

Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

Zentrallinien-NMR an stark quadrupolar gestörten Kernen in molekularen und ionischen Kristallen

Joachim Beerwerth
geboren in Bad Soden am Taunus

2022

Lehrstuhl für Experimentelle Physik III
Fakultät Physik
Technische Universität Dortmund

Dissertation
Technische Universität Dortmund
Fakultät Physik
Experimentelle Physik III
Dortmund

Erstgutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Vogel
Abgabedatum: 15. Juli 2022
Disputationsdatum: 24. Oktober 2022

Kurzfassung

Dynamische Prozesse in molekularen und ionischen Kristallen werden mithilfe der Zentrallinien-NMR an den stark quadrupolar gestörten Kernen ^{11}B und ^{17}O untersucht. Dazu werden ^{11}B -Relaxationszeiten in Orthocarboran gemessen und diese bezüglich der Moleküldynamik interpretiert. In Natriumnitrat wird der Dreiplatzsprung des planaren Nitrations mittels ^{17}O -NMR untersucht. Diese Dynamik wird mit NMR-Spektren, stimulierte Echos und Relaxationszeiten untersucht. Mithilfe von Simulationen können aus gemessenen Spektren Sprungraten bestimmt werden. Ein ^{17}O Hochtemperaturspektrum von Natriumnitrat wird mithilfe gemittelter Tensoren beschrieben. Die Reorientierungsdynamik in Natriumnitrat weist eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,38 \text{ eV}$ auf. Als Beispiel für einen Tetraedersprung wird Kaliumpermanganat mithilfe der ^{17}O -NMR untersucht. Hier wird mithilfe von stimulierten Echos eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,35 \text{ eV}$ für die Sprünge der Sauerstoffatome bestimmt. Auch für Kaliumpermanganat werden die Relaxationszeiten gemessen und bezüglich der Reorientierungsdynamik interpretiert.

Abstract

Dynamic processes in molecular and ionic crystals are investigated using central line NMR on the strongly quadrupolar perturbed nuclei ^{11}B and ^{17}O . For this purpose, ^{11}B relaxation times are measured in orthocarborane and interpreted in terms of molecular dynamics. In sodium nitrate, the three side jump of the planar nitrate group is studied by ^{17}O NMR. The dynamics of the ion are investigated by NMR spectra, stimulated echoes and relaxation times. Combining the results from simulations with measured spectra, jump rates are determined. A ^{17}O high temperature spectrum of sodium nitrate is described using averaged tensors. The reorientational dynamics in sodium nitrate has an activation energy of $E_A = 0,38 \text{ eV}$. As an example for a tetrahedral jump, potassium permanganate is studied using ^{17}O NMR. Here, with the aid of stimulated echoes, an activation energy of $E_A = 0,35 \text{ eV}$ is determined for the jumps of oxygen atoms. The relaxation times are also measured for potassium permanganate and interpreted with respect to the reorientational dynamics.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen der NMR	3
2.1	Zeeman-Wechselwirkung	3
2.2	Einstrahlung von Radiofrequenz-Feldern	6
2.3	Wechselwirkungen	6
2.3.1	Quadrupolwechselwirkung	6
2.3.2	Chemische Verschiebung	11
2.3.3	Dipol-Dipol-Wechselwirkung	12
	Entkopplung	13
2.4	Magic Angle Spinning	14
2.5	Detektion von dynamischen Prozessen	15
2.6	Relaxation	16
2.7	Simulation	17
2.8	Vorhersage von NMR-Parametern mittels Dichtefunktionaltheorie	18
3	Experimenteller Aufbau	22
3.1	Spektrometeraufbau	22
3.1.1	Magnet	22
3.1.2	Spektrometer	23
3.1.3	Probenkopf	24
3.2	Spektrometereinstellungen	27
3.3	Kalibrationsexperimente	28
3.4	Datenverarbeitung	29
4	Messergebnisse	30
4.1	Orthocarboran	30
4.1.1	Literatur	31
4.1.2	Dichtefunktionaltheorie	32
4.1.3	Spektren	35
4.1.4	Relaxation	41
	Longitudinale Relaxation	41
	Transversale Relaxation	44
4.1.5	Stimulierte Echos	49

4.1.6	Diskussion	54
4.2	Natriumnitrat	56
4.2.1	Literatur	58
4.2.2	Spektren	58
4.2.3	Relaxation	61
4.2.4	Stimulierte Echos	66
4.2.5	Diskussion	66
4.3	Kaliumpermanganat	70
4.3.1	Literatur	71
4.3.2	Spektren	72
4.3.3	Relaxation	75
4.3.4	Stimulierte Echos	79
4.3.5	Diskussion	81
5	Zusammenfassung	87
A	Sphärische Tensoroperatoren	90
B	Kanalbelegung am Eigenbauspektrometer OLI	91
C	Liste eigener Publikationen	93
	Literatur	95

1 Einleitung

Für viele technische Entwicklungen ist es hilfreich, Materialeigenschaften genau zu kennen. Ein Beispiel dafür ist die Ionenleitfähigkeit in Ionenleitern, welche beispielsweise für Batterien, Lambda-Sonden oder Brennstoffzellen verwendet werden. Eine exakte Kenntnis der Transportprozesse ermöglicht eine gezielte Optimierung der Materialien, um deren elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Auch für biologische Systeme ist es interessant, genaue Informationen zu dynamischen Prozessen zu ermitteln.

Anders als beispielsweise die dielektrische Spektroskopie oder die Rheologie, welche einen eher makroskopischen Einblick in dynamische Prozesse geben, ermöglicht die Kernspinresonanz (englisch Nuclear Magnetic Resonance (NMR)) einen mikroskopischen Einblick in die Dynamik der untersuchten Materialien. Die NMR ermöglicht also eine detaillierte Untersuchung der Geometrie von dynamischen Prozessen auf einer mikroskopischen Ebene.

In der Vergangenheit wurden in der NMR viele Methoden entwickelt, um dynamische Prozesse zu untersuchen. Hierbei wurde häufig der Spin $I = \frac{1}{2}$ Kern ^{13}C und der Spin $I = 1$ Kern Deuterium (^2H) betrachtet. Dabei ist das NMR-Spektrum des ersten Kerns durch Effekte der chemischen Verschiebung dominiert, das des zweiten Kerns durch die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung. [SS94] Bei Kernen mit einem halbzahligen Spin größer als 1, also $I = \frac{2n+1}{2} > 1$, bei denen die Quadrupolwechselwirkung in zweiter Ordnung relevant ist, wird meist nur die Zentrallinie angeregt. Viele der Experimente und Methoden, welche für die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung verwendet werden, wie stimulierte Echos, zweidimensionale Austauschpektren, Relaxometrie oder die Untersuchung der Linienform von Spektren können auch auf die Quadrupolwechselwirkung in zweiter Ordnung übertragen werden. Ein wichtiges Instrument bei der theoretischen Modellierung der Dynamik mithilfe der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung sind Random Walk Simulationen. Auch diese lassen sich auf die Quadrupolwechselwirkung in zweiter Ordnung übertragen. Hier können jedoch Einschränkungen auftreten, welche in dieser Arbeit betrachtet werden. Die Verwendung dieser Methoden auch für diese Kerne ist interessant, weil ungefähr zwei Drittel aller für die NMR geeigneten Kerne einen halbzahligen Spin größer eins aufweisen [SE99]. Zu diesen Kernen gehört auch mit ^{17}O das einzige Sauerstoffisotop, welches mit $I = \frac{5}{2}$ einen Spin ungleich

Null aufweist. Da Sauerstoff in einer Vielzahl an organischen und anorganischen Materialien vorkommt, ist es interessant, diesen Kern für die Untersuchung von Materialien nutzen zu können. Dies in dieser Arbeit entwickelten Methoden sind jedoch nicht nur auf diesen speziellen Kern begrenzt, sondern es können viele weitere Kerne genutzt werden, welche die Untersuchung zahlreicher auch anorganischer Materialien ermöglichen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Methoden zur Untersuchung von Moleküldynamik mit der NMR an halbzahligen Spins weiter zu entwickeln. Eine interessante Fragestellung ergibt sich aus der Untersuchung von Natriumnitrat mit der ^{17}O -NMR. Hier wurde in der Literatur kürzlich ein zweiter Übergang der Linienform bei sehr schneller Dynamik beobachtet [HWG17], welcher mit einer Änderung der mittleren Frequenz einhergeht. Dieser Effekt kann mit den für Deuteronen üblichen Random-Walk-Simulationen nicht nachvollzogen werden. Bei der ^2H NMR stellt sich ab einer gewissen Frequenz der Reorientierungsdynamik ein bewegungsver-schmälertes Spektrum ein, welches sich nicht weiter ändert. Dahingegen sind in der zitierten Arbeit weitere Änderungen in der Form des Spektrums zu sehen. Natriumnitrat ist ein ionischer Kristall mit einer planaren Nitrat-Gruppe, welche eine dreizählige Symmetrieachse aufweist. Das Besondere an der Dynamik ist also, dass diese anisotrop ist, genauer gesagt einen Dreiplatzsprung aufweist. In der Vergangenheit wurde bereits ein Zweiplatzsprung genauer mit der ^{17}O NMR erforscht [Bee+18]. Vor diesem Hintergrund ist es besonders interessant, die Untersuchungen auf andere Reorientierungsgeometrien wie zum Beispiel auf einen Dreiplatzsprung auszudehnen. Als weiteres Modell soll noch ein Tetraedersprung untersucht werden. Hierfür eignet sich der ebenfalls ionische Kristall Kaliumpermanganat welcher eine Permanganat-Gruppe enthält, bei der die Sauerstoffatome tetraedrisch um das zentrale Mangan angeordnet sind. Daher sollte es möglich sein, mittels ^{17}O NMR einen Tetraedersprung zu beobachten. Um einen weiteren Kern und ein weiteres Modell zu betrachten wird der molekulare Kristall Orthocarboran mittels ^{11}B NMR untersucht.

In dieser Arbeit wird zunächst kurz auf die theoretischen Grundlagen eingegangen, die zum Verständnis der verwendeten Methoden erforderlich sind. Als Nächstes werden detailliert die experimentellen Details dargestellt. Danach folgt ein Kapitel mit den Messergebnissen für die drei beschriebenen Substanzen. Zum Schluss werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen der NMR

Bei der Kernspinresonanz wird genutzt, dass viele Atomkerne, also solche die einen Kernspin $I \neq 0$ haben über ein magnetisches Dipolmoment verfügen. In einem Magnetfeld werden die Energieniveaus dieser Kerne aufgespalten. Hierdurch ist es mit hochfrequenten Magnetfeldern möglich, Spektroskopie durchzuführen. Diese Methode wird vielfach zur Untersuchung von Flüssigkeiten und Festkörpern genutzt. Es ist möglich, mithilfe der NMR die Struktur von Substanzen zu untersuchen und auch Informationen über die Dynamik von molekularen Bewegungen in Festkörpern oder Flüssigkeiten zu erhalten. Da genau die Bestimmung der Molekulardynamik in kondensierter Materie das Ziel dieser Arbeit ist, werden im Folgenden die Grundlagen der NMR und im Speziellen die für die Untersuchung der molekularen Dynamik notwendigen theoretischen Grundlagen in diesem Kapitel erläutert.

2.1 Zeeman-Wechselwirkung

Der Hamiltonoperator \hat{H} für einen Kernspin I mit dem isotopenspezifischen gyromagnetischen Verhältnis γ in dem Magnetfeld B_0 ist [Due04, S. 13]

$$\hat{H} = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_z = -\hbar\omega_L \hat{I}_z. \quad (2.1)$$

Die Quantisierungsachse \hat{I}_z wird parallel zu dem B_0 -Feld gewählt. Zur Vereinfachung wird im Folgenden der Faktor \hbar bei allen Hamiltonoperatoren weggelassen und diese somit nicht mehr in Einheiten einer Energie, sondern einer Winkelfrequenz angegeben. Die Larmorfrequenz ν_L wird als $2\pi\nu_L = \omega_L = \gamma B_0$ definiert. Bei diesem Hamiltonoperator handelt es sich um den Zeeman-Hamiltonoperator, welcher die Zeeman-Wechselwirkung beschreibt.

Im Folgenden soll erläutert werden, wie die Spins sich im Magnetfeld verhalten. Hierzu wird sehr häufig das klassische Bild der Präzession eines klassischen magnetischen Dipols in einem Magnetfeld verwendet [Lev08, S. 23ff][Due04, S. 1ff]. Auf diese sehr anschauliche Erklärung soll hier jedoch verzichtet werden, da diese klassische Näherung zwar für $I = \frac{1}{2}$ Systeme sehr gut funktioniert, jedoch Systeme mit höheren Spins nicht vollständig beschreibt. Daher soll hier grob die quantenmechanische Betrachtung der Spin-Systeme motiviert werden.

Um das System zu beschreiben, kann der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i(t)\rangle \langle \psi_i(t)| \quad (2.2)$$

verwendet werden. Dieser gibt an in welchem Zustand sich das System gerade befindet. Dabei sind $|\psi_i(t)\rangle$ die Zustände des Systems und p_i die jeweilige Wahrscheinlichkeit dafür, dass dieser Zustand bei einer Messung gefunden wird. Observablen lassen sich mithilfe von

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{O}\hat{\rho})}{\text{Tr}(\hat{\rho})} \quad (2.3)$$

anhand des Dichteoperators durch Spurbildung berechnen. Dabei ist \hat{O} der jeweilige Operator, der die gesuchte Observable beschreibt. Das bedeutet, dass es bei bekanntem Dichteoperator möglich ist, die Observablen, das heißt die erwarteten Ergebnisse eines Experiments, zu berechnen.

Die Zeitentwicklung eines Systems kann mithilfe des Dichteoperators anhand der von Neumann-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -i [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (2.4)$$

berechnet werden, wobei $[\hat{H}, \hat{\rho}]$ der Kommutator zwischen dem Hamiltonoperator \hat{H} des betrachteten Systems und dem gesuchten Dichteoperator ist. Diese Differentialgleichung kann mithilfe des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t, t_0)$ gelöst werden:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^{-1}(t, t_0) . \quad (2.5)$$

Wird der Hamiltonoperator aus Gleichung (2.1) nun in ein mit der Winkelgeschwindigkeit ω_c rotierendes Koordinatensystem transformiert, ergibt sich [FH19, Kap. 1.3]

$$\hat{H} = -(\omega_L - \omega_c) \hat{I}_z . \quad (2.6)$$

Das bedeutet, dass der Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung in einem mit der Larmorfrequenz rotierenden System $\omega_c = \omega_L$ verschwindet, also eine Rotation mit der Larmorfrequenz die Lösung der Zeitentwicklung des Hamiltonoperators ist. Dies führt zu einer Präzessionsbewegung von Magnetisierungsanteilen, die nicht parallel zu dem äußeren Magnetfeld sind, um die Achse des Magnetfeldes mit der Larmorfrequenz ν_L . Diese Präzession der Magnetisierung führt dazu, dass in

einer senkrecht zum Magnetfeld stehenden Spule ein Strom induziert wird, der proportional zu der Größe der präzedierenden Magnetisierung ist, also zu der Magnetisierungskomponente die nicht parallel zu dem B_0 Magnetfeld ist.

In den folgenden Kapiteln werden andere Wechselwirkungen als Störung zu dem Zeeman-Hamiltonoperator betrachtet. Dabei wird davon ausgegangen, dass diese Wechselwirkungen hinreichend klein sind im Vergleich zu dem Zeeman-Hamiltonoperator, so dass die Quantisierungsachse weiterhin die \hat{I}_z Achse bleibt und das System weiterhin mit den dazugehörigen Eigenzuständen beschrieben werden kann [Due04, S. 37]. Wird diese Betrachtung in dem mit der Larmorfrequenz rotierenden Koordinatensystem durchgeführt, dann verschwindet der Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung. Dafür muss dann jedoch der Hamiltonoperator der entsprechenden Wechselwirkung in das rotierende Koordinatensystem transformiert werden sofern der zugehörige Hamiltonoperator nicht mit der Zeeman-Wechselwirkung kommutiert oder eine entsprechende Näherung angewendet wird [Due04, S. 242ff][FH19, Kap. 1.3].

Diese Transformation in das rotierende Koordinatensystem ist auch im Experiment wichtig weil hier das Signal relativ zu der Larmorfrequenz oder einer in der Nähe davon gelegenen Frequenz gemessen wird was einer Transformation in dieses System entspricht.

Im thermischen Gleichgewicht sind die Zustände gemäß der Boltzmann-Verteilung

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\hat{H}}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

verteilt [Due04, S. 34]. Hierbei ist die Zustandssumme Z des Systems durch

$$Z = \text{Tr}\left(\exp\left(-\frac{\hat{H}}{k_B T}\right)\right) \quad (2.8)$$

gegeben. Wird nun angenommen, dass die Temperatur ausreichend groß ist, also $k_B T \gg \hat{H}$ gilt, so kann der Dichteoperator durch

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} + \frac{\hbar\omega_L}{Zk_B T} \hat{I}_z \quad (2.9)$$

genähert werden. Hier ist bereits erkennbar, dass nur ein kleiner Teil der Spins polarisiert ist und damit auch nur ein kleiner Teil der Spins im Experiment zum Signal beiträgt. Je höher die Larmorfrequenz ω_L ist, desto stärker ist die Polarisation der Probe.

2.2 Einstrahlung von Radiofrequenz-Feldern

Hier soll die Auswirkung eines eingestrahlten Radiofrequenz (RF)-Pulses diskutiert werden. Ein senkrecht zu dem Magnetfeld B_0 eingestrahltes RF-Feld im mit der Larmorfrequenz rotierenden Koordinatensystem ist [Due04, S. 25]

$$\hat{H}_{\text{RF}} = -\omega_1 \hat{I}_x. \quad (2.10)$$

Hierbei ist die sogenannte Rabi-Frequenz ν_1 gegeben durch $2\pi\nu_1 = \omega_1 = \frac{1}{2}\gamma B_1$ und es wird angenommen, dass das eingestrahlte RF-Feld die gleiche Frequenz wie die Larmorfrequenz hat. Die zeitliche Entwicklung des Spinsystems unter diesem Hamiltonoperator lässt sich dadurch berechnen, dass das RF-Magnetfeld in zwei gegeneinander mit der Larmorfrequenz rotierende Magnetfelder mit halber Amplitude zerlegt werden kann. Wird das Magnetfeld nun in ein mit der Larmorfrequenz rotierendes Koordinatensystem transformiert, so ist vom Spin aus betrachtet eines der beiden Felder statisch und eines rotiert mit der doppelten Frequenz. Das mit der doppelten Frequenz rotierende Feld kann näherungsweise vernachlässigt werden [Due04, S. 19ff].

Wird nun Gleichung (2.4) für (2.10) mit dem genäherten thermischen Gleichgewicht aus Gleichung (2.9) gelöst, so ergibt sich eine zeitabhängige Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem von [Due04, S. 36]

$$\hat{\rho}(t) = \frac{1}{Z} - \frac{\hbar\omega_L}{Zk_B} (\hat{I}_z \cos(\omega_1 t) - \hat{I}_y \sin(\omega_1 t)), \quad (2.11)$$

wobei t die Zeitdauer der Einstrahlung des RF-Feldes angibt. Es findet also eine Rotation der Magnetisierung um die x -Achse statt. Wird das RF-Feld nun genau so lange eingeschaltet, dass die Magnetisierung um genau 90° rotiert wird, so ist es möglich, die Magnetisierung von der z -Achse vollständig in die y -Richtung zu drehen. Die Länge eines Pulses beträgt dafür $t_{90^\circ} = \frac{\pi}{2\omega_1}$. Wird das RF-Feld doppelt so lange angelegt, so wird die Magnetisierung um 180° gedreht und ist nun im Vergleich zum Ausgangszustand invertiert. Typische Längen für 90° RF Pulse liegen im Bereich weniger Mikrosekunden, die Rabi-Frequenz in der Größenordnung von hundert Kilohertz.

2.3 Wechselwirkungen

2.3.1 Quadrupolwechselwirkung

Die Ladung der Atomkerne ist nicht bei allen Atomkernen kugelsymmetrischsymmetrisch verteilt, wodurch diese ein Quadrupolmoment aufweisen können. Dieses

Kernquadrupolmoment kann mit den elektrischen Feldgradienten (EFG), welche durch die Elektronenverteilung am Kernort verursacht wird, wechselwirken und dadurch eine Verschiebung der Präzessionsfrequenz verursachen. Die elektrischen Feldgradienten hängen von der chemischen Ladungsumgebung des betrachteten Atomkerns ab.

Zur mathematischen Beschreibung der Quadrupolwechselwirkung wird zunächst der EFG-Tensor V verwendet, welcher die Gradienten des elektrischen Feldes am Ort des jeweiligen Kerns angibt. Dieser Tensor ist symmetrisch und spurfrei, es gilt also

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0. \quad (2.12)$$

Dieser Tensor wird zunächst in den Koordinaten des Laborsystems (LAB) angegeben. Um diesen Tensor besser zu beschreiben, kann er diagonalisiert werden, also in ein Hauptachsensystem (HAS) transformiert werden. Im Hauptachsensystem weisen nur die drei Diagonalelemente einen Wert ungleich 0 auf. Diese werden dann nach ihrer betragsmäßigen Größe gemäß

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}| \quad (2.13)$$

sortiert. Die zu den jeweiligen Eigenwerten gehörenden Eigenvektoren geben die Richtungen an, in die die jeweiligen Komponenten des EFG zeigen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird besonders die relative Ausrichtung des statischen Magnetfelds relativ zu dem HAS relevant. Neben der Richtung des HAS ist noch die Stärke des EFG relevant. Dafür wird der betragsmäßig größte Eigenwert des EFG als Quadrupolkonstante

$$V_{zz} = eq \quad (2.14)$$

bezeichnet. Weiterhin ist der Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (2.15)$$

welcher angibt wie stark der EFG von einer um seine z -Achse symmetrische Verteilung abweicht relevant. Bei dem Asymmetrieparameter ist zu beachten, dass dieser in der Literatur teilweise unterschiedlich definiert wird. Dabei kann die x -Achse und die y -Achse vertauscht definiert werden. In dieser Arbeit wird Definition gemäß (2.15) verwendet welche mit der in [Due04], [Abr78], [FH19] und [Man00] übereinstimmt. Aufgrund der Spurfreiheit des EFG ist dieser damit vollständig beschrieben.

Mit dem EFG-Tensor lässt sich der Hamiltonoperator für die Quadrupolwechselwirkung schreiben als [Due04, S. 40]

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \vec{I} \vec{V} \vec{I}. \quad (2.16)$$

Dieser kann unter Verwendung der bekannten Rechenregeln für Spinoperatoren und den oben genannten Eigenschaften des EFG zu

$$\hat{H}_Q = \frac{\delta_Q}{6} \left(3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right) \quad (2.17)$$

umgestellt werden. Hier wurde zur Vereinfachung der Anisotropieparameter

$$\delta_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} \quad (2.18)$$

verwendet. Es wird aber häufig auch die Quadrupolkopplungskonstante

$$C_Q = \frac{e^2qQ}{h}. \quad (2.19)$$

verwendet, um die Stärke der Quadrupolwechselwirkung anzugeben. Der Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung wurde bislang im Koordinatensystem des EFG angegeben, da der quadrupolare Hamiltonoperator nur als kleine Störung von dem Zeeman-Hamiltonoperator angenommen wird, ist es jedoch notwendig, den Quadrupol-Hamiltonoperator in das Koordinatensystem des Zeeman-Hamiltonoperators zu transformieren. Dies kann mit Rotationen der Spinoperatoren erreicht werden. Einfacher ist es jedoch, irreduzible sphärische Tensoroperatoren $\hat{T}_{k,q}$ zu verwenden. Dabei bezeichnet k den Rang des Tensors und q die Ordnung, wobei diese von $-k$ bis k geht, es also für jeden Rang $2k+1$ Komponenten gibt. Die sphärischen Tensoroperatoren können mithilfe der Wignerschen Rotationsmatrizen $D_{q'q}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma)$ einfach rotiert werden, wobei α , β und γ die drei Euler-Winkel bezeichnen. Bei einer Rotation bleibt der jeweilige Rang des sphärischen Tensoroperators erhalten, es muss nur über die Ordnung summiert werden. Damit ergibt sich für die Rotation eines sphärischen Tensoroperators [FH19, Kap. 1.2][Due04, S. 166]

$$\hat{R}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \hat{T}_{k,q} \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{q'} \hat{T}_{k,q'} D_{q'q}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (2.20)$$

Alle in dieser Arbeit benötigten Tensoroperatoren sind im Anhang A zu finden. Die Quadrupolwechselwirkung kann mit den sphärischen Tensoroperatoren in der Form [Due04, S. 242][FH19, Kap. 1.4]

$$\hat{H}_Q = \frac{3eQ}{2I(I-1)\hbar} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \Lambda_{2,-q} \hat{T}_{2,q} \quad (2.21)$$

geschrieben werden mit den Koeffizienten im Hauptachsensystem (HAS) des EFG

$$\Lambda_{2,0}^{\text{HAS}} = \frac{1}{\sqrt{6}}eq \quad (2.22)$$

$$\Lambda_{2,\pm 1}^{\text{HAS}} = 0 \quad (2.23)$$

$$\Lambda_{2,\pm 2}^{\text{HAS}} = \frac{1}{6}eq\eta. \quad (2.24)$$

Diese können gemäß Gleichung (2.20) in das Laborkoordinatensystem (LAB), das durch den Zeeman-Hamiltonoperator bestimmt ist, transformiert werden

$$\Lambda_{2,q}^{\text{LAB}} = \sum_{q'=-2}^2 D_{q'q}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \Lambda_{2,q}^{\text{HAS}}. \quad (2.25)$$

Wie bereits im vorigen Kapitel beschrieben verschwindet der Zeeman-Hamiltonoperator in einem mit der Larmorfrequenz ω_L um die Achse des Magnetfelds \vec{B}_0 rotierenden Koordinatensystem. Daher wird die Quadrupolwechselwirkung mithilfe von Gleichung (2.20) in dieses rotierende Koordinatensystem transformiert

$$\hat{H}(t) = \frac{3eQ}{2I(I-1)\hbar} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \exp(i\omega_L t q) \Lambda_{2,q} \hat{T}_{2,q}. \quad (2.26)$$

Dieser Hamiltonoperator soll nun zunächst in erster Ordnung Störungstheorie genähert werden. Hierfür wird die Average Hamiltonian Theory verwendet, wonach diese Näherung einfach über das zeitliche Mittel über eine Periode [Due04, S. 245]

$$\hat{H} = \frac{1}{t_p} \int_0^{t_p} \hat{H}(t) dt \quad (2.27)$$

gebildet wird. Es wird eine Periode der Larmorfrequenz ω_L für die Mittelung also $t_p = \frac{2\pi}{\omega_L}$ gewählt. Da alle Terme mit $q \neq 0$ mit der Larmorfrequenz moduliert sind mitteln sich diese aus und es bleibt in erster Ordnung

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \Lambda_{2,0}^{\text{LAB}} \hat{T}_{2,0}. \quad (2.28)$$

über. Wird dieser Term ausgeschrieben, so ergibt sich [FH19, Kap. 1.4]

$$\hat{H}_{Q,1} = \omega_{Q,1} \frac{3\hat{I}_z^2 - I(I+1)}{2I(2I-1)} \quad (2.29)$$

mit der Quadrupolfrequenz erster Ordnung

$$\omega_{Q,1} = \frac{e^2 q Q}{4\hbar} (3 \cos^2(\theta) - 1 + \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi)). \quad (2.30)$$

Der Winkel θ gibt die Orientierung des Magnetfelds relativ zur größten Hauptachse des EFG an, ϕ ist der Azimutwinkel relativ zu der kleinsten Hauptachse. Der dritte Winkel der Euler-Rotation tritt aufgrund der Rotationssymmetrie des Magnetfelds nicht auf. Der Hamiltonoperator (2.29) hängt von \hat{I}_z^2 ab und enthält keine ungeraden Terme von \hat{I}_z . Das bedeutet, dass die Zentrallinie, also der Übergang von $m = \frac{1}{2}$ und $m = -\frac{1}{2}$ nicht gestört ist, weil in erster Ordnung Störungstheorie beide

Energieniveaus um den gleichen Betrag in die gleiche Richtung verschoben sind. Die Zentrallinie ist bei allen Kernen mit halbzahligen Spins, also $I = n + \frac{1}{2}$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$ vorhanden, wobei $I = \frac{1}{2}$ Kerne kein Kernquadrupolmoment haben und dies daher für diese Kerne irrelevant ist. Die Quadrupolwechselwirkung kann sehr groß sein, größer als die durch RF-Pulse. In diesem Fall muss die Quadrupolwechselwirkung bei der Berechnung der Spin-Evolution während eines Pulses einbezogen werden. Ist also $\omega_Q > \omega_1$ so führt dies zu einer selektiven Anregung der Zentrallinie durch den Puls, alle anderen Übergänge werden nicht angeregt. Weiterhin verkürzt sich die effektive Pulslänge für die Anregung der Zentrallinie gegenüber einer nicht-selektiven Anregung um den Faktor $I + \frac{1}{2}$ [Due04, S. 249ff]. Damit die obige Näherung für die Quadrupolwechselwirkung funktioniert, muss die Quadrupolwechselwirkung ausreichend klein gegenüber der Zeeman Wechselwirkung sein. Wird die Zentrallinie betrachtet, so ist diese also in erster Ordnung nicht durch die Quadrupolwechselwirkung gestört, aber es ergeben sich Verschiebungen in zweiter Ordnung Störungstheorie durch die Quadrupolwechselwirkung.

Die zweite Ordnung einer Wechselwirkung kann nach der Average Hamiltonian Theory gemäß [Due04, S. 246]

$$\hat{H}_Q^{(2)} = -\frac{i}{2t_p} \int_0^{t_p} dt \int_0^t dt' [\hat{H}(t), \hat{H}(t')] \quad (2.31)$$

berechnet werden. Dabei wird wie bei der ersten Ordnung über eine Periode der Larmorfrequenz ω_L , also $t_p = \frac{2\pi}{\omega_L}$ gemittelt. Einsetzen des Hamiltonoperators (2.21) der Quadrupolwechselwirkung in diese Formel ergibt

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q^{(2)} = & -\frac{i\omega_L}{4\pi} \left(\frac{3eQ}{2I(I-1)\hbar} \right)^2 \sum_{q=-2}^2 \sum_{q'=-2}^2 (-1)^{q+q'} \Lambda_{2,q} \Lambda_{2,q'} [\hat{T}_{2,q}, \hat{T}_{2,q'}] \\ & \cdot \int_0^{t_p} dt \int_0^t dt' \exp(i\omega_L (qt + q't')) . \end{aligned} \quad (2.32)$$

Die hier auftretenden Kommutatoren sind im Anhang A angegeben. Wird das Integral gelöst und zusätzlich eine Säkular-Näherung durchgeführt, also nur die Terme, die diagonal sind bzw. mit \hat{I}_z kommutieren behalten, so ergibt sich für die Quadrupolwechselwirkung in zweiter Ordnung der Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q^{(2)} = & \frac{1}{2\omega_L} \left(\frac{3eQ}{2I(I-1)\hbar} \right)^2 (\Lambda_{2,-2} \Lambda_{2,2} \hat{I}_z (2I(I+1) - 2\hat{I}_z^2 - 1) \\ & + \Lambda_{2,-1} \Lambda_{2,1} \hat{I}_z (4I(I+1) - 8\hat{I}_z^2 - 1)) . \end{aligned} \quad (2.33)$$

Diese Gleichung kann wieder mit Tensor-Operatoren höherer Ordnung dargestellt werden. Dazu können die Koeffizienten $\Lambda_{2,-2}\Lambda_{2,2}$ mithilfe der Clebsch-Gordon Koeffizienten in $\Lambda'_{0,0}$, $\Lambda'_{2,0}$ und $\Lambda'_{4,0}$ zerlegt werden [HMM10].

Werden diese Gleichungen ausgerechnet, ergibt sich für die Frequenzverschiebung gegenüber der Larmorfrequenz für die Zentrallinie ein Wert von [Man00]:

$$\omega_{Q,2}(\theta, \phi, \eta) = -\frac{1}{6\omega_L} \left(\frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} \right)^2 \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \cdot (A(\phi, \eta) \cos^4(\theta) + B(\phi, \eta) \cos^2(\theta) + C(\phi, \eta)) \quad (2.34)$$

mit den Funktionen

$$A(\phi, \eta) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi) \quad (2.35)$$

$$B(\phi, \eta) = -\frac{30}{8} - \frac{1}{2}\eta^2 - 2\eta \cos(2\phi) + \frac{3}{4}\eta^2 \cos^2(2\phi) \quad (2.36)$$

$$C(\phi, \eta) = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 - \frac{1}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi) . \quad (2.37)$$

2.3.2 Chemische Verschiebung

Die Elektronen in Materie interagieren auch mit dem äußeren Magnetfeld und können dieses verstärken oder abschirmen. Dieser Effekt führt genauso wie die Quadrupolwechselwirkung zu einer Verschiebung der Larmorfrequenz. Wie stark dieser Effekt ist, hängt von der chemischen Umgebung des betrachteten Kerns ab und auch von der Orientierung des äußeren Magnetfelds in Relation zum Molekül. Der Hamiltonoperator für die chemische Verschiebung kann analog zu dem der Quadrupolwechselwirkung [Due04, S. 116f]

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \vec{I} \tilde{\sigma} \vec{B}_0 \quad (2.38)$$

geschrieben werden. Hierbei ist \vec{B}_0 der Vektor des externen Magnetfelds und σ der chemische Verschiebungstensor. Anders als bei der Quadrupolwechselwirkung ist dieser nicht symmetrisch und nicht spurfrei. Der Tensor kann daher in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil zerlegt werden [Due04, S. 117]

$$\sigma^{\text{sym}} = \frac{1}{2} (\sigma + \sigma^T) \quad (2.39)$$

$$\sigma^{\text{asym}} = \frac{1}{2} (\sigma - \sigma^T) \quad (2.40)$$

mit dem transponierten chemischen Verschiebungstensor σ^T . Der antisymmetrische Anteil des Tensors wird im folgenden vernachlässigt, das heißt, es wird ausschließlich mit dem symmetrischen Anteil weiter gerechnet. Die isotrope chemische Verschiebung σ_{iso} ist der unter Rotationen invariante Mittelwert der Spur

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) . \quad (2.41)$$

Auch hier wird wie bei der Quadrupolwechselwirkung eine Diagonalisierung in das Eigensystem durchgeführt. Von den Eigenwerten wird die isotrope chemische Verschiebung abgezogen, um einen spurfreien Tensor zu erhalten. Diese werden dann wieder nach Betrag sortiert, so dass $|\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{xx} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{yy} - \sigma_{\text{iso}}|$. Damit kann analog zur Quadrupolwechselwirkung ein Anisotropieparameter definiert werden [FH19, Kap. 1.6]

$$\eta_{\text{CS}} = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}} . \quad (2.42)$$

Dieser nimmt Werte im Bereich $0 \leq \eta \leq 1$ an. Weiterhin kann der Anisotropieparameter

$$\xi = \sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}} \quad (2.43)$$

definiert werden. Mit diesen Werten kann die chemische Verschiebung ebenfalls mit sphärischen Tensoroperatoren dargestellt, in das passende Koordinatensystem transformiert und in erster Ordnung Störungstheorie genähert werden. Daraus ergibt sich für die chemische Verschiebung [FH19, Kap. 1.6]

$$\hat{H}_{\text{CS}}(\theta, \phi) = \gamma B_0 \hat{I}_z \left(-\sigma_{\text{iso}} + \delta \frac{1}{2} \left(3 \cos^2(\theta) - 1 + \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi) \right) \right) . \quad (2.44)$$

Die chemische Verschiebung steigt linear mit dem B_0 Magnetfeld an, daher wird die chemische Verschiebung typischerweise in parts per million (ppm) angegeben, also als Millionstel Abweichung von der Larmorfrequenz. Weiterhin hängt die chemische Verschiebung von \hat{I}_z ab und verschiebt damit alle Übergänge um den gleichen Wert.

