

**Untersuchungen zum Phasenumwandlungs- und
Ordnungsparameterverhalten ferroelastischer
Systeme mittels der lokalen Sonden
Raman-, IR- und NMR-Spektroskopie**

Vom Fachbereich Geowissenschaften und Geographie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von
Dipl.-Min. Astrid Engelhardt
geboren am 02.05.1975 in Langenhagen

2003

Referent: Prof. Dr. J.-Chr. Buhl

Korreferenten: Priv.-Doz. Dr. M. Fechtelkord
Prof. Dr. U. Bismayer

Tag der Promotion: 09.07.2003

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war das bessere Verständnis der lokalen Prozesse bei der ferroelastischen Phasenumwandlung der Minerale Bleiphosphat $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, Bleiphosphat-Arsenat $\text{Pb}_3(\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2$ und Letovicit $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Im System Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat stand dabei der strukturelle Zustand der ferroelastischen Domänenwände im Vordergrund, der mittels Raman- und IR-Spektroskopie untersucht wurde. Dazu wurden Messungen von hochverzwillingten und einkristallinen Bereichen derselben Kristalle verglichen. Sowohl in den Raman- als auch in den IR-Experimenten sind Profilvariationen in den Spektren der Bereiche mit vielen Domänenwänden zu beobachten, die durch die strukturellen Unterschiede der Wände im Vergleich zum Gesamtkristall verursacht werden. In ihrem Inneren sind die Domänenwände bereits von der Symmetrie der Paraphase, so dass es innerhalb der Wände zu einem Gradientenverlauf des Ordnungsparameters kommt. Dieser wird von der Auslenkung der Bleiatome und der Reorientierung der Phosphattetraeder hervorgerufen.

Beim Letovicit wurde das atomare dynamische Verhalten bei der ferroelastischen Phasenumwandlung und der an den Übergang gekoppelten Protonenleitung mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. ^{15}N -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Spektren konnten diesbezüglich die kristallographisch unterschiedlichen Ammoniumtetraeder von Letovicit auflösen, eine weitere Auswertung hinsichtlich ihrer Dynamik war wegen der geringen Anisotropie der chemischen Verschiebung jedoch nicht möglich. Durch statische ^2H -NMR-Messungen und anschließende Simulation der ^2H -Spektren wurde dagegen der Bewegungsprozess der Ammoniumtetraeder exakt bestimmt. Oberhalb von 360 K führen die NH_4 -Tetraeder eine kombinierte Rotation um ihre dreizähligen und $\bar{4}$ -Achsen aus, wobei die Drehung um die dreizähligen Achsen behindert ist. Bei 370 K verringern sich die Aktivierungsenergien beider Rotationen aufgrund sinkender Potentialbarrieren abrupt.

Die Protonenleitung kann theoretisch durch ein dynamisch ungeordnetes Wasserstoffbrückennetzwerk beschrieben werden, dem die Mechanismen der Intra- und Interbrückenbindung zu Grunde liegen. Die hier durchgeführten statischen ^2H -NMR-Experimente sowie die statischen ^1H -NMR- und die ^1H -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Experimente sprechen dafür, dass beide Mechanismen im Kristall stattfinden. Die Interbrückendynamik setzt dabei vermutlich in einem Temperaturbereich von 370 K bis 375 K ein, während die Intra-Brückendynamik allem Anschein nach bereits bei 100 K zu beobachten ist. ^1H -NOESY-MAS-NMR-Untersuchungen weisen darüber hinaus einen langsamen Protonenaustausch zwischen Ammoniumprotonen und freien Protonen der Paraphase nach.

Abstract

The aim of this study was to investigate the local processes in the ferroelastic phase transition of the minerals lead phosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, lead phosphate arsenate $\text{Pb}_3(\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2$ and letovicite $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

The mineral system lead phosphate / lead phosphate arsenate was analysed by Raman and IR spectroscopy with a special focus on the structural modification of the ferroelastic domain walls in comparison to the bulk. Both, Raman and IR experiments showed several differences in the spectra of heavily twinned regions of the crystals. These differences are caused by the domain walls. Inside the walls the symmetry is that one of the paraphase which leads to a gradient of the order parameter in the walls. The gradient correlates with the displacement of the lead atoms and the reorientation of the phosphate tetrahedra.

Solid state NMR spectroscopy was applied to study the dynamic behaviour of letovicite concerning the ferroelastic transition and proton conduction on an atomic level. ^{15}N MAS NMR experiments at a low spinning frequency are able to distinguish between the different crystallographic ammonium tetrahedra of letovicite. However, further analysis concerning the dynamic behaviour of NH_4 failed because of a small anisotropy of the chemical shift of the signals. Static ^2H NMR measurements could determine the precise motional process of the ammonium tetrahedra instead. Above 360 K the NH_4 tetrahedra execute a combined rotation about their threefold axes and their $\bar{4}$ -axes, where the rotation about the threefold axes is hindered. At a temperature of 370 K an abrupt decrease of the activation energy of both rotational processes is observed which is due to a change of the potential barrier.

A theoretical description of the proton conduction can be made by a dynamically disordered hydrogen bond network where the intrabond and interbond motion play an important role. Static ^2H NMR experiments, static ^1H NMR investigations and ^1H MAS NMR experiments at a low spinning frequency suggest that these mechanisms are indeed responsible for the proton conduction. Most probably the interbond motion starts in a temperature range of 370 K to 375 K, whereas the intrabond motion could already be observed at about 100 K. ^1H NOESY MAS NMR spectra clearly show an additional proton exchange of the ammonium protons and the free acidic protons of the paraphase which has only minor effects to the superionic conduction process of letovicite.

Schlagworte Bleiphosphat, ferroelastisch, IR-Spektroskopie,
Letovicit, NMR-Spektroskopie, Ordnungsparameter,
Phasenumwandlung, Protonenleitung, Raman-Spektroskopie

Keywords lead phosphate, ferroelastic, IR spectroscopy,
letovicite, NMR spectroscopy, order parameter,
phase transition, proton conduction, Raman spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

Seite

Abbildungsverzeichnis.....	I
Tabellenverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis	VI
Symbolverzeichnis	VIII
1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	1
2. Theoretische Grundlagen.....	4
2.1. Phasenumwandlungen	4
2.2. Ferroelastika	9
2.3. Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat.....	10
2.4. Letovicit.....	16
2.5. Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	22
2.5.1. Wechselwirkungen mit internen Feldern.....	23
2.5.1.1. Chemische Verschiebung	24
2.5.1.2. Dipol-Dipol-Wechselwirkung	25
2.5.1.3. Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung.....	26
2.5.2. Aufnahmetechniken in der NMR-Spektroskopie	29
2.5.2.1. Festkörperecho	29
2.5.2.2. Zweidimensionale ¹ H-NOESY-NMR-Messungen.....	31
2.5.3. Grundlagen der Simulationen der statischen ² H-NMR-Spektren	33
3. Experimentelles	36
3.1. Synthese von Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat	36
3.2. Synthese von Letovicit	38
3.3. Experimentelle Daten zur Raman-Spektroskopie	39
3.4. Experimentelle Daten zur IR-Spektroskopie	40

3.5.	Experimentelle Daten zur NMR-Spektroskopie.....	41
3.5.1.	Statische ^1H -NMR- und ^1H -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Spektroskopie	43
3.5.2.	^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie	44
3.5.3.	Statische ^2H -NMR-Spektroskopie.....	45
3.5.4.	Zweidimensionale ^1H -NOESY-MAS-NMR-Spektroskopie	45
4.	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1.	Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat.....	47
4.1.1.	Raman-Spektroskopie	47
4.1.2.	IR-Spektroskopie	55
4.2.	Letovicit.....	63
4.2.1.	Statische ^1H -NMR- und ^1H -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Spektroskopie	63
4.2.2.	^{15}N -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Spektroskopie.....	71
4.2.3.	Statische ^2H -NMR-Spektroskopie und Simulation der Bewegungsmechanismen.....	78
4.2.4.	Zweidimensionale ^1H -NOESY-MAS-NMR-Spektroskopie an teildeutertem Letovicit.....	103
5.	Übergreifende Diskussion und Ausblick	108
6.	Zusammenfassung	117
7.	Literaturverzeichnis.....	120
	Danksagung	132
	Lebenslauf.....	133

Abbildungsverzeichnis	Seite
Abb. 2.1: Ordnungsparameterverhalten eines Phasenübergangs zweiter Ordnung nach [Landau 1937a].....	6
Abb. 2.2: Ordnungsparameterverhalten gegen die Temperatur bei einem Phasenübergang erster Ordnung nach [Landau 1937a].....	7
Abb. 2.3: Bleiphosphatstruktur-Segmente nach [Guimaraes 1979] a) Hochtemperaturphase, b) Raumtemperaturphase.....	11
Abb. 2.4: Bleiphosphatstruktur der Raumgruppe A2/a mit Darstellung der PO ₄ -Pb(2)-Pb(1)-Pb(2)-PO ₄ -Kette nach [Keppler 1970].....	12
Abb. 2.5: Phasendiagramm der Verbindungen Bleiphosphat – Bleiarsenat und der zugehörigen Mischkristalle auf der Basis von Doppelbrechungsdaten nach [Bismayer und Salje 1981].....	13
Abb. 2.6: Struktur der Hochtemperaturmodifikation von Letovicit (NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ nach [Sooryanarayana und Row 1996].....	17
Abb. 2.7: Aufsicht auf die ab-Ebene von Letovicit in der Struktur der Phase <i>a</i> nach [Sooryanarayana und Row 1996].....	17
Abb. 2.8: Struktur der Tieftemperaturmodifikation von Letovicit (NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ nach [Suzuki und Makita 1978].....	18
Abb. 2.9: Temperaturabhängigkeit der Protonenleitung in den drei kristallographischen Hauptrichtungen nach [Schwalowsky et al. 1998].....	19
Abb. 2.10: Intrabrückendynamik der DDHBN-Theorie nach [Merinov 1996].....	20
Abb. 2.11: Interbrückenmechanismus der DDHBN-Theorie nach [Merinov 1996].....	21
Abb. 2.12: Energieeigenwerte bei Quadrupol-Wechselwirkung erster Ordnung bei einem (<i>I</i> = 1)-Kern mit zugehörigem NMR-Spektrum nach [Schulte 1995].....	27
Abb. 2.13: Energieeigenwerte bei Quadrupol-Wechselwirkung erster Ordnung sowie zugehöriges Spektrum mit Asymmetrieparameter η nach [Schulte 1995].....	28
Abb. 2.14: Pulsfolge der Festkörperechosequenz.....	30

Abb. 2.15:	Pulsfolge eines NOESY-Experimentes	32
Abb. 2.16:	Beispiel eines Contour-Plots von einem NOESY-Spektrum	32
Abb. 4.1:	Ramanspektrum eines Bleiphosphat-Einkristalls bei Raumtemperatur	48
Abb. 4.2:	Temperaturabhängige Darstellung des Ramanspektrums von Bleiphosphat	50
Abb. 4.3:	Ramanspektren von Bleiphosphat bei Raumtemperatur in einem Bereich ohne Domänen (S_0) und in einem Bereich mit etwa 80 W-Wänden (S_W)	52
Abb. 4.4:	Ordnungsparameterverlauf innerhalb einer Domänenwand	54
Abb. 4.5:	IR-Spektren von Bleiphosphat- und Bleiphosphat-Arsenat- Einkristallen bei Raumtemperatur	56
Abb. 4.6:	Polarisiert aufgenommenes Reflexionsspektrum der Phosphatschwingung bei 1000 cm^{-1} nach [Salje und Bismayer 1981]	57
Abb. 4.7:	Temperaturabhängiger Verlauf der IR-Spektren eines Bleiphosphat-Einkristalls	58
Abb. 4.8:	IR-Spektren von Bleiphosphat bei Raumtemperatur in einem Bereich ohne Domänen (S_0) und in einem Bereich mit etwa 60 W-Wänden (S_W)	59
Abb. 4.9:	IR-Spektren von Bleiphosphat-Arsenat bei einem As-Gehalt von $x = 0,23$ ($\text{Pb}_3(\text{P}_{0,77}\text{As}_{0,23}\text{O}_4)_2$) bei Raumtemperatur in einem Bereich ohne Domänen (S_0) und in einem Bereich mit etwa 30 W-Wänden (S_W)	60
Abb. 4.10:	IR-Spektren von Bleiphosphat-Arsenat bei einem As-Gehalt von $x = 0,67$ ($\text{Pb}_3(\text{P}_{0,33}\text{As}_{0,67}\text{O}_4)_2$) bei Raumtemperatur in einem Bereich ohne Domänen (S_0) und in einem Bereich mit etwa 15 W-Wänden (S_W)	61
Abb. 4.11:	Temperaturabhängige ^1H -MAS-NMR-Messungen nach [Fechtelkord et al. 2000]	64
Abb. 4.12:	Temperaturabhängige statische ^1H -NMR-Spektren von Letovicit	66

Abb. 4.13:	Statisches ^1H -NMR-Spektrum und Anpassung der Signalanteile bei 400 K	68
Abb. 4.14:	Anpassung des ^1H -MAS-NMR-Spektrums bei einer Rotationsfrequenz von 1,4 kHz und $T = 400\text{ K}$	69
Abb. 4.15:	Schematische Darstellung des Zweisprungs des freien Protons im Letovicit nach der Interbrückendynamik der DDHBN-Theorie.....	71
Abb. 4.16:	Temperaturabhängige statische ^{14}N -NMR-Spektren nach [Fechtelkord et al. 2000]	72
Abb. 4.17:	Phasenumwandlungen von $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ und $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ im untersuchten Temperaturbereich nach [Osaka et al. 1980].....	73
Abb. 4.18:	Temperaturabhängige ^{15}N -MAS-NMR-Spektren bei einer Rotationsfrequenz von 0,5 kHz an teildeutertem Letovicit	75
Abb. 4.19:	Frequenzverschiebung der ^{15}N -Signale von teildeutertem Letovicit in Abhängigkeit der Temperatur.....	76
Abb. 4.20:	Temperaturabhängige statische ^2H -NMR-Spektren von volldeutertem Letovicit	79
Abb. 4.21:	Temperaturabhängige statische ^2H -NMR-Messungen an teildeutertem und mit ^{15}N angereichertem Letovicit	82
Abb. 4.22:	Schematische Darstellung eines ND_4 -Tetraeders bei der Rotation um eine seiner dreizähligen Achsen ($n = 3$)	83
Abb. 4.23:	Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) ^2H -NMR-Spektren bei der Rotation um eine dreizählige Achse ($n = 3$) mit den angegebenen Austauschfrequenzen bei gleichen Austauschwahrscheinlichkeiten ($p_i = p_j$).....	85
Abb. 4.24:	Schematische Darstellung eines ND_4 -Tetraeders bei der Rotation um eine seiner $\bar{4}$ -Achsen ($n = 2$)	86
Abb. 4.25:	Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) ^2H -NMR-Spektren bei Rotation um eine $\bar{4}$ -Achse ($n = 2$) mit den angegebenen Austauschfrequenzen.....	87

Abb. 4.26:	Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) ^2H -NMR-Spektren bei kombinierter Rotation um eine dreizählige Achse ($n = 3$) und eine $\bar{4}$ -Achse ($n = 2$) mit den angegebenen Sprungfrequenzen der jeweiligen Rotation bei gleicher Austauschwahrscheinlichkeit ($p_i = p_j$)	88
Abb. 4.27:	Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) ^2H -NMR-Spektren bei kombinierter Rotation um eine dreizählige Achse ($n = 3$) und eine $\bar{4}$ -Achse ($n = 2$) mit den angegebenen Sprungfrequenzen der jeweiligen Rotation bei behinderter Rotation um die dreizählige Achse ($p_i \neq p_j$)	89
Abb. 4.28:	Logarithmisch aufgetragene Sprungfrequenzen der Bewegungen der Ammoniumtetraeder in Abhängigkeit der reziproken Temperatur	93
Abb. 4.29:	Schematische Darstellung einer dreizähligen und einer $\bar{4}$ -Rotation der ND_4 -Tetraeder in Verbindung mit der Wasserstoffbrückenbindung zwischen ND_4 und SO_4	96
Abb. 4.30:	Temperaturabhängiges Signal der freien Deuteronen der statischen ^2H -NMR-Spektren	97
Abb. 4.31:	Schematische Darstellung der zweizähligen Rotation ($n = 2$) der freien Deuteronen bei tiefen Temperaturen	101
Abb. 4.32:	Contour-Plot des ^1H -NOESY-MAS-NMR-Spektrums von teildeutertem Letovicit bei einer Temperatur von 425 K und einer Mischzeit von 200 ms	105
Abb. 4.33:	Intensitätsverhältnisse gegen die Mischzeit und entsprechende Anpassung am Beispiel der NOESY-Messungen von teildeutertem Letovicit bei 425 K	106

Tabellenverzeichnis	Seite
Tab. 3.1: Übersicht der Messparameter der NMR-Experimente	42
Tab. 4.1: Experimentell bestimmte Wellenzahlen aus dem Ramanspektrum bei Raumtemperatur eines Bleiphosphat-Einkristalls und kalkulierte Werte nach [Mihailova et al. 2001].....	49
Tab. 4.2: Experimentell bestimmte Wellenzahlen aus den Ramanspektren von Bleiphosphat bei 428 K sowie die für die Paraphase entsprechenden berechneten Werte nach [Mihailova et al. 2001]	51
Tab. 4.3: Zuordnung der experimentell bestimmten Wellenzahlen aus den IR-Spektren eines Bleiphosphat-Einkristalls bei Raumtemperatur nach [Salje und Ishi 1977, Salje und Bismayer 1981].....	56
Tab. 4.4: Anpassungsparameter der freien Protonensignale der statischen ^1H -NMR-Messungen sowie der ^1H -MAS-NMR-Spektren mit niedriger Rotationsfrequenz bei 400 K.....	70
Tab. 4.5: Sprungfrequenzen der simulierten Spektren in Abhängigkeit der Temperatur für die jeweiligen Rotationsachsen bei behinderter dreizähliger Rotation ($p_i \neq p_j$).....	92
Tab. 4.6: Temperaturabhängige Korrelationszeiten der ^1H -NOESY-MAS-NMR-Experimente nach [Fechtelkord et al. 2000]	104
Tab. 4.7: Temperaturabhängige Korrelationszeiten der ^1H -NOESY-MAS-NMR-Experimente an teildeutertem Letovicit.....	106

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
acq	Acquisition (Aufnahme des FID)
ae	Schwingung außerhalb der Ebene
AFM	Atomic Force Microscopy (Kraftmikroskopie)
Atom-%	Atomprozent
BB	Breitband
calc	calculated (kalkuliert)
CS	Chemical Shift (chemische Verschiebung)
CSA	Chemical Shift Anisotropy (chemische Verschiebungsanisotropie)
DD	Dipol-Dipol
DDHBN	Dynamically Disordered Hydrogen Bond Network (dynamisch ungeordnetes Wasserstoffbrückennetzwerk)
demin.	demineralisiert
EFG	elektrischer Feldgradient
exp	experimentell
FID	Free Induction Decay (freier Induktionsabfall)
F ₁ , F ₂	Richtungen im zweidimensionalen NOESY-Spektrum
Gew-%	Gewichtsprozent
H(1)	freie Protonen der Ferrophase
H(2)	freie Protonen der Paraphase
HAS	Hauptachsensystem
ie	Schwingung innerhalb der Ebene
IR	Infrared (Infrarot)
Kap.	Kapitel
KAS	Kristallachsensystem
LAS	Laborachsensystem
MAS	Magic Angle Spinning (Rotation um den magischen Winkel)
MIR	mittleres Infrarot
MXQET	Multi Axes Quadrupolar Echo Tiling (Simulationsprogramm der statischen ² H-NMR-Spektren nach [Greenfield et al. 1987])
N(I), N(II), N(II*), N(III)	¹⁵ N-Signalbezeichnung nach ihrem Vorkommen im Spektrum
N(1)H ₄	Ammoniumtetraeder innerhalb der Sulfatschicht von Letovicit
N(2)H ₄	Ammoniumtetraeder der NH ₄ -Doppelschichten von Letovicit
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy

O _p	Basissauerstoffatom der Phosphattetraeder im Bleiphosphat
O _t	Spitzensauerstoffatom der Phosphattetraeder im Bleiphosphat
ppm	parts per million
P _{90°}	90°-Puls
Q	Quadrupol-Wechselwirkung
rh	rhomboedrisch
S ₀	Spektrum eines Bereiches ohne Domänen
S _w	Spektrum eines Bereiches mit Domänen
sym	symmetrisch
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
TMS	Tetramethylsilan

Symbolverzeichnis

a	Koeffizient / a-Achse des Kristallgitters
a_0	Koeffizient
A	Matrix
b	Koeffizient / b-Achse des Kristallgitters
B_{eff}	effektives am Kernort wirkendes Magnetfeld
B_0	statisches Magnetfeld
\vec{B}_0	statischer Magnetfeldvektor
\vec{B}_1	elektromagnetischer Hochfrequenzfeldvektor
c	Koeffizient / c-Achse des Kristallgitters / Lichtgeschwindigkeit
c_h	spezifische Wärme
C_Q	Quadrupolkopplungskonstante
$D^{(2)*}_{pq}$	Wignersche Rotationsmatrix
eQ	elektrisches Quadrupolmoment
E	transversale Magnetisierung im Echomaximum
E_A	Aktivierungsenergie
E_m	Energieeigenwerte der Zeeman-Wechselwirkung
ΔE	Energiedifferenz zwischen zwei Niveaus = Resonanzenergie
G	Gibbs Freie Enthalpie
G_{mol}	molare Gibbs Freie Enthalpie
h	externes Feld / Plancksches Wirkungsquantum: $\hbar = h / 2\pi$
\hat{H}_{DD}	Hamiltonoperator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung
\hat{H}_Z	Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung
I	Kernspin-Quantenzahl / Intensität
\hat{I}	Kernspinoperator
I_{cross}	integrale Intensitäten der Cross-Peaks im NOESY-Spektrum
I_{diagonal}	integrale Intensitäten der Diagonal-Peaks im NOESY-Spektrum
J_0	Bessel-Funktion 0. Ordnung
k_{ij}	Sprungrate vom Platz i zum Platz j
K	kinetische Matrix
m	magnetische Quantenzahl
n	Stoffmenge / Gesamtzahl der Plätze eines Deuteriumkerns
N	Anzahl Deuteriumplätze
p	Druck
p_i, p_j	Besetzungswahrscheinlichkeit von Platz i bzw. Platz j
Q	Ordnungsparameter
r	Raumkoordinaten senkrecht zur Domänenwand

r_{ij}	Atomabstand zwischen den Kernen i und j
R	molare Gaskonstante
S	Entropie / Matrix, die A diagonalisiert
\hat{S}	Kernspinoperator des Kerns S
t	Zeit
t_{corr}	Korrelationszeit des Protonenaustauschs
$t_{\text{corr } \infty}$	Korrelationszeit bei unendlich hoher Temperatur
t_{mix}	Mischzeit
t_1	variable Evolutionszeit im NOESY-Experiment
T	Temperatur
T_C	kritische Phasenumwandlungstemperatur
T_0	niedrigste Temperatur, bei der die Ferrophase metastabil neben der Paraphase existiert
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
V	elektrisches Potential
V_{ik}	Wechselwirkungs-Tensor des elektrischen Potentials im Hauptachsensystem
w	Domänenwanddicke
w_A	Besetzungswahrscheinlichkeit von Platz A
w_B	Besetzungswahrscheinlichkeit von Platz B
x	Arsen-Gehalt / Raumrichtung / Deuterium-Gehalt
y	Raumrichtung
z	Raumrichtung
α	Eulerwinkel / Winkel zwischen Laborachsensystem und Kristallachsensystem
β	kritischer Exponent / Eulerwinkel zwischen Laborachsensystem und Kristallachsensystem
β'	effektiver kritischer Exponent
γ	gyromagnetisches Verhältnis / Eulerwinkel zwischen Laborachsensystem und Kristallachsensystem
δ_{aniso}	chemische Anisotropie
δ_{CS}	Anisotropie der chemischen Verschiebung
δ_{iso}	isotrope chemische Verschiebung
ε	spontane Deformation / Einheitsmatrix
η	Asymmetrieparameter

θ	Winkel zwischen dem Verbindungsvektor der Kerne und dem äußeren Magnetfeld / Eulerwinkel zwischen den Achsen des Kristallachsensystems und des Hauptachsensystems (Winkel zwischen der D—X-Bindungsachse und der Rotationsachse)
λ	Wellenlänge
Λ	Diagonalmatrix
$\hat{\mu}$	magnetisches Moment
ν	Resonanzfrequenz
ν_1, ν_3	Bezeichnung der PO ₄ -Molekülschwingungen im IR-Spektrum
ν_2, ν_4	Bezeichnung der PO ₄ -Molekülschwingungen im Ramanspektrum
ν_Q	Abstand der Singularitäten im Quadrupolpattern
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
$\bar{\nu}_{\text{ref}}$	Wellenzahl der Referenz
Π	Wichtungsfunktion
ρ	Kopplungs-Tensor zwischen Laborachsensystem und Hauptachsensystem
σ	chemischer Verschiebungs-Tensor / Spindichtematrix / Abschirmungskonstante
σ^{dc}	Leitfähigkeit
σ_{iso}	isotrope chemische Abschirmung
τ_1, τ_2	Zeit zwischen zwei Pulsen bzw. zwischen Puls und Acquisition
$\tau_{\text{Austausch}}$	Zeit, die für den Austausch der Deuteriumkerne benötigt wird
τ_{∞}^{-1}	Austauschgeschwindigkeit der Deuteriumkerne bei unendlich hoher Temperatur
φ	Winkel zwischen W-Wand und Spaltebene
ϕ	Eulerwinkel zwischen den Achsen des Kristallachsensystems und des Hauptachsensystems (Zähligkeit der Rotationsachse)
χ	Suszeptibilität
ψ	Eulerwinkel zwischen den Achsen des Kristallachsensystems und des Hauptachsensystems
ω	Resonanzfrequenz als Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi\nu$)
ω_Q	Quadrupolfrequenz von ² H als Kreisfrequenz
ω_{ref}	Resonanzfrequenz der Referenz als Kreisfrequenz
ω_0	Larmorfrequenz als Kreisfrequenz
Ω	Diagonalmatrix der Orientierungsfrequenzen
Ω_{ij}	Orientierungsfrequenz
Ω_0	Rotationsfrequenz
*	komplex konjugiert

1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Phasenumwandlungen werden seit langem sehr intensiv untersucht und bilden noch immer ein wichtiges Gebiet der aktuellen Forschung. Viele Substanzen ändern im Rahmen einer Phasenumwandlung bei einer bestimmten kritischen Temperatur (oder einem bestimmten kritischen Druck) ihre Struktur. Zusammen mit diesen strukturellen Parametern sind zumeist auch Änderungen weiterer physikalischer Eigenschaften an die Umwandlung gekoppelt. Die Abweichungen dieser physikalischen Größen von der Hochtemperaturphase können durch charakteristische Ordnungsparameterverhalten beschrieben werden, welche die Prozesse beim Phasenübergang näher kennzeichnen. Untersuchungen zum Phasenumwandlungs- und Ordnungsparameterverhalten sind daher notwendig, um ein umfassendes Verständnis der temperaturabhängigen Mechanismen in Kristallen zu erlangen. Mit diesem Wissen können letztlich Werkstoffe mit genau definierten Materialeigenschaften synthetisiert werden.

Zu den technisch interessanten Materialien gehören neben ferromagnetischen und ferroelektrischen Substanzen auch ferroelastische Minerale. Ferroelastika haben ein Erinnerungsvermögen bezüglich ihrer Form und werden deshalb in vielen technischen und medizinischen Gebieten eingesetzt. Neueste Forschungsergebnisse belegen darüber hinaus, dass Ferroelastika auch in „intelligenten Systemen“ (englisch: smart systems), zum Beispiel in Sensoren und Robotern, in der Raumfahrt oder in künstlichen Muskeln Verwendung finden [Wadhawan 2000].

Die Bereiche der ferroelastischen Minerale, in denen die spontane Deformation gleich ausgerichtet ist (Domänen), werden durch so genannte Domänenwände voneinander abgegrenzt. Gezielte lokale Untersuchungen zum strukturellen Zustand dieser Wände können entscheidend zum Verständnis ferroelastischer Phasenübergänge beitragen.

Ferroelastika, in deren Struktur freie Protonen vorliegen, wie zum Beispiel in der Mineralgruppe $M_3H(AO_4)_2$ mit $M = NH_4, Rb, K, Cs$ und $A = S, Se$, sind oberhalb der kritischen Temperatur zusätzlich stark protonenleitend. Die Variation dieser kristallphysikalischen Eigenschaft ist ihrerseits an den Phasenübergang gekoppelt. Untersuchungen auf atomarer Ebene zum Mechanismus der Protonenleitung können deshalb sowohl zur Aufklärung der lokalen Prozesse der Leitung als auch der Phasenumwandlung verhelfen. Protonenleiter finden in der Industrie vor allem in Brennstoffzellen, als Energiespeichersysteme, Sensoren oder Sonden Verwendung [Karmonik 1996, Wilkenhöner 1997].

In der vorliegenden Arbeit stehen zum einen das bessere Verständnis der lokalen Prozesse von Phasenumwandlungen in ferroelastischen Systemen und zum anderen

die nähere Charakterisierung des Mechanismus der Protonenleitung im Vordergrund. Dazu bieten sich die hier untersuchten Minerale Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat und Letovicit an.

Bleiphosphat $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ist ein rein ferroelastisches Mineral und eignet sich deshalb besonders gut als Modellsystem für Ferroelastika. Im Bleiphosphat liegt darüber hinaus eine hohe spontane Deformation vor, so dass es zur Bildung vieler ferroelastischer Domänen kommt. Auch das System der Bleiphosphat-Arsenate $\text{Pb}_3(\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2$ ist ferroelastisch und es liegen aufgrund der Verunreinigung mit Arsen zahlreiche Domänen vor.

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ist bisher das am umfassendsten untersuchte ferroelastische Modellsystem bezüglich des Phasenumwandlungsverhaltens (zum Beispiel [Wood et al. 1980, Salje et al. 1993]) und der Domänenstruktur (zum Beispiel [Bismayer et al. 1994, Salje et al. 1998, Bismayer et al. 2000a, 2000b]). Der lokale strukturelle Zustand der Domänenwände ist jedoch noch ungeklärt. Bisher liegen hierzu lediglich theoretische Berechnungen vor [Novak und Salje 1998a, 1998b, Salje und Ishibashi 1996, Salje et al. 2000]. Ein entsprechender experimenteller Nachweis steht noch aus, da die Struktur ferroelastischer Domänenwände experimentell diffizil zu erforschen ist. So können röntgenographische Methoden diesbezüglich keine Aussagen treffen, da sie über das gesamte Kristallvolumen mitteln. Auch das Verfahren der Kraftmikroskopie scheitert, da es nur die Oberfläche des Minerals wiedergeben kann. Transmissions-Elektronen-Mikroskopie scheint zwar vielversprechend, die Probenpräparation ist jedoch wegen der strukturellen Änderung bei der Phasenumwandlung sehr aufwendig.

