(9)
90	8,2212(4)	9,0382(6)	9,4(5)	0,0905(6)	0,2449(9)	0,03408	0,2510(2)	0,241(2)	0,016(2)	0,2675(8)	0,0111(9)
90	8,2197(4)	9,0324(6)	9,2(4)	0,0908(6)	0,2445(9)	0,03329	0,2524(2)	0,244(2)	0,013(2)	0,2683(8)	0,0104(9)
95	8,2220(3)	9,0390(6)	11,1(5)	0,0906(6)	0,247(1)	0,03332	0,252(2)	0,245(2)	0,018(2)	0,2647(9)	0,0137(1)
100	8,2268(2)	9,0393(3)	12,7(3)	0,0912(4)	0,2487(7)	0,03683	0,2540(8)	0,2425(8)	0,017(2)	0,2647(4)	0,0131(4)
105	8,2284(4)	9,0403(6)	15,4(5)	0,0929(6)	0,251(1)	0,03714	0,254(2)	0,241(2)	0,015(2)	0,2646(9)	0,012(1)
110	8,2315(4)	9,0418(7)	20,0(6)	0,0915(7)	0,252(1)	0,03570	0,249(2)	0,241(2)	0,018(2)	0,263(1)	0,015(1)
115	8,23570(3)	9,0417(5)	23,8(5)	0,0921(6)	0,256(1)	0,04118	0,255(2)	0,244(2)	0,019(1)	0,2601(9)	0,0150(8)
121	8,23860(4)	9,0441(7)	31,7(9)	0,0940(9)	0,259(2)	0,04024	0,253(3)	0,241(3)	0,019(2)	0,2574(2)	0,016(1)
125	5,82765(3)	4,52242(3)	50(0)			0,03881			0,023(2)		0,017(1)
130	5,82810(2)	4,52350(3)	50(0)			0,03855			0,021(2)		0,019(1)

5.4.2 MT-Modifikation

Für Temperaturen oberhalb von 121 K beschreibt das in Kapitel 5.3 vorgestellte Strukturmodell der MTM unter Berücksichtigung anisotroper thermischer Auslenkung der Deuteriumatome die Diffraktionsdaten. Die Abbildungen 5.9(a) und (b) zeigen Diffraktogramme bei $T = 135\,\mathrm{K}$. Auffällig ist der Bereich diffuser Streuung bei d $\approx 3,41\,\text{Å}$. Diese liegt im Bereich des (121)-Reflexes der TTM. Die Streuung zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit, die auf den Abbildungen 5.9(c) bis (d) zu erkennen ist. Bei $T = 170\,\mathrm{K}$ ist kein zusätzlicher Streubeitrag zu erkennen. Ursache der diffusen Streuung ist wahrscheinlich eine Nahordnung der Deuteriumatome. Die Streubeiträge des (121)-Reflexes der TTM werden durch die Besetzung der Deuteriumpositionen dominiert. Gleichbesetzung der beiden Positionen der TTM bewirkt eine beinahe vollständige Auslöschung des Reflexes. Um derartige diffuse Streubeiträge quantitativ beschreiben zu können, sind Einkristallexperimente notwendig.

Die Qualität der Anpassungen sowie eine Fourier-Analyse geben keinen Anlaß, das Strukturmodell der MTM in ähnlicher Weise wie für Hydrogensulfide der Koordinationszahl 6 durch eine anharmonische Auslenkung der Teilchen berücksichtigende Auslenkungsparameter zu modifizieren (Kap. 4.5.2). Die Strukturparameter sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

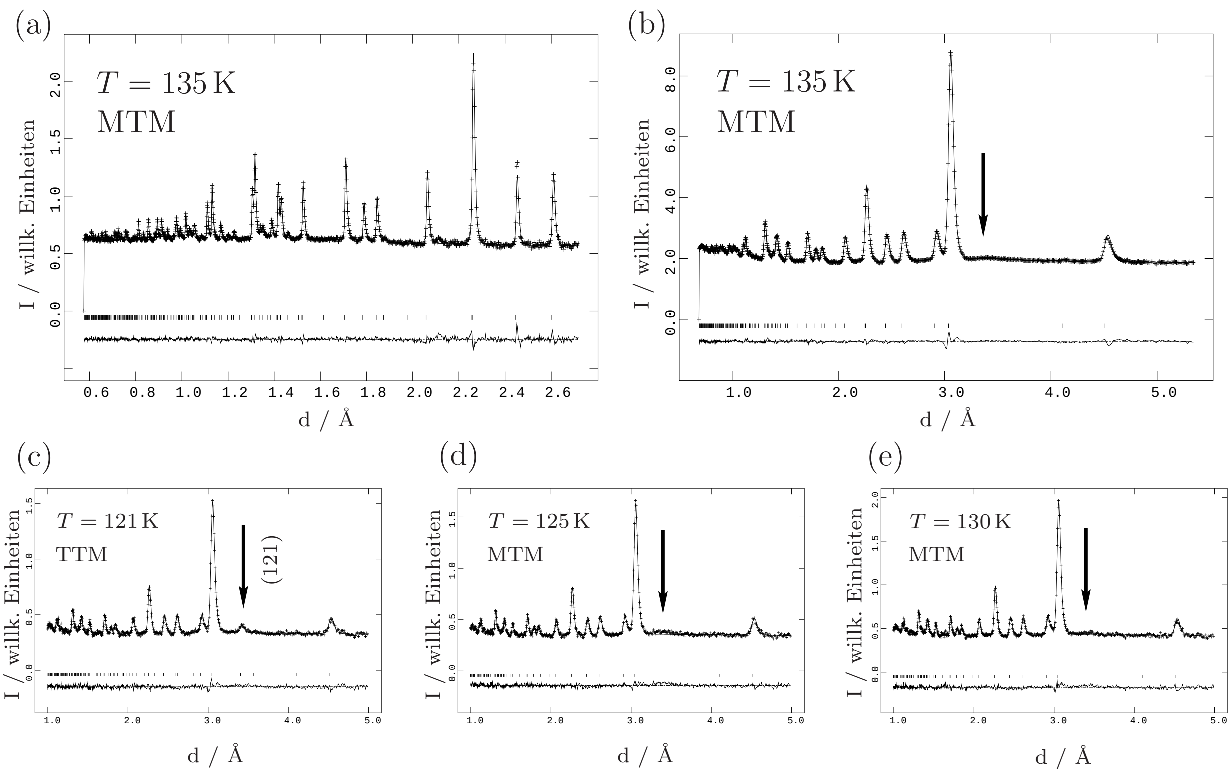


Abbildung 5.9: Neutronendiffraktogramme von CsDS (a): Rückstreuung $2\Theta = 125,5°$, (b - e): Vorwärtsstreuung $2\Theta = 28,1°$. Die Pfeile markieren die Positionen diffuser Streuung für die MTM sowie die Position des (121)-Reflexes der TTM.

Tabelle 5.7: Kristallographische Parameter von CsDS (MTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen.

CsDS	135 K	170 K	190 K
a / Å	5,8310(1)	5,8465(1)	5,5884(2)
c / Å	4,5232(1)	4,5259(2)	4,5248(1)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{Cs})\rangle$ / Å^2	0,0178(4)	0,0212(5)	0,0217(5)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{S})\rangle$ / Å^2	0,0229(6)	0,0262(7)	0,0283(8)
x(D)	0,1596(2)	0,1584(1)	0,1574(3)
$\langle u^2_{iso}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	0,0387[a]	0,0453[a]	0,0508[a]
$\langle u^2_{11}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	0,0334(7)	0,0392(8)	0,045(1)
$\langle u^2_{33}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	0,049(1)	0,058(2)	0,063(2)
$\langle u^2_{12}(\mathrm{D})\rangle$ / Å^2	-0,0053(9)	-0,004(1)	0,002(1)
d(D-S) / Å	1,316(2)	1,309(2)	1,304(2)
[b]R_{wP} / %	1,6/1,9	1,6/1,9	1,6/1,9
[b]$R_{F_o^2}$ / %	7,7/6,8	8,7/7,4	8,8/9,1
χ^2	2,19	2,16	2,00
[c]$Q_{\mathrm{Bank\,1}}$ / Å^{-1}	1,4 - 9,1	1,4 - 9,1	1,4 - 9,1
[c]$Q_{\mathrm{Bank\,2}}$ / Å^{-1}	2,4 - 10,9	2,4 - 10,3	2,4 - 10,3
[d]Parameter	30/8	30/8	30/8
[b]Untergrund	6/6	6/6	6/6

[a] Berechnet aus den Parametern anisotroper thermischer Auslenkung.

[b] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[c] Der Auswertungsbereich wird in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[d] Die Parameter der Verfeinerung werden in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

5.4.3 HT-Modifikation

Cäsium besitzt verglichen mit Vanadium einen hohen Absorptionskoeffizienten (Tab. 3.2 S. 27). Daher war es notwendig, in Abweichung von der in Kapitel 2.7.2 beschriebenen Vorgehensweise zur Auswertung von Neutronendiffraktionsdaten, für die Messung bei RT die Absorptionskoeffizienten der gemeinsamen Bestimmung vorzugeben. Hieraus resultiert die Möglichkeit, daß durch systematische Fehler eine Beeinflussung der Auswertung vorliegt. Diese wird sich jedoch auf die RT Messung beschränken.

Die Neutronendiffraktogramme der HTM von CsDS zeigen eine deutliche Modulation des Untergrundes, die auf thermisch diffuse Streuung zurückzuführen sein dürfte (Abb. 5.10). Diese tritt beim Übergang in die HTM auf, während eine derartige Modulation der Untergrundstreuung in der MTM bei ca. 10 K tieferer Temperatur nicht zu beobachten ist. Die Qualität der Diffraktogramme, auch bei hohen Temperaturen, ist sehr gut verglichen mit denen von NaDS und KDS. Damit stehen ein größerer Q-Bereich und daher mehr Reflexe für die Auswertung zur Verfügung.

Zur Rietveld-Anpassungen der HTM Diffraktogramme wurden verschiedene Modelle für die Beschreibung der *pdf* des Deuteriums gewählt. Diese unterscheiden sich jeweils nur in

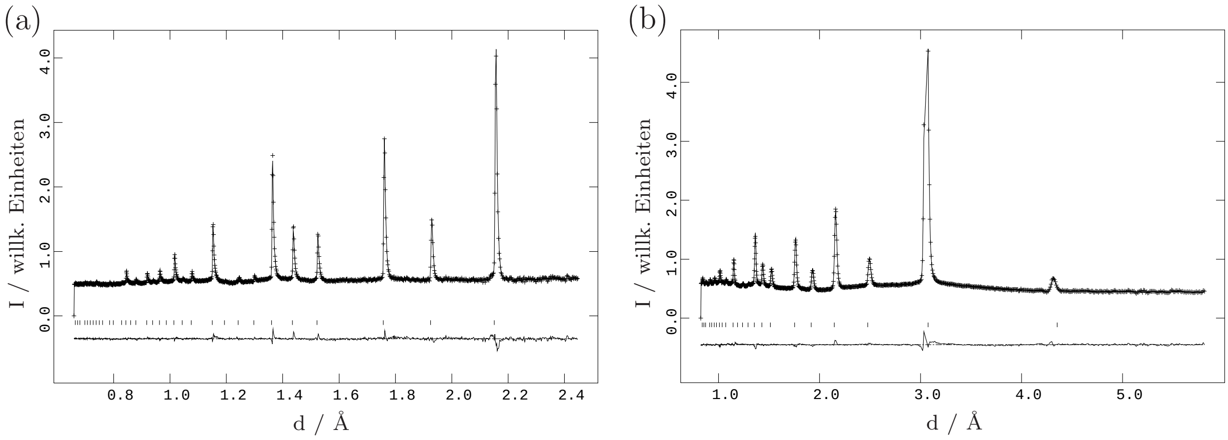


Abbildung 5.10: Neutronendiffraktogramme von CsDS bei RT (HTM), (a): Rückstreuung $2\Theta = 180,7°$, (b): Vorwärtsstreuung $2\Theta = 44,8°$.

der Modellierung der Wahrscheinlichkeitsdichte des Deuteriums.

- Besetzung von nur einer Lage (Wyckoff Position 6e, 8g oder 12i) unter Berücksichtigung anisotroper thermischer Auslenkung des Teilchens.

- Besetzung durch Kombination zweier der oben genannten Lagen. Die Besetzungsparameter wurden der chemischen Zusammensetzung der Verbindung entsprechend aufeinander bezogen. Es wurde ein gemeinsamer thermischer Auslenkungsparameter für isotrope Auslenkung verfeinert. Ferner wurden durch *linear constraints* der Lageparameter ein gleicher DS-Abstand erzwungen, so daß nur ein Lageparameter verfeinert wurde.

- Beschreibung durch Besetzung aller drei Lagen (Wyckoff Position 6e, 8g und 12i). Diese ist bei der Verwendung des Programms GSAS problematisch, da durch Vorgabe von *linear constraints* nur zwei Besetzungsparameter aufeinander bezogen werden können. Daher wurde zur Einbeziehung der dritten Position ein Besetzungsparameter für zwei Positionen verfeinert und der der dritten schrittweise variiert. Damit besitzt dieses Modell strenggenommen einen Strukturparameter mehr als die übrigen. Dieser wird in der Berechnung der Güteparameter nicht berücksichtigt.

Für die Messungen im Temperaturbereich $200\,\mathrm{K} \leq T \leq \mathrm{RT}$ ist eindeutig das Modell der ausschließlichen Besetzung der Lage 6e zu bevorzugen. Bei Temperaturen oberhalb von RT konkurriert dieses Modell mit dem Modell einer gleichzeitigen Besetzung der Lagen 6e und 8g sowie einer gleichzeitigen Besetzung der drei Lagen 6e, 8g und 12i. Für letzteres stellte sich heraus, daß das Least-Squares Minimum wenig ausgeprägt ist und eine deutliche Korrelation der thermischen Auslenkungsparameter mit dem Vorgabewert der dritten Position besteht. Aus diesem Grund und durch die nur scheinbar gleiche Anzahl der Parameter wurde dieses Modell ebenfalls verworfen.

Eine Fourier-Analyse, bei der die modellabhängig extrahierten Strukturfaktoren der konkurrierenden Ergebnisse verwendet wurden, ergibt ein eindeutiges Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Deuteriums für eine Ausrichtung der Dipole parallel zu den Achsen der kubischen Elementarzelle und damit in Richtung der Flächen des Anionenkoordinationspolyeders (Abb. 5.11 S. 183). Die übrigen Positionen besitzen keine eindeutig zuzuordnenden Dichtemaxima.

Somit können die Diffraktionsdaten der HTM von $T = 200\,\text{K}$ bis $T = 400\,\text{K}$ durch ein Modell der Ausrichtung der positiv polarisierten Enden des Anions in Richtung der Flächen des Koordinationspolyeders beschrieben werden. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen sind in Tabelle 5.8 zusammengefaßt.

Zusätzlich zur Standardbeschreibung der *pdf* des Deuteriums durch Überlagerung verschiedener Positionen wurde eine Entwicklung der Strukturfakoren in Kubisch Harmonische Funktionen durchgeführt.

Eine starke Korrelation der thermischen Auslenkungsparameter mit der DS-Bindungslänge machte es notwendig, letztere vorzugeben. Physikalisch sinnvolle Ergebnisse wurden durch deren Festsetzung auf den Wert der in den Rietveld-Verfeinerungen bestimmten Werte für die jeweiligen Temperaturen erreicht. In entsprechender Weise wurden wegen der für das Least-Squares Programm fehlenden Informationen bezüglich der Reflexlagen

Tabelle 5.8: Kristallographische Parameter von CsDS (HTM), bestimmt durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen.

CsDS	200 K	220 K	280 K	RT	340 K	400 K
a / Å	4,2799(1)	4,2880(1)	4,3052(1)	4,3093(3)	4,3271(1)	4,3449(1)
$\langle u^2_{iso}(\text{Cs})\rangle$ / Å^2	0,0401(8)	0,0445(9)	0,056(1)	0,0604(6)	0,065(1)	0,073(1)
$\langle u^2_{iso}(\text{S})\rangle$ / Å^2	0,0454(8)	0,0493(9)	0,0578(9)	0,0619(5)	0,070(1)	0,083(2)
x(D)	0,2995(7)	0,2952(7)	0,2847(7)	0,2832(5)	0,2763(8)	0,2695(9)
$\langle u^2_{iso}(\text{D})\rangle$ / Å^2	0,0705[a]	0,0821[a]	0,1004[a]	0,1036[a]	0,1210[a]	0,1349[a]
$\langle u^2_{11}(\text{D})\rangle$ / Å^2	0,051(2)	0,053(2)	0,072(2)	0,076(1)	0,093(3)	0,110(4)
$\langle u^2_{22}(\text{D})\rangle$ / Å^2	0,080(2)	0,097(2)	0,115(2)	0,117(1)	0,135(2)	0,148(3)
d(D-S) / Å	1,282(3)	1,266(3)	1,224(3)	1,220(2)	1,195(4)	1,171(4)
[b]R_{wP} / %	1,0/1,9	1,5/1,7	1,1/1,7	2,1/2,4	0,9/1,6	0,9/1,5
[b]$R_{F_o^2}$ / %	7,5/13,0	9,7/10,0	15,8/13,5	9,4/8,8	10,2/14,2	10,1/17,7
χ^2	1,98	2,00	1,70	2,73	1,98	2,06
[c]$Q_{\text{Bank}\,1}$ / Å^{-1}	1,5 - 6,9	1,5 - 6,6	1,5 - 6,6	1,5 - 7,9	1,5 - 6,7	1,5 - 6,3
[c]$Q_{\text{Bank}\,2}$ / Å^{-1}	2,5 - 9,5	2,5 - 7,6	2,5 - 7,8	2,9 - 9,4	2,5 - 7,4	2,5 - 7,4
[d]Parameter	28/6	28/6	28/6	28/5	28/6	28/6
[b]Untergrund	6/6	6/6	6/6	6/6	6/6	6/6

[a] Berechnet aus den Parametern anisotroper thermischer Auslenkung.

[b] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

[c] Der Auswertungsbereich ist in Form von $Q_{min} \leq Q_{Bank} \leq Q_{max}$ angegeben.

[d] Die Anzahl der Parameter wird in der Reihenfolge gesamt / Struktur angegeben.

Tabelle 5.9: Kristallographische Parameter von CsDS (HTM), bestimmt durch Entwicklung der aus Neutronendiffraktogrammen extrahierten Strukturfaktoren in Kubisch Harmonische Funktionen.

CsDS	200 K	220 K	280 K	RT	340 K	400 K
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{Cs})\rangle$ / Å^2	0,046(4)	0,049(3)	0,062(6)	0,062(5)	0,066(5)	0,075(6)
$\langle u_{iso}^2(\mathrm{DS})\rangle$ / Å^2	0,049(4)	0,058(4)	0,081(9)	0,063(6)	0,089(9)	0,11(1)
$^a c_{41}$	1,8(1)	1,9(1)	1,6(2)	1,6(2)	1,5(2)	1,7(2)
$^a c_{61}$	0,18(9)	0,52(9)	0,6(2)	0,10(8)	0,6(2)	1,0(4)
[b]Reflexe	17/16	15/16	13/15	14/14	12/15	11/15
$R_{F_o^2}$ / %	10,8	9,2	13,3	7,6	12,9	12,0

[a] Koeffizienten der Kubisch Harmonischen Funktionen (Kap. 3.2.2.3).