2.3.3 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die einzelnen Kernspins erzeugen lokale Magnetfelder, welche mit anderen Spins wechselwirken. Dies kann in ähnlicher Form wie die vorherigen Wechselwirkungen mit [Due04, S. 38]

$$\hat{H}_{\text{D}} = -2\vec{I}\vec{D}\vec{S} . \quad (2.45)$$

beschrieben werden, wobei I und S die beiden beteiligten Spins symbolisieren. D ist dabei der Dipol-Kopplungstensor, welcher genauso wie bei den anderen Wechselwirkungen durch drei Eigenwerte und die dazugehörigen Eigenvektoren beschrieben werden kann. Er ist spurlos und der Asymmetrieparameter ist immer 0. Das lässt sich dadurch veranschaulichen, dass ein Dipolmoment rotations-symmetrisch um seine Achse ist. Die Dipol-Kopplungskonstante beträgt [Due04, S. 153]

$$d = \hbar \frac{\mu_0}{4\pi r_{ik}^3} \gamma_I^{(i)} \gamma_S^{(k)} \quad (2.46)$$

und zwei Eigenwerte des Tensors sind $-\frac{d}{2}$ und der dritte Eigenwert ist d . Hierbei bezeichnet r_{ik} den Abstand zwischen den Spins i und k . Werden auch hier wieder die Transformationen von dem Eigensystem in das Laborsystem durchgeführt, so ergibt sich für die mit dem Zeeman-Hamiltonoperator kommutierenden Teile für zwei Spins des gleichen Isotops die sogenannte homonukleare Dipolwechselwirkung [FH19, Kap. 1.6][Due04, S. 156]

$$\hat{H}_D^{II} = -\hbar \frac{\mu_0}{4\pi r_{ik}^3} \gamma_I^2 (3 \cos(\theta) - 1) \left(3 \hat{I}_z^{(i)} \hat{I}_z^{(k)} - \hat{I}^{(i)} \cdot \hat{I}^{(k)} \right) \quad (2.47)$$

mit dem Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 und dem Verbindungsvektor zwischen den Spins i und k . Im heteronuklearen Fall, also wenn es sich um unterschiedliche Isotope handelt, ist der mit dem Zeeman-Hamiltonoperator kommutierende Anteil

$$\hat{H}_D^{IS} = -\hbar \frac{\mu_0}{4\pi r_{ik}^3} \gamma_I \gamma_S (3 \cos(\theta_{ik}) - 1) \hat{I}_z^{(i)} \hat{S}_z^{(k)}. \quad (2.48)$$

Das zweite Moment, welches sich für die homonukleare Dipolwechselwirkung ergibt, kann mithilfe der Van-Vleck-Formel [FH19, Kap. 1.5]:

$$M_{\text{homonuklear}} = \frac{9}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I^2 \hbar \right)^2 \frac{I(I+1)}{3} \sum_k \frac{1}{r_{ik}^6} \quad (2.49)$$

berechnet werden. Im heteronuklearen Fall ist das zweite Moment reduziert und beträgt nach der Van-Vleck-Formel [FH19, Kap. 1.5]:

$$M_{\text{heteronuklear}} = \frac{4}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar \right)^2 \frac{S(S+1)}{3} \sum_k \frac{1}{r_{ik}^6}. \quad (2.50)$$

Entkopplung

Ein sehr häufig vorkommender Kern ist ^1H . Da Protonen im Vergleich zu anderen Atomkernen ein sehr hohes gyromagnetisches Verhältnis haben ist die Dipolwechselwirkung zwischen Protonen und anderen Atomkernen besonders stark. Werden

an einer anderen Kernsorte NMR-Experimente durchgeführt, dann kann die heteronukleare Dipolwechselwirkung das Ergebnis des Experiments beeinflussen, zum Beispiel das Spektrum verbreitern. Wird nun mit der Larmorfrequenz der Protonen zum Beispiel dauerhaft ein Radiofrequenzmagnetfeld eingestrahlt, so sorgt dies für ständige Übergänge zwischen den Energieniveaus und damit einer Änderung der durch die Dipolwechselwirkung verursachten Frequenzverschiebung des anderen Kerns. Im zeitlichen Mittel ist diese Frequenzverschiebung null, also hebt sich der Effekt der heteronuklearen Wechselwirkung heraus, wenn auf der Larmorfrequenz des zu entkoppelnden Kerns eine ausreichende RF-Leistung eingestrahlt wird [Due04, S. 78ff]. Damit die heteronukleare Dipolwechselwirkung gut ausgemittelt werden kann, ist es erforderlich, dass die Rabifrequenz des zu entkoppelnden Kerns höher ist als die Stärke der auszumittelnden Wechselwirkung. Die Stärke der auszumittelnden Wechselwirkung kann durch die dipolare Verbreiterung im Spektrum abgeschätzt werden.

2.4 Magic Angle Spinning

Proben liegen häufig in Pulverform vor. In einem Pulver kommen näherungsweise alle Orientierungen der Molekül- oder Kristallstruktur gegenüber dem äußeren Magnetfeld vor. Daher wird das Spektrum breit und es sind nicht nur Linien bei diskreten Frequenzen zu sehen. Abhängig von der Probe kann es sein, dass eine einzelne Wechselwirkung wie zum Beispiel die Quadrupolwechselwirkung dominiert. Es kann aber auch vorkommen, dass weitere Wechselwirkungen einen deutlichen Einfluss haben wie zum Beispiel die chemische Verschiebung. Da der EFG-Tensor und der chemische Verschiebungstensor nicht immer die gleiche Orientierung aufweisen, können sich sehr komplexe Spektren mit sehr vielen unbekanntem Parametern ergeben. Auch die Dipolwechselwirkung kann für eine deutliche Verbreiterung des Spektrums sorgen, so dass die Parameter der anderen Wechselwirkungen nicht mehr ohne weiteres zu bestimmen sind. Daher wird eine Möglichkeit benötigt, die Wechselwirkungen auszuschalten, das heißt deren Effekte auszumitteln. Eine Möglichkeit dazu ist Magic Angle Spinning (MAS), das heißt, dass die Probe sehr schnell um eine Achse rotiert wird, die um den magischen Winkel gegenüber dem äußeren Magnetfeld gedreht ist. Der magische Winkel ist die Nullstelle des Legendre Polynoms 2. Ordnung, also $\alpha_{\text{MAS}} = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 54,74^\circ$ [Due04, S.60ff]. Viele Wechselwirkungen haben genau eine Winkelabhängigkeit gemäß dem Legendre-Polynom zweiter Ordnung und sind im Mittel über eine Umdrehung dann genau 0. Dazu zählt die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung, die chemische Verschiebung und auch die dipolare Wechselwirkung. Was durch eine Rotation nicht ausgemittelt wird ist die isotrope chemische Verschiebung. Damit für die orientierungsabhängigen Wechselwirkungen

diese Mittelung funktioniert ist es erforderlich, dass die Rotation der Probe um den magischen Winkel schneller ist als die spektrale Breite der auszumittelnden Wechselwirkung. Für die homonukleare Dipol-Wechselwirkung ist eine deutlich schnellere Rotation zum Ausmitteln notwendig als für andere Wechselwirkungen. Ist die Rotation der Probe langsamer als die Linienbreite so ergeben sich Seitenbanden im Abstand der Rotationsfrequenz, welche die Form des statischen Spektrums nachbilden [Due04, S.60ff][FH19, Kap. 4.1].

Die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung kann mittels MAS nicht ausgemittelt werden, die Linienbreite wird jedoch etwas reduziert und die Form des Spektrums ändert sich. Für eine schnelle Rotation um den magischen Winkel kann die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung analytisch berechnet werden, es ergibt sich [Man00]

$$\omega_{Q,2,MAS}(\theta, \phi, \eta) = -\frac{1}{6\omega_L} \left(\frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} \right)^2 \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \cdot (D(\phi, \eta) \cos^4(\theta) + E(\phi, \eta) \cos^2(\theta) + F(\phi, \eta)) \quad (2.51)$$

mit den Funktionen

$$D(\phi, \eta) = \frac{21}{16} - \frac{7}{8}\eta \cos(2\phi) + \frac{7}{48}\eta^2 \cos^2(2\phi) \quad (2.52)$$

$$E(\phi, \eta) = -\frac{9}{8} + \frac{1}{12}\eta^2 + \eta \cos(2\phi) - \frac{7}{24}\eta^2 \cos^2(2\phi) \quad (2.53)$$

$$F(\phi, \eta) = \frac{5}{16} - \frac{1}{8}\eta \cos(2\phi) + \frac{7}{48}\eta^2 \cos^2(2\phi) . \quad (2.54)$$

2.5 Detektion von dynamischen Prozessen

In dieser Arbeit sollen dynamische Prozesse untersucht werden. Daher wird in diesem Abschnitt kurz erläutert welchen Einfluss dynamische Prozesse auf die NMR-Messergebnisse haben und wie dies genutzt werden kann um die dynamischen Prozesse weiter zu untersuchen.

Die in dem vorigen Kapitel beschriebenen Wechselwirkungen wie die Quadrupolwechselwirkung und die chemische Verschiebung hängen von der Orientierung des Moleküls oder Kristalls im Magnetfeld ab. In Kristallen ist es jedoch auch möglich, dass sich Moleküle bewegen, also die Orientierung der Tensoren sich relativ zu dem Magnetfeld ändert. So ist es zum Beispiel möglich das sich ein Molekül um eine Symmetrieachse dreht oder ein Ion auf einen anderen Platz im Gitter wechselt. Sind diese Sprünge selten, das heißt dass die Sprungrate deutlich kleiner ist als es der Frequenz der Wechselwirkungen entspricht, dann hat dies keinen Einfluss

auf das NMR-Spektrum. Diese langsame Dynamik kann mithilfe eines stimulierten Echos gemessen werden. Dabei wird die Korrelation der durch orientierungsabhängige Wechselwirkungen gestörten Larmorfrequenz vor und nach einer Mischzeit t_m in der die Dynamik stattfinden kann gemessen. Die einfachste Pulsfolge mit der das möglich ist, besteht aus drei 90° Pulsen; der erste zum Erzeugen der Magnetisierung, danach kommt die Evolutionszeit t_p in der die Magnetisierung mit einer Frequenz präzidiert, die der Störung durch die relevanten Wechselwirkungen entspricht. Als nächstes wird ein Puls angelegt, der die Magnetisierung nach der Evolutionszeit in einen Speicherzustand bringt, in dem keine Präzession stattfindet. Nach einer Mischzeit t_m kommt ein weiterer Puls der die gespeicherte Magnetisierung wieder in die Detektionsebene rotiert. Nachdem die Zeit t_p verstrichen ist bildet sich nun ein Echo. Je nach gewähltem Phasenzklus kann so eine cos-cos oder sin-sin Korrelationsfunktion gemessen werden. Wenn während der Mischzeit eine Änderung der Wechselwirkungstensoren stattfindet, zerfällt die gemessene Korrelationsfunktion auf der Skala der Korrelationszeit τ_C . Wird die Dynamik schneller als die Frequenz der Wechselwirkungen, so ist nur noch eine mittlere Frequenz zu sehen. Je nach Geometrie des dynamischen Prozesses und der Korrelationszeit ergeben sich also Veränderungen am NMR-Spektrum welche Informationen über die zugrunde liegende Dynamik geben.

2.6 Relaxation

Die auf die Probe angewandten Pulse bringen die Magnetisierung aus dem thermischen Gleichgewicht. Daraufhin folgt eine Relaxation zu diesem. Die Dauer einer ausreichenden Relaxation der Probe ist für die Durchführung von Experimenten ein wichtiger Faktor, weil typischerweise angenommen wird, dass sich die Probe zu Beginn im thermischen Gleichgewicht befindet. Es wird zwischen zwei unterschiedlichen Relaxationsarten unterscheiden, einmal der longitudinalen Relaxation und der transversalen Relaxation. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, ist die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht parallel zu dem äußeren Magnetfeld orientiert. Die Relaxation in das thermische Gleichgewicht bezeichnet man als longitudinale Relaxation oder auch als Spin-Gitter Relaxation [Lev08, S. 281ff]. Diese kann mithilfe einer Inversionserholung oder eines Sättigungsexperiments gemessen werden. Bei der Inversionserholung wird zunächst die Magnetisierung mithilfe eines 180° -Pulses invertiert und dann nach einer variablen Wartezeit mit einer weiteren Pulssequenz zum Beispiel einem 90° -Puls ausgelesen. Anhand der so aufgenommenen Magnetisierungskurve in Abhängigkeit der Wartezeit kann durch einen Fit mit einer geeigneten Funktion die longitudinale Relaxationszeit oder auch T_1 -Zeit bestimmt werden. Die verwendeten Fitfunktionen und genauen Pulsfolgen werden bei den Experimenten

genannt, die in den Kapiteln 4.1.6 und 4.3.5 beschrieben werden. Die andere Möglichkeit, die longitudinale Relaxationszeit zu bestimmen, insbesondere dann, wenn diese wie in typischen Festkörpern relativ lang ist, ist eine Sättigungspulsfolge, bei welcher mehrere meist 90° -Pulse hintereinander auf die Probe angewendet werden, um die Magnetisierung auf 0 zu bringen. Gegenüber einer Inversionserholung hat dies den Vorteil, dass die Magnetisierung vor dem Experiment nicht im thermischen Gleichgewicht sein muss, also Zeit gespart werden kann. Die Relaxationseffekte werden durch verschiedene Mechanismen verursacht, auf welche in den Kapiteln 4.1.6 und 4.3.5 und 4.3.3 näher eingegangen wird. Häufig spielen hier Radiofrequenzfelder eine Rolle, welche durch die im vorigen Kapitel beschriebene Molekulardynamik verursacht werden. Daher ist mithilfe passender Modelle ein Rückschluss auf die Dynamik in der Probe anhand der Spin-Relaxation möglich. Da bei Experimenten meist davon ausgegangen wird, dass die Probe die Gleichgewichtsmagnetisierung aufweist, muss vor jeder Messung ein Vielfaches der T_1 -Zeit gewartet werden.

Die transversale Relaxation oder auch Spin-Spin-Relaxation bezeichnet die Dephasierung der Quermagnetisierung. Nach einem 90° Puls dephasiert die Magnetisierung zunächst, wird darauffolgend jedoch nach einer Evolutionszeit t_p ein 180° Puls ausgeführt, so kommt es nach der Zeit t_p zu einem Echo, weil die Spins wieder rephasieren. Diese Pulsfolge wird als Hahnecho bezeichnet. Damit die Magnetisierung refokussiert werden kann, müssen die Spins vor und nach dem 180° -Puls die gleiche Präzessions-Frequenz aufweisen. Wie bereits beschrieben, kann sich diese Frequenz ändern, was dazu führt, dass ein Teil der Magnetisierung nicht refokussiert wird und daher nicht mehr zum Echo beiträgt. Diese Abnahme der Echo-Amplitude mit zunehmender Evolutionszeit wird durch die transversale Relaxationszeit oder auch T_2 -Zeit beschrieben. Zur Messung dieser Zeitkonstante wird für verschiedene Evolutionszeiten t_p ein Hahnecho gemessen und an die so erhaltene Magnetisierungskurve eine entsprechende Funktion angepasst. Auch hier ist es möglich, über Modelle einen Rückschluss auf die Dynamik in der Probe zu erhalten, diese Modelle werden bei den entsprechenden Experimenten in dem Kapitel 4.1.6 und 4.3.5 eingeführt.

2.7 Simulation

NMR-Observablen wie beispielsweise Spektren und stimulierte Echos können mithilfe einer Random-Walk-Simulation modelliert werden. Hier soll eine kurze Übersicht über die generelle Funktionsweise der Simulationen gegeben werden, für detaillierte Beschreibungen sei auf die Publikationen wie [Hin+98][GDB08] verwiesen. Hierzu wird im ersten Schritt eine zufällige Orientierung des Magnetfelds gewählt. Dies dient dazu, ein Pulvermittel zu erzeugen, weil die Orientierungen des Magnetfelds relativ zu den Wechselwirkungstensoren in einem Pulver zufällig sind [Hin+98]. Als

zweiter Schritt wird eine zufällige Lebensdauer $t_{\text{life},i}$ für den Zustand gewählt, diese wird häufig entsprechend einer Poisson-Verteilung gewählt. Als dritter Schritt wird anhand der Orientierung und der für die Simulation gewählten Wechselwirkungen die Larmorfrequenz ω für die Lebensdauer berechnet. Daraus wird die während dieses Zeitschritts akkumulierte Phase $\phi_i = \omega_i t_{\text{life},i}$ berechnet. Während eines Zeitschritts ist die Orientierung und damit auch die Larmorfrequenz konstant. Alternativ kann je nach gesuchter Observable die aktuelle Larmorfrequenz in einem Histogramm aufgetragen werden. Der vierte Schritt ist, dass ein Sprung stattfindet, das heißt, es muss nach einem für das jeweilige System konzipierten Sprungmodell eine neue Orientierung gewählt werden. Danach wird wieder ab dem zweiten Schritt begonnen. Dies wird so lange wiederholt, bis eine ausreichend lange Zeit $t_{\text{sim}} = \sum^i t_{\text{life},i}$ simuliert wurde. Hierdurch ist $\phi(t)$ bekannt, welches dazu genutzt werden kann, um Observablen zu berechnen wie zum Beispiel $\cos(\phi(t))$ wobei dies die Magnetisierung entlang einer Achse in der Präzessionsebene darstellt. Über die Observablen wird gemittelt, das heißt nachdem die Simulation einer Trajektorie abgeschlossen wurde, werden diese zu einem Mittelwert wie zum Beispiel $\langle \cos(\phi(t)) \rangle$ addiert und anschließend wieder beim ersten Schritt begonnen. Es muss über ausreichend viele Trajektorien gemittelt werden, um ein gutes Pulvermittel zu erhalten.

2.8 Vorhersage von NMR-Parametern mittels Dichtefunktionaltheorie

In diesem Abschnitt soll kurz basierend auf dem Buch [SS09] wiedergegeben werden, was Dichtefunktionaltheorie (kurz DFT) ist, wie DFT grob funktioniert und wie diese zur Vorhersage von NMR-Parametern wie dem EFG Tensor oder der chemischen Verschiebung genutzt werden kann.

Elektronische Freiheitsgrade sind für viele chemische und physikalische Eigenschaften von Stoffen verantwortlich. Entsprechend ist es möglich, viele Stoffeigenschaften vorherzusagen, wenn die räumliche Verteilung der Elektronendichte bekannt ist. Auch die für die NMR wichtigen Parameter wie der elektrische Feldgradienten-Tensor kann aus der Elektronendichteverteilung berechnet werden. Mithilfe der Schrödinger-Gleichung könnte die Elektronenverteilung berechnet werden, es gibt aber keine analytische Lösung für dieses Problem. Eine erste Vereinfachung ist die Born-Oppenheimer-Näherung welche davon ausgeht, dass die Kerne welche deutlich schwerer als die Elektronen sind sich aus Sicht der Elektronen nur extrem langsam bewegen. Damit ist es möglich, die Kerne als statisch anzunehmen und nicht quantenmechanisch betrachten zu müssen. Mit dieser Näherung lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung für Elektronen in einem Festkörper [SS09, S.

7ff]

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad (2.55)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i \neq j} \frac{1}{2|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,J} \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{2|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \quad (2.56)$$

mit den Positionen der Elektronen \vec{r}_i und den Positionen der Kerne \vec{R}_I . Die Terme des Hamiltonoperators entsprechen (von links nach rechts) der kinetischen Energie der Elektronen, der potentiellen Coulomb-Energie zwischen den Elektronen, der potentiellen Coulomb-Energie zwischen Kernen und Elektronen und der Coulomb-Energie zwischen den Kernen. Die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$ weist pro Elektron 3 Dimensionen auf, hat also je nach Anzahl an Elektronen sehr viele Dimensionen. Dies führt bei einer numerischen Rechnung aufgrund der begrenzten Ressourcen zu einem Problem. Einfacher wäre es nur mit der Dichte der Elektronen [SS09, S. 10]

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.57)$$

zu rechnen, wobei die $\phi_i(\vec{r})$ die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen sind. Ein Theorem von Hohenberg-Kohn besagt, dass die Energie des Grundzustands ein eindeutiges Funktional von der Elektronendichte ist [SS09, S. 11]. Ein weiteres Theorem von Hohenberg-Kohn sagt aus, dass die Elektronendichte, welche das vorgenannte Funktional minimiert, die Elektronendichte des Grundzustands ist. Wenn also das Funktional bekannt ist, welches die Energie des Grundzustands liefert, so ist es möglich die Elektronendichtverteilung durch eine Minimierung zu berechnen. Auch wenn bewiesen ist, dass dieses Funktional existiert, so ist es nicht exakt bekannt und muss daher approximiert werden. Damit lassen sich die Kohn-Sham-Gleichungen [SS09, S. 12]

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\int \int \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{2|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \sum_J \int \frac{Z_J n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{R}_J|} d\vec{r}' \right) \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.58)$$

$$+ \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{2|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \Big) + V[n(r)] \Big) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.59)$$

schreiben. Diese können iterativ numerisch gelöst werden, indem für eine Startelektronendichte die einzelnen $\phi_i(\vec{r})$ berechnet werden und daraus wieder die Elektronendichte. Die Kohn-Sham-Gleichungen sehen der ursprünglichen Schrödingergleichung sehr ähnlich, es treten jetzt aber Selbstwechselwirkungen der Elektronen miteinander auf und es fehlen Korrelationsterme. Diese fehlenden Terme werden nun mithilfe des Funktionals $V[n(r)]$ approximiert. Dieses ist jedoch nicht bekannt, es ist nur aus dem Hohenberg-Kohn-Theorem bekannt, dass es existiert. Die einfachste

Möglichkeit, dieses Funktional zu approximieren ist, von einem freien Elektronengas auszugehen, für welches dieser Term bekannt ist. Diese Näherung wird als "Local Density Approximation" (LDA) bezeichnet. Die Approximation kann verbessert werden, indem der Gradient der Elektronendichte verwendet wird. Dies wird als "Generalized Gradient Approximation" (GGA) bezeichnet. Dies ist eine ganze Klasse von Funktionalen, weil es viele verschiedene Möglichkeiten gibt, die Abhängigkeit des Funktional vom Gradienten zu parametrisieren. Eine sehr bekannte und häufig verwendete Parametrisierung ist die von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [PBE96]. Es ist mithilfe der Hartree-Fock-Methode möglich, den Anteil der Austauschwechselwirkung exakt zu berechnen. Hybridfunktionale nutzen dies aus und mischen dies mit aus anderen Näherungen stammenden Korrelationstermen. [SS09, S. 27] Ein sehr bekanntes Hybridfunktional ist B3LYP. [Bec93][Ste+94]

Zur Modellierung der Elektronendichte wird ein Basissatz verwendet, welcher die Wellenfunktionen der Elektronen repräsentiert. Es gibt unterschiedliche Arten von Funktionen die als Basissatz dienen können. Einmal gibt es lokalisierte Basissätze, die so modelliert sind, dass sie gut geeignet sind, die Wellenfunktionen der Elektronen eines Atoms darzustellen. Ein Beispiel für einen nicht-lokalisierten Basissatz sind plane waves (deutsch: ebene Wellen). Diese sind gut zur Modellierung periodische Systeme geeignet, also zum Beispiel von Kristallgittern [SS09, S. 16ff]. Hierbei wird das Bloch-Theorem [SS09, S. 51]

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.60)$$

mit der periodischen Bloch-Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ angewendet. Hierfür müssen jedoch verschiedene \vec{k} Punkte im reziproken Raum betrachtet werden. Diese können wie in der Arbeit von Monkhorst und Pack beschrieben gewählt werden [MP76]. Dabei ist zu beachten, dass für im realen Raum größere Einheitszellen die Größe der Zelle im reziproken Raum geringer wird und deswegen weniger \vec{k} -Punkte für die gleiche Datenqualität notwendig sind [SS09, S. 55]. Die Bloch-Funktionen können durch [SS09, S. 61]

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.61)$$

dargestellt werden, wobei \vec{G} die Summe aus ganzzahligen Vielfachen der reziproken Gittervektoren ist. Diese werden bis zu einer Cutoff-Energie für die Modellierung der Wellenfunktionen gewählt. Durch den Cutoff werden schnell oszillierende Wellen abgeschnitten. Diese sind jedoch wichtig, um stark gebundene kernnahe Elektronen zu beschreiben. Für ein korrektes Ergebnis muss also entweder ein sehr hoher Cutoff-Wert gewählt werden oder es werden Pseudopotentiale genutzt, welche es ermöglichen diese kernnahen Elektronen zu vernachlässigen. [SS09, S. 61ff]

In dieser Arbeit werden die Dichtefunktional-Programme ORCA [Nee12][Nee18] und CASTEP [Cla+05] verwendet. Dabei nutzt ORCA lokalisierte Basissätze. Dies hat zur Folge, dass ORCA nur Moleküle und keine periodischen Strukturen unterstützt. Das Programm CASTEP setzt dagegen auf plane-waves, kann also periodische Strukturen berechnen. Um in CASTEP einzelne Moleküle zu berechnen, ist es möglich eine große Einheitszelle anzugeben und nur einen \vec{k} Punkt zu nutzen. Beide Programme haben die Möglichkeit, eine Geometrieoptimierung durchzuführen, also auszurechnen wie die Atompositionen gewählt werden müssen, so dass die Energie minimiert ist. Beide Programme können ebenfalls alle für die NMR notwendigen Parameter wie den EFG-Tensor oder den chemischen Verschiebungstensor berechnen.

3 Experimenteller Aufbau

Um NMR-Experimente durchführen zu können, ist es notwendig, ein ausreichend starkes Hochfrequenzmagnetfeld in einem starken statischen Magnetfeld zu erzeugen. Da temperaturabhängige Materialeigenschaften untersucht werden sollen, ist es notwendig, dabei auch die Temperatur der Probe zu messen. In dem folgenden Abschnitt wird der Spektrometernaufbau erklärt. Im darauffolgenden Abschnitt werden die generellen Einstellungen des Spektrometers beschrieben, die gemacht werden müssen, um eine gute Messung zu ermöglichen. Weiterhin werden die notwendigen Kalibrationsexperimente thematisiert, die verwendet werden, um alle Parameter korrekt einstellen zu können und Hinweise zu der Verarbeitung der gemessenen Daten gegeben.

3.1 Spektrometernaufbau

In diesem Abschnitt wird der technische Aufbau eines NMR-Spektrometers erklärt, wobei vor allem auf das Eigenbauspektrometer OLI eingegangen wird. Als weiteres Spektrometer wurde in dieser Arbeit ein Avance III Spektrometer von Bruker verwendet. Weil das Eigenbauspektrometer im Rahmen dieser Arbeit umgebaut wurde, wird der Spektrometernaufbau im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben.

3.1.1 Magnet

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden zwei verschiedene supraleitende 9,4 T Magneten verwendet. Für Protonen ergibt sich daraus für diese Magneten eine Larmorfrequenz von 400 MHz. Die Larmorfrequenz von ^{17}O beträgt bei diesen Magneten 54,3 MHz. Ein supraleitender Magnet besteht aus einem Kryostaten welcher die supraleitende Spule mithilfe von flüssigem Helium und flüssigem Stickstoff kühl hält [Oxf95]. Der Zugang zum Magnetfeld ist durch eine Raumtemperaturbohrung möglich. Der Kryostat vom Magneten darf von außen nicht extremen Temperaturen ausgesetzt werden. Um die Probe in der Raumtemperaturbohrung frei temperieren zu können, ist es notwendig, in die Raumtemperaturbohrung einen weiteren Kryostaten für die Probe einzusetzen. Bei dem Eigenbauspektrometer OLI

hat die Raumtemperaturbohrung einen Durchmesser von 54 mm (small bore), bei dem Avance III Spektrometer von Bruker 89 mm (wide bore). Zusätzlich zu der Hauptspule gibt es in den supraleitenden Magneten kleinere supraleitende Shim-Spulen, um Inhomogenitäten des Magnetfeldes von der Hauptspule zu kompensieren. Dadurch erzeugt der supraleitende Magnet, wenn die Ströme der Shims korrekt gewählt wurden, ein hinreichend großes, sehr homogenes Hauptfeld [Oxf95]. Neben den supraleitenden Shims hat das Bruker Spektrometer noch zusätzliche Raumtemperaturshims in der Raumtemperaturbohrung verbaut. Die Raumtemperaturshims benötigen ein Netzteil, welches diese mit Strom versorgt, hierdurch ist es jedoch möglich den Strom der fließt einfach zu ändern. Bei den supraleitenden Shims ist eine Änderung des Stroms nicht so einfach möglich.

3.1.2 Spektrometer

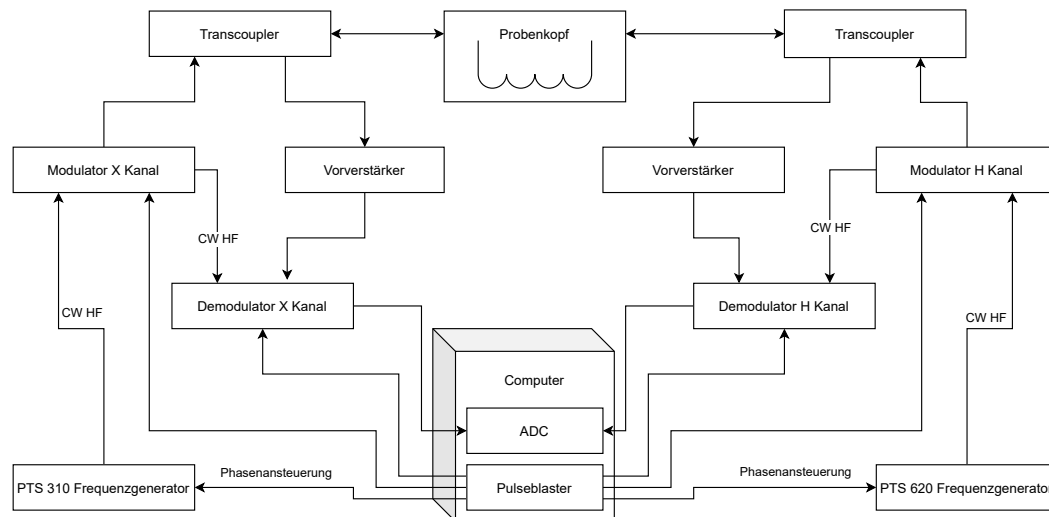


Abbildung 3.1: Schematische Skizze, in der die einzelnen Komponenten, aus denen das NMR Spektrometer zusammengesetzt ist, gezeigt werden. Modulator, Demodulator und Probenkopf sind zur Vereinfachung der Skizze hier nur als ein Block dargestellt, in den Abbildungen 3.2, 3.3 und 3.4 wird der jeweilige Aufbau detailliert dargestellt.

In Abbildung 3.1 ist ein Blockschaltbild vom Eigenbauspektrometer OLI dargestellt. Das Spektrometer wird von einem Computer mit dem Programm Damaris gesteuert [DAGIT][DAHP][Gäd+07]. In Damaris werden die Experimente mit einem in Python geschriebenen Experimentskript gesteuert und die Ergebnisse durch ein Ergebnisskript ausgewertet und gespeichert. Als Hardware hat der Computer eine

PulseBlaster Karte [Spi21], welche 24 Kanäle hat, auf denen jeweils eine zeitlich Präzise Sequenz von High (3,3 V) oder Low (0 V) Signalen ausgegeben werden können [Spi21]. Das zu messende Signal wird mithilfe der ADC-Karte (englisch Analog Digital Changer, deutsch Analog-Digital-Wandler) digitalisiert. Die in dem Spektrometer verwendete MI4021 von SPECTRUM INSTRUMENTATION GmbH verfügt über zwei Kanäle mit einer Abtastrate von bis zu 20 MHz. Die Auflösung des digitalisierten Signals beträgt 14 Bit. Die ADC Karte kann pro Messung bis zu 4 Millionen Datenpunkte aufnehmen [SPE18a][SPE18b]. Um die Datenaufnahme durch die ADC Karte mit dem Experiment zu synchronisieren, wird ein Kanal der PulseBlaster Karte als Trigger für die ADC Karte verwendet, welcher die Aufnahme der Daten startet. Die genaue Kanalbelegung des Spektrometers steht im Anhang B.

Ein Frequenzgenerator erzeugt durchgehend eine Sinus-Schwingung mit der gewünschten Larmorfrequenz, dies wird im folgenden als CW-HF (CW von englisch continuous wave, HF steht für Hochfrequenz) bezeichnet. Da es zwei Kanäle für zwei unterschiedliche Kerne mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen gibt, werden auch zwei Frequenzgeneratoren benötigt. Als Frequenzgeneratoren werden von Programmed Test Sources, Inc. PTS310 und PTS620 verwendet. Diese ermöglichen es, schnell die Phase über eine digitale Schnittstelle zu ändern [Pro95]. Das CW-HF-Signal wird verwendet, um im Modulator daraus die Pulse zu erzeugen und im Demodulator das gemessene Signal zu demodulieren. Der Aufbau des Modulators ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Ein Schalter erzeugt aus dem CW-HF-Signal die Pulse und ein elektronischer Dämpfer dient dazu die Pulsleistung zu steuern. Nach dem Modulator wird der Puls von einem Pulsverstärker verstärkt. Von dem Verstärker geht das Signal zu einem "Transcoupler" von NMR Service GmbH welcher den Puls in den Probenkopf einkoppelt und das zu messende Signal aus dem Probenkopf an einen getrennten Ausgang gibt. Das zu messende Signal geht über einen Schalter auf einen rauscharmen Vorverstärker. Der Schalter wird gleichzeitig mit dem Trigger Signal der ADC Karte durchgeschaltet. Von dem Vorverstärker geht das Signal in den Demodulator wo es in zwei Kanäle, den Real- und den Imaginärteil aufgeteilt wird. Der Demodulator wird in Abbildung 3.3 schematisch gezeigt. Das Mischen erfolgt mithilfe eines Double Balanced Mixers. Nach dem Mischer kommt ein einstellbarer Tiefpassfilter und ein weiteren Verstärker. Zuletzt wird das Signal von der ADC-Karte im Computer digitalisiert.

3.1.3 Probenkopf

Die Temperatur der Probe ist in den durchgeführten Experimenten ein wichtiger Parameter und muss daher in einem großen Bereich einstellbar sein. Da die

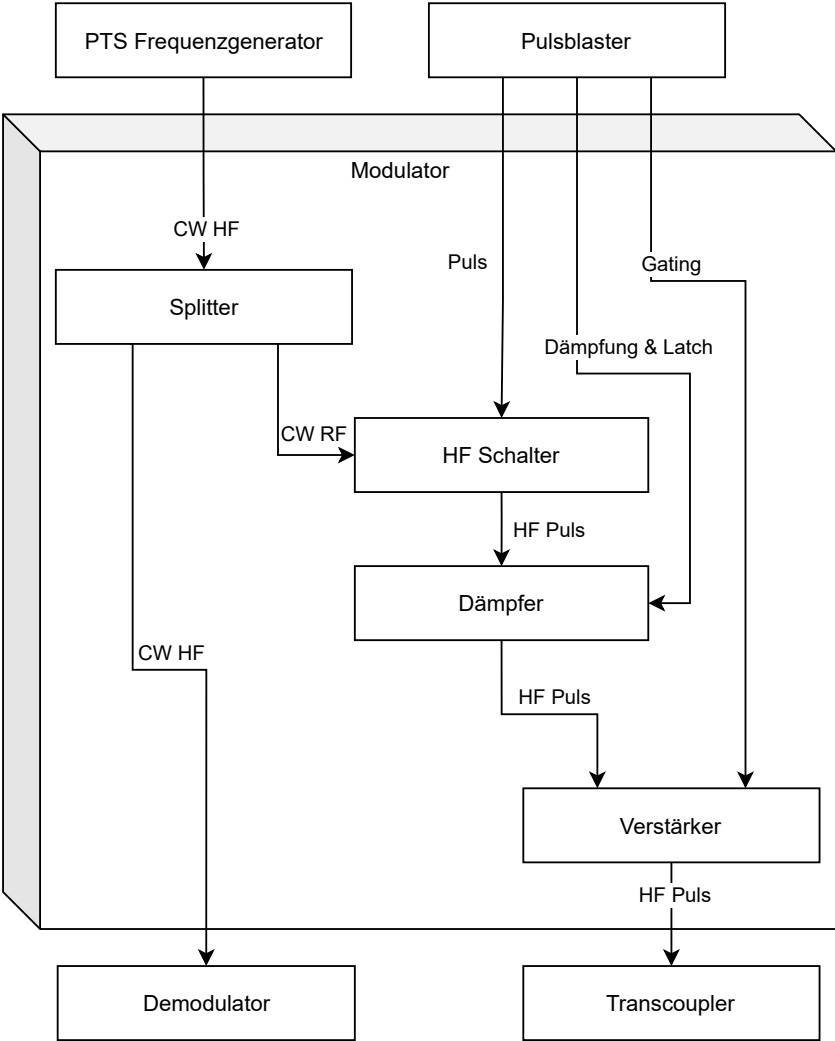


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Modulators.