Wegen ihrer lokalen Auflösung und einfachen Probenpräparation werden deshalb in dieser Arbeit Raman- und Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) zur Untersuchung des Phasenumwandlungs- und Ordnungsparameterverhaltens eingesetzt. Erste ramanspektroskopische Ergebnisse zum strukturellen Zustand der Domänenwände von Bleiphosphat wurden bereits von Bismayer et al. [2000b] erzielt und werden hier verifiziert. Dabei ist es sinnvoll, Raman- und IR-Spektren eines Bereiches mit vielen Domänenwänden mit den Spektren eines einkristallinen Gebietes desselben Kristalls zu vergleichen. Des Weiteren ist der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Wandstruktur von Interesse, der in dieser Arbeit anhand der mit Arsen dotierten Proben untersucht wird.

Letovicit $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ gehört zu den harten Ferroelastika, so dass sich seine Domänenstruktur erst etwa 20 K unter der Phasenumwandlungstemperatur T_C ausbildet. Oberhalb der kritischen Temperatur zeigt Letovicit zudem eine superionische Protonenleitung. $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ist dabei ein ideales Mineral zur Erforschung des Leitungsmechanismus, da die $\text{SO}_4^{2-} - \text{H} \cdots \cdots \text{SO}_4^{2-}$ -Dimere in der

Struktur bei Raumtemperatur ein nulldimensionales, und somit einfach strukturiertes, Wasserstoffbrückennetzwerk bilden [Totsuji und Matsubara 1994].

Der strukturelle Zustand der Domänenwände von Letovicit ist indes schwierig zu bestimmen, da das Mineral wie erwähnt ein hartes Ferroelastikum ist und zudem nur wenige Domänen im Kristall vorliegen. Zum ferroelastischen Phasenumwandlungs- und Ordnungsparameterverhalten hingegen gibt es zahlreiche Studien (zum Beispiel [Torres 1975, Schwalowsky et al. 1996, 1998]). Diese konnten die Umwandlung jedoch nicht umfassend beschreiben. Besonders die lokalen dynamischen Prozesse sind bisher weitestgehend ungeklärt geblieben.

An den Phasenübergang von Letovicit ist auch der Anstieg der Protonenleitung gekoppelt. Dieser, auf atomarer Ebene stattfindende, Leitungsprozess wurde von Schwalowsky et al. [1998] anhand von Leitfähigkeitsmessungen experimentell quantifiziert, zum Mechanismus der Protonenleitung gibt es bisher jedoch nur theoretische Betrachtungen [Merinov 1996].

Daher werden in der vorliegenden Arbeit Festkörper-Kernspinresonanz-spektroskopische (Nuclear Magnetic Resonance) Experimente eingesetzt, um die lokalen Mechanismen, die zur ferroelastischen Phasenumwandlung und zur superionischen Protonenleitung führen, näher zu charakterisieren. Diesbezüglich führten Fechtelkord et al. [2000] auf atomarer Ebene erste NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Dynamik im Letovicit durch.

Statische ^1H -NMR- und ^1H -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Messungen werden in der vorliegenden Arbeit verwandt, um die dynamischen Prozesse, besonders der freien Protonen, im Letovicit zu untersuchen und auf diese Weise die Mechanismen der Protonenleitung experimentell zu erfassen. Weiterführende ^{15}N -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Experimente können darüber hinaus zusätzliche Informationen speziell zur Dynamik der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ammoniumtetraeder im Kristall liefern, da sie in der Lage sind, die einzelnen Stickstoffpositionen aufzulösen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird auf die durchgeführten statischen ^2H -NMR-Messungen an deuteriertem Letovicit eingegangen. Diese können indirekt Aussagen zur Bewegung der Protonen liefern, da die Minerale $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ und $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ im untersuchten Temperaturbereich isostrukturell sind. Nachfolgende Simulationen dieser Spektren ermöglichen es, die genauen Bewegungsprozesse der Deuteronen, deren Geschwindigkeit sowie die benötigte Aktivierungsenergie zu bestimmen. Abschließend klären zweidimensionale ^1H -NOESY-MAS-NMR-Messungen, ob der von Fechtelkord et al. [2000] beobachtete Austausch von freien Protonen und Ammoniumprotonen einen zusätzlichen Beitrag zur Protonenleitung im Kristall liefert.

2. Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die relevanten theoretischen Grundlagen zum besseren Verständnis der hier erarbeiteten Ergebnisse vorgestellt.

In der vorliegenden Arbeit gilt das Interesse vornehmlich den Prozessen, die bei strukturellen Phasenumwandlungen stattfinden. Deshalb werden die wichtigsten thermodynamischen Informationen von Phasenumwandlungen erläutert. Im Weiteren wird auf den Begriff Ferroelastika und auf Details der untersuchten ferroischen Systeme eingegangen. Abschließend folgen Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie spezieller Messmethoden.

2.1. Phasenumwandlungen

Mit „Phase“ wird der Zustand eines Stoffes beschrieben, der räumlich konstante physikalische Eigenschaften sowie eine chemisch homogene Zusammensetzung aufweist. Eine Phasenumwandlung ist der Übergang von einer Phase in eine andere, bei dem sich die Gibbs Freie Enthalpie G erniedrigt. Für reine Stoffe gilt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur [Atkins 1996]

$$G_{\text{mol}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T} \quad \text{mit } n = \text{Stoffmenge.} \quad (2.1)$$

Der Index *mol* steht für molare Größen.

Die auffälligsten Phasenumwandlungen finden bei einem Wechsel des Aggregatzustandes statt, wie die Übergänge von fest zu flüssig und flüssig zu gasförmig. Phasenübergänge erfolgen jedoch auch unter Beibehaltung des festen Zustandes, in dem sich die strukturelle Modifikation des Stoffes durch geringe atomare Verschiebungen oder durch Platzwechselfprozesse in eine andere umwandelt.

Es werden unter anderem Phasenübergänge *erster* und *zweiter* Ordnung unterschieden. Ein Phasenübergang *erster* Ordnung ist dadurch charakterisiert, dass bei der Umwandlung von einer Phase *a* zu einer Phase *b* die *ersten* Ableitungen der Gibbs Freien Enthalpie, die Entropie S (Gleichung 2.2) und der Ordnungsparameter Q (Gleichung 2.3) bei der Übergangstemperatur T_C unstetig sind.

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_h \quad (2.2)$$

$$Q = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_T \quad (2.3)$$

Die Variable h steht für das externe Feld, welches bei Ferroelastika eine externe mechanische Spannung ist.

Der Ordnungsparameter Q wurde 1937 von Landau zur Beschreibung von Phänomenen nahe der kritischen Temperatur T_C eingeführt [Landau 1937a, 1937b]. Hierbei handelt es sich um eine thermodynamische Zustandsvariable, die wie von Landau wie folgt definiert wurde:

$$Q \begin{cases} = 0 & \text{für } T \geq T_C \\ > 0 & \text{für } T < T_C \end{cases} \quad (2.4)$$

Nach Landaus Theorie ist Q eine Exzessgröße relativ zur Hochsymmetriephase und charakterisiert die mikroskopische und makroskopische Abweichung einer Stoffeigenschaft der Tieftemperaturphase (Ferrophase) von der Hochtemperaturphase (Paraphase). Die Raumgruppe der niedersymmetrischen Phase muss dabei eine Untergruppe der Raumgruppe der Hochsymmetriephase sein (Erfüllung des Landau-Kriteriums). Zum Beispiel ist der makroskopische Ordnungsparameter Q bei Ferroelastika die spontane Deformation ε .

Bei Phasenübergängen *zweiter* Ordnung sind Entropie und Ordnungsparameter stetig, während mindestens eine der *zweiten* Ableitungen der Gibbs Freien Enthalpie, die spezifische Wärme c_h oder die Suszeptibilität χ , unstetig ist oder divergiert.

$$c_h = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_h \quad (2.5)$$

$$\chi = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial h^2} \right)_T \quad (2.6)$$

Phasenübergänge höherer Ordnung sind entsprechend durch Anomalien in den höheren Ableitungen charakterisiert.

Landau verwendete zur weiteren Beschreibung des Verhaltens nahe T_C für Phasenübergänge *zweiter* Ordnung eine Taylorreihe der Gibbs Freien Enthalpie (Gleichung 2.7). Da das graphische Verhalten der Gibbs Freien Enthalpie aufgetragen gegen Q bei konstanter Temperatur spiegelsymmetrisch ist, sind nur gerade Potenzen von Q erlaubt [Gebhardt und Krey 1980]. Höhere Potenzen von Q können in der Taylorreihe vernachlässigt werden.

$$G = \frac{1}{2} a Q^2 + \frac{1}{4} b Q^4 \quad (2.7)$$

In Landaus Ansatz ist lediglich der Koeffizient a temperaturabhängig: $a = a_0 (T - T_c)$. Somit ergibt sich für Phasenübergänge zweiter Ordnung folgende Proportionalitätsbeziehung für den Ordnungsparameter Q :

$$Q \sim |T - T_c|^\beta \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{2}. \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet β den kritischen Exponenten des Ordnungsparameters.

Abbildung 2.1 verdeutlicht das Proportionalitätsverhalten im Verlauf von Q gegen T . Mit steigender Temperatur erniedrigt sich der Ordnungsparameter kontinuierlich und verschwindet bei der Übergangstemperatur T_c .

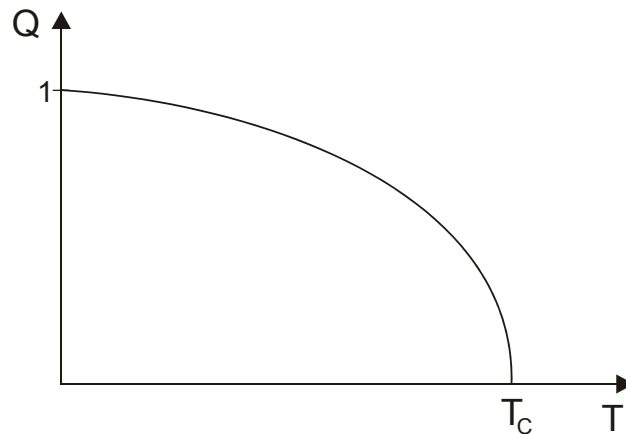


Abb. 2.1: Ordnungsparameterverhalten eines Phasenübergangs zweiter Ordnung nach [Landau 1937a]

Durch Erweiterung der Gleichung 2.7 um einen Term sechster Ordnung mit positivem Koeffizienten c , wird nach dem Landau-Ansatz eine Phasenumwandlung *erster* Ordnung beschrieben.

$$G = \frac{1}{2} a Q^2 + \frac{1}{4} b Q^4 + \frac{1}{6} c Q^6 \quad (2.9)$$

Der Verlauf von Q zeigt in diesem Fall die folgende Proportionalität [Gebhardt und Krey 1980]:

$$Q^2 \sim 1 + \sqrt{1 - \frac{3(T - T_0)}{4(T_c - T_0)}}. \quad (2.10)$$

Die niedrigste Temperatur, bei der die Ferrophase metastabil neben der Paraphase koexistiert, wird durch T_0 gekennzeichnet. Entsprechendes ist durch Unterkühlung oder Überhitzung aufgrund der Unstetigkeit des Ordnungsparameters nur bei Phasenübergängen erster Ordnung möglich. Abbildung 2.2 verdeutlicht in der Darstellung von Q gegen T die Unstetigkeit am Übergangspunkt T_C .

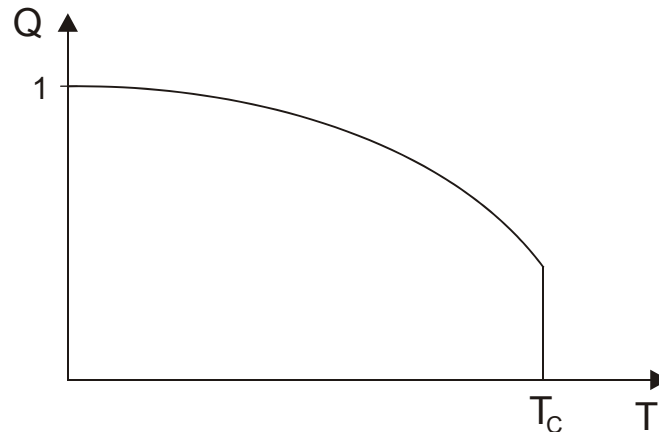


Abb. 2.2: Ordnungsparameterverhalten gegen die Temperatur bei einem Phasenübergang erster Ordnung nach [Landau 1937a]

Ein trikritischer Phasenübergang lässt sich mit der Gleichung 2.9 beschreiben, wenn der Koeffizient b gleich Null wird. Durch die Beziehung

$$G = \frac{1}{2} a Q^2 + \frac{1}{6} c Q^6 \quad (2.11)$$

ergibt sich somit

$$Q \sim |T - T_C|^\beta \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{4}. \quad (2.12)$$

Dieses trikritische Ordnungsparameterverhalten ist als Kombination von Übergängen erster und zweiter Ordnung einzustufen.

Die Gleichungen 2.7 und 2.9 sind von ihrem mathematischen Ansatz her nur in einem engen Temperaturbereich um die Phasenumwandlung gültig. In realen Systemen hat sich jedoch gezeigt, dass der Ansatz

$$Q \sim |T - T_C|^{\beta'} \quad (2.13)$$

in einem großen Temperaturbereich verwendet werden kann [Giddy et al. 1989]. Der effektive kritische Exponent β' kann dann auch nicht-klassische Werte annehmen.

Sowohl Phasenübergänge erster als auch Phasenübergänge zweiter Ordnung können einen *displaziven* und / oder *Ordnungs- / Unordnungs*-Charakter besitzen. *Displazive* Übergänge sind dadurch gekennzeichnet, dass Atome, Moleküle oder Ionen aus ihrer Position ausgelenkt werden. Auf diese Weise kommt es zu einer Symmetrieänderung und damit zur Phasenumwandlung. Beim *Ordnungs- / Unordnungs*-Übergang sind die Teilchen einer Struktur geordnet oder ungeordnet im Gitter vorzufinden. Daraus resultiert die Wahrscheinlichkeit w eines bestimmten Atoms / Moleküls / Ions, eine Position A oder B zu besetzen, die durch den Ordnungsparameter Q folgendermaßen ausgedrückt wird:

$$Q = \frac{(w_A - w_B)}{(w_A + w_B)}. \quad (2.14)$$

Bei einer gleichmäßigen Verteilung der Teilchen ($w_A = w_B$) ist die Struktur ungeordnet und $Q = 0$. In diesem Fall ist die höchstmögliche Symmetrie erreicht. Abweichungen von der ungeordneten Struktur in Richtung der geordneten Struktur ($Q = 1$) haben eine Symmetrierniedrigung und somit einen Phasenübergang zur Folge.

Landau ging in seinem Ansatz von nur einem Ordnungsparameter aus. Bei den meisten realen Systemen kommt es jedoch zu Kopplungen zwischen mehreren mikroskopischen und makroskopischen Freiheitsgraden [Salje und Devarajan 1986]. Solche zusätzlichen Freiheitsgrade werden zumeist wie Ordnungsparameter behandelt. Die Phasenumwandlungen in ferroischen Systemen werden durch das Auftreten mehrerer Ordnungsparameter zusätzlich anhand der Kopplung dieser Ordnungsparameter unterschieden. Eine lineare Kopplung wird dabei als *proper* bezeichnet, während alle anderen Formen der Kopplung, zum Beispiel eine linear-quadratische, *improper* genannt werden. Bei Ferroelastika erfolgt diese Einteilung nach der Kopplung der Auslenkungsamplitude der Phononen mit der makroskopischen spontanen Deformation ε . Im Fall linearer Kopplung der Auslenkungsamplitude der Phononen mit ε befindet sich das kritische Phonon am Γ -Punkt (Ursprung) der Brillouin-Zone und die Symmetrie des Systems bleibt beim Phasenübergang gleich (klassengleicher Phasenübergang). Somit ist die Phasenumwandlung *proper* und die spontane Deformation ε kann als treibender Ordnungsparameter bezeichnet werden. Bei *improper* ferroelastischen Phasenübergängen tritt das kritische Phonon am Zonenrand der Brillouin-Zone auf, so dass sich die Größe

der Brillouin-Zone des Kristalls beim Übergang ändert. Der treibende Ordnungsparameter ist aufgrund der nicht-linearen Kopplung das zugehörige kritische Phonon am Zonenrand.

2.2. Ferroelastika

Ferroelastische Kristalle besitzen ohne Einwirkung von mechanischer Spannung zwei oder mehrere Orientierungszustände der spontanen Deformation ε [Kittel 1991]. Das Auftreten mehrerer Orientierungszustände wird auch als Domänenbildung bezeichnet. Dementsprechend sind ferroelastische Domänen strukturell homogen deformierte Bereiche. Sie können durch eine Obergruppe- / Untergruppe-Beziehung, das heißt einer Sequenz von Paraphase und Ferrophase, beschrieben werden. Symmetrieelemente der Gruppe, die nicht in der Untergruppe enthalten sind, transformieren dabei die Deformationszustände der ferroelastischen Phase ineinander und treten dort als Pseudosymmetrien auf. Die einzelnen Orientierungszustände der Domänen der Ferrophase sind energetisch äquivalent und werden durch Spannungs-Tensoren ausgedrückt [Aizu 1970, Kleman und Schlenker 1972].

Direkt nach ihrer Kristallisation zeigen Ferroelastika jedoch meist noch keine Domänenstruktur. Die Bildung von ferroelastischen Domänen erfolgt spontan bei Abkühlung unterhalb T_C , kann jedoch durch externe Felder oder durch Änderung der chemischen Zusammensetzung beeinflusst werden [Bismayer und Salje 1981, Bismayer et al. 1994]. Die Domänen selbst sind durch Domänenwände mit endlicher Breite abgegrenzt [Wruck et al. 1994, Hayward et al. 1996, 1998], welche die Pseudosymmetrien der Paraphase charakterisieren. Nach der Landau-Ginzburg-Theorie (zum Beispiel [Salje 1990]) nimmt die Dicke der Wand mit Annäherung an die kritische Temperatur T_C zu. Aus der Symmetrieänderung des Systems kann die Orientierung der Wände berechnet werden.

Die Reorientierung des Ordnungsparameters zwischen benachbarten Domänen entspricht auf lokaler Ebene einer atomaren Auslenkung. Diese Auslenkung ist derart gestaltet, dass das Kristallgitter einer Seite der Wand durch eine einfache Rotation in das Gitter auf der anderen Seite der Wand überführt werden kann.

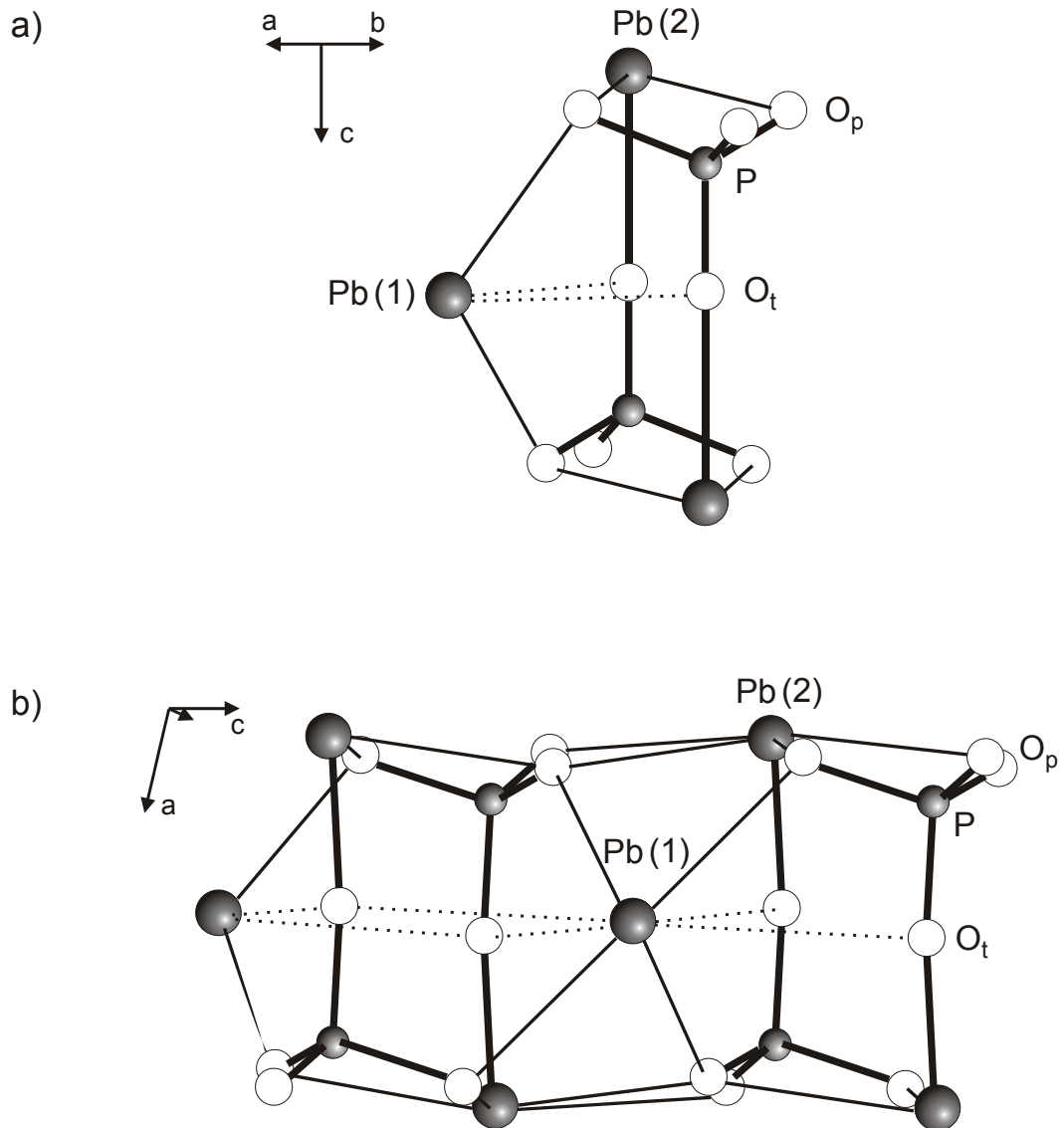
Als „domain switching“ wird die Ausrichtung verschieden orientierter Domänen in dieselbe Ausrichtung durch äußeren Druck bezeichnet. Im Falle eines harten Ferroelastikums ist eine solche Ausrichtung aus energetischen Gründen erst kurz unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur T_C möglich.

2.3. Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat

Bleiphosphat $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ist ein Mineral vom Palmierit-Typ und liegt in zwei Modifikationen vor. Das Mineral kristallisiert in der trigonalen Hochtemperaturphase in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ [Keppler 1970]. Die Phosphoratome sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 2.3a). Jeweils zwei Phosphattetraeder bilden eine Schicht, die senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse ausgerichtet ist. Dabei zeigen die Spitzen der Tetraeder in den Doppelschichten zueinander. Zwischen diesen Schichten der PO_4 -Tetraeder sind die Bleiatome entlang der $\bar{3}$ -Achse angeordnet. In der Struktur gibt es zwei unterschiedliche Bleipositionen: Das $\text{Pb}(1)$ -Atom besetzt die Wyckoff-Position 3a, die beiden $\text{Pb}(2)$ -Atome belegen jeweils die Wyckoff-Position 6c. Zwischen den Phosphattetraedern befinden sich zwei $\text{Pb}(2)$ -Atome und ein $\text{Pb}(1)$ -Atom. Auf diese Weise entsteht parallel zur dreizähligen Achse eine sich wiederholende PO_4 - $\text{Pb}(2)$ - $\text{Pb}(1)$ - $\text{Pb}(2)$ - PO_4 -Kette (Abb. 2.4).

Unterhalb von 560 K werden die Bleiatome geringfügig aus ihrer ursprünglichen Lage auf der dreizähligen Achse in Richtung von drei möglichen Orientierungen der monoklinen zweizähligen Achsen ausgelenkt. Die Pb -Atome besetzen nun die Wyckoff-Positionen 4e und 8f [Guimaraes 1979]. Obwohl die lokale Symmetrie dadurch in Clustern bereits monoklin ist, bleibt der Kristall bis zum Übergangspunkt bei 453 K makroskopisch noch trigonal und eine intermediäre Phase liegt vor.

Bei der kritischen Temperatur $T_c = 453$ K [Salje und Wruck 1983] führt die makroskopische ferroelastische Deformation zur Phasenumwandlung in die Modifikation mit der Raumgruppe $A2/a$ [Keppler 1970]. Die kollektive displazive Auslenkung aller Bleiatome senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse in Richtung einer zweizähligen Symmetrieachse der monoklinen Phase führt zur Symmetrierniedrigung. Dabei kann eine bevorzugte Orientierung der monoklinen zweizähligen Achsen vorliegen. Weiterhin kommt es zu einer leichten Deformation und Verkippung der PO_4 -Tetraeder (Abb. 2.3b und Abb. 2.4). Durch Verdopplung der c-Achse besteht die sich wiederholende Einheit nun aus vier Phosphattetraedern, die in Schichten senkrecht zur pseudodreizähligen Achse angeordnet sind.



O_p – Basissauerstoffatom der Phosphattetraeder
 O_t – Spitzensauerstoffatom der Phosphattetraeder

Abb. 2.3: Bleiphosphatstruktur-Segmente nach [Guimaraes 1979]
 a) Hochtemperaturphase, b) Raumtemperaturphase

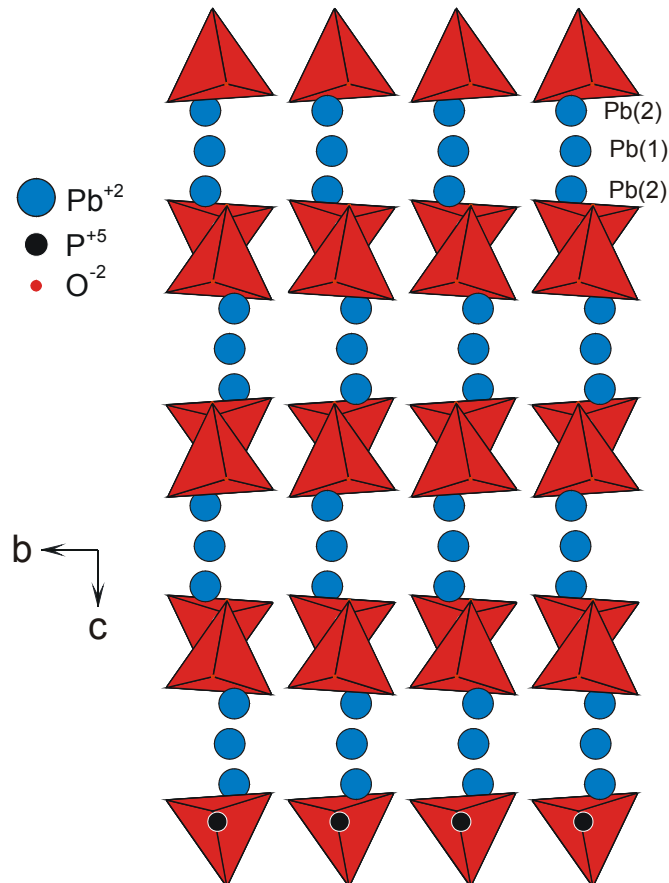
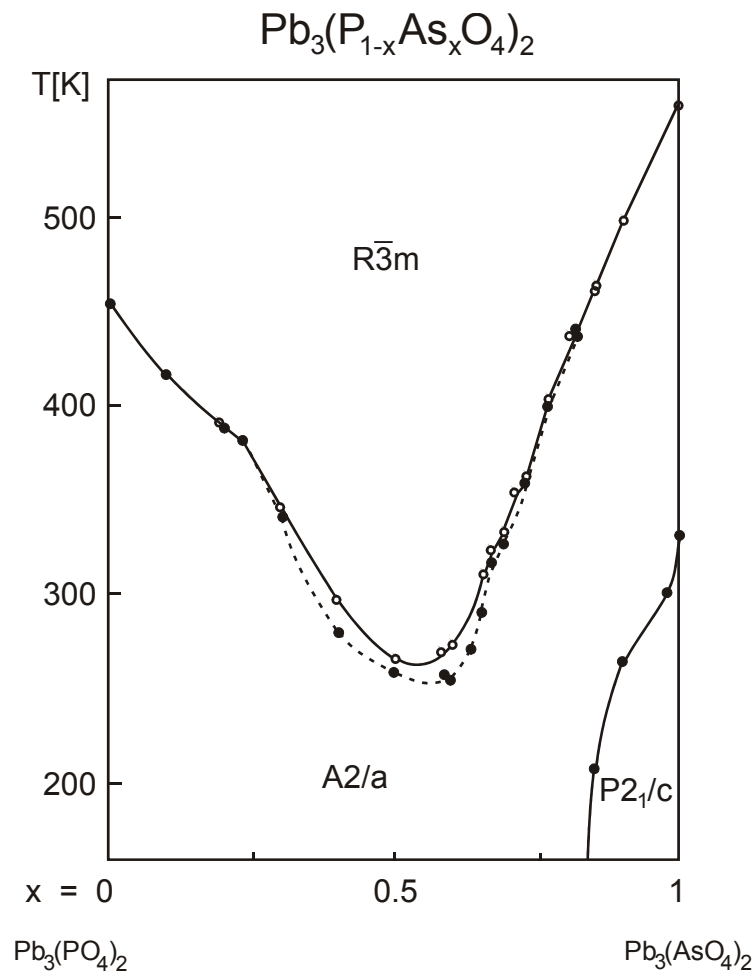


Abb. 2.4: Bleiphosphatstruktur der Raumgruppe $A2/a$ mit Darstellung der PO_4 -Pb(2)-Pb(1)-Pb(2)- PO_4 -Kette nach [Keppler 1970]

Die Struktur der isomorphen Bleiphosphat-Arsenate entspricht dem Typ des reinen Bleiphosphates mit den zusätzlichen Tieftemperaturphasen $P2_1/c$ und vermutlich $P2$ oder Pc [Bismayer und Salje 1981].