[b] Die Angabe der Parameter erfolgt in der Reihenfolge Bank 1 / Bank 2.

auch die Gitterparameter vorgegeben. Der für die Auswertung zur Verfügung stehende Q-Bereich erlaubt die Verfeinerung der Koeffizienten c_{41}, c_{61} und c_{81}. Allerdings zeigte sich im Verlauf der Auswertung, daß die Standardabweichungen der c_{81} Koeffizienten in allen Fällen groß gegenüber dem Wert des zugehörigen Parameters sind. Daher wurde auf eine Einbeziehung der zugehörigen Funktion verzichtet. Somit ergeben sich für die Verfeinerung vier unabhängige Parameter und der vorgegebene Gitterparameter und die Bindungslänge. Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in Tabelle 5.9 zusammengefaßt. Die Anzahl der zur Auswertung genutzten Reflexe verringert sich verglichen mit der Rietveld-Methode, da im Auswertungsbereich drei Reflexpaare der Bedingung $\mathrm{h}_1^2 + \mathrm{k}_1^2 + \mathrm{l}_1^2 = \mathrm{h}_2^2 + \mathrm{k}_2^2 + \mathrm{l}_2^2$ genügen und damit bei gleichem Q liegen.

Die Qualität der Anpassungen entspricht der der Rietveld-Verfeinerungen. Für den temperaturabhängigen Verlauf der Koeffizienten der Kubisch Harmonischen Funktionen kann festgehalten werden, daß c_{41} im Rahmen des Fehlers konstant ist und c_{61} mit großen Standardabweichungen als Funktion der Temperatur ansteigt. Als Ausnahme muß hier die RT-Messung gewertet werden. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um die Auswirkungen der Absorptionskorrektur. Die thermischen Auslenkungsparameter der Teilchen stimmen innerhalb des Fehlers, abgesehen von denen des Anions für $T >$ RT, mit denen der Rietveld-Verfeinerungen überein. Grundsätzlich ist die Tendenz festzustellen, daß die Werte der thermischen Auslenkungsparameter der Kationen für die Auswertung mit Kubisch Harmonischen Funktionen sich denen der Rietveld-Verfeinerungen annähern, während sich die der Anionen von diesen entfernen. Die Ursache für die systematische Abweichung ist wahrscheinlich auf eine Rotations-Translations Kopplung der Anionenbewegung zurückzuführen. Deren Berücksichtigung hätte eine Erhöhung der Parameteranzahl bedingt, so daß davon abgesehen wurde. Insgesamt erscheint eine Rietveld-Auswertung der Diffraktogramme unter Einbeziehung Kubisch Harmonischer Funktionen besser für die Analyse geeignet, da sie die Lage der Reflexe miteinbezieht. Darüber hinaus würde die Extraktion der Strukturfaktoren nicht modellabhängig im Sinne einer konventionellen Strukturanalyse erfolgen und ebenso die Entfaltung partiell überlappender Reflexe. Die hierzu benötigte Software ist jedoch für *TOF*-Daten nicht verfügbar.

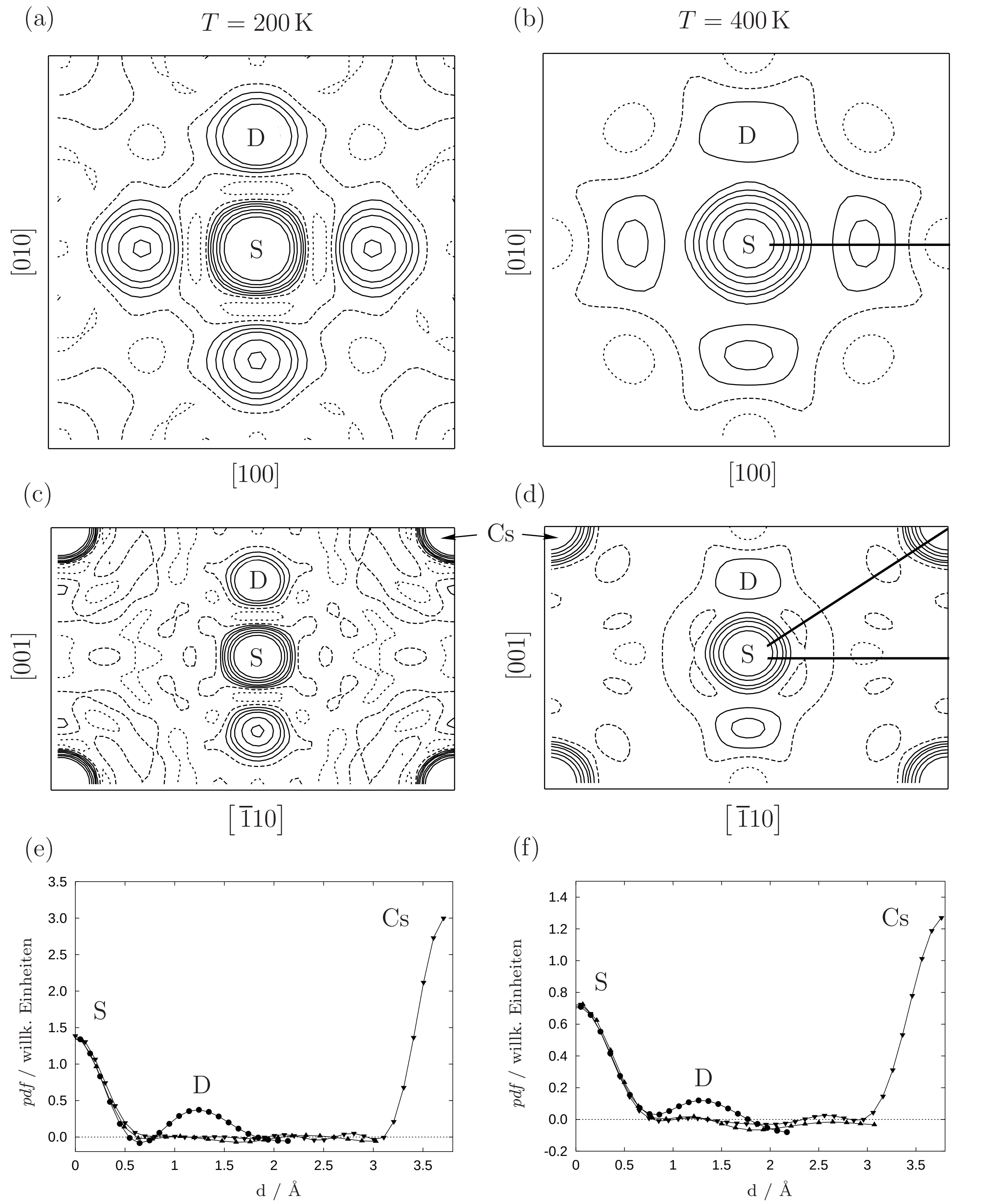


Abbildung 5.11: Kerndichteverteilungen aus Fourier-Summationen von CsDS (a), (b): (001) Ebene und (c), (d): (110) Ebene, durchgezogene Linien zeigen positive Kerndichte, gestrichelte Linien zeigen Kerndichte ≤ 0 an. (e), (f): Dichteprofile aus Fourier-Summationen, $\bullet$ = [100], $\blacktriangle = [\bar{1}10]$, $\blacktriangledown$ = [111]. Die Pfade der Dichteprofile sind exemplarisch in (b) und (d) eingezeichnet.

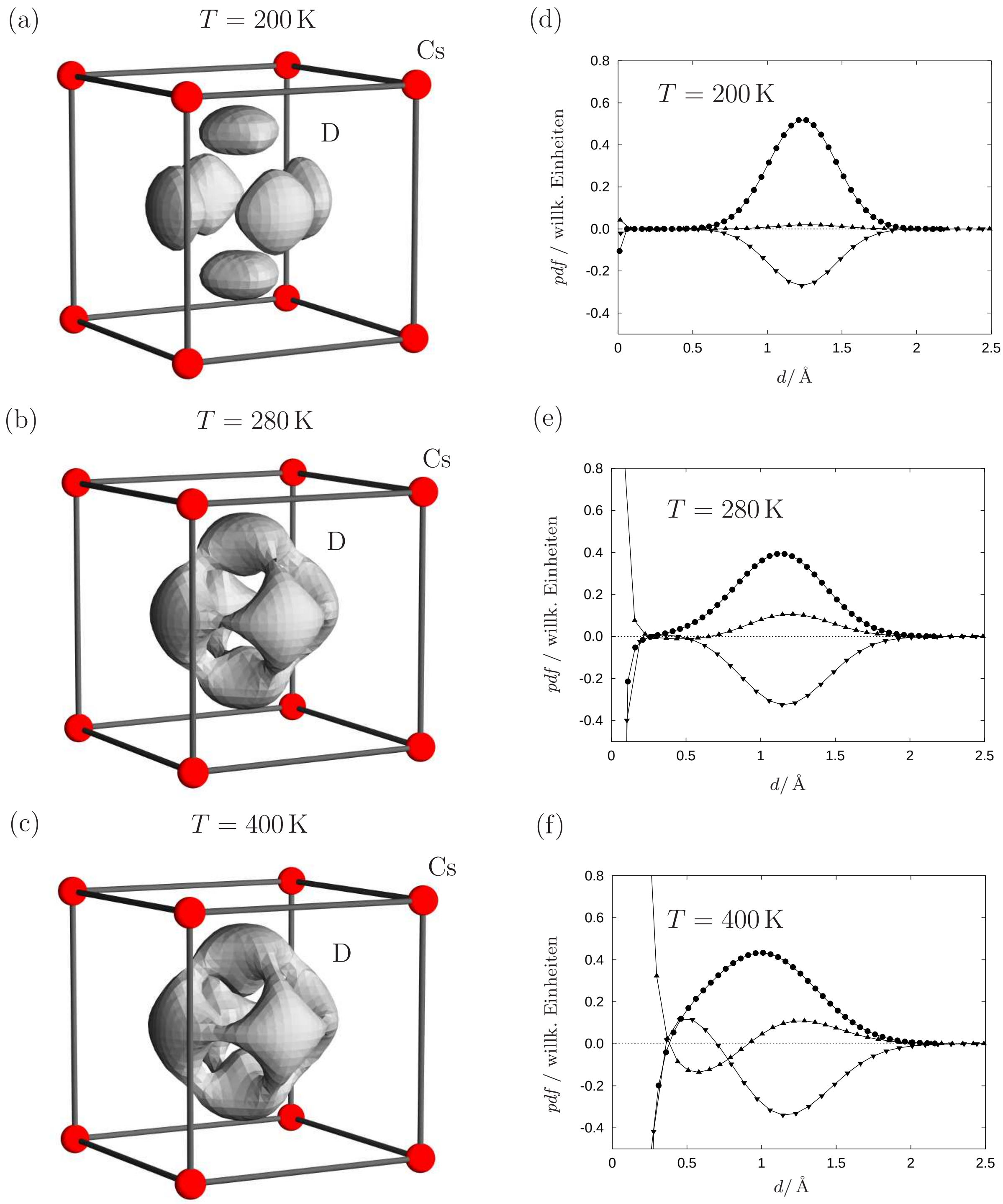


Abbildung 5.12: Dreidimensionale Kerndichteverteilungen, skaliert auf 75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und eindimensionale Dichteprofile entlang ausgewählter Richtungen von Deuterium bestimmt durch Entwicklung der aus Neutronendiffraktogrammen extrahierten Strukturfaktoren in Kubisch Harmonische Funktionen von CsDS (HTM). Die Größe der Kationen steht nicht in Relation zu ihrer thermischen Bewegung, die Position des Schwefels ist nicht eingezeichnet. Die Symbole der Dichteprofile sind $\bullet = \langle 100 \rangle$, $\blacktriangle = \langle 110 \rangle$, $\blacktriangledown = \langle 111 \rangle$.

Die *pdf* des Deuteriums, die aus den Ergebnissen einer Entwicklung der Strukturfaktoren in Kubisch Harmonische Funktionen in der in Kapitel 4.5.3 beschrieben Weise berechnet werden kann, ist exemplarisch für drei Temperaturen in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Delokalisierung des Deuteriums steigt mit der Temperatur. Hierbei werden zunehmend Orientierungen, die einer Ausrichtung der Dipole auf die Kanten des Anionenkoordinationspolyeders entsprechen, miteinbezogen.

5.4.4 Thermisches Verhalten der Gitterparameter

Im Temperaturbereich des Übergangs TTM$\leftrightarrow$MTM stehen durch die weiter oben beschriebenen Neutronenbeugungsuntersuchungen gute Daten bezüglich des temperaturabhängigen Verhaltens der Gitterparameter zur Verfügung. Um Informationen über die Umwandlung MTM$\leftrightarrow$HTM zu erhalten und somit ein mögliches Precursor Verhalten in Bezug auf die Phasenumwandlung zu beobachten, wurden für $190\,\mathrm{K} \leq T \leq 220\,\mathrm{K}$ in Schritten von $\Delta T = 2\,\mathrm{K}$ Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Hierzu wurde ein Bereich von $25,8^\circ \leq 2\Theta \leq 40,1^\circ$ gewählt. In diesem Bereich sind der (111)-Reflex des Siliziums sowie die Reflexe: (111), (200), (201) der MTM und die (110), (111) der HTM von CsDS zu beobachten. Eine Darstellung der während des Aufheizens der Probe aufgenommenen Diffraktogramme ist in Abbildung 5.13 zu sehen. Es ist zu erkennen, daß in einem Intervall von $202\,\mathrm{K} \leq T \leq 210\,\mathrm{K}$ beide Phasen vorliegen. Der Anteil der HTM nimmt dabei mit steigender Temperatur zu. Exemplarisch sind Ausschnitte der Diffraktogramme für $T = 200\,\mathrm{K}$ (MTM), $T = 208\,\mathrm{K}$ (MTM/HTM) und $T = 212\,\mathrm{K}$ (HTM) in Abbildung 5.14 gezeigt. Im Zweiphasenbereich war es infolge der geringen Reflexanzahl nicht möglich, Gitterparameter zu bestimmen. Abbildung 5.15 auf Seite 187 zeigt den Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Temperatur. Zwischen Aufheiz- und Abkühlverhalten der Probe besteht eine Hysterese von $\Delta T = 6\,\mathrm{K}$. Eine entsprechende Temperaturdifferenz der Phasenumwandlung ist auch thermoanalytisch durch DSC zu beobachten. Der enthalpische Effekt der Umwandlung erstreckt sich über einen Temperaturbereich von ca. 8 K.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Neutronenbeugungsmessung bei $T = 200\,\mathrm{K}$ eindeutig der HTM zuzuordnen ist (Abb. 5.15(a) S. 187, Tab. 5.8 S. 181). Dieses ist auf eine Fehlbestimmung der Temperatur am Probenort im Cryo-Furnace sowie auf die Hysterese beim Abkühlvorgang zurückzuführen.

Die Gitterparameter zeigen im Temperaturbereich der Umwandlung TTM$\leftrightarrow$MTM eine Änderung in ihrem Ausdehnungsverhalten. Während die Expansion der a-Achse mit dem Einsetzen der Deuteriumfehlordnung bis zur Umwandlung in die HTM stetig mit beinahe konstanter Steigung wächst, ist für die c-Achse mit Beginn der Fehlordnung ein stärkerer Anstieg zu beobachten. Dieser nimmt dann in der MTM ab, um bei $T \approx 190\,\mathrm{K}$ in eine deutliche Kontraktion der Achse überzugehen. Das c/a-Verhältnis zeigt eine Annäherung der Gitterparameter an die kubische Symmetrie (Abb. 5.15(b)). Auch diese nimmt oberhalb von $T = 190\,\mathrm{K}$ deutlich zu.

In der HTM steigt das Volumen der Elementarzelle nach einer deutlichen Expansion von ca. 0,55 % infolge des Phasenübergangs linear mit der Temperatur.

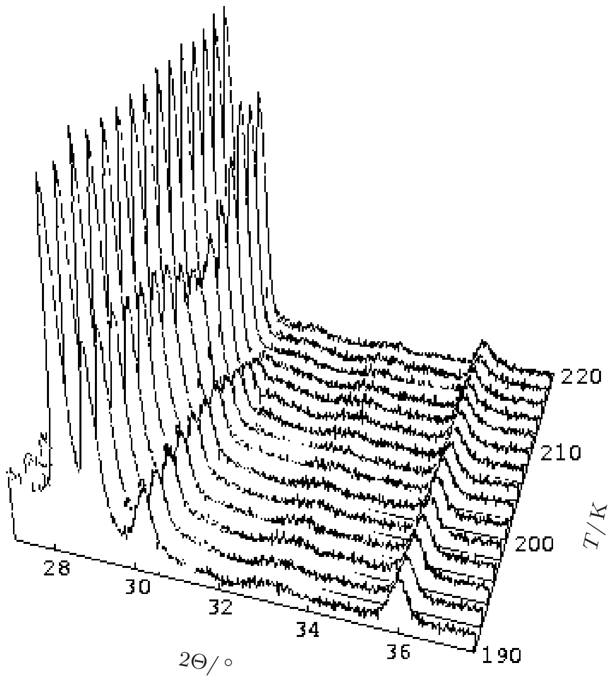


Abbildung 5.13: Ausschnitte der Röntgenbeugungsdiffraktogramme von CsDS, die Diffraktogrammaufnahme erfolgte mit steigender Temperatur von $T = 190\,\mathrm{K}$ (MTM) bis $T = 220\,\mathrm{K}$ (HTM) in Schritten von $\Delta T = 2\,\mathrm{K}$.

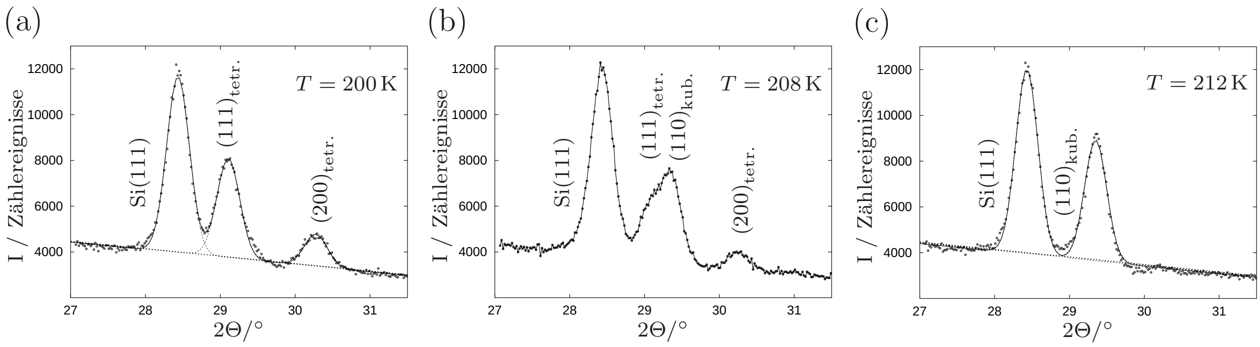


Abbildung 5.14: Ausschnitte von Röntgendiffraktogrammen im Temperaturbereich der Umwandlung MTM↔HTM von CsDS. Durchgezogene Linien repräsentieren eine Anpassung des Diagrammausschnitts, gestrichelte Linien die der einzelnen Reflexe, •: Meßpunkte.