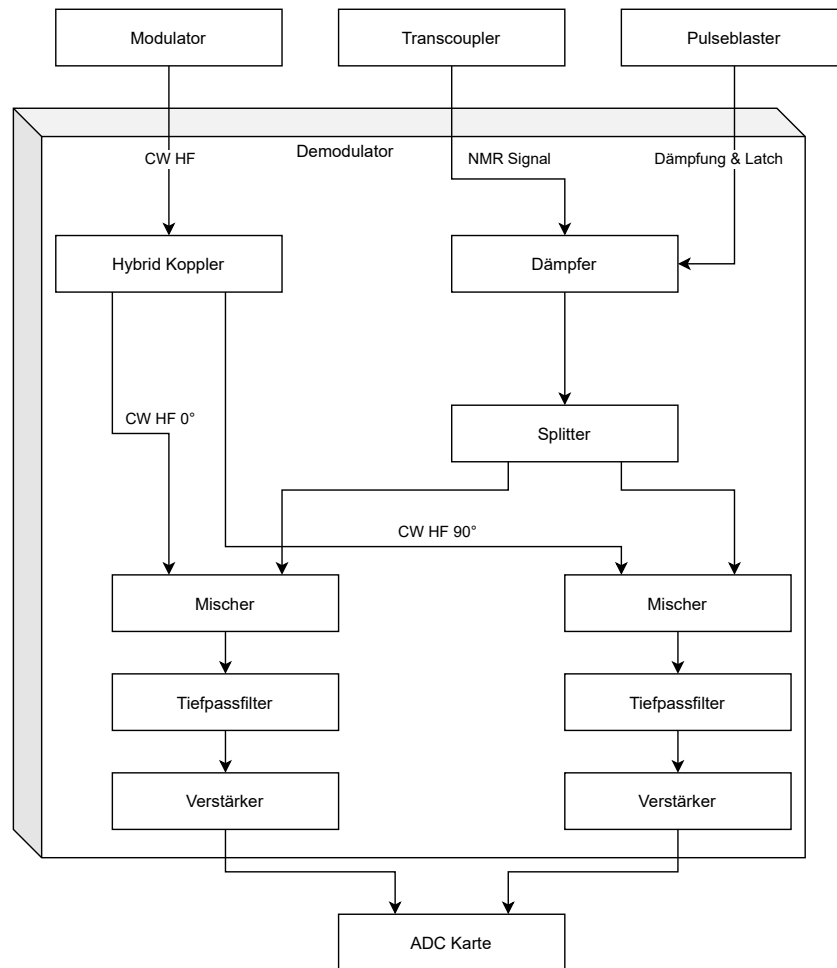


Abbildung 3.3: Schematische Skizze der im Demodulator verbauten Komponenten.

Raumtemperaturbohrung des supraleitenden Magneten keine Extremtemperaturen aushält, wird die Probe in einem mithilfe eines Schutzvakuums isolierten Kryostaten temperiert. Der Probenkopf mit der Spule und seinem eigenen Temperaturfühler wird in den Kryostaten eingesetzt. Der Kryostat kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Zur Temperaturregelung ist eine elektrische Heizung verbaut, welche gegen die Kühlung mit dem Stickstoff gegen heizt und von dem Temperaturcontroller gesteuert wird. Die Heizleistung kann bis zu 50 W betragen [Oxf89][Oxf00]. Die Probenköpfe wurden von der Firma NMR Service gebaut. Eine Schaltplan der Probenköpfe ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Temperatur wird am Probenkopf mithilfe eines Cernox-Sensors gemessen.

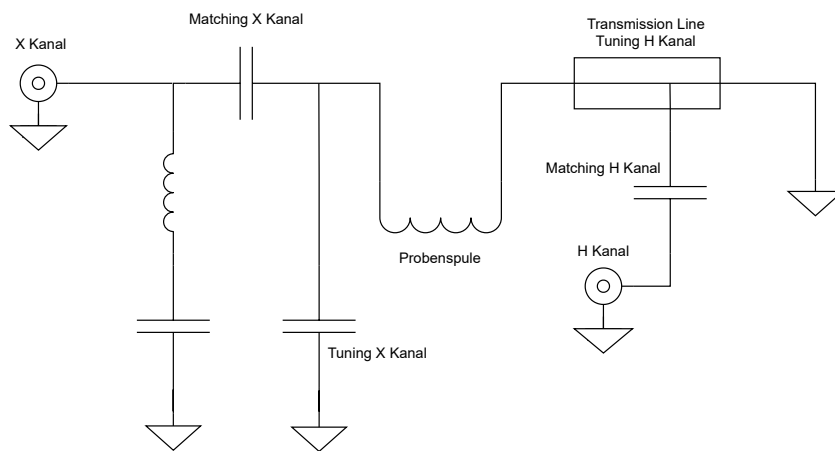


Abbildung 3.4: Schaltplan vom Aufbau eines Doppelresonanzprobenkopfs. [NMR18b][NMR18a]

3.2 Spektrometereinstellungen

Aufgrund der Quadraturdetektion wird das Signal in dem Demodulator in zwei Signalwege aufgeteilt, einmal den Realteil ohne Phasenverschiebung und den Imaginärteil, welcher eine 90° Phasenverschiebung aufweist. Jeder der Kanäle hat einen eigenen Verstärker, welcher jeweils eine eigene Einstellung für die Verstärkung und zur Offsetkorrektur hat. Um saubere Spektren messen zu können, ist es zwingend erforderlich, dass beide Kanäle die gleiche Signalstärke aufweisen. Weiterhin sollten die Kanäle keinen Offset haben, damit der Wertebereich des ADC, welcher symmetrisch um 0 V liegt, gut ausgenutzt werden kann. Eine Einstellung des Demodulators ist möglich, indem anstelle des Probenkopfes ein externer Frequenzgenerator angeschlossen wird.

An dem Modulator muss die Sendeleistung eingestellt werden. Diese ist für die Länge eines 90° -Pulses entscheidend, es müssen allerdings auch Limits wie die maximale Leistung des Verstärkers oder die maximale Leistung, die der Probenkopf aushält, beachtet werden.

3.3 Kalibrationsexperimente

Bevor mit einer Messung begonnen werden kann, muss der Probenkopf abgestimmt werden. Der Probenkopf hat einen Schwingkreis, dessen Resonanzfrequenz der Larmorfrequenz des Kerns abgestimmt werden, bei Experimenten mit mehreren Kanälen muss das für alle verwendeten Larmorfrequenzen passieren. Dabei gibt es einmal das "Tuning" zur Frequenzanpassung und das "Matching" zur Impedanzanpassung. Eine korrekte Anpassung des Probenkopfs ist zur Vermeidung von Reflexionen notwendig. Zur Abstimmung wird ein Netzwerkanalysator verwendet. Die im Probenkopf verbauten elektronischen Komponenten sind temperaturabhängig, daher kann sich die Abstimmung des Probenkopfs bei einer Temperaturänderung ändern, was eine neu Abstimmung des Probenkopfs nach einer Temperaturänderung notwendig machen kann.

Die Pulslänge wird gemessen, indem ein für die in dem Probenkopf eingebaute Probe geeignetes NMR-Experiment wie zum Beispiel ein FID oder ein Hahnecho für unterschiedliche Pulslängen gemessen wird. Die Amplitude des gemessenen NMR-Signals wird für die korrekte Pulslänge maximal. Typischerweise ergibt sich für einen 90° -Pulse eine Länge in der Größenordnung weniger μs . Die Pulslänge hängt davon ab, wie hoch das Magnetfeld der Spule in der Probe ist. Das wiederum hängt von der Leistung des Pulses, der Abstimmung des Probenkopfes und der Temperatur des Probenkopfes ab. Zu beachten ist, dass bei einigen Quadrupolkernen nur die Zentrallinie angeregt wird was ebenfalls einen Einfluss auf die Pulslänge hat. Die Dämpfung des Empfängers muss so gewählt werden, dass kein ADC-Überlauf auftritt. Die verwendeten 14 Bit ADCs können im Bereich ± 8192 messen. Am Demodulator wird die Breite des Tiefpassfilters eingestellt, diese muss zur Breite des Spektrums und der Abtastrate des ADCs passen. Als letztes sollte noch die Phase des Empfängers relativ zu der Phase des ersten Pulses gemessen werden. Durch den Quadraturempfänger ist es möglich, die korrekte Phase direkt aus eine Messung mittels

$$\phi = \arctan \left(\frac{\text{Im}(M(0))}{\text{Re}(M(0))} \right) \quad (3.1)$$

unter Beachtung der korrekten Quadranten zu berechnen.

3.4 Datenverarbeitung

Bei dem Aufnehmen von Magnetisierungskurven für beispielsweise die Messung der Relaxationszeiten oder der Korrelationszeiten mithilfe eines stimulierten Echos ist vor allem die Amplitude des Signals relevant. Hierzu wird bei der Messung mithilfe einer Echopulsfolge über die Messwerte wenige Mikrosekunden vor dem Echozeitpunkt bis wenige Mikrosekunden danach gemittelt. Dieser Wert ist proportional zu der Fläche des gesamten Spektrums.

Zur Bestimmung des Messfehlers wird das Rauschen einer Messung ohne Signal herangezogen. Da für gewöhnlich die Messung eines Zeitsignals so lange gewählt wird, dass das Signal am Ende bereits im Rauschen verschwindet, ist es meist möglich, die Größe des Rauschens durch die Standardabweichung der letzten Punkte eines Zeitsignals zu berechnen.

Bei der Messung von Spektren wird das gemessene Zeitsignal anschließend fouriertransformiert. Um die Auflösung des berechneten Spektrums an die tatsächliche Auflösung der Messung anzupassen, wird eine Linienverbreiterung durchgeführt. Hierbei wird das Zeitsignal vor der Fouriertransformation mit einer Fensterfunktion multipliziert. In dieser Arbeit wird eine Gaußsche Linienverbreiterung gewählt, also das Zeitsignal mit einer Gaußfunktion multipliziert. Nach der Fouriertransformation entspricht dies gemäß des Faltungstheorems einer Faltung mit einer Gaußfunktion. Hierdurch wird also das Spektrum mit einer Gaußfunktion gefaltet, wodurch die spektrale Auflösung entsprechend der Breite der Gaußfunktion verringert wird, aber auch Rauschen im Spektrum herausgemittelt wird. Im Zeitsignal bedeutet dies, dass das Rauschen am Ende des Zeitsignals, wo das NMR Signal bereits abgeklungen ist, durch die Gaußfunktion, die hier besonders klein ist, stark unterdrückt wird. Die Multiplikation des Zeitsignals folgt der Formel

$$M'(t) = M(t) \exp\left(-\frac{1}{2} (2\pi\sigma t)^2\right). \quad (3.2)$$

4 Messergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von NMR-Messungen an Orthocarboran, Natriumnitrat und Kaliumnitrat vorgestellt und interpretiert.

4.1 Orthocarboran

Orthocarboran besteht aus zehn Boratomen und zwei Kohlenstoffatomen, die zusammen einen Käfig bilden. An jedem Boratom hängt ein Wasserstoffatom, welches außerhalb des Käfigs liegt. An den beiden Kohlenstoffatomen befinden sich auch zwei Wasserstoffatome [Wra00], wobei die hier verwendete Probe teildeutert ist. Die beiden an den Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden durch Deuterium ersetzt. Es handelt sich um das gleiche Ausgangsmaterial, welches in den Veröffentlichungen [Win+03][Win+05] verwendet und von H. Zimmermann synthetisiert wurde.

Orthocarboran wurde bereits vielfach in der Literatur untersucht. Auf einige für diese Untersuchungen wichtige Ergebnisse aus der Literatur wird im nächsten Abschnitt eingegangen. In den darauf folgenden Abschnitten werden im Rahmen dieser Arbeit gemessene ^{11}B -Spektren, Relaxationszeiten und stimulierte Echo Experimente beschrieben.

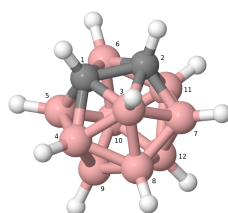


Abbildung 4.1: Molekulare Struktur von Orthocarboran. Der gezeigten Struktur liegt eine Geometrie-Optimierung mit dem DFT-Programm ORCA zugrunde, wobei die Strukturdaten aus [SYK16] als Eingabe gewählt wurden. Die Atome sind so nummeriert wie in [KTW09] und [Ahu+15] gewählt.

4.1.1 Literatur

Orthocarboran wurde mehrfach kalorimetrisch untersucht. In der Publikation [WH76] werden drei Phasenübergänge genannt: Einmal das Schmelzen der Probe bei 569,6 K und zwei Phasenübergänge erster Ordnung bei 273,6 K und 158,2 K. In der Veröffentlichung [Yam+03] wird zunächst nur ein Phasenübergang erster Ordnung bei einer Temperatur von 275 K gemessen, der zweite bei 159,7 K tritt erst auf, nachdem die Probe 36 Stunden bei 140 K equilibriert wurde. Außerdem ist bei dieser Temperatur ein exothermer Effekt zu sehen. Diese Probe zeigt bei 208 K eine Aufwölbung in der Wärmekapazität.

Orthocarboran ist bis zu einer Temperatur von 673 K stabil und wandelt sich danach zunächst in das Isomer Metacarboran und ab 873 K in Paracarboran um [Wra00]. In Orthocarboran befinden sich die beiden Kohlenstoffatome an angrenzenden Plätzen 1 und 2 im Käfig, beim Metacarboran ist ein Boratom zwischen den Kohlenstoffatomen, diese befinden sich also zum Beispiel auf den Plätzen 1 und 11. Bei dem Paracarboran sind die Kohlenstoffatome an gegenüberliegenden Plätzen des Käfigs, also auf den Plätzen 1 und 12.

Die genaue Molekülstruktur von Orthocarboran wurde in [Tur+05] in der Gasphase mittels Elektronenbeugung untersucht. Darin sind Daten zu den Abständen der Atome zueinander angegeben und es werden auch einige DFT-Rechnungen zur Molekülstruktur aufgeführt. In [SYK16] werden viele DFT-Rechnungen vorgestellt und die Ergebnisse verschiedener DFT-Methoden miteinander verglichen. In dem Supplement zu [SYK16] sind die berechneten Atompositionen angegeben, die für die DFT-Rechnungen in dieser Arbeit als Startwert verwendet wurden.

Orthocarboran verfügt über ein elektrisches Dipolmoment von 4,5 D [LR65] und kann daher mittels dielektrischer Spektroskopie effektiv untersucht werden. In [LL96] wird die Reorientierungsdynamik von Orthocarboran für verschiedene Temperaturen dielektrisch untersucht. Aus den dielektrischen Spektren wird jeweils eine Zeitkonstante für die Reorientierungsbewegung der Orthocarboran Moleküle abgelesen und in einem Arrheniusgraphen abgebildet. Die gemessenen Zeiten können mit einem Arrheniusgesetz

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

und einer Aktivierungsenergie von $E = 0,55$ eV und einer inversen Anklopfrequenz von $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-19}$ s beschrieben werden.

In [Win+03] und [Win+05] wurde teildeutertes Orthocarboran untersucht. Die Wasserstoffatome, die an den beiden Kohlenstoffatomen gebunden sind, wurden

durch Deuteronen ausgetauscht. Mithilfe von stimulierten Echos konnten Korrelationszeiten bestimmt werden. Diese weichen von den mittels der dielektrischen Spektroskopie bestimmten ab, hier wird die Dynamik durch ein Arrheniusgesetz mit einer Aktivierungsenergie von $E = 0,38$ eV und inversen Anklapffrequenz von $\tau_0 = 7 \cdot 10^{-15}$ s beschrieben.

In [Lef+75] wurden ^{11}B -NMR Messungen an Orthocarboran veröffentlicht. Dort wurden T_1 Zeiten und Linienbreiten bei Larmorfrequenzen von 10 MHz und 20 MHz ohne ^1H -Entkopplung gemessen. Aus den gemessenen Daten wurden Aktivierungsenergien für die Hochtemperaturphase über 274 K von 60 meV über die ^1H - und ^{11}B -Relaxationszeiten bestimmt. In den gezeigten Messwerten für ^{11}B ist ein deutlicher Sprung in der Relaxationszeit an dem Phasenübergang zu sehen, die Messungen gehen aber nur bis zu Temperaturen knapp unterhalb des Phasenübergangs. In der Tieftemperaturphase wurden anhand der ^1H -Relaxationszeiten Aktivierungsenergien von 0,3 eV oberhalb des T_1 -Minimums und 0,2 eV unterhalb des T_1 -Minimums bestimmt.

In [KTW09] und [Ahu+15] wurde Orthocarboran ebenfalls mittels ^{11}B -NMR untersucht. Die Messungen wurden mit MAS und ^1H -Entkopplung durchgeführt, wodurch in den Spektren einzelne Linien für die magnetisch inäquivalenten Plätze sichtbar sind. Mittels multiple-quantum MAS (MQMAS) wurde die isotrope quadrupolare Verschiebung und damit die effektive Quadrupolkopplungskonstante $P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2}$ gemessen. Das bedeutet, dass C_Q und die Asymmetrie η nicht separat bestimmt wurden. Es wurden insgesamt vier inäquivalente Positionen identifiziert, wobei zwei sehr ähnlich und daher nicht immer einzeln betrachtet wurden. Die kleinste Quadrupolkopplung wiesen die Positionen 9 und 12 (siehe Abbildung 4.1), welche am weitesten von den Kohlenstoffatomen entfernt sind. Die Positionen 8 und 10, welche durch ein Boratom von den Kohlenstoffatomen getrennt sind, weisen die zweitkleinste Quadrupolkopplung auf. Besonders groß ist die Quadrupolkopplung für die Boratome, die direkt an die beiden Kohlenstoffatome angrenzen (3, 4, 5, 6, 7, 11) wobei die Boratome an den Positionen 3 und 6 sogar an zwei Kohlenstoffatome angrenzen und sich geringfügig von den anderen unterscheiden. Die effektive Quadrupolkopplung wurde Temperaturabhängig gemessen und nimmt mit steigender Temperatur ab. In [Ahu+15] sind T_1 -Messwerte angegeben, diese weisen einen Sprung bei dem Phasenübergang auf. Die einzelnen inäquivalenten Positionen haben laut den Autoren leicht unterschiedliche T_1 -Zeiten.

4.1.2 Dichtefunktionaltheorie

Die in [SYK16] angegebenen Koordinaten für die Atome werden als Startparameter für die von mir eingesetzten DFT Programme Orca [Nee12][Nee18] und CASTEP

[Cla+05][PM01][YPM07][PMP03] genutzt.

Für die DFT Rechnungen mit ORCA wird das B3LYP-Funktional [Bec93][Ste+94] und als Basis aug-cc-pVTZ [KDH92] verwendet. Es wird zunächst eine Geometrieoptimierung durchgeführt und dann werden die NMR-Parameter, das heißt chemische Verschiebung und Quadrupolparameter, berechnet. Weiterhin wird das elektrische Dipolmoment berechnet.

In CASTEP wird das Funktional PBE [PBE96] verwendet. Wie in Kapitel 2.8 beschrieben verwendet CASTEP ebene Wellen welche ein periodisches Gitter vorsehen. Daher wird das Molekül in eine fixierte Einheitszelle der Größe 15 \AA gesetzt und nur ein K-Punkt verwendet. Die Cut-off Energie für die ebenen Wellen beträgt 800 eV .

Die Ergebnisse der Rechnungen und ein Vergleich mit aus den Experimenten von [KTW09] bestimmten Werten ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Ergebnisse, die mittels Orca und CASTEP erhalten wurden, sind ähnlich. Für die isotrope chemische Verschiebung werden hier von den DFT-Rechnungen keine absoluten Werte angegeben werden. Dazu wäre es notwendig gewesen, eine Referenzprobe mit bekanntem Shift mit gleichen Parametern zu berechnen und so durch Vergleich den Wert für die absolute isotrope chemische Verschiebung zu erhalten. Dies wurde aber nicht gemacht, weil es zu zeitaufwändig gewesen wäre und unklar war, welche Probe als Referenz geeignet wäre. Anstelle einer Referenzprobe wurde die größte isotrope chemische Verschiebung, welche sich für die Atome an den Positionen 9 und 12 ergeben hat, als Referenzwert 0 ppm definiert. Die Reihenfolge der isotropen chemischen Verschiebungen, die sich aus meinen DFT-Rechnungen ergeben, ist gleich zu den Literaturwerten [KTW09] und die Differenzen zwischen den Positionen sind ähnlich. Alle für die Quadrupolkopplungskonstante berechneten Werte sind größer als die in [KTW09] gemessenen Werte. Das lässt sich teilweise damit erklären, dass die berechneten Werte für feste Atompositionen, also gewissermaßen für eine Temperatur von 0 K , gilt. Durch thermische Bewegungen der Atome kann die Quadrupolkopplungskonstante jedoch ausgemittelt und damit reduziert werden. Dies erklärt allerdings nicht, warum die Atompositionen 9 und 12 eine erheblich kleinere Quadrupolkopplung aufweisen als die mittels DFT berechneten. Eine Schwäche dieser Rechnungen ist, dass nur ein einzelnes Molekül und kein Kristall betrachtet wurde, damit werden nur intramolekulare Beiträge und keine intermolekularen Effekte berücksichtigt. Die Werte für die Asymmetrieparameter der Quadrupolwechselwirkung und die Stärke und Asymmetrie der anisotropen chemischen Verschiebung wurden noch nicht gemessen und können daher nicht mit den Rechnungen verglichen werden. Wie in Tabelle 4.1 zu erkennen, ist der mittels Orca berechnete Wert für das elektrische Dipolmoment leicht kleiner als der gemessene Wert.

Tabelle 4.1: Mittels DFT im Rahmen dieser Arbeit berechnete Parameter für Orthocarboran. Dafür wurden die Programme Orca und CASTEP verwendet. Die Literaturdaten für die NMR-Parameter stammen aus [KTW09], der Literaturwert für das Dipolmoment aus [LL96]. Die mittels DFT berechnete isotrope chemische Verschiebung wurde relativ zu der chemischen Verschiebung der Positionen 9 und 12 angegeben, weil keine Rechnungen für eine Referenz gemacht wurden, welche für die Angabe eines absoluten Werts notwendig ist. Im Experiment kann das Vorzeichen der Quadrupolkopplungskonstante nicht bestimmt werden.

Position	Parameter	Orca	CASTEP	Experiment
9, 12	C_Q	-1,5 MHz	-1,5 MHz	
	η_Q	0,1	0,1	
	$P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2}$	-1,5 MHz	-1,5 MHz	0,7 MHz
	δ_{iso}	0,0 ppm	0,0 ppm	-2,2 ppm
	δ_{aniso}	-13,6 ppm	-27,5 ppm	
	η_{CS}	0,2	0,1	
8, 10	C_Q	-1,4 MHz	-1,5 MHz	
	η_Q	0,1	0,1	
	$P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2}$	-1,4 MHz	-1,5 MHz	1,3 MHz
	δ_{iso}	-7,4 ppm	-6,4 ppm	-9,0 ppm
	δ_{aniso}	-9,2 ppm	-17,6 ppm	
	η_{CS}	0,2	0,3	
4, 5, 7, 11	C_Q	-1,8 MHz	-1,8 MHz	
	η_Q	0,5	0,5	
	$P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2}$	-1,9 MHz	-1,9 MHz	1,7 MHz
	δ_{iso}	-12,6 ppm	-12,8 ppm	-13,1 ppm
	δ_{aniso}	44,8 ppm	41,2 ppm	
	η_{CS}	0,1	0,4	
3, 6	C_Q	-2,1 MHz	-2,2 MHz	
	η_Q	0,3	0,3	
	$P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2}$	-2,1 MHz	-2,2 MHz	1,7 MHz
	δ_{iso}	-13,7 ppm	-14,9 ppm	-14,1 ppm
	δ_{aniso}	66,1 ppm	60,3 ppm	
	η_{CS}	0,3	0,5	
	elektrisches Dipolmoment	4,2 D		4,5 D

4.1.3 Spektren

Die Spektren wurden mit einem Hahnecho ($90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$) bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 128,4$ MHz aufgenommen. Der Phasenzyklus wird gemäß [Adj16, S. 167] gewählt. Für alle Spektren wurde ein Pulsabstand von $t_p = 30$ μ s gewählt. Die Temperatur wurde in einem Bereich von 140 K bis 374 K variiert. Nach jeder Temperaturänderung wurde die Abstimmung des Probenkopfs überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Die Pulslänge wurde ebenfalls nach jedem Abstimmen neu überprüft und lag für einen 90° Puls im Bereich von 2,25 μ s bis 6,5 μ s. Dabei wurden die kurzen Pulslängen kleiner als 3 μ s für Messungen bei Temperaturen unterhalb von 200 K genutzt und die längeren Pulslängen größer als 5 μ s für Temperaturen oberhalb von 250 K. Bei Temperaturen unterhalb von 220 K und bei der höchsten Temperatur 374,2 K wurden sowohl nicht entkoppelte als auch mit 25 W ^1H entkoppelte Spektren gemessen. Für die Temperaturen dazwischen wurden nur Spektren ohne Entkopplung gemessen. Eine Leistung von 25 W auf dem ^1H -Kanal entspricht einer Rabi-Frequenz von $\nu_1 = \frac{1}{4t_{90^\circ}} = 44$ kHz, wobei t_{90° hier die für Länge einen 90° Puls auf dem ^1H Kanal ist. Die Entkopplungsfrequenz wurde auf die gemessene Resonanzfrequenz der Protonen von 400 MHz eingestellt. Bei einer Temperatur von 159,6 K wurden Spektren mit 5 W, 10 W und 15 W Entkopplungsleistung zusätzlich gemessen. Diese sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Alle entkoppelten Spektren weisen eine ähnliche Breite auf und sind deutlich schmaler als das ohne Entkopplung gemessene Spektrum. Es sind jedoch Seitenbanden zu sehen, welche ungefähr bei der jeweiligen Rabi-Frequenz der Protonen liegen. Dieser Effekt wurde in [SCE96] beschrieben. Das weist darauf hin, dass eine Entkopplungsleistung von 25 W ausreichend ist und eine höhere Leistung keine weitere Verschmälerung des Spektrums mehr bringt. Die Seitenbanden liegen bei dieser Entkopplungsleistung bereits ausreichend weit weg von der Zentrallinie, so dass diese nicht weiter stören. In den nicht entkoppelten Tieftemperaturspektren sind zwei Peaks im Abstand von ca. 18 kHz zu sehen. Die Dipolkopplung zwischen einem Proton und dem jeweils nächstgelegenen Boratom beträgt 23 kHz und kann diese Aufspaltung gut erklären.

Die für verschiedene Temperaturen gemessenen Spektren sind in Abbildung 4.3 abgebildet. Die Breite der Spektren nimmt mit sinkender Temperatur zu. Unterhalb von 200 K sind die ^1H entkoppelten Spektren deutlich schmaler als die ohne Entkopplung aufgenommenen Spektren. Die entkoppelten Spektren bestehen alle aus nur einem Peak und weisen keine weitere Struktur auf. Bei tiefen Temperaturen sind die bereits beschriebenen Seitenbanden zu erkennen, die durch die Entkopplung hervorgerufen wurden. Bei keinem der Spektren ist eine Struktur zu erkennen, wie diese bei einem quadrupolar gestörten Kern zu erwarten wäre. Dies lässt sich auf die hohe Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückführen. Nach der van-Vleck-Formel in Gleichung (2.49) [Abr78] ergibt sich eine Halbwertsbreite von 16 kHz für die

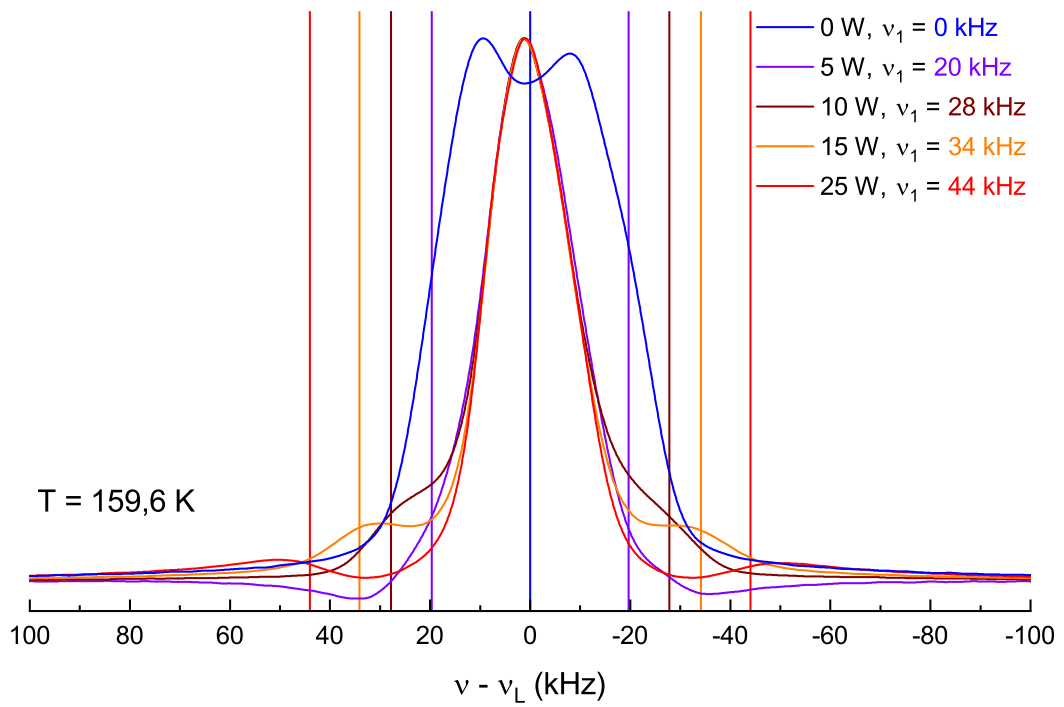


Abbildung 4.2: Für verschiedene Entkopplungsleistungen bei einer Temperatur von 159,6 K gemessene ^{11}B Spektren. Alle Spektren sind mit einer $90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$ Pulssequenz mit einem Pulsabstand von $t_p = 30 \mu\text{s}$ gemessen, die Länge eines 90° Pulses beträgt $2,25 \mu\text{s}$.

homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Für die von den Protonen dominierte heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung ergibt sich nach der van-Vleck Formel in Gleichung (2.50) eine Halbwertsbreite von 25 kHz. Für die Atomabstände wurden die gleichen Daten wie in Abbildung 4.1 verwendet. Die mittlere Frequenz der gemessenen Peaks bleibt ungefähr konstant.

Es ist zu erwarten, dass eine isotrope quadrupolare Verschiebung bei niedrigeren Temperaturen auftritt. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist diese jedoch sehr klein und kann daher nicht beobachtet werden. Wird eine mittlere Quadrupolkopplungskonstante von $P_Q = 1,5$ MHz angenommen, ergibt sich eine isotrope Verschiebung von -445 Hz, welche mit den gemessenen Spektren nicht aufgelöst werden kann. In Abbildung 4.4 sind die gemessenen Breiten und Positionen der Spektren aufgetragen. Bei dem Phasenübergang bei 273,6 K sind die Spektren noch schmal und kein nennenswerter Sprung sichtbar, der auf den Phasenübergang hindeuten würde. Erst unterhalb von 200 K nimmt die Breite der Spektren stark zu. Der Mittelwert der Spektren weist eine erhebliche Ungenauigkeit auf, weil Rauschen oder Störungen bei hohen Frequenzen einen großen Einfluss auf die ermittelte mittlere Frequenz haben. Als Alternative wurde auch die Position des Peaks bestimmt, für die nicht entkoppelten Spektren bei tiefen Temperaturen die Position beider Peaks. Weil die Spektren asymmetrisch sein können, müssen der Peak und die mittlere Frequenz nicht identisch sein. Die erwartete dynamische Verschiebung ist ebenfalls eingezeichnet, diese wurde mittels [WE99]

$$\nu = -\frac{1}{10}\pi C_Q^2 \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right) (q(\omega_L) - q(2\omega_L)) \quad (4.2)$$

berechnet, wobei $q(\omega_L)$ den Imaginärteil der jeweiligen Spektraldichte bezeichnet.

Ein mit den mittels Orca berechneten Parametern (siehe Tabelle 4.1) simuliertes Spektrum ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Ein weiteres mit den in [KTW09] mittels MQMAS gemessenen Kopplungskonstanten (siehe ebenfalls Tabelle 4.1) simuliertes Spektrum ist ebenfalls abgebildet. Da die Asymmetrieparameter η unbekannt sind, wurden die von Orca erhaltenen übernommen. Es wurden sowohl die Zentrallinie als auch die Satelliten simuliert. Zum Vergleich ist ein bei 139 K gemessenes Spektrum abgebildet. Die simulierten Spektren weisen deutliche schmale Peaks auf. Diese sind in den experimentellen Spektren nicht sichtbar. Wird eine gaußsche Verbreiterung von 7 kHz auf die Simulationen angewendet, so sehen diese ähnlich wie das Experiment aus. Die gaußsche Verbreiterung soll die starke homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung darstellen. Von den Satelliten ist in dem gemessenen Spektrum nicht viel zu sehen, die Anregungsbreite des Schwingkreises ist begrenzt und hinzu kommt, das durch die endliche Pulslänge nicht das gesamte Spektrum angeregt wird. Um diese beiden Effekte abzuschätzen, ist auch die Simulation mit

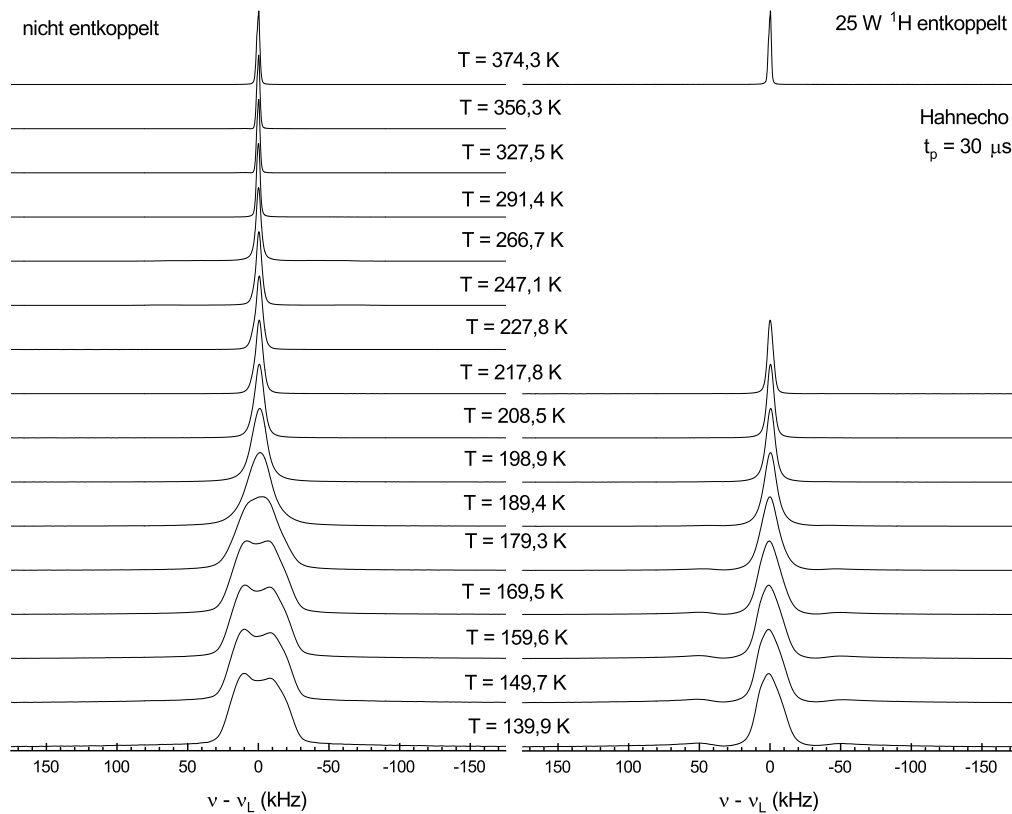


Abbildung 4.3: Für verschiedene Temperaturen gemessene ^{11}B Spektren von Orthocarboran. In der linken Spalte sind die Spektren dargestellt, die ohne Entkopplung gemessen wurden. Bei den Spektren in der rechten Spalte wurden die Protonen mit 25 W entkoppelt. Alle Spektren sind mit einer $90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$ Pulssequenz mit einem Pulsabstand von $t_p = 30 \mu\text{s}$ gemessen, die Länge eines 90° Pulses liegt zwischen $2,25 \mu\text{s}$ und $6,5 \mu\text{s}$.