Die Phasenumwandlung des reinen Bleiphosphates von $R\bar{3}m$ zu $A2/a$ kann weder einem klassischen Übergang erster noch einem Übergang zweiter Ordnung nach Landau zugeordnet werden. Alternativ dazu wird der Übergang durch ein dreidimensionales Potts-Modell beschrieben [Salje und Devarajan 1981]. Dieses Modell beinhaltet sowohl die displazive als auch die Ordnungs-/Unordnungs-Komponente des Phasenübergangs. Die Umwandlung ist bis etwa 20 K unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur trikritisch mit einem kritischen Exponenten β von etwa $1/4$ [Wood et al. 1980]. Bei weiter steigenden Temperaturen ändert sich der kritische Exponent, so dass der Übergang schließlich diskontinuierlich ist [Salje et al. 1993]. Es handelt sich um einen improper ferroelastischen Phasenübergang, da die Kopplung zwischen dem treibenden Ordnungsparameter und der spontanen Deformation ε nicht linear ist. Der treibende Ordnungsparameter ist hierbei das kritische L-Phonon am Rand der Brillouin-Zone [Torres 1975].



- Sprungtemperatur
- Defekt- T_C , verursacht durch Probenheterogenität
- - - T_C bestimmt aus der Änderung der Doppelbrechung
- T_C bestimmt aus der Änderung der Restdoppelbrechung

Abb. 2.5: Phasendiagramm der Verbindungen Bleiphosphat – Bleiarsenat und der zugehörigen Mischkristalle auf der Basis von Doppelbrechungsdaten nach [Bismayer und Salje 1981]

Bei den Mischkristallen $\text{Pb}_3(\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2$ ist derselbe displazive Mechanismus wie beim reinen Bleiphosphat für den Phasenübergang verantwortlich [Bismayer et al. 1986]. Eine Einordnung nach Landau ist erst mit steigendem As-Gehalt möglich: Die Phasenumwandlung nähert sich dabei einer Transformation zweiter Ordnung an. Durch die biquadratische Kopplung der Ordnungsparameter der beiden Endglieder der Bleiphosphat-Arsenat-Kristalle kommt es zu einem kontinuierlichen Übergang zwischen den zwei unterschiedlichen Ferrophasen. Mit zunehmender Verdünnung durch AsO_4 -Tetraeder wird die kritische Temperatur T_C zu niedrigeren Temperaturen renormiert (Abb. 2.5) [Bismayer und Salje 1981].

Beim reinen Bleiarsenat findet bei 336,5 K eine zusätzliche Phasenumwandlung zu einer Modifikation mit der Raumgruppe $P2_1/c$ statt (Abb. 2.5). Diese Phase tritt ebenso in Kristallen mit einem hohen Arsen-Gehalten auf. Grund dieses Übergangs ist eine zusätzliche Deformation und Verkippung der AsO_4 -Tetraeder. Diese Umwandlung ist nach Viswanathan und Miehle [1978] erster Ordnung. Der Übergang von $A2/a$ zu $P2_1/c$ folgt allerdings keiner Obergruppe- / Untergruppe-Beziehung. Aus diesem Grund wird ein hypothetischer Übergang von $R\bar{3}m$ zu $P2_1/c$ betrachtet, wie er auch im Bleivanadat $Pb_3(VO_4)_2$ vorkommt. Die Zonenrandstabilität dieses Übergangs ist der F-Punkt [Bismayer et al. 1986, Ishibashi et al. 1981].

Bleiphosphat ist ein Ferroelastikum, das drei Orientierungen von Domänen aufweist. Auch die Bleiphosphat-Arsenat-Mischkristalle zeigen über den gesamten Bereich des Arsenatgehaltes eine ferroelastische Phase, wobei die Anzahl der Mikrodomänen mit zunehmender Verunreinigung steigt. Bleiphosphat $Pb_3(PO_4)_2$ gehört zu den am umfassendsten untersuchten Modellsystemen mit exakt bestimmten Spannungs-Tensoren und ferroelastischer Domänenstruktur [Guimaraes 1979, Wood et al. 1980, Bismayer et al. 1982, Salje et al. 1993]. Größe und Form der Domänenmikrostruktur wurden mit optischer Mikroskopie, Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) und Kraftmikroskopie (Atomik Force Microscopy (AFM)) bereits im Detail studiert [Bismayer et al. 1994, Salje et al. 1998, Bismayer et al. 2000a, 2000b]. Die Domänen der Ferrophase werden durch so genannte W - und W' -Wände endlicher Dicke voneinander getrennt [Hayward et al. 1996, 1998, Wruck et al. 1994]. Da sich die Hochtemperaturphase bei steigender Temperatur von der Wand her ausbreitet, nimmt die Dicke der Wände, entsprechend der Landau-Ginzburg-Theorie, mit Annäherung an T_C zu [Bismayer et al. 2000a]. Die W -Wände beschreiben hier die Pseudospiegelebenen während die W' -Wände die zweizähligen Drehachsen der Paraphase verkörpern. Die W -Wände in der monoklinen Phase sind $(11\bar{3})$ und $(1\bar{1}\bar{3})$, die W' -Wände sind $[011]$ oder $[00\bar{1}]$ [Torres et al. 1982]. Dabei separieren die W' -Wände die drei möglichen ferroelastischen Orientierungszustände. Diese können durch eine jeweilige 120° -Drehung um die $[111]$ -Achse des trigonalen Systems ineinander überführt werden. Während die W -Wände senkrecht auf der Spaltfläche stehen, sind die W' -Wände zur Spaltebene leicht geneigt. Die Spaltfläche ist hier die pseudohexagonale $(001)_{rh}$ -Ebene in rhomboedrischer Aufstellung der Elementarzelle der Paraphase. Aufgrund der spontanen Deformation ist der Winkel φ zwischen der W -Wand und der Spaltebene kleiner als 90° . Der exakte Wert dieses Winkels für Bleiphosphat beträgt $\varphi = 89,275^\circ$. Dies führt zu einer Spaltfläche, die ein leichtes Zickzack-Profil entlang der W -Wände aufweist [Bleser et al. 1994].

Bei den Mischkristallen des Bleiphosphat-Arsenates ist die Domänenstruktur abhängig von der chemischen Zusammensetzung. So nimmt der Winkel φ mit

steigendem As-Gehalt zu, da die Spannung durch die Verdünnung mit AsO_4 -Tetraedern reduziert wird [Bismayer et al. 2000a].

Frühere raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen konnten bei der thermischen Entwicklung der lokalen Symmetrie bereits Unterschiede zwischen der makroskopischen und mikroskopischen Ebene aufzeigen. Als erstes zeigten Benoit und Chapelle [1974], dass in der trigonalen Phase von Bleiphosphat noch raman-aktive Banden der monoklinen Modifikation zu beobachten sind. Dieses Auftreten lokaler monokliner Symmetrie in der makroskopisch trigonalen Phase konnte mehrfach (auch in den Mischkristallen des Bleiphosphat-Arsenates) bestätigt werden [Benoit 1976, Salje et al. 1983]. IR-spektroskopisch zeigt sich ein kontinuierlicher Phasenübergang des Bleiphosphates, der makroskopisch gesehen jedoch diskontinuierlich ist [Luspin et al. 1979]. Bei Dotierung von $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Arsen wird dieser Übergang im IR-Spektrum zunehmend verschmiert. Die Phasenumwandlungstemperatur liegt als lokale Umwandlung in den IR-Spektren entsprechend höher als dies makroskopisch der Fall ist.

In weiterführenden Raman-Messungen zeigten Bismayer et al. [2000b] erstmals, dass sich die Spektren des Bleiphosphates mit Bereichen ohne Domänen von denen mit vielen Domänen unterscheiden. So kommt es, vermutlich aufgrund des gradientenartigen Verlaufs des Ordnungsparameters innerhalb der Domänenwand, zu einer Energieverschiebung der Banden zu geringeren Energien.

2.4. Letovicit

Letovicit $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ gehört zu den Mineralen des Palmierit-Typs mit der allgemeinen Formel $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ mit $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{K}, \text{Cs}$ und $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$ [Sekanina 1932]. Strukturell unterscheidet sich Letovicit vom Bleiphosphat lediglich durch zusätzliche freie Protonen.

Bei atmosphärischem Druck kristallisiert Letovicit innerhalb des Temperaturbereiches von 0 K bis etwa 500 K in sechs Phasen, bei erhöhten Drücken in zwei weiteren Phasen [Gesi 1976a, 1977, 1980, Kamoun et al. 1987, Suzuki 1979]. In dieser Arbeit sind die Raum- und die Hochtemperaturphase sowie die Phasenumwandlung zwischen diesen beiden Modifikationen von besonderem Interesse.

Die Hochtemperaturphase *a* ist oberhalb von $T_C = 413 \text{ K}$ [Gesi 1976b] bis zur Zersetzungstemperatur von etwa 500 K stabil. In dieser Modifikation liegt Letovicit in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ vor [Suzuki 1979]. Abbildung 2.6 zeigt die Struktur des Minerals der Phase *a*. Wie beim Bleiphosphat ist auch hier eine Schichtstruktur senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse zu beobachten. Doppelschichten aus Sulfattetraedern, in denen die Spitzen zueinander zeigen, sind parallel zur (001)-Ebene angeordnet. Durch eine leichte Versetzung der Tetraeder zueinander entsteht parallel zur (001)-Ebene eine 6er-Ringstruktur, wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Ammoniumtetraeder besetzen zwei unterschiedliche kristallographische Lagen. Zum einen wechseln Doppelschichten aus Ammoniumtetraedern ($\text{N}(2)\text{H}_4$) mit denen der Sulfattetraeder ab, zum anderen liegen einzelne NH_4 -Tetraeder ($\text{N}(1)\text{H}_4$) innerhalb der Sulfat-Doppelschichten und besetzen somit die Mitte der Sulfat-6er-Ringe. Die freien Protonen sind in den SO_4 -Schichten lokalisiert. Sie besetzen mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von jeweils $1/3$ drei mögliche Plätze. Dabei sind die Protonen an ein Spitzensauerstoff der Sulfattetraeder fest gebunden, während zum benachbarten Spitzensauerstoff eine Wasserstoffbrückenbindung besteht.

Unterhalb von 413 K existiert Phase *b* bis zu einer Temperatur von 265 K (Abb. 2.8). Die displazive Auslenkung der Ammoniumtetraeder von ihrer ursprünglichen Lage auf der dreizähligen Achse entlang der monoklinen zweizähligen Achsen führt zur Symmetrierniedrigung. Analog zum Bleiphosphat kommt es neben der Auslenkung zu einer leichten Deformation und Verkipfung sowohl der Ammonium- als auch der Sulfattetraeder. Zusätzlich sind auch die freien Protonen an der Phasenumwandlung beteiligt, in dem sie nun nicht mehr dynamisch delokalisiert sind. Letovicit kristallisiert in dieser Form (Phase *b*) in der Raumgruppe $\text{A}2/a$ [Suzuki und Makita 1978].

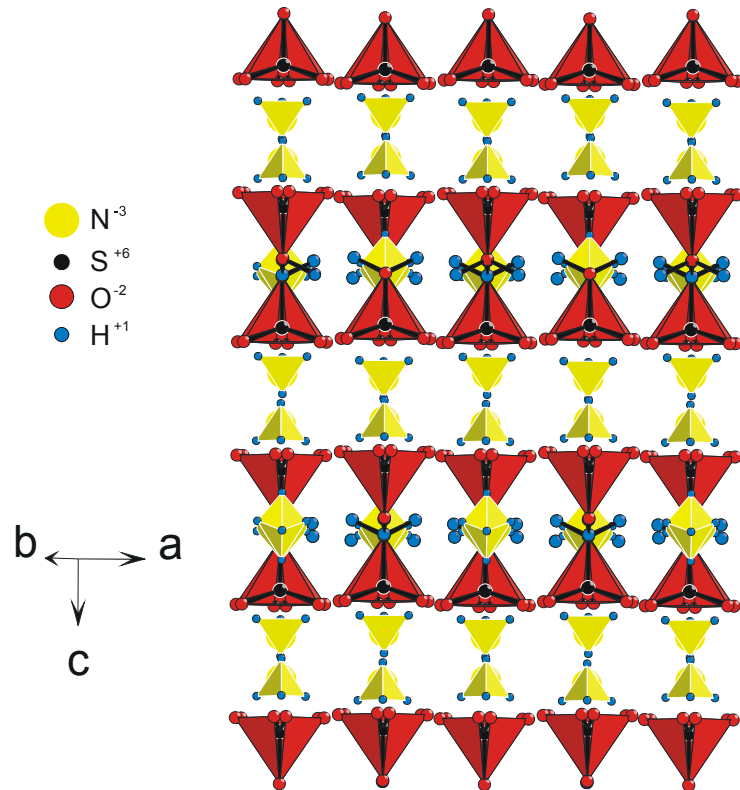


Abb. 2.6: Struktur der Hochtemperaturmodifikation von Letovicit $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ nach [Sooryanarayana und Guru Row 1996]

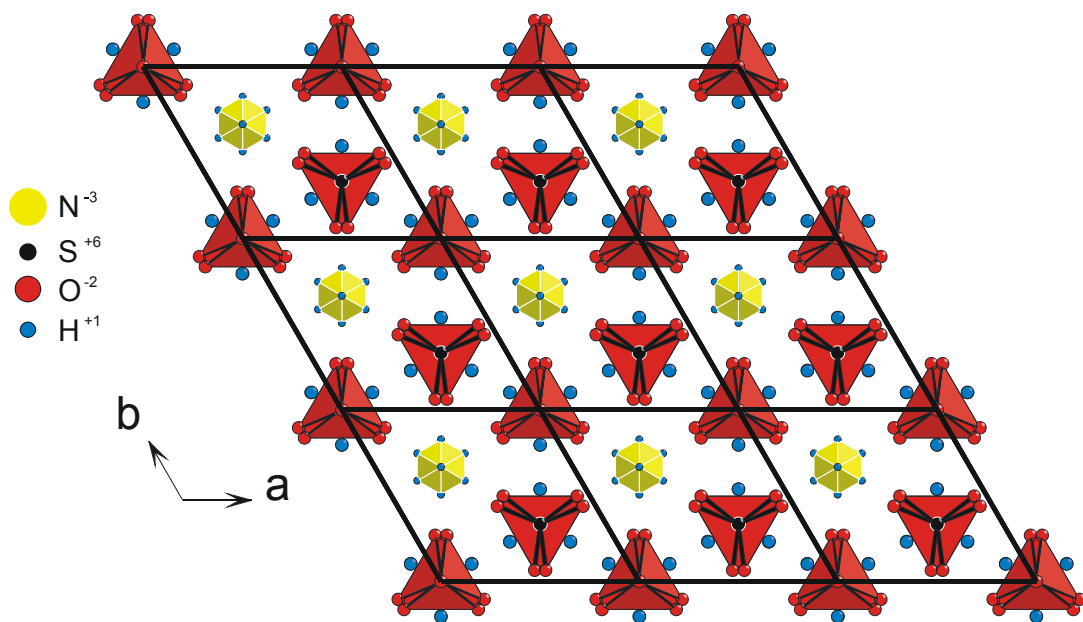


Abb. 2.7: Aufsicht auf die ab -Ebene von Letovicit in der Struktur der Phase a nach [Sooryanarayana und Guru Row 1996]

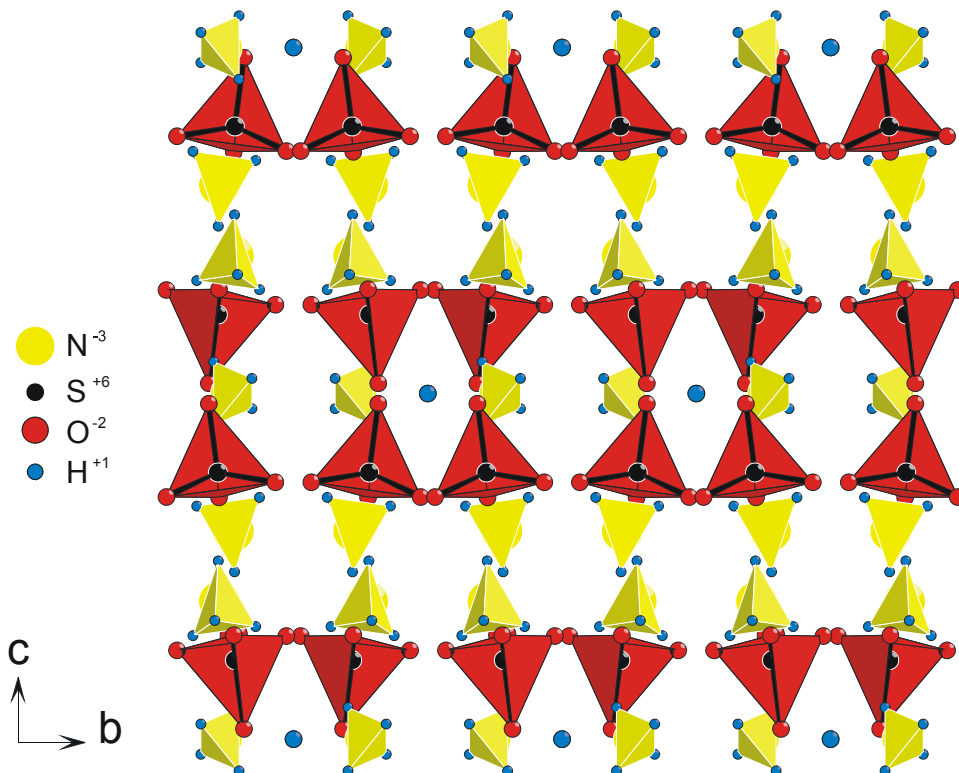


Abb. 2.8: Struktur der Tieftemperaturmodifikation von Letovicit $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ nach [Suzuki und Makita 1978]

Ausgehend von der Raumtemperaturphase des Letovicits kommt es mit zunehmender Temperatur im offenen System ab etwa 393 K zu einer Ansäuerung der Kristalle, die auf den Verlust von gasförmigem Ammoniak zurückzuführen ist [Gmelin 1936]. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet bei 413 K der improper ferroelastische Phasenübergang statt [Schwalowsky et al. 1996]. Der kritische Punkt der Zonenrandstabilität ist der L-Punkt [Torres 1975, Salejda und Dzhavadov 1990]. Da der Ordnungsgrad des Übergangs bezüglich des kritischen Exponenten nicht klassisch ist [Schwalowsky et al. 1996], erfolgt die Beschreibung der Umwandlung durch ein Zwei-Ordnungsparameter-Modell [Schwalowsky et al. 1998], wobei die Ordnungsparameter über die spontane Deformation miteinander koppeln. Als sekundäre Ordnungsparameter sind hier das displazive Verhalten der Ammoniumtetraeder sowie die Ordnungs- / Unordnungs-Charakteristik der freien Protonen zu nennen. Schwalowsky et al. [1998] konnten zeigen, dass das Verhalten der Ammoniumtetraeder mit einem kritischen Exponenten β von etwa 0,08 zusätzlich hohe Anteile an Ordnung / Unordnung zeigt. Weiterhin deuten die freien Protonen auf einen hohen displaziven Charakter ($\beta' = 0,26$).

Deuterierung des Minerals hat eine Renormierung von T_C nach 395 K zur Folge [Gesi et al. 1980].

Letovicit ist ein Vertreter der harten Ferroelastika [Schwalowsky 2000], da das extern induzierte Domänenumklappen erst kurz unterhalb von T_C möglich ist. Die Domänenstruktur wird zudem nur in einem schmalen Temperaturbereich von 20 K unterhalb der kritischen Temperatur bis hin zur Phasenumwandlung beobachtet [Schwalowsky et al. 1996]. Im Vergleich zu Bleiphosphat treten nur wenige Domänenwände im Kristall auf, die Domänenstruktur ist jedoch dieselbe. So grenzen sich die Domänen ebenfalls durch senkrecht zur Spaltebene $(001)_{rh}$ stehende W-Wände (Pseudospiegelebenen) und zur Spaltebene geneigte W'-Wände (pseudozweizählige Drehachsen) ab. Die Orientierungen der W-Wände sind die $(11\bar{3})$ - und $(1\bar{1}\bar{1})$ -Ebenen, die W'-Wände sind nach $[011]$ und $[01\bar{1}]$ ausgerichtet [Schwalowsky et al. 1996].

Eine weitere wichtige kristallphysikalische Eigenschaft von Letovicit ist die Protonenleitung. Mit steigender Temperatur nimmt die anisotrope Leitfähigkeit $\sigma_a^{dc} = \sigma_b^{dc} \gg \sigma_c^{dc}$ zunächst langsam zu (Abb. 2.9). Kurz vor T_C steigt sie abrupt an, so dass der Kristall in der paraelastischen Phase *a* superprotonisch ($\sigma^{dc} = 10^{-3}$ bis 10^{-1} S / cm) wird [Schwalowsky et al. 1998]. Bis zu seiner Zersetzung bleibt Letovicit superionisch mit nur noch mäßig zunehmender Leitfähigkeit.

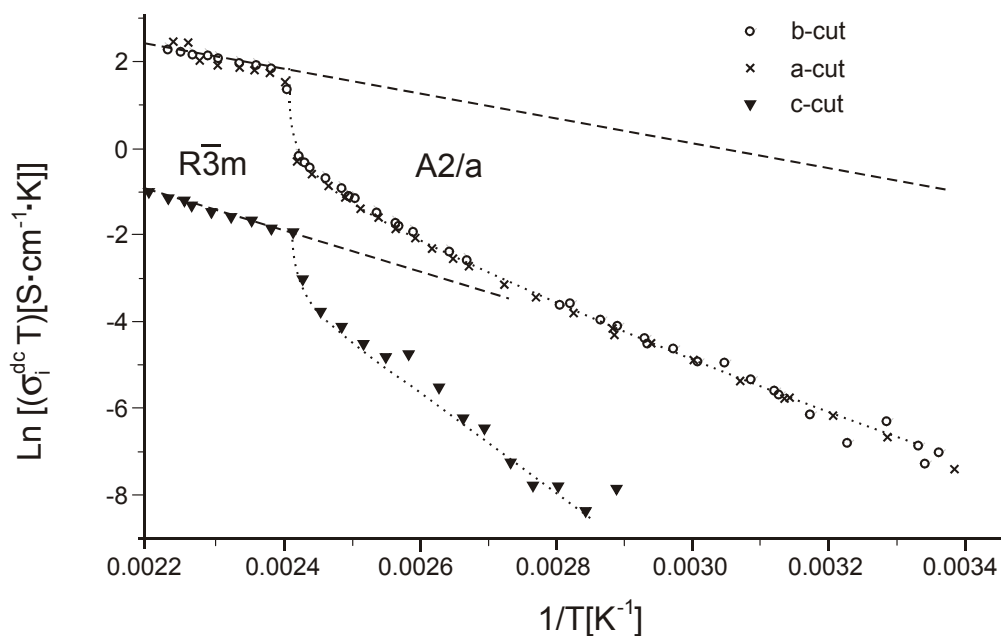


Abb. 2.9: Temperaturabhängigkeit der Protonenleitung in den drei kristallographischen Hauptrichtungen nach [Schwalowsky et al. 1998]

Die stark anisotrope Protonenleitung basiert auf der Schichtstruktur des Minerals. Bei Temperaturen weit unterhalb $T_C = 413$ K sind die Protonen in einem null-dimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerk gebunden. Dabei liegt eine kovalente Bindung des Protons zum Spitzensauerstoff eines Sulfattetraeders vor; zum benachbarten Spitzensauerstoff besteht eine Wasserstoffbrückenbindung. Die so entstehenden $\text{SO}_4^{2-} - \text{H} \cdots \cdots \text{SO}_4^{2-}$ -Dimere wechselwirken untereinander kaum. Mit steigender Temperatur werden die Dimere aufgebrochen und es entsteht ein zwei-dimensionales dynamisch ungeordnetes Wasserstoffbrückennetzwerk (Dynamically Disordered Hydrogen Bond Network) in der ab-Ebene. Diese von Merinov [1996] aufgestellte DDHBN-Theorie beruht auf den mit steigender Temperatur zunehmenden Schwingungen und Rotationen der Sulfattetraeder und der damit verbundenen Phasenumwandlung. Nach der DDHBN-Theorie sind für die Leitfähigkeit zwei simultane Prozesse verantwortlich: Die Intra- und die Interbrückendynamik. Die *Intrabrückendynamik* basiert auf der Fluktuation des freien Protons in einem Doppelmuldenpotential (Abb. 2.10). Letzteres entsteht durch die feste Bindung des Protons an ein Spitzensauerstoff eines SO_4 -Tetraeder und die Wasserstoffbrückenbindung zum Spitzensauerstoff eines benachbarten Tetraeders. Das freie Proton kann zwischen den beiden Minima des Potentials hin und her wechseln, so dass es zur Ionenleitung kommt.

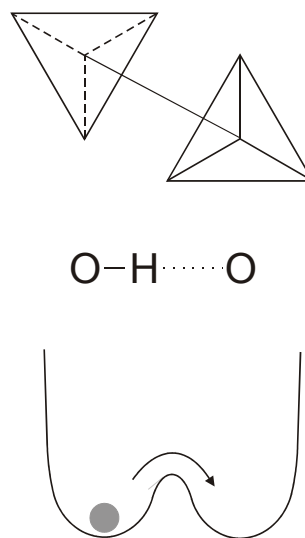


Abb. 2.10: Intrabrückendynamik der DDHBN-Theorie nach [Merinov 1996]

Im *Interbrückenmechanismus* werden die Wasserstoffbrückenbindungen und damit die $\text{SO}_4^{2-} - \text{H} \cdots \cdots \text{SO}_4^{2-}$ -Dimere durch die Rotation der Sulfattetraeder aufgebrochen. Die Rotation führt dazu, dass das Proton zum nächsten freien Platz an einem benachbarten SO_4 -Tetraeder transportiert wird (Abb. 2.11). Dieser

Transport zieht sich mit dem eben beschriebenen Mechanismus durch die gesamte Reihe an Sulfattetraedern und wird nur durch Defekte sowohl in der Struktur als auch im Transport unterbrochen.

Der Leitungsmechanismus wird in einigen Fällen auch als „Paddlewheel“-Mechanismus beschrieben (siehe auch [Witschas und Eckert 1999]). Dieser erklärt die Leitfähigkeit durch einen Kationentransport mit dynamisch gekoppelter Reorientierung der Anionen.

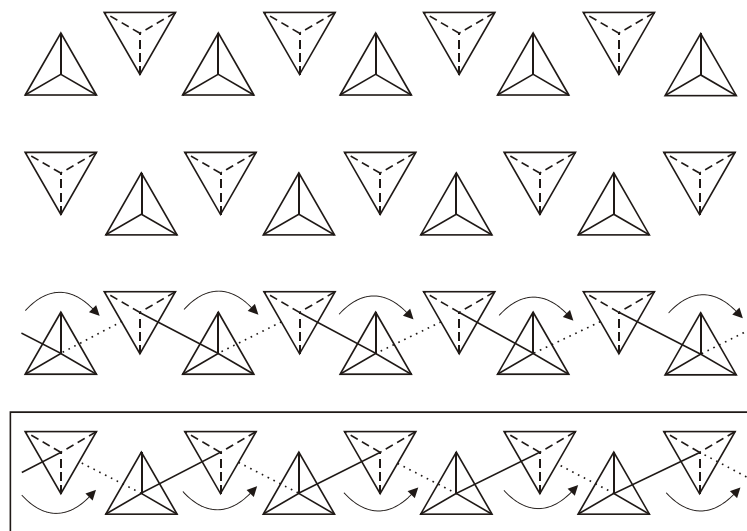


Abb. 2.11: Interbrückenmechanismus der DDHBN-Theorie nach [Merinov 1996]

Die Bewegungsprozesse, die im Letovicit zur Phasenumwandlung und Protonenleitung beitragen, wurden NMR-spektroskopisch bisher ausschließlich von Fechtelkord et al. [2000] untersucht. Mittels ¹H-MAS-NMR-Spektren konnte gezeigt werden, dass sich die Bewegung der Ammoniumtetraeder in einem Bereich von 16 K vor T_C bis hin zur Phasenumwandlung signifikant ändert. Dies entspricht dem Temperaturbereich, in dem auch die ferroelastischen Domänen auftreten. Im Gegensatz dazu findet die Änderung der Bewegung der freien Protonen in einem kleineren Temperaturintervall nahe der kritischen Temperatur statt. In genau diesem Bereich steigt auch die Protonenleitfähigkeit stark an.

Zweidimensionale ¹H-NOESY-MAS-NMR-Experimente zeigen zudem, dass neben den Sulfattetraedern auch die Ammoniumtetraeder an der Protonenleitung teilnehmen. Die NOESY-Spektren weisen dabei einen chemischen Austausch zwischen den freien Protonen der Paraphase und den Ammoniumprotonen nach. NMR-spektroskopisch kann nicht im Detail festgestellt werden, welche Ammoniumprotonen mit den freien Protonen austauschen. Aufgrund der Struktur von Letovicit ist jedoch anzunehmen, dass die Protonen der N(1)H₄-Tetraeder innerhalb der

Sulfatschichten zur Protonenleitung beitragen. Friese et al. [2002] konnten anhand neuester Strukturbestimmungen diese Annahme bestätigen und schlossen eine Beteiligung der $N(2)H_4$ -Tetraeder an der Leitung aus.

2.5. Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie

In der Kernspinresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem magnetischen Anteil eines elektromagnetischen Störfeldes (im Radiowellenbereich) und dem magnetischen Moment der Atomkerne in der Probe [Braun et al. 1996, Herzog und Messerschmidt 1995, Friebolin 1988, Ernst et al. 1987]. Eine Reihe von Kernisotopen besitzen einen Kernspin \hat{I} und daraus resultierend ein magnetisches Moment $\hat{\mu}$. Quantenmechanisch gesehen ist der Kernspinoperator \hat{I} wie folgt mit dem magnetischen Moment verknüpft:

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{I} \quad (2.15)$$

mit γ = gyromagnetisches Verhältnis und \hbar = Plancksches Wirkungsquantum. In einem von außen angelegten statischen Magnetfeld \vec{B}_0 spalten die vorher entarteten $(2I + 1)$ -Energieeigenwerte des Kernspins in energetisch verschiedene Niveaus auf. Der Hamiltonstöroperator dieser *Zeeman-Wechselwirkung* wird wie folgt beschrieben:

$$\hat{H}_z = -\hat{\mu} \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \hat{I}_z \vec{B}_0. \quad (2.16)$$

Nach Lösung der Schrödinger-Gleichung ergeben sich die Eigenwerte der Zeeman-Wechselwirkung zu:

$$E_m = -\gamma \hbar m B_0 \quad \text{mit } m = (-I, -I + 1, \dots, I) \quad (2.17)$$

wobei m die magnetische Quantenzahl darstellt.