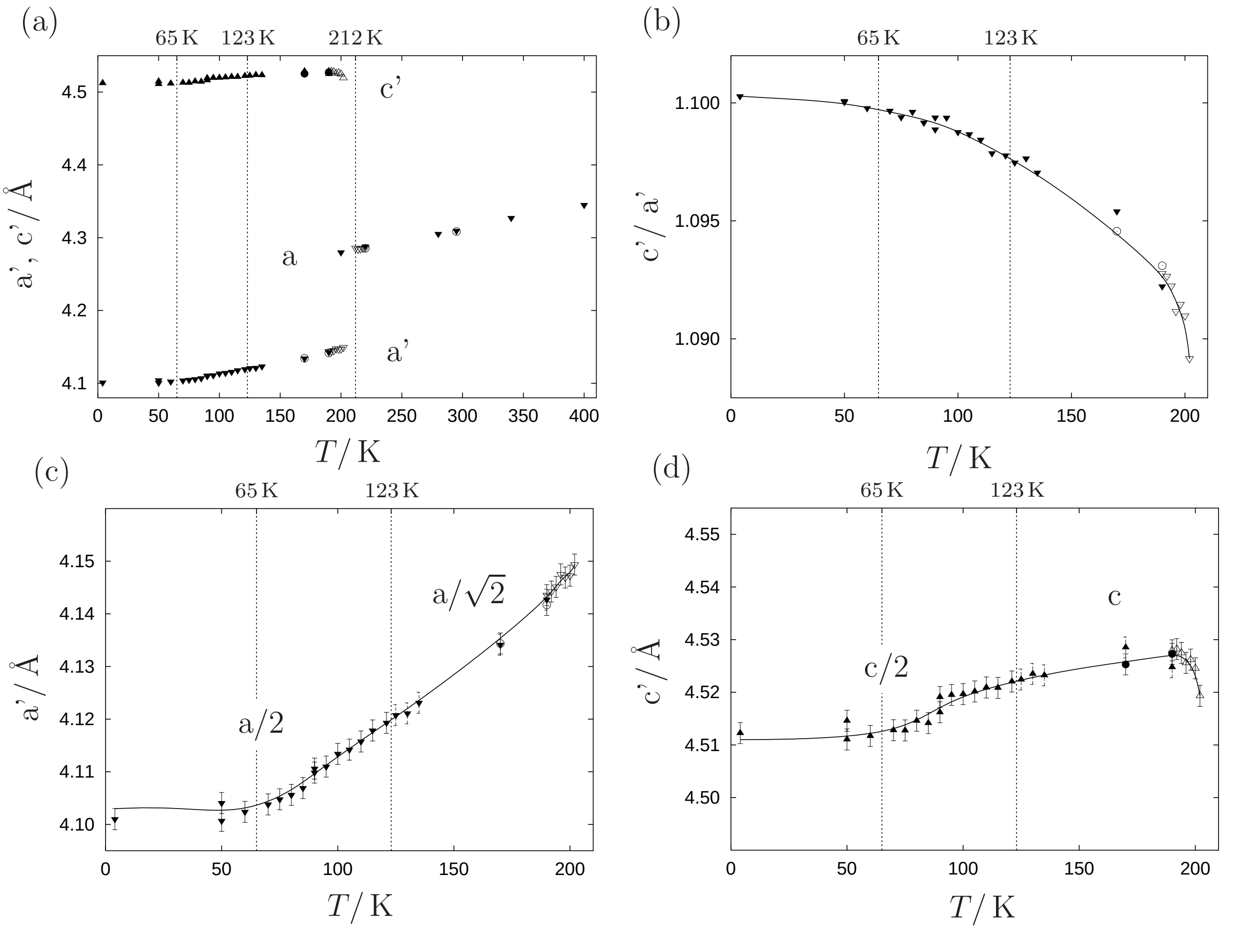


Abbildung 5.15: Gitterparameter von CsDS als Funktion der Temperatur aus Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen. (a): a'- und c'-Parameter, (b): c'/a'-Parameterverhältnis für $T \leq 210\,\mathrm{K}$, (c): a'-Parameter für $T \leq 210\,\mathrm{K}$, (d): c'-Parameter für $T \leq 210\,\mathrm{K}$. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sowie der einsetzenden Aionenfehlordnung sind durch gestrichelte Linien markiert.

5.4.5 Thermisches Verhalten der Auslenkungsparameter

Die kleinamplitudigen Bewegungen der DS^--Ionen können in zwei Komponenten aufgeteilt werden, Librationen und Translation. Die Hauptachsen der thermischen Ellipsoide der Deuteriumatome haben die in Abbildung 5.16 gezeigte Orientierung. Damit enspricht die translative Komponente der $\langle u_x^2 \rangle$ Hauptachse des Ellipsoides. Die $\left\langle u_y^2 \right\rangle$-Achse stellt eine Libration in der a,b-Ebene der Elementarzelle und die $\langle u_z^2 \rangle$-Achse eine Libration parallel zur z-Achse dar. Dieses gilt jedoch nur näherungsweise. Zur Diskussion der Einschränkungen bezüglich der Interpretation von im Rahmen einer konventionellen Strukturanalyse bestimmten thermischen Auslenkungsparametern und deren Aussagekraft vergleiche Kapitel 4.5.7.

Der Verlauf der Hauptachsen des Ellipsoides als Funktion der Temperatur für Deuterium zeigt deutliche Unterschiede für Librationen und Translation des Ions (Abb. 5.17). Während die translative Komponente nicht linear mit der Temperatur zunimmt, besitzen die Kom-

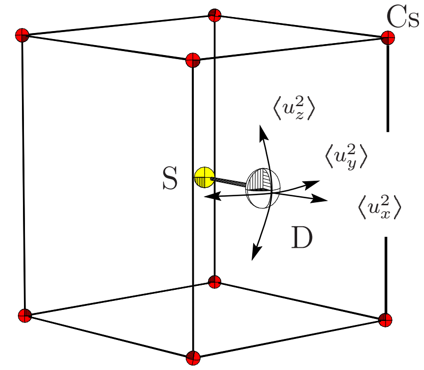


Abbildung 5.16: (a): Anionenkoordinationspolyeder von CsDS zur Verdeutlichung der Orientierung der Hauptachsen des Ellipsoides thermischer Auslenkung.

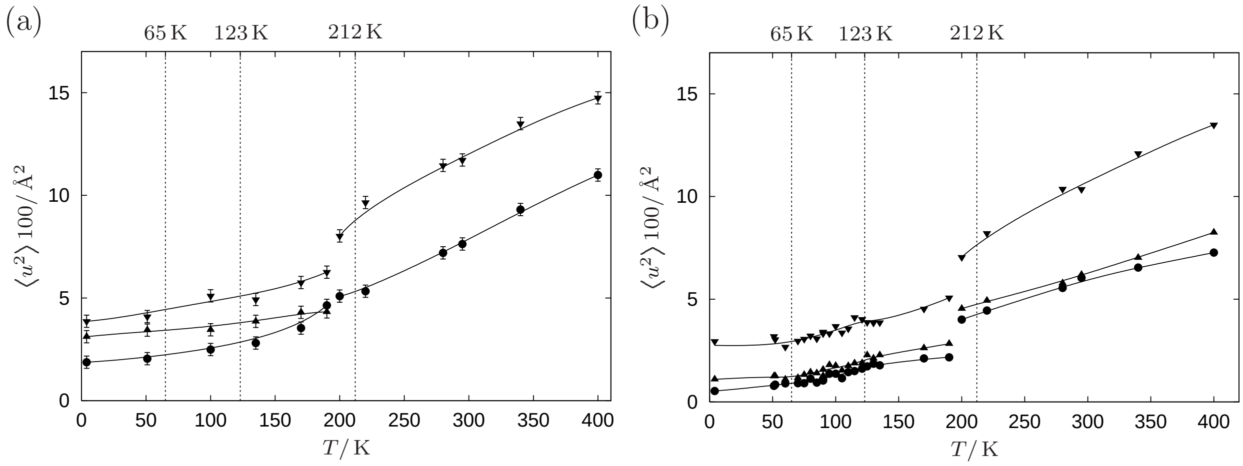


Abbildung 5.17: (a): Temperaturabhängigkeit der Hauptachsen des Ellipsoides thermischer Auslenkung von Deuterium, ● : $\langle u_x^2 \rangle$, ▲ : $\langle u_y^2 \rangle$, ▼ : $\langle u_z^2 \rangle$, (b): Temperaturabhängigkeit der thermischen Auslenkung für isotrope Bewegung, ●: Cäsium, ▲: Schwefel, ▼: Deuterium. Durchgezogene Linien repräsentieren den Trend. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen sind eingezeichnet, ebenso das Einsetzen der Anionenreorientierung.

ponenten der Librationen in der TTM und MTM einen nahezu linearen Verlauf. Zudem ist die Librationsamplitude in der a,b-Ebene deutlich geringer und ihre Temperaturabhängigkeit weniger stark ausgeprägt als die parallel zur c-Achse. Dieses Verhalten spiegelt den Verlauf der Gitterparameter als Funktion der Temperatur wieder (Abb. 5.15). In der HTM sind diese beiden Hauptachsen symmetriebedingt gleich. Im Gegensatz zur Libration ändert sich mit dem Phasenübergang von der MTM in die HTM für die translative Komponente lediglich die Steigung des temperaturabhängigen Verlaufs. Demgegenüber nehmen die Librationsamplituden mit dem Übergang in die HTM signifikant zu.

Mit steigender Teilchenmasse sinken die Werte der thermischen Auslenkungsparameter für isotrope Bewegung ($\langle u^2_{\text{iso}}(\text{Cs})\rangle < \langle u^2_{\text{iso}}(\text{S})\rangle < \langle u^2_{\text{iso}}(\text{D})\rangle$). Auch sie zeigen eine charakteristische temperaturabhängige Zunahme der Amplituden (Abb. 5.17(b)). Mit dem Übergang MTM→HTM nimmt die Bewegung aller Teilchen in etwa gleichem Umfang zu. Im Temperaturbereich der Umwandlung TTM↔MTM ist eine stärkere Zunahme der Auslenkungsparameter mit der Temperatur zu beobachten als unterhalb von $T = 65\,\mathrm{K}$ bzw. in der MTM. Wegen einer möglicherweise höheren Translations- und Librationskomponente durch die im Vergleich zu MHS mit M = Na, K, Rb weniger dicht gepackte Kristallstruktur von CsDS kann über eine die Librationsamplitude einschränkende Wirkung der Wasserstoffbrückenbindungen keine Aussage gemacht werden.

5.4.6 Thermisches Verhalten der Abstände von Schwefel und Deuterium

Wie auch für NaDS und KDS (Kap. 4.5.8) stimmen die Abstände der Positionen von D und S in der TTM gut mit dem für die Bindung eines DS^- Ions überein. Auch eine systematische Verkürzung der Abstände mit steigender Temperatur in der MTM wurde für die Alkalimetallhydrogensulfide der Koordinationszahl 6 beobachtet. Allerdings verringert sich für CsDS im Gegensatz zu den genannten Verbindungen der Abstand auch in der HTM. Eine Abstandskorrektur, die eine gegenläufige Bewegung der Teilchen um ihren Massenschwerpunkt voraussetzt (Gl. 3.30 S. 33), führt zu guter Übereinstimmung mit der oberen Grenze des erwarteten Werts, zumindestens für die MTM und HTM, während für die TTM die Abstände signifikant zu lang berechnet werden und ohne Abstandskorrektur eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert zeigen. Dieses legt den Schluß nahe, daß sich das Librationsverhalten der Anionen beim Übergang in die MTM ändert.

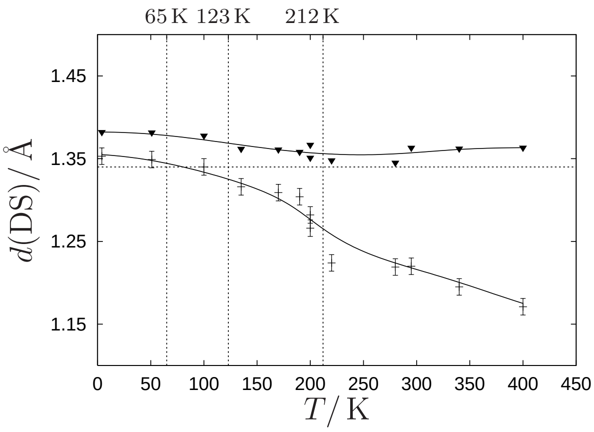


Abbildung 5.18: Abstände der Positionen von D und S als Funktion der Temperatur für CsDS. Durchgezogene Linien markieren die obere bzw. die untere Grenze für den erwarteten Wert nach einer Abstandskorrektur (Gl. 3.30 und 3.31 S. 33). Die Funktion ist geglättet. Die Bindungslänge des Ions von $d = 1,34\,\mathrm{Å}$ wird durch eine gestrichelte Linie symbolisiert. Die Phasenumwandlungstemperaturen werden ebenfalls durch gestrichelte Linien markiert. Mit Fehlerbalken versehene Symbole (+) repräsentieren durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen bestimmte Abstände der Positionen von D und S, Symbole ohne Fehlerbalken (▼) die korrigierten Abstände.

Zur Bestimmung der Bindungslängen sind *rigid-body* Modelle durch die Trennung von Librations- und Translationskomponente besser geeignet als konventionelle Modelle. Wegen einer Erhöhung der Parameteranzahl wurde jedoch auf ein *rigid-body* Modell verzichtet. Für Moleküle mit mehr als zwei Atomen wird die Parameteranzahl nicht erhöht.

5.5 Madelung-Rechnungen

Neben den in Kapitel 4.7 angeführten Gründen für die Durchführung von Madelung-Rechnungen erscheint für die Cäsiumverbindung ein Vergleich bezüglich des Einflusses der Koordination sehr interessant. Dieser wird durch Wechsel der Koordinationszahl von $KZ = 6$ auf $KZ = 8$ möglich.

Für die HTM werden sechs Potentialminima berechnet, die mit den in der Neutronenbeugung beobachteten Positionen des Wasserstoffs übereinstimmen. Es werden damit alle Positionen für eine Ausrichtung der Dipole auf die Flächenmitten des Anionenkoordinationspolyeders besetzt (Abb. 5.19).

Für die MTM werden ebenfalls sechs Minima berechnet. Diese sind paarweise für eine Ausrichtung der Anionen aus einander gegenüberliegenden Flächen des Koordinationspolyeders energetisch gleich. Die absoluten Minima werden für die a,b-Ebene mit der z-Komponente des Schwefels berechnet und entsprechen den durch Neutronenbeugung ermittelten Positionen des Wasserstoffs (Positionen 1 und 1' Abb. 5.19). Die Energiedifferenz zum zweiten Paar von ebenfalls in der a,b-Ebene liegenden um 90° mit den absoluten Minima über Schwefel verbrückten Positionen beträgt $\Delta E = 5,9\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ (Positionen 2 und 2' Abb. 5.19). Die übrigen Minima werden für eine Ausrichtung des Moleküls parallel zur c-Achse der tetragonalen Elementarzelle berechnet. Die Energiedifferenz zum absoluten Potentialminimum beträgt $\Delta E = 11,2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ (Positionen 3 und 3' Abb. 5.19). Um den Einfluß benachbarter Moleküle auf die Orientierung der Anionen zu ermitteln, wurde in den Rechnungen nur der Wasserstoff des zentralen Anions berücksichtigt und die übrigen Anionen durch die Position des Schwefels angenähert. Dieses bedingt, daß die unter Vorgabe der Wasserstoffpositionen ermittelten inäquivalenten Minima in der a,b-Ebene gleich werden und die absoluten Potentialminima ausbilden. Eine entsprechende Vorgehensweise führt bei den übrigen Alkalimetallhydrogensulfiden zur Ausbildung der absoluten Potentialminima, deren Tiefe durch das Einfügen der positiven Ladungen des Wasserstoffs größer wird [36]. Dieses zeigt, daß eine deutliche Beeinflussung der Orientierungen benachbarter Moleküle vorliegt.

Für die TTM ergeben sich drei Potentialminima. Diese liegen in der a,b-Ebene mit einer der Lage der Schwefelatome entsprechenden z-Komponente. Die Lage des absoluten Minimums entspricht der in der Neutronenbeugung beobachteten Position des Wasserstoffs

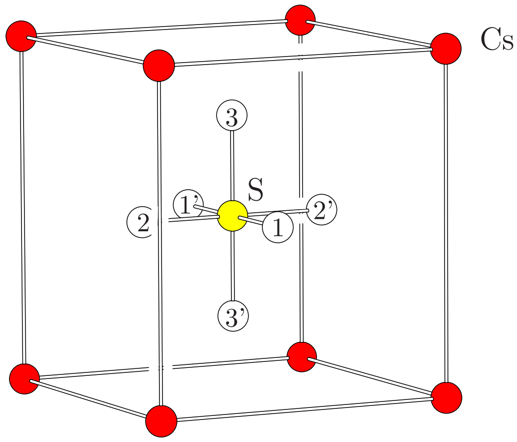


Abbildung 5.19: Idealisierter Anionenkoordinationspolyeder von CsHS.

(Position 1 Abb. 5.19). Das energetisch nächst höhere Potentialminimum wird durch eine Drehung des Moleküls um 90° erreicht (Position 2 Abb. 5.19), so daß mögliche Wasserstoff Abstände maximiert werden (Abb. 5.4(b) S. 169). Die Energiedifferenz beträgt $\Delta\mathrm{E} = 5,1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Das dritte Minimum wird durch eine weitere Drehung um 90° erreicht (Position 2' Abb. 5.19). Die Energiedifferenz zum absoluten Potentialminimum beträgt $\Delta\mathrm{E} = 12,1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Durch schrittweise partielle Besetzung dieser Position mit positiver Ladung wird eine energetische Angleichung der Nebenminima erzielt. Diese führt bei einer Gleichbesetzung der beiden über 180° mit der Lage des Schwefels verbrückten Positionen zu einer der MTM analogen energetischen Situation. Es besteht jedoch infolge der Verzerrung des Anionenkoordinationspolyeders eine Energiedifferenz der beiden Positionen von $\Delta\mathrm{E} = 4,0\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

Der Übergang zur Koordinationszahl KZ = 8 geht mit einer Erhöhung der Potentialsymmetrie verglichen mit den in Kapitel 4.7 beschriebenen Verbindungen der Koordinationszahl KZ = 6 einher. Abbildung 5.20 zeigt das durch Madelung-Rechnungen abgeschätzte Umgebungspotential des Wasserstoffs als Funktion der Auslenkung für die drei Modifikationen des CsHS. Nur für die TTM wird eine geringfügige Abweichung von einer elliptischen Form berechnet. Diese ist jedoch verglichen mit den bereits vorgestellten Alkalimetallhydrogensulfiden der Koordinationszahl KZ = 6 gering. Das Potential ist für eine Auslenkung in Richtung der weiter entfernt gelegen Kationen ($x > 0$ und $y > 0$) flacher als in Gegenrichtung. Die übrigen Potentialverläufe lassen sich näherungsweise durch Parabeln beschreiben. Die in Kapitel 5.4.5 beschriebene Aufspaltung der Librationskomponenten u_y und u_z wird durch die Madelung-Rechnungen richtig vorhergesagt.

Die Aktivierungsenergien für einen Platzwechsel der Wasserstoffatome können unter Vorgabe von Reorientierungspfaden abgeschätzt werden. Im Gegensatz zur Na-, K- und Rb-

Tabelle 5.10: Aktivierungsenergien (E_a) für Reorientierungen des Anions von CsHS entlang ausgewählter Pfade, (a) minimale potentielle Energie und (b) maximale potentielle Energie.

TTM		MTM		HTM	
E_a(a) / kJ mol^{-1}	E_a(b) / kJ mol^{-1}	E_a(a) / kJ mol^{-1}	E_a(b) / kJ mol^{-1}	E_a(a) / kJ mol^{-1}	E_a(b) / kJ mol^{-1}
18,2	28,9	9,0	16,2	6,2	9,4

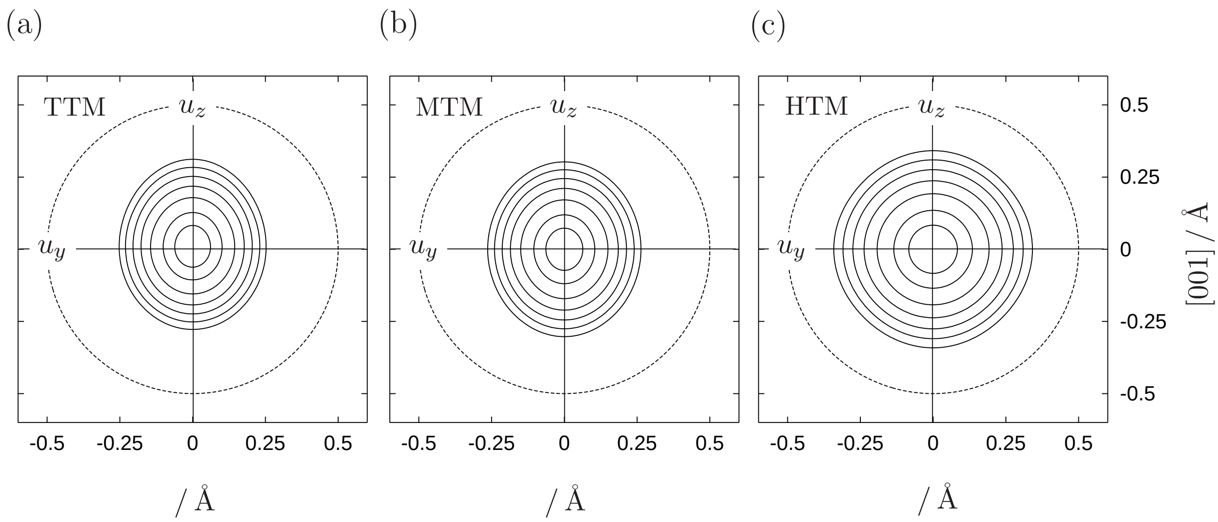


Abbildung 5.20: Umgebungspotential des Wasserstoffs für CsHS aus Madelung-Rechnungen. Isopotentiallinien für die Auslenkung des Wasserstoffs aus der Gleichgewichtsposition. Die Richtungen der Hauptachsen der thermischen Ellipsoide sind für die jeweilige Modifikation eingezeichnet. Die gestrichelte Linie markiert eine Auslenkung von 0,5 Å. Die durchgezogenen Linien repräsentieren (0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25 und 1,5) kJ mol^{-1}, vom Koordinatenursprung ausgehend. (a): TTM, (b): MTM und (c): HTM.