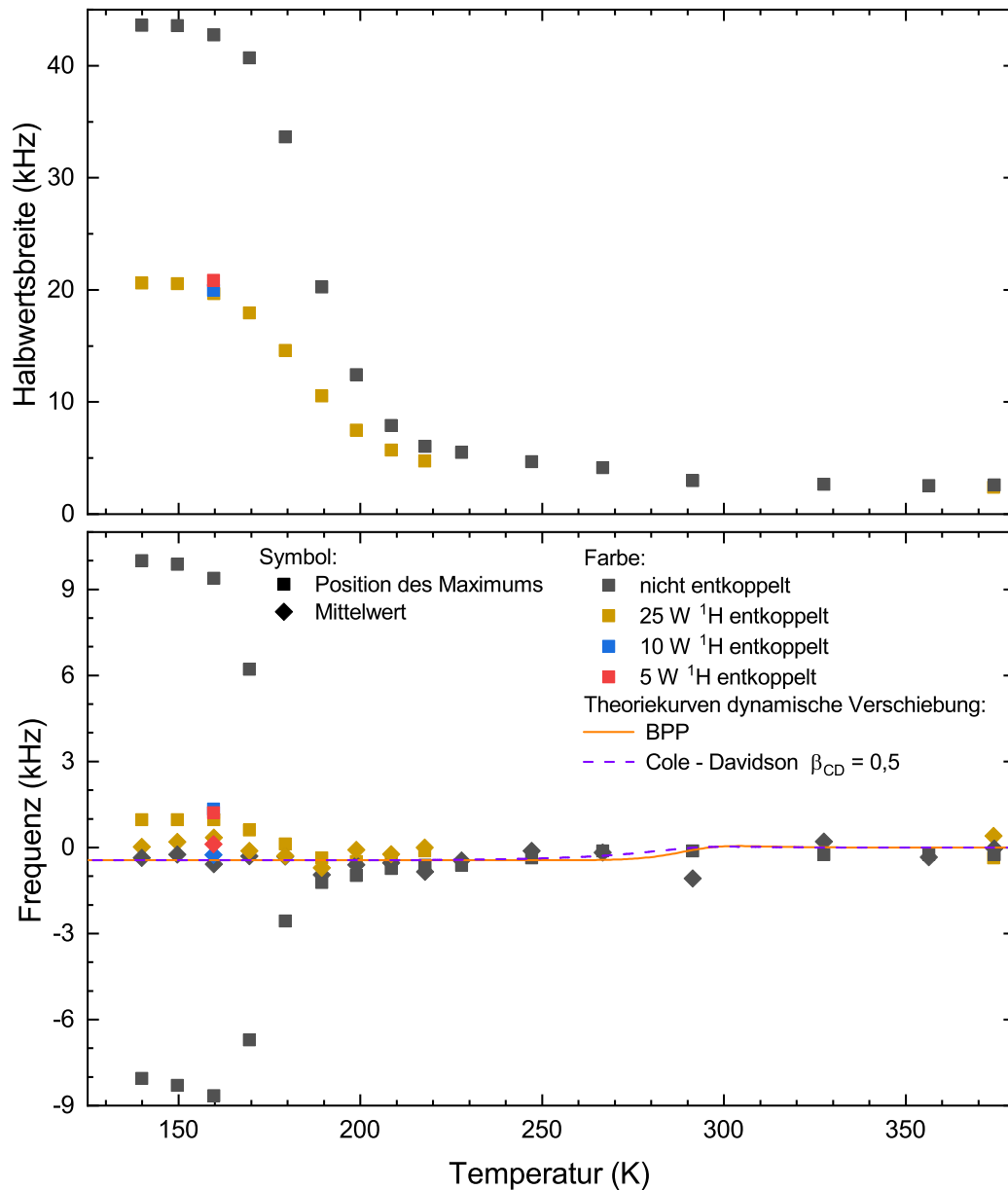


Abbildung 4.4: Die für die in Abb. 4.3 gezeigten ¹¹B NMR-Spektren gemessene Halbwertsbreite und Verschiebung einmal der Frequenz des Maximums und einmal der mittleren Frequenz. Zu den gemessenen Verschiebungen werden die Gleichung (4.2) für eine Spektraldichte nach Bloembergen-Purcell-Pound und für eine Cole-Davidsson Spektraldichte berechnete theoretisch zu erwartenden Verschiebungen gezeigt. Dabei wurden die im Abschnitt 4.1.6 genannten Quadrupolparameter genutzt. Für die Theoriekurven wird eine Dynamik mit einem Arrhenius gemäß [LL96] angenommen, siehe Kapitel 4.1.6. Die Larmorfrequenz beträgt $\nu_L = 128,4$ MHz.

einer Lorentzfunktion mit $\omega_B = 300 \text{ kHz}$ und einer Sinc-Funktion für eine Pulslänge von $t_{90^\circ} = 2,5 \mu\text{s}$ multipliziert gezeigt. Das heißt, die Funktion

$$f(\omega) = \frac{\sin(\omega t_{90^\circ})}{\omega t_{90^\circ}} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_B}\right)^2} \quad (4.3)$$

wurde zur Bandbreitenkorrektur genutzt. Die decoupling sidebands überdecken den Bereich des Spektrums in dem noch Beiträge von den Satelliten zu sehen sein könnten, sie sind aber ausreichend weit von der Zentrallinie entfernt um diese sehen zu können.

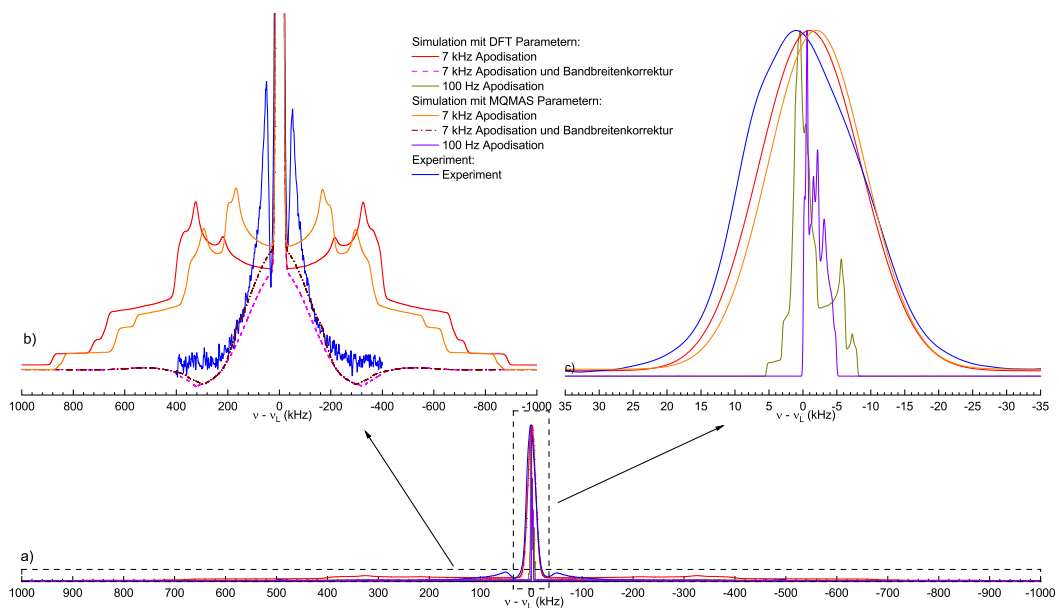


Abbildung 4.5: Simulation des Spektrums mit Satelliten und Vergleich mit einem experimentellen Spektrum welches bei 139 K. Es werden einmal die Parameter aus DFT Rechnungen verwendet und einmal die mittels MQMAS gemessenen Literaturwerte aus [KTW09] für P_Q mit den η Werten aus den DFT Rechnungen. In der Bandbreitenkorrektur wird die begrenzte Bandbreite des Probenkopfs mit einer Lorentzfunktion und die begrenzte Anregungsbandbreite mit einer Sinc-Funktion berücksichtigt. Für die Korrektur wurde eine Pulslänge von $2,5 \mu\text{s}$ verwendet und für die Lorentzfunktion eine Breite von 300 kHz .

4.1.4 Relaxation

Es wurden sowohl die longitudinalen als auch die transversalen ^{11}B Relaxationszeiten in einem Bereich von 140 K bis 374 K gemessen. Die verwendeten Pulslängen wurden gleich wie bei den jeweiligen Spektren gewählt.

Longitudinale Relaxation

Die Messungen der longitudinalen Relaxationszeiten (T_1) wurde mithilfe einer Inversionserholung und einem anschließenden Hahnecho, also einer $180^\circ - t_w - 90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$ Pulsfolge gemessen. Für Temperaturen unter 150 K wurde statt einer Inversion eine Sättigungspulsfolge verwendet, um Zeit zu sparen. Die Wartezeit wurde auf einer logarithmischen Skala variiert. An die Messwerte wird die Funktion

$$M(t) = M_1 \exp\left(-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right) + M_2 \quad (4.4)$$

mittels Least-Square-Fit angepasst. Dabei ist T_1 die gemessene Relaxationszeit und β der Streckungsparameter. Einige gemessene Magnetisierungskurven sind in Abbildung 4.6 abgebildet.

Bei einigen Temperaturen weisen die Daten einen bimodalen Zerfall auf. In diesem Fall wurde die folgende bimodale Funktion an die Daten angepasst:

$$M(t) = M_0 \left((1 - \epsilon) \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{1,1}}\right)^{\beta_1}\right) + \epsilon \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{1,2}}\right)^{\beta_2}\right) \right) + M_1 \quad (4.5)$$

Die bimodale Erholung der Magnetisierung tritt im Temperaturbereich von 210 K bis 160 K auf. Eine Auswahl an entsprechenden Magnetisierungskurven ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Dieser Temperaturbereich passt zu dem in [Yam+03] genannten Phasenübergang bei 160 K und dem Buckel in der molaren Wärmekapazität bei 208 K. Diese Anomalie in der Wärmekapazität könnte auf einen Phasenübergang hindeuten. Der Parameter ϵ gibt an, wie groß die relative Amplitude des zweiten Zerfalls ist. Bei einer Temperatur wurde die Messung der longitudinalen Relaxationszeit mehrfach über einen Zeitraum von 2 Tagen wiederholt. Ein Vergleich der Messungen ergibt, dass sowohl die gemessenen Relaxationszeiten als auch das Verhältnis zwischen langsamem und schnellem Prozess über die Zeit konstant geblieben ist. Das spricht gegen einen langsamen Phasenübergang, bei dem zwei Phasen simultan in der Probe

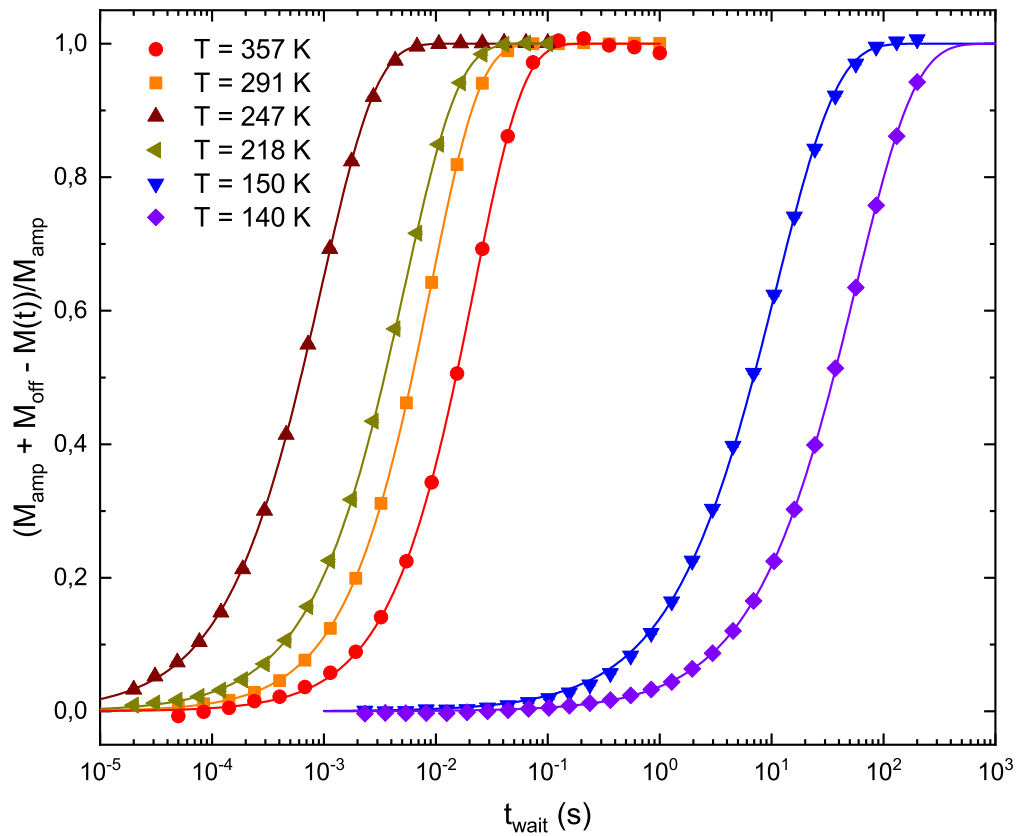


Abbildung 4.6: Für mehrere Temperaturen gemessene ^{11}B $-T_1$ -Magnetisierungskurven in Abhängigkeit von der Wartezeiten t_w gemessen. Die Kurven wurden auf den Fitparameter M_1 normiert und der Offset $M_1 + M_2$ korrigiert. Für den Fit wurde eine einfache gestreckte Exponentialfunktion nach Gleichung (4.4) verwendet.

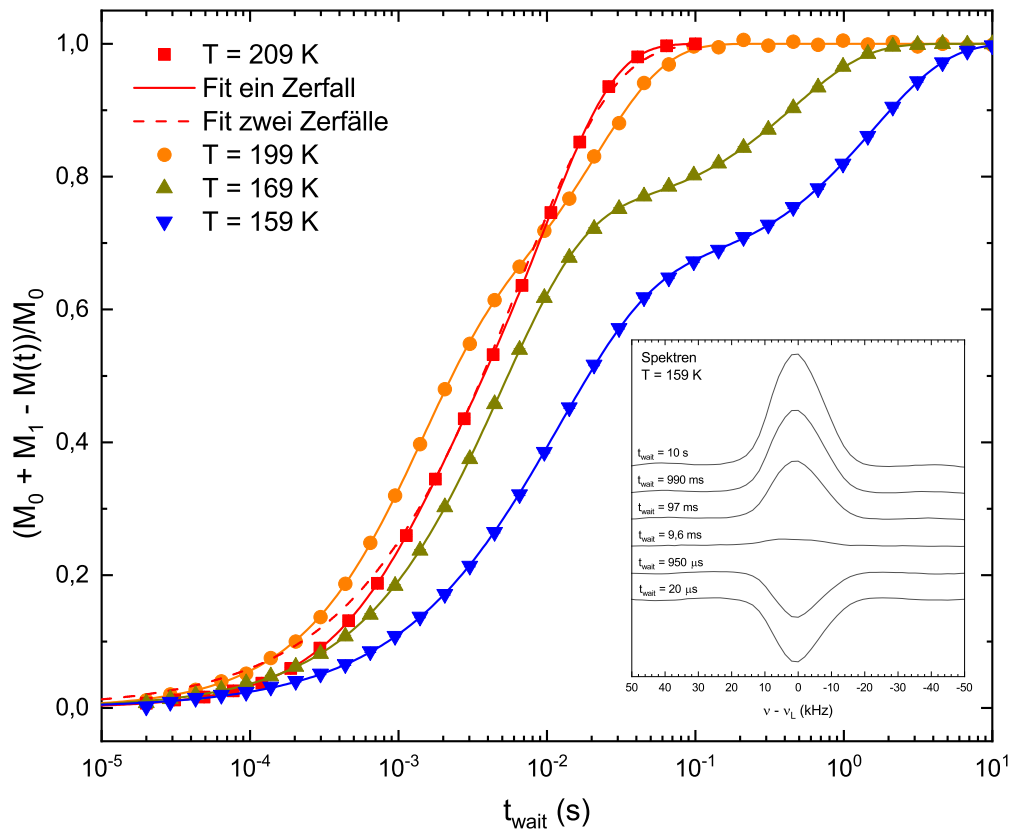


Abbildung 4.7: Für mehrere Temperaturen am Kern ^{11}B gemessene T_1 -Magnetisierungskurven in Abhängigkeit von der Wartezeiten t_w gemessen. Die Kurven wurden auf den Fitparameter M_{amp} normiert und der Offset $M_{\text{amp}} + M_{\text{off}}$ korrigiert. Für den Fit wurde eine bimodale Funktion nach Gleichung (4.5) verwendet.

vorhanden sind, weil dann eine systematische Veränderung der Anteile der beiden Phasen zu erwarten wäre.

Alle gemessenen T_1 -Werte sind in Abbildung 4.8 zusammengefasst. Der Phasenübergang bei 273,6 K ist an dem Sprung der longitudinalen Relaxationszeiten gut zu erkennen. Die langsame longitudinale Relaxation bildet eine durchgehende Kurve, die zu den einfachen Zerfällen passt, diese also stetig fortsetzt. Die schnelle longitudinale Relaxation ist viel schneller, so dass ein großer Sprung zu den einfachen Relaxationswerten auftritt. Da diese zweite Relaxationszeit nur in einem begrenzten Bereich auftritt, kann für diesen Ast kein Minimum bestimmt werden. Wird an die Punkte unterhalb von 183 K eine Arrheniusgerade angelegt, so beträgt die Aktivierungsenergie 0,18 eV. Diese ist geringer als die Aktivierungsenergie der langsamen Relaxationszeiten von 0,3 eV in diesem Temperaturbereich.

Transversale Relaxation

Die transversalen Relaxationszeiten (T_2) wurden mittels Hahnecho ($90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$) gemessen, wobei t_p auf einer logarithmischen Skala von 20 μs bis 10 ms variiert wurde. Für den Least-Square-Fit wird ebenfalls die Funktion (4.4) verwendet. Für einige Temperaturen sind die gemessenen Magnetisierungskurven in Abbildung 4.9 dargestellt. Bei einigen niedrigen Temperaturen ist die transversale Relaxationszeit sehr kurz, was zu großen Unsicherheiten bei den Fits führt, weil die Startamplitude der Magnetisierung M_0 nicht gut bestimmt werden kann. In diesen Fällen ist es möglich, dass die Fits die Relaxationszeit zu groß einschätzen.

Bei der Messung der transversalen Relaxationszeit kann während der beiden t_p Perioden und der Aufnahme des Echos auf dem ^1H -Kanal entkoppelt werden. Die Messungen sind jeweils gekennzeichnet, ob diese mit Entkopplung gemessen wurden.

Bei einer Temperatur von 375,4 K in Abbildung 4.10 fällt auf, dass es bei der mit ^1H Entkopplung gemessenen Magnetisierungskurve einen kleinen deutlich langsamer zerfallenden Magnetisierungsanteil gibt. Dies tritt ausschließlich bei der mit Entkopplung gemessenen Magnetisierungskurve auf.

Bei den entkoppelten Magnetisierungskurven für Temperaturen unter 180 K liegen jeweils die ersten drei Punkte für die Evolutionszeiten t_p kleiner als 50 μs sehr hoch, dies könnte als ein bimodaler Zerfall interpretiert werden, weil allerdings Punkte für noch kleinere Evolutionszeiten fehlen, kann das nicht sicher gesagt werden. In Abbildung 4.11 ist dieser Effekt gut zu sehen. Ein Fit mit einer einfachen gestreckten Exponentialfunktion nach (4.4) über alle Punkte liefert kein gutes Fitergebnis. Besser passt auch hier ein bimodaler Fit nach Gleichung (4.5) oder ein einfacher Fit ohne

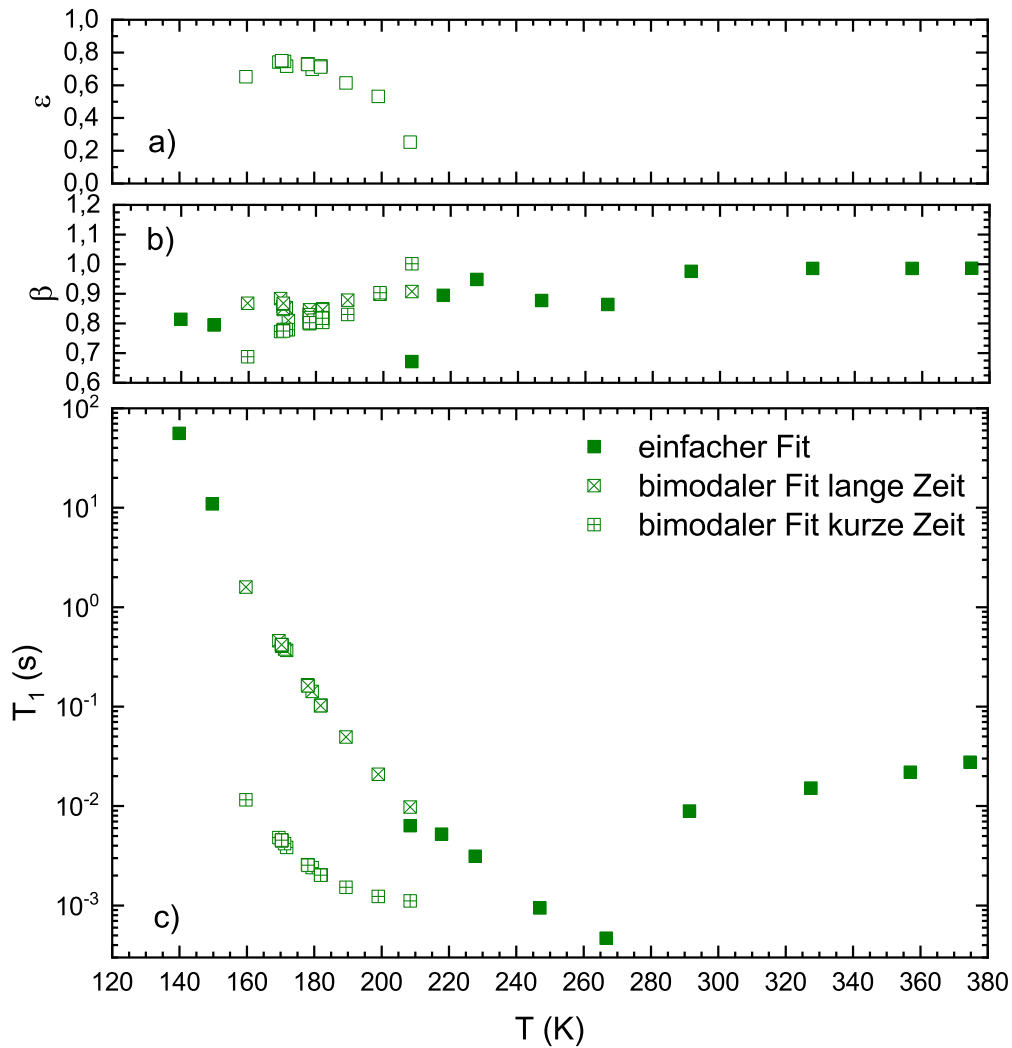


Abbildung 4.8: Die aus Fits gewonnenen longitudinalen Relaxationszeiten für ^{11}B in Orthocarboran. In c) werden die gemessenen T_1 Zeiten gezeigt. Für die Temperaturen bei denen eine Stufe zu sehen ist sind beide Zeiten eingetragen. In b) sind die Streckungsparameter β zu sehen. In Teil a) ist der Parameter ϵ , der für die Messungen mit Stufe die Höhe der Stufe angibt.

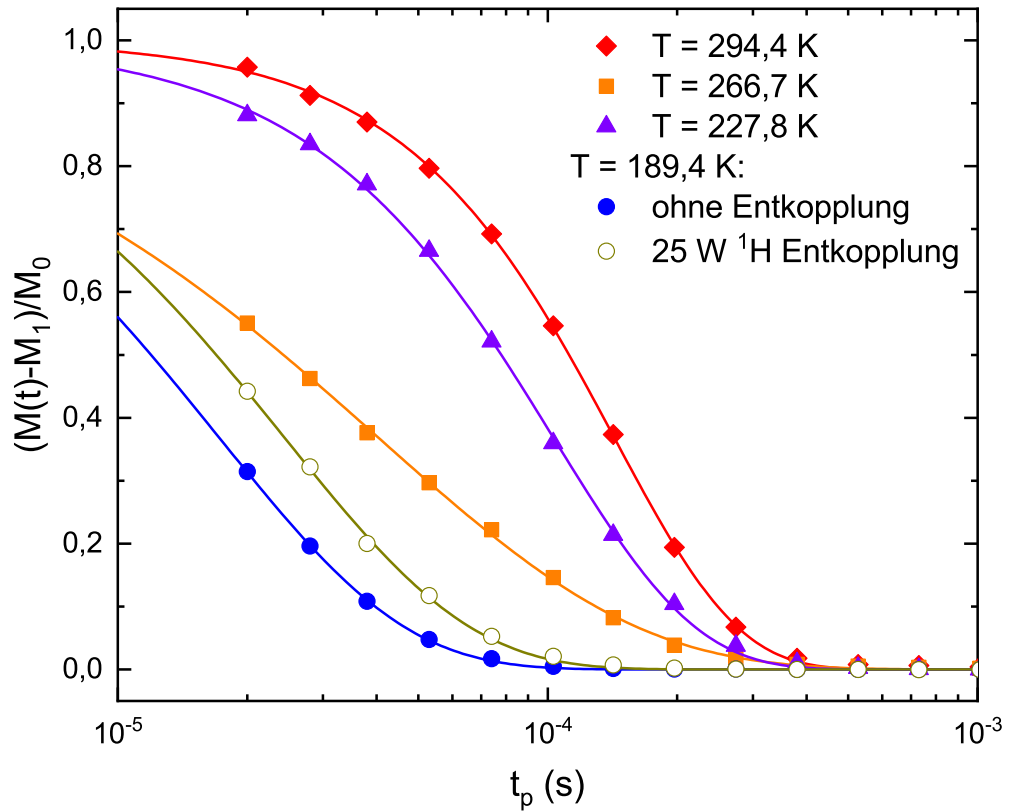


Abbildung 4.9: Magnetisierungskurven für T_2 Messungen an ^{11}B in Orthocarbonboran für verschiedene Temperaturen. Die Messwerte werden normiert mit dem Fitparameter M_1 und der Offset M_2 wird abgezogen, wobei dieser bei allen Messungen näherungsweise 0 ist. Für den Fit wird die Funktion aus Gleichung (4.4) verwendet.

die ersten drei Punkte. Die bimodalen Fits haben für den schnellen Zerfall nur sehr wenige Punkte und es fehlen wichtige Anhaltspunkte wie ein Wendepunkt, um ein vertrauenswürdiges Ergebnis zu erhalten. Daher wurden alle Fits, welche diese Form aufweisen, sowohl mit einem einfachen Fit, ohne die ersten drei Punkte zu berücksichtigen, als auch mit einem bimodalen Fit unter Berücksichtigung aller Punkte durchgeführt.

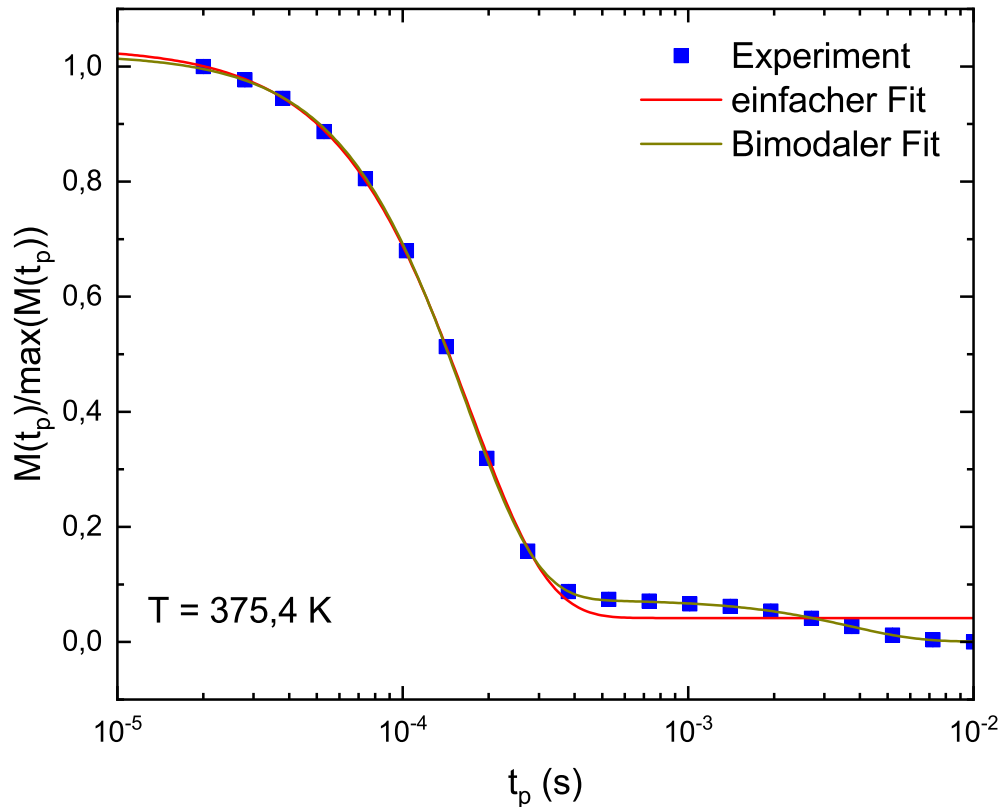


Abbildung 4.10: Die Magnetisierungskurve einer T_2 -Messung bei einer Temperatur von $T = 375,4$ K mit ^1H -Entkopplung mit einer Leistung von 25 W. Es ist eine Stufe zu erkennen und es wird daher ein bimodaler Fit nach Gleichung (4.5) angewendet.

In Abbildung 4.12 sind alle gemessenen transversalen Relaxationsraten in einem Arrheniusdiagramm zu sehen. Es ist gut ein Sprung am Phasenübergang bei 273,6 K zu erkennen. Noch deutlicher sichtbar ist der Phasenübergang an dem Streckungsparameter β ersichtlich. Hier gibt es einen Sprung von 1,5 auf 0,7, danach steigt der Streckungsparameter wieder auf über 1 an, um danach wieder auf 1 zu sinken.

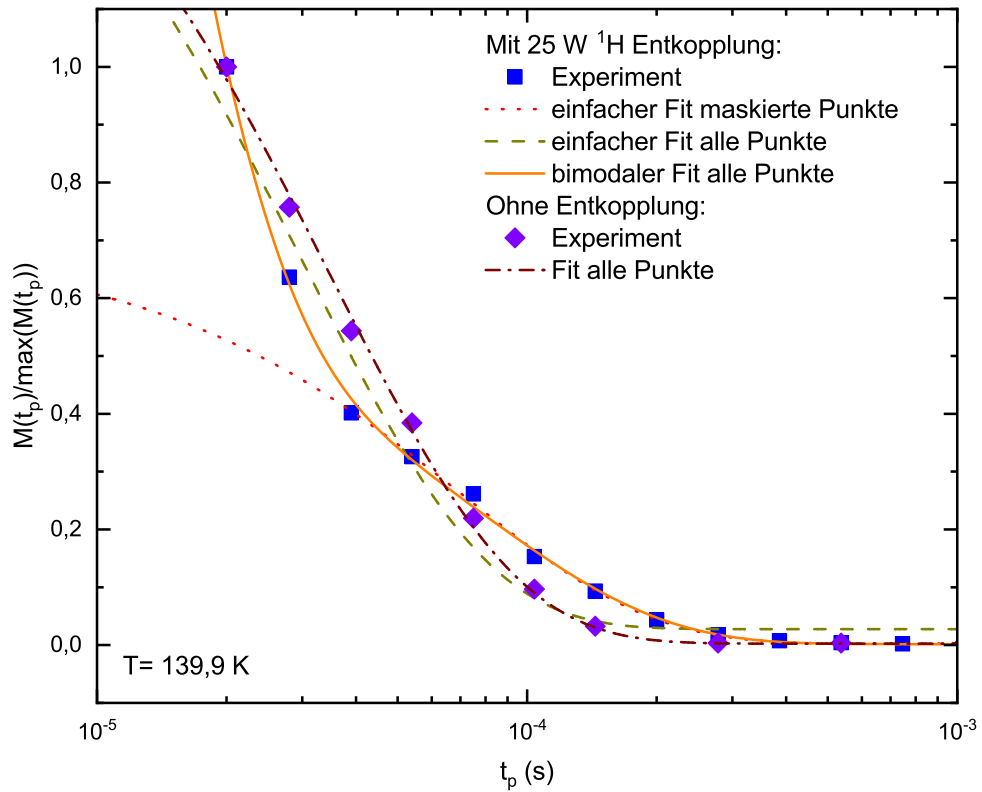


Abbildung 4.11: Magnetisierungskurve einer T_2 Messung bei einer Temperatur von $T = 139,9 \text{ K}$ mit ^1H Entkopplung mit einer Leistung von 25 W . Aufgrund der niedrigen T_2 -Zeit und des minimalen Pulsabstands ist bei kleinen Werten von t_p ein schwer einzuordnender Abfall und dann noch ein weiterer Abfall zu sehen. Es sind drei Fits eingezeichnet, zwei einfache gestreckte Exponentialfunktionen, wobei bei einer die ersten Punkte maskiert sind, und ein bimodaler Fit nach Gleichung (4.5). Der Plot ist auf den Wert des maximalen Punkts normiert.

Für niedrige Temperaturen ist der Streckungsparameter auf 1 fixiert, weil hier durch die kurzen Relaxationszeiten und einer minimalen Evolutionszeit t_p von 20 μs eine Anpassung des Streckungsparameters im Fit schwierig ist. Ein Wert von 1 erscheint für diesen Temperaturbereich sinnvoll und passt gut zu den Daten. Bei den transversalen Relaxationszeiten gibt es ein Maximum in der welches bei ca. 170 K liegt. Für sehr tiefe Temperaturen bildet sich ein Plateau.

4.1.5 Stimulierte Echos

Die stimulierten Echos wurden mit einer $90^\circ - t_p - 90^\circ - t_m - 90^\circ - t_p$ Pulsfolge gemessen wobei die Phasenzyklen für cos-cos und sin-sin jeweils wie in [Adj16, S. 168ff] angegeben gewählt wurden. Einige Magnetisierungskurven sind in Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 dargestellt. Die eingezeichneten Fits wurden mit der Funktion

$$M(t) = M_0 \left((1 - Z) \exp \left(- \left(\frac{t}{T_C} \right)^{\beta_C} \right) + Z \right) \exp \left(- \left(\frac{t}{T_1} \right)^{\beta_1} \right) + M_1 \quad (4.6)$$

durchgeführt. Der Parameter Z gibt hier die Endzustandskorrelation an. Dabei wurde die longitudinale Relaxationszeit und der dazugehörige Streckungsparameter aus den in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Messungen entnommen. Es wurde jeweils die lange transversale Relaxationszeit gewählt.

In Abbildung 4.15 sind die Messergebnisse einmal in einem Arrheniusgraphen und in Abhängigkeit von der Evolutionszeit t_p abgebildet. Für die Zeitkonstanten ist keine systematische Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass der beobachtete Zerfall nicht durch Moleküldynamik, sondern durch andere Mechanismen, wie zum Beispiel dipolare Prozesse, verursacht wird. Die Endzustandskorrelation ist näherungsweise 0 außer für kurze Evolutionszeiten t_p mit ^1H -Entkopplung. Dies legt nahe, dass es bei dem Zerfallsprozess viele oder sogar unendlich viele Endzustände gibt. Die gemessene Korrelationszeit nimmt mit steigender Evolutionszeit ab, wie dies für einen diffusiven Prozess zu erwarten ist. Für die mit Entkopplung gemessenen stimulierten Echos lässt sich eine Abnahme der gemessenen Korrelationszeit durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von $-2,2$ beschreiben. Die Streckungsparameter β liegen in einem Bereich um 0,4 außer für kurze Evolutionszeiten von $t_p = 20 \mu\text{s}$ mit ^1H -Entkopplung. Für diesen Fall sind die Streckungsparameter größer und liegen um 0,7.

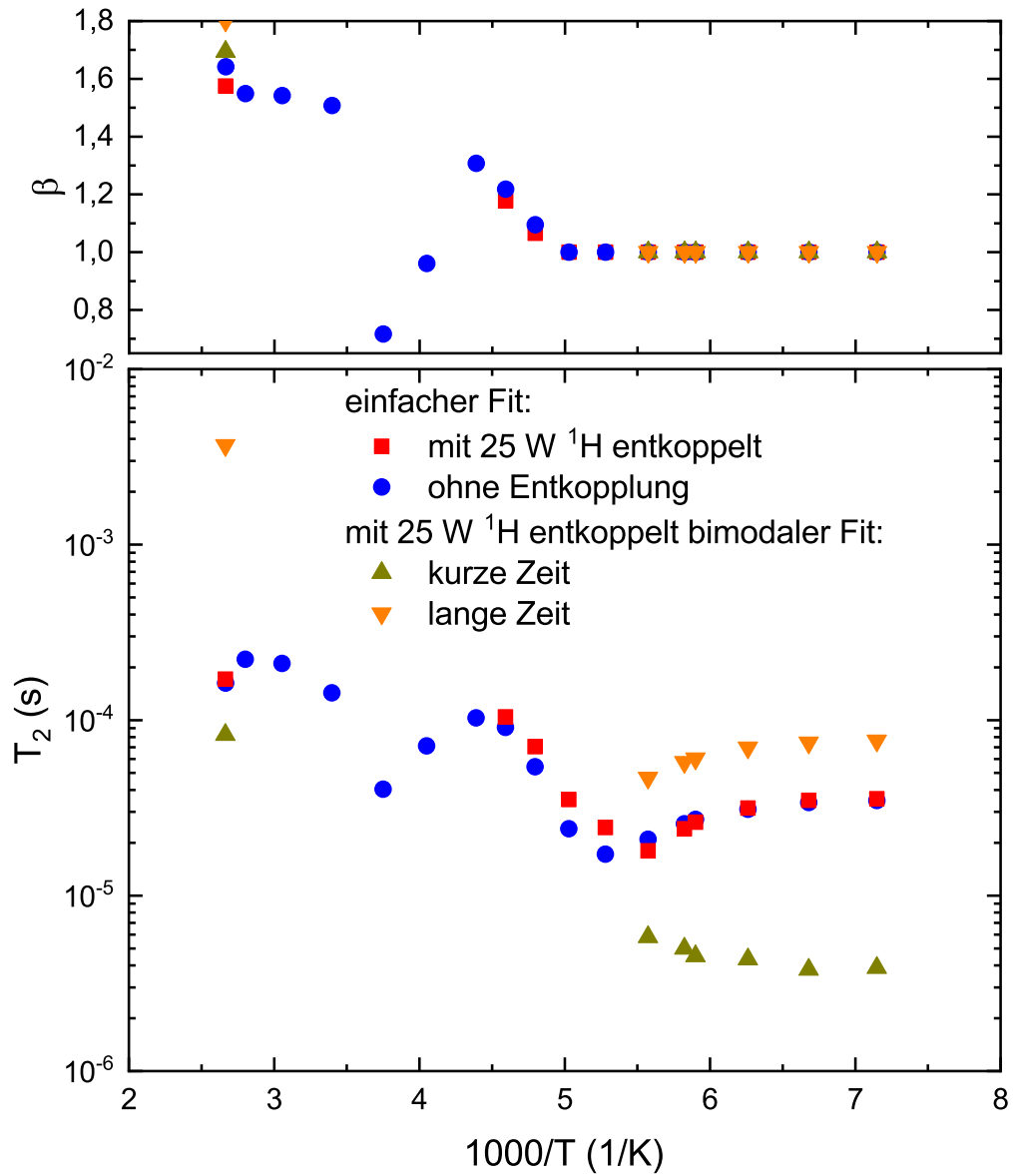


Abbildung 4.12: Alle in Orthocarboran am Kern ^{11}B gemessenen T_2 Relaxationszeiten und die dazugehörigen Streckungsparameter β gegen die reziproke Temperatur.