Übergänge zwischen den im Gleichgewicht nicht gleichbesetzten Niveaus finden durch ein senkrecht zum statischen Magnetfeld eingestrahlichtes hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld \vec{B}_1 statt. Die magnetische Quantenzahl m darf sich nach der Auswahlregel, die aus dem Übergangsmoment bestimmt wird, nur um

$\Delta m = \pm 1$ ändern. Als Resonanzenergie wird die Energiedifferenz ΔE zwischen den Niveaus bezeichnet:

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega_0 = \gamma \hbar B_0 \quad (2.18)$$

mit der Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma B_0$.

2.5.1. Wechselwirkungen mit internen Feldern

Das am Ort des untersuchten Kerns wirkende resultierende lokale Magnetfeld wird aber nicht nur durch das äußere statische Feld, sondern auch durch innere lokale Magnetfelder beeinflusst. Im Wesentlichen sind hier die chemische Verschiebung (CS), die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DD) sowie die elektrische Quadrupol-Wechselwirkung (Q) zu nennen.

Die Übergangsfrequenzen des entsprechenden Störoperators können nur im so genannten Laborachsensystem (LAS) berechnet werden, dessen z-Achse der Hauptachse des statischen Magnetfeldes entspricht. Da die mathematische Handhabung des Hamiltonoperators im LAS jedoch schwierig ist, bedient man sich des Hauptachsensystems (HAS), das an die lokale Symmetrie der Kernumgebung angepasst ist. Die Darstellung der internen Wechselwirkungen erfolgt in tensorieller Schreibweise. Dabei werden die Achsen des HAS so aufgestellt, dass für den symmetrischen Tensoranteil des Kopplungs-Tensors ρ konventionsgemäß gilt:

$$|\rho_{xx}| \leq |\rho_{yy}| \leq |\rho_{zz}| \quad (2.19)$$

mit x, y, z als den Raumrichtungen. Weiterhin ist definiert:

$$\rho_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\rho_{xx} + \rho_{yy} + \rho_{zz}) = \frac{1}{3} \text{Spur} \{ \rho \}$$

$$\delta = \rho_{zz} - \rho_{\text{iso}}$$

$$\eta = \frac{\rho_{yy} - \rho_{xx}}{\delta} \quad \text{mit } 0 \leq \eta \leq 1, \quad (2.20)$$

so dass gilt:

$$\rho = \rho_{\text{iso}} \cdot \varepsilon + \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(1+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \delta. \quad (2.21)$$

Wobei ε die Einheitsmatrix ist.

2.5.1.1. Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung entsteht durch Kreisströme in der Elektronenhülle des Kerns, die vom statischen Magnetfeld induziert werden. Die induzierten Kreisströme wiederum erzeugen ein zusätzliches lokales Feld. Auf diese Weise kommt es entweder zur magnetischen Abschirmung (diamagnetischer Effekt) oder zur Entschirmung (paramagnetischer Effekt) der Atomkerne gegenüber dem äußeren Feld. Das am Kernort wirksame effektive Magnetfeld B_{eff} ist entsprechend stärker oder schwächer als das statische Magnetfeld, so dass es zu einer veränderten Übergangsfrequenz kommt (chemische Verschiebung). Da B_{eff} durch die Elektronendichte in der Elektronenhülle stark beeinflusst wird, ist die chemische Verschiebung charakteristisch für die chemische Bindung sowie für Polarisierungseffekte. Der Tensor der chemischen Verschiebung ist gegeben durch:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

wobei $|\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{yy} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{xx} - \sigma_{\text{iso}}|$

$$\text{und } \sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} \text{Spur } \{\sigma\}$$

$$\delta_{\text{CS}} = \sigma_{\text{zz}} - \sigma_{\text{iso}}$$

$$\delta_{\text{aniso}} = \sigma_{\text{zz}} - \frac{1}{2}(\sigma_{\text{xx}} + \sigma_{\text{yy}})$$

$$\eta = \frac{\sigma_{\text{yy}} - \sigma_{\text{xx}}}{\delta_{\text{CS}}}$$

Hier ist σ_{iso} die isotrope chemische Abschirmung, δ_{CS} die Anisotropie der chemischen Verschiebung, δ_{aniso} die chemische Anisotropie und η der Asymmetrieparameter.

Zum besseren Vergleich der Werte wird die isotrope chemische Verschiebung feldstärkenunabhängig in der Einheit ppm angegeben. Durch Multiplikation mit dem Faktor 10^6 wird eine ppm-Skala eingeführt, deren Nullpunkt durch ein für jede Kernart festgelegtes Referenzsignal bestimmt wird:

$$\delta_{\text{iso}} = \sigma - \sigma_{\text{ref}} = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \quad (2.23)$$

mit σ = Abschirmungskonstante und ω = Resonanzfrequenz als Kreisfrequenz.

2.5.1.2. Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die dipolare Wechselwirkung zwischen zwei Kernen hat nur in der Festkörper-NMR-Spektroskopie Auswirkungen auf das Spektrum. Sie basiert darauf, dass das lokale Magnetfeld eines Kerns zusätzlich durch die magnetischen Momente benachbarter Kerne beeinflusst wird. Dabei werden Wechselwirkungen zwischen gleichen Kernen (homonuklear) und verschiedenen Kernen (heteronuklear) unterschieden. In die Dipol-Dipol-Kopplung fließen die Stärke der jeweiligen magnetischen Momente und die dritte Potenz des reziproken Abstands der Kerne sowie der Winkel zwischen dem Verbindungsvektor der Kerne und dem äußeren Magnetfeld ein. Für eine homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung gilt daher [Ernst et al. 1987]:

$$\hat{H}_{\text{DD}} = -\frac{\hat{\mu}_0}{4\pi} \cdot \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar}{r_{ij}^3} \left(3 \cdot \cos^2\theta - 1 \right) \cdot \left(\hat{I}_z^i \cdot \hat{I}_z^j - \frac{1}{2} \left(\hat{I}_x^i \cdot \hat{I}_x^j + \hat{I}_y^i \cdot \hat{I}_y^j \right) \right) \quad (2.24)$$

Zwei unterschiedliche Kerne I und S koppeln nach

$$\hat{H}_{\text{DD}} = -\frac{\hat{\mu}_0}{4\pi} \cdot \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar}{r_{ij}^3} (3 \cdot \cos^2\theta - 1) \cdot (\hat{I}_z^i \cdot \hat{S}_z^j). \quad (2.25)$$

Liegt in einer Pulverprobe ein isoliertes Zweispinsystem vor und fehlen gleichzeitig andere Wechselwirkungen, ergibt sich als resultierendes Spektrum das so genannte Pake-Dublett [Pake 1948].

Bewegungsprozesse äußern sich im Spektrum in einer Verschmälerung der Signallinienbreite bei steigender Temperatur. Dies ist eine Folge der sich verringern- den Dipol-Dipol-Kopplung der Kernspins aufgrund von zunehmender Dynamik.

2.5.1.3. Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung

Die Quadrupol-Wechselwirkung ist im Gegensatz zu den zuvor erwähnten magnetischen Wechselwirkungen elektrischer Natur. Alle Kerne mit einem Kernspin $I > 1/2$ bezeichnet man als Quadrupolkerne. Sie sind durch eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung im Kern charakterisiert, wodurch ein elektrisches Quadrupolmoment eQ entsteht. Dieses Quadrupolmoment wechselwirkt durch Coulomb-Wechselwirkungen mit einer möglichen inhomogenen Ladungsverteilung innerhalb der Elektronenhülle des Kerns. Der resultierende elektrische Feldgradient (EFG) kennzeichnet die Ladungsverteilung und ist durch die zweite Ableitung des elektrischen Potentials V gegeben

$$V_{ik} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k}, \quad (2.26)$$

mit V_{ik} als dem Wechselwirkungs-Tensor im Hauptachsensystem:

$$V_{ik} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{und } V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx}. \quad (2.27)$$

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Deuteriumisotop handelt es sich um einen ($I = 1$)-Kern. Durch die bei ($I = 1$)-Kernen im Vergleich zur Zeeman-Wechselwirkung sehr kleinen Quadrupol-Wechselwirkungen kommt es nur zu Verschiebungen der

Zeeman-Niveaus durch eine Quadrupol-Wechselwirkung erster Ordnung. Somit bleibt die Laplace-Gleichung für die Störungsrechnung erfüllt:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.28)$$

und der Tensor V_{ik} ist spurlos. Abbildung 2.12a zeigt die Energieeigenwerte erster Ordnung, die sich durch Lösung der Schrödinger-Gleichung für einen Kern mit einem Kernspin von $I = 1$ ergeben.

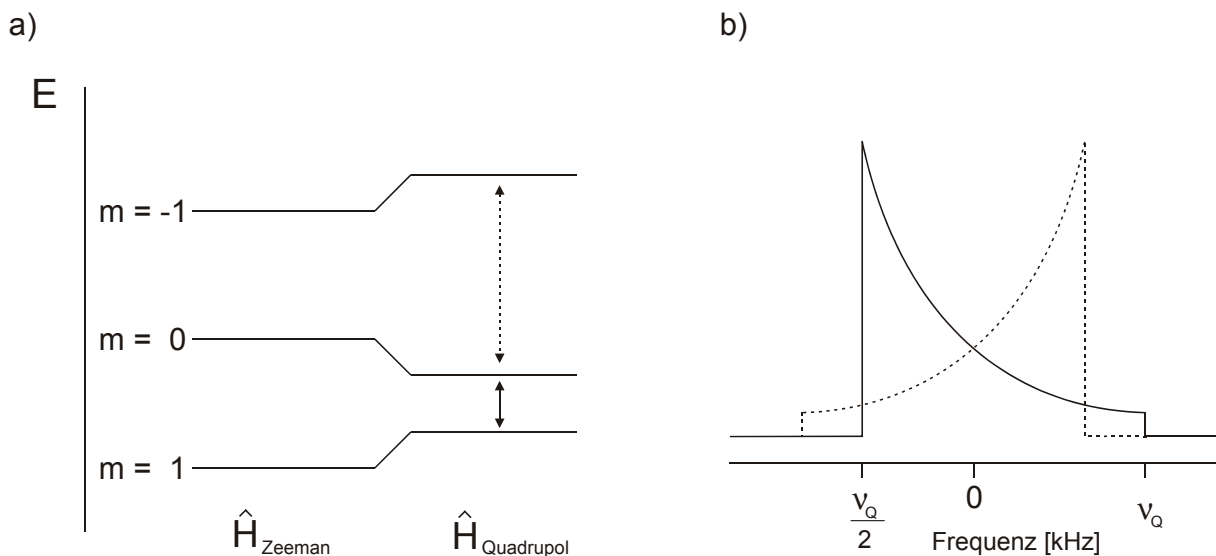


Abb. 2.12: Energieeigenwerte bei Quadrupol-Wechselwirkung erster Ordnung bei einem ($I = 1$)-Kern mit zugehörigem NMR-Spektrum nach [Schulte 1995]

Durch die Orientierungsverteilung der HAS-Systeme in einer Pulverprobe ergibt sich das in Abbildung 2.12b dargestellte symmetrische Spektrum. Es setzt sich zusammen aus den Übergängen $m = 1 \rightarrow 0$ und $m = -1 \rightarrow 0$. Die entstehenden Resonanzen zeigen charakteristische Singularitäten, deren Abstand sich bei ($I = 1$)-Kernen nach

$$\nu_Q = \frac{3}{4} C_Q \quad (2.29)$$

berechnen lässt. Die Quadrupolkopplungskonstante C_Q ist definiert durch

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad \text{mit } eq = V_{zz} \text{ und} \\ eQ = \text{elektrisches Quadrupolmoment} \quad (2.30)$$

Ist die Koordination des Kerns nicht axialsymmetrisch, so äußert sich dies in einer Asymmetrie der Quadrupol-Wechselwirkung. In einem solchen Fall gibt es geringe Abweichungen der Eigenwerte im Vergleich zur axialsymmetrischen Umgebung (Abb. 2.13). Im Spektrum zeigt sich die Asymmetrie durch zusätzliche Schultern neben den Singularitäten des Pake-Dubletts. Der Asymmetrieparameter η kann nach

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{mit } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.31)$$

berechnet werden.

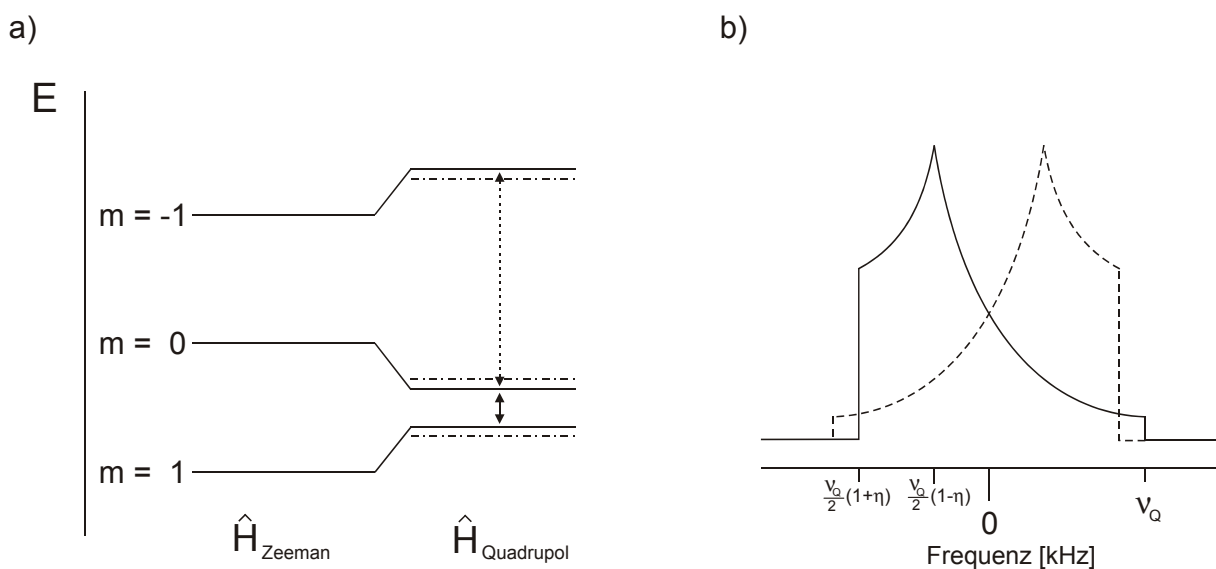


Abb. 2.13: Energieeigenwerte bei Quadrupol-Wechselwirkung erster Ordnung sowie zugehöriges Spektrum mit Asymmetrieparameter η nach [Schulte 1995]

Auch bei der Quadrupol-Wechselwirkung zeigt sich eine zunehmende Bewegungsrate infolge von steigenden Temperaturen in der Verschmälierung des Signals. Auf weitere Vorteile in der Untersuchung von dynamischen Prozessen mit Hilfe von ^2H -NMR-Spektroskopie wird in Kapitel 2.5.2.1. näher eingegangen.

2.5.2. Aufnahmetechniken in der NMR-Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie werden die Spektren mittels unterschiedlicher Techniken aufgenommen. Dies geschieht, um die bereits beschriebenen Wechselwirkungen auszumitteln oder anderweitige Störeffekte (wie zum Beispiel eine schnell zerfallende Magnetisierung) zu umgehen. Auf diese Weise können verschiedenste Informationen gewonnen werden, wie beispielsweise Details zur Dynamik oder die Größe von Bindungswinkeln. In diesem Kapitel wird auf zwei wichtige Messmethoden, das Festkörperecho und das zweidimensionale NOESY-Experiment eingegangen.

2.5.2.1. Festkörperecho

Statische ^2H -NMR-Spektren sind besonders gut geeignet, um dynamische Prozesse in Festkörpern zu untersuchen. Dies liegt daran, dass die Quadrupol-Wechselwirkung von Deuterium in der gleichen Größenordnung wie die Geschwindigkeit vieler dynamische Prozesse in Festkörpern (10^3 bis 10^8 s^{-1}) liegt [Aliev und Harris 1998]. Dadurch kommt es zur Kopplung der Quadrupol-Wechselwirkung mit der Bewegungsrate. Dies wiederum führt zu signifikanten Unterschieden in der Linienform der statischen ^2H -NMR-Spektren während der Änderung der Bewegungsgeschwindigkeit. Hier sind drei unterschiedliche Fälle zu betrachten: der statische, der gemittelte und der intermediäre Bereich. Im statischen Fall liegt entweder keine Bewegung vor, oder sie ist im Vergleich zur Größe der Quadrupol-Wechselwirkung sehr langsam. Ebenso wie beim gemittelten Fall, bei dem die Bewegungsfrequenz sehr viel schneller ist als die Quadrupolfrequenz, ist das resultierende Signal ein reguläres Quadrupolpattern. Lediglich der intermediäre Bereich zeigt in Abhängigkeit von der Bewegungsrate Änderungen in der Linienform. Wie sensitiv die Änderung der Resonanzen auf Dynamik reagiert, hängt von der Stärke der Quadrupol-Wechselwirkung ab. Ist diese klein, so resultiert ein schmales Signal mit nur geringen Unterschieden der Linienform. In diesem Fall wirkt sich weiterhin negativ aus, dass bei kleiner Quadrupolfrequenz die für die anschließende Simulation (Kap. 2.5.3.) nicht mehr aussagekräftige gemittelte Bewegung bereits bei langsamen dynamischen Prozessen eintritt. Starke Kopplung hingegen äußert sich in breiten und stark veränderten Resonanzen, mit einem zu schnelleren Bewegungen verschobenen intermediären Bereich.

Ein weiterer Vorteil der ^2H -NMR-Spektroskopie besteht darin, dass Deuterium günstig zu erwerben ist und chemisch einfach in Minerale eingebracht werden kann.

Bei Quadrupolkernen mit dem Kernspin von $I = 1$ bedient man sich zur Aufnahme des Spektrums des Festkörperechos (Abb. 2.14). Dies ist notwendig, da die schnell zerfallende Magnetisierung bei einem Einpulsexperiment durch das Nachklingen des Pulses nur mit erheblichem Signalverlust erfasst werden kann. Beim Festkörperecho wird durch gezielte Refokussierung ein Echosignal erzeugt, dessen Fourier-Transformierte dem eigentlichen Signal nach dem ersten Puls entspricht [Hahn 1950].

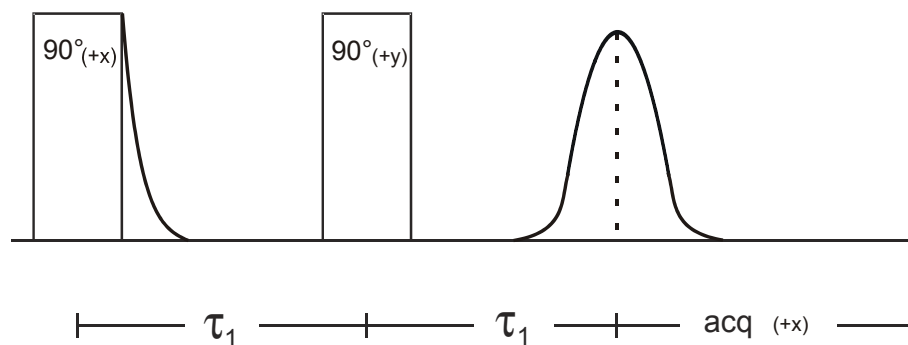


Abb. 2.14: Pulsfolge der Festkörperechosequenz

Die Festkörperechosequenz benutzt zwei 90° -Pulse mit einer Wartezeit τ_1 zwischen ihnen. Nach dem zweiten 90° -Puls baut sich während der Zeit τ_1 das Echo auf, mit dessen Acquisition auf dem Echomaximum begonnen wird. Unter der Voraussetzung, dass τ_1 so groß gewählt wird, dass das Echo nicht mehr in Reichweite des Nachklingsens des zweiten Pulses liegt, kann ein störungsfreies Signal detektiert werden.

Die weitere Linienformanalyse des entstandenen Spektrums wird üblicherweise mit Hilfe von Simulationen (Kap. 2.5.3.) durchgeführt.

2.5.2.2. Zweidimensionale ^1H -NOESY-NMR-Messungen

Zweidimensionale ^1H -NOESY-Messungen (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy) sind in der Lage, Austauschprozesse von Protonen darzustellen. Solch ein im NOESY-Experiment zu beobachtender Prozess kann ein chemischer Austausch von Protonen mit verschiedenen chemischen Umgebungen oder eine Spin-Spin-Diffusion sein. Als Spin-Spin-Diffusion wird der durch dipolare Wechselwirkungen verursachte energetische Transfer von zwei chemisch unterschiedlichen Protonen bezeichnet. Der reine chemische Austausch ist von daher stärker temperaturabhängig als die Spin-Spin-Diffusion. Zusätzlich können Spindiffusionseffekte durch Verdünnung des Protonenreservoirs (Deuterierung) nahezu ausgeschlossen werden. Temperatur- und verdünnungsabhängig lassen sich so Spindiffusion und chemischer Austausch in ^1H -NOESY-Experimenten voneinander unterscheiden.

Bei einer ^1H -NOESY-Messung wird im Prinzip ein bestimmtes Proton energetisch markiert. Durch diese Markierung kann der Ort des Protons im Kristallgitter zu unterschiedlichen Zeiten bestimmt werden. Die NOESY-Pulsfolge ist in vier Abschnitte unterteilt (Abb. 2.15). In der Präparationsphase wird die Magnetisierung des Kernspins mit einem 90°_{+x} -Puls aus der z-Richtung in die xy-Ebene gekippt. Während der Evolutionszeit t_1 kann sich die Magnetisierung unter der Einwirkung der lokalen internen Felder entwickeln. Diese Entwicklung bestimmt die Frequenz der F_1 -Domäne des späteren Spektrums (Abb. 2.16). Die Zeit t_1 wird von Experiment zu Experiment um einen festen Betrag Δt_1 inkrementiert. Aus der reziproken Länge des t_1 -Inkrementes ergibt sich dann die Spektrenbreite der F_1 -Richtung. Ein zweiter 90°_{-x} -Puls führt dazu, dass die Magnetisierung in der z-Richtung fixiert wird und gleichzeitig in der xz-Ebene um die x-Achse rotiert. Anschließend folgt die Mischzeit t_{mix} . Ist t_{mix} gegenüber der Sprungrate des austauschenden Protons lang genug, wird ein Austausch der Protonen ermöglicht. Aus diesem Grund wird die Mischzeit in den nachfolgenden Messungen variiert. Der abschließende 90°_{+x} -Puls bringt die fixierte Magnetisierung der z-Richtung erneut in die xy-Ebene. Letztlich wird das „normale“ Spektrum in der xy-Ebene detektiert, welches die F_2 -Domäne liefert. Auf diese Weise wird in einer NOESY-Messung die chemische Verschiebung vor und nach einem eventuellen Protonenaustausch gemessen und entweder in einem dreidimensionalen Spektrum oder als Contour-Plot wie in Abbildung 2.16 dargestellt.

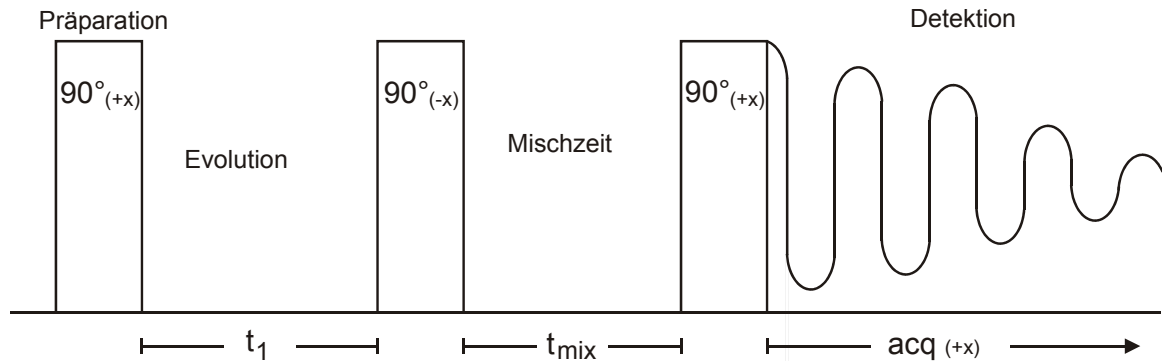
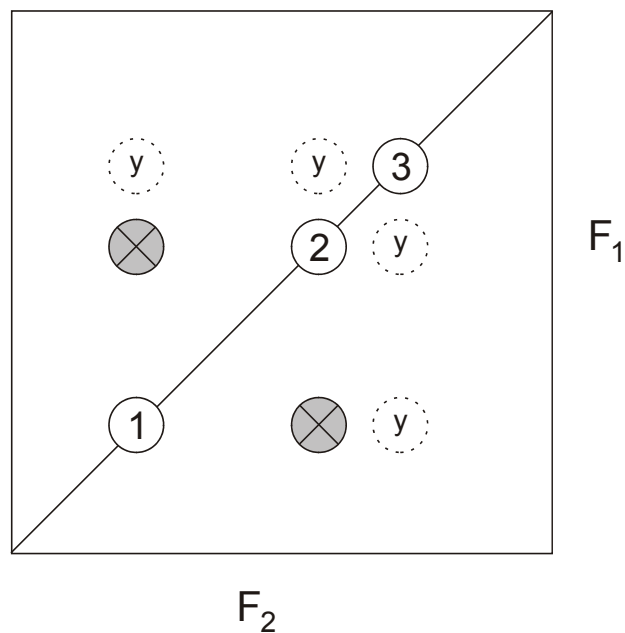


Abb. 2.15: Pulsfolge eines NOESY-Experimentes



1, 2, 3 – Diagonal-Peaks

– Cross-Peaks

– keine Austauschsignale vorhanden

Abb. 2.16: Beispiel eines Contour-Plots von einem NOESY-Spektrum

Die Diagonale lässt das eindimensionale Spektrum erkennen. Die wesentlichen Informationen über den Austausch liefern jedoch die in Bezug auf die Diagonale symmetrisierten Cross-Peaks. Abbildung 2.16 zeigt einen Austausch zwischen den beiden Kernen, welche die Signale 1 und 2 liefern. Zwischen den Kernen 1 und 3 sowie 2 und 3 findet kein Austausch statt, da an den Orten y im Spektrum keine Austauschsignale sichtbar sind.

2.5.3. Grundlagen der Simulationen der statischen ^2H -NMR-Spektren

Um weitere Informationen über die Dynamik im Kristall aus den statischen ^2H -NMR-Spektren zu gewinnen, werden diese Spektren in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren simuliert. Dabei wird das molekulare Bewegungsmodell und die Bewegungsgeschwindigkeit so lange variiert, bis Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Spektren besteht.

Das Programm MXQET (Multi Axes Quadrupolar Echo Tiling) [Greenfield et al. 1987] wurde speziell für die Simulation von statischen Deuterium-NMR-Spektren entwickelt. Die Quadrupolspektren werden unter Annahme von bis zu vier unabhängigen Rotationsprozessen bei unterschiedlichen Bewegungsraten berechnet.

Die mathematische Grundlage des Programms MXQET ist der Spindichteformalismus [Ernst et al. 1987]. Betrachtet man ein einzelnes Deuteron, das zwischen N verschiedenen Plätzen wechseln kann, deren Orientierung fest zu den kristallographischen Achsen eines Kristallits in einer Pulverprobe liegen, dann kann die Linienform, die dieses Deuteron hervorruft, durch Lösung eines Satzes N -gekoppelter, zeitlich abhängiger Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten berechnet werden

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = [i\Omega + K]\sigma = A\sigma. \quad (2.32)$$

Die Elemente von σ sind komplex transversale Magnetisierungsvektoren, die mit einem der beiden möglichen Energieübergänge (Abb. 2.12), und damit mit einer Komponente des Quadrupoldoublets, in Verbindung stehen. Diese Komponente wird von jedem der möglichen orientierten Plätze der Pulverprobe unter Ausschluss von chemischem Austausch erzeugt. Für die Berechnung des gesamten Spektrums wird der bisherige Teil des Quadrupoldoublets am Ursprung gespiegelt. Ω ist die Diagonalmatrix der Orientierungsfrequenzen und K ist die kinetische Matrix. Die Sprungrate vom Platz i zum Platz j wird dabei durch die nicht diagonalen Elemente von k_{ij} , die ungleich Null sind, angegeben. Bei unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten der Plätze i und j (p_i, p_j) gilt $p_i k_{ij} = p_j k_{ji}$. Gleiche Wahrscheinlichkeiten führen zu einer symmetrischen Matrix. Weiterhin gilt unabhängig von der Besetzungswahrscheinlichkeit, dass die Diagonalelemente von K immer der negativen Summe der nicht diagonalen Elemente der Reihe entsprechen.

Gleichung 2.32 gilt nur bei zeitlich nicht variierenden magnetischen Feldern. Für ausreichend kurze und intensive 90° -Pulse, wie sie im Festkörperecho verwendet werden, wird von einem zeitlich konstanten Magnetfeld ausgegangen.

So gilt

$$\sigma(t_+) = \sigma^*(t_-) \quad (2.33)$$

wobei * = komplex konjugiert, t_+ und t_- bezeichnen kurze Zeiten gleich nach und kurz vor dem 90°-Puls.

Die Gleichungen 2.32 und 2.33 können zu Gleichung 2.34 zusammengefasst werden:

$$E(\tau_1, \tau_2) = \Pi \cdot \sigma(\tau_1, \tau_2) = \Pi \cdot e^{A\tau_2} \cdot e^{A^*\tau_1} \cdot \sigma(0). \quad (2.34)$$

$E(\tau_1, \tau_2)$ ist die transversale Magnetisierung im Echomaximum, Π die Wichtungsfunktion. $\sigma(0)$ bezeichnet die Spindichtematrix zum Zeitpunkt $t = 0$ und ist durch den Vektor der Orientierungsbesetzungen definiert. Wenn alle Orientierungen gleichmäßig besetzt sind, ist jedes Element von $\sigma(0) = 1/N$.

Der freie Induktionsabfall (Free Induction Decay, FID) kann nach

$$F(t, \tau_1, \tau_2) = e^{At} \cdot E(\tau_1, \tau_2) \quad (2.35)$$

berechnet werden.