Verbindung sind diese Pfade jedoch einfach, so daß ein Weg entlang minimaler potentieller Energie unter Abstandsmaximierung zu den Kationen verläuft. Ein Weg entlang maximaler potentieller Energie wird für die Ausrichtung des positiv polarisierten Wasserstoffs in Richtung der nächstgelegenen Kationen berechnet. Dieser Weg ist deutlich komplexer und länger als der Weg entlang minimaler potentieller Energie. Die auf diese Weise abgeschätzten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 5.10 zusammengefaßt.

5.6 NMR-Spektroskopie

Für CsHS wurden zwischen T = 150 K und T = 535 K NMR-Spektren für eine Analyse der M_2 (Kap. 3.3.8) und der T_1-Zeiten (Kap. 3.3.9) aufgenommen. Mit dem Wechsel der Koordinationszahl von sechs für die Hydrogensulfide des Na, K und Rb (Kap. 4) auf acht für die Cs-Verbindung erscheint eine Beeinflussung der Reorientierung der Anionen möglich, so daß diese von besonderem Interesse für die Untersuchungen war.

Eine Beschreibung der Probenumgebung und Meßparameter ist in Kapitel 2.5 zu finden.

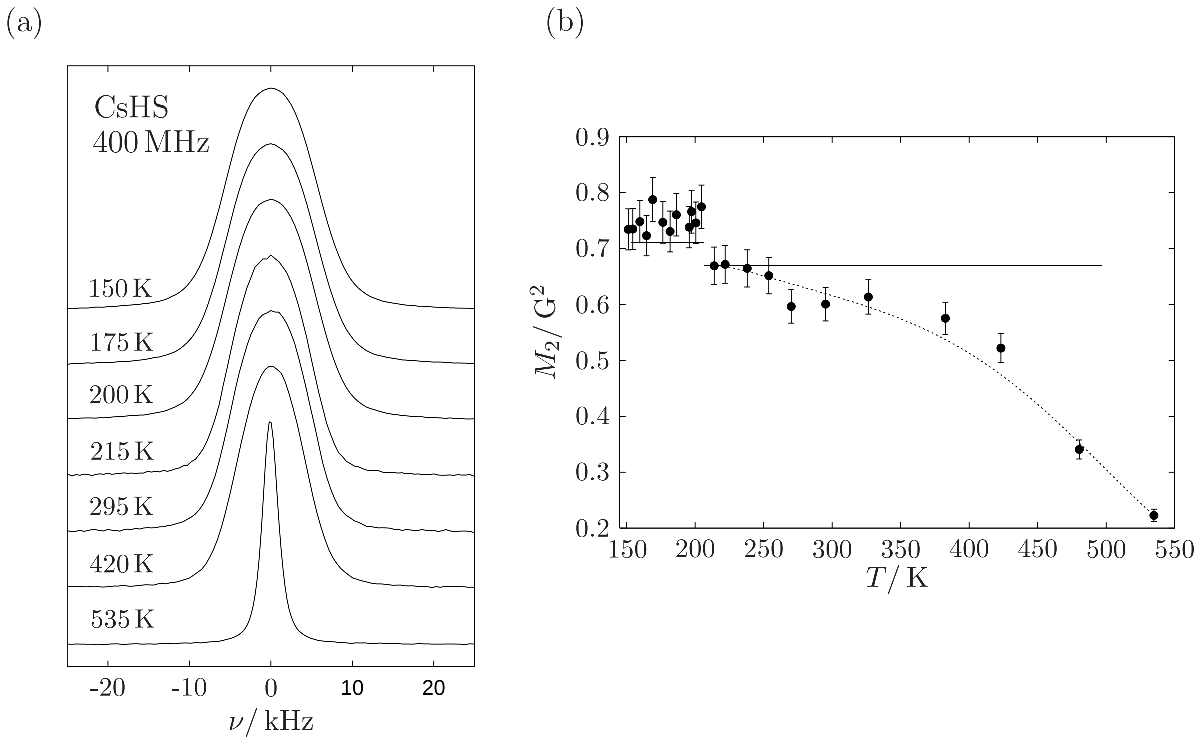


Abbildung 5.21: (a): Protonen NMR-Spektren von CsHS für ausgewählte Temperaturen. Die Spektren sind auf $I_{max} = 1$ skaliert und in Bezug auf ihre Intensität gegeneinander versetzt. (b): Thermisches Verhalten der M_2 für Protonenspektren von CsHS. Durchgezogene Linien repräsentieren die berechneten M_2, die gestrichelte den Trend der HTM.

Die Messungen wurden bei einer Magnetfeldstärke von $B_0 \approx 9{,}4\,T$ durchgeführt. Dieses entspricht einer Resonanzfrequenz der Protonen von $\nu_0 = 400\,MHz$.

5.6.1 Linienformanalyse des Protonensignals

Die Spektren sind im Gegensatz zu denen der sechsfachkoordinierten Alkalimetallhydrogensulfide (Abb. 4.42 S. 133 und 4.43 (a), (c) S. 133) auch bei großer Feldstärke symmetrisch (Abb. 5.21(a)). Sie zeigen nur eine geringe Verschmälerung beim Phasenübergang MTM→HTM und werden in der HTM zu hohen Temperaturen $T > 450\,K$ Lorentz-förmig.

Für eine Auswertung der M_2 wurde die Signalform durch eine Kombination von Gauß- und Lorentz-Linien beschrieben und nach Gleichung 3.80 auf Seite 46 integriert. Die auf diese Weise ermittelten M_2 zeigen für die MTM keine erkennbare Temperaturabhängigkeit. Demgegenüber ist in der HTM eine deutliche Abnahme der M_2 festzustellen (Abb. 5.21(b)).

Um einen Vergleich zwischen den auf Grundlage der bekannten Kristallstrukturen zu erwartenden M_2 und den aus den gemessenen Spektren berechneten M_2 zu erhalten, wurden diese mit dem im Anhang A.3 beschriebenen Computerprogramm berechnet. Die Rechnungen basieren auf den Strukturergebnissen der Neutronenbeugung für $T = 170\,K$ (MTM, Kap. 5.4.2) und $T = 220\,K$ (HTM, Kap. 5.4.3) und sind in Tabelle 5.11 zusammengefaßt.

Betrachtet man die durch thermische Ausdehnung der Kristallite zu erwartende Ände-

Tabelle 5.11: Aus den Strukturmodellen (C) und den Spektren (O) berechnete M_2 für Protonenresonanz von CsHS.

Kation	HTM		MTM		TTM	
	$M_{2(C)}/\,G^2$	$M_{2(O)}/\,G^2$	$M_{2(C)}/\,G^2$	$M_{2(O)}/\,G^2$	$M_{2(C)}/\,G^2$	$M_{2(O)}/\,G^2$
Cs	0,675	$0,67^a$	0,711	$0,75(2)^b$	1,510	-

[a] Maximalwert der beobachteten Werte.
[b] Mittelwert verschiedener Messungen.

rung des M_2, so sollte mit steigender Temperatur eine Abnahme des M_2 erfolgen. Bezogen auf den für $T = 170\,\mathrm{K}$ tabellierten Wert beträgt die Zunahme des M_2 $1,7\,\%$ (M_2 für $T = 125\,\mathrm{K}$) und die Abnahme $0,9\,\%$ (M_2 für $T = 190\,\mathrm{K}$). Eine derartige Tendenz ist für die aus den Spektren bestimmten M_2 nicht zu beobachten. Diese sind im Durchschnitt ca. 5,5 % höher als die berechneten Werte und liegen damit nur sehr geringfügig außerhalb des normalerweise zugänglichen Genauigkeitsbereiches (±5 %). Dabei fällt auf, daß alle aus den Spektren berechneten Momente an der oberen Grenze dieses Bereichs und zum Teil darüber liegen (Abb. 5.21(b)). Die Abweichung kann aus einem systematischen Fehler für die Bestimmung der Gitterparameter resultieren. Zudem sind die Gitterparameter der protonierten Verbindung für diesen Temperaturbereich nicht bekannt. Für die HTM ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung des berechneten und des experimentell ermittelten M_2. Eine durch thermische Expansion bedingte Abnahme des M_2 der HTM beträgt $8,3\,\%$ (M_2 für $T = 400\,\mathrm{K}$) bezogen auf den tabellierten Wert (Tab. 5.11). Damit ist die Verschmälerung des Signals deutlich stärker ausgeprägt, als auf Grundlage der Reorientierungsmittlung der Dipol-Dipol Kopplung vorhergesagt wird. Aus diesem Grund ist von einem weiteren Bewegungsprozeß auszugehen, der unter Umständen durch eine Analyse der Spin-Gitter Relaxation zu ermitteln ist.

5.6.2 Protonen Spin-Gitter Relaxation

Die Aufnahme der Daten sowie deren Auswertung erfolgte in gleicher Weise wie für die Protonen Spin-Gitter Relaxation der sechsfach koordinierten Alkalimetallhydrogensulfide (Kap. 4.8.3). Die Relaxation des Systems zeigt keine Abweichung von dem erwarteten exponentiellen Verlauf. Dieses wurde für alle Messungen überprüft und ist für einige Temperaturen in Abbildung 5.22 durch Auftragung der Relaxationsfunktion gezeigt.

Abbildung 5.23(a) auf Seite 196 zeigt eine Arrhenius-Auftragung der T_1-Zeiten. Wie auch für die übrigen bisher vorgestellten Verbindungen wird die Relaxation von tiefen Temperaturen ausgehend effizienter, bis bei $T = 201\,\mathrm{K}$ ein Minimum der T_1-Zeiten erreicht wird. Mit steigender Temperatur wird die Relaxation wieder ineffizienter, um mit der Phasenumwandlung in die HTM nochmals deutlich an Effektivität zu verlieren. Bei $T \approx 250\,\mathrm{K}$ ändert sich das Relaxationsverhalten dahingehend, daß die T_1-Zeiten nicht in der erwarteten Weise

Tabelle 5.12: Beobachtete (O) und mit dem Modell einer Zweisprung-Reorientierung für die MTM von CsHS berechnete (C) Werte des Minimums der Spin-Gitter Relaxationszeit ($T_{1\,min}$).

	unkorreliert		ferroelektrische Korrelation		antiferroelektrische Korrelation	
$T_{1\,min(O)}/\,\mathrm{s}$	$T_{1\,min(C)}/\,\mathrm{s}$	$\tau_c/\,10^{-10}\mathrm{s}$	$T_{1\,min(C)}/\,\mathrm{s}$	$\tau_c/\,10^{-10}\mathrm{s}$	$T_{1\,min(C)}/\,\mathrm{s}$	$\tau_c/\,10^{-10}\mathrm{s}$
5,6(6)	7,620	5,869	8,262	5,803	7,629	5,629

wieder ansteigen. Für $T > 330\,\mathrm{K}$ ist eine Steigerung der Relaxationseffizienz zu beobachten, die sich in einer linearen Abnahme der T_1-Zeiten zeigt.

Von der Dominanz der dipolaren Wechselwirkung der Moleküle ausgehend, wurde auf Grundlage der Strukturergebnisse der Neutronenbeugung (Kap. 5.4.2) das Minimum der T_1-Zeiten der MTM für verschiedene Bewegungsmodelle mit 180°-Reorientierung der Moleküle berechnet. Hierzu wurden die Bewegungsmodelle in das im Anhang A.4 beschriebene Computerprogramm implementiert. Die Modelle unterscheiden sich in der Annahme einer Bewegungskorrelation der Anionenreorientierung. Das erste setzt eine völlig unkorrelierte Reorientierung der Anionen voraus. Die beiden übrigen gehen von einer vollständigen antiferroelektrischen bzw. ferroelektrischen Orientierungskorrelation der Anionenbewegung aus. Da die letzteren Modelle nicht mit der Symmetrie der Raumgruppe zu vereinbaren sind, ist dieses bei der Programmimplementierung zu berücksichtigen.

Die berechneten T_1-Mimima unterscheiden sich nur geringfügig und weichen deutlich vom beobachteten $T_{1\,min(O)}$-Wert ab (Tab. 5.12). Die Abweichung beträgt je nach Modell ca. 36 %-48 % und liegt damit signifikant außerhalb des zu tolerierenden Bereichs. Die Korrelationszeiten zu den einzelnen Modellen liegen sehr nah beieinander.

Die Berücksichtigung weiterer Bewegungsmodelle sollte zu einer Beschreibung des Relaxationverhaltens der Probe führen. Die Modelle sind in zwei voneinander verschiedene Kategorien einzuteilen. Zum einen wurden auf Grundlage der Umgebungssymmetrie Mo-

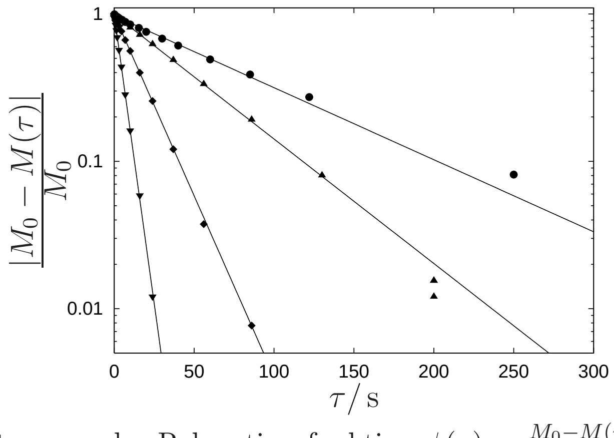


Abbildung 5.22: Auftragung der Relaxationsfunktion $\psi(\tau) = \frac{M_0 - M(\tau)}{M_0}$ von CsHS für verschiedene Temperaturen, $\blacklozenge : T = 160\,\mathrm{K}$, $\blacktriangledown : T = 200\,\mathrm{K}$, $\blacktriangle : T = 220\,\mathrm{K}$ und $\bullet : T = 350\,\mathrm{K}$.

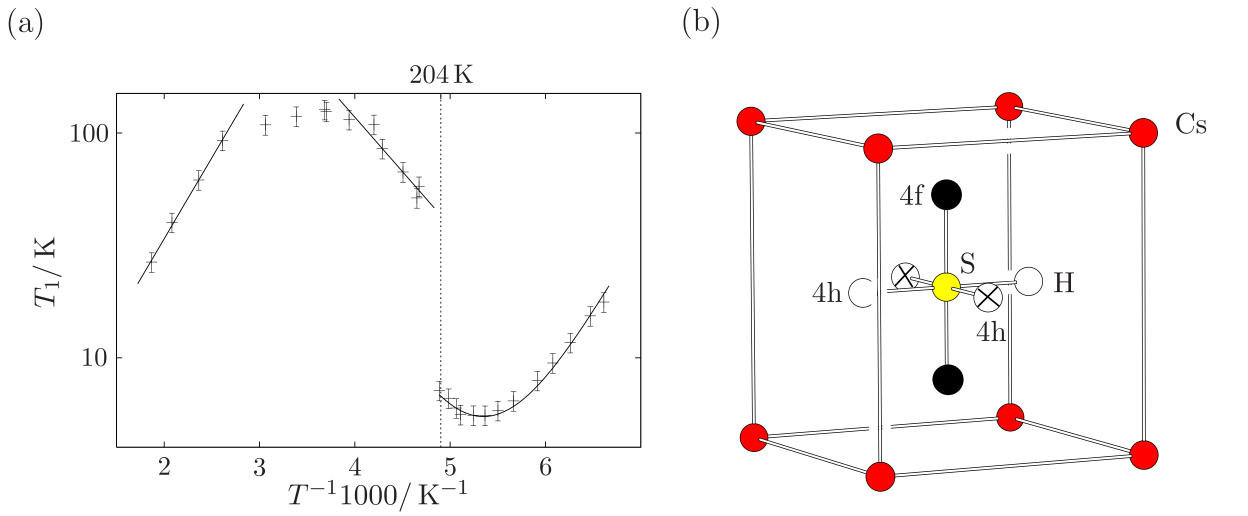


Abbildung 5.23: (a): Arrhenius-Auftragung der Spin-Gitter Relaxationszeiten von CsHS bei $\nu_0 = 400\,\text{MHz}$. Durchgezogene Linien markieren den durch Regression ermittelten Trend. (b): Anionenkoordinationspolyeder der MTM, für Modellrechnungen verwendete Atomlagen der Protonen (Wyckoff Positionen 4h und 4f) und die zu einer Lage gehörenden Positionen sind markiert.

delle mit einer über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gewichteten Ausrichtung der Dipole in Richtung der Flächen des Koordinationspolyeders aufgestellt (Abb. 5.23(b)). Mit H1 werden die Positionen des Wasserstoffs bezeichnet, die mittels Neutronenbeugung an der deuterierten Probe bestimmt wurden.

Modell I: Viersprung-Reorientierung in der a,b-Ebene der Elementarzelle, Wyckoff Positionen 4h (H1) und 4h (H2).

Modell II: Viersprung-Reorientierung in der a,c-Ebene der Elementarzelle, Wyckoff Positionen 4f (H3) und 4h (H1).

Modell III: Viersprung-Reorientierung in der a,c-Ebene der Elementarzelle, Wyckoff Positionen 4f (H3) und 4h (H1). 180°-Reorientierungen der Moleküle sind nicht zugelassen.

Modell IV: Sechssprung-Reorientierung, Wyckoff Positionen 4f (H1) und $2 \times$ 4h (H1, H2). Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Positionen H2 und H3 wird gleich gesetzt. Dieses ist entgegen den auf den Madelung-Rechnungen (Kap. 5.5) basierenden Erwartungen, da eine deutliche Energiedifferenz zwischen den Positionen besteht.

Die anderen Modelle gehen von einer N-Sprung Kleinwinkelbewegung des Moleküls aus, deren Auslenkung parallel zur c-Achse der Elementarzelle ist. Dieses entspricht der großen Hauptachse des Ellipsoides der thermischen Auslenkung von Deuterium (Kap. 5.4.5). Dazu wurden $N = 4$, 6, 8 und 14 Positionen auf zwei gegenüberliegenden Segmenten eines Kreisbogens, der in der a,c-Ebene der Elementarzelle liegt, gleichverteilt. Der Winkel θ_0 entspricht dem halben Öffnungswinkel des Kreisabschnitts , auf dem die zu einer Wasserstoffposition gehörigen Plätze verteilt sind (Abb. 3.6(e) S. 55). Das Zentrum des Kreises bildet die Position des Schwefelatoms. Die Modelle können durch Kombinationen der Wyckoff Positionen 4h und 8k generiert werden.