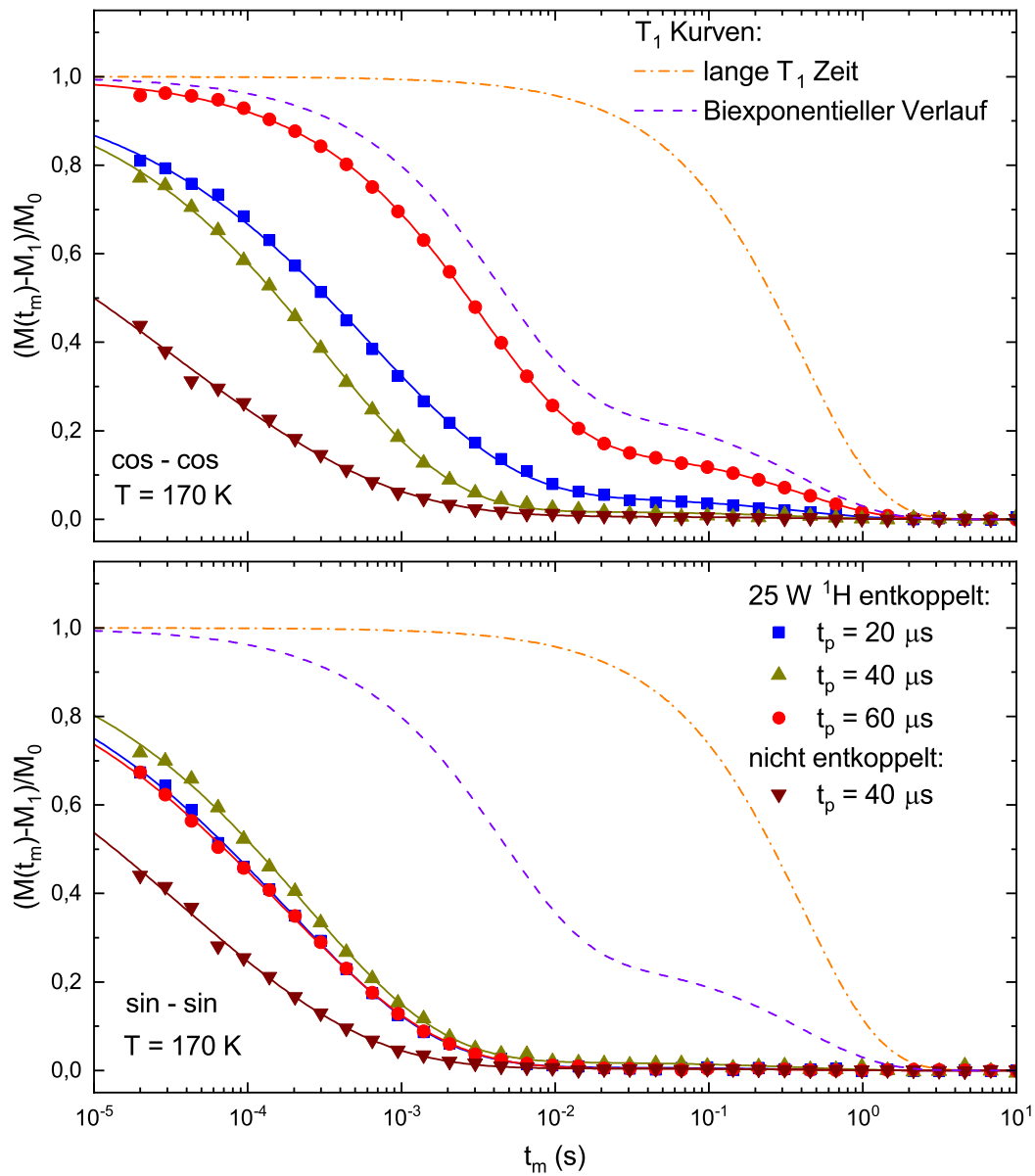


Abbildung 4.13: Mit einem stimulierten Echo gemessene cos-cos (oben) und sin-sin (unten) Magnetisierungskurven in Abhängigkeit von der Mischzeit t_m für verschiedene Evolutionszeiten t_p mit einer doppelten KWW Funktion nach Gleichung (4.6) als Fit. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 170 K durchgeführt. Wie angegeben wurde bei einigen der Messungen mit 25 W auf dem ^1H Kanal entkoppelt. Die Parameter für die eingezeichneten T_1 Kurven wurde den Messungen in Kapitel 4.1.4 entnommen.

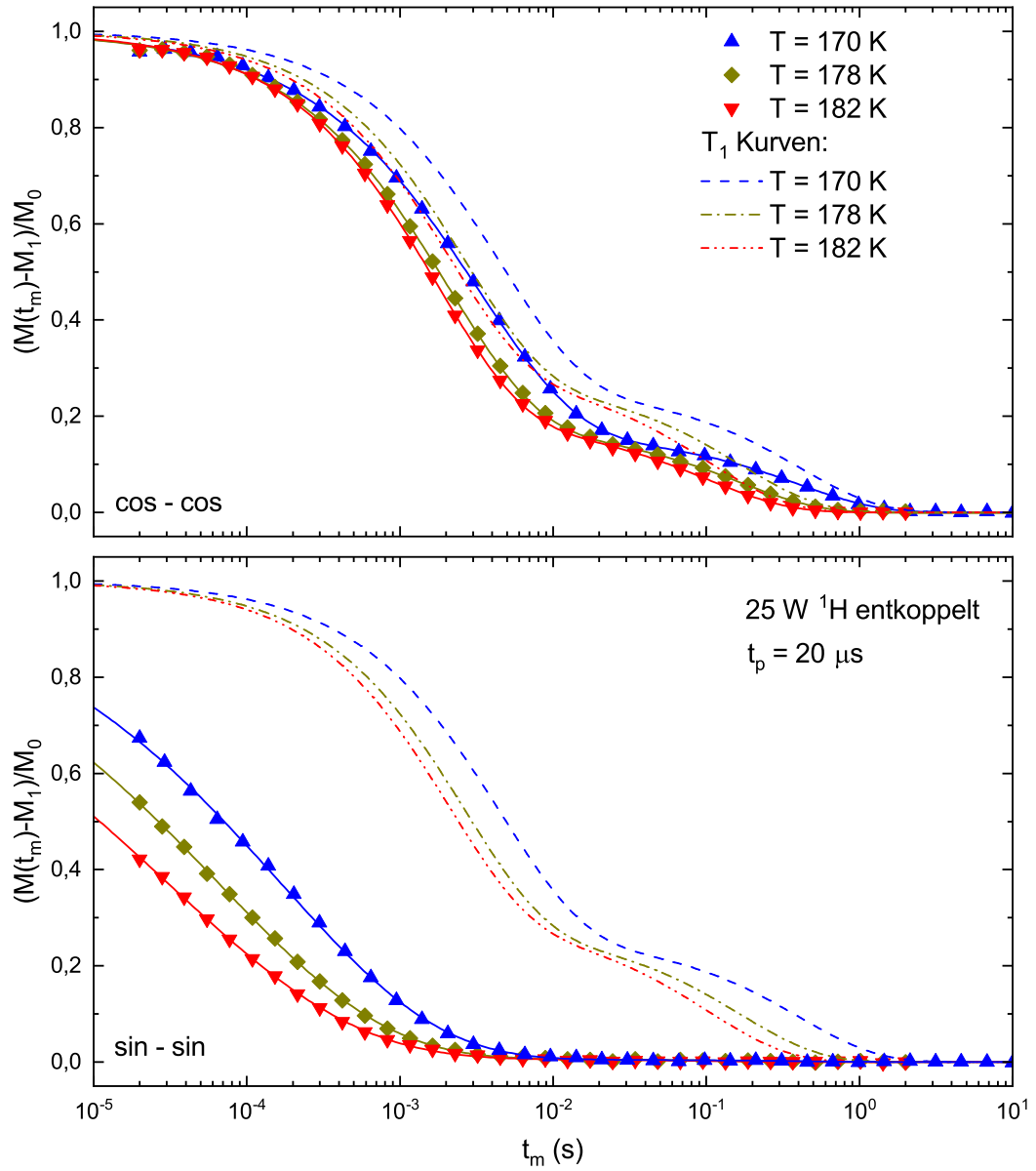


Abbildung 4.14: Stimulierte Echo cos-cos (oben) und sin-sin (unten) Messungen für verschiedene Temperaturen bei einer Evolutionszeit $t_p = 20 \mu\text{s}$. Es sind auch die T_1 Zerfälle für die verschiedenen Temperaturen eingezeichnet, die aus den Fits in Kapitel 4.1.4 erhalten wurden.

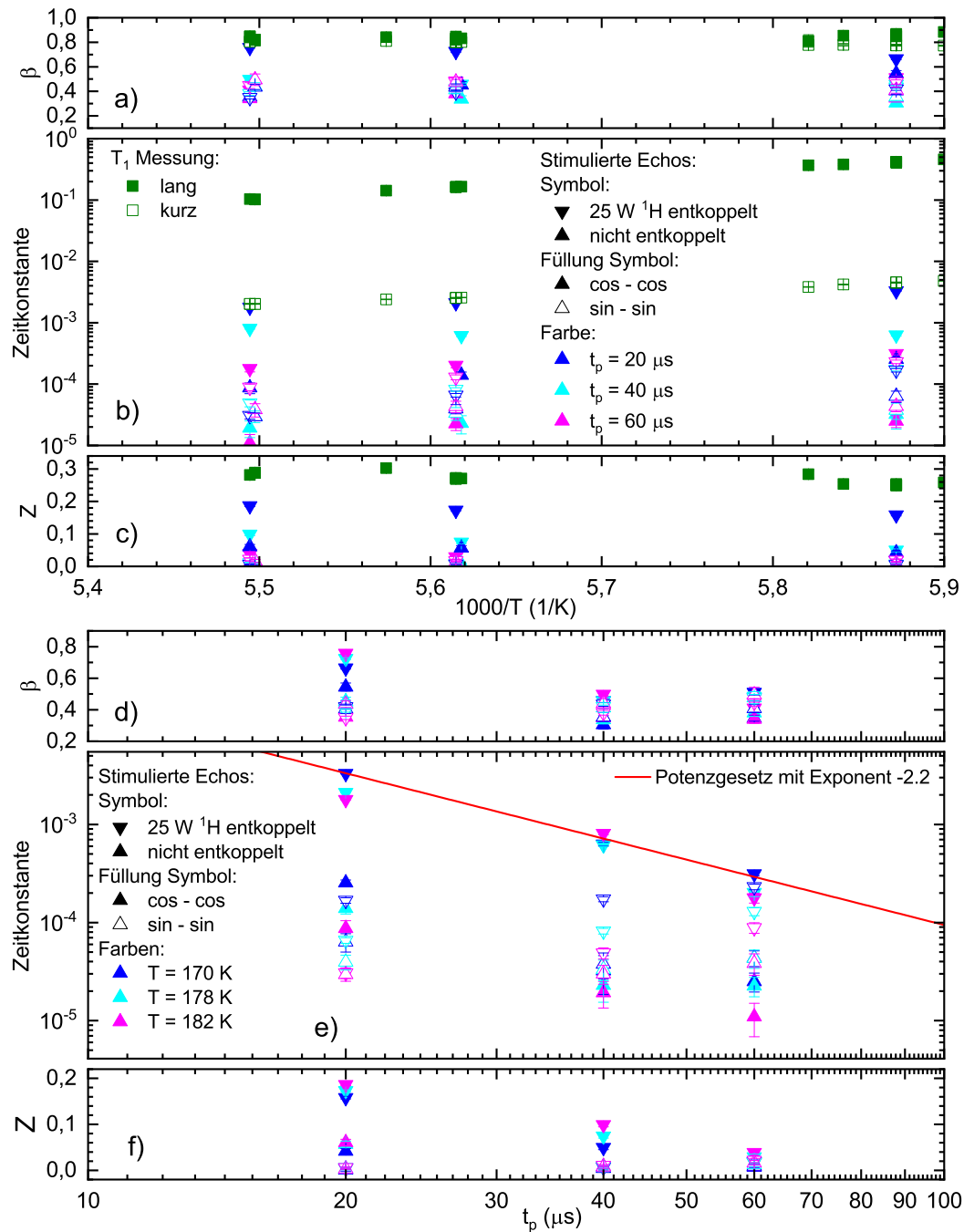


Abbildung 4.15: Alle mit stimulierten Echos gemessenen Exponenten der gestreckten Exponentialfunktionen β (a und d), Zeitkonstanten (b und e) und Endzustandskorrelationen Z (c und f). In a, b und c sind auch die T_1 -Zeiten aus Kapitel 4.1.4 eingetragen. In a, b und c sind die jeweiligen Werte in Abhängigkeit von $1000/T$ gezeigt wohingegen in d, e und f die Werte gegen die Evolutionszeit t_p gezeigt werden.

4.1.6 Diskussion

Alle gemessenen Relaxationszeiten sind in einem Arrheniusgraphen in Abbildung 4.16 dargestellt. Zusätzlich sind die Literaturwerte für mit der ^2H NMR [Win+05] und der dielektrischen Spektroskopie gemessene Korrelationszeiten eingetragen [LL96]. Die eingezeichneten Arrheniusgeraden haben für die ^2H NMR eine Aktivierungsenergie von $E = 0,38$ eV und eine inverse Anklapffrequenz $\tau_0 = 7 \cdot 10^{-15}$ s und für die dielektrische Spektroskopie eine Aktivierungsenergie von $E = 0,55$ eV mit einem Präexponentialfaktor $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-19}$ s. Anhand dieser Daten können die Spin-Relaxationszeiten vorhergesagt werden. Die longitudinale Relaxationszeit kann mit [Spi78, S. 117]

$$\frac{1}{T_{1,Q}} = \frac{3(2I+3)}{200I^2(2I-1)} (2\pi C_Q)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) (J(\omega_L) + 4J(2\omega_L)) \quad (4.7)$$

berechnet werden, wobei $J(\omega_L)$ die Spektraldichte darstellt. Hier kann eine Spektraldichte nach Bloembergen-Purcell-Pound (BPP)

$$J(\omega_L) = \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} \quad (4.8)$$

oder – um Verteilungen in den Lebensdauern τ_c zu berücksichtigen – eine Spektraldichte nach Cole-Davidsson verwendet werden [Bec88]

$$J(\omega_L) = \frac{\sin(\beta \arctan(\omega_L \tau_c))}{\omega_L (1 + \omega_L^2 \tau_c^2)^{\beta/2}} \quad (4.9)$$

mit dem Streckungsparameter $0 < \beta \leq 1$, wobei diese Spektraldichte für $\beta = 1$ in die BPP Spektraldichte übergeht.

Die transversale Relaxationszeit kann mit [Wu16][She+18]

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{2,Q}} = & \frac{3(2I+3)}{80I^2(2I-1)} (2\pi C_Q)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(J(\omega_L) + J\left(2\sqrt{\frac{2}{I(I+1) - \frac{7}{4}}}\omega_L\right) \right) \\ & + \frac{298}{875} \left(\frac{3(I(I+1) - \frac{3}{4})}{16I^2(2I-1)^2} \right)^2 \left(\frac{2\pi C_Q}{\omega_L} \right)^2 J(0) \end{aligned} \quad (4.10)$$

berechnet werden.

Die transversalen Relaxationszeiten sind kleiner als die vorhergesagten Werte, die Position des vorhergesagten Maximums passt jedoch recht gut. Daher wird an die

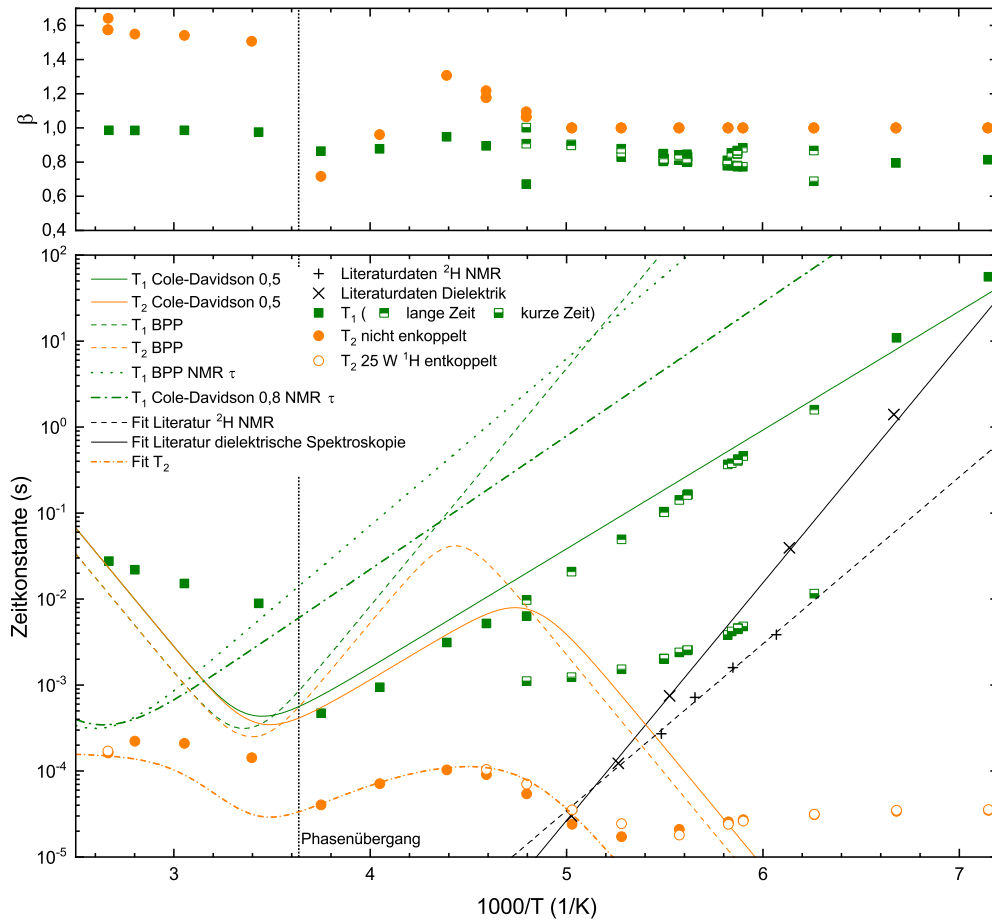


Abbildung 4.16: Arrhenius Plot mit allen Messergebnissen, Literaturwerten und ein paar Modellen für T_1 Kurven. Die Literaturwerte für ^2H NMR Messungen stammen aus [Win+05], die dielektrischen Daten aus [LL96]

mit Entkopplung gemessenen transversalen Relaxationsdaten im Temperaturbereich von 199 K bis zum Phasenübergang bei 274 K die Funktion

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,Q}} + \frac{1}{T_{2,D}} \quad (4.11)$$

angepasst, wobei die Quadrupolkopplung und $T_{2,D}$ als Fitparameter gewählt wurden. Dabei ergibt sich eine um einen Faktor von ca. 3 größere Quadrupolkopplungskonstante $C_Q \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} = 4,7$ MHz und eine als konstant angenommene Relaxationszeit von $T_{2,D} = 160$ μ s. Dies entspricht einer Relaxationsrate von $\nu_{2,D} = \frac{1}{2\pi T_{2,D}} = 1$ kHz. Die homonukleare Dipolwechselwirkung zwischen benachbarten Boratomen beträgt nach Gleichung (2.46) 2 kHz, ist also in der gleichen Größenordnung.

Insgesamt geben die gemessenen Relaxationsraten somit einen Hinweis auf die Dynamik der Orthocarboran-Moleküle. Die Spektren sind durch die starke homonukleare Dipol-Wechselwirkung sehr stark verbreitert, sodass keine detaillierte Linienformänderung sichtbar ist. Auch mit stimulierten Echos lässt sich die Dynamik aufgrund der starken Dipolwechselwirkung nicht untersuchen. Die gemessenen Relaxationszeiten passen zu den mittels dielektrischer Spektroskopie gemessenen Zeitskalen, nicht aber zu den aus der ^2H NMR stammenden Zeitskalen. In dieser Arbeit wurden die ^{11}B Atome, welche den molekularen Käfig bilden, gemessen wohingegen die ^2H Atome außerhalb des Käfigs liegen.

Für zukünftige Messungen wäre es sinnvoll, wieder wie in [KTW09] MAS einzusetzen, hierdurch könnten die Effekte durch die Dipolwechselwirkung ausgemittelt werden. Diese Messungen sollten aber auch tiefe Proben temperaturen einbeziehen, das heißt den Bereich von 140 K bis 200 K, der von [KTW09] nicht betrachtet wurde. MAS Messungen bei diesen Temperaturen sind jedoch sehr anspruchsvoll.

4.2 Natriumnitrat

Natriumnitrat besteht aus einem Natriumion und einem Nitration, also einem von drei Sauerstoffionen umgebenen Stickstoffatom. Die drei Sauerstoffatome liegen in einer Ebene mit einem O-N-O Öffnungswinkel von 120° . Die Kristallstruktur ist trigonal mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ und Gitterkonstanten von 5,070 Å und 16,82 Å bei 290 K [PP72][Gon+00][Wyc20]. Die Struktur ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Natriumnitrat ist hygroskopisch, hat einen Schmelzpunkt bei 577 K und zersetzt sich unter Freisetzung von Sauerstoff bei Temperaturen über 770 K. Eine wichtige Anwendung für Natriumnitrat ist als Dünger [Lau+00].

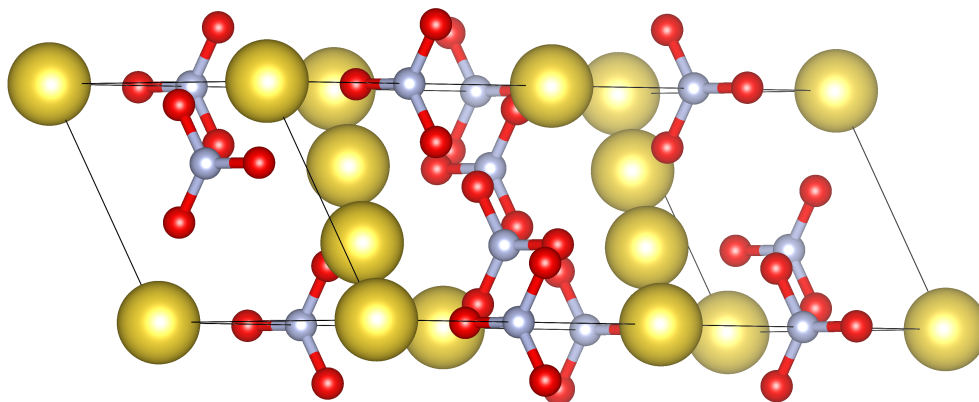


Abbildung 4.17: Kristallstruktur von Natriumnitrat erstellt mit [MI11] anhand der Strukturdaten aus [PP72] welche aus [DH03] entnommen wurden.

Der Effekt, dass die Breite des NMR Spektrums mit schneller werdender Dynamik abnimmt, wurde bereits vielfach beobachtet und ist in den meisten Fällen gut verstanden [SS94, S. 28ff]. Für stark quadrupolar gestörte Systeme, in denen die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung dominiert, wurden jedoch weitere Effekte beobachtet, wie eine Änderung der isotropen quadrupolaren Verschiebung [Bee+19][Hof+20]. Diese Systeme weisen eine isotrope Dynamik auf, dadurch wird die Quadrupolwechselwirkung ganz ausgemittelt. Für anisotrope Systeme wurde jedoch beobachtet und durch Simulationen der Liouville-Gleichungen gezeigt, dass es zwischen dem schnellen Grenzfall und dem statischen Spektrum noch ein intermediäres Regime gibt [HWG17]. Die Nitratgruppe weist eine dreizählige Symmetrie auf, weshalb Natriumnitrat ein guter Kandidat dafür ist, dass eine Rotation der Sauerstoffatome auf einem Konus mit drei Plätzen stattfindet. Tatsächlich wurde diese Dynamik bereits mittels ^{17}O -NMR untersucht und so ein Dreiplatzsprung auf einem Konus beobachtet [HWG17]. Damit liegt genau der Fall einer anisotropen Dynamik vor und es könnte möglich sein, die Linienformänderung sowohl im intermediären Regime als auch im schnellen Grenzfall zu beobachten, um so das Verständnis dieser Linienformänderung erweitert werden.

In diesem Abschnitt werden Messergebnisse zur Dynamik des Nitrations, genauer die Rotation des Sauerstoffs um den Stickstoff vorgestellt. Diese Ergebnisse wurden in [Bee+20a] bereits veröffentlicht. Die Messungen der Dynamik wurde mittels ^{17}O NMR durchgeführt. Um ausreichend starke NMR-Signale zu erhalten, war es notwendig eine ^{17}O angereicherte Probe herzustellen. Diese Probe wurde von Beate Bojer an der Universität Bayreuth mit der in [HWG17] beschriebenen Methode

hergestellt. Mithilfe eines Röntgenbeugungsexperiments an dem ^{17}O angereichertem Natriumnitrat konnte gezeigt werden, dass die so angereicherte Probe die korrekte Kristallstruktur und Kristallparameter aufweist. Der ^{17}O -Anreicherungsgrad wurde mithilfe hochauflösender ^{17}O -NMR in Lösung ermittelt. Es ergab sich ein Anreicherungsgrad von 4,5 %. Im Folgenden wird zunächst auf bereits in der Literatur bekannte Ergebnisse eingegangen und als Nächstes werden einige Spektren diskutiert. Im Weiteren werden die Ergebnisse von Messungen mit der Methode der stimulierten Echos gezeigt und alle Messergebnisse zusammengefasst.

4.2.1 Literatur

Natriumnitrat wurde bereits mit ^{17}O NMR untersucht, die Arbeit [HWG17] geht auf die Spektren bei verschiedenen Temperaturen ein. Zunächst wird in [HWG17] ein zweidimensionales Austauschspektrum abgebildet und anhand dessen gezeigt, dass die Sauerstoffatome einen Dreiplatzsprung um die Symmetrieachse der Nitratgruppe ausführen. Weiterhin werden in [HWG17] die Wechselwirkungstensoren angegeben: es tritt eine Mischung aus Quadrupolwechselwirkung und chemischer Verschiebung auf. Die Quadrupolkopplungskonstante beträgt $C_Q = 12,5$ MHz mit einem Asymmetrieparameter von $\eta_Q = 0,8$. Die chemische Verschiebung hat eine Anisotropie von $\xi_{\text{CS}} = 150$ ppm, einen Asymmetrieparameter von $\eta_{\text{CS}} = 1$ und einer isotropen Verschiebung von $\sigma_{\text{iso}} = 400$ ppm. Der quadrupolare Tensor zeigt mit V_{zz} , also der betragsmäßig größten Komponente, entlang der N-O Bindungsachse. Die V_{yy} Komponente zeigt senkrecht zu V_{zz} in der Ebene der planaren Nitratgruppe. Bei dem chemischen Verschiebungstensor liegt die δ_{11} -Achse parallel zu der V_{yy} -Achse, δ_{22} parallel zu V_{zz} und δ_{33} parallel zu V_{xx} . In [HWG17] wurden Spektren in einem Temperaturbereich von 173 K bis 413 K bei Larmorfrequenzen von 81,4 MHz und 121,7 MHz gemessen. Diese Spektren wurden mit Simulationen verglichen und daraus die Sprungraten der Rotation gewonnen. Hieraus ergab sich eine Aktivierungsenergie von $E_a = 37$ kJ = 0,38 eV und eine Anklopfrate von $\frac{1}{\tau_0} = 2,9 \cdot 10^{13}$ 1/s.

4.2.2 Spektren

Alle im Folgenden gezeigten Spektren wurden im Rahmen einer Kooperation von Renée Siegel in Bayreuth gemessen. Die Simulationen und die Auswertung wurde von mir erstellt. Die Spektren wurden bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 81,4$ MHz mit einer $90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$ Pulsfolge gemessen. Für den Pulsabstand t_p wurden $15,2 \mu\text{s}$ gewählt, die Länge eines 90° Puls beträgt $t_{90^\circ} = 3,2 \mu\text{s}$. Die Messungen wurden für Temperaturen von 158 K bis 430 K durchgeführt. Aufgrund der bei

einigen Temperaturen sehr kurzen Relaxationszeiten ist es nicht möglich, bei allen Temperaturen Spektren mit einer ausreichenden Datenqualität aufzunehmen. Messungen von ca. 300 K bis ca. 380 K zeigen kein brauchbares Signal. Weil Natriumnitrat hygroskopisch ist, erscheint oberhalb der Schmelztemperatur von Wasser ein schmaler Peak bei -1 kHz oder -12 ppm welcher durch eine geringe Kontamination mit Wasser hervorgerufen wird und einer bei 33 kHz oder 406 ppm welcher schnell rotierenden Nitratgruppen zugeordnet werden kann. Das deutet darauf hin, dass ein kleiner Teil des Natriumnitrats in Wasser gelöst ist. Da dies genau im Messloch auftritt, dominieren diese beiden Peaks bei Raumtemperatur das Spektrum. Bei 430 K beträgt die Fläche der schmalen Peaks 0,5 % und 1,3 % verglichen mit der Gesamtfläche des Spektrums. In Abbildung 4.18 werden die Spektren für Temperaturen zwischen 158 K und 241 K gezeigt. Bei der niedrigsten Temperatur ist noch ein statisches Natriumnitrat-Spektrum zu erkennen, welches mit den aus [HWG17] entnommenen Parametern simuliert wurde. Für steigende Temperaturen mittelt sich die Quadrupolwechselwirkung in zweiter Ordnung, bis das intermediäre Regime bei 241 K erreicht ist. Diese Mittelung kann mittels der in Kapitel 2.7 beschriebenen Simulation gut dargestellt werden. Dadurch ist es möglich, den Spektren bei den unterschiedlichen Temperaturen passende Korrelationszeiten zuzuordnen, indem die für eine bestimmte Korrelationszeit simulierten Spektren passenden experimentellen Spektren zugeordnet werden. Das Besondere an dem intermediären Regime ist, dass das Spektrum – anders als die von der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung bekannt [SS94, S. 32ff] – hier nicht durch ein statisches Spektrum mit gemittelten Tensorparametern beschrieben werden kann. Die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung ist hier vollständig ausgemittelt, das heißt eine Simulation mit geringeren Korrelationszeiten verursacht keine weitere Änderung der Linienform mehr. Weil die Dynamik anisotrop ist, reduziert sich das Spektrum anders als im isotropen Fall nicht auf eine schmale Linie, sondern behält eine gewisse Linienbreite mit einer speziellen Form.

Die Simulation geht jedoch davon aus, dass die Näherung der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung korrekt ist. In der Herleitung der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung in Kapitel 2.3.1 wird die Average Hamiltonian Theory verwendet und dabei über eine Periode der Larmorfrequenz integriert. Damit diese Näherung gültig ist, muss es also möglich sein, den Quadrupolwechselwirkungstensor über eine Periode der Larmorfrequenz als konstant anzunehmen. Geht die Sprungrate der Dynamik in die Größenordnung der Larmorfrequenz, so ist dies nicht mehr gegeben, und es kann nicht mehr die Näherung der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung angenommen werden. In der Arbeit von [HWG17] wurde dies durch numerisches Lösen der Liouville-Gleichung berechnet. Auf diese komplizierten numerischen Simulationen wird hier verzichtet. Es kann jedoch betrachtet werden, was im schnellen Grenzfall, also wenn die Dynamik so schnell ist, dass auch bei der Mittelung über

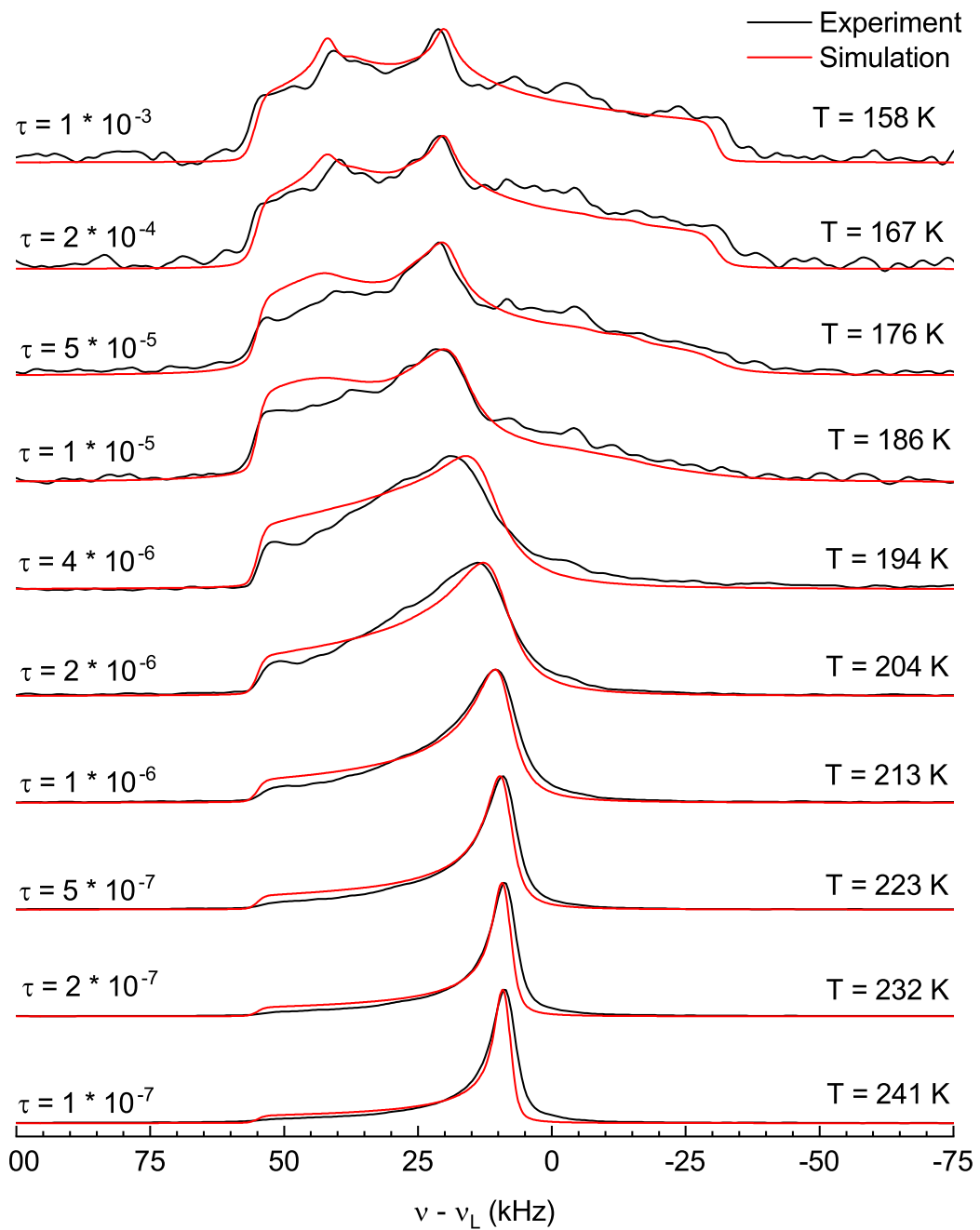


Abbildung 4.18: Mit einer $90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$ Pulsfolge gemessene ^{17}O Spektren von Natriumnitrat bei verschiedenen Temperaturen zwischen 158 K und 241 K. Die Larmorfrequenz beträgt $\nu_L = 81,4$ MHz. Der Pulsabstand zwischen 90° -Puls und 180° Puls betrug $15,2 \mu\text{s}$. Die Länge eines 90° -Pulses betrug $3,2 \mu\text{s}$. Die schwarzen Linien zeigen die gemessenen Spektren, die roten Linien zeigen eine Simulation mit einer mittleren Lebensdauer entsprechend des jeweils angegebenen Wertes. Auf alle Spektren wurde eine Gaußsche Linienverbreiterung von $\sigma = 2\pi \cdot 1$ kHz angewendet.

eine ganze Periode der Larmorfrequenz nur noch die gemittelten Tensorparameter betrachtet werden müssen. In diesem Fall gilt offensichtlich wieder das Gleiche, was bereits für die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung bekannt ist, das heißt, dass das Spektrum durch die gemittelten Tensorparameter beschrieben werden kann. In Abbildung 4.19 ist das Spektrum bei einer Temperatur von 430 K dargestellt. Dieses wird mit einem für gemittelte Parameter simuliertem Spektrum verglichen. Weil die Quadrupolkopplungskonstante des gemittelten Spektrums kleiner ist, müssen hier auch die mit der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung gestörten Satelliten betrachtet werden. Das Spektrum mit allen Satelliten ist jedoch so breit, dass es nicht vollständig angeregt wird. Daher muss eine begrenzte Anregungsbreite mit einer Sinc-Funktion berücksichtigt werden. Eine Sinc-Funktion wird gewählt, weil diese die Fouriertransformierte von einem Rechteckpuls ist. Dabei gibt die Länge eines 90° -Pulses $t_{90^\circ} = 3,2 \mu\text{s}$ die Breite an. Ein weiterer Effekt ist die begrenzte Anregungsbreite des Schwingkreises, welche mit einer Lorenzfunktion angenommen wird. Insgesamt wird das Simulationsergebnis also mit der Funktion

$$f(\omega) = \frac{\sin((\omega - \omega_{\text{off}}) t_{90^\circ})}{(\omega - \omega_{\text{off}}) t_{90^\circ}} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_{\text{off}}}{\omega_{\text{B}}}\right)^2} \quad (4.12)$$

multipliziert wobei $\omega_{\text{off}} = \omega_{\text{L}} - \omega_{\text{RF}}$ die Verschiebung der Anregungsfrequenz gegenüber der Larmorfrequenz ist. Die durch die Güte des Schwingkreises gegebene Anregungsbreite ist ω_{b} und wird für diese Messung mit 200 kHz angenommen. Eine Berechnung der mittleren Quadrupolkopplungskonstante ergibt $\overline{C_{\text{Q}}} = 1,25 \text{ MHz}$ mit einer Asymmetrie von $\overline{\eta_{\text{Q}}} = 0$. Eine Mittelung der chemischen Verschiebung ergibt die gemittelten Parameter $\overline{\xi_{\text{CS}}} = 150 \text{ ppm}$ und $\overline{\eta_{\text{CS}}} = 0$. Eine Simulation mit einer quadrupolaren Kopplung von $\overline{C_{\text{Q}}} = 1,25 \text{ MHz}$ ergab ein zu großes Spektrum, daher wird ein Spektrum mit einer verringerten Kopplung von $\overline{C_{\text{Q}}} = 875 \text{ kHz}$ verwendet. Dieser vergleichsweise deutlich geringere Wert lässt sich damit erklären, dass die Ausgangsparameter einen gewissen Fehler aufweisen können und der gemittelte Wert stark von dem Ausgangswert von η_{Q} abhängt. Wird anstelle von $\eta_{\text{Q}} = 0,8$ ein Wert von $\eta_{\text{Q}} = 0,86$ angenommen, ergibt sich für den gemittelten Wert der Quadrupolkopplungskonstante der angenommene Wert von $\overline{C_{\text{Q}}} = 875 \text{ kHz}$.