Die Orientierungsfrequenz $\Omega_{ij} = \omega_i$ wird durch Gleichung 2.36 beschrieben:

$$\omega_i = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot T_0^{(2)\text{LAS}}, \quad (2.36)$$

wobei

$$T_0^{(2)\text{LAS}} = \sum_{pq} D_{0p}^{(2)*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{pq}^{(2)*}(\phi, \theta, \psi) T_q^{(2)\text{HAS}}.$$

$D_{pq}^{(2)*}$ = Wignersche Rotationsmatrix

α, β, γ = Eulerwinkel zwischen den Achsen des Laborachsensystems (LAS) und den Achsen des Kristallachsensystems (KAS)

ϕ, θ, ψ = Eulerwinkel zwischen den Achsen des Kristallachsensystems (KAS) und den Achsen des Hauptachsensystems (HAS)

Vereinfachend kommt hinzu, dass die einzigen nicht verschwindenden Elemente des Quadrupoltensors $T_0^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{8}} \cdot \frac{e^2 q Q}{h}$ und $T_{\pm 2}^{(2)} = \frac{\eta}{2} \cdot \frac{e^2 q Q}{h}$ sind.

Die N unterschiedlichen Orientierungsfrequenzen einer Pulverprobe werden durch unterschiedliche (ϕ, θ, ψ) -Winkel berücksichtigt.

Die Winkel ϕ, θ, ψ können direkt aus Gleichung 2.36 gewonnen werden, wenn sich diese Gleichung auf ein Deuteron bezieht, das entlang einer D-X-Achse gebunden ist, die wiederum um eine C_n -Achse rotiert. Die Plätze für das Deuterium sind durch n verschiedene Werte von $\phi = \frac{2j\pi}{n}$ mit $j = 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$ spezifiziert.

θ ist der konstante Winkel zwischen der D-X-Achse und der C_n -Rotationsachse und ψ bezeichnet die kleinere Komponente des Quadrupol-Tensors im molekularen Gitter. Für den Fall, dass der Asymmetrieparameter η gleich Null ist, ist ψ irrelevant und wird ebenfalls gleich Null gesetzt. Bei Modellen, in denen die C_n -Drehachse ihren Winkel ändert, sich also auf einem Konus bewegt, muss Gleichung 2.36 umgeformt werden:

$$T_0^{(2)\text{LAS}} = \sum_{pqr} D_{0p}^{(2)*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{pq}^{(2)*}(\phi_1, \theta_1, \psi_1) D_{qr}^{(2)*}(\phi_2, \theta_2, \psi_2) T_r^{(2)\text{HAS}}. \quad (2.37)$$

Die Linienform des Spektrums wird im Programm MXQET letztlich mit Hilfe der Zeitabhängigkeit (Gleichung 2.35) bestimmt. Aus Gleichung 2.34 und 2.35 ergibt sich

$$F(t) = \sum_{m=1}^n V_m W_m \cdot e^{\lambda_m t}. \quad (2.38)$$

Wobei n die Gesamtzahl der Plätze eines Deuteriumkerns ist und es gilt:

$$V_i = \sum_{j=1}^n S_{ji}$$

$$W_i = e^{\lambda_i \tau} \sum_{j=1}^n T_{ij} X_j e^{\lambda_j^* \tau}$$

mit

$$X_j = V_j^* = \sum_{k=1}^n S_{jk}^*$$

$$T_{ij} = \sum_{k=1}^n S_{ik}^{-1} S_{kj}^* .$$

Dabei ist S die Matrix, die A diagonalisiert: $S^{-1}AS = \Lambda$.

Unter der Voraussetzung, dass kein chemischer Austausch stattfindet, reduziert sich A zu einer eindimensionalen, rein imaginären Matrix. Somit hat ein Element die Größe

$$\omega(\beta, \gamma) = \frac{1}{2} \omega_Q (3 \cdot \cos^2\beta - 1 - \eta \cdot \sin^2\beta \cdot \cos 2\gamma), \quad (2.39)$$

die Pulververteilung des FID errechnet sich entsprechend durch ein doppeltes Integral:

$$F(t) = \iint e^{i\omega(\beta, \gamma)t} \sin\beta \, d\beta \, d\gamma. \quad (2.40)$$

Nach Alderman et al. [1986] gilt

$$\pi J_0(z) = \int_0^\pi e^{iz \cos\theta} \, d\theta, \quad (2.41)$$

so dass sich Gleichung 2.40 auf

$$F(t) = 2\pi \int_0^\pi e^{if(\beta, t)} J_0\left(\frac{1}{2} \eta \omega_Q \sin^2\beta\right) \sin\beta \, d\beta \quad (2.42)$$

mit $f(\beta, t) = \frac{1}{2} \omega_Q \cdot t (3 \cos^2\beta - 1)$ reduziert. J_0 ist die Bessel-Funktion 0. Ordnung.

3. Experimentelles

Im folgenden Kapitel wird auf die Synthesebedingungen der untersuchten Kristalle eingegangen. Zusätzlich werden die experimentellen Daten der Methoden, die zur Untersuchung der Proben verwendet wurden, aufgeführt. Dabei werden im Einzelnen die benutzten Messverfahren, Geräte sowie Messparameter beschrieben.

3.1. Synthese von Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat

Die Bleiphosphat- und Bleiphosphat-Arsenatproben wurden von Herrn Prof. Dr. U. Bismayer zur Verfügung gestellt. Als Ausgangsmaterialien für die Synthese dienten die Substanzen

PbO	Merck*	7401
(NH ₄) ₂ PO ₄	Merck*	1126
3 As ₂ O ₅ ·5H ₂ O	Merck*	114.

* Merck KGaA

Bleiphosphat und Bleiarsenat wurden dabei nach den Reaktionsgleichungen



synthetisiert. Die Einkristalle des Bleiphosphates wurden bei 1323 K, die des Bleiarsenates bei 1393 K nach der Czochralski-Methode hergestellt [Bismayer 1982].

Die jeweiligen Mischkristalle von $\text{Pb}_3(\text{P}_{0.77}\text{As}_{0.23}\text{O}_4)_2$ und $\text{Pb}_3(\text{P}_{0.33}\text{As}_{0.67}\text{O}_4)_2$ wurden gewonnen, indem pulverisiertes $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ im entsprechenden stöchiometrischen Verbindungsverhältnis gemischt wurden. Nach den bei Bismayer [1982] beschriebenen Bedingungen wurden mit der Czochralski-Methode innerhalb des Temperaturintervalls der Synthesen der reinen Komponenten (1323 K bis 1393 K) Bleiphosphat-Arsenate gezüchtet. Der Arsenatgehalt der Proben wurde mittels Mikrosonde verifiziert.

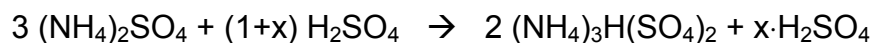
3.2. Synthese von Letovicit

Die Letovicitkristalle entstanden nach der Verdunstungsmethode. Hierzu wurde aus

40 Gew-%	(NH ₄) ₂ SO ₄	Fluka ⁺	9980
40 Gew-%	demin. H ₂ O		
20 Gew-%	H ₂ SO ₄	Fluka ⁺	84718

⁺ Fluka Chemie GmbH

eine wässrige Ammoniumsulfatlösung bei gleichzeitigem Schwefelsäureüberschuss hergestellt. Nach der Reaktionsgleichung



kristallisierte Letovicit bei etwa 313 K nach sechs bis acht Wochen aus der Mutterlauge aus. Die Temperatur wurde dabei in einem Trockenschrank über eine digitale Relaisschaltung geregelt. Nach der Synthese wurden die Kristalle mit demineralisiertem Wasser gespült, im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Exsikkator aufbewahrt, da Letovicit hygroskopisch ist.

Die deuterierten Kristalle wurden mit entsprechend volldeuterierten Ausgangssubstanzen nach der selben Methode gewonnen,

(ND ₄) ₂ SO ₄	Deutero [†]	5481 Lot B	Deuterierungsgrad: 99%
D ₂ O	Deutero [†]	5449 Lot B	Deuterierungsgrad: 99,5%
D ₂ SO ₄	Deutero [†]	5289 Lot B	Deuterierungsgrad: 99,9%.

[†] Deutero GmbH

Der Deuterierungsgrad der Kristalle wurde NMR-spektroskopisch bestimmt und lag bei 72 ± 10 %.

Für die teildeuterierten Letovicitkristalle wurden die Schwefelsäure sowie das demineralisierte Wasser durch ihre entsprechenden deuterierten Äquivalente ersetzt. Ihr Deuterierungsgrad betrug 59 ± 7 %. Zur Synthese der mit ¹⁵N angereicherten teildeuterierten Kristalle wurden

(NH ₄) ₂ SO ₄	Aldrich [‡]	7608 Lot DA	¹⁵ N-Gehalt: 60 Atom-%,
-------------------------------------------------	----------------------	-------------	------------------------------------

[‡] Sigma-Aldrich Chemie GmbH

sowie die oben beschriebenen Substanzen D_2O und D_2SO_4 verwendet.

Die Reinheit der Letovicitkristalle wurde mittels Röntgenpulverspektrometrie und IR-Spektroskopie überprüft.

3.3. Experimentelle Daten zur Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, strukturelle Informationen in einem lokalen Bereich von etwa 5 \AA Größe zu gewinnen. Das Prinzip dieser Methode basiert auf der atomaren Polarisierbarkeit. Bei strukturellen Änderungen in der Kristallstruktur ändert sich auch die Polarisierbarkeit der Atome. Diese Entwicklung hat auf die Raman-Messungen signifikante Auswirkungen und zeigt sich im Spektrum in Verschiebungen der Moden sowie Änderungen der Linienbreite und Intensitäten. Diese sind symmetriebedingt und proportional zum Ordnungsparameter, so dass sich Raman-Spektroskopie besonders gut zur Untersuchung struktureller Variationen im Kristall eignet

Die Ramanspektren wurden mit einem Jobin-Yvon T 64000 Dreifach-Spektrometer an der Physikalisch Technischen Bundesanstalt in Braunschweig aufgenommen. Das Spektrometer war mit einer N_2 -gekühlten CCD-Kamera ausgestattet. Alle Spektren wurden in Rückstreugeometrie gemessen, als Anregungslichtquelle diente ein Argon-Ionen-Laser ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$). Die Ausgangsleistung des Lasers war auf 100 mW stabilisiert. Das anregende Licht wurde durch ein Mikroskop (Olympus BH2, 20x) auf die Probe fokussiert. Hierbei entsprach die Probenoberfläche jeweils der Probenspaltfläche $(001)_{th}$ (Kap. 2.3.). Der Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche betrug etwa 6 \mu m , die spektrale Auflösung lag bei 2 cm^{-1} . Es wurden unpolarisierte Ramanspektren in einem Messbereich von 30 bis 700 cm^{-1} von unverzwilligten Einkristallen und von hochverzwilligten Regionen derselben Kristalle aufgenommen. Im angeregten Bereich der hochverzwilligten Regionen lagen etwa 80 Domänenwände. Die Probenorientierung sowie die experimentellen Parameter wurden bei der Strahlverlagerung zwischen dem Domänen-Bereich und dem domänenfreien Bereich nicht verändert. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 428 K . Zum Heizen stand ein Eigenbau zur Verfügung. Ein Metallblock wurde dabei mit einer 200 W Heizpatrone geheizt und über einen Eurothermregler gesteuert. Die Temperatur wurde durch ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement direkt an der Probenoberfläche gemessen. Der Fehler betrug maximal $\pm 3 \text{ K}$ bei einer Temperaturstabilität von $\pm 0,1 \text{ K}$.

Die Kalkulation der Raman-Moden erfolgte mit einem von Mihailova et al. [1994] entwickelten Programm.

3.4. Experimentelle Daten zur IR-Spektroskopie

Mittels Infrarot-Spektroskopie können strukturelle Variationen auf einer Korrelationslänge von 10 bis 20 Å nachgewiesen werden. Dieser Nachweis beruht auf Änderungen der Dipolmomente durch Unterschiede in der lokalen Struktur. Die jeweiligen Moleküle werden dabei durch infrarote Strahlung angeregt und zeigen charakteristische Banden im Spektrum. Diese Anregung erfolgt bei Wellenzahlen bis 1600 cm^{-1} , weshalb der verwendete Bereich des elektromagnetischen Spektrums dieser Arbeit die mittlere Infrarotstrahlung (MIR = 400 bis 4000 cm^{-1}) war. Unterschiede in den Spektren zeigen sich wie in der Raman-Spektroskopie in Verschiebungen der Anregungsmoden sowie in unterschiedlichen Linienbreiten oder Intensitäten der Banden. Da auch diese Änderungen symmetriebedingt und proportional zum Ordnungsparameter sind, können strukturelle Unterschiede ebenfalls mittels IR-Spektroskopie beobachtet werden

Die MIR-Spektren wurden mit einem Equinox 55 Fouriertransform-Spektrometer der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg aufgenommen. Alle Messungen wurden in Reflexionsgeometrie mit unpolarisierter Strahlung durchgeführt. Als Referenz diente ein Aluminium-Spiegel. Die Strahlung traf bei den Messungen senkrecht auf die Probenoberfläche, die der Spaltebene $(001)_{\text{th}}$ entsprach (Kap. 2.3.). Aufgenommen wurden die Spektren mit einem EG 8 G-Detektor der Firma Optoelectronics Inc. Auch hier wurden Messungen von hochverzwilligten Regionen und domänenfreien Bereichen derselben Kristalle durchgeführt. Im Anregungsbereich lagen je nach chemischer Zusammensetzung der Minerale 15 bis 60 Domänenwände (Kap. 4.1.2.). Während des Wechsels zwischen einem domänenfreien Bereich und einem Bereich mit vielen Wänden wurden die Orientierung der Proben sowie die experimentellen Parameter beibehalten.

Die Aufnahmen erfolgten in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 451 K. Beheizt wurden die Proben mit einem Widerstandsofen, der mit einer Heizpatrone durch Stromsteuerung geregelt wurde (institutsinterner Eigenbau). Ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement maß die Temperatur direkt an der Probenoberfläche. Der Fehler betrug maximal $\pm 3\text{ K}$, die Temperaturstabilität betrug $\pm 0,3\text{ K}$.

3.5. Experimentelle Daten zur NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden mit einem ASX-400 Festkörper-Spektrometer der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH am Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Ruhr-Universität Bochum aufgenommen. Die Feldstärke des Gerätes betrug 9,34 T, so dass die Resonanzfrequenz der Protonen bei 400,15 MHz lag.

Zum Heizen stand bei allen Proben eine B-VT 2000-Heizeinheit der Firma Bruker mit Eurotherm-Regler zur Verfügung. Bei den Tieftemperaturmessungen wurde die Probe mit gasförmigem Stickstoff gekühlt. Durch gleichzeitiges Gegenheizen konnte die Temperatur konstant gehalten werden, welche jeweils mit einem Cu-Constantan-Thermoelement überprüft wurde. Die Temperaturstabilität aller Messungen lag bei $\pm 0,1$ K. Der Fehler in der Temperatur ist abhängig von ihrer Höhe, dem Probenkopf und der Rotationsgeschwindigkeit der Probe. Entsprechend muss er für jedes NMR-Experiment getrennt bestimmt werden. Dies ist sehr aufwendig und wurde daher nur für die Hochtemperaturmessungen, in denen die Probe bei 5 kHz rotierte, durchgeführt. Die Kalibration erfolgte anhand des ^{207}Pb -Signals von PbNO_3 , dessen chemische Verschiebung eine lineare Korrelation zur Änderung der Temperatur aufweist [Mildner et al. 1995, Bielecki und Burum 1995]. Der maximale Fehler lag hier bei ± 4 K, der maximale durch die Rotation bedingte Temperaturgradient betrug $\Delta T = \pm 3$ K.

Die statischen Spektren wurden in einem Breitband-Probenkopf der Firma Bruker (HP WB 73A/BB SOL 5 BB HT) für Probenröhrchen mit 5 mm Durchmesser aufgenommen. Für die Messungen, bei denen die Probe rotierte, stand ein Multikern-MAS-Probenkopf der Firma Bruker (HP WB 73A MAS 7BL CP BB VTN 40 – 120 MHz) für 7 mm Rotoren aus Zirkondioxid zur Verfügung.

Tabelle 3.1 enthält die Messbedingungen der einzelnen NMR-Experimente in der Übersicht.

Tab. 3.1: Übersicht der Messparameter der NMR-Experimente

Messparameter	¹ H statisch	¹ H MAS	¹⁵ N MAS	² H statisch	¹ H NOESY
Sendefrequenz [MHz]	400,15	400,15	40,55	61,426	400,15
Spektrenbreite [kHz]	125	125	20	250 - 500	20
Pulslänge [μs]	6	6	P _{90°} (¹ H): 8 Kontaktzeit: 5 ms	P _{90°} : 6,5	P _{90°} : 5,5 - 6
τ [μs]	-	-	-	40	-
Wiederholzeit [s]	10	10	5 - 10	5 - 60	1
Mischzeit [ms]	-	-	-	-	15 - 200
Akkumulationen	64	64	848 - 10128	32 - 208	8
Temperaturbereich [K]	293 - 420	293 - 420	215 - 420	102 - 425	415 - 425
MAS- Rotationsfrequenz [kHz]	-	0,8 / 1,4	0,5	-	5
Probenkopf	BB 5mm	MAS 7mm	MAS 7mm	BB 5mm	MAS 7mm
Referenz	TMS*	TMS*	¹⁵ NH ₄ ¹⁵ NO ₃	D ₂ O	TMS*
Deuterierungsgrad [%]	-	-	59	72 59 (+ ¹⁵ N)	72

* Tetramethylsilan

3.5.1. Statische ^1H -NMR- und ^1H -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Spektroskopie

Mittels temperaturabhängiger statischer ^1H -NMR-Spektroskopie ist es möglich, Informationen zur chemischen Umgebung sowie zu Bewegungsprozessen von Protonen zu erhalten. Dies geschieht mit Hilfe der Parameter der chemischen Anisotropie, die aus der Anpassung der Spektren gewonnen werden. Wenn die statische Resonanz jedoch aus mehreren Signalanteilen besteht, resultiert oftmals ein sehr komplexes Spektrum. Dieses kann nur schwer angepasst werden, so dass es sinnvoll ist, zusätzlich Messungen mit dem Magic Angle Spinning (MAS) Verfahren durchzuführen. Bei diesem Verfahren wird die Probe um den magischen Winkel von $\theta = 54,7^\circ$ gedreht, um die anisotropen Anteile der chemischen Verschiebung und der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auszumitteln. Auf diese Weise werden die NMR-Signale schmaler und dicht beieinander liegende Resonanzen können aufgelöst werden. Die Aufnahme von MAS-Spektren mit einer niedrigen Rotationsfrequenz bietet zumeist die Vorteile sowohl des MAS-Verfahrens als auch der statischen Messungen. Zum einen können durch die Probenrotation einzelne Resonanzen aufgelöst werden. Zum anderen werden durch die langsame Rotationsgeschwindigkeit die Wechselwirkungen nur teilweise ausgemittelt, so dass das Spektrum viele Seitenbanden enthält. Da die Einhüllende des MAS-Spektrums dem statischen Spektrum entspricht, ist es durch die Höhenverteilung der zahlreichen Seitenbanden im Niedrig-MAS-Spektrum ebenfalls möglich, die Parameter der chemischen Anisotropie zu bestimmen. Diese können dann ihrerseits Auskunft über die chemische Umgebung sowie die Bewegungsprozesse der Protonen geben.

Die statischen ^1H -NMR-Spektren wurden ohne Echosequenz aufgenommen, da bei hohen Temperaturen die Bewegungsrate der freien Protonen bereits so groß ist, dass eine vollständige Refokussierung nicht möglich ist. Die hohe Bewegungsrate führt aber auch zu schmalen Signalen, so dass auf eine Echosequenz problemlos verzichtet werden kann, da das Nachklingen des Pulses im Verhältnis zur Länge des freien Induktionsabfalls (FID) gering ist und nur wenig Signalverlust besteht. Gleiches gilt für die ^1H -MAS-NMR-Messungen bei niedriger Rotationsfrequenz, die mit Rotationsgeschwindigkeiten von 1,4 kHz und 0,8 kHz gemessen wurden.

Die Anpassung der Spektren erfolgte mit dem dmfit-Programm nach Massiot et al. [2002].

3.5.2. ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie

Die ^{15}N -MAS-NMR-Spektren können Aufschlüsse über die Bewegung der Ammoniumtetraeder liefern. Das verwendete MAS-Verfahren verringert wie beschrieben durch Ausmittelung der anisotropen Anteile der chemischen Verschiebung und der dipolaren Wechselwirkungen die Linienbreite und erhöht so die Auflösung des Spektrums. Die niedrige Rotationsfrequenz von 500 Hz soll eine vollständige Ausmittelung jedoch verhindern, so dass die Seitenbanden Informationen zum Bewegungsprozess und zur chemischen Umgebung der NH_4 -Tetraeder liefern können.

Die Spektren wurden mit dem Doppelresonanzverfahren der Breitbandentkopplung aufgenommen. Dabei wird von einem zusätzlichen Sender (Entkoppler) eine breitbandige Resonanzfrequenz der Protonen mit großer Intensität eingestrahlt. Durch diese zusätzliche Einstrahlung der eigenen Resonanzfrequenz ändern die ^1H -Kerne so schnell ihre Präzessionsrichtung, dass der Koplungspartner (^{15}N) nur den zeitlich gemittelten Wert registriert. Die Dipol-Dipol-Kopplung von ^{15}N mit ^1H entfällt und das Spektrum wird zu einem reinen ^{15}N -Spektrum reduziert. Dies führt zu schmalen und intensitätsreicheren Signalen, was letztlich auch das Signal / Rausch-Verhältnis positiv beeinflusst.

Bei 360 K und 390 K war die Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) von ^{15}N im Letovicit besonders hoch, so dass die Akkumulationszeit der Spektren sehr lang wurde. Aus diesem Grund wurde für die Messungen bei diesen beiden Temperaturen das Doppelresonanzverfahren der Kreuzpolarisation verwandt. Dieses beruht auf der Übertragung eines Teils der Magnetisierung vom häufiger vertretenen ^1H -Kern mit einem hohen gyromagnetischen Verhältnis auf den weniger empfindlichen ^{15}N -Kern. Der Energietransfer ist jedoch nur dann möglich, wenn die Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllt ist [Hartmann und Hahn 1962].

$$\omega_{1,1\text{H}} = \omega_{1,15\text{N}} = \gamma_{1\text{H}} B_{1,1\text{H}} = \gamma_{15\text{N}} B_{1,15\text{N}} \quad (3.1)$$

Diese Bedingung wird durch eine entsprechende Pulssequenz sowie entsprechende B_1 -Felder eingestellt. Durch die Kreuzpolarisation wird die Sensitivität von ^{15}N entsprechend des Quotienten $\gamma_{1\text{H}} / \gamma_{15\text{N}}$ gesteigert, weshalb auch hier die Intensität der ^{15}N -Signale sowie das Signal / Rausch-Verhältnis steigt. Entscheidenden Einfluss auf die Spektrenqualität hat dabei die Kontaktzeit. Zusätzlich relaxieren auch die ^{15}N -Kerne bei diesem Verfahren über das schneller relaxierende Protonenspinsystem, so dass sich die T_1 -Zeit verkürzt (dies ist nur für X-Kerne gültig, die direkt an Protonen gebunden sind). Der bei der Kreuzpolarisation zwangsweise

auftretenden dipolaren Kopplung zwischen ^1H und ^{15}N wurde durch die oben dargelegte Breitbandentkopplung entgegengewirkt.

3.5.3. Statische ^2H -NMR-Spektroskopie

Statische ^2H -NMR-Spektroskopie an volldeutertem Letovicit wurde durchgeführt, um anhand des Deuteriums Rückschlüsse auf die Bewegungsprozesse der Protonen im Kristall bezüglich der Domänenbildung, Phasenumwandlung und Protonenleitung zu ziehen.

Die Spektren wurden, wie bei statischen Messungen zumeist üblich, mit einer Festkörperechopulsfolge (Kap. 2.5.2.1.) aufgenommen. Die Simulation erfolgte anschließend mit dem in Kapitel 2.5.3. beschriebenen Programm MXQET [Greenfield et al. 1987]. Durch sukzessive Veränderung der Simulationsparameter bis zur Übereinstimmung der simulierten Spektren mit den experimentellen Spektren können so die vorherrschenden Bewegungsprozesse und deren Bewegungsrate bestimmt werden. Der Vergleich der simulierten und experimentellen Spektren erfolgte visuell.

Zusätzlich wurden statische ^2H -NMR-Messungen an einer mit ^{15}N angereicherten, teildeuterten Probe durchgeführt. Diese sollten klären, ob die für statische Spektren relativ geringe Linienverbreiterung der statischen ^2H -NMR-Spektren des volldeuterten Letovicits durch Quadrupol-Wechselwirkungen verursacht werden, oder ob es sich dabei lediglich um dipolare Wechselwirkungen handelt. Die Messbedingungen dieser ergänzenden Experimente waren im Wesentlichen dieselben wie bei den oben beschriebenen statischen ^2H -NMR-Messungen.

3.5.4. Zweidimensionale ^1H -NOESY-MAS-NMR-Spektroskopie

Die zweidimensionalen ^1H -NOESY-MAS-NMR-Messungen der vorliegenden Arbeit an teildeutertem Letovicit dienten dazu, eine Spin-Spin-Diffusion auszuschließen. Dabei sollte geklärt werden, ob es sich bei dem in Kapitel 2.4. beschriebenen chemischen Austausch zwischen den freien Protonen und den Ammoniumprotonen [Fechtelkord et al. 2000] um einen reinen chemischen Austausch handelt, oder ob zusätzliche Spindiffusionseffekte einen Einfluss haben. Zu diesem Zweck wurden ^1H -NOESY-MAS-NMR-Spektren von teildeutertem Letovicit bei drei unterschiedlichen Temperaturen und jeweils verschiedenen Misch-

zeiten aufgenommen. Als Pulsfolge diente die in Kapitel 2.5.2.2. beschriebene NOESY-Pulsfolge.

Die entstandenen Spektren wurden anschließend mit dem Programmpaket XWINNMR, Version 2.6, der Firma Bruker ausgewertet.

4. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse bezüglich der ferroelastischen Minerale Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat und Letovicit dargelegt und diskutiert. Die Proben Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat wurden raman- und IR-spektroskopisch untersucht, während im Falle des Letovicits Festkörper-NMR-Experimente durchgeführt wurden. Die Messungen geben Aufschluss über die improper ferroelastische Phasenumwandlung beider Minerale und die Protonenleitung speziell des Letovicits.

4.1. Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat

Anhand der Proben Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat soll die lokale Struktur innerhalb der ferroelastischen Domänenwände sowie im angrenzenden Bereich untersucht werden. Die Bestimmung der lokalen Symmetrie und des Ordnungsparameters innerhalb der Domänenwand bietet dabei die Möglichkeit, zum Verständnis der improper ferroelastischen Phasenumwandlung beizutragen. Raman- und IR-Spektroskopie sind aufgrund ihrer geringen Korrelationslänge von etwa 5 Å beziehungsweise 10 bis 20 Å besonders gut geeignet, um mögliche strukturelle Unterschiede zwischen Kristall und Domänenwand darzustellen.

4.1.1. Raman-Spektroskopie

In Abbildung 4.1 ist das Ramanspektrum im Wellenlängenbereich von 30 bis 700 cm^{-1} eines Bleiphosphat-Einkristalls bei Raumtemperatur dargestellt. Die Wellenlänge $\bar{\nu}$ ist dabei direkt abhängig von der Resonanzfrequenz der Schwingungen (ν) und deren Energie E .

$$E = h \nu \quad \text{mit} \quad \nu = \bar{\nu} \cdot c \quad (4.1)$$

Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit und h das Plancksche Wirkungsquantum.

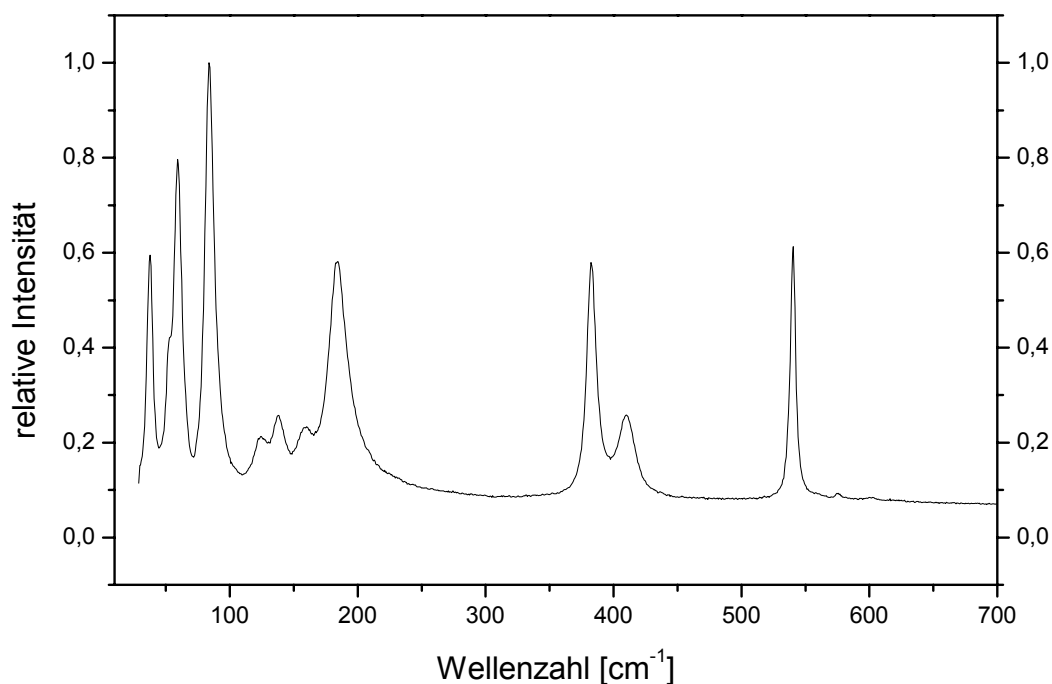


Abb. 4.1: Ramanspektrum eines Bleiphosphat-Einkristalls bei Raumtemperatur

Wie in Kapitel 2.3. beschrieben, ist $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ in der Ferrophase monoklin mit der Raumgruppe $A2/a$. Das Bleiatom $\text{Pb}(1)$ ist dabei auf der 4e Wyckoff-Position platziert. Das verbleibende $\text{Pb}(2)$ -Atom sowie das Phosphoratom und die Sauerstoffatome besetzen jeweils die 8f Wyckoff-Position. Nach der Gruppentheorie sind somit 19 A_g - und 20 B_g -Banden dieser Phase ramanaktiv [Mihailova et al. 2001].