Es wurden eine schnelle ($\tau_f = 10^{-13}$ s) sowie eine langsame ($\tau_c = \tau_f = f(T)$) Kleinwinkelbewegung betrachtet. Dabei entspricht nur das Modell einer Viersprung-Reorientierung mit $\tau_f = 10^{-13}$ s einer Libration. Die übrigen Modelle betrachten einen Austausch zwischen Positionen und nähern eine Rotationsdiffusion des Moleküls an.

Modelle II - IV zeigen für eine Besetzung der Position H1 von ca. 73 % (II), 74 % (III) und 63 % (IV) eine gute Übereinstimmung von beobachtetem und berechnetem Minimum der T_1-Zeiten (Abb. 5.24(a)). Demgegenüber bedingt Modell I nur eine geringfügige Änderung des Relaxationsverhaltens gegenüber der Zweisprung-Reorientierung. Die Abstufung der Besetzung von Position H1 für die in Frage kommenden Modelle sowie die mit Modell I einhergehende geringfügige Änderung des Relaxationsverhaltens weisen darauf hin, daß die Besetzung der Position H3 ausschlaggebend für die Steigerung der Relaxationseffizienz ist. Ferner kann die Beeinflussung, welche mit der Nichtberücksichtigung von 180°-Reorientierungen verbunden ist, vernachlässigt werden. Dieses steht im Einklang mit den Ergebnissen entsprechender Rechnungen für MHS mit M = Na, K, Rb (Kap. 4.8.3).

Eine partielle Besetzung der Positionen H2 und H3 in einem Umfang, wie dieser aus den T_1-Modellrechnungen resultiert, kann für die deuterierte Probe ausgeschlossen werden. Eine Verfeinerung von Neutronendiffraktogrammen mit diesen Modellen ist nicht möglich.

Die Ergebnisse der Berechnungen zur Relaxationsbeeinflussung durch Kleinwinkelbewegungen lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. Eine schnelle Kleinwinkelbewegung führt zu einer Verminderung der Relaxationseffizienz. Dieses ist eine Funktion der Platzanzahl im Modell sowie des Auslenkungswinkels. Mit steigendem Winkel sowie sinkender Anzahl der Positionen wird der Bewegungsprozeß ineffizienter. Demgegenüber führt die Berücksichtigung einer langsamen Kleinwinkelbewegung zu einer schnelleren Relaxation des Systems. Auch hier ist die Amplitude der Bewegung entscheidend für das Ausmaß der Steigerung. Die Anzahl der Positionen hat hingegen nur einen geringen Einfluß. Für eine Auslenkung von $\theta_0 = 42,5°$ entspricht die berechnete der beobachteten Spin-Gitter Relaxationszeit (Abb. 5.24(b)). Die Amplitude der Bewegung erscheint verglichen mit den durch Neutronenbeugung ermittelten thermischen Auslenkungsparametern des Deuteriums von CsDS sehr groß (Kap. 5.4.5).

Die Korrelationszeiten der Bewegungen liegen bei $\tau_c \approx 10^{-10}$ s und variieren mit der Anzahl der Positionen sowie deren partieller Besetzung um bis zu eine Größenordnung. Mit steigender Anzahl der Positionen wird die Bewegung um einen Faktor vier schneller. Demgegenüber wird die Geschwindigkeit der Bewegung für die Modelle (I-IV) um ungefähr eine Größenordnung mit steigender Besetzung von H1 geringer.

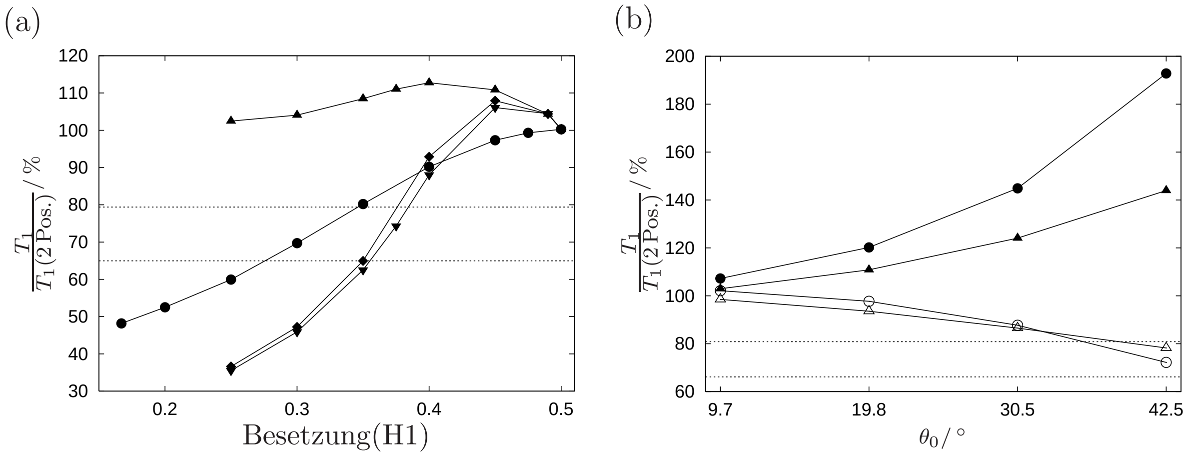


Abbildung 5.24: Auf die für eine Zweisprung-Reorientierung berechnete $T_{1\,min}$-Zeit normierten $T_{1\,min}$-Zeiten von CsHS für verschiedene Bewegungsmodelle. (a): ▲: Modell I, ▼: Modell II, ⧫: Modell III •: Modell IV. (b): Viersprung- (•) und 14-Sprung-Reorientierung (▲) für Bewegungsprozesse mit $\tau_c = f(T)$, $\tau_f = 10^{-13}$ s sowie $\tau_c = \tau_f = f(T)$ (ungefüllte Symbole) in Abhängigkeit des Auslenkungswinkels θ_0. Durchgezogene Linien markieren den Trend. Gestrichelte Linien grenzen den experimentell ermittelten Bereich von $T_{1\,min}$ ein.

Durch die fehlende Eindeutigkeit der Ergebnisse und die bestehenden Widersprüche zu den Ergebnissen der Neutronenbeugung an der deuterierten Verbindung soll keines der Modelle favorisiert werden. Demnach wären die Protonen- bzw. Deuteronenverteilungen für CsHS und CsDS voneinander verschieden. Dieses erscheint jedoch unwahrscheinlich, da ein derartiger Effekt für die sechsfach koordinierten Alkalimetallhydrogensulfide nicht beobachtet wurde. Es bleibt zu prüfen, welche Wasserstoffpositionen für die protonierte Verbindung ermittelt werden. Dieses ist jedoch wegen des inkohärenten Streubeitrags der Protonen mit Neutronenbeugung nur schwer realisierbar. Quasielastische Neutronenstreuung an der protonierten Probe erscheint an dieser Stelle sinnvoller, da diese Methode Orts- und Zeitinformationen über den Bewegungsprozeß liefert. Aufgrund der zu erwartenden Korrelationszeiten erscheinen Untersuchungen am Rückstreu- und am Flugzeitspektrometer geeignet.

Eine weitere Möglichkeit, die Abweichungen zu erklären, besteht in der von Beckenkamp [12, 77] gemachten Beobachtung, daß die Probe amorphe Bestandteile besitze. Eine visuelle Überprüfung mittels Mikroskop zeigte jedoch eine gute Kristallinität der Probe, so daß nur geringfügige amorphe Anteile der Probe vorhanden sein können.

Trotz der vermeintlichen mangelnden Kenntnis des Relaxationsprozesses können die Aktivierungsenergien der zugrundeliegenden Bewegungen angegeben werden. Diese sind für die drei über einen weiten Temperaturbereich linearen Abschnitte der Arrhenius-Auftragung der T_1-Zeiten in Tabelle 5.13 zusammengefaßt.

Die *Attempt Frequency* und die Aktivierungsenergie lassen sich für die MTM auf Grundlage eines BPP-Ansatzes [19] ermitteln. Dabei wird der modellbedingte Einfluß, der das T_1-Minimum festlegt, vernachlässigt und die Temperaturabhängigkeit einer thermisch aktivierten Bewegung angenommen. Die Aktivierungsenergie von $E_a = 13,5(5)\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ist

Tabelle 5.13: Aktivierungsenergien (E_a) bestimmt durch Anpassungsrechnungen des temperaturabhängigen Verhaltens der Protonen T_1-Zeiten für CsHS.

	MTM	^{a}HTM	^{b}HTM
$E_a/\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	13,5(5)	9,3(3)	13,8(4)
$\tau_0/\,\mathrm{s}$	$4(1)\cdot 10^{-14}$	$1,4\cdot 10^{-13}$	-
$\frac{1}{\tau_0}/\,\mathrm{s^{-1}}$	$2,5(8)\cdot 10^{13}$	$7,1\cdot 10^{12}$	-

^{a} Molekülreorientierung.

^{b} Diffusion der Kationen.

geringer als die für die MTM von RbHS bestimmte, was einem weicher werdenden Potential entspricht (Tab. 4.23 S. 122, 4.28 S. 145 und 5.12 S. 195). Dieses gilt innerhalb der experimentellen Fehler auch für die *Attempt Frequency* von RbHS (Tab. 4.23 S. 122, 4.28 S 145 und 5.12 S. 195). Die Größe des für CsHS ermittelten Fehlers der *Attempt Frequency* dürfte auf die geringe Anzahl der Meßpunkte für Temperaturen oberhalb des T_1-Minimums zurückzuführen sein. Hier wären Messungen mit geringerer Magnetfeldstärke sowie ein zu niedrigeren Temperaturen ausgedehnter Meßbereich sicherlich wünschenswert.

Im folgenden soll die Spin-Gitter Relaxation der HTM diskutiert werden. Unter der Voraussetzung, daß die Aktivierungsenergie des Bereichs bei niedrigen Temperaturen eine Sechssprung-Reorientierung des Moleküls beschreibt, wird deren Korrelationszeit für $T = 213\,\mathrm{K}$ zu $\tau_c \approx 2,6\cdot 10^{-11}\,\mathrm{s}$ abgeschätzt. Hieraus resultiert unter Zuhilfenahme der Aktivierungsenergie eine *Attempt Frequency* von $1/\tau_0 = 7,1\cdot 10^{12}\,\mathrm{s}$. Dieser Wert wie auch die Aktivierungsenergie sind höher als die für NaHS und KHS ermittelten Werte (Tab. 4.23 S. 122 und 4.28 S. 145). Für die zu erwartende Aktivierungsenergie wird eine solche Tendenz bereits durch die aus Madelung-Rechungen ermittelten Werte für eine Reorientierung entlang des Weges minimaler potentieller Energie vorhergesagt (Tab. 4.24 S. 130 und 5.10 S. 192), so daß diese Abschätzungen zu durchaus plausiblen Werten führen.

Die Steigerung der Relaxationseffizienz in der HTM dürfte aus denselben Gründen aber auch mit denselben Einschränkungen wie auch für die sechsfach koordinierten Alkalimetallhydrogensulfide (Kap. 4.8.3) auf eine Diffusion der Kationen zurückzuführen sein. Zur Untermauerung dieser These sollten Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden. Geht man davon aus, daß die durch Bewegung der Teilchen erzeugten, die Relaxation bewirkenden Fluktuationen in etwa in derselben Größenordnung liegen wie die Korrelationszeit der Molekülreorientierungen, so kann die Korrelationszeit einer hypothetischen Kationenbewegung abgeschätzt werden. Die Vorgehensweise erscheint gerechtfertigt, da die Wechselwirkung der dipolaren Kopplung für beide Relaxationsmechanismen dieselbe ist. Für $T = 425\,\mathrm{K}$ und $T = 135\,\mathrm{K}$ beträgt die Spin-Gitter Realxationszeit ca. 62 s. Die zugehörige Korrelationszeit ist $\tau_c = 7\cdot 10^{-9}\mathrm{s}$.

5.7 Zusammenfassende Diskussion

Mit dem Ziel, ein Verständnis für Struktur und Dynamik von Cäsiumhydrogensulfid zu erlangen, wurden Diffraktion mit Röntgen- und Neutronenstrahlung (Kap. 5.4), NMR-Spektroskopie (Kap. 5.4) und Messungen der Wärmekapazität an pulverförmigen Proben durchgeführt. Hierzu wurden protonierte und volldeuterierte Proben der Substanz dargestellt (Kap. 5.2). Die Messung der Wärmekapazitäten erfolgte in einer Kooperation mit Dr. M. A. White vom Fachbereich Chemie der Dalhouse Universität, Halifax (Kanada). Eine quantitative Analyse der Daten ist bisher nicht erfolgt, so daß diese im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden können. Die Ergebnisse werden in eine gemeinsame Publikation einfließen.

Die Neutronenbeugung an volldeuterierten Präparaten liefert eine Beschreibung der zeitlich gemittelten Struktur und wurde vornehmlich zur Charakterisierung der Wahrscheinlichkeitsdichten der Teilchen sowie zur Klärung des Mechanismus der Phasenumwandlung TTM↔MTM eingesetzt. Demgegenüber wurde die NMR-Spektroskopie hauptsächlich zur Untersuchung der dynamischen Struktur der Verbindung verwendet.

Die Bewegung der Anionen wird durch zwei Komponenten bestimmt, eine kleinamplitudige Libration bzw. Translation sowie Reorientierungen des Moleküls. Letztere erfolgen in erster Näherung um die Position des Schwefelatoms. Die Bewegungen kleiner Amplitude manifestierten sich bereits bei $T = 4\,\mathrm{K}$ in einer Anisotropie der thermischen Auslenkung des Deuteriums. Diese ist im untersuchten Temperaturbereich $4\,\mathrm{K} \leq T \leq 400\,\mathrm{K}$ mit ausreichender Genauigkeit im Rahmen einer harmonischen Näherung (Kap. 3.2.2.2) zu beschreiben.

Bei tiefen Temperaturen $4\,\mathrm{K} \leq T \leq 60\,\mathrm{K}$ liegt eine im wesentlichen in Bezug auf die Anionen antiferroelektrisch geordnete Modifikation vor. Bei höheren Temperaturen werden zusätzliche Maxima der Streudichte für die Deuteriumatome lokalisiert. Diese bilden eine lineare Gruppierung mit der Position der Schwefelatome und der anderen Position der Deuteriumatome. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Deuterium auf der zweiten Position steigt für $T > 60\,\mathrm{K}$ von ca. 2,5 % auf eine Gleichbesetzung beim Phasenübergang in die MTM an. Dieser Ordnungs- / Unordnungs-Anteil der Phasenumwandlung ist mit einem kritischen Gesetz zu beschreiben (Kap. 5.4.1). Die Auslenkung eines der beiden kristallographisch inäquivalenten Cs-Atome beinhaltet deren displaziven Anteil. Auch dieser wird durch ein kritisches Gesetz beschrieben, dessen Parameter sich nicht signifikant von denen des Ordnungs- / Unordnungs-Anteils der Umwandlung unterscheiden. Damit wurde eine Beschreibung des Phasenübergangs auf Grundlage der zeitlich gemittelten Kristallstruktur erbracht, welche die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse und deren Interpretation der Untersuchungen von Beckenkamp [12, 77] bestätigen. Diesem blieb jedoch, methodisch bedingt, der displazive Anteil der Phasenumwandlung verborgen. Der kritische Exponent von $n = 0,30(2)$ deutet einen trikritischen Übergang, der sowohl einen kontinuierlichen als auch einen Restanteil diskontinuierlichen Charakter besitzt, an. Auf Grundlage der Daten ist keine Aussage darüber möglich inwieweit der displazive Anteil an die Reorientierung der Anionen gekoppelt ist. Es erscheint jedoch plausibel, daß infolge der geringer werdenden elektrostatischen Abstossung der bei tiefen Temperaturen zyklischen $S_4D_4^{4-}$ (Abb. 5.7(b) S. 174) Einheit die Auslenkung der Cs2 Positionen geringer wird.

Die von Kirchgässner [50, 66] beobachtete Bindungsaufweitung einer wasserstoffbrückengebundenen S···H−S Einheit im Vergleich zum Abstand von nicht wasserstoffbrückengebundenen Schwefelatomen wurde nicht bestätigt. Dieses ist zum einen auf die bessere Datenqualität der neueren *TOF*-Daten und zum anderen auf die Erkenntnis, daß bereits in der TTM eine weitere Deuteriumposition beachtet werden muß, zurückzuführen. Das gilt auch für den ebenfalls von Kirchgässner [50, 66] beobachteten ungewöhnlich großen DS-Abstand von $d = 1,40\,\text{Å}$. Für die DS-Bindung wurden im Rahmen der methodisch bedingten Meßgenauigkeit ausschließlich Werte ermittelt, die mit dem literaturbekannten Abstand von $d = 1,34(2)\,\text{Å}$ [23] zu vereinbaren sind (Kap. 5.4.6).

Um etwaige Unterschiede im Verhalten der deuterierten und der protonierten Probe festzustellen, wurden die Messungen der Wärmekapazitäten in einem Bereich von $23\,\text{K} \leq T \leq \text{RT}$ durchgeführt. Der Kurvenverlauf der Messungen weist neben einer Verschiebung der kritischen Temperatur von $T_C = 129(2)\,\text{K}$ für CsHS und $T_C = 121(2)\,\text{K}$ für CsDS keine signifikanten Unterschiede auf, so daß die zugrundeliegenden Mechanismen der Umwandlung wahrscheinlich gleich oder zumindestens sehr ähnlich sind. Die für CsDS ermittelte kritische Temperatur stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der Neutronenbeugung überein.

Zur Aufklärung der Zeitskala der Anionenreorientierung in der TTM erscheinen NMR-spektroskopische und dielektrische Untersuchungen geeignet, da sie eine mechanistische Analyse der Ergebnisse auf molekularer Ebene erlauben. Für quasielastische Neutronenstreuexperimente dürfte die Bewegung deutlich zu langsam sein.

Für die MTM wird eine zweizählige Splitlage der Deuteriumpositionen durch elastische kohärente Neutronenstreuung beobachtet (Kap. 5.4.2). Die Präzision der Messungen erlaubt, wie auch für die TTM, eine potentialbedingte Aufspaltung der Librationskomponenten (vgl. Kap. 5.4.5 und 5.5) zu detektieren. Die Translationskomponente der Bewegung ist deutlich geringer. (vgl. Diskussion der Interpretation thermischer Auslenkungsparameter Kap. 4.5.7). Das Auftreten diffuser Streuung im Bereich um $d \approx 3,41\,\text{Å}$, der der Position des (1 2 1)-Reflexes der TTM entspricht, deutet eine Nahordnung der Anionenorientierung an, die bei $T = 170\,\text{K}$ nicht mehr beobachtet wird. Eine Aufklärung der Ursache hierfür könnte durch Neutroneneinkristalldiffraktion erfolgen. ^{2}H-NMR ist wechselwirkungsbedingt nicht sinnvoll, da diese eine Einteilchenwechselwirkung detektiert und damit nicht zur Analyse kollektiver Effekte zu verwenden ist. Die ^{1}H-NMR bietet über die Analyse der M_2 bei tiefen Temperaturen unter Umständen einen Zugang. Spin-Gitter Relaxationsmessungen hingegen erscheinen wegen der geringen Differenzen der Spin-Gitter Relaxationszeiten für korrelierte und unkorrelierte Zweisprung-Reorientierungen eher ungeeignet. Demgegenüber ist die Neutronenstreuung auf kollektive Bewegungsprozesse selektiv. Allerdings erscheint die Synthese von Einkristallen ausreichender Größe für die MTM als aussichtslos, da sie unterhalb von $T = 200\,\mathrm{K}$ erfolgen müßte. Die mit dem Phasenübergang MTM↔HTM verbundene Volumenänderung dürfte ein Einkristall nicht unbeschädigt überstehen.