4.2.3 Relaxation

Es wurden sowohl longitudinale als auch transversale Relaxationszeiten bei einer Larmorfrequenz von 54,3 MHz gemessen. Die Messungen der longitudinalen Relaxationszeiten (T_1) wurden mithilfe einer Inversionserholung und einem anschließenden Hahnecho zur Detektion, also einer $180^\circ - t_w - 90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$ Pulsfolge

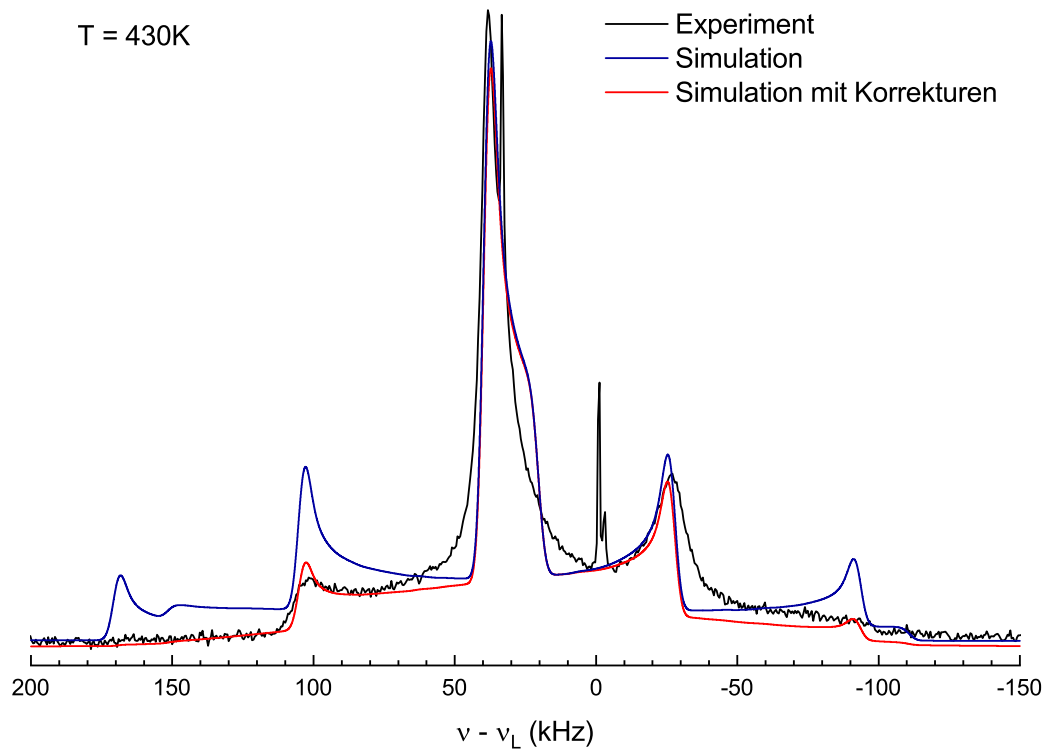


Abbildung 4.19: Ein ^{17}O NMR Hochtemperatur-Spektrum von Natriumnitrat, welches bei einer Temperatur von 430 K und einer Larmorfrequenz von 81,4 MHz gemessen wurde. Das Spektrum wurde mit einem Pulsabstand zwischen 90° -Puls und 180° -Puls von $15,2\ \mu\text{s}$ und einer Pulslänge von $3,2\ \mu\text{s}$ für einen 90° -Puls aufgenommen. Die Simulationen zeigen quadrupolare NMR-Spektren mit Satelliten für eine Kopplung $C_Q = 875\ \text{kHz}$ und einen Asymmetrieparameter $\eta = 0$. Sowohl Simulation als auch gemessenes Spektrum sind mit einer gaußschen Linienverbreiterung von $\sigma = 2\pi \cdot 200\ \text{Hz}$ versehen.

durchgeführt. Für Temperaturen unter 160 K wurde statt einer Inversion eine Sättigungspulsfolge verwendet wodurch die Wartezeit zwischen den Messungen verkürzt werden konnte. Die Wartezeit wurde auf einer logarithmischen Skala variiert. Aufgrund zu geringer Relaxationszeiten war eine Messung nur bis zu einer Temperatur von 235 K möglich. Gemessen wurde oberhalb von 139 K. Einige der gemessenen Magnetisierungskurven sind in Abbildung 4.20 abgebildet. Die Fits wurden mit der gestreckten Exponentialfunktion aus Gleichung (4.4) durchgeführt wobei der Streckungsfaktor $\beta = 1$ gewählt wurde, die Relaxation also exponentiell verläuft.

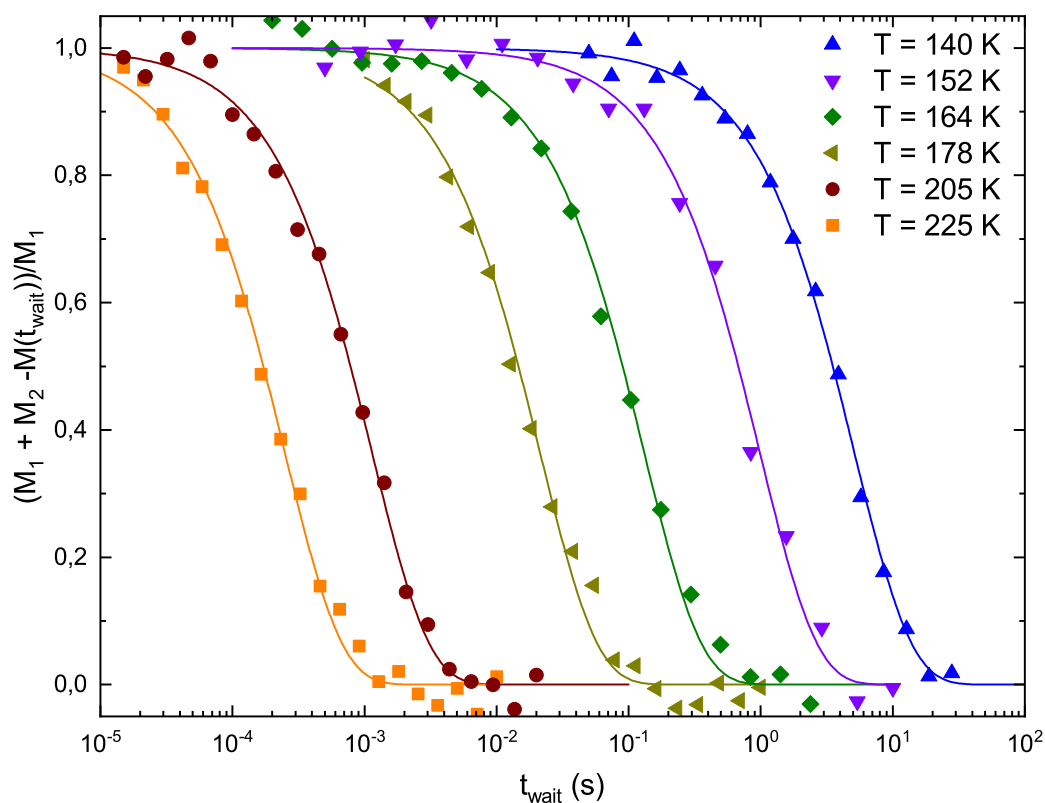


Abbildung 4.20: Magnetisierungskurven von T_1 -Relaxationsmessungen für verschiedenen Temperaturen bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 54,3$ MHz. Die Punkte stellen die jeweiligen Messwerte da, die durchgezogenen Linien die Fit Kurven gemäß Gleichung 4.4 mit einem Streckungsfaktor von $\beta = 1$.

Die transversalen Relaxationszeiten wurden mittels Hahnecho, also einer $90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$ Pulsfolge, gemessen wobei t_p auf einer logarithmischen Skala variiert wurde. Die gemessenen Magnetisierungskurven sind in Abbildung 4.21 dargestellt, die Fits wurden mit der gestreckten Exponentialfunktion (4.4) durchgeführt. Dabei wurde für Temperaturen über 155 K der Streckungsparameter $\beta = 1$ gewählt. Unterhalb

wurde der Streckungsparameter mittels Least Square Fit angepasst. Der Wert steigt für niedrigere Temperaturen an und erreicht bei 139 K einen Wert von $\beta = 1,7$. Oberhalb von 175 K ist die transversale Relaxationszeit T_2 so kurz, dass ein Fit keine zuverlässigen Daten mehr liefert.

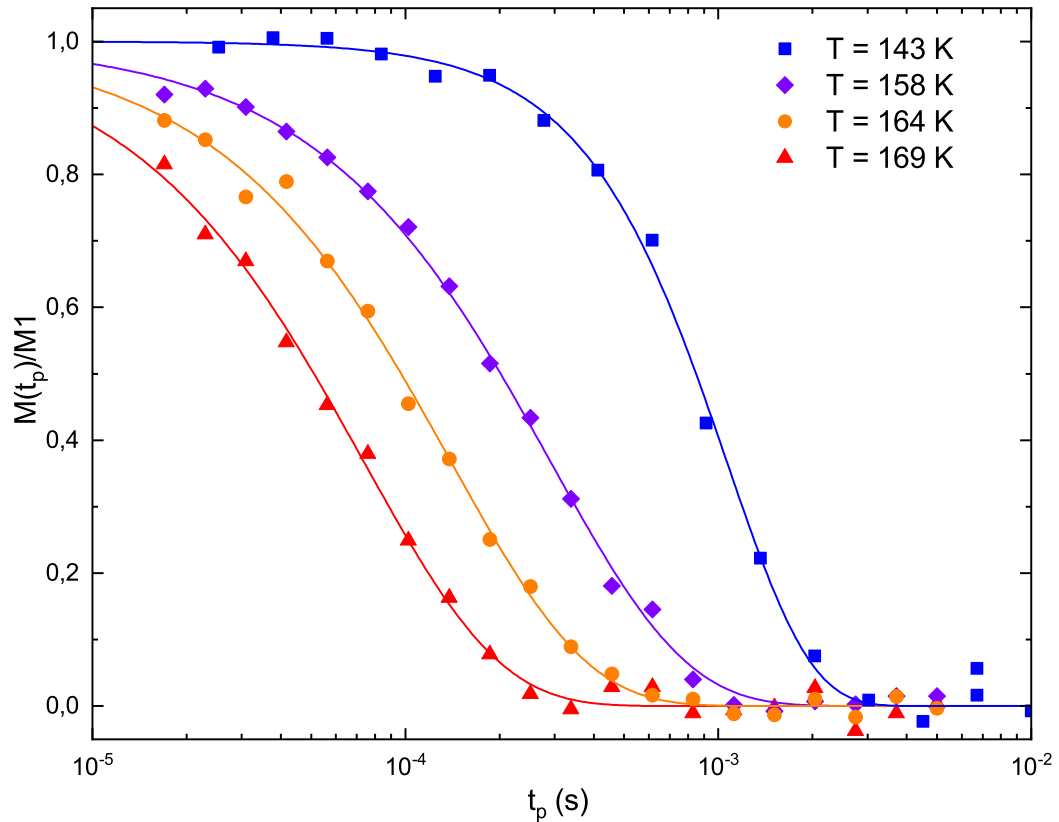


Abbildung 4.21: Messwerte von T_2 -Relaxationsmessungen für vier Temperaturen bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 54,3$ MHz. Die Punkte stellen Messungen da, die durchgezogenen Linien die Fit-Kurven gemäß Gleichung (4.4).

Eine Zusammenfassung der gemessenen Relaxationszeiten ist in dem Arrheniusgraphen in Abbildung 4.22 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die longitudinalen Relaxationszeiten T_1 auf einer Geraden liegen. In der Diskussion in Kapitel 4.2.5 wird longitudinale Relaxation anhand der gemessenen Korrelationszeiten erklärt. Die transversalen Relaxationszeiten knicken bei einer Temperatur von 150 K ab. Oberhalb dieser Temperatur folgen sie, wie in der Diskussion zu sehen sein wird, den gemessenen Korrelationszeiten.

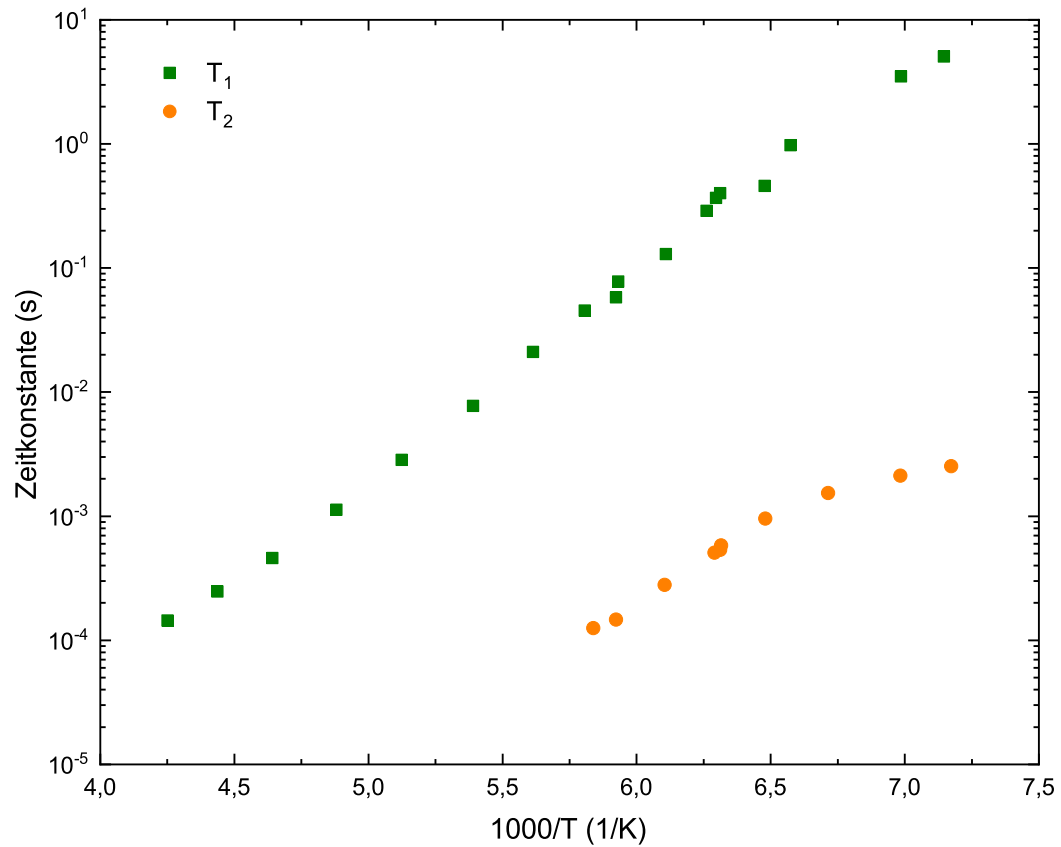


Abbildung 4.22: Die an Natriumnitrat bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 54,3$ MHz gemessenen ^{17}O Relaxationszeiten für verschiedene Temperaturen.

4.2.4 Stimulierte Echos

Die stimulierten Echos wurden mit einer $90^\circ - t_p - 90^\circ - t_m - 90^\circ - t_p$ Pulsfolge gemessen. Je nach Phasenzyklen können cos-cos oder sin-sin Korrelationsfunktionen gemessen werden, wobei die Phasenzyklen aus [Adj16, S. 168ff] verwendet wurden. Gemessen wurden Magnetisierungskurven wie in Abbildung 4.23 dargestellt für Temperaturen von 140 K bis 171 K. An die gemessenen Werte wurden Fits gemäß Gleichung (4.6) angepasst wobei der Streckungsparameter $\beta_C = 1$ gewählt wurde und die T_1 -Relaxation aus dem Abschnitt 4.2.3 verwendet wurde. Für alle Temperaturen wurden stimulierte Echos bei der Evolutionszeit $t_p = 20 \mu\text{s}$ gemessen. Bei einer Temperatur von 159 K wurde die Evolutionszeit zwischen $t_p = 1,5 \mu\text{s}$ und $40 \mu\text{s}$ variiert. Für die evolutionszeitabhängigen stimulierten Echos wurde eine Pulsfolge mit einem zusätzlichen Echo, also einem 180° -Puls am Ende gewählt, um kleinere Evolutionszeiten erreichen zu können. Dies wäre wegen der Totzeit des Empfängers nach einem Puls ohne zusätzliches Echo nicht möglich. Die gemessenen Korrelationszeiten sind unabhängig von der Evolutionszeit, wie dies auch für einen Dreiplatzsprung zu erwarten ist. Die Endzustandskorrelation Z hängt von der Evolutionszeit t_p ab, ist aber im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Temperatur. Die bei einer Temperatur von 159 K gemessenen Endzustandskorrelationen Z in Abhängigkeit von t_p sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Es sind weiterhin Linien eingezeichnet, die eine Simulation mit den im Abschnitt Literatur 4.2.1 genannten Parametern der Endzustandskorrelation repräsentieren. Diese passen gut zu den Messwerten. Es ist also anzunehmen, dass das gewählte Modell eines Dreiplatzsprungs auf einem Konus mit einem Öffnungswinkel von 90° passt.

In Abbildung 4.24 sind die gemessenen Korrelationszeiten in einem Arrheniusdiagramm aufgetragen. Die Punkte liegen auf einer Arrheniusgeraden mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 37 \text{ kJ/mol} = 0,38 \text{ eV}$ und dem Inversen einer Anklappfrequenz von $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-16} \text{ s}$.

4.2.5 Diskussion

In Abbildung 4.25 sind alle gemessenen Zeitkonstanten zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass die Korrelationszeit eines Dreiplatzsprungs um den Faktor 3 geringer ist als die mittlere Lebensdauer der Zustände. Dies führt dazu, dass die in Abbildung 4.18 zugeordneten mittleren Lebensdauern um den Faktor 3 reduziert in dem Diagramm angegeben werden. Mit dieser Korrektur liegen die mithilfe der Spektren bestimmten Korrelationszeiten auf der gleichen Arrheniusgerade wie die Korrelationszeiten aus den stimulierten Echos. Die Arrheniusgerade nach Gleichung (4.1) hat eine Aktivierungsenergie von $E_a = 37 \text{ kJ/mol} = 0,38 \text{ eV}$ und eine inverse

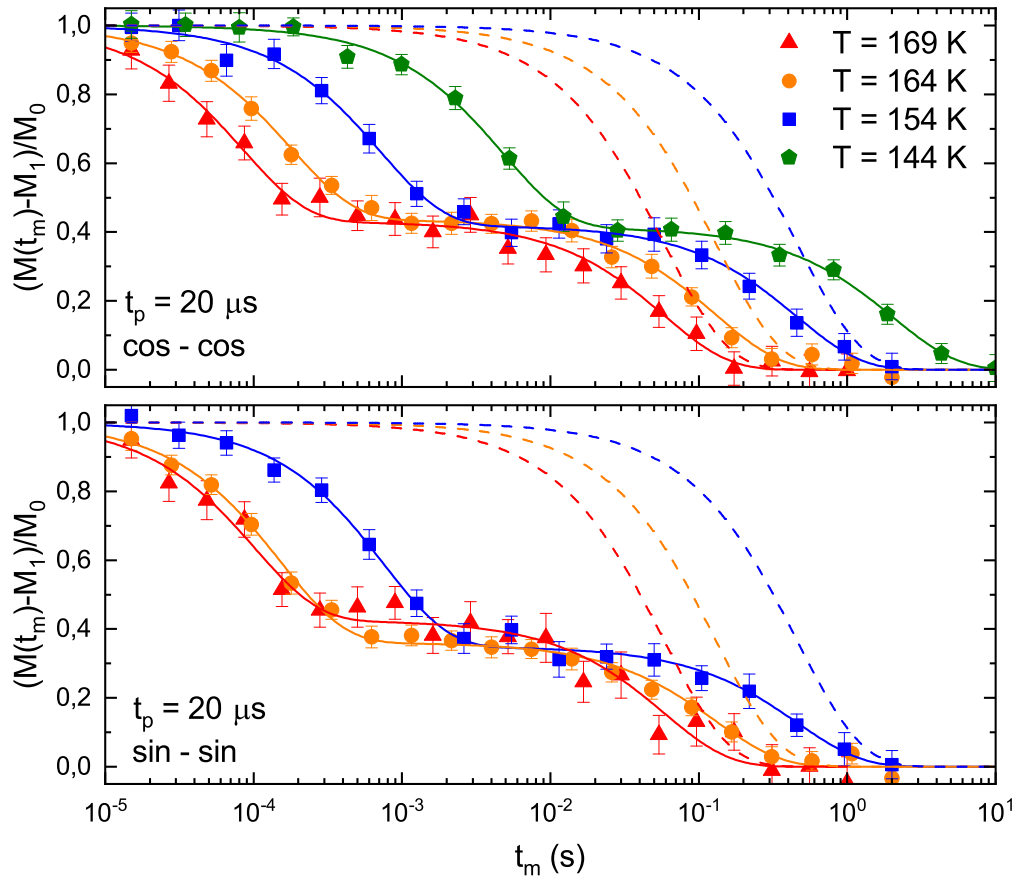


Abbildung 4.23: Mit stimulierten Echos gemessene Magnetisierungskurven, einmal cos-cos (oben) und sin-sin (unten), für verschiedene Temperaturen. Die Larmorfrequenz betrug bei allen Messungen $\nu_L = 54,3$ MHz. Die hier dargestellten Kurven wurden für eine Evolutionszeit von $t_p = 20 \mu\text{s}$ gemessen. Die Punkte sind die Messwerte, die durchgezogenen Linien sind Fits gemäß Gleichung (4.6) mit einem Streckungsfaktor von $\beta_C = 1$. Die gestrichelten Linien zeigen jeweils den erwarteten Zerfall durch die longitudinale Relaxation gemäß der in Abschnitt 4.2.3 gemessenen Relaxationszeiten.

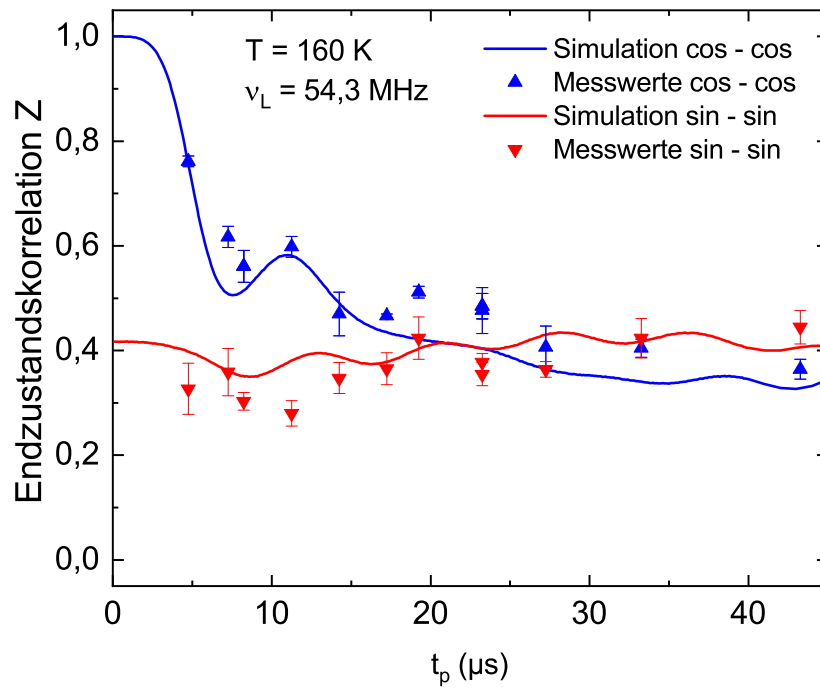


Abbildung 4.24: Bei einer Temperatur von $T = 159\text{ K}$ gemessene Endzustandskorrelation in Abhängigkeit von der Evolutionszeit t_p . Die Evolutionszeit wurde, um die endliche Pulslänge zu korrigieren, um $3,25\text{ }\mu\text{s}$ verschoben. Die durchgezogenen Linien geben Simulationsergebnisse an.

Ankloppfrequenz von $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-16}$ s. Es sind ebenfalls die Literaturwerte aus [HWG17] angegeben. Diese sind gegenüber den eigenen gemessenen Werten um einen Faktor 55 länger. Dieser Faktor kann nicht erklärt werden, es fällt allerdings auf, dass die Aktivierungsenergie übereinstimmt.

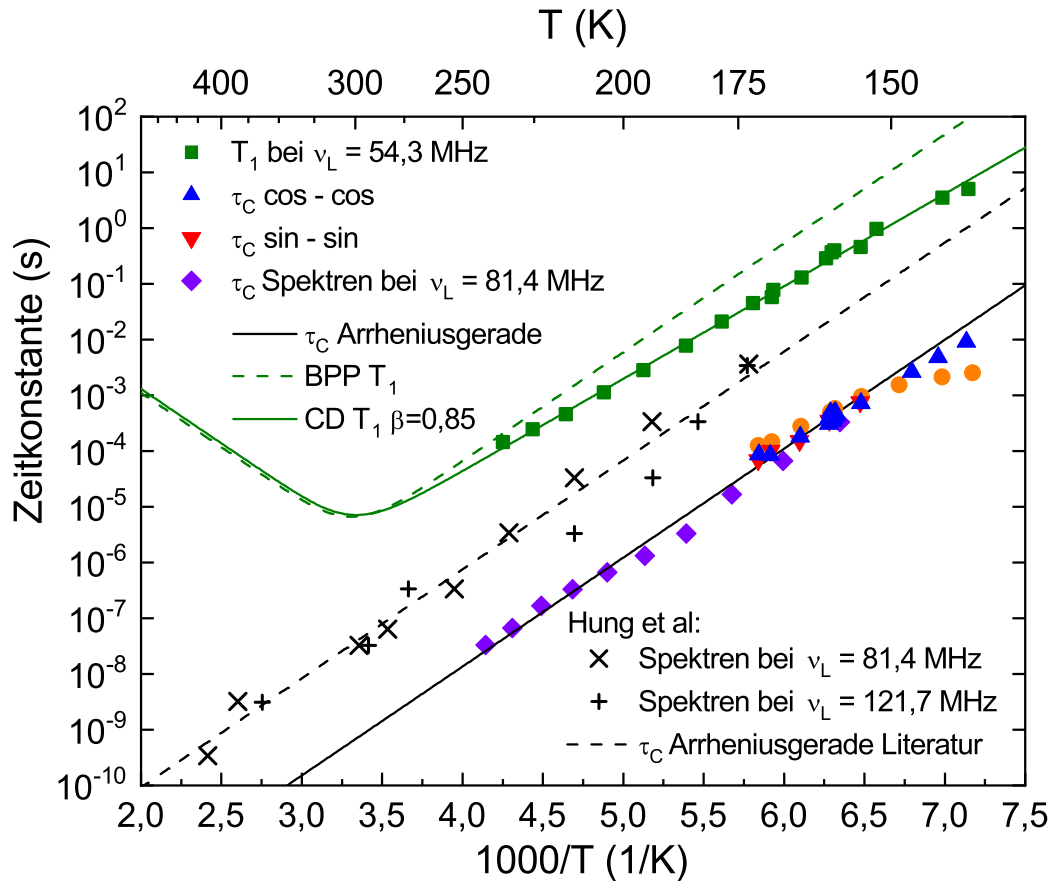


Abbildung 4.25: Arrheniusdiagramm mit den in den vorigen Abschnitten gemessenen Zeitkonstanten. Die Literaturdaten von Hung et al wurden der Veröffentlichung [HWG17] entnommen.

Die longitudinalen Relaxationszeiten stimmen sehr gut mit der in Gleichung (4.7) angegebenen Theoriekurve überein, wenn anstelle einer BPP Spektraldichte nach Gleichung (4.8) eine Cole-Davidson-Spektraldichte nach Gleichung (4.9) mit dem Parameter $\beta = 0,85$ verwendet wird. Beide Theoriekurven sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Dabei wurden die gleichen Kopplungskonstanten wie für die Simulationen verwendet. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Korrelationszeiten mit den vorhergesagten zeigen, dass die longitudinale Relaxation von der dreizähligen

Rotation der Nitratgruppe hervorgerufen wird.

Die transversalen Korrelationszeiten T_2 folgen für Temperaturen, die höher als 150 K sind, den gemessenen Korrelationszeiten, für kleinere Temperaturen knicken die T_2 Zeiten ab und sind kürzer als die gemessenen Korrelationszeiten.

Insgesamt konnte die Dynamik über einen sehr großen Temperaturbereich von 140 K bis 240 K gemessen werden. Dabei wurden Korrelationszeiten zwischen 33 ns bis zu 10 ms bestimmt. Es konnte ein vollständig gemitteltes Spektrum gemessen werden, welches durch die gemittelten Wechselwirkungstensoren beschrieben werden konnte.

4.3 Kaliumpermanganat

Kaliumpermanganat hat die Summenformel KMnO_4 und die Atome sind wie in Abbildung 4.26 dargestellt angeordnet. Es handelt sich um eine orthorhombische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $Pnma$ [Pal67]. Die Kristalle weisen eine dunkelviolette Farbe auf [Rei00]. Ab 473 K beginnt eine Zersetzung unter Freisetzung von Sauerstoff [Rei00]. Kaliumpermanganat kann als Oxidationsmittel verwendet werden. Kaliumpermanganat wird für zahlreiche chemische Prozesse benötigt, zum Beispiel bei der Synthese von organischen Verbindungen und der Reinigung von Wasser [Rei00].

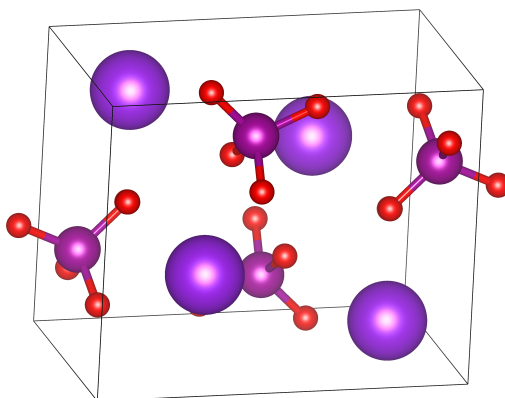


Abbildung 4.26: Kristallstruktur von Kaliumpermanganat erstellt mit [MI11] anhand der Strukturdaten aus [Mar+04]. Jeweils vier Sauerstoffatome sind tetraedrisch um ein Manganatom angeordnet [Mar+04].

An Kaliumpermanganat wurden bereits ^{17}O -NMR Untersuchungen durchgeführt [Jak+14]. Dabei wurde eine Dynamik mit einer Aktivierungsenergie von nur 0,076 eV

bestimmt, welche im Vergleich zu anderen Kristallen mit tetraedrischen Molekülgruppen sehr niedrig ist. Daher ist es interessant zu untersuchen, warum diese gemessene Aktivierungsenergie so gering ist. In dem vorherigen Abschnitt wurde bei Natriumnitrat ein Dreiplatzsprung betrachtet. Aufgrund der Anordnung der Sauerstoffatome ist für Kaliumpermanganat ein Tetraedersprung zu erwarten. Damit bietet Kaliumpermanganat die Möglichkeit, auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen ein weiteres Sprungmodell hinsichtlich der Endzustandskorrelation zu testen.

Die Probe wurde an der Universität Bayreuth durch Beate Bojer hergestellt. Die Herstellung basiert auf der in [SO84] beschriebenen Methode. Es wurden 0,25 g Kaliumpermanganat in 0,6 mL zu 40 % mit ^{17}O angereichertem Wasser aufgelöst und für 7 Tage bei einer Temperatur von 343 K gehalten. Danach wurde das Kaliumpermanganat mithilfe von Kaliumhydroxid getrocknet. Die angereicherte Probe wurde mittels Röntgenbeugung überprüft und so verifiziert, dass es sich tatsächlich um Kaliumpermanganat handelt [Bee+20b].

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Messergebnisse wurden größtenteils bereits in dem Artikel [Bee+20b] veröffentlicht. Zunächst wird auf für diese Experimente relevante Veröffentlichungen eingegangen. Anschließend werden ^{17}O Spektren gezeigt sowie Ergebnisse von Messungen der Relaxationszeiten und von stimulierten Echos. Am Ende dieses Abschnitts werden die Resultate diskutiert.

4.3.1 Literatur

Aus Untersuchungen mittels Röntgenbeugung an einem Einkristall ist bekannt, dass Kaliumpermanganat eine orthorhombische Kristallstruktur der Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterkonstanten $a = 9,105 \text{ \AA}$, $b = 5,720 \text{ \AA}$ und $7,425 \text{ \AA}$ aufweist [Pal67]. In einer neueren Untersuchung wurde diese Struktur mittels Röntgenstreuung bei 120 K bestätigt [Mar+04]. Wie Abbildung 4.26 zeigt sind vier Sauerstoffionen tetraedrisch um ein Manganion angeordnet, wobei der Abstand zwischen Mangan und Sauerstoff im Mittel bei $1,615 \text{ \AA}$ liegt. Die Abstände weisen für die unterschiedlichen Gitterplätze nur geringe Abweichungen von weniger als 1 % auf [Mar+04]. Es gibt insgesamt drei unterschiedliche Sauerstoffplätze, wobei zwei davon die gleiche lokale Symmetrie aufweisen. Die Kaliumionen haben acht Sauerstoffionen als Nachbarn, wobei der mittlere K-O Abstand $2,843 \text{ \AA}$ beträgt, dieser sich jedoch deutlich für die unterschiedlichen Sauerstoffatome unterscheidet [Mar+04]. Die Sauerstoffatome sind jeweils von drei Kaliumatomen und einem Manganatom umgeben. Diese Umgebung stellt für zwei der drei Sauerstoffeinbaulagen einen verzerrten Tetraeder dar, für die beiden symmetrieäquivalenten Sauerstoffplätze einen fast idealen Tetraeder [Mar+04].

Es wurden bereits ^{55}Mn -NMR-Untersuchungen an Kaliumpermanganat durchgeführt [WF83][Man86]. ^{55}Mn ist ein Kern mit dem Spin $I = \frac{5}{2}$, also ebenso wie bei ^{17}O ist die quadrupolare Wechselwirkung wichtig. Für die quadrupolare Kopplungskonstante wurde ein Wert von 1,57 MHz mit einem Asymmetrieparameter von $\eta = 0,121$ bestimmt [WF83].