Die atomaren Umgebungen der Sauerstoffatome sind jedoch unterschiedlich. So muss zwischen O -Atomen, die sich an der Spitze eines Phosphattetraeders (O_t) befinden, und denen an der Basis der Tetraeder (O_p) unterschieden werden (Abb. 2.3). Aus der Struktur des Bleiphosphates ergibt sich, dass ein O_t -Atom an ein $\text{Pb}(2)$ -Atom stark gebunden ist, während zu drei $\text{Pb}(1)$ -Atomen eine weniger starke Bindung besteht. Das Basissauerstoffatom dagegen geht mit allen Bleiatomen eine schwächere Bindung ein. Auch die Bleiatome selbst sind lokal unterschiedlich gebunden. So geht das $\text{Pb}(1)$ eine schwache Bindung zu sechs O_p -Atomen ein. Weiterhin bestehen geringe Wechselwirkungen zu sechs O_t -Atomen. Beim $\text{Pb}(2)$ kommt es zu einer starken Bindung zu einem Spitzensauerstoff und zu schwachen Bindungen mit sechs O_p -Atomen. Zusätzlich herrschen geringe Wechselwirkungen zwischen dem $\text{Pb}(2)$ und drei O_p -Atomen der nächsten benachbarten Schicht. Basierend auf diesen Bindungsverhältnissen kalkulierten Mihailova et al. [2001] unter Annahme entsprechender Kraftkonstanten die Wellenzahlen der ramanaktiven Moden. Tabelle 4.1 enthält diese kalkulierten Werte im Rahmen des Messbereiches und die zugehörigen experimentell ermittelten Wellenzahlen der vorliegenden Arbeit.

Tab. 4.1: Experimentell bestimmte Wellenzahlen aus dem Ramanspektrum bei Raumtemperatur eines Bleiphosphat-Einkristalls und kalkulierte Werte nach [Mihailova et al. 2001]

Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{exp}}$ [cm ⁻¹]	Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{calc}}$ [cm ⁻¹]	Anregung der Symmetrie	Art der Schwingung
575	579	A _g	v ₂ (PO ₄), sym O-P-O Biegeschwingung
541	541	A _g	v ₂ (PO ₄), sym O-P-O Biegeschwingung
410	437	A _g	v ₄ (PO ₄), ae O _p -P-O _t Biegeschwingung
382	{ 382	A _g	v ₄ (PO ₄), ie O _p -P-O _p Biegeschwingung
		A _g	v ₄ (PO ₄), ie O _p -P-O _p Biegeschwingung
184	{ 207	A _g	ie O _p Drehung, d.h. ie PO ₄ Rotation
		A _g	ie + ae PO ₄ Rotation
159	152	A _g	ae PO ₄ Rotation
138	141	A _g	ae PO ₄ Translation
123	{ 119	A _g	ie PO ₄ Translation
		A _g	ie PO ₄ Translation
84	83	A _g	ae Pb(2) Vibration und schwache ae PO ₄ Translation
62	60	A _g	ie Pb(2) Vibration und schwache ie PO ₄ Translation entlang b
52	51	A _g	ie Pb(2) Vibration und schwache ie PO ₄ Translation entlang c
38	37	A _g	ie Pb(1) Vibration entlang b

ae = Schwingung außerhalb der Ebene

ie = Schwingung innerhalb der Ebene

O_t = Spitzensauerstoffatom der Phosphattetraeder

O_p = Basissauerstoffatom der Phosphattetraeder

Die experimentellen Daten stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Da die Raman-Streuung der A_g-Banden weitaus stärker ist als die der B_g-Banden, dominieren in dem hier unpolarisiert aufgenommenen Ramanspektrum die A_g-Moden.

Salje und Ishibashi [1996] stellten bereits theoretische Berechnungen zur lokalen Struktur innerhalb der Domänenwände an. Sie sagten vorher, dass die durch die Domänenwände angeregten Resonanzen die akustischen Phononen zu niedrigeren Energien verschieben. Dies würde zu asymmetrischen Linienverbreiterungen führen. Es ist davon auszugehen, dass auch optische Phononen aufgrund ihrer geringen Ornstein-Zernike Länge dieses Verhalten zeigen [Gebhardt und Krey 1980]. Weiterhin ist aus molekulardynamischen Berechnungen bekannt, dass die Symmetrie innerhalb der Domänenwand der Symmetrie der Paraphase des Bleiphosphates

entspricht [Novak und Salje 1998a, 1998b]. Deshalb wird angenommen, dass das experimentelle Raumtemperaturspektrum des Bleiphosphates in Bereichen mit vielen Domänenwänden bereits Profilvariationen der Paraphase zeigt, die durch die Wandvolumina der ferroischen Domänen verursacht werden. Erste dies bestätigende Untersuchungen hierzu führten Bismayer et al. [2000a] durch.

Um die theoretisch zu erwartenden Profilvariationen der trigonalen Paraphase zuordnen zu können, wurden die in Abbildung 4.2 gezeigten temperaturabhängigen Raman-Messungen an Bleiphosphat durchgeführt. In den Ramanspektren ist der trikritische Phasenübergang vom Spektrum der monoklinen Phase hin zum Spektrum der trigonalen Symmetrie zu sehen. Jedoch liegt die in den Ramanspektren zu beobachtende lokale Phasenumwandlungstemperatur höher als die makroskopische Übergangstemperatur. Diese Diskrepanz wurde ramanspektroskopisch erstmals von Benoit und Chapelle [1974] beobachtet.

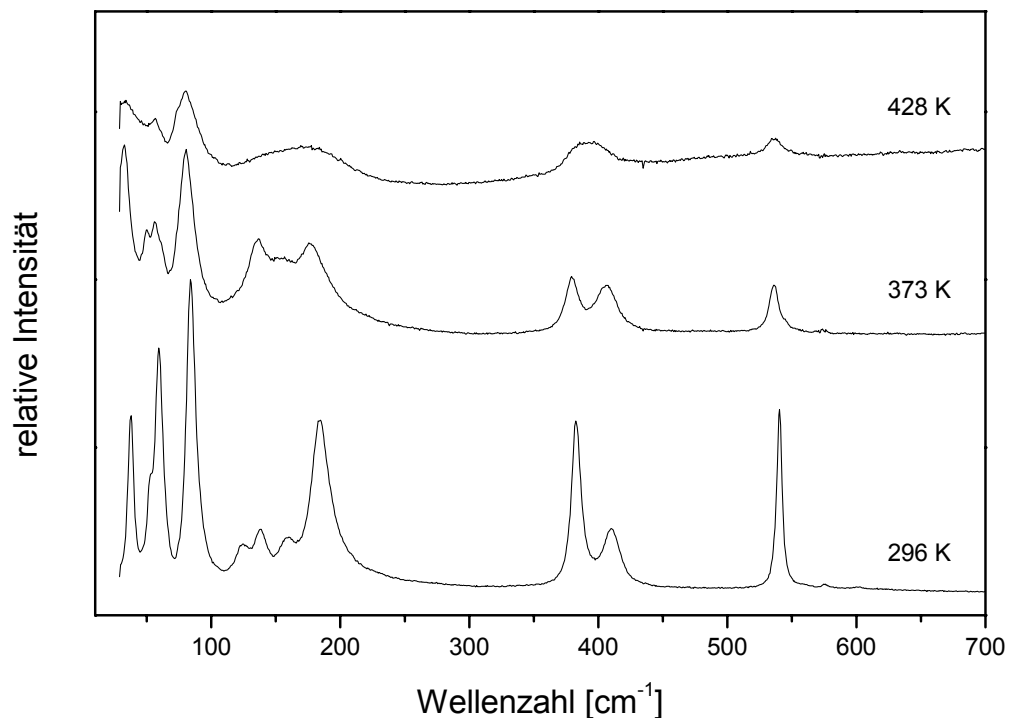


Abb. 4.2: Temperaturabhängige Darstellung des Ramanspektrums von Bleiphosphat

In der Paraphase zeigt $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ die Symmetrie $R\bar{3}m$. Die Bleiatome besetzen die Wyckoff-Positionen 3a und 6c, Phosphor befindet sich auf der Position 6c. Die beiden Sauerstoffatome sind auf den Wyckoff-Positionen 6c und 18h vorzufinden. Daraus ergeben sich in der paraelastischen Phase fünf ramanaktive A_{1g} - und sechs E_g -Banden.

Tabelle 4.2 enthält die experimentell bestimmten Banden des Spektrums im gemessenen Frequenzbereich bei 428 K sowie die von Mihailova et al. [2001] theoretisch berechneten. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Werte. Die Abweichungen in den Wellenzahlen bei 393 cm^{-1} und 163 cm^{-1} sind dadurch zu erklären, dass es zu einer Überlagerung der einzelnen Banden kommt. Weiterhin wurden die Berechnungen für einen makroskopisch trigonalen Kristall durchgeführt. Bei der Temperatur von 428 K befindet sich der Kristall jedoch kurz unterhalb der Phasenumwandlung und ist makroskopisch gesehen noch monoklin. Oberhalb von $T_C = 453\text{ K}$ variiert das Ramanspektrum im Bereich der intermediären Phase (453 K bis 560 K) indes minimal [Bismayer 1982], so dass das Spektrum bei 428 K zur Betrachtung der Messungen von Bereichen mit vielen Domänenwänden herangezogen werden kann.

Tab. 4.2: Experimentell bestimmte Wellenzahlen aus den Ramanspektren von Bleiphosphat bei 428 K sowie die für die Paraphase entsprechenden berechneten Werte nach [Mihailova et al. 2001]

Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{calc}} [\text{cm}^{-1}]$	Anregung der Symmetrie	Art der Schwingung
535	539	E_g	$\nu_2(\text{PO}_4)$, sym O-P-O Biegeschwingung
393	{ 439 382	A_{1g}	$\nu_4(\text{PO}_4)$, ae O_p -P- O_t Biegeschwingung
		E_g	$\nu_4(\text{PO}_4)$, ie O_p -P- O_p Biegeschwingung
163	{ 158 142 115	E_g	ae PO_4 Rotation
		A_{1g}	ae PO_4 Translation
		A_{1g}	ie PO_4 Translation
80	83	A_{1g}	ae Pb(2) Vibration und schwache ae PO_4 Translation
56	52	E_g	ie Pb(2) Vibration und schwache ie PO_4 Translation

ae = Schwingung außerhalb der Ebene

ie = Schwingung innerhalb der Ebene

O_t = Spitzensauerstoffatom der Phosphattetraeder

O_p = Basissauerstoffatom der Phosphattetraeder

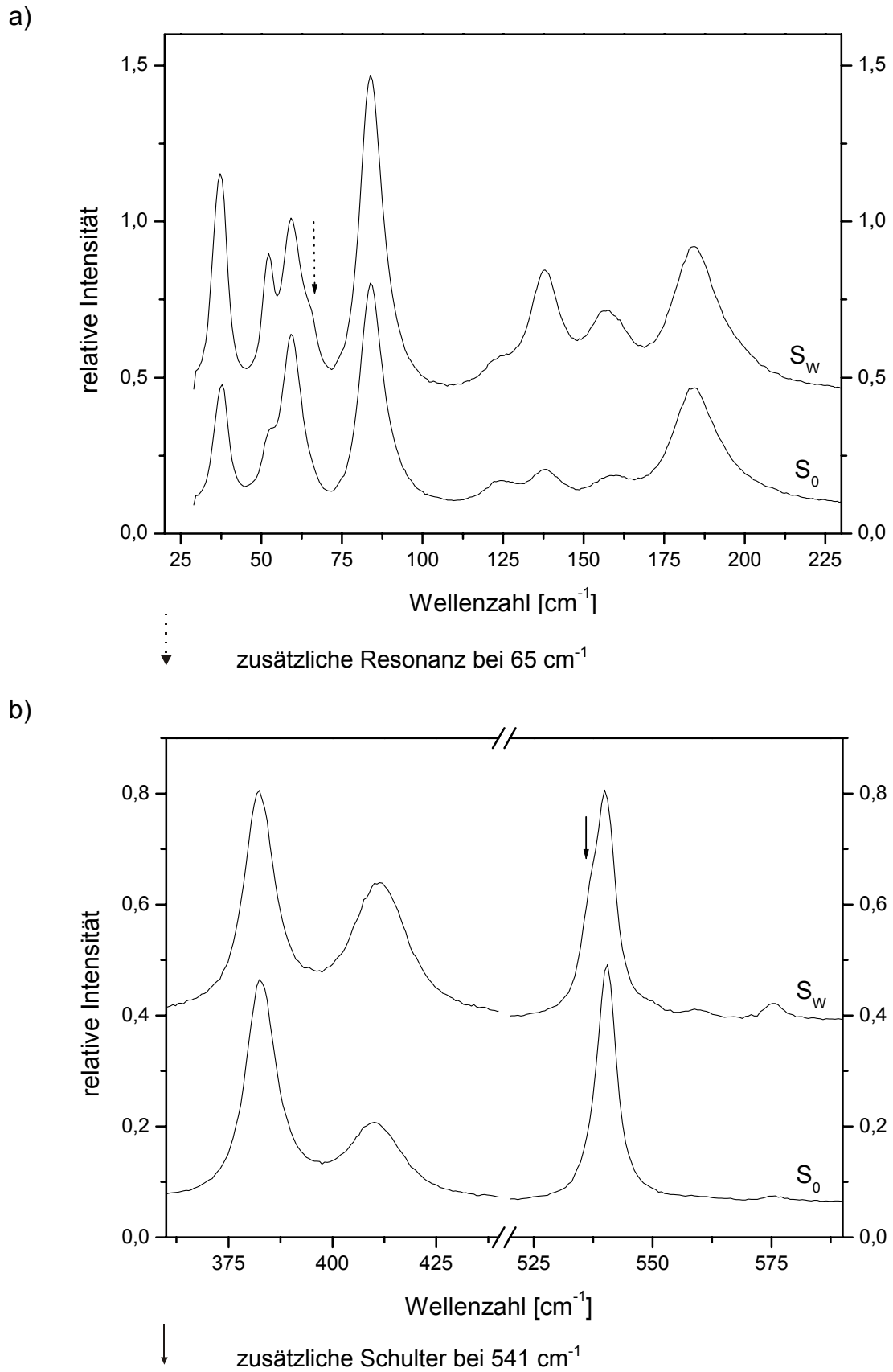


Abb. 4.3: Ramanspektren von Bleiphosphat bei Raumtemperatur in einem Bereich ohne Domänen (S_0) und in einem Bereich mit etwa 80 W-Wänden (S_w)

Die Abbildungen 4.3a und 4.3b enthalten Raumtemperaturspektren von Bleiphosphat in einem Bereich ohne Domänen (S_0) und in einem Bereich mit etwa 80 W-Wänden (S_W). Wie bereits theoretisch vorhergesagt [Salje und Ishibashi 1996, Novak und Salje 1998a, 1998b], gibt es Unterschiede zwischen diesen Spektren: (1a) die durch einen Pfeil gekennzeichnete Schulter sowie (1b) eine Frequenzverschiebung zu geringeren Energien der Bande bei 541 cm^{-1} , (2) die durch einen gestrichelten Pfeil markierte zusätzliche Resonanz bei 65 cm^{-1} , (3) das im S_W -Spektrum größere Intensitätsverhältnis $\frac{I(\omega=52)}{I(\omega=62)}$ und (4) die in den Spektren mit Domänenwänden größeren Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Schwingungen außerhalb der Ebene zu den Schwingungen innerhalb der Ebene von $\frac{I(\omega=138)}{I(\omega=123)}$, $\frac{I(\omega=159)}{I(\omega=184)}$ und $\frac{I(\omega=410)}{I(\omega=382)}$.

Beim Vergleich dieser Unterschiede mit den Hochtemperaturspektren zeigt sich, dass die unter (1b) aufgeführte Frequenzverschiebung der Bande bei 541 cm^{-1} sowie die unter (3) und (4) erwähnten höheren Intensitätsverhältnisse auch in den Spektren bei erhöhten Temperaturen zu beobachten sind. Das Auftreten von ferroischen Domänenwänden bedingt also deutlich erkennbare Profilvariationen hochenergetischer Moden im Ramanspektrum. Diese von den W-Wänden verursachten Variationen entsprechen dem Spektrenverlauf hin zur paraelastischen Phase von Bleiphosphat und zeigen, dass die W-Wände im Wandzentrum bereits trigonal sind.

Die oben genannten Variationen sind symmetriebedingt und folglich proportional zum strukturellen Ordnungsparameter. Dafür ist vornehmlich die Auslenkung der Bleiatome beim Übergang zur trigonalen Phase verantwortlich. Wie in Kapitel 2.3. beschrieben, werden die Bleiatome beim Phasenübergang entlang der zweizähligen monoklinen Achsen ausgelenkt. Da auch bei Raumtemperatur das Innere der Domänenwände bereits in der Symmetrie der Paraphase vorliegt, die Domänen selbst jedoch monoklin sind, kommt es in der Nähe der Wände zu einem Bruch der lokalen Symmetrie. Auf diese Weise entsteht innerhalb der Wand ein Gradientenverlauf des Ordnungsparameters, wobei Q auf jeder Seite der Wand ein unterschiedliches Vorzeichen besitzt (Abb. 4.4). Der Übergang von einer Domäne zur nächsten wird durch die Näherung

$$Q^2 \sim \tanh(r/w) \quad (4.2)$$

beschrieben [Bismayer et al. 2000b]. Dabei bezeichnet r die Raumkoordinaten senkrecht zur Wand und w die Wanddicke. Dem Gradientenverlauf ist zu entnehmen, dass der Ordnungsparameter der Wände an jedem Ort kleiner ist, als der

Ordnungsparameter im Domänenvolumen. Somit trägt die gesamte Wand zu den Unterschieden in den Ramanspektren bei. Das erhaltene S_W -Spektrum ist letztlich eine Superposition der Signale des Einkristalls sowie der Signale der Wände und bestätigt die theoretische Annahme, dass Domänen und Wände in unterschiedlichen strukturellen Modifikationen vorliegen.

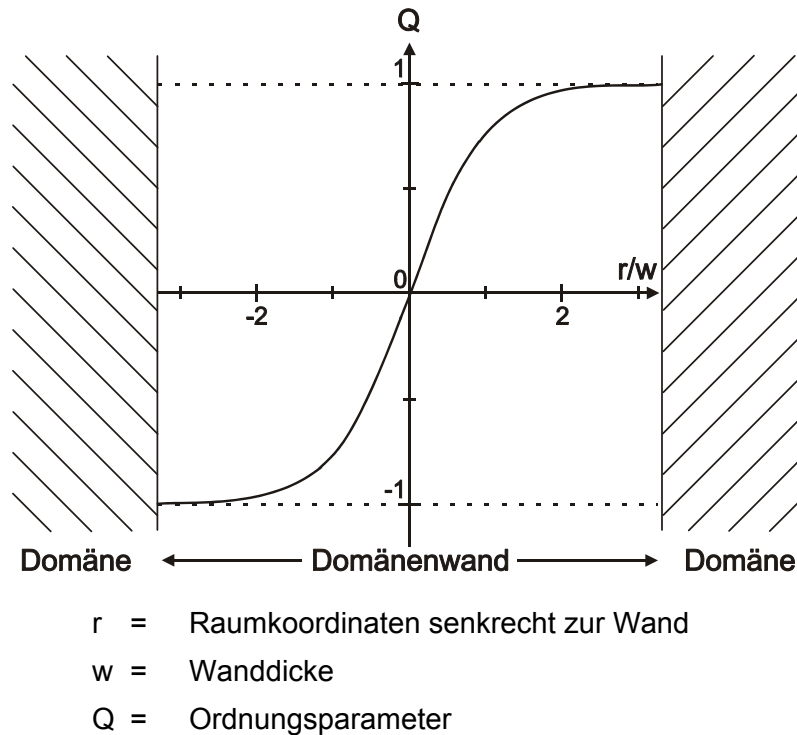


Abb. 4.4: Ordnungsparameterverlauf innerhalb einer Domänenwand

Auf der Basis der Berechnungen von Mihailova et al. [2001] konnte gezeigt werden, dass die Auslenkung der Pb(2)-Atome entlang der zweizähligen Achsen für die asymmetrische Linienverbreiterung bei 541 cm^{-1} (1a) verantwortlich ist. Dagegen wird die Erniedrigung der Frequenz der Schwingung bei 541 cm^{-1} im S_W -Spektrum (1b) durch die Reorientierung der Phosphattetraeder verursacht: Einige der Phosphattetraeder innerhalb der Wand liegen bereits in trigonaler Symmetrie vor (Kap. 2.3.). Dies hat das Weichwerden der $\nu_2(\text{PO}_4)$ Biegeschwingung zur Folge.

Das zusätzliche Signal bei 65 cm^{-1} (2) ist ebenfalls durch die Auslenkung der Pb(2)-Atome zu erklären. Durch Schwingung der Bleiatome außerhalb der Ebene wird vermutlich die B_u -Bande bei 65 cm^{-1} ramanaktiv und stellt sich im Spektrum als Zusatzsignal dar. Das größere Verhältnis der beiden A_g -Moden $\frac{I(\omega=52)}{I(\omega=62)}$ im S_W -

Spektrum (3) ist durch eine Frequenzannäherung dieser A_g -Banden zu erklären. Das heißt, dass mit steigender Anzahl an Domänenwänden diese beiden Signale zunehmend häufiger bei 52 cm^{-1} und 50 cm^{-1} statt bei 62 cm^{-1} und 52 cm^{-1} liegen.

Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse $\frac{I(\omega = 138)}{I(\omega = 123)}$, $\frac{I(\omega = 159)}{I(\omega = 184)}$ und $\frac{I(\omega = 410)}{I(\omega = 382)}$ (4) sind im Auftreten des freien Elektronenpaares in den Pb^{+2} -Atomen begründet [Kiat et al. 1991, Mihailova et al. 2001]. Die Orbitale, welche die freien Elektronenpaare enthalten, sind in der Paraphase senkrecht zur Bleischicht (Kap. 2.3.) ausgerichtet, in der monoklinen Modifikation hingegen sind sie leicht zur Schicht geneigt. Somit ändert sich die lokale anisotrope Polarisierung, wenn die Elektronenorbitale aus ihrer monoklinen Position in Richtung der trigonalen Lage ausgelenkt werden. Dies hat Auswirkungen auf die Elektronendichte und verändert folglich die Polarität der Bindungen. Dadurch steigt die Intensität der Moden, die durch Schwingungen aus der Ebene heraus hervorgerufen werden, während Schwingungen innerhalb der Ebene Intensitätsverluste zeigen. Aus diesem Grund sind in den Ramanspektren des Bleiphosphates mit vielen W-Wänden weitaus größere Intensitätsverhältnisse der PO_4 -Translationsbande, der PO_4 -Rotationsbande und der Bande der asymmetrischen Biegeschwingung $\nu_4(\text{PO}_4)$ zu beobachten.

4.1.2. IR-Spektroskopie

In dieser Arbeit wurden IR-Spektren sowohl von reinem Bleiphosphat ($x = 0$) als auch von den Mischkristallproben mit einem Arsen-Gehalt von $x = 0,23$ und $x = 0,67$ aufgenommen (Abb. 4.5). Im Weiteren wird untersucht, ob die durch die Domänenwände verursachten Profilvariationen der Ramanspektren ebenso in den IR-Messungen zu beobachten sind. Zusätzlich gilt das Interesse der Abhängigkeit dieser Variationen von der chemischen Zusammensetzung der Kristalle.

Abbildung 4.5 zeigt die unpolarisiert aufgenommenen Reflexionsspektren der untersuchten Einkristalle bei Raumtemperatur. Dargestellt sind die Moden bei im Frequenzbereich um 1000 cm^{-1} . Bei niedrigeren und höheren Frequenzen kommt es aufgrund der Dicke der Proben ($100 \mu\text{m}$) zu Interferenzen, die eine weitere klassische Auswertung der hier aufgenommenen Spektren in diesen Messbereichen verhindern. Die Zuordnung der Banden (Tab. 4.3) erfolgte nach Salje und Ishi [1977] sowie Salje und Bismayer [1981].

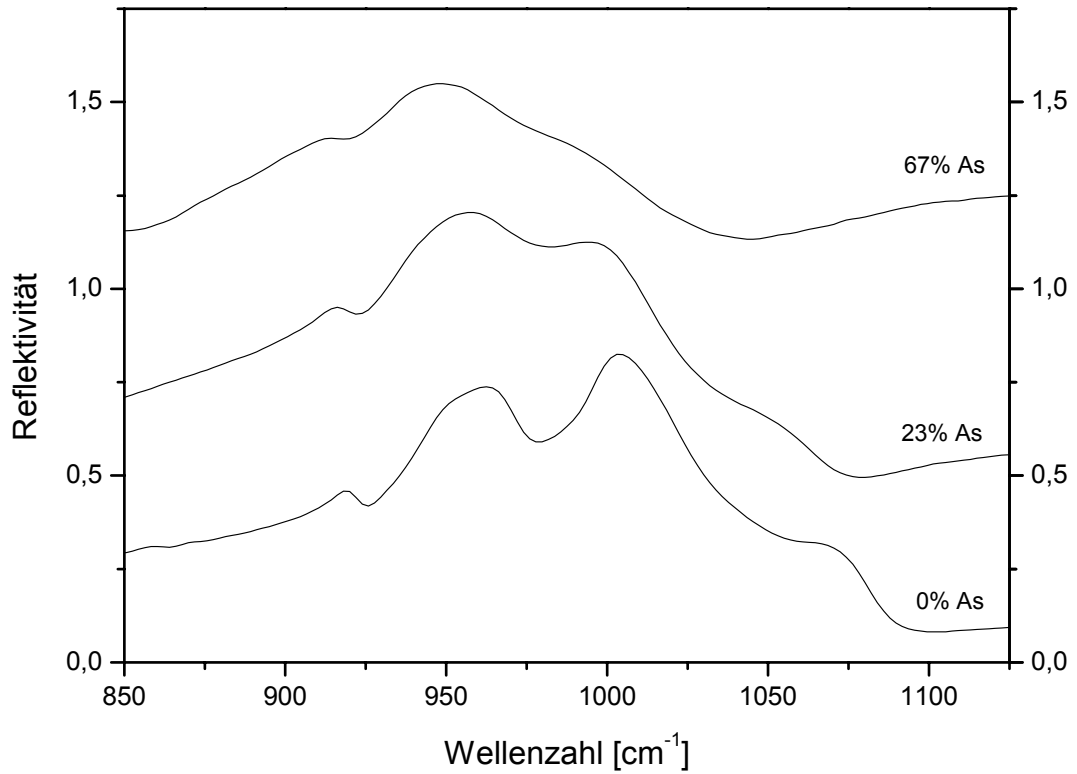


Abb. 4.5: IR-Spektren von Bleiphosphat- und Bleiphosphat-Arsenat-Einkristallen bei Raumtemperatur

Tab. 4.3: Zuordnung der experimentell bestimmten Wellenzahlen aus den IR-Spektren eines Bleiphosphat-Einkristalls bei Raumtemperatur nach [Salje und Ishi 1977, Salje und Bismayer 1981]

Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{exp}}$ [cm ⁻¹]	Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{ref}}$ [cm ⁻¹]	Anregung der Symmetrie	Art der Schwingung
919	919	A _u	ν ₁ (PO ₄)
960	943,5	B _u	
	965	A _u	
	986	B _u	
1004	994,5	A _u	ν ₃ (PO ₄)
	1010	B _u	
1066	1053	A _u	

In Abbildung 4.6 sind zu Vergleichszwecken polarisiert gemessene IR-Spektren in Reflexionsgeometrie von $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ bei Raumtemperatur nach Salje und Bismayer [1981] dargestellt. Durch Polarisation der infraroten Anregungsstrahlung können A_u - und B_u -Moden voneinander separiert werden. Bei einer Polarisation der infraroten Strahlung parallel zu den zweizähligen Achsen zeigt das Spektrum lediglich die A_u -Moden. Dagegen werden bei einer Polarisation der Strahlung senkrecht dazu auch die B_u -Moden angeregt. Da die IR-Spektren in dieser Arbeit jedoch mit unpolarisierter Strahlung gemessen wurden, kommt es zu einer Überlagerung der A_u - und B_u -Moden der Phosphatschwingungen im IR-Spektrum. Im Rahmen dieser Superposition stimmen die experimentell bestimmten Wellenzahlen gut mit denen der Referenz überein.

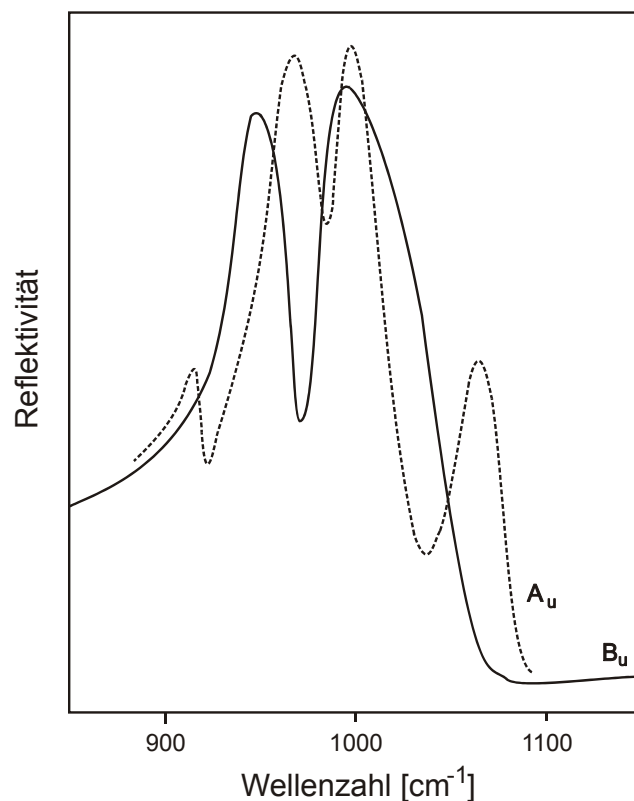


Abb. 4.6: Polarisiert aufgenommenes Reflexionsspektrum der Phosphatschwingung bei 1000 cm^{-1} nach [Salje und Bismayer 1981]

Die Spektren der mit Arsen dotierten Minerale zeigen aufgrund der Mischkristallbildung superpositionierte Moden der PO_4 - und AsO_4 -Schwingungen (Abb. 4.5). Durch den steigenden Arsenatgehalt kommt es zu sinkenden Intensitäten der Phosphatschwingungen. Zudem sind mit zunehmendem AsO_4 -Anteil Verschiebungen der Phosphat-Banden zu niedrigeren Energien zu erkennen (Aufweichen). Weiterhin treten Linienverbreiterungen der Phosphatmoden in den Spektren der As-

haltigen Kristalle auf. Diese sind in einer Zunahme der Besetzungsunordnung begründet, die bei der statischen Substitution der PO_4 -Tetraeder durch AsO_4 -Tetraeder entsteht. Die letztlich gemessenen Spektren (23% und 67%) stellen entsprechend eine Überlagerung von A_u - und B_u -Moden sowohl der PO_4 - als auch der AsO_4 -Schwingungen dar.