Das Ergebnis einer Analyse der Spin-Gitter Relaxation der protonierten Substanz für die MTM ist nicht zufriedenstellend mit dem Strukturmodell der deuterierten Substanz zu vereinbaren. Die Abweichungen von beobachtetem und auf Grundlage des Strukturmodells der deuterierten Verbindung für eine unkorrelierte Zweisprung-Reorientierung berechnetem Minimum der T_1-Zeit betragen ca. 25 %. Zwei der zur Klärung des Bewegungsverhaltens der Anionen aufgestellten Modelle führen zu einer guten Übereinstimmung der Werte. Dieses gilt für eine langsame Kleinwinkelbewegung des Anions, wobei die Anzahl der Positionen des Modells nur einen geringen Einfluß auf die Relaxation besitzt. Die Amplitude der Bewegung erscheint verglichen mit den durch Neutronenbeugung bestimmten Parametern thermischer Auslenkung sehr groß. Ferner ist nicht einsichtig, warum die Zeitskala einer derartigen Bewegung nicht in der Größenordnung der Molekküllibrationen liegt. Das andere Modell setzt eine partielle Besetzung der Lage 8k der Raumgruppe P4/mbm voraus, welche in ihrem Umfang nicht mit den Neutronenbeugungsergebnissen der deuterierten Probe zu vereinbaren ist und auf Grundlage der Ergebnisse von Madelung-Rechnungen (Kap. 5.5) als energetisch ungünstig zu betrachten ist. Eine unterschiedliche Protonen- und Deuteronenverteilung der Cs-Verbindung erscheint möglich. Für einfach aufgebaute kristalline Festkörper wurde ein derartiges Verhalten bei Alkalimetallhydroxiden (NaOH und RbOH) beobachtet [16, 79]. Die Messungen der Wärmekapazitäten und die IR- / Raman-spektroskopischen Untersuchungen [12, 77] legen jedoch ein sehr ähnliches strukturchemisches Verhalten der Verbindungen nahe. Die spektroskopischen Untersuchungen deuten die Existenz amorpher Phasen an, deren Nahordnung nicht bekannt sind. Prinzipiell sollte die amorphe Phase geringfügig ineffizienter relaxieren als die kristalline, wie dieses im Falle der quadrupolaren Wechselwirkung für Hexamethylbenzol (HMB) gezeigt wurde [56]. Für die Dipol-Dipol Kopplung ist jedoch die lokale Stuktur und damit die Abstände der Wechselwirkungspartner von großer Bedeutung. Dieses ist vor allem für stark wechselwirkende Teilchen mit großen gyromagnetischen Verhältnissen (Tab. 3.3 S. 39) relevant.

Auch die experimentell ermittelten M_2-Wert der MTM zeigen eine gewisse Abweichung vom auf Grundlage der Kristallstuktur der deuterierten Verbindung berechneten Wert. Diese ist jedoch unter Umständen auf eine systematische Fehlbestimmung der Gitterparameter zurückzuführen.

Aufgrund der Abweichungen von experimentell beobachtetem und berechnetem Minimum der T_1-Zeiten kann für die Cs-Verbindungen keine zufriedenstellende Aussage über das Bewegungsmodell der MTM gemacht werden, so daß weitere Untersuchungen notwendig erscheinen. Wegen der möglichen amorphen Probenbestandteile sollten die Messungen für verschiedene Proben wiederholt werden, da die Amorphisierung empfindlich auf die Art der Darstellung reagieren sollte. Vielversprechend erscheint auch die Beobachtung, daß durch zweiwöchiges Tempern der Probe bei $T \approx 425\,\mathrm{K}$ und anschließendes langsames Abkühlen die Probe vollständig kristallin sein soll [12]. Auch die quasielastische Neutronenstreuung könnte zur Aufklärung des Bewegungsprozesses herangezogen werden. Allerdings sollte QENS erst eingesetzt werden, wenn Zweifel an der Probenkristallinität ausgeräumt sind, da die Experimente sehr hohe Kosten verursachen. Die verglichen mit der NMR geringe Sensitivität der QENS sollte für die konkurrierenden Bewegungsmodelle jedoch ausreichen. So unterscheiden sich die Sprungdistanzen und die damit zu erwartenden EISF des Modells einer Zwei- und einer Viersprung-Reorientierung deutlich.

QENS-Experimente erscheinen auch für die HTM erstrebenswert, da sie wegen der Dominanz des inkohärenten Streubeitrags der Protonen eine Eingrenzung des Spin-Gitter Relaxationsmechanismus dieser Modifikation erlauben würden. Da ausschließlich die Dynamik der Protonen beobachtet wird, sollten Diffusionsprozesse, wie sie oberhalb von $T > 360\,\mathrm{K}$ vermutet werden, für Protonen beobachtet werden können. Ist dieses nicht der Fall, so erscheint die Diffusion der Kationen als Verursacher der Steigerung der Spin-Gitter Relaxation wahrscheinlich (Kap. 4.9). Ferner sollten Messungen der Leitfähigkeit in der HTM durchgeführt werden, da sie die Diffusion der Kationen belegen könnten.

Neutronendiffraktion in der HTM zeigt eine starke Delokalisierung der Deuteriumatome, die auf eine Reorientierung der Anionen zurückzuführen ist. Diese steigt mit der Temperatur deutlich an. Die Daten sind durch eine achtzählige Splitlage der Position der Deuteriumatome im untersuchten Temperaturbereich ($200\,\mathrm{K} \leq T \leq 400\,\mathrm{K}$) zu beschreiben. Dennoch soll die fehlende Eindeutigkeit der Modelle, vor allem mit steigender Temperatur erwähnt werden. Daher kann die von Beckenkamp [12, 77] postulierte Besetzung von energetisch weniger günstigen Positionen unter Einbeziehung einer Ausrichtung der Anionen entlang $\langle 1\,1\,1 \rangle$ bzw. $\langle 1\,1\,0 \rangle$ nicht ausgeschlossen werden. Abbildung 5.11(e) auf Seite 183 zeigt die aus einer Entwicklung der Strukturfaktoren in Kubisch Harmonische Funktionen resultierende *pdf* der Deuteriumatome von CsDS bei $T = 400\,\mathrm{K}$. Eine Ausrichtung der Anionen entlang $\langle 1\,1\,1 \rangle$ kann demnach ausgeschlossen werden. Ferner legt die starke Delokalisierung der *pdf* eine andere nur unzufriedenstellend durch Sprungmodelle zu charakterisierende Bewegung der Reorientierung im Einfluß eines äußeren Potentials nahe. Anhand der Diffraktionsdaten ist eine entsprechende Analyse nicht mit ausreichender Genauigkeit durchzuführen. Eine Computersimulation, deren Ergebnisse durch einen Vergleich mit den bisherigen Daten gestützt werden, erscheint hier sehr sinnvoll. Ferner könnte eine quantitative Anpassung der Phononenzustandssumme mit den Ergebnissen dieser Simulation zu einem erweiterten Verständnis der HTM führen. Die Messung sollte hierfür den Energiebereich der HS-Streckschwingung miteinbeziehen und eine ausreichende Auflösung besitzen, damit die von Beckenkamp [12, 77] beobachtete Asymmetrie des Signals (Abb. 5.1 S. 166) in die Auswertung miteinbezogen werden kann.

Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Reorientierung der Anionen sowie die vermeintliche Diffusion der Kationen liegen im Trend der übrigen Alkalimetallhydrogensulfide (vgl. Tab. 4.23 S. 122, 4.28 S. 145 und 5.13 S. 199). Sie sinken mit weicher werdendem Potential.

Im untersuchten Temperaturbereich konnte für CsHS bzw. CsDS kein signifikanter Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Dynamik der Anionen beobachtet werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Protonierte und deuterierte Proben der Alkalimetallhydrogensulfide des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums wurden mit dem Ziel einer systematischen Charakterisierung von Struktur und Dynamik untersucht. Hierzu wurden Röntgen- und Neutronendiffraktion an Pulvern und Einkristallen (nur Neutronenbeugung) sowie NMR-Spektroskopie und quasielastische Neutronenstreuung an pulverförmigen Proben durchgeführt. IR- / Raman-Spektroskopie und DSC wurden zur Analyse der Phasenreinheit der genannten Verbindungen verwendet.

Die untersuchten Alkalimetallhydrogensulfide sind in zwei Gruppen aufzuteilen. Die Koordinationszahl sechs wird für die Schweratome der Na-, K- und Rb-Verbindung beobachtet. Demgegenüber ist die Koordinationszahl der Schweratome der Cs-Verbindung acht. Die Substanzgruppe zeichnet sich durch die Existenz von drei Modifikationen bei Normaldruck für jede der Verbindungen aus, diese sind für die sechsfach koordinierte Spezies jeweils isotyp. Mit steigender Temperatur wird eine zunehmende Reorientierungsfehlordnung der Anionen beobachtet. Diese ist im Rahmen von Splitlagenmodellen zu beschreiben, dabei wird für $T = 4\,\mathrm{K}$ eine antiferroelektrische Ordnung der Anionen beobachtet. In der MTM liegen die Wasserstoffpositionen mit dem Schwefelatom in einer Ebene und in der HTM sind sie dreidimensional um dieses angeordnet.

Bereits bei $T = 4\,\mathrm{K}$ wurde mittels Neutronendiffraktion eine Anisotropie der Wahrscheinlichkeitsdichte des Wasserstoffs beobachtet, die auf eine Librationsbewegung des Anions hindeutet. Die Amplitude dieser Kleinwinkelbewegung wächst deutlich mit der Temperatur.

Noch in der TTM setzt eine Reorientierung der Anionen ein. Diese führt für CsHS zu einem trikritischen Phasenübergang, der durch ein kritisches Gesetz mit einem kritischen Exponenten von $n = 0,30(2)$ zu beschreiben ist. Für die Na- und die K-Verbindung wird ebenfalls eine partielle Besetzung einer weiteren Position von Wasserstoff bereits in der TTM beobachtet. Die Besetzung der zweiten Position nimmt für die drei mit Neutronendiffraktion untersuchten Alkalimetallhydrogensulfide bei vergleichbaren Temperaturen mit steigender

Härte des Kationenpotentials ab. Hier wären die Einbeziehung der Rb-Verbindung sowie weitere Experimente an NaHS und KHS wünschenswert, um den Trend zu ergänzen und die Art des Phasenübergangs zu analysieren. Ferner erscheinen NMR-spektroskopische Untersuchungen und dielektrische Spektroskopie geeignet, die Zeitskala der Anionenreorientierung in der TTM zu ermitteln.

In der MTM der Alkalimetallhydrogensulfide der Koordinationszahl sechs wurde für NaHS und KHS eine Anharmonizität des Potentials der Wasserstoffatome durch Neutronenbeugung an pulverförmigen Proben detektiert. Diese konnte durch Einkristallneutronendiffraktion für KHS quantifiziert werden. Eine systematische, temperaturabhängige Diffraktionsstudie mit Neutronenstrahlung könnte sehr gut Informationen über die Atompotentiale in der MTM dieser Substanz liefern. Die Methode zur Zucht der Einkristalle von KHS und RbHS wurde im Rahmen dieser Arbeit so weit optimiert, daß Einkristalle in für Neutronendiffraktion ausreichender Größe dargestellt werden konnten. Eine weitere Optimierung würde sicherlich zu noch größeren Kristallen führen, die dann zur Messung der Phononendispersionen oder winkelabhängigen quasielastischen Experimenten verwendet werden könnten.

Die dominierende Bewegung der Anionen der MTM von MHS mit M = Na, K, Rb ist eine 180°-Reorientierung, was durch QENS- und NMR-Experimente in guter Übereinstimmung belegt wird. Die ermittelten Aktivierungsenergien im Bereich von $E_a \approx 20\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ und *Attempt Frequencies*, welche in der Größenordnung von MolekülLibrationen liegen, steigen mit der Härte des Umgebungspotentials der Anionen an. In diesen Trend läßt sich auch die Anionenreorientierung der Cs-Verbindung eingliedern. Allerdings kann das Bewegungsmodell für diese Verbindung nicht zweifelsfrei angegeben werden. Hierzu wären weitere Experimente mit QENS und NMR notwendig.

Für MHS mit M = Na, K, Rb sinkt die Korrelationszeit der Bewegung in der MTM mit steigender Temperatur von $\tau_c \approx 10^{-4}$ s auf $\tau_c \approx 10^{-12}$ s. Dieses entspricht einer Änderung der Reorientierungsraten um acht Größenordnungen. Mit der Phasenumwandlung in die HTM ist eine nochmalige Abnahme der Korrelationszeit um eine Größenordnung auf $\tau_c \approx 10^{-13}$ s verbunden. Auch die Aktivierungsenergien sinken deutlich ($E_a \approx 6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ für NaHS und KHS).

Die Wahrscheinlichkeitsdichte des Wasserstoffs ist in der HTM stark delokalisiert, der Einfluß des Kationenpotentials verhindert jedoch eine Ausrichtung des Dipols mit den positiv polarisierten Deuteriumatomen auf die Kationen. Die übrigen Orientierungen werden beobachtet, wobei die Maxima der Wahrscheinlichkeitsdichten für eine Orientierung in Richtung der Flächen des Koordinationspolyeders ermittelt werden.

Die thermische Auslenkung der Kationen ist bemerkenswert groß. Dieses gilt besonders für die Na-Verbindung. Sie kann als eine Rotations-Translationskopplung der Kationenbewegung an die Reorientierung der Anionen interpretiert werden. Die Kopplung erfolgt durch die elektrostatische Repulsion der Kationen und der positiv polarisierten Deuteriumatome.

Eine Analyse der Spin-Gitter Relaxationszeiten läßt eine diffusive Bewegung der Kationen in der HTM als wahrscheinlich erscheinen. Diese setzt für KHS und RbHS bereits in der MTM oberhalb von $T \approx 360\,\mathrm{K}$ ein. Zur Überprüfung dieser These sollten Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist in einfacher Weise auf die dirigierende Beeinflussung des Umgebungspotentials auf die Anionenbewegung zu reduzieren. Dabei ist es erstaunlich, inwieweit einfachste Madelung-Rechnungen auf der Basis eines Punktladungsmodells die Eingrenzung von zu erwartenden Aktivierungsenergien und Potentialverläufen ermöglichen.

Insgesamt erscheint die Datenlage für diese Verbindungsklasse nun so gut zu sein, daß Molekulardynamik-Rechnungen für dieses System einen sehr guten Vergleich von Theorie und Experiment ermöglichen würden.

Anhang A

Programmbeschreibungen

Die Programmbeschreibungen sind kurz gehalten, da die Programme sehr auf die mit den Alkalimetallhydrogensulfiden verbundenen Fragestellungen zugeschnitten sind. Dennoch sollten anhand der gegebenen funktionalen Diagramme, der Erläuterungen sowie den in Kapitel 3 dargelegten theoretischen Grundlagen und Beispielen die Ansätze zur Erstellung der Programme verständlich sein. Der Autor ist gerne bereit, auf Anfrage den Quellcode der Programme sowie Eingabedateien und Beispiele zur Verfügung zu stellen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Programme auf Funktionen der Numerical Recipes in C zurückgreifen, so daß die damit verbundenen Lizenzbedingungen zur Nutzung der Programme erfüllt sein müssen [98].

A.1 Deuteronen Spin-Gitter Relaxation

Für ein durch N Positionen gegebenes Bewegungsmodell wird die gemittelte Spin-Gitter Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$ berechnet. Hierzu müssen die bedingten Wahrscheinlichkeiten $P(k, \tau | l, 0)$ berechnet werden (Kap. 3.3.9.7).

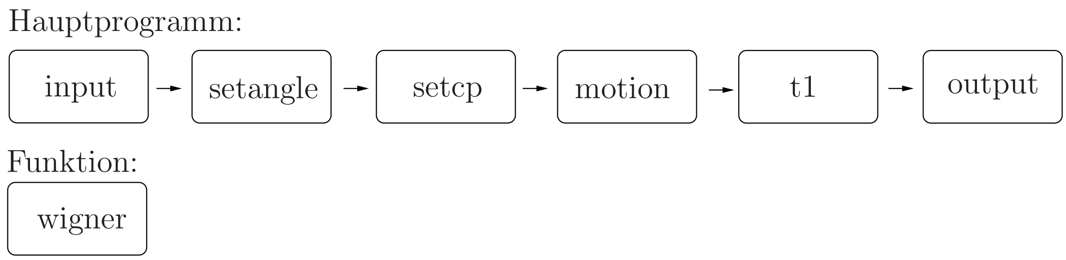


Abbildung A.1: Funktionales Diagramm des Computerprogramms zur Berechnung von gemittelten T_1-Zeiten für Deuteronen.

input: Einlesen der Startparameter

- Anzahl der Kristallitorientierungen n
- statische Quadrupolkopplungskonstante QCC
- Eulerwinkel Ω_{PC} der Orientierungen des betrachteten Teilchens ($PAS \Rightarrow CAS$)
- Korrelationszeiten der i Bewegungen τ_i

setangle: Belegung eines Arrays mit n Kristallitorientierungen

setcp: Initialisierung des Arrays der bedingten Wahrscheinlichkeiten $P(k, \tau|l, 0)$. Dazu sind diese zuvor zu berechnen und ihrer Zeitabhängigkeit entsprechend nach Summanden zu ordnen. Es sind ausschließlich zeitabhängige Terme zu berücksichtigen.

z.B.: $P(k, \tau|l, 0) = \underbrace{c_0}_{\neq f(\tau)} + c_1 \cdot e^{-r_1\tau} + c_2 \cdot e^{-r_2\tau} \cdots$

cp[k][l][1] $= c_1$

cp[k][l][2] $= c_2$ u.s.w.

motion: Berechnung des Bewegungsmittels und anschließende Initialisierung des Arrays cii[i][a][a'] mit den zu einer Zeitabhängigkeit i und zu den Quantenzahlen a und a' gehörigen Bewegungsmitteln (Gl. 3.101 S. 51).

t1: Berechnung von $\langle T_1 \rangle$ durch Summation der inversen T_1-Zeiten der einzelnen n Kristallitorientierungen (Gl. 3.104 S. 52, 3.132 S. 60, 3.133 S. 60 und 3.134 S. 60). Die Mittelung der T_1-Zeiten gilt nur für die Anfangssteigung der integralen Magnetisierung, oder wenn deren Relaxation exponentiell erfolgt (Kap. 3.3.9.7 und 4.8.4).

output: Ausgabe von $\langle T_1 \rangle$

wigner: Funktion mit dem Rückgabewert der komplexen Zahl $\mathcal{D}^{(2)}_{aq}(\Omega)$

A.2 Potential

Das Programm dient zur Abschätzung des Umgebungspotentials der Wasserstoffatome. Dazu wird ein Anion, welches sich im Ursprung (0,0,0) einer aus vielen Multipolzellen gebildeten Superzelle befindet, schrittweise reorientiert. Der Schwefel kann im Falle der Hydrogensulfide in guter Näherung als Massenschwerpunkt gewählt werden. Die Symmetrie der Bewegung legt eine Darstellung der Ergebnisse in sphärischen Koordinaten nahe. Als Startpunkt der Berechnungen wird wahlweise eine Position vorgegeben oder eine Ausrichtung des Ions auf das nahegelegenste Kation gewählt. Die Positionen des Ions werden dann durch Änderung der Polarwinkel der HS-Bindungsachse variiert.