Eine Untersuchung mittels ^{17}O NMR bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 121,5$ MHz wurde mithilfe von MAS bei einer Rotorfrequenz von $\nu_R = 10$ kHz durchgeführt [Jak+14]. Hierbei wurde ein zweidimensionales Spektrum bei 180 K gemessen, welches anhand der isotropen chemischen Verschiebung den Austausch zwischen allen vier Sauerstoffatomen des Permanganats zeigt. Mithilfe von temperaturabhängig aufgezeichneten stimulierten Echos wurde eine Aktivierungsenergie von 0,076 eV mit einer inversen Anklopfrequenz von $1,2 \cdot 10^{-4}$ s bestimmt. Dieser Wert ist viel kleiner als physikalisch plausibel im Bereich der inversen Phononenfrequenz liegend. Mithilfe eines breitbandig aufgenommenen MAS Spektrums wurden die in Tabelle 4.2 dargestellten Tensorparameter gemessen [Jak+14].

Tabelle 4.2: Die in [Jak+14] angegebenen Kopplungskonstanten für die drei Sauerstoffspezies O(1), O(2) und O(3,3) wobei die letzte doppelt vorkommt. Die Winkel α , β und γ geben die drei Eulerwinkel zwischen EFG und chemischen Verschiebungstensor an.

	O(1)	O(2)	O(3,3)
C_Q	2,32 MHz	2,04 MHz	2,69 MHz
η_Q	0,21	0,14	0,20
δ_{CS}	-56 ppm	-54 ppm	-68 ppm
η_{CS}	0,99	0,68	0,64
δ_{iso}	1229,8 ppm	1226,6 ppm	1173,0 ppm
α	0°	0°	84°
β	90°	90°	67°
γ	0°	0°	21°

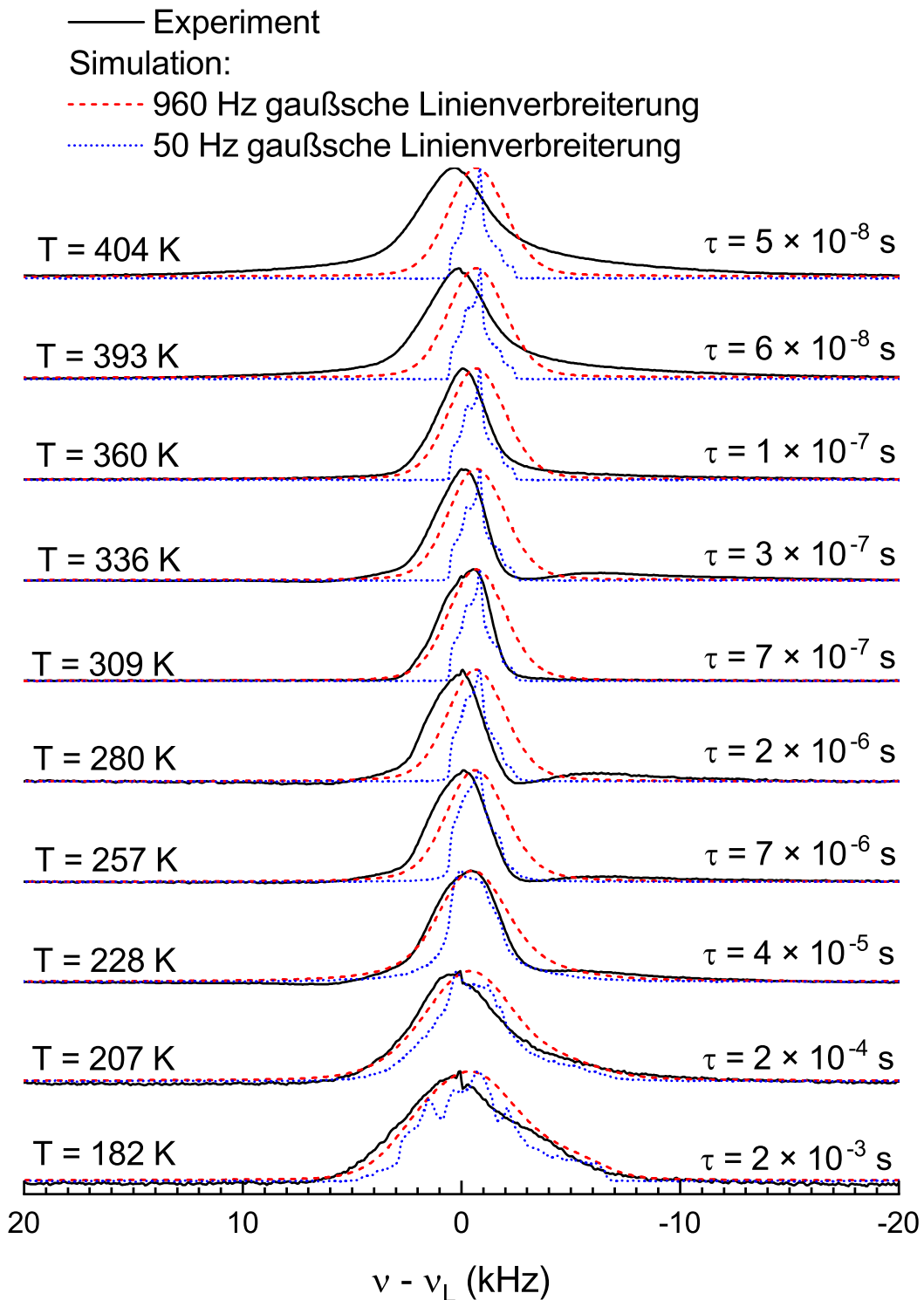
4.3.2 Spektren

In Abbildung 4.27 sind ^{17}O NMR-Spektren von Kaliumpermanganat für Temperaturen zwischen 182 K und 404 K gezeigt, die mithilfe einer $90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$ Pulsfolge gemessen wurden. Für alle Spektren unterhalb einer Temperatur von 300 K wurde eine 90° -Pulslänge von $t_{90^\circ} = 3 \mu\text{s}$ und oberhalb von 300 K eine Pulslänge von $t_{90^\circ} = 6 \mu\text{s}$ verwendet. Eine Änderung der Pulslänge um den Faktor $I + \frac{1}{2}$,

für ^{17}O also einen Faktor 3, wird bei dem Übergang von einem breiten selektiv angeregten Spektrum zu einem nicht selektiv angeregtem Spektrum erwartet. Dass hier nur ein Faktor 2 vorliegt, kann damit zusammenhängen, dass noch weitere Effekte wie beispielsweise die Abstimmung des Schwingkreises zu der effektiven Pulslänge beitragen. Der Pulsabstand betrug bei allen Spektren $t_p = 25 \mu\text{s}$ und die Larmorfrequenz bei allen Messungen $\nu_L = 54,3 \text{ MHz}$.

Bei den in Abbildung 4.27 gezeigten Spektren ist nur ein einzelner scharfer Peak mit einer Breite von 3 kHz bis 6 kHz zu erkennen, die Spektren sind leicht asymmetrisch. In Abbildung 4.27 sind ebenfalls Simulationen gezeigt, wobei jeweils Korrelationszeiten für die Reorientierung der Moleküle aus dem in Kapitel 4.3.5 angegebenen Arrhenius genutzt werden. Dabei wurde ein Tetraedersprungsmodell mit den in Abschnitt 4.3.1 genannten Kopplungskonstanten simuliert. Die Korrelationszeiten wurden entsprechend dem in den folgenden Abschnitten gemessenen Arrheniusverhalten gewählt, siehe dazu Abbildung 4.35. Das heißt, mit den Spektren konnten keine Korrelationszeiten bestimmt, sondern nur überprüft werden, dass die gemessenen Spektren zu den sonstigen Ergebnissen passen. Die simulierten Spektren (blaue Linie in Abbildung 4.27) weisen eine Feinstruktur auf, die bei den gemessenen Spektren nicht zu erkennen ist, passen jedoch näherungsweise zu den Messungen, wenn eine gaußsche Linienverbreiterung von 960 Hz angewendet wird. Die Dipol-Kopplung zwischen benachbarten Mangan- und Sauerstoffkernen beträgt nach Gleichung (2.46) ungefähr 960 Hz, kann also die Linienverbreiterung der experimentellen Spektren gut erklären. Dadurch ist aus den Spektren eine Bestimmung der Kopplungskonstanten von Quadrupolwechselwirkung und chemischer Verschiebung nicht möglich, es muss auf die Literaturdaten zurück gegriffen werden. In der Literatur wurden die Messungen mittels MAS durchgeführt. Dadurch wurde die heteronukleare Dipol-Wechselwirkung herausgemittelt und höher aufgelöste Spektren erreicht [Jak+14].

In Abbildung 4.28 sind die in dieser Arbeit bestimmten Halbwertsbreiten für die gemessenen und simulierten Spektren abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sowohl für die gemessenen als auch für die simulierten Spektren bei sinkender Temperatur eine Zunahme der Halbwertsbreite von 3 kHz auf 6 kHz stattfindet. Es ist zu erwarten, dass dieser Wert für tiefe Temperaturen konstant bleibt, weil hier das gemessene Spektrum für tiefe Temperaturen seine statische Form annimmt und sich nicht mehr weiter verändert. Die statische Linienform wird unterhalb dieser Temperaturen erwartet, weil die Dynamik gemäß Abbildung 4.35 bereits so langsam ist, dass kein Einfluss auf die Linienform zu erwarten ist. Die Halbwertsbreite sinkt wie beschrieben auf ungefähr 3 kHz wobei die Simulation für die höchsten Temperaturen bei diesem Wert bleibt. Die experimentellen Spektren dahingegen zeigen für $T > 370 \text{ K}$ wieder eine steigende Halbwertsbreite. Dieser Effekt kann durch sehr geringe transversale Relaxationszeiten T_2 erklärt werden, in dem folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass



74 **Abbildung 4.27:** ^{17}O NMR Spektren von Kaliumpermanganat aufgenommen bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 54,3$ MHz. Die Temperatur wurde in einem Bereich von 182 K bis 404 K variiert. Alle gemessenen Spektren werden mit einer gaußschen Linienverbreiterung von 50 Hz dargestellt. Die blau gepunkteten Linien und die rot gestrichelten Linien sind Simulationen gemäß dem in Kapitel 2.7 beschriebenen Verfahren mit einer gaußschen Linienverbreiterung von 50 Hz bzw. 960 Hz.

diese in diesem Temperaturbereich sinken und kurz sind. Kurze Relaxationszeiten sorgen für einen schnelleren Abfall des gemessenen NMR-Signals und damit für eine Verbreiterung der Linie. Dieser Effekt wird von der Simulation nicht berücksichtigt.

Ein weiterer von der Simulation nicht berücksichtigter Effekt ist, dass für hohe Temperaturen eine dynamische Verschiebung zu erwarten ist [WE99]. Die gesamte quadrupolare Verschiebung beträgt gemäß Gleichung (4.2) 4,5 kHz. Dafür wurde aus den Literaturwerten für die quadrupolare Kopplung in Tabelle 4.2 eine quadratisch gemittelte Kopplungskonstante $C_Q = 2,54$ MHz und ein quadratisches Mittel von $\eta = 0,18$ eingesetzt. Die dynamische Verschiebung ist bei den höchsten Temperaturen noch nicht vollständig auf 0 abgefallen. Wie in Abschnitt 4.3.3 gezeigt wird liegt das T_1 Minimum oberhalb von 404 K. Erst für Temperaturen über dem T_1 Minimum ist zu erwarten, dass die dynamische Verschiebung auf 0 abfällt. Eine Abschätzung der Verringerung der isotropen quadrupolaren Verschiebung mithilfe von Gleichung (4.2) und dem Arrhenius aus Abbildung 4.35 ergibt für die höchste Temperatur eine Verringerung um etwa 1 kHz. Das passt ungefähr zu der in Abbildung 4.27 für die höchste Temperatur sichtbaren Verschiebung.

4.3.3 Relaxation

Die longitudinalen Relaxationszeiten T_1 wurden mithilfe einer $180^\circ - t_w - 90^\circ$ Pulsfolge gemessen. Bei einigen Messungen wurde zum Zeitsparen anstelle eines 180° Pulses zur Inversion eine Sättigungsfolge verwendet, welche aus fünf 90° Pulsen im Abstand von 1 ms bestand. Die Pulslänge wurde gleich wie im vorigen Abschnitt beschrieben gewählt. Eine Auswahl an gemessenen Kurven ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Es wurden longitudinale Relaxationszeiten in einem Temperaturbereich von 155 K bis 404 K gemessen. Die eingezeichneten Fits wurden mit Gleichung (4.4) durchgeführt, wobei der Streckungsparameter auf $\beta = 1$ fixiert war.

Es wurden ebenfalls Messungen der transversalen Relaxationszeiten T_2 mit einer $90^\circ - t_p - 180^\circ - t_p$ Pulsfolge durchgeführt. Die resultierenden Magnetisierungskurven wurden mithilfe eines Fits nach Gleichung (4.4) ausgewertet. Dabei wird der Streckungsparameter β für Temperaturen kleiner als 256 K und größer als 337 K auf einen Wert von $\beta = 1$ festgesetzt. Einige Beispiele für gemessene Magnetisierungskurven sind in Abbildung 4.30 abgebildet.

In Abbildung 4.31 sind die gemessenen longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten zusammengefasst. Für die transversalen Relaxationszeiten weicht der Streckungsparameter teilweise von 1 ab, daher ist dieser ebenfalls aufgetragen. Die

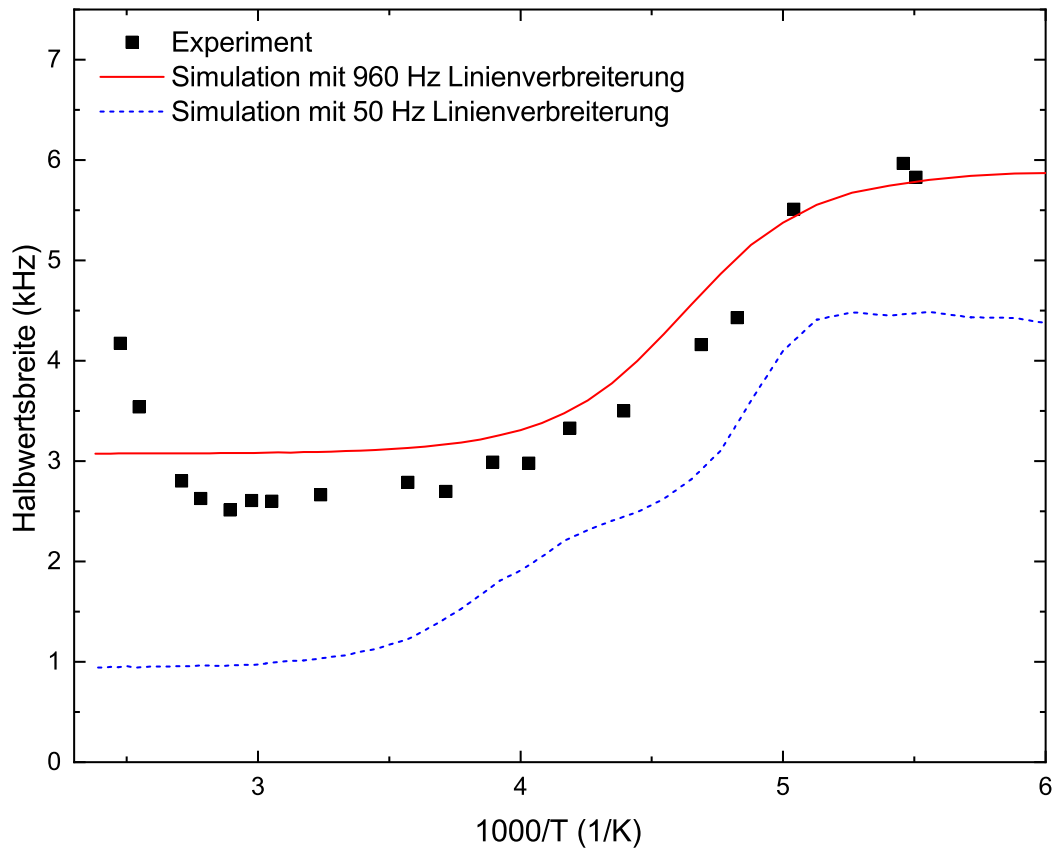


Abbildung 4.28: Die gemessenen Halbwertsbreiten für die in Abbildung 4.27 gezeigten Spektren (Quadrate) und die dazugehörigen Simulationen. Letztere sind einmal mit 50 Hz gaußscher Linienverbreiterung (blau gestrichelte Linie) und mit 960 Hz gaußscher Linienverbreiterung (rote durchgezogene Linie) dargestellt.

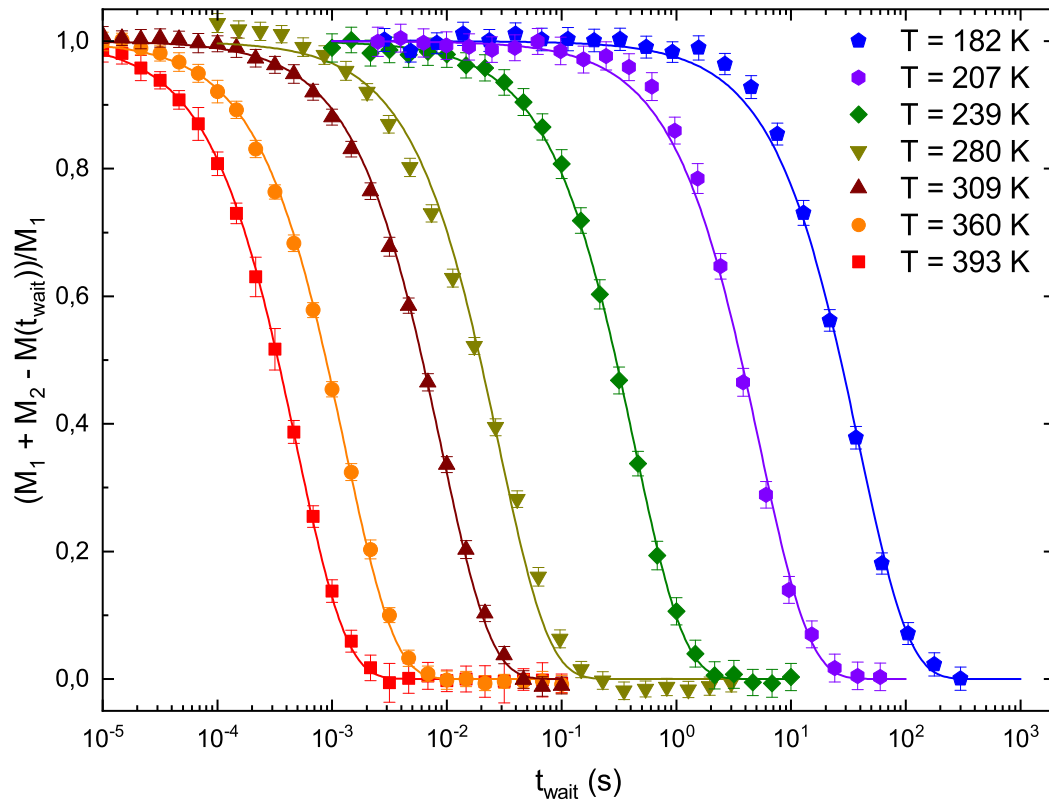


Abbildung 4.29: Die in Abhängigkeit der Wartezeit t_{wait} gemessene Magnetisierung zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 bei verschiedenen Temperaturen. Die Linien entsprechen Fits gemäß Gleichung (4.4) mit einem Streckungsparameter $\beta = 1$. Die Larmorfrequenz beträgt $\nu_L = 54,3$ MHz.

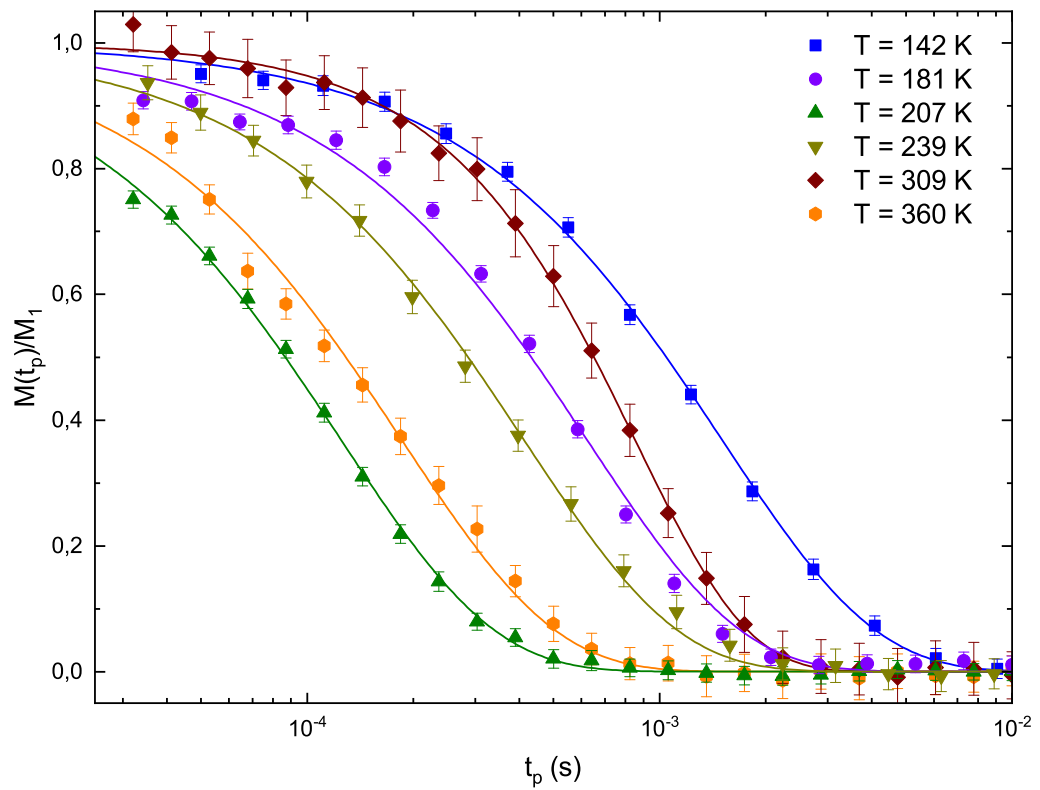


Abbildung 4.30: Mittels Hahnecho gemessene Magnetisierung in Abhängigkeit der Evolutionszeit t_p zur Messung der transversalen Relaxationszeit T_2 für verschiedene Temperaturen. Fits gemäß Gleichung (4.4) sind als Linien dargestellt.

longitudinale Relaxationszeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Bei der transversalen Relaxationszeit ist ein Minimum bei 213 K und ein Maximum bei 280 K zu sehen.

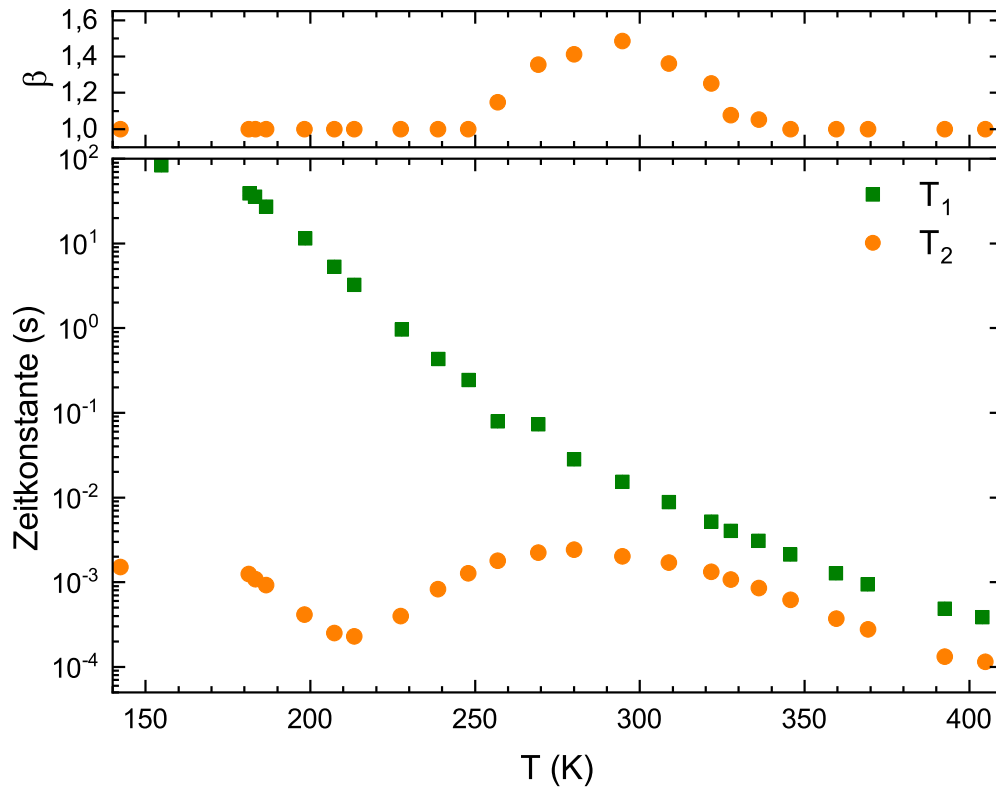


Abbildung 4.31: Zusammenfassung aller für Kaliumpermanganat gemessenen Relaxationszeiten bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 54,3$ MHz.

4.3.4 Stimulierte Echos

Mithilfe einer stimulierten Echo-Pulsfolge $90^\circ - t_p - 90^\circ - t_m - 90^\circ - t_p$ wurden sowohl cos-cos als auch sin-sin Korrelationen gemessen. Die Phasenzyklen werden entsprechend [Adj16, S. 168ff] gewählt. Die Messungen wurden für verschiedene Temperaturen zwischen 142 K und 213 K durchgeführt, wobei eine Evolutionszeit t_p von 100 μ s gewählt wurde. Ein Fit mit der Funktion (4.6) wurde durchgeführt, um die Korrelationszeiten zu bestimmen. Bei dem Fit wurde der Streckungsparameter des Korrelationszerfalls mit $\beta_C = 1$ konstant gewählt. Einige Beispiele für gemessene Korrelationsfunktionen sind in Abbildung 4.32 zu sehen.

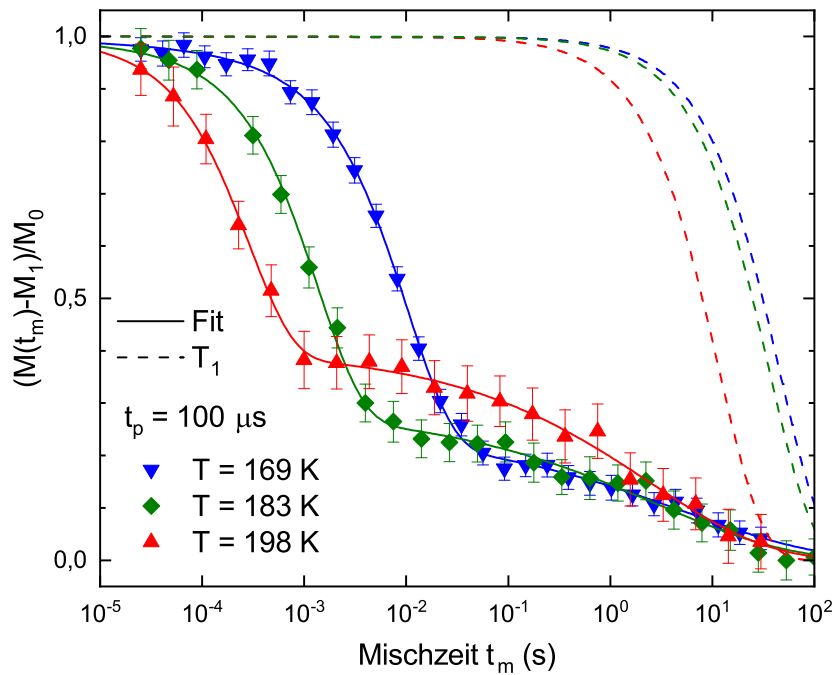


Abbildung 4.32: Gemessene cos-cos stimulierte Echos bei verschiedenen Temperaturen mit einer Evolutionszeit von $t_p = 100 \mu\text{s}$ bei der Larmorfrequenz $\nu_L = 54,3 \text{ MHz}$. Die durchgezogenen Linien zeigen Fits nach Gleichung (4.6). Die gestrichelten Linien geben die longitudinale Relaxation wie in Kapitel 4.3.3 bestimmt an.

Bei einer Temperatur von $T = 183\text{ K}$ wurden zusätzlich für verschiedene Evolutionszeiten t_p weitere Korrelationsfunktionen gemessen. Hier sollte mittels der Fitfunktion (4.6) die Endzustandskorrelation Z bestimmt werden, um Informationen über die Geometrie der molekularen Bewegung zu erhalten. Einige gemessene Korrelationsfunktionen sind in Abbildung 4.33 abgebildet. Die mithilfe der Fits bestimmten Werte für die Endzustandskorrelation Z sind in Abbildung 4.34 zu sehen. Es sind ebenfalls Simulationen mithilfe der in Kapitel 2.7 beschriebenen Methode dargestellt, wobei als Modell ein perfekter Tetraedersprung angenommen wurde. Weiterhin wurden die aus [Jak+14] entnommenen Kopplungsparameter verwendet. Es ist eine Abweichung zwischen der Simulation und den Messwerten zu erkennen. Eine mögliche Erklärung dafür ist das durch die heteronukleare Dipolwechselwirkung stark verbreiterte Spektrum. Bei den Simulationen wurden jedoch nur die Quadrupolwechselwirkung und die chemische Verschiebung berücksichtigt. Für ein Modell mit vier magnetisch inäquivalenten Plätzen, wie hier angenommen, ist zu erwarten, dass die Endzustandskorrelation für große Evolutionszeiten t_p gegen 0,25 geht. Die Messwerte sind ungefähr in dieser Größenordnung, es kann also von einem Vierplatzsprung ausgegangen werden.

4.3.5 Diskussion

Alle gemessenen Relaxationszeiten und Korrelationszeiten sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Korrelationszeiten in der Arrhenius-Darstellung auf einer Geraden liegen. Ein Fit nach Gleichung (4.1) ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,35\text{ eV}$ und eine inverse Anklopfrequenz von $\tau_0 = 4,3 \cdot 10^{-13}\text{ s}$.

Mithilfe der Arrheniusparameter können die theoretisch zu erwartenden Relaxationszeiten berechnet werden. Für die longitudinale Relaxationszeit T_1 ist dies für die quadrupolare Relaxation mit Gleichung (4.7) möglich, für den Anteil der durch die chemische Verschiebung kommt kann dies mit [Spi78, S. 117]

$$\frac{1}{T_{1,\text{CS}}} = \frac{3}{10} \omega_L^2 \delta_{\text{aniso}}^2 \left(1 + \frac{\eta_{\text{CS}}}{3}\right) J(\omega_L) \quad (4.13)$$

berechnet werden. Die beiden Anteile können gemäß der Gleichung

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,\text{CS}}} + \frac{1}{T_{1,\text{Q}}} \quad (4.14)$$

addiert werden, um die gesamte Relaxation zu erhalten. Für die transversale Relaxation T_2 beträgt der Anteil, der durch die anisotrope chemische Verschiebung verursacht wird [Spi78, S. 117]

$$\frac{1}{T_{2,\text{CS}}} = \frac{3}{20} \omega_L^2 \delta_{\text{aniso}}^2 \left(1 + \frac{\eta_{\text{CS}}}{3}\right) \left(\frac{4}{3} J(0) + J(\omega_L)\right), \quad (4.15)$$

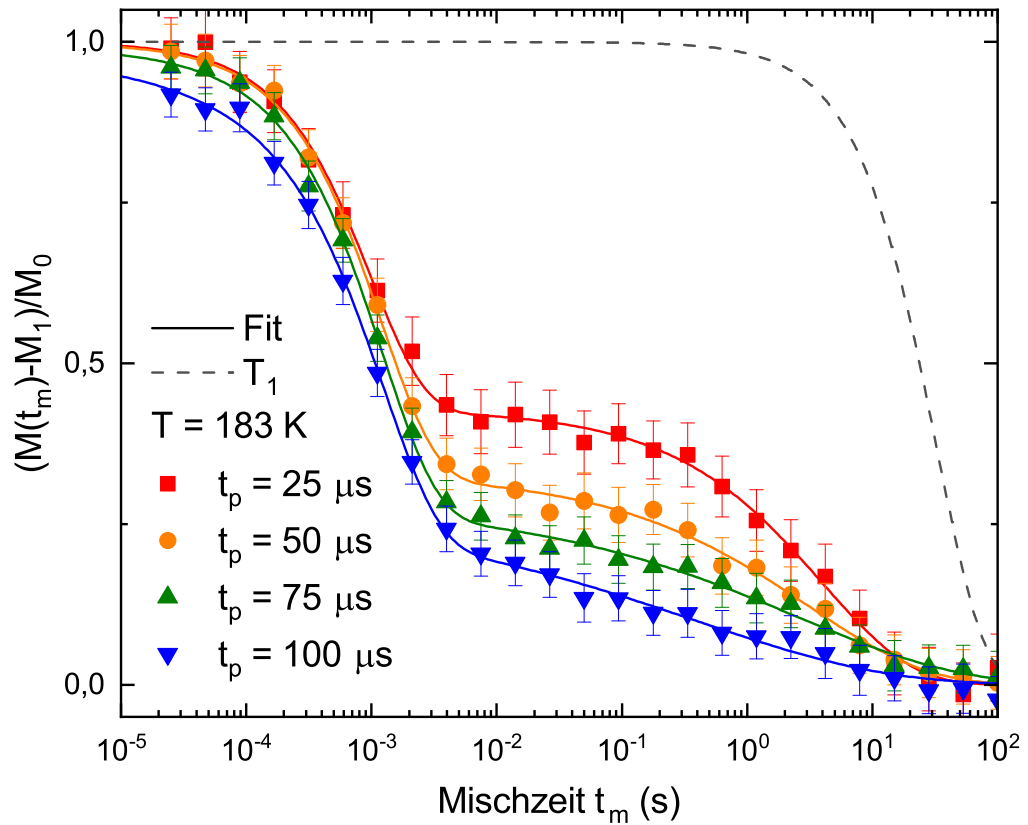


Abbildung 4.33: Magnetisierungskurven von stimulierten cos-cos Echos in Abhängigkeit von der Mischzeit t_m bei verschiedenen Evolutionszeiten t_p . Die Temperatur beträgt bei allen Messungen $T = 183 \text{ K}$. Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils die zugehörigen Fits, die gestrichelte Linie zeigt den Zerfall der Magnetisierung durch die longitudinale Relaxation bei dieser Temperatur.

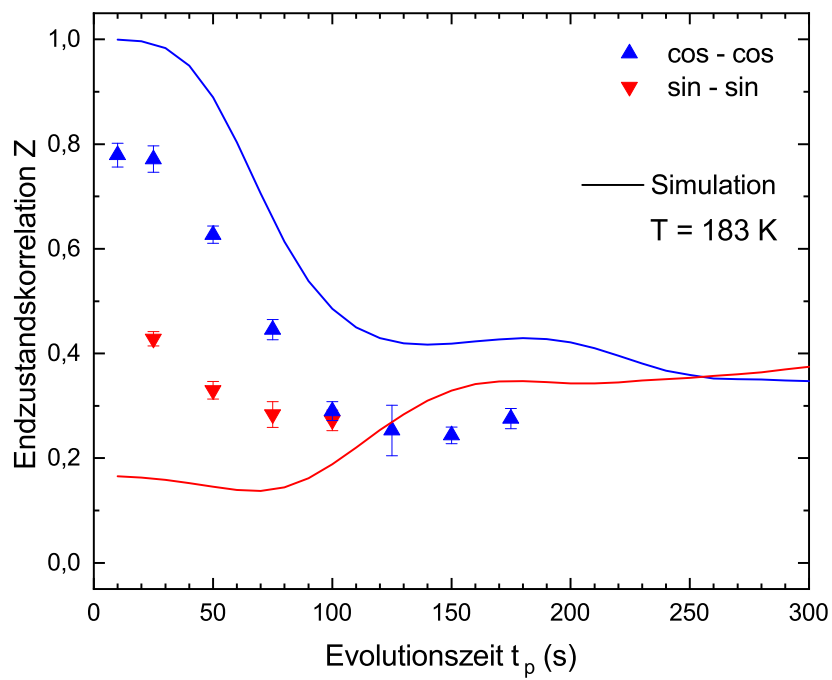


Abbildung 4.34: Die für Kaliumpermanganat gemessenen Endzustandskorrelationen und die für einen Tetraedersprung simulierte Werte der Endzustandskorrelation.