Nach Kenntnis der Raman-Ergebnisse sind auch in den IR-Messungen Variationen der Spektren in Bereichen mit vielen Domänen im Vergleich zu domänenfreien Bereichen zu erwarten. Die Wände sind ihrem Inneren wie erwähnt bereits von der Symmetrie der Paraphase. Um die erwarteten Profilvariationen dem Gradientenverlauf des strukturellen Ordnungsparameters innerhalb der Wände zuzuordnen zu können, wurden temperaturabhängige IR-Messungen von Bleiphosphat-Einkristallen durchgeführt (Abb. 4.7). Diese zeigen, in welcher Form sich die IR-Spektren bei steigender Temperatur hinsichtlich der Phasenumwandlung zum trigonalen Kristall ändern.

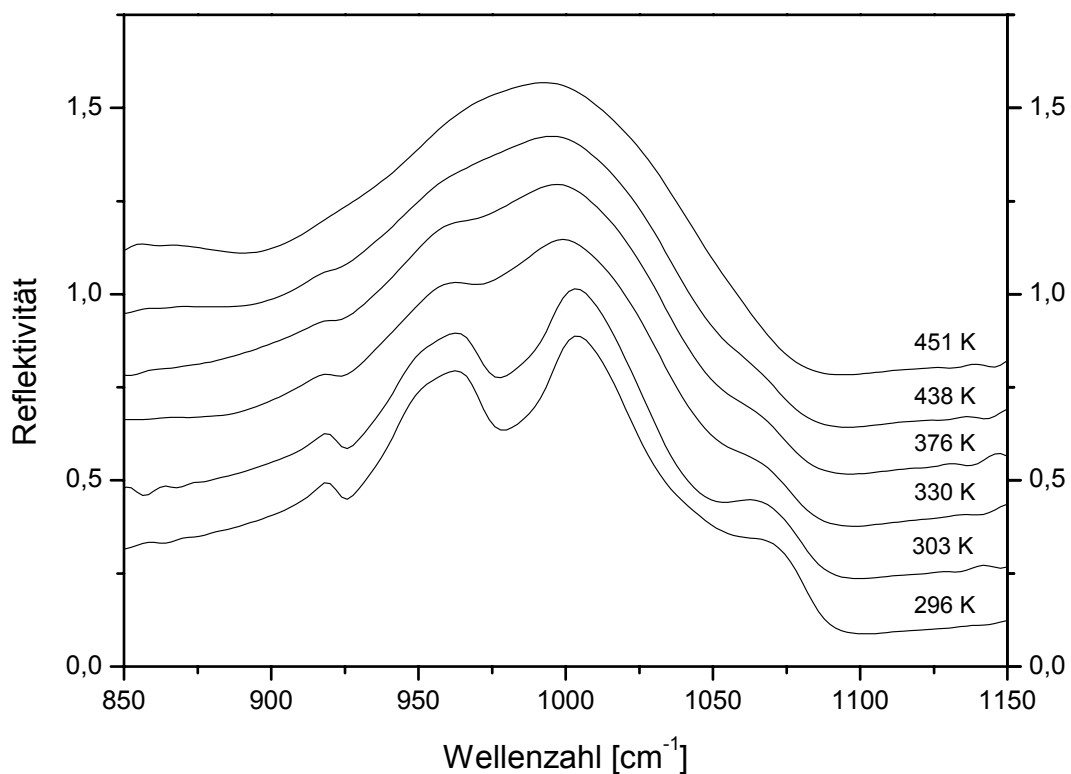


Abb. 4.7: Temperaturabhängiger Verlauf der IR-Spektren eines Bleiphosphat-Einkristalls

Mit steigender Temperatur koinzidieren die A_u - und B_u -Moden in einem E_u -Band ($\nu_4(\text{PO}_4)$) der paraelastischen Phase. Dabei kommt es nur zu geringen Verschiebungen der Banden, jedoch steigt die Linienbreite der A_u - und B_u -Moden mit zunehmender Temperatur an, während ihre Intensität sinkt. Auch in den IR-Spektren zeigt sich, wie in den Ramanspektren, der trikritische Übergang von den Resonanzen der $A2/a$ -

Symmetrie hin zur trigonalen Phase. Die lokale Umwandlungstemperatur ist in den IR-Spektren ebenfalls höher als die makroskopische Übergangstemperatur. Dies wurde IR-spektroskopisch erstmals von Luspín et al. [1979] beobachtet. Oberhalb von T_C sind trotz makroskopisch trigonaler Symmetrie Signale der monoklinen Phase zu erkennen. Diese Resonanzen werden durch zum Teil noch lokale monokline Bereiche in der trigonalen Modifikation verursacht (siehe Kapitel 4.1.1.).

Bei der Betrachtung des Spektrums des reinen Bleiphosphates bei Raumtemperatur im domänenfreien Bereich im Vergleich zum Spektrum eines Bereiches mit etwa 60 W-Wänden zeigen sich deutliche Unterschiede (Abb. 4.8). Als Vergleichsgrundlage diene die Bande bei 1010 cm^{-1} , da sie die intensivste Bande des reinen Bleiphosphates ist.

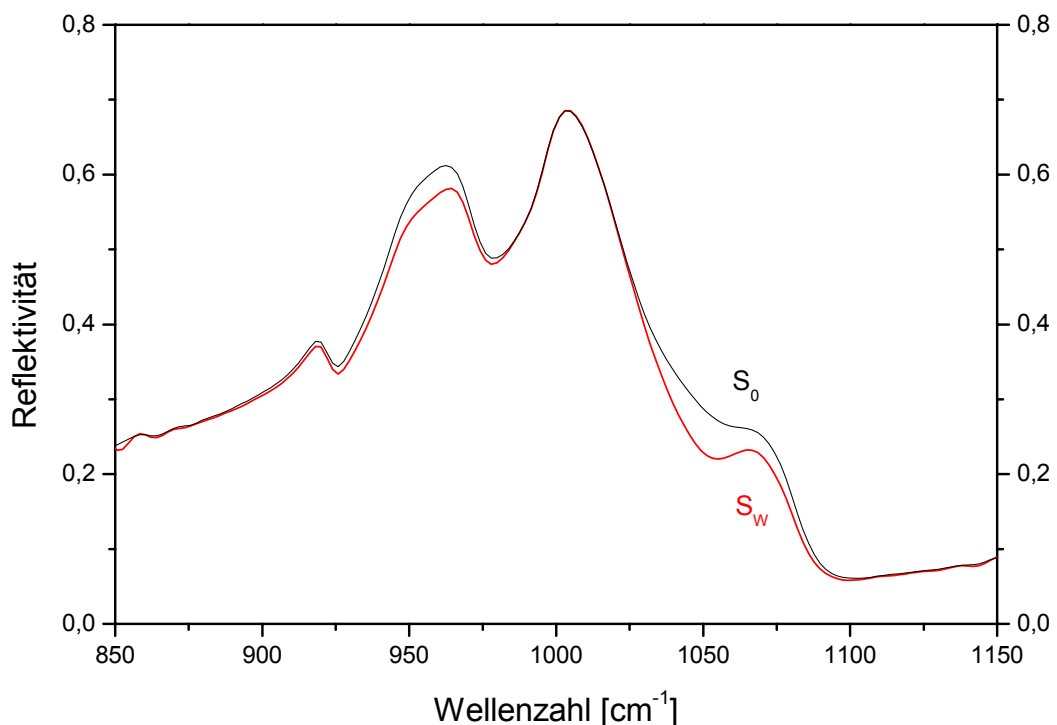


Abb. 4.8: IR-Spektren von Bleiphosphat bei Raumtemperatur in einem Bereich ohne Domänen (S_0) und in einem Bereich mit etwa 60 W-Wänden (S_W)

Im S_W -Spektrum sind im Vergleich zum domänenfreien Spektrum (S_0) geringere Intensitäten der A_u - und B_u -Moden zu erkennen, die ebenso in den temperaturabhängigen Messungen zu beobachten sind. Zusätzlich nehmen die Linienbreiten der Resonanzen bei etwa 960 cm^{-1} und 1066 cm^{-1} leicht zu. Eine solche Linienverbreiterung ist auch in den Messungen bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur zu erkennen.

Die beschriebenen Variationen der Phosphatschwingungen zwischen den Spektren der domänenfreien und der hochverzwilligten Bereiche werden ebenfalls durch

einen Gradientenverlauf des strukturellen Ordnungsparameters innerhalb der W-Wände verursacht. Durch die strukturelle Modifikation innerhalb von Domänenwänden kommt es zu einer Koinzidenz und Überlagerung der A_u - und B_u -Moden mit dem E_u -Band. Der in den Phosphatschwingungen des IR-Spektrums zu beobachtende gradientenartige Verlauf von Q wird, entsprechend der Auslenkung der Bleiatome, auch durch die Reorientierung der Phosphattetraeder hervorgerufen. Beim Übergang zur paraelastischen Phase vergrößert sich der P-O-Abstand und es ändert sich die strukturelle Position der Phosphattetraeder sowie deren Ausrichtung. Dies bewirkt, analog zur Reorientierung der Bleiatome, einen Bruch der lokalen Symmetrie innerhalb der Domänenwände. Auf diese Weise bedingt auch die Symmetrieänderung der Phosphattetraeder innerhalb der Wand den in Kapitel 4.1.1. beschriebenen Gradientenverlauf von Q (Abb. 4.4). Die Fluktuation des Ordnungsparameters ist somit der Grund für die Linienverbreiterungen sowie die Intensitätsunterschiede der A_u - und B_u -Moden in den IR-Spektren der hochverzwillingten Bereiche. Das resultierende S_W -Spektrum wird entsprechend durch Superposition der Signale des Einkristalls (Ferrophase) und der Beiträge der Wände (Paraphase) gebildet.

Auch die Spektren der dotierten Minerale zeigen Unterschiede in den Moden in der Region um 1000 cm^{-1} in einem domänenreichen Bereich im Vergleich zu einem einkristallinen Bereich (Abb. 4.9 und 4.10).

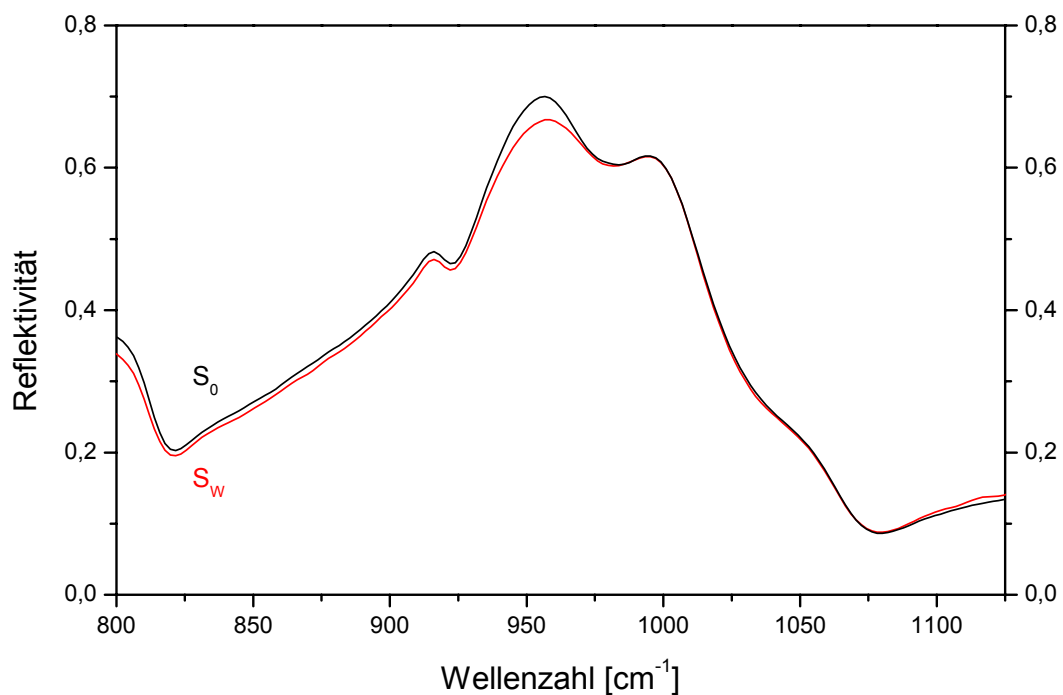


Abb. 4.9: IR-Spektren von Bleiphosphat-Arsenat bei einem As-Gehalt von $x = 0,23$ ($\text{Pb}_3(\text{P}_{0,77}\text{As}_{0,23}\text{O}_4)_2$) bei Raumtemperatur in einem Bereich ohne Domänen (S_0) und in einem Bereich mit etwa 30 W-Wänden (S_W)

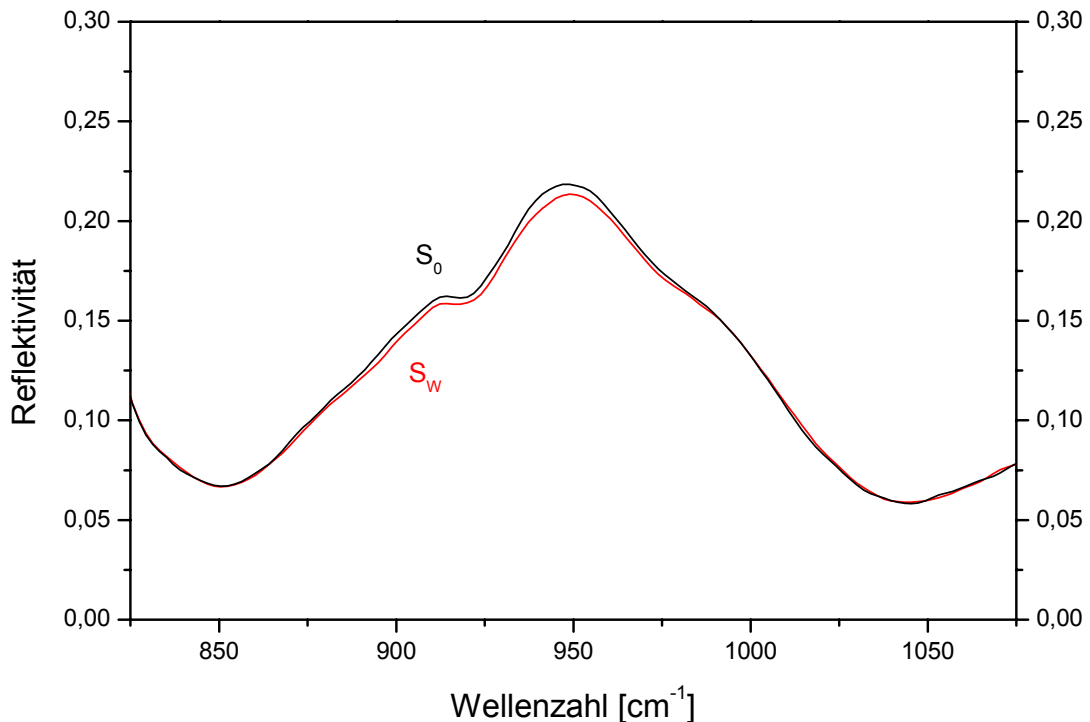


Abb. 4.10: IR-Spektren von Bleiphosphat-Arsenat bei einem As-Gehalt von $x = 0,67$ ($\text{Pb}_3(\text{P}_{0,33}\text{As}_{0,67}\text{O}_4)_2$) bei Raumtemperatur in einem Bereich ohne Domänen (S_0) und in einem Bereich mit etwa 15 W-Wänden (S_W)

Obwohl in der angeregten Region weitaus weniger W-Wände vorhanden waren (etwa 30 W-Wände im Kristall mit $x = 0,23$ und etwa 15 W-Wände im Kristall mit $x = 0,67$), liegen Intensitätsunterschiede der S_W -Spektren verglichen mit den S_0 -Spektren vor. Als Referenz diente wie schon in den IR-Spektren des reinen Bleiphosphates die entsprechende Schwingung bei etwa 1000 cm^{-1} . Bei Dotierung mit Arsen treten ebenfalls geringere Intensitäten der Moden bei 916 cm^{-1} (914 cm^{-1} bei $x = 0,67$) und 956 cm^{-1} (948 cm^{-1} bei $x = 0,67$) im S_W -Spektrum auf. Diese entsprechen den Moden des reinen Bleiphosphates bei 919 und 960 Wellenzahlen und sind durch die Dotierung zu geringeren Energien verschoben. Zusätzlich kommt es auch hier zur Linienverbreiterung der Schwingung bei 956 cm^{-1} (beziehungsweise 948 cm^{-1}). Lediglich die Mode bei 1053 cm^{-1} (bzw. 1024 cm^{-1}) zeigt keinerlei Sensitivität bezüglich des Auftretens von Domänenwänden im Kristall. Dies ist dadurch zu erklären, dass durch den steigenden Gehalt von Fremdatomen T_C renormiert wird (Abb. 2.5) und deshalb die A_U - und B_U -Moden bereits bei Raumtemperatur in das E_U -Band der Paraphase zusammenlaufen. Zusätzlich sinkt die Intensität dieser Phosphatschwingung aufgrund des steigenden As-Gehaltes. Somit ist die Resonanz bei 1053 (bzw. 1024) Wellenzahlen in den IR-Spektren der

Einkristalle intensitätsschwächer und entsprechend unempfindlicher gegenüber Signalen, die durch die ferroischen Wände verursacht werden.

Die zuvor beschriebenen Variationen der S_W -Spektren im Vergleich zu den Einkristallspektren der dotierten Proben werden durch den Gradientenverlauf des Ordnungsparameters innerhalb der Domänenwände verursacht. In den IR-Spektren der As-haltigen Kristalle zeigt sich ebenso, dass Q innerhalb der Wand geringer ist als in den angrenzenden Domänen. Im Falle der $Pb_3(P_{0.77}As_{0.23}O_4)_2^-$ und $Pb_3(P_{0.33}As_{0.67}O_4)_2^-$ -Kristalle vergrößern sich sowohl der P-O- als auch der As-O-Abstand in den Phosphat- und Arsenattetraedern beim Übergang zur paraelastischen Phase. Zusätzlich verkippfen die Tetraeder bei der Umwandlung und werden entlang der zweizähligen Drehachsen ausgelenkt. Diese Reorientierung der PO_4^- und AsO_4^- -Tetraeder bedingt die Profilvariationen der IR-Anregungen der hochverzwilligten Bereiche. Sie sind aufgrund der geringeren Anzahl der W-Wände im Anregungsbereich jedoch weniger stark ausgeprägt.

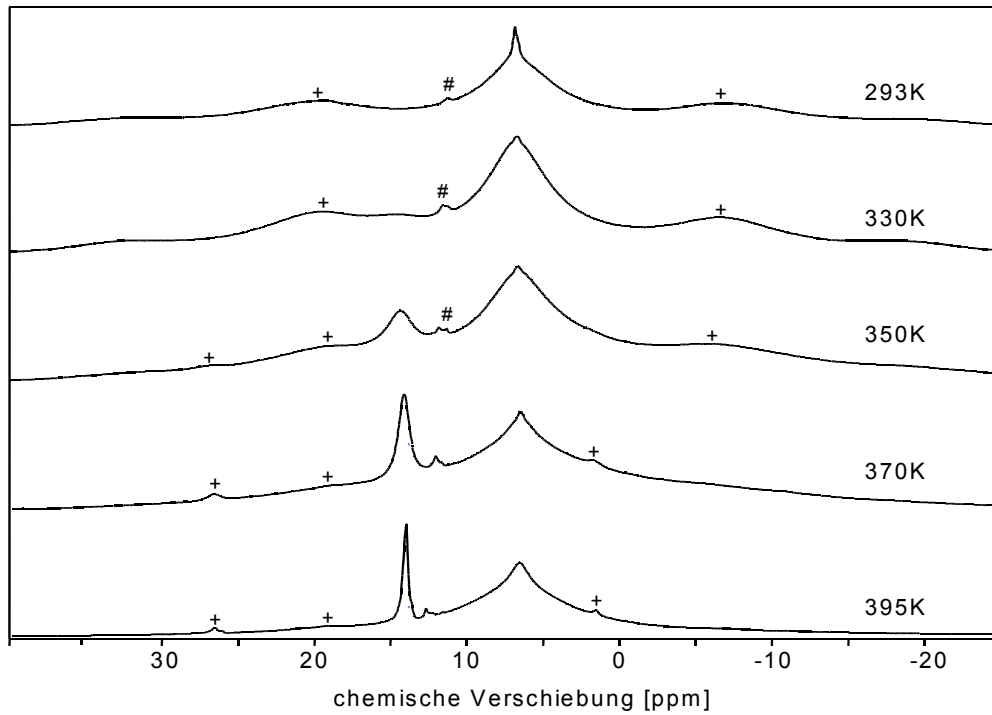
4.2. Letovicit

Die folgenden Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen an Letovicit können die Bewegungsprozesse, die bei der improper ferroelastischen Phasenumwandlung und der Protonenleitung stattfinden, näher charakterisieren. NMR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, die relevanten Bewegungsmechanismen auf atomarer Ebene zu untersuchen. Dazu wurden hier statische ^1H -NMR- sowie ^1H -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-, ^{15}N -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-, statische ^2H -NMR- und zweidimensionale ^1H -NOESY-MAS-NMR-Experimente durchgeführt.

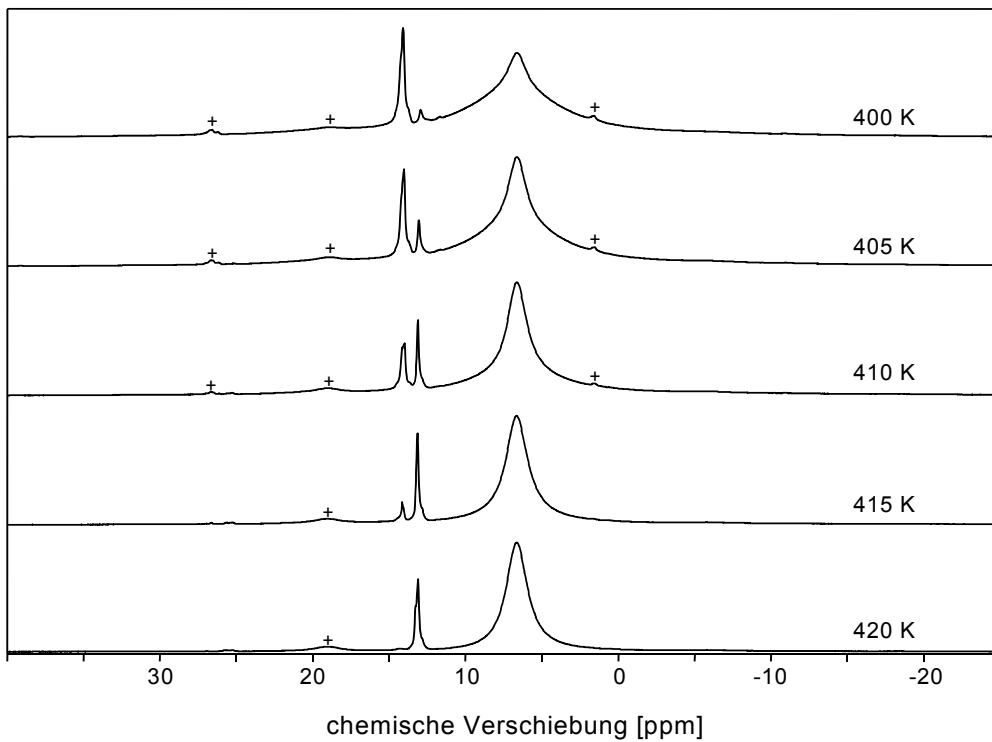
4.2.1. Statische ^1H -NMR- und ^1H -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Spektroskopie

In vorangegangenen ^1H -MAS-NMR-Experimenten [Fechtelkord et al. 2000] ist es gelungen, das Signal der Ammoniumprotonen und die beiden Signale der freien Protonen der Ferro- und der Paraphase des Letovicits anhand ihrer chemischen Verschiebung zu unterscheiden (Abb. 4.11a und 4.11b). Bei Raumtemperatur ist nur das Signal der Ammoniumprotonen bei 7 ppm zu beobachten, das aufgrund von dipolaren Wechselwirkungen breit ist. Seine Linienform ändert sich mit steigender Temperatur von anfangs gaußförmig über eine Dreiecksform hin zu einer Lorentz-Linie. Die Resonanz der freien Protonen ist bei Raumtemperatur besonders breit und hebt sich daher nicht vom Untergrund ab. Dies liegt an der geringen Dynamik der freien Protonen bei Raumtemperatur, so dass starke homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und eine Verteilung der isotropen chemischen Verschiebung herrschen. Mit steigender Temperatur nimmt die Bewegungsrate der Protonen zu und die Signale werden schmaler. Dies führt dazu, dass ab 335 K die Resonanz der freien Protonen bei 14,5 ppm zu erkennen ist. Bei weiter steigender Temperatur ist ab 375 K ein zweites Signal der freien Protonen bei 13 ppm zu sehen. Dieses kann anhand von Abstandsberechnungen [Fechtelkord et al. 2000] der Paraphase zugeordnet werden, während das erste freie Protonensignal von den Protonen der Ferrophase verursacht wird. Im Temperaturverlauf zeigt sich, dass die Resonanz der freien Protonen der Ferrophase (H(1)) mit steigender Temperatur an Intensität verliert und ab 420 K ganz verschwindet. Die Resonanz der freien Protonen der Paraphase (H(2)) gewinnt hingegen an Intensität. Im Temperaturbereich von 375 K bis 420 K kommt es zu einer Koexistenz beider Phasen.

a)



b)



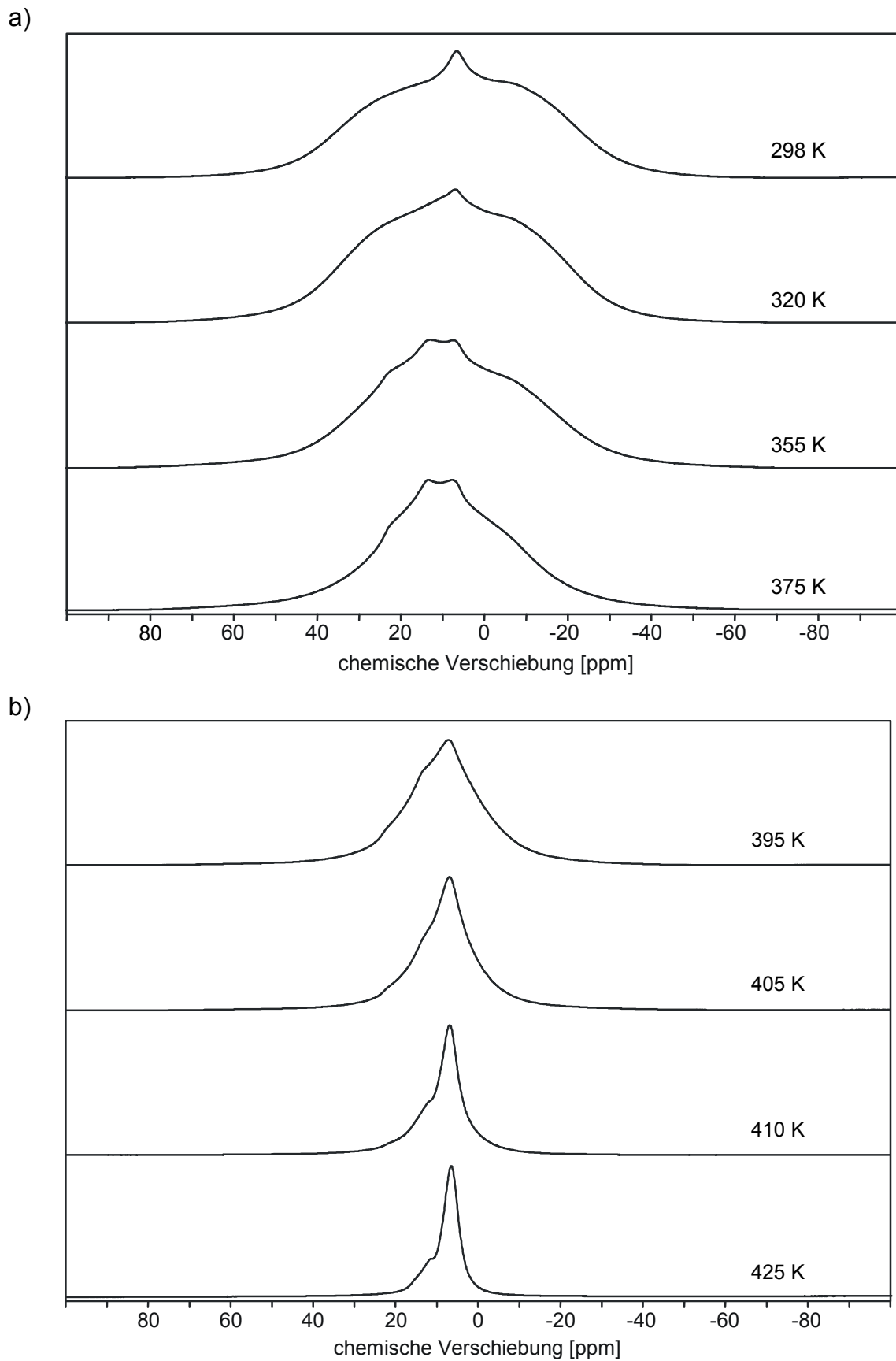
- + Seitenbanden
- # Verunreinigung

Abb. 4.11: Temperaturabhängige ^1H -MAS-NMR-Messungen nach [Fechtelkord et al. 2000]

Die temperaturabhängigen ^1H -MAS-NMR-Messungen geben zusätzlich Aufschluss darüber, in welchem Temperaturbereich sich die Dynamik der Protonen signifikant ändert (Abb. 4.11a und 4.11b). Durch die kovalente Bindung der Ammoniumprotonen zum Stickstoffatom liefern die Spektren zudem Informationen zum dynamischen Verhalten der Ammoniumtetraeder, da die Bindung die Elektronenverteilung in der Elektronenhülle der Ammoniumprotonen beeinflusst (Kap. 2.5.1.1.).