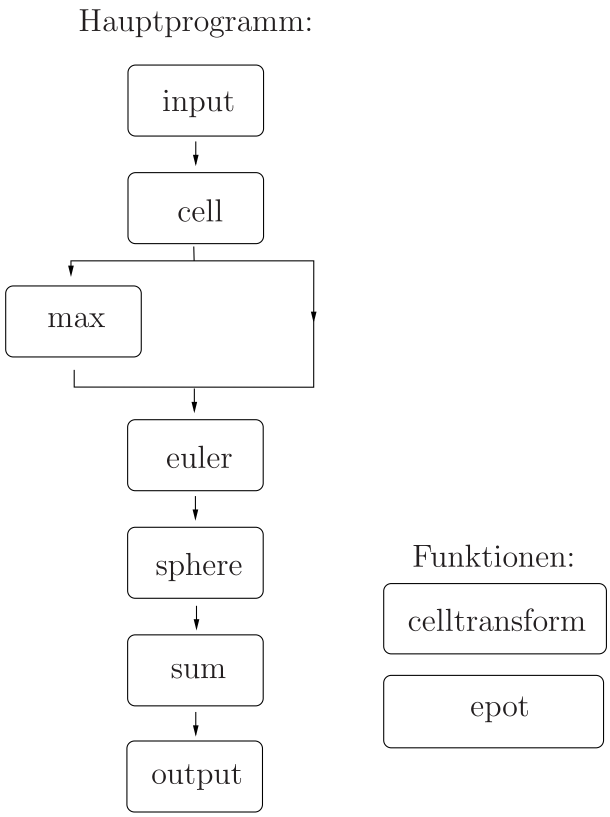


Abbildung A.2: Funktionales Diagramm des Computerprogramms zur Abschätzung der Potentiale der Wasserstoffatome für Alkalimetallhydrogensulfide.

input: Einlesen der Startparameter

- Gitterparameter $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$
- Punktlagen der Teilchen
- Ladung der Teilchen
- Symmetrieoperationen der Raumgruppe
- Vektor für die Orientierung des zentralen Ions (optional)

cell: Erzeugung einer Multipolzelle mit der Gesamtladung von $q = 0$ und Grenzen von $(-1 \leq X \leq 1)$ für $X = x, y, z$ in fraktionierten Elementarzellkoordinaten. Die Ladung von auf den Ecken bzw. Kanten befindlichen Teilchen wird ihres Anteils zur Multipolzelle entsprechend reduziert. Die zu einer solchen Multipolzelle gehörigen Positionen (fraktionierte Koordinaten) der Teilchen sowie deren Ladung werden an ein Array übergeben. (Die Ladung kann zur Unterscheidung der Teilchen verwendet werden.)

max: Berechnung der Startposition des Wasserstoffatoms

euler: Eulertransformation zur Synchronisation von Bewegungs- und kristallographischem Koordinatensystem. Dazu müssen die Positionen der Teilchen in kartesischen Koordinaten bekannt sein.

sphere: Initialisierung eines Arrays mit den kartesischen Koordinaten der zur Reorientierung des Ions gehörigen Positionen des betrachteten Wasserstoffatoms.

sum: Summation der potentiellen Energie durch Aufruf der Funktion epot für alle Teilchen der durch Translation der Multipolzelle erzeugten Superzelle

output: Ausgabe von φ, θ und E_{pot}

celltransorm: Transformation von fraktionierten in kartesische Koordinaten

epot: Coulomb Energie $E_{pot}(r) = \sum \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r}$

A.3 Zweite Momente

Das M_2 der Protonenresonanz für eine gegebene Kristallstruktur ist das Ergebnis dieses C-Programms. Es wird die Kopplung aller Teilchen berücksichtigt, die ein von Null verschiedenes gyromagnetisches Verhältnis besitzen. Sollte die Probe Elemente beinhalten, die nicht isotopenrein sind, so ist in erster Näherung das gyromagnetische Verhältnis des Majoritäts-Isotops zu berücksichtigen.

Es wird eine Summation der Wechselwirkungsanteile für Teilchen bzw. Ionen durchgeführt, deren Schwerpunkte in einer maximalen Entferung (r_{max}) zum Ursprung der Superzelle sind.

Nach der Erzeugung einer Elementarzelle werden die in Bindungsdistanz ($d(\mathrm{HS}) = 1.34\,\mathrm{Å}$) zu einem Schwefelatom befindlichen Protonenpositionen zu einem Ion zusammengefaßt. Diese Vorgehensweise ist nötig, da verschiedene kristallographische Lagen der Wasserstoffatome zu einem Ion gehören können.

Eine schematisierte Skizze des Programmablaufs ist in Abbildung A.3 zu sehen. Da die Programme in ihrem Ablauf sehr ähnlich sind, sind dort auch die zur Berechnung der T_1-Zeit von Protonen notwendigen Funktionen aufgeführt.

input: Einlesen der Startparameter

- gyromagnetische Verhältnisse
- Kernspins sowie die in Kapitel A.2 genannten Parameter

cell: Generierung einer Elementarzelle und anschließende Sortierung der Wasserstoffpositionen zu HS^--Ionen.

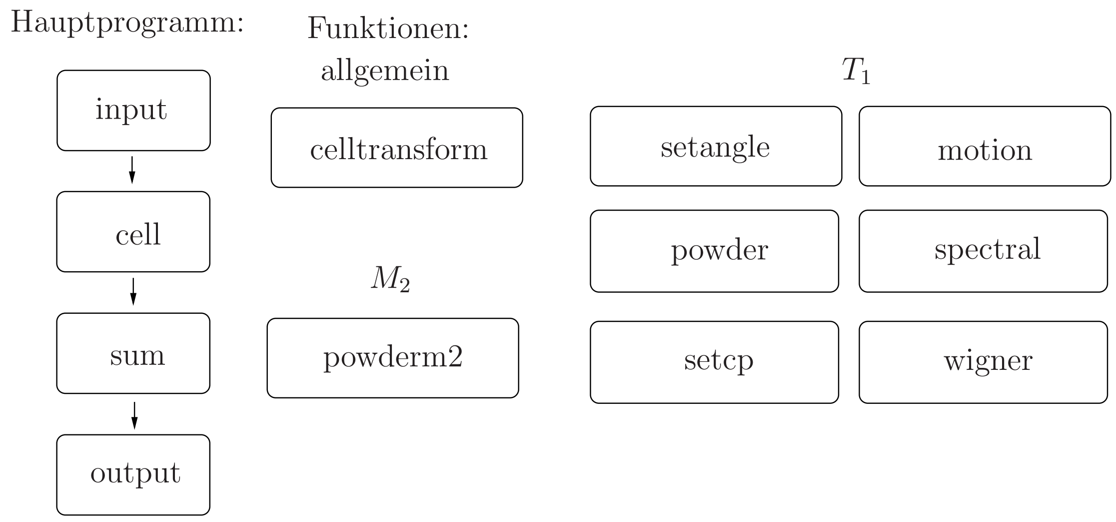


Abbildung A.3: Funktionales Diagramm zum Computerprogramm zur Berechnung der M_2 für Protonenspektren bzw. der T_1-Zeiten für Protonen.

sum: Summation der Wechselwirkungsanteile durch Aufruf der Funktion powderm2 für alle Teilchen innerhalb eines maximalen Abstandes zum Zentrum der Superzelle

output: Ausgabe des M_2

powderm2: Berechnung des pulvergemittelten M_2-Anteils für die Kopplung zweier Kernspins. Zur Bildung des Pulvermittels sei auf die Arbeit von Goc [33] hingewisen.

A.4 Protonen Spin-Gitter Relaxation

Es werden für jede aus den bedingten Wahrscheinlichkeiten oder deren Produkten resultierende Zeitabhängigkeit i die pulvergemittelten Koeffizienten k[i] der Lorentz-Funktion $\mathcal{L}_i(\omega, \tau_i)$ der spektralen Dichten berechnet. Diese können durch Variation der Korrelationszeiten (τ_i) dazu verwendet werden, die Spin-Gitter Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen (Arrhenius-Ansatz für τ_i).

Für die Berechnung müssen die bedingten Wahrscheinlichkeiten des betrachteten Moleküls bekannt sein. Ferner müssen für den Fall zweier durch Bewegung beeinflußter Spins die Produkte ihrer bedingten Wahrscheinlichlkeiten bekannt sein. Diese sind auf ihre Zeitabhängigkeiten zu analysieren, so daß eine korrekte Summation der Einzelbeiträge zu den Koeffizienten der zu einer Zeitabhängigkeit i gehörigen Lorentz-Funktion möglich ist.

Eine Abbildung des funktionalen Diagramms ist in Anhang A.3 zu sehen. Der Unterschied zum hier erläuterten Programm besteht in der Datenausgabe sowie in der aufgerufenen Funktion zur Berechnung des Wechselwirkungsanteils.

setangle: siehe Anh. A.1

powder: Initialisierung eines Arrays

$\text{pow}[q][a][a'] = \mathcal{D}^{(2)*}_{aq}(\Omega_{CL})\, \mathcal{D}^{(2)}_{a'q}(\Omega_{CL})$

Für pulverförmige Proben hoher Protonendichte ist wegen der zu erwartenden schnellen Spindiffusion eine Unterscheidung der spektralen Dichten J_q mit $q = 0,\ 1,\ 2$ nicht notwendig [18].

setcp: siehe Anh. A.1

Es müssen auch die nicht zeitabhängigen Anteile der bedingten Wahrscheinlichkeiten berücksichtigt werden, da diese für Produkte wie $\text{cp}[k1][l1][1] \neq f(\tau) \times \text{cp}[k2][l2][j] = f(\tau)$ benötigt werden.

motion: siehe Anh. A.1

Es ist jedoch eine Fallunterscheidung notwendig:

1. nur der betrachtete Spin wird durch Bewegung beeinflußt (Gl. 3.135 S. 61).
2. beide wechselwirkenden Spins werden durch Bewegung beeinflußt (Gl. 3.136 S. 61).

spectral: Bildung der pulvergemittelten Koeffizenten der Lorentz-Funktionen $\mathcal{L}_i(\omega, \tau_i)$

$K_q[i] = \sum_{(a,a')=-2}^{2} \text{pow}[q][a][a'] \cdot cii[i][a][a']$

wigner: siehe Anh. A.1

Die Berechnung der T_1-Zeit erfolgt nach Gleichung 3.105 auf Seite 52, wobei die Spektralen Dichten als Summe der Beiträge aller Zeitabhängigkeiten gegeben sind.

Literaturverzeichnis

[1] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford, New York (1961).

[2] K. G. Adams. *Software für ein Vierkreisdiffraktometer mit Flächendetektor für Einzelreflexe*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1999).

[3] S. Albert. **** unbekannt ****. Dissertation, Technion, Israel (1969).

[4] S. Albert, J. Grunzweig-Grossar, J. Perkel. Low-Temperature Phase Transition in CsSH. *J. Chem. Phys.* **52**, 5962–5963 (1970).

[5] D. T. Amm, S. L. Segel, R. D. Heyding, K. Hunter. Proton nuclear magnetic resonance and line shape analysis in the alkali metal hydroxides: LiOH, NaOH, KOH and RbOH. *J. Chem. Phys.* **82**(6), 2529–2534 (1985).

[6] R. Bachmann, H. Schulz. Anharmonic Potentials and Pseudo Potentials in Ordered and Disordered Crystals. *Acta Crystallogr.* **A40**, 668–675 (1984).

[7] G. E. Bacon. *Neutron Diffraction*. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Clarendon Press, Oxford, 2. Auflage (1962).

[8] M. Bak, N. C. Nielsen. Repulsion, A Novel Approach to Efficient Powder Averaging in Solid-State NMR. *J. Magn. Res.* **125**, 132–139 (1997).

[9] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen. SIMPSON: A general Simulations Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Mag. Res* **147**, 296–330 (2000).

[10] J. T. Bastow. Continous-Wafe NQR of sodium-23 in NaOH. *J. Mag. Res.* **63**, 590–592 (1985).

[11] T. J. Bastow, M. M. Elcombe, C. J. Howard. Low temperature Phase Transition in NaOD. *Solid State Commun.* **57**(5), 339–341 (1986).

[12] K. Beckenkamp. *Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Bindungsverhältnisse in kristallinen Hydroxiden, Hydraten und Hydrogensulfiden*. Dissertation, Universität Gesamthochschule Siegen (1991).

[13] K. Beckenkamp, H. D. Lutz. Lattice Vibration Spectra Polymorphism and Phase Transitions of the Isostructural MSH (M = Na, K and Rb). *J. Solid State Chem.* **109**, 241–250 (1994).

[14] K. Beckenkamp, H. D. Lutz, U. Metzner, H. Jacobs. Lattice Vibration Spectra Part LXIV Raman spectroscopic study of lithium hydrogensulfide LiHS: dynamic and order-disorder phase transitions. *J. Mol. Struct.* **245**, 203–213 (1991).

[15] M. Bee. *Quasielastic Neutron Scattering.* Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1989).

[16] P. W. R. Bessonette, M. A. White. Why is there no low-temperature phase transition in NaOH? *J. Chem. Phys.* **110**(8), 3919–3925 (1999).

[17] H. J. Bleif, H. Dachs. Crystalline Modifications and Structural Phase Transitions of NaOH and NaOD. *Acta Crystallogr.* **A48**, 470–476 (1982).

[18] T. Blochowicz, A. Kudlik, S. Benkhof, J. Senker, E. Rössler. The spectral density in simple organic glass formers: Comparison of dielectric and spin-lattice relaxation. *J. Chem. Phys.* **110**(22), 12011–12022 (1999).

[19] N. Blombergen, E. M. Purcell, R. V. Pound. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.* **73**(7), 679–712 (1948).

[20] J. Bock. *Synthese und Charakterisierung von Verbindungen einiger d-Metalle: Alkaliamido- und Hydroxometallate, Hexaamminkomplexe sowie γ'-Eisennitrid,* Fe_4N. Dissertation, Universität Dortmund (1986).

[21] G. Bricogne. *International Tables for Crystallography, Volume B*, Kapitel Fourier Transforms in crystallography: theory, algorithms, and application. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1996).

[22] W. R. Bushing, H. A. Levy. The Effect of Thermal Motion on the Estimation of Bond Length from Diffraction Measurements. *Acta Crystallogr.* **17**, 142 (1964).

[23] P. E. Cade. Hartree-Fock Wavefunctions, Potential Curves, and Molecular Properties for OH^- ($^1\Sigma^+$) and SH^- ($^1\Sigma^+$). *J. Chem. Phys.* **47**(7), 2390–2406 (1967).

[24] R. Chelli, G. Cardini, S. Califano. A molecular dynamics study of translation-rotation coupling in the NaCN plastic crystal. *J. Chem. Phys.* **107**(19), 8041–8050 (1997).

[25] E. C. W. Clarke, D. N. Glew. Deuterium and hydrogen sulfides: vapor pressures, molar volumes, and thermodynamic properties. *Can. J. Chem.* **48**, 764 (1970).

[26] C. K. Coogan, G. G. Belford, H. S. Gutowsky. NMR Studies of Phase Transitions I. NaSH. *J. Chem. Phys.* **39**(11), 3061–3070 (1963).

[27] H. Dachs. Bestimmung der Lage des Wasserstoffs in LiOH durch Neutronenbeugung. *Z. Kristallogr.* **112**, 60–67 (1959).

[28] W. Derbyshire, J. P. Stuart, W. Warner. Measurements of fluoride and phosphorus chemical shift anisotropies. *Mol. Phys.* **17**(5), 449–455 (1969).

[29] G. Dolling, B. M. Powell, V. F. Sears. Neutron Diffraction study of the plasic phases of polycrystalline SF_6 and CBr_4. *Mol. Phys.* **36**(6), 1859–1883 (1979).

[30] E. Dowty. Atoms for Windows, Version 3.1 (1995).

[31] E. Fukushima, S. B. W. Roeder. *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolds Approach.* Addison-Wesley Publishing Company (1981).

[32] B. C. Gerstein, C. R. Dybowski. *Transient Techniques in NMR of Solids: An Introduction to Theory and Practice.* Academic Press, INC., Orlando, San Diego, New York, Austin, London, Montreal Sydney, Tokyo, Toronto, third enlarged and updated edition (1985).

[33] R. Goc. Calculation of NMR second Moment for materials with different types of internal rotation. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **13**, 55–61 (1998).

[34] M. S. Greenfield, A. D. Ronemus, R. L. Vold, R. R. Vold. Deuterium Quadrupole-Echo NMR Spectroscopy. III. Practical Aspects of Lineshape Calculations for Multiaxis Rotational Process. *J. Mag. Reson.* **72**, 89–107 (1987).

[35] A. Gressler, G. Schaack, H. Bleif. Phonon Frequencies and Dynamics of the OH-Molecule in Sodium Hydroxide. *Phys. Stat. Sol. (b)* **104**, 151–159 (1981).

[36] F. Haarmann. *Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Dynamik von Molekülanionen in Natrium- und Kaliumhydrogensulfid.* Diplomarbeit, Universität Dortmund (1996).

[37] J. Haines, A. G. Christy. Hydrogen-bond formation in sodium and potassium hydrogensulfides at high pressure. *Phys. Rev. B* **44**(14), 8797–8805 (1992).

[38] C. W. Hamilton. Significance test of the crystallographic R factor. *Acta Crystallogr.* **18**, 502–510 (1965).

[39] W. C. Hamilton. *International Tables for Crystallography, Volume IV*, Kapitel Tests for Statistical Significance, Seiten 287–294. The Kynoch Press, Birmingham (1974).

[40] H. Hartmann, H. J. Frölich, F. Ebert. Über ein neues Pernitrid des Strontiums und Calciums und über die Imide der Erdalkalimetalle. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **218**, 181–189 (1934).

[41] K. H. Hellwege. *Einführung in die Festkörperphysik*, Band zweite korrigierte Auflage, Kapitel 6.2, Seiten 62–68. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1991).

[42] U. T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl. Orientational Glases. *Adv. Phys.* **39**, 405–615 (1990).

[43] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry.* Springer, Berlin, Heidelberg, New York und andere (1996).

[44] H. Honda, M. Kenmotsu, N. Onoda-Yamamuro, H. Ohki, S. Ishimaru, R. Ikeda, Y. Furukawa. ^{15}N and ^{133}Cs Solid NMR Studies on Ionic Dynamics in Plastic $CsNO_3$. *Z. Naturforsch.* **51a**, 761–768 (1996).

[45] A. Hüller, W. Press. Analysis of Orientational Disordered Structures III. Positive Definiteness of Orientational Distribution Functions. *Acta Crystallogr.* **A35**, 876–880 (1979).

[46] G. F. Hüttig. Apparat zur gleichzeitigen Druck- und Raummessung von Gasen (Tensi-Eudiometer). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **114**, 161–173 (1920).

[47] O. Isfort. *Die Dynamik von Benzol in Zeolith NaY, untersucht mit ein- und mehrdimensionalen Methoden der magnetischen Resonanz.* Dissertation, Universität Dortmund (1999).

[48] H. Jacobs, C. Erten. Über Kaliumhydrogensulfid, KSH. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 125–132 (1981).

[49] H. Jacobs, K. M. Hassiepen. Über die Dihydrogenphosphide der Alkalimetalle, MPH_2 mit M = Li, Na, K, Rb, Cs. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531**, 108–118 (1985).

[50] H. Jacobs, R. Kirchgässner. Bindungsverhältnisse in kristallinen Phasen von Caesiumhydrogensulfid, CsHS und CsDS. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **569**, 117–130 (1989).

[51] H. Jacobs, R. Kirchgässner, J. Bock. Darstellung und Kristallstruktur von Lithiumhydrogensulfid, LiSH. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **569**, 111–116 (1989).

[52] H. Jacobs, J. Kockelkorn, T. Tacke. Hydroxide des Natriums, Kaliums und Rubidiums: Einkristallzüchtung und röntgenographische Strukturbestimmung an der bei Raumtemperatur stabilen Modifikation. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531**, 119–124 (1985).

[53] H. Jacobs, B. Mach, B. Harbrecht, H. D. Lutz, J. Henning. Bindungsverhältnisse in den kristallinen Phasen von Caesiumhydroxid- und -deuterohydroxid, CsOH und CsOD. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544**, 55–73 (1987).

[54] H. Jacobs, U. Metzner, R. Kirchgässner, H. D. Lutz, K. Beckenkamp. Dynamik linearer Molekülanionen in den Hydrogensulfiden von Natrium, Kalium und Rubidium: Differential-Scanning-Kalorimetrie, Röntgen- und Neutronenbeugung. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **598/599**, 175–192 (1991).

[55] H. Jacobs, D. Schmidt. High Pressure Ammonolysis in Solid-State Chemistry. *Curr. Top. Mater. Sci.* **8**, 381–427 (1982).

[56] B. Jansen-Glaw, E. Rössler, M. Taupnitz, H. M. Vieth. Hexamethylbenzene as a sensitive nuclear magnetic resonance probe for studying organic crystals and glasses. *J. Chem. Phys.* **90**(12), 6858–6866 (1989).