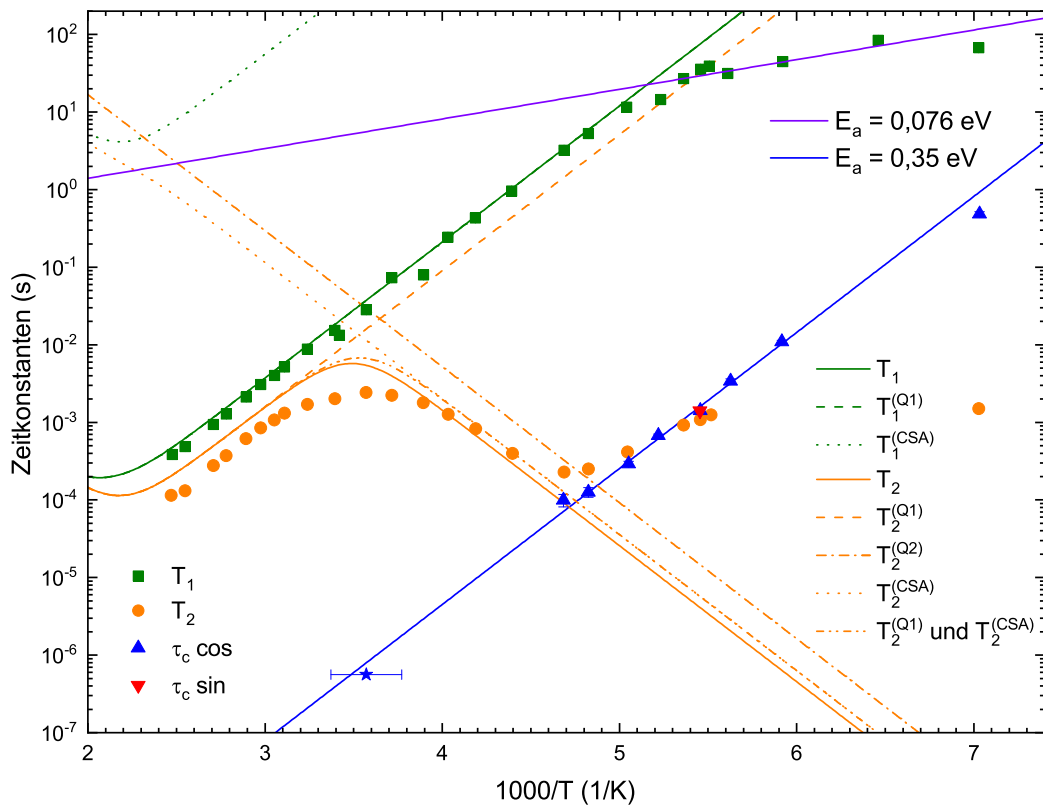


Abbildung 4.35: Arrheniusgraph mit allen in dieser Arbeit gemessenen Zeitkonstanten und einigen Theoriekurven gemäß den Gleichungen (4.7), (4.13), (4.10), (4.15) und (4.16). An die gemessenen Korrelationszeiten ist eine Arrheniusgerade mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 0,35 \text{ eV}$ und inversen Anklapffrequenz von $\tau_0 = 4,3 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ angepasst. Zu den Relaxationszeiten sind Theoriekurven dargestellt und die jeweiligen Anteile aus denen sich diese zusammensetzen.

wobei sich insgesamt mit dem in Gleichung (4.10) angegebenen quadrupolaren Anteil

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,CS}} + \frac{1}{T_{2,Q}} \quad (4.16)$$

für die transversale Relaxation T_2 ergibt. Diese berechneten Relaxationskurven sind ebenfalls in Abbildung 4.35 abgebildet. Dabei wurde für die quadrupolare Kopplungskonstante ein Wert von $C_Q = 2,54$ MHz und für den Asymmetrieparameter $\eta_Q = 0,18$ gewählt. Diese Werte wurden mithilfe eines quadratischen Mittels aus den Literaturwerten gebildet. Für die anisotrope chemische Verschiebung wird ein Wert von $\delta_{\text{aniso}} = -61,8$ ppm mit einem Asymmetrieparameter von $\eta_{CS} = 0,81$ verwendet, wobei diese ebenfalls anhand quadratischer Mittelwerte berechnet wurden. Es ist zu erkennen, dass diese Werte gut zu den gemessenen Relaxationszeiten passen. Wie im Folgenden erläutert, ist es möglich, anhand der Position des T_2 -Maximums eine Korrelationszeit zu bestimmen. In diesem Fall kommt das Maximum durch ein Zusammenspiel von anisotroper chemischer Verschiebung und quadrupolarer Wechselwirkung zustande. Für eine reine quadrupolare Relaxation gibt es in der Literatur bekannte Formeln zur Berechnung der Korrelationszeit aus dem T_2 Maximum [Wu16][STW16]. Wird das Maximum von Gleichung (4.16) mit den hier verwendeten Parametern verwendet, so ergibt sich der in Abbildung 4.35 abgebildete Punkt, welcher auf der Arrheniusgeraden mit einer Energiebarriere von 0,35 eV liegt.

Die hier gemessene Aktivierungsenergie weicht erheblich von der in [Jak+14] gemessenen ab: Dort ist eine Aktivierungsenergie von 0,076 eV mit einer inversen Anklopfrequenz von $1,2 \cdot 10^{-4}$ s angegeben. Ein Vergleich mit den gemessenen Aktivierungsenergien von anderen Stoffen, die tetraedrisch angeordneten Sauerstoffatomen enthalten zeigt, dass diese eher eine ähnliche Größe wie der hier gemessene Wert aufweisen. So wird in [Mor87] für TlClO_4 eine Aktivierungsenergie von 0,36 eV und für NH_4ClO_4 eine Aktivierungsenergie von 0,40 eV angegeben. In der Veröffentlichung [Jak+14] wird neben dem Kaliumpermanganat auch Cs_2WO_4 behandelt, welches eine Aktivierungsenergie von 0,62 eV aufweist. Die in dieser Arbeit gemessene Aktivierungsenergie von 0,35 eV liegt näher an den Aktivierungsenergien dieser Stoffe. Auch die inversen Anklopfrequenzen liegen bei allen diesen Referenzen und für das in dieser Arbeit untersuchte Kaliumpermanganat in der Größenordnung von Phononenfrequenzen. Die einzige Ausnahme ist der von [Jak+14] angegebene Wert für Kaliumpermanganat.

In Abbildung 4.35 ist für sehr niedrige Temperaturen bei den longitudinalen Relaxationszeiten T_1 jedoch eine Steigung von 0,076 eV sichtbar. Aus Messungen an ${}^7\text{Li}$ ist bekannt, dass mit der NMR bei tiefen Temperaturen gemessene Zeitkonstanten eine zu geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen können. Diese Effekte

wurden mit einem Verweis auf das mögliche Vorliegen von Spindiffusion erklärt [BJV07][FEV08]. Ein paralleler Verlauf von longitudinalen Relaxationszeiten und Korrelationszeiten wurde ebenfalls beobachtet [QJB02][QJB02]. Das Auftreten einer gleichen Steigung der longitudinalen Relaxationszeiten wie die in [Jak+14] genannten Korrelationszeiten könnte ein Hinweis darauf sein, dass die in [Jak+14] gemessenen Korrelationszeiten ebenfalls durch diesen Effekt zustande kommen.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war es, Methoden zur Erforschung dynamischer Prozesse in Festkörpern mithilfe der Zentrallinien-NMR an stark quadrupolar gestörten Kernen in Kristallen weiterzuentwickeln. Eine offene Frage war der Einfluss sehr schneller Dynamik auf Spektren bei anisotropen Bewegungen. Hier gibt es einen zweiten Mittelungseffekt bei sehr hohen Temperaturen, welcher in der vorliegenden Arbeit erklärt werden konnte. In einer früheren Publikation wurde bereits ein Zweiplatzsprungmodell ausführlich betrachtet und experimentell bestätigt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die dazu notwendigen Berechnungen auf ein Dreiplatzsprungmodell und ein Tetraeder-Modell erweitert werden. Als experimentelle Realisierungen wurden die beiden ionischen Kristalle Natriumnitrat und Kaliumpermanganat identifiziert, wobei die Sauerstoffatome im Natriumnitrat eine dreizählige Rotationsbewegung und im Kaliumpermanganat Sprünge auf einem Tetraeder ausführen. Der molekulare Kristall Orthocarboran wurde betrachtet, um auch ein System mit einer ikosaedrischen Reorientierungsgeometrie zu betrachten. Bei Orthocarboran kam nicht ^{17}O als Sonde sondern mit ^{11}B ein weiterer Kern zum Einsatz. Die Ergebnisse sollen im Folgenden für jeden der Kristalle detailliert zusammengefasst werden.

Natriumnitrat enthält ein planares Nitration, welches eine dreizählige Rotations-symmetrie aufweist. Die Sauerstoffatome führen um diese dreizählige Rotationsachse eine Rotation, also einen Dreiplatzsprung, aus. Dieser wurde mithilfe der ^{17}O NMR untersucht, wobei ^{17}O eine ideale Sonde zur Untersuchung dieser Bewegung ist, weil genau dieser Kern die Rotation ausführt. Für viele andere Methoden wie zum Beispiel die dielektrische Spektroskopie ist diese Rotation unsichtbar, weil die NO_3 -Gruppe kein Dipolmoment aufweist. Die mit dieser Bewegung assoziierten Korrelationszeiten konnten in einem großen Temperaturbereich gemessen werden. Dazu wurden bei verschiedenen Temperaturen Zentralübergangsspektren gemessen und mit Simulationen verglichen. Die Simulationen konnten die beobachteten Spektralformen gut erklären. Besonders hervorgehoben sei hier das Spektrum bei sehr hohen Temperaturen, welches erfolgreich erklärt werden konnte. Anders als bei der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung gibt es bei der zweiten Ordnung eine zweite Mittelung, zunächst setzt bei steigender Temperatur die von der ersten Ordnung bekannte Linienverschmälerung ein und bei kürzeren Korrelationszeiten kommt es zu einer zusätzlichen Mittelung der Quadrupolparameter. Neben der Linienformanalyse wurden auch stimulierte Echos zur Bestimmung der Korrelationszeiten genutzt.

Die mithilfe der stimulierten Echos zusätzlich gemessene Endzustandskorrelation ermöglichte es, zusammen mit einer Simulation die Geometrie des Dreiplatzsprungs im Detail zu bestätigen. Die gemessenen Spin-Relaxationszeiten wurden ebenfalls mithilfe des Dreiplatzsprungs erklärt und konnten somit zusätzlich genutzt werden, um die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten zu untersuchen.

In Kaliumpermanganat sind die Sauerstoffatome in dem Permanganation tetraedrisch angeordnet. Hier führen die Sauerstoffatome also ebenfalls eine anisotrope Reorientierungsdynamik aus. Auch hier wurde die ^{17}O -NMR genutzt, um die Dynamik mithilfe von stimulierten Echos und Spin-Relaxationszeiten zu bestimmen. Besonders hervorzuheben ist, dass durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung bei den transversalen Korrelationszeiten ein Maximum auftritt. Dieses Maximum kann durch die Dynamik im Zusammenspiel mit Effekten der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung und zweiter Ordnung erklärt werden und somit zur weiteren Berechnung einer Korrelationszeit der Dynamik herangezogen werden konnte.

Orthocarboran weist eine ikosaedrische Käfigstruktur aus zehn Bor- und zwei Kohlenstoffatomen auf. Es bot sich somit an, die Dynamik in diesem Molekülkristall mit der ^{11}B -NMR zu untersuchen. Aufgrund der starken homonuklearen Bor-Bor-Wechselwirkung, die mit den zur Verfügung stehenden Möglichkeiten nicht ausgemittelt werden konnte, war die Linienformanalyse nur begrenzt einsetzbar. Die Korrelationszeiten der Dynamik wurden hier nur anhand von Messungen der Spin-Relaxationszeiten untersucht.

Insgesamt wurde gezeigt, dass die Festkörper-NMR an stark quadrupolar gestörten Kernen mit halbzahligen Spin gut dazu geeignet ist, die Dynamik in Kristallen mit inneren Reorientierungsfreiheiten zu untersuchen. Hierzu kann eine Vielzahl an Methoden verwendet werden. Dazu zählt beispielsweise die Messung von Absorptionsspektren, welche in Kombination mit Simulationen einen Rückschluss auf die Dynamik gestatten. Wie für Natriumnitrat gezeigt wurde, kann damit auch die Dynamik sehr schneller anisotroper Bewegungen verstanden werden. Weitere, in dieser Arbeit eingesetzte Methoden verwenden stimulierte Echos, wobei die gemessenen Endzustandskorrelation Rückschlüsse auf die Geometrien anisotroper Bewegungen zulassen. Auch die Auswertung von Relaxationszeiten liefert wertvolle Informationen zu internen Bewegungsprozessen. Da mit den zur Verfügung stehenden NMR-Methoden die Bewegungen einzelner Atomkerne betrachtet werden, können auch Bewegungen untersucht werden, welche mit anderen Methoden wie zum Beispiel der dielektrischen Spektroskopie nicht sichtbar sind.

In vielen Molekül- und Ionenkristallen gibt es eine Kopplung zwischen Rotations- und Translationsfreiheitsgeraden. In diesen Fällen können die hier entwickelten NMR-Methoden beispielsweise zur Untersuchung der Transportdynamik genutzt

werden. Dies wäre beispielsweise für die Entwicklung von Ionenleitern für technische Zwecke relevant. Es ist somit absehbar, dass diese hier erforschten Methoden zukünftig auf weitere Stoffe und Kerne angewendet werden.

A Sphärische Tensoroperatoren

In dieser Arbeit werden für die Quadrupolwechselwirkung sphärische Tensoroperatoren bis zu Rang 3 verwendet, diese sind [Due04, S. 166], [FH19, Kap. 1.4], [HMM10]:

$$\hat{T}_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.1})$$

$$\hat{T}_{10} = \sqrt{2}\hat{I}_z \quad (\text{A.2})$$

$$\hat{T}_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{I}_x \pm i\hat{I}_y) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{I}_{\pm} \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{T}_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right) \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{T}_{2\pm 1} = \frac{1}{2} \mp (\hat{I}_{\pm} \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_{\pm}) \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{T}_{2\pm 2} = \frac{1}{2} \hat{I}_{\pm}^2 \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{T}_{30} = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(5\hat{I}_z^2 - 3\hat{I}^2 + 1 \right) \hat{I}_z \quad (\text{A.7})$$

Es werden auch die Kommutatoren der sphärischen Tensoroperatoren des Rangs 2 für die Berechnung der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung benötigt [HMM10], [Man97]:

$$[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{2,1}] = \frac{1}{4} \sqrt{6} \hat{I}_+ (2I_z + 1)^2 \quad (\text{A.8})$$

$$[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{2,-1}] = -\frac{1}{4} \sqrt{6} \hat{I}_- (2I_z - 1)^2 \quad (\text{A.9})$$

$$[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{2,2}] = \sqrt{6} \hat{I}_+^2 (I_z + 1) \quad (\text{A.10})$$

$$[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{2,-2}] = \sqrt{6} \hat{I}_-^2 (I_z - 1) \quad (\text{A.11})$$

$$[\hat{T}_{2,-1}, \hat{T}_{2,1}] = -\frac{1}{2} \hat{I}_z \left(4\hat{I}^2 - 8\hat{I}_z^2 - 1 \right) \quad (\text{A.12})$$

$$[\hat{T}_{2,-2}, \hat{T}_{2,2}] = -\hat{I}_z \left(2\hat{I}^2 - 2\hat{I}_z^2 - 1 \right) \quad (\text{A.13})$$

B Kanalbelegung am Eigenbauspektrometer OLI

Wie in dem Abschnitt 3.1.2 beschrieben, sind in Tabelle B.1 die Zuordnung zwischen den jeweiligen Ausgangskanälen der Pulsblaster Karte und den jeweiligen Funktionen des Spektrometers. Die Bits 0 bis 7 sind mehrfach belegt und dienen der Ansteuerung der Dämpfer und der PTS Frequenzgeneratoren. Die Mehrfachbelegung wird mittels Latches gesteuert. Dabei haben sowohl die PTS Frequenzgeneratoren als auch die verwendeten elektronisch angesteuerten Dämpfer diese bereits standardmäßig verbaut [Pro95][Pro05][Min19].

Tabelle B.1: Zuordnung der PulseBlaster Kanäle zu den Spektrometerfunktionen

Kanal	Funktion
0	Puls X Kanal
1	Gate X Kanal
2	Trigger ADC
3	Puls H Kanal
4	Gate H Kanal
5	Unbelegt
6	PTS Latch 1
7	PTS Latch 2
8	Trigger X Kanal
9	Trigger H Kanal
10	Vorgesehen für Kanal Auswahl
11	Dämpfer Modulator X Kanal
12	Dämpfer Modulator H Kanal
13	Dämpfer Demodulator X Kanal
14	Dämpfer Demodulator H Kanal
15	PTS Auswahl
16	Bit 0
17	Bit 1
18	Bit 2
19	Bit 3
20	Bit 4
21	Bit 5
22	Bit 6
23	Bit 7

C Liste eigener Publikationen

- L. Hoffmann, J. Beerwerth, M. Adjei-Körner, V. Fuentes-Landete, C. M. Tonauer, T. Loerting, R. Böhmer, *Oxygen NMR of high-density and low-density amorphous ice*. J. Chem. Phys. **156**, Publisher: American Institute of Physics, 084503 (2022).
- J. Beerwerth, R. Siegel, L. Hoffmann, L. S. Plaga, M. Storek, B. Bojer, J. Senker, W. Hiller, R. Böhmer, *From Ultraslow to Extremely Fast Dynamics in Sodium Nitrate: an ^{17}O NMR Study*. Appl Magn Reson **51**, 597–620 (2020).
- J. Beerwerth, B. Bojer, J. Senker, R. Böhmer, *Time Scales of the Quasitetrahedral Motion in KMnO_4 Observed by ^{17}O Central-Transition NMR Spectroscopy*. J. Phys. Chem. C **124**, Publisher: American Chemical Society, 16202–16208 (2020).
- L. Hoffmann, J. Beerwerth, D. Greim, J. Senker, C. Sternemann, W. Hiller, R. Böhmer, *Reorientational dynamics of trimethoxyboroxine: A molecular glass former studied by dielectric spectroscopy and ^{11}B nuclear magnetic resonance*. J. Chem. Phys. **152**, 034503 (2020).
- J. Beerwerth, S. P. Bierwirth, J. Adam, C. Gainaru, R. Böhmer, *Local and global dynamics of the viscous ion conductors $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}3\text{KNO}_3$ and $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}3\text{RbNO}_3$ probed by ^{87}Rb nuclear magnetic resonance and shear rheology*. J. Chem. Phys. **150**, 194503 (20. Mai 2019).
- J. Beerwerth, M. Storek, D. Greim, J. Lueg, R. Siegel, B. Cetinkaya, W. Hiller, H. Zimmermann, J. Senker, R. Böhmer, *Two-site jumps in dimethyl sulfone studied by one- and two-dimensional ^{17}O NMR spectroscopy*. Journal of Magnetic Resonance **288**, 84–94 (2018).
- M. Adjei-Acheamfour, M. Storek, J. Beerwerth, R. Böhmer, *Two-dimensional second-order quadrupolar exchange powder spectra for nuclei with half-integer spins. Calculations and an experimental example using oxygen NMR*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance **71**, 96–107 (2015).

- M. Adjei-Acheamfour, J. F. Tilly, J. Beerwerth, R. Böhmer, *Water dynamics on ice and hydrate lattices studied by second-order central-line stimulated-echo oxygen-17 nuclear magnetic resonance*. *The Journal of Chemical Physics* **143**, 214201 (2015).

Literatur

- [Abr78] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*. (Oxford University Press, Oxford, 1978).
- [Adj16] M. Adjei-Acheamfour, *¹⁷O-Zentrallinien-NMR-Untersuchungen der ultralangsamem Wassermoleküldynamik in Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat und hexagonalem Eis*. Dissertation, Technische Universität Dortmund, (2016).
- [Ahu+15] H. Ahumada, T. Kurkiewicz, M. J. Thrippleton, S. Wimperis, *Solid-State Dynamics in the closo-Carboranes: A 11B MAS NMR and Molecular Dynamics Study*. *J. Phys. Chem. B* **119**, Publisher: American Chemical Society, 4309–4320 (19. März 2015).
- [Bec88] P. A. Beckmann, *Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids*. *Physics Reports* **171**, 85–128 (1. Dez. 1988).
- [Bec93] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. *J. Chem. Phys.* **98**, Publisher: American Institute of Physics, 5648–5652 (Apr. 1993).
- [Bee+18] J. Beerwerth, M. Storek, D. Greim, J. Lueg, R. Siegel, B. Cetinkaya, W. Hiller, H. Zimmermann, J. Senker, R. Böhmer, *Two-site jumps in dimethyl sulfone studied by one- and two-dimensional ¹⁷O NMR spectroscopy*. *Journal of Magnetic Resonance* **288**, 84–94 (2018).
- [Bee+19] J. Beerwerth, S. P. Bierwirth, J. Adam, C. Gainaru, R. Böhmer, *Local and global dynamics of the viscous ion conductors 2Ca(NO₃)₂-3KNO₃ and 2Ca(NO₃)₂-3RbNO₃ probed by ⁸⁷Rb nuclear magnetic resonance and shear rheology*. *J. Chem. Phys.* **150**, 194503 (20. Mai 2019).
- [Bee+20a] J. Beerwerth, R. Siegel, L. Hoffmann, L. S. Plaga, M. Storek, B. Bojer, J. Senker, W. Hiller, R. Böhmer, *From Ultraslow to Extremely Fast Dynamics in Sodium Nitrate: an ¹⁷O NMR Study*. *Appl Magn Reson* **51**, 597–620 (2020).
- [Bee+20b] J. Beerwerth, B. Bojer, J. Senker, R. Böhmer, *Time Scales of the Quasi-tetrahedral Motion in KMnO₄ Observed by ¹⁷O Central-Transition NMR Spectroscopy*. *J. Phys. Chem. C* **124**, Publisher: American Chemical Society, 16202–16208 (2020).

- [BJV07] R. Böhmer, K. R. Jeffrey, M. Vogel, *Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **50**, 87–174 (30. März 2007).
- [Cla+05] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials **220**, Publisher: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 567–570 (1. Mai 2005).
- [DAGIT] *DAMARIS · damaris* (11.08.2021; <https://chaos3.fkp.physik.tu-darmstadt.de/source/damaris/>).
- [DAHP] *Welcome to the Home of DAMARIS! - Home of DAMARIS* (11.08.2021; https://element.fkp.physik.tu-darmstadt.de/damaris_cms/).
- [DH03] R. T. Downs, M. Hall-Wallace, *The American Mineralogist crystal structure database*. American Mineralogist **88**, Publisher: Mineralogical Society of America, 247–250 (Jan. 2003).
- [Due04] M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. (Blackwell Publishing, 2004).
- [FEV08] S. Faske, H. Eckert, M. Vogel, ^6Li and ^7Li NMR line-shape and stimulated-echo studies of lithium ionic hopping in LiPO_3 glass. Phys. Rev. B **77**, Publisher: American Physical Society, 104301 (3. März 2008).
- [FH19] D. Freude, J. Haase, *Quadrupole Effects in Solid-state NMR, Basic Principles and Experimental Techniques for Nuclei with Half-integer Spins*. Aufl. 2019 (2019).
- [Gäd+07] A. Gädke, C. Schmitt, H. Stork, N. Nestle, *DAMARIS — a flexible and open software platform for NMR spectrometer control*. Magnetic Resonance Imaging **25**, 576 (2007).
- [GDB08] B. Geil, G. Diezemann, R. Böhmer, *Stimulated echoes and two-dimensional nuclear magnetic resonance spectra for solids with simple line shapes*. en, The Journal of Chemical Physics **128**, 114506 (März 2008).
- [Gon+00] G. Gonschorek, H. Weitzel, G. Mieke, H. Fuess, W. Schmahl, *The crystal structures of NaNO_3 at 100 K, 120 K and 563 K*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials **215**, 752–756 (2000).
- [Hin+98] G. Hinze, R. Böhmer, G. Diezemann, H. Sillescu, *Experimental Determination of Four-Time Stimulated Echoes in Liquids, Colloidal Suspensions, and Crystals*. Journal of Magnetic Resonance **131**, 218–223 (1998).

- [HMM10] R. Hajjar, Y. Millot, P. P. Man, *Phase cycling in MQMAS sequences for half-integer quadrupole spins*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **57**, 306–342 (2010).
- [Hof+20] L. Hoffmann, J. Beerwerth, D. Greim, J. Senker, C. Sternemann, W. Hiller, R. Böhmer, *Reorientational dynamics of trimethoxyboroxine: A molecular glass former studied by dielectric spectroscopy and ^{11}B nuclear magnetic resonance*. J. Chem. Phys. **152**, 034503 (2020).
- [HWG17] I. Hung, G. Wu, Z. Gan, *Second-order quadrupolar line shapes under molecular dynamics: An additional transition in the extremely fast regime*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, Solid-state NMR spectroscopy of Quadrupolar Nuclei **84**, 14–19 (1. Juli 2017).
- [Jak+14] H. J. Jakobsen, H. Bildsøe, M. Brorson, Z. Gan, I. Hung, *Quantitative Dynamics and Structure for Crystalline Cs_2WO_4 and KMnO_4 Determined from High-Field ^{17}O Variable-Temperature MAS NMR Experiments*. J. Phys. Chem. C **118**, 20639–20646 (4. Sep. 2014).
- [KDH92] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions*. J. Chem. Phys. **96**, Publisher: American Institute of Physics, 6796–6806 (1. Mai 1992).
- [KTW09] T. Kurkiewicz, M. J. Thrippleton, S. Wimperis, *Second-order quadrupolar shifts as an NMR probe of fast molecular-scale dynamics in solids*. Chemical Physics Letters **467**, 412–416 (5. Jan. 2009).
- [Lau+00] W. Laue, M. Thiemann, E. Scheibler, K. W. Wiegand, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ISSN: 1435-6007 _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a17_265 (John Wiley & Sons, Ltd, 2000).
- [Lef+75] A. J. Leffler, M. N. Alexander, P. L. Sagalyn, N. Walker, *Molecular reorientation and boron nuclear quadrupole interaction in crystalline ortho-carborane*. J. Chem. Phys. **63**, Publisher: American Institute of Physics, 3971–3986 (1. Nov. 1975).
- [Lev08] M. H. Levitt, *Spin Dynamics*. (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008).
- [LL96] P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Molecular reorientation in ortho-carborane studied by dielectric spectroscopy*. J. Chem. Phys. **104**, Publisher: American Institute of Physics, 4324–4329 (15. März 1996).
- [LR65] A. W. Laubengayer, W. R. Rysz, *The Dipole Moments of the Isomers of Dicarbadecaborane, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{H}_2$* . Inorg. Chem. **4**, Publisher: American Chemical Society, 1513–1514 (1. Okt. 1965).

- [Man00] P. P. Man, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000), S. 12224–12265.
- [Man86] P. P. Man, *Investigation of the central line of ^{55}Mn in KMnO_4 by a two-dimensional NMR method*. *Journal of Magnetic Resonance* (1969) **67**, 78–90 (März 1986).
- [Man97] P. P. Man, *Second-order quadrupole effects on Hahn echoes in fast-rotating solids at the magic angle*. *Phys. Rev. B* **55**, 8406–8424 (1997).
- [Mar+04] D. Marabello, R. Bianchi, G. Gervasio, F. Cargnoni, *An experimental (120 K) and theoretical electron-density study of KMnO_4 and KClO_4* . en, *Acta Cryst A*, *Acta Cryst Sect A*, *Acta Crystallogr A*, *Acta Crystallogr Sect A*, *Acta Crystallogr A Found Crystallogr*, *Acta Crystallogr Sect A Found Crystallogr* **60**, 494–501 (2004).
- [MI11] K. Momma, F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. *J Appl Cryst*, *J Appl Crystallogr* **44**, 1272–1276 (2011).
- [Min19] Mini-Circuits, *Datasheet Digital Step Attenuator ZX76-31R75PP-S+*, 2019.
- [Mor87] K. Morimoto, *NMR study of ^1H and ^{205}Tl in ammonium and thallium perchlorates in the rotating frame: Indirect measurement of the relaxation time of rare-spin ^{17}O* . *Phys. Rev. B* **35**, Publisher: American Physical Society, 6608–6618 (1. Mai 1987).
- [MP76] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. *Phys. Rev. B* **13**, Publisher: American Physical Society, 5188–5192 (15. Juni 1976).
- [Nee12] F. Neese, *The ORCA program system*. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2**, 73–78 (2012).
- [Nee18] F. Neese, *Software update: the ORCA program system, version 4.0*. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **8**, e1327 (2018).
- [NMR18a] NMR Service GmbH, *Operating Manual Double-resonance $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -X low-temperature NMR probe for 9.4 T*, 2018.
- [NMR18b] NMR Service GmbH, *Operating Manual Low Temperature NMR Probe H-X 400*, 2018.
- [Oxf00] Oxford Instruments, *Operator's Handbook ITC503 Temperature Controller*, 2000.
- [Oxf89] Oxford Instruments, *Manual ITC4 Temperature Controller*, 1989.

- [Oxf95] Oxford Instruments, *Assembly and Commissioning Manual 300/89 Superconducting Magnet System*, 1995.
- [Pal67] G. J. Palenik, *Crystal structure of potassium permanganate*. Inorg. Chem. **6**, 503–507 (1967).
- [PBE96] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett. **77**, Publisher: American Physical Society, 3865–3868 (28. Okt. 1996).
- [PM01] C. J. Pickard, F. Mauri, *All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts*. Phys. Rev. B **63**, Publisher: American Physical Society, 245101 (10. Mai 2001).
- [PMP03] M. Profeta, F. Mauri, C. J. Pickard, *Accurate First Principles Prediction of 17O NMR Parameters in SiO2: Assignment of the Zeolite Ferrierite Spectrum*. J. Am. Chem. Soc. **125**, Publisher: American Chemical Society, 541–548 (1. Jan. 2003).
- [PP72] G. L. Paul, A. W. Pryor, *The study of sodium nitrate by neutron diffraction*. Acta Cryst B **28**, Number: 9 Publisher: International Union of Crystallography, 2700–2702 (15. Sep. 1972).
- [Pro05] Programmed Test Sources, Inc., *Operation Manual PTS 620*, 2005.
- [Pro95] Programmed Test Sources, Inc., *Operation Manual PTS 310*, 1995.
- [QJB02] F. Qi, T. Jörg, R. Böhmer, *Stimulated-Echo NMR Spectroscopy of 9Be and 7Li in Solids: Method and Application to Ion Conductors*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance **22**, 484–500 (2002).
- [Rei00] A. H. Reidies, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ISSN: 1435-6007 _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a16_123 (John Wiley & Sons, Ltd, 2000).
- [SCE96] J. R. Sachleben, S. Caldarelli, L. Emsley, *The effect of spin decoupling on line shapes in solid-state nuclear magnetic resonance*. J. Chem. Phys. **104**, Publisher: American Institute of Physics, 2518–2528 (15. Feb. 1996).
- [SE99] M. E. Smith, E. R. H. van Eck, *Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **34**, 159–201 (19. März 1999).

- [She+18] J. Shen, V. Terskikh, X. Wang, I. Hung, Z. Gan, G. Wu, *A Quadrupole-Central-Transition ^{17}O NMR Study of Nicotinamide: Experimental Evidence of Cross-Correlation between Second-Order Quadrupolar Interaction and Magnetic Shielding Anisotropy*. *J. Phys. Chem. B* **122**, 4813–4820 (10. Mai 2018).
- [SO84] S. Schramm, E. Oldfield, *High-resolution oxygen-17 NMR of solids*. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, Publisher: American Chemical Society, 2502–2506 (1. Mai 1984).
- [SPE18a] SPECTRUM INSTRUMENTATION GMBH, *Datasheet MI.40xx - 14bit transient recorder*, 2018.
- [SPE18b] SPECTRUM INSTRUMENTATION GMBH, *Hardware Manual and Software Driver Manual MI.40xx*, 2018.
- [Spi21] SpinCore Technologies, Inc., *Owner's Manual PulseBlaster - Programmable Pulse and Delay Generator*, 2021.
- [Spi78] H. W. Spiess, in *Dynamic NMR Spectroscopy*, hrsg. von A. Steigel, H. W. Spiess (Springer, Berlin, Heidelberg, 1978), Bd. 15, S. 55–214.
- [SS09] D. S. Scholl, J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009).
- [SS94] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. (Academic Press, London; San Diego, 1994).
- [Ste+94] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*. *J. Phys. Chem.* **98**, Publisher: American Chemical Society, 11623–11627 (1. Nov. 1994).
- [STW16] J. Shen, V. Terskikh, G. Wu, *Observation of the Second-Order Quadrupolar Interaction as a Dominating NMR Relaxation Mechanism in Liquids: The Ultraslow Regime of Motion*. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3412–3418 (1. Sep. 2016).
- [SYK16] F. Sarrami, L.-J. Yu, A. Karton, *Thermochemistry of icosahedral closedicarbaboranes: a composite ab initio quantum-chemical perspective*. *Canadian Journal of Chemistry*, Publisher: NRC Research Press (28. Juli 2016).
- [Tur+05] A. R. Turner, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, M. A. Fox, *Gas-phase electron diffraction studies of the icosahedral carbaboranes, ortho-, meta- and para-C₂B₁₀H₁₂*. *Dalton Trans.*, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 1310–1318 (21. März 2005).

- [WE99] M. Witschas, H. Eckert, *^{31}P and ^{23}Na Solid-State NMR Studies of Cation Dynamics in HT-Sodium Orthophosphate and the Solid Solutions $(\text{Na}_2\text{SO}_4)_x-(\text{Na}_3\text{PO}_4)_{1-x}$* . J. Phys. Chem. A **103**, 10764–10775 (1. Dez. 1999).
- [WF83] M. Wadsworth, P. W. France, *NMR dispersive mode resonance of ^{55}Mn in polycrystalline KMnO_4* . Journal of Magnetic Resonance (1969) **51**, 424–429 (Feb. 1983).
- [WH76] E. F. Westrum, S. Henriquez, *Interphase Transitions and Thermodynamics of ortho- and meta-Carboranes*. Molecular Crystals and Liquid Crystals **32**, Publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/15421407608083618>, 31–35 (1. Jan. 1976).
- [Win+03] M. Winterlich, G. Diezemann, H. Zimmermann, R. Böhmer, *Microscopic Origin of the Nonexponential Dynamics in a Glassy Crystal*. Phys. Rev. Lett. **91**, Publisher: American Physical Society, 235504 (3. Dez. 2003).
- [Win+05] M. Winterlich, R. Böhmer, G. Diezemann, H. Zimmermann, *Rotational motion in the molecular crystals meta- and ortho-carborane studied by deuteron nuclear magnetic resonance*. J. Chem. Phys. **123**, Publisher: American Institute of Physics, 094504 (1. Sep. 2005).
- [Wra00] B. Wrackmeyer, *Carborane — Wenn Kohlenstoff und Bor sich treffen*. Chemie in unserer Zeit **34**, 288–298 (2000).
- [Wu16] G. Wu, *An approximate analytical expression for the nuclear quadrupole transverse relaxation rate of half-integer spins in liquids*. Journal of Magnetic Resonance **269**, 176–178 (2016).
- [Wyc20] R. W. G. Wyckoff, *The Crystal Structure of Sodium Nitrate*. Phys. Rev. **16**, 149–157 (1. Aug. 1920).
- [Yam+03] O. Yamamuro, M. Hayashi, T. Matsuo, P. Lunkenheimer, *Calorimetric study of plastically crystalline o- and m-carboranes*. J. Chem. Phys. **119**, Publisher: American Institute of Physics, 4775–4781 (14. Aug. 2003).
- [YPM07] J. R. Yates, C. J. Pickard, F. Mauri, *Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials*. Phys. Rev. B **76**, Publisher: American Physical Society, 024401 (2. Juli 2007).

Danksagung

An dieser Stelle sei allen gedankt, die durch ihre fachliche und kollegiale Unterstützung am Gelingen dieser Arbeit einen maßgeblichen Anteil haben. Eine solche Arbeit ist nicht ohne eine gute Zusammenarbeit und Unterstützung in der Arbeitsgruppe möglich.

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Roland Böhmer für die Einführung in dieses interessante Themengebiet und für die fortwährende Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit. Durch seine stete Diskussionsbereitschaft hat er entscheidend zum Gelingen der vorliegenden Dissertation beigetragen.

Weiterer Dank geht an alle, mit denen ich an wissenschaftlichen Veröffentlichungen gearbeitet habe, insbesondere für die Herstellung der Probe, Durchführung von Messungen und wertvolle wissenschaftliche Diskussionen.

Ich danke auch Herrn Prof. Dr. Michael Vogel für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Bei allen Mitgliedern des Lehrstuhls E3 bedanke ich mich für die alltägliche Unterstützung und Hilfe in administrativen und technischen Dingen und für die hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen in einem guten Arbeitsklima.

Bei allen technischen Problemen haben mich die Mitarbeitenden der wissenschaftlichen Werkstätten der TU Dortmund und des Präparationslabors stets hervorragend unterstützt. An dieser Stelle möchte ich dafür meinen herzlichen Dank aussprechen.

Allen, die diese Arbeit Korrektur gelesen haben, danke ich für die hilfreichen Korrekturvorschläge. Mein besonderer Dank dafür geht an Herrn Lars Hoffmann.

Abschließend danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die allgemeine Unterstützung während meiner Zeit als Doktorand.