[57] K. R. Jeffrey. Proton NMR Study of the Molecular Reorentation in the Trigonal Phase of Sodium Hydrosulfide. *Can. J. Phys.* **52**, 2370–2378 (1974).

[58] K. R. Jeffrey, S. L. Segel. Sodium NMR in the trigonal phase of sodium hydrosulfide. *Can. J. Phys.* **54**, 1651–1659 (1976).

[59] K. R. Jeffrey, R. E. Wasylishen. Molecular Reorientation in Sodium Hydrogensulfide: a Deuterium NMR Study. *Can. J. Phys.* **59**, 1585–1591 (1981).

[60] W. Jeitschko, E. Parthé, K. Yvone. LAZY-PULVERIX; Program to calculate the theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst.* **10**, 73–76 (1977).

[61] R. Juza, H. Jacobs. Neubestimmung der Kristallstruktur des Lithiumamids. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **391**, 271–279 (1972).

[62] R. Juza, H. Jacobs, W. Klose. Die Kristallstrukturen der Tieftemperaturmodifikationen von Kalium- und Rubidiumamid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 171–178 (1965).

[63] R. Juza, H. Schumacher. Zur Kenntnis der Erdalkalimetallamide. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 278–286 (1963).

[64] R. Juza, H. H. Weber, K. Opp. Kristallstruktur des Natriumamids. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **284**, 73–82 (1956).

[65] M. Kara, K. Kurki-Suonio. Symmetrized Multipole Analysis of Orientational Distributions. *Acta Crystallogr.* **A37**, 201–210 (1981).

[66] R. Kirchgässner. *Bindungsverhältnisse in Alkalimetallhydrogensulfiden und Ammonolyse von weißem Phosphor.* Dissertation, Universität Dortmund (1988).

[67] W. Kockelmann, M. Weißer, H. Heinen, A. Kirfel, W. Schäfer. Application spectrum and data quality of the time-of-flight neutron diffractometer ROTAX at ISIS. *Materials Science Forum* **332**, 321–324 (2000).

[68] W. F. Kuhs. Site-Symmetry Restrictions on Thermal-Motion-Tensor Coefficients up to Rank 8. *Acta Crystallogr.* **A40**, 133–137 (1984).

[69] W. F. Kuhs. The anaharmonic temperature factor in crystallographic structure analysis. *Aus. J. Phys.* **41**, 369–382 (1988).

[70] W. F. Kuhs. Generalized Atomic Displacements in Crystallographic Structure Analysis. *Acta Crystallogr.* **A48**, 80–98 (1992).

[71] S. Kumaqzawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata. MEED: a program package for electron-density-distribution calculation by the maximum-entropy method. *J. Appl. Cryst.* **26**, 453–457 (1993).

[72] F. C. V. der Lage, H. A. Bethe. A Method for Obtaining Eigenfunctions and Eigenvalues in Solids with an Application to Sodium. *Phys. Rev.* **71**(9), 612–622 (1947).

[73] A. C. Larson, B. von Dreele. General Structure Analysis System-GSAS. University of California, Los Alamos (1994).

[74] T. J. Lee, H. F. Schaefer. Systematic study of molecular anions within the self-consistent-field approximation: OH^-, CN^-, C_2H^-, NH_2^-, and CH_3^-. *J. Chem. Phys.* **83**(4), 1784–1794 (1985).

[75] G. Linde. *Darstellung und Untersuchung von Amiden und Imiden der Gruppen II A und III A.* Dissertation, Universität Kiel (1971).

[76] S. W. Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Band 1. Oxford University Press, Oxford, New York (1984).

[77] H. D. Lutz, K. Beckenkamp, H. Jacobs, R. Kirchgässner. Caesium Hydrosulphide CsS(D,H): Hydrogen Bonds and Disorder of the Hydrosulphide Ions. *J. Raman Spectrosc.* **25**, 395–402 (1994).

[78] B. Mach, H. Jacobs. Bindungsverhältnisse in kristallinen Phasen von Kaliumdeuterohydroxid, KOD. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **553**, 187–195 (1987).

[79] B. Mach, H. Jacobs, H. D. Lutz, J. Henning. Bindungsverhältnisse in kristallinen Phasen von Rubidiumhydroxid und -deuterohydroxid, RbOH und RbOD. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544**, 28–54 (1987).

[80] L. B. McCusker, R. B. V. Dreele, D. E. Cox, D. Louer, P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.* **32**, 36–50 (1999).

[81] R. L. McGreevy, E. W. J. Mitchell, F. M. A. Margaca. Inelastic neutron scattering studies of the dynamics of molten alkali halides. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **17**, 775–796 (1984).

[82] U. Metzner. *Die Struktur von Natriumhydroxidmonohydrat und Bindungsverhältnisse in Kristallinen Phasen von Alkalimetallhydrogensulfiden.* Dissertation, Universität Dortmund (1989).

[83] M. Müller. *Anordnung und Dynamik der NH_2^--Ionen in Kalium- und Strontiumamid: Untersuchungen mit Neutronenstreuung.* Dissertation, Universität Kiel (1996).

[84] M. Müller, B. Asmussen, W. Press, J. Senker, H. Jacobs, H. Büttner, W. Kockelmann, R. M. Ibberson. Dynamics of the amide ions in potassium amide: Orientational order and disorder. *Physica B* **234-236**, 45–47 (1997).

[85] M. Müller, B. Asmussen, W. Press, J. Senker, H. Jacobs, H. Büttner, H. Schober. Orientational order and rotational dynamics of the amide ions in potassium amide. II. Quasielastic neutron scattering. *J. Chem. Phys.* **109**(9), 3559–3567 (1998).

[86] M. Müller, J. Senker, B. Asmussen, W. Press, H. Jacobs, H. M. Mayer, R. M. Ibberson. Orientational order and rotational dynamics of the amide ions in potassium amide. I. Neutron diffraction. *J. Chem. Phys.* **107**(7), 2363–2373 (1997).

[87] M. Nagib, H. Jacobs. Neutronenbeugung am Lithiumdeuteroamid. *Atomkernenergie (ATKE)* **21**, 275–278 (1973).

[88] M. Nagib, E. v. Osten, H. Jacobs. Röntgen- und Neutronenbeugung und Bestimmung der molaren Wärmekapazität an Caesiumamid - $CsNH_2$ - und Caesiumdeuteroamid - $CsND_2$ - bei Temperaturen von 348 bis 33 K. *Atomkernenergie (ATKE)* **43**, 47–54 (1983).

[89] L. Ojamäe, K. Hermansson. Structural, Vibrational and Electronic Properties of a Crystalline Hydrate from Ab initio Periodic Hartree-Fock Calculations. *Acta Crystallogr.* **B50**, 268–279 (1994).

[90] I. Oppenheim, K. E. Shuler, G. H. Weiss. *Stochastic Processes in Chemical Physics: The Master Equation*. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, London (1977).

[91] G. E. Pake. NMR in hydrated Crystals: Fine Structure of the ^{1}H Line. *J. Chem. Phys.* **16**, 327–336 (1948).

[92] V. Petricek, M. Dusek. JANA98. Programs for Modulated and Composite Crystals. Institute of Physics, Praha, Czech Republic (1998).

[93] W. Press. Analysis of Orientationally Disordered Structures II. Examples: Solid CD_4, $p-D_2$ and ND_4Br. *Acta Crystallogr.* **A29**, 257–263 (1973).

[94] W. Press. *Springer Tracts in Modern Physics*, Kapitel Single-Particle Rotations in Molecular Crystals, Seiten 1–129. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).

[95] W. Press, H. Grimm, A. Hüller. Analysis of Orientationally Disordered Structures IV. Correlations between Orientation and Position of a Molecule. *Acta Crystallogr.* **A35**, 881–885 (1979).

[96] W. Press, A. Hüller. Analysis of Orientationally Disordered Structures I. Method. *Acta Crystallogr.* **A29**, 252–256 (1973).

[97] W. Press, A. Hüller. On the orientational order in $\beta-$nitrogen. *J. Chem. Phys.* **68**(10), 4465–4467 (1978).

[98] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical Recipies in C, The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2. Auflage (1992).

[99] D. L. Price, J. M. Rowe, J. J. Rush, E. Prince, D. G. Hinks, S. Susman. Single crystal neutron diffraction study of potassium cyanide. *J. Chem. Phys.* **56**(7), 3697–3702 (1972).

[100] A. Putnis. *Introduction to Mineral Sciences*, Kapitel 8 Energetics and mineral stability I - basic concepts. Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne (1992).

[101] O. Randl. SQW. ILL Report ILL96RA07T.

[102] M. A. Ratner, A. Nitzan. Fast ion conduction: Some theoretical issues. *Solid State Ionics* **28-30**, 3–33 (1988).

[103] A. G. Redfield. The Theory of Relaxation Processes. *Adv. Mag. Res.* **1**, 1–32 (1965).

[104] F. Rieutard, G. J. Kearley. INX program, UNIX version. ILL rep. 90RI17T.

[105] P. Rigny, J. Virlet. NMR Study of Molecular Motions near the Solid-Solid Transition in the Metal Hexafluorides. *J. Chem. Phys.* **51**(9), 3807–3816 (1969).

[106] J. M. Rowe, D. G. Hinks, D. L. Price, S. Susman. Single crystal diffraction study of sodium cyanide. *J. Chem. Phys.* **58**(5), 2039–2042 (1973).

[107] J. M. Rowe, R. C. Livingston, J. J. Rush. Neutron quasielastic Scattering Study of SH^- , Reorientation in the Cubic Phases of Caesium and Rubidium Hydrosulfide. *J. Chem. Phys.* **58**(12), 5469–5369 (1973).

[108] J. M. Rowe, R. C. Livingston, J. J. Rush. Neutron quasielastic scattering study of SH^- in rubidium hydrosulfide in the intermediate temperature trigonal phase. *J. Chem. Phys.* **59**(12), 6652–6655 (1973).

[109] J. M. Rowe, J. J. Rush, F. Lüty. Crystal structure of rubidium cyanide at 4 K determined by neutron powder diffraction. *Phys. Rev. B* **29**(4), 2168–2170 (1984).

[110] J. M. Rowe, J. J. Rush, E. Prince. Neutron diffraction study of the structure and phase transitions of alkali cyanide crystals. *J. Chem. Phys.* **66**(11), 5147–5148 (1977).

[111] J. M. Rowe, J. J. Rush, N. Vagelatos, D. L. Price, D. Hinks, S. Susman. Crystal dynamics on KCN and NaCN in the disordered cubic phase. *J. Chem. Phys.* **62**(11), 4551–4554 (1975).

[112] A. Rule. The Action of Hydrogen Sulphide on the Alkyloxides of the Metals. Part I. Sodium and Potassium. *J. Chem. Soc.* **99**, 558–565 (1911).

[113] J. J. Rush, L. A. de Graaf, R. C. Livingston. Neutron scattering investigation of the rotational dynamics and phase transitions in sodium and caesium hydrosulfides. *J. Chem. Phys.* **58**(8), 3439–3448 (1973).

[114] J. J. Rush, R. C. Livingston, G. J. Rosasco. Raman Scattering Study of Crystall Dynamics and Order-Disorder Transitions in Alkali Hydrosulfides. *Solid State Commun.* **13**, 159–162 (1973).

[115] L. M. Ryan, R. C. Wilson, B. C. Gerstein. The Chemical Shift Anisotropies of ^1H in $H_2O(s)$ and $H_2S(s)$. *Chem. Phys. Let.* **52**, 341–344 (1977).

[116] S. Sagnowski. Motionally averaged NMR moments and line shapes with chemical shift anisotropy. *Acta Phys. Pol. A* **45**(3), 387–395 (1974).

[117] M. Sakata, R. Mori, S. Kumazawa, M. Takata. Electron Density Distribution from X-ray Powder Data by Use of Profile Fits and the Maximum Entropy Method. *J. Appl. Chem.* **23**, 526–534 (1990).

[118] W. Schäfer, E. Jansen, R. Skowronek, G. Will, W. Kockelmann, W. Schmidt, H. Tieze-Janesch. Setup and use of ROTAX instrument at ISIS as angle-dispersive neutron powder and texture diffractometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **364**, 179–185 (1995).

[119] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymeres.* Academic Press, London, San Diego (1994).

[120] K. D. Schotte, P. Topalis, U. Schotte. Influence of boundary conditions on the ordering of elastic dipols. *Ann. Physik* **5**, 258–280 (1996).

[121] U. Schotte, K. D. Schotte, H. J. Bleif, H. Dachs, R. Papoular. Maximum-Entropy Analysis of the Cubic Phases of KOH and KOD, NaOH and NaOD. *Acta Crystallogr.* **A51**, 739–46 (1995).

[122] U. Schotte, K. D. Schotte, H. J. Bleif, M. Kabst, H.Dachs. The plastically crystalline phase of NaOH, NaOD, KOH and KOD. *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 7453–74 (1995).

[123] U. Schotte, K. D. Schotte, M. Kabst, H. Dachs. On the structural dynamics of plastically crystalline alkali hydroxides. *J. Phys: Condens. Matter* **4**, 9283–98 (1992).

[124] L. W. Schroeder, L. A. de Graaf, J. J. Rush. Neutron Diffraction Study of the Trigonal and Cubic Phases of NaSH. *J. Chem. Phys.* **55**(11), 5363–5369 (1973).

[125] J. Senker. *Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Dynamik von Molekülanionen in Kaliumamid und -hydroxid.* Diplomarbeit, Universität Dortmund (1992).

[126] J. Senker. *Untersuchungen zum Reorientierungsverhalten von Molekülionen in Alkali- und Erdalkalimetallamiden mit Festkörper-NMR-Spektroskopie und Neutronendiffraktion.* Dissertation, Universität Dortmund (1996).

[127] J. Senker, H. Jacobs, M. Müller, W. Press, H. M. Mayer, R. M. Ibberson. Structure Determination of a Low Temperature Phase of Calcium and Strontium Amide by means of Neutron Powder Diffraction on $Ca(ND_2)_2$ and $Sr(ND_2)_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 2025–2032 (1999).

[128] J. Senker, H. Jacobs, M. Müller, W. Press, P. Müller, H. M. Mayer, R. M. Ibberson. Reorentational Dynamics of Amide Ions in Isotypic Phases of Strontium and Calcium Amide. 1. Neutron Diffraction Experiments. *J. Phys. Chem. B* **102**, 931 (1998).

[129] J. Senker, H. Jacobs, M. Müller, W. Press, G. Neue. Reorientational Dynamics of Amide Ions in Isotypic Phases of Strontium and Calcium Amide II. Solid State NMR. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4497–4507 (1999).

[130] J. Senker, M. Müller, W. Press, H. M. Mayer, R. M. Ibberson, H. Jacobs. Structure determination and reorientational disorder in two phases of $Sr(ND_2)_2$ and $Ca(ND_2)_2$. *Physica B* **234-236**, 51–53 (1997).

[131] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, third enlarged and updated edition (1990).

[132] J. G. Smit, H. Dachs, R. E. Lechner. Reorientational motions of the OH^--ion in cubic sodium hydroxide. *Solid State Commun.* **29**, 219–223 (1979).

[133] H. W. Spiess. *NMR, Basic Principles and progress, Dynamic NMR Spectroscopy*, Kapitel Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation, Seiten 55–214. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).

[134] G. L. Squires. *Thermal Neutron Scattering*, Band 1. Cambridge University Press, London, New York, Melbourne (1978).

[135] W. Teichert. Umwandlungstemperaturen und Umwandlungswärmen der Alkalihydrogensulfide und -selenide. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **247**, 113–123 (1941).

[136] W. Teichert, W. Klemm. Zur Kenntnis der Hydrogensulfide und Hydrogenselenide der Alkalimetalle. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **243**, 86–98 (1936).

[137] W. Teichert, W. Klemm. Über die Lösungswärmen der Alkalihydrogensulfide und -selenide und einige daraus abgeleitete Größen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **246**, 3–13 (1941).

[138] J.-C. Tolédano, P. Tolédano. *The Landau Theory of Phase Transitions*, Band 3. World Scientific Publishing (1987).

[139] D. A. Torchia, A. Szabo. Spin-Lattice Relaxation in Solids. *J. Magn. Reson.* **49**, 107–121 (1982).

[140] D. L. VanderHart, H. S. Gutowsky. Rigid-Lattice NMR moments and line shapes with Chemical-Shift anisotropy. *J. Chem. Phys.* **49**(1), 261–271 (1968).

[141] D. L. VanderHart, H. S. Gutowsky. NMR Study of $BaFPO_3$: ^{31}P and ^{19}FChemical-Shift anisotropies and the absolute sign of the F-P coupling constant. *J. Chem. Phys.* **50**(3), 1058–1065 (1969).

[142] J. Weidlein, U. Müller, K. Denike. *Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1982).

[143] M. Weißer. *Charakterisierung des Flugzeit-Pulverdiffraktometers ROTAX an der gepulsten Strahlenquelle ISIS des Rutherford Appleton Laboratory in England*. Diplomarbeit, Mineralogisches Institut der Universität Würzburg (1998).

[144] C. D. West. The Crystal Structures of some Alkali Hydrogensulfides and Monosulfides. *Z. Kristallogr.* **88**, 97–115 (1934).

[145] M. A. White, S. A. Moore. A calorimetric investigation on the low-temperature phase transition in NaOD. *J. Chem. Phys.* **85**(8), 4629–4632 (1986).

[146] T. Williams, C. Kelley. *Gnuplot*. Gnu Public Licence (1986 - 1993, 1998).

[147] B. T. M. Willis, A. W. Pryor. *Thermal Vibrations in Crystallography*. Cambridge University Press, London, New York, Melbourne (1975).

[148] R. J. Witteborn, A. Szabo. Theory of NMR relaxation in macromolecules: Restricted diffusion and jump models for multiple internal rotations in amino acid sid chains. *J. Chem. Phys.* **69**(4), 1722–1736 (1978).

[149] S. Wolfram. *Mathematica, Ein System für Mathematik auf dem Computer*. Addison-Wesley Publishing Company, 2. Auflage (1996).

[150] R. A. Young. *International Union of Crystallography monographs on crystallography: 5*, Kapitel The Rietveld Method. Oxford University Press, Oxford, New York (1993).

[151] U. Zucker. *Bestimmung Anharmonischer Atompotentiale aus elastischen Streuexperimenten an Einkristallen in einer Anwendung auf den Ionenleiter Lithiumnitrid Li_3N*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1980).

Lebenslauf

Name:	Frank Haarmann
Geburtsdatum:	21.08.67
Geburtsort:	Dortmund
Statsangehörigkeit	deutsch
Familienstand:	verheiratet

Schulbildung

08/74 - 06/78	Gildengrundschule
08/78 - 06/82	Stadtgymnasium Dortmund
08/82 - 06/85	Johann-Gutenberg-Realschule, Dortmund
08/85 - 06/88	Aufbaugymnasium Dortmund Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

09/88 - 04/90	Erna-David-Zentrum, Dortmund, Altenpflege

Studium

10/90 - 07/96	Universität Dortmund
15/02/93	Diplom-Vorprüfung
15/07/96	Diplom-Hauptprüfung
01/96 - 07/96	Diplomarbeit (Titel: Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Dynamik von Molekülanionen in Natrium- und Kaliumhydrogensulfid) bei Prof. Dr. H. Jacobs
07/96 - 01/01	Dissertation (Titel: Alkalimetallhydrogensulfide Struktur und Dynamik: Eine Untersuchung im Temperaturbereich von $4\,\mathrm{K} \leq T \leq 520\,\mathrm{K}$ mit elastischer und quasielastischer Neutronenstreuung sowie Festkörper NMR-Spektroskopie) bei Prof. Dr. H. Jacobs
29/01/01	Tag der mündlichen Promotionsprüfung

Erwerbstätigkeit

12/93 - 07/95	studentische Hilfskraft der Universität Witten-Herdecke
05/95 - 07/95	studentische Hilfskraft der Universität Dortmund
08/96 - 06/00	wissenschaftlicher Angestellter der Universität Dortmund