Eine signifikante Änderung der Dynamik der Ammoniumtetraeder ist bei etwa 397 K im Spektrum zu beobachten, was einer Temperatur weit unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von $T_C = 413$ K entspricht. Diese wird hauptsächlich durch die Ausmittelung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Ammoniumprotonen untereinander verursacht und zeigt sich in der Abnahme des linienformunabhängigen zweiten Momentes (mittlere quadratische Linienbreite) der NH_4 -Resonanz. Im selben Temperaturbereich kommt es bei dem harten Ferroelastikum Letovicit jedoch auch zum Auftreten der ferroelastischen Domänen, so dass eine Kopplung zwischen der Dynamik der Ammoniumtetraeder und dem Auftreten der Domänen wahrscheinlich ist. Im Gegensatz zum Verhalten der Ammoniumprotonen ist bei den freien Protonen eine starke Bewegungszunahme im Bereich um T_C zu erkennen, die sich in der Abnahme der Halbwertsbreiten der Signale äußert. Die Bewegungszunahme der freien Protonen begleitet folglich die Phasenumwandlung. Darüber hinaus ist die zunehmende Dynamik der freien Protonen für die bei T_C superionische Protonenleitung des Kristalls in der ab-Ebene verantwortlich.

Zusammenfassend sind die ^1H -MAS-NMR-Messungen in der Lage, Auskunft über den Temperaturbereich der Änderungen in der Dynamik der Protonen zu geben, jedoch können sie die Art dieser Bewegungsprozesse nicht näher charakterisieren. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit ergänzende temperaturabhängige statische ^1H -NMR-Experimente an Letovicit durchgeführt (Abb. 4.12a und 4.12b). Die fehlende Ausmittelung der internen Wechselwirkungen im statischen Spektrum ermöglicht die Bestimmung der chemischen Anisotropie, deren temperaturabhängiger Verlauf Informationen zum Bewegungsprozess der Protonen und deren chemischer Umgebung liefern kann.

Abb. 4.12: Temperaturabhängige statische ^1H -NMR-Spektren von Letovicit

Die statischen ^1H -NMR-Spektren bestätigen im Wesentlichen die Ergebnisse der ^1H -MAS-NMR-Experimente. Wie bereits bei Fechtelkord et al. [2000] beschrieben, ist auch in den statischen Messungen anfangs nur das aufgrund von dipolaren Wechselwirkungen breite Signal der Ammoniumprotonen zu beobachten. Die freien Protonen erfahren bei Raumtemperatur durch die noch geringe Dynamik starke homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, so dass ihre Resonanzen sehr breit sind und sich nicht vom Untergrund des Spektrums abheben. Mit steigender Temperatur nimmt wie erwähnt die Bewegungsrate der Protonen zu und die Signale werden schmaler. Dies führt dazu, dass ab 350 K die H(1)-Resonanz der freien Protonen bei etwa 14 ppm zu erkennen ist. In den ^1H -MAS-NMR-Spektren ist dieses Signal bereits ab 335 K zu beobachten. Diese Diskrepanz erklärt sich durch die im statischen Experiment fehlende Ausmittlung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Im Falle einer MAS-Messung werden durch die Rotation um den magischen Winkel die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen teilweise ausgemittelt, so dass die Linienbreite der Resonanzen sinkt. Da die Signalfläche in den statischen Spektren und den MAS-Spektren jedoch gleich sein muss, ist die Signalthöhe der Resonanzen im MAS-Spektrum größer. Dies bewirkt, dass die Resonanz der freien Protonen im MAS-Fall durch die größere Signalthöhe bereits bei niedrigeren Temperaturen auszumachen ist. Zudem ist das Signal der Ammoniumprotonen im MAS-Fall schmaler als im statischen Spektrum (ebenfalls durch die teilweise Ausmittlung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung). Dies führt zusätzlich dazu, dass sich das Signal der freien Protonen in den statischen Messungen erst bei höheren Temperaturen vom Untergrund abhebt, wenn sich die Linienbreiten sowohl der freien als auch der Ammoniumprotonen aufgrund der erhöhten Dynamik verringert haben.

Mit weiter steigender Temperatur werden alle Signale schmaler und ab 390 K (375 K im MAS-Spektrum) ist das zweite Signal der freien Protonen der Paraphase bei etwa 13 ppm zu erkennen. Im Temperaturverlauf der statischen ^1H -Spektren zeigt sich, dass das H(1)-Signal der freien Protonen mit steigender Temperatur an Intensität verliert und letztlich ganz verschwindet, während das H(2)-Signal an Intensität gewinnt. Der Koexistenzbereich von Ferro- und Paraphase ist im Vergleich zu den MAS-Messungen (375 K bis 420 K) in den statischen Spektren jedoch nur in einem kleineren Temperaturintervall (390 K bis 405 K) zu beobachten. Auch dies ist wiederum in der teilweisen Ausmittlung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im MAS-Fall begründet. Die bereits erwähnten breiteren Linien in den statischen Spektren führen zu geringeren Signalthöhen und bedingen so, dass die freien Protonensignale H(1) und H(2) in einem kleineren Temperaturintervall sichtbar sind.

Zur weiteren Auswertung der statischen ^1H -NMR-Experimente wurde das Spektrum bei einer Temperatur von 400 K angepasst, da bei dieser Temperatur beide

freien Protonensignale vorliegen (Abb. 4.13). Die Linienform der Ammoniumprotonen konnte dabei lediglich mit zwei Lorentz-Funktionen angepasst werden, da die NH_4 -Protonen zu starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erfahren. Mit Hilfe der aus den ^1H -MAS-NMR-Messungen bestimmten isotropen chemischen Verschiebung der freien Protonensignale ($\delta_{iso} \text{H}(1) = 14,5 \text{ ppm}$, $\delta_{iso} \text{H}(2) = 13 \text{ ppm}$) war es möglich, diese Signalanteile mit einer Linienform mit chemischer Verschiebungsanisotropie (CSA-Linienform, englisch: Chemical Shift Anisotropy) anzupassen.

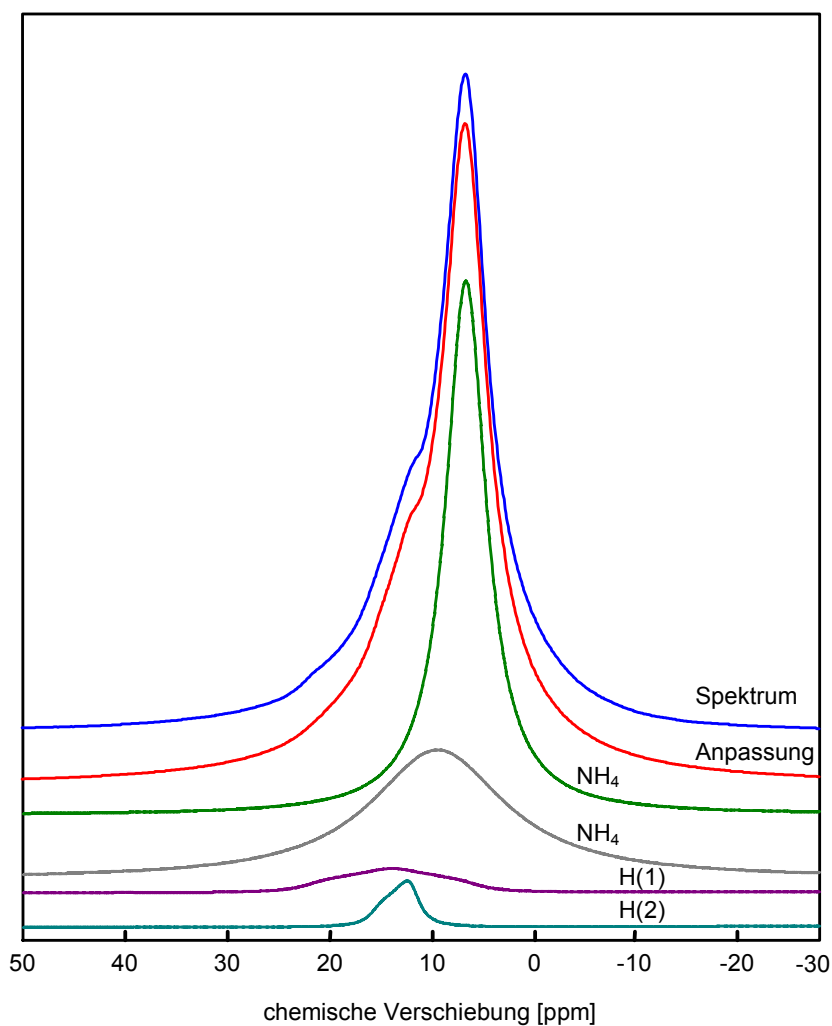


Abb. 4.13: Statisches ^1H -NMR-Spektrum und Anpassung der Signalanteile bei 400 K

Durch diese Form der Anpassung können die chemische Anisotropie (δ_{aniso}) sowie der Asymmetrieparameter (η) (siehe Kapitel 2.5.1.1.) der Signale der freien Protonen bestimmt werden (Tab. 4.4). Da die Signalanteile der freien Protonen am statischen Spektrum sehr gering sind, wurden zur Verifizierung temperaturabhängige ^1H -MAS-NMR-Spektren mit niedrigen Rotationsfrequenzen (0,8 kHz und 1,4 kHz) aufgenommen. Aufgrund der geringen Rotationsfrequenz werden die anisotropen Anteile

der dipolaren Wechselwirkung und der chemischen Verschiebung nur teilweise ausgemittelt, so dass zahlreiche Seitenbanden im Spektrum entstehen. Da die Einhüllende des MAS-Spektrums das statische Signal wiedergibt, können die Niedrigfrequenz-MAS-Spektren so ebenfalls zur Charakterisierung der Bewegungsprozesse der Protonen beitragen (Kap. 3.5.1.). Abbildung 4.14 zeigt exemplarisch die Anpassung der ^1H -MAS-NMR-Messung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1,4 kHz und der Temperatur von 400 K.

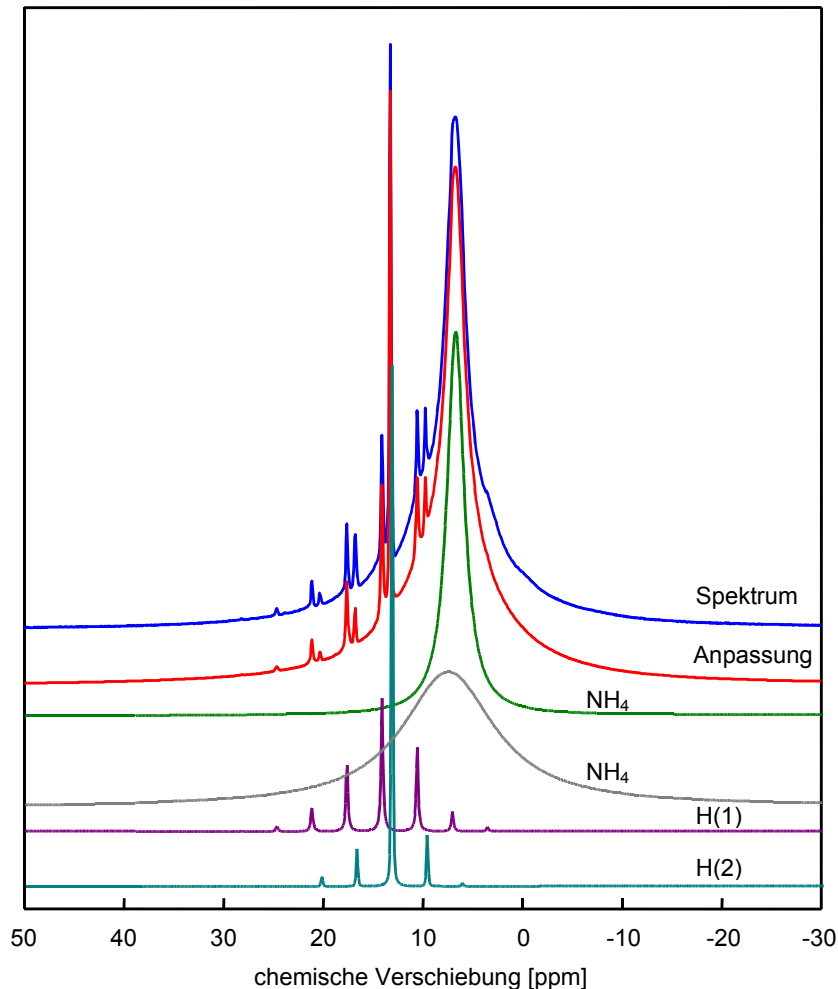


Abb. 4.14: Anpassung des ^1H -MAS-NMR-Spektrums bei einer Rotationsfrequenz von 1,4 kHz und $T = 400\text{ K}$

Auch in den MAS-Experimenten bei niedriger Rotationsfrequenz konnten die Ammoniumsignale aufgrund der dipolaren Wechselwirkungen lediglich mit zwei Lorentz-Linien angepasst werden. Jedoch bestätigen die Anpassungen der Signalanteile der freien Protonen die bereits aus den statischen Spektren gewonnenen Werte für die chemische Anisotropie und den Asymmetrieparameter (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Anpassungsparameter der freien Protonensignale der statischen $^1\text{H-NMR}$ -Messungen sowie der $^1\text{H-MAS-NMR}$ -Spektren mit niedriger Rotationsfrequenz bei 400 K

Messverfahren	H(1)			H(2)		
	δ_{iso} [ppm]	δ_{aniso} [ppm]	η	δ_{iso} [ppm]	δ_{aniso} [ppm]	η
MAS 1,4 kHz	14,2 (1)	8,5 (5)	0,9 (2)	13,2 (1)	4,5 (5)	0,0 (2)
MAS 0,8 kHz	14,1 (1)	8,4 (5)	0,9 (1)	12,9 (1)	3,5 (5)	0,0 (3)
statisch	14,1 (2)	8,0 (2)	1,0 (2)	13,3 (4)	3,0 (2)	0,1 (5)

Der Asymmetrieparameter des H(1)-Signals beträgt $\eta = 1,0$ und verringert sich beim H(2)-Signal auf $\eta = 0,0$. Diese Abnahme von η hin zur Axialsymmetrie ($\eta = 0,0$) spricht für eine Symmetriezunahme im Kristall und zeigt, dass sich die lokale chemische Umgebung der freien Protonen bei der Phasenumwandlung von der Ferro- zur Paraphase ändert. Strukturell gesehen findet beim Phasenübergang eine Symmetrieerhöhung statt (Kap. 2.4.), wobei sich die Symmetrie der freien Protonen von der 2h Wyckoff-Position (Zentrum der Wasserstoffbrückenbindung) in der monoklinen Phase zu einer dynamisch ungeordneten Verteilung auf der 9e Wyckoff-Position in der trigonalen Modifikation erhöht [Schwalowsky et al. 1998].

Beim Vergleich der chemischen Anisotropie der Signale der freien Protonen der Ferro- und der Paraphase fällt auf, dass δ_{aniso} des Signals der Paraphase geringer ist als δ_{aniso} von H(2). Dies ist auf die erwartungsgemäß schnellere Bewegung der freien Protonen in der trigonalen Phase zurückzuführen. Auffällig ist jedoch, dass die chemische Anisotropie der H(2)-Resonanz etwa halb so groß ist wie δ_{aniso} des H(1)-Signals.

Schmidt-Rohr und Spiess [1994] zeigten, dass sich bei einem Sprung eines Protons zwischen zwei Plätzen die chemische Anisotropie halbiert, wenn dieser Zweisprung einen Winkel im Bereich von $70,5^\circ$ bis $109,5^\circ$ einschließt. Ausgehend von der Interbrückendynamik der DDHBN-Theorie der Protonenleitung (Kap. 2.4.) kommt es im Letovicit mit zunehmender Temperatur zur Rotation der Sulfattetraeder um ihre dreizähligen Achsen. Dabei ist an das Spitzensauerstoffatom der SO_4 -Tetraeder ein freies Proton fest gebunden und zum Spitzensauerstoff des benachbarten Tetraeders besteht eine Wasserstoffbrückenbindung, so dass ein $\text{SO}_4^{2-} - \text{H} \cdots \text{SO}_4^{2-}$ -Dimer gebildet wird. Bei der Rotation der Sulfattetraeder im Interbrückenmechanismus wird die Wasserstoffbrückenbindung getrennt und das freie Proton wird zum nächsten freien Platz transportiert. Daraufhin bildet sich eine

neue Wasserstoffbrückenbindung (Abb. 4.15). Dieser Transport des Protons stellt einen Zweisprung nach Schmidt-Rohr und Spiess [1994] dar. Der dabei beschriebene Winkel beträgt im Letovicit $\alpha = 105,1^\circ$ [Sooryanarayana und Row 1996] und liegt in dem zuvor erwähnten Winkelbereich von $70,5^\circ$ bis $109,5^\circ$. Die Halbierung der chemischen Anisotropie vom Signal der freien Protonen der Ferrophase H(1) zum Signal der freien Protonen der Paraphase H(2) spricht somit dafür, dass der Interbrückenmechanismus der DDHBN-Theorie nach Merinov [1996] (beruhend auf der Reorientierung der SO_4 -Tetraeder) zur Protonenleitung im Letovicit beiträgt.

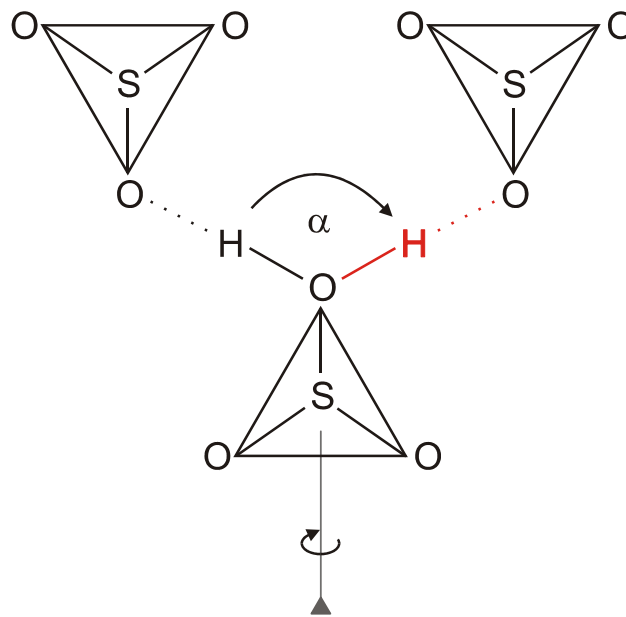


Abb. 4.15: Schematische Darstellung des Zweisprungs des freien Protons im Letovicit nach der Interbrückendynamik der DDHBN-Theorie

4.2.2. ^{15}N -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Spektroskopie

Gezielt zur Untersuchung der Bewegungsprozesse der Ammoniumtetraeder führten Fechtelkord et al. [2000] temperaturabhängige statische ^{14}N -NMR-Experimente durch (Abb. 4.16). Die kovalente Bindung des Stickstoffs zu vier Wasserstoffatomen im Ammoniumtetraeder führt dazu, dass der elektrische Feldgradient des Stickstoffs hauptsächlich durch die Ammoniumprotonen beeinflusst wird. Auf diese Weise können mittels ^{14}N -NMR-Spektroskopie Informationen über die Dynamik der NH_4 -Tetraeder gewonnen werden. Anhand der Änderung der Linienform des ^{14}N -Signals bestätigten die Autoren so den Temperaturbereich, in dem sich laut der ^1H -MAS-NMR-Spektren (Kap. 4.2.1.) die Dynamik der Ammoniumtetraeder stark ändert.

Bei niedrigen Temperaturen bis hin zu Temperaturen bis einschließlich 393 K ist ein unstrukturiertes breites Signal zu beobachten, dessen Verbreiterung durch starke heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu den am Stickstoff gebundenen Protonen verursacht wird. Die Spitze in der Mitte des Signals ist ein so genannter „Image Peak“. Dieser wird durch die Anregung des Spektrums, die nicht genau auf der Resonanzfrequenz (englisch: off-resonance) erfolgte, verursacht.

Ab 403 K sinkt die Linienbreite des Signals und seine Linienform ändert sich zu einem für ($I = 1$)-Kerne typischen Pake-Dublett. Dies geschieht durch die erhöhte Dynamik der NH_4 -Tetraeder, welche die heteronuklearen dipolaren Wechselwirkungen ausmittelt. Bei 418 K kann anhand der Anpassung des Pake-Dubletts eine Quadrupolkopplungskonstante von $C_Q = 68 \text{ kHz}$ bestimmt werden.

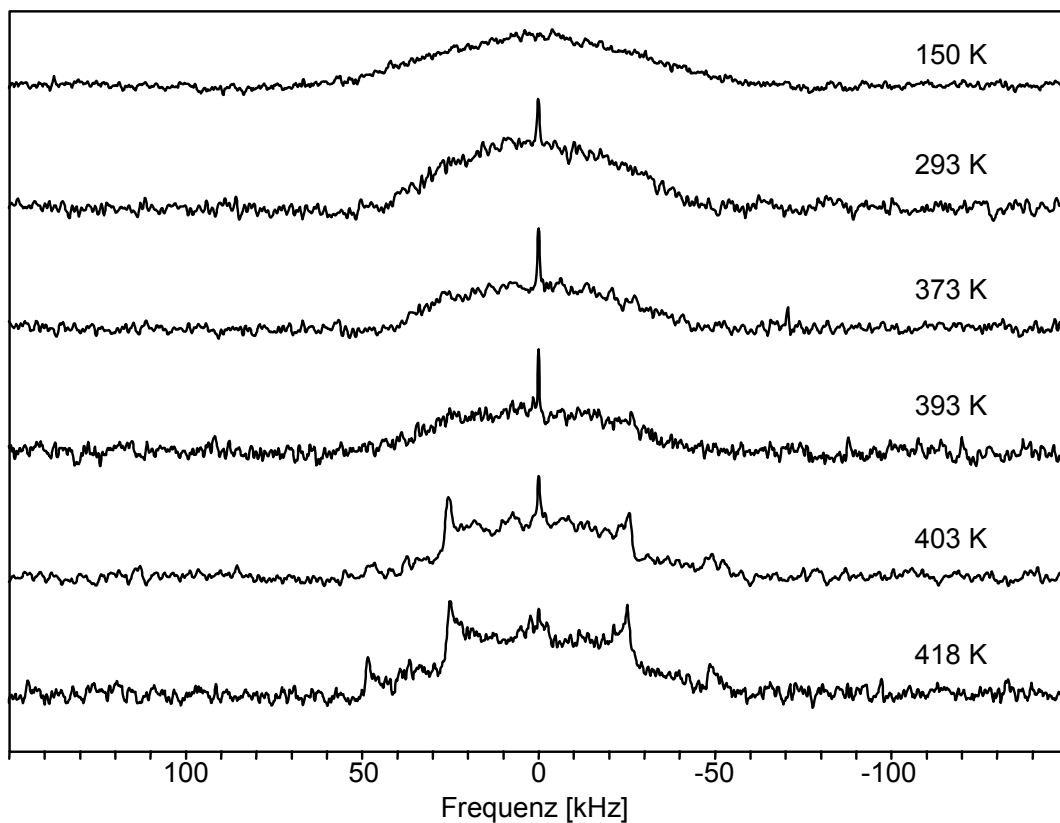


Abb. 4.16: Temperaturabhängige statische ^{14}N -NMR-Spektren nach [Fechtelkord et al. 2000]

Mittels statischer ^{14}N -NMR-Spektroskopie war es Fechtelkord et al. [2000] leider nicht möglich, die kristallographisch unterschiedlichen Stickstoffpositionen zu unterscheiden. Dies liegt zum einen am geringen gyromagnetischen Verhältnis des ^{14}N -Kernes und zum anderen an dem, aufgrund der Boltzmann-Verteilung, schlechten Signal / Rausch-Verhältnis bei hohen Temperaturen. Die starken dipolaren Wechselwirkungen führen zudem zu einer Verbreiterung der Resonanz. Daher war auch eine

weitere Auswertung der statischen ^{14}N -Spektren hinsichtlich der Bewegungsprozesse der Ammoniumtetraeder nicht möglich.

Ergänzend zu den statischen ^{14}N -NMR-Messungen wurden deshalb in dieser Arbeit ^{15}N -MAS-NMR-Spektren mit einer niedrigen Rotationsgeschwindigkeit von 0,5 kHz an teildeutertem Letovicit aufgenommen. ^{15}N ist ein Isotop mit einem Kernspin von $I = 1/2$, so dass die anisotropen Anteile der chemischen Verschiebung und der dipolaren Wechselwirkung durch das MAS-Verfahren ausgemittelt werden können. Auf diese Weise sinkt die Linienbreite der Signale. Die geringe Rotationsfrequenz soll hingegen gewährleisten, dass die internen Wechselwirkungen nur teilweise ausgemittelt werden. Die dann resultierenden Seitenbanden können wie beschrieben wichtige Informationen zum Bewegungsprozess der NH_4 -Tetraeder liefern. Die ^{15}N -Spektren wurden mit dem Verfahren der Breitbandentkopplung beziehungsweise der Kreuzpolarisation aufgenommen (Kap. 3.5.2.). Dadurch wird die Linienbreite der Signale zusätzlich verringert und die Resonanzen gewinnen an Intensität. Gleichzeitig wird ein besseres Signal / Rausch-Verhältnis erreicht. Dies ermöglicht die Auflösung der einzelnen Stickstoffsignale entsprechend ihrer kristallographischen Lage.

Die ^{15}N -Spektren wurden in einem Bereich von 215 K bis 420 K gemessen. In diesem Temperaturbereich durchläuft Letovicit je nach Deuterierungsgrad mehrere Phasenumwandlungen (Abb. 4.17) [Osaka et al. 1980]. Die hier untersuchte teildeuterte Probe besitzt einen Deuterierungsgrad von $59 \pm 7 \%$.

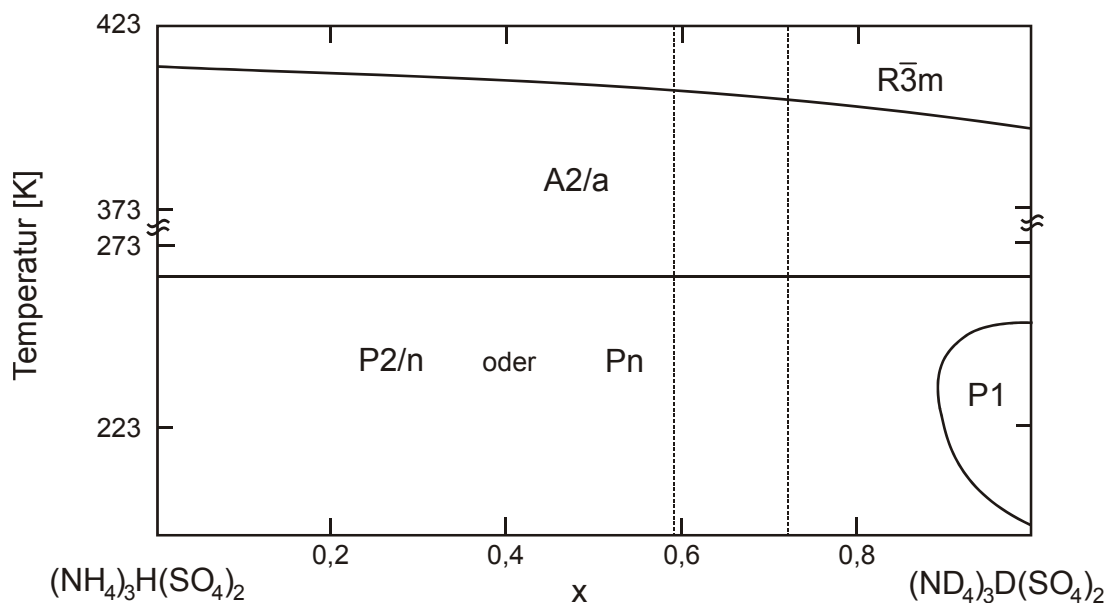
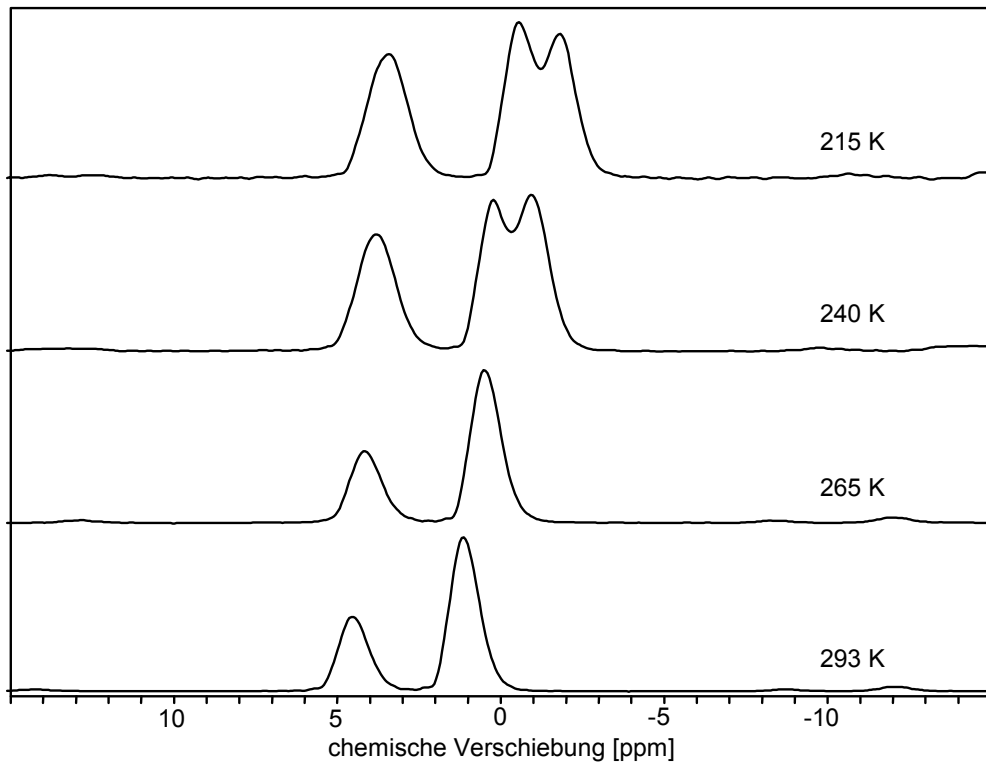


Abb. 4.17: Phasenumwandlungen von $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ und $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ im untersuchten Temperaturbereich nach [Osaka et al. 1980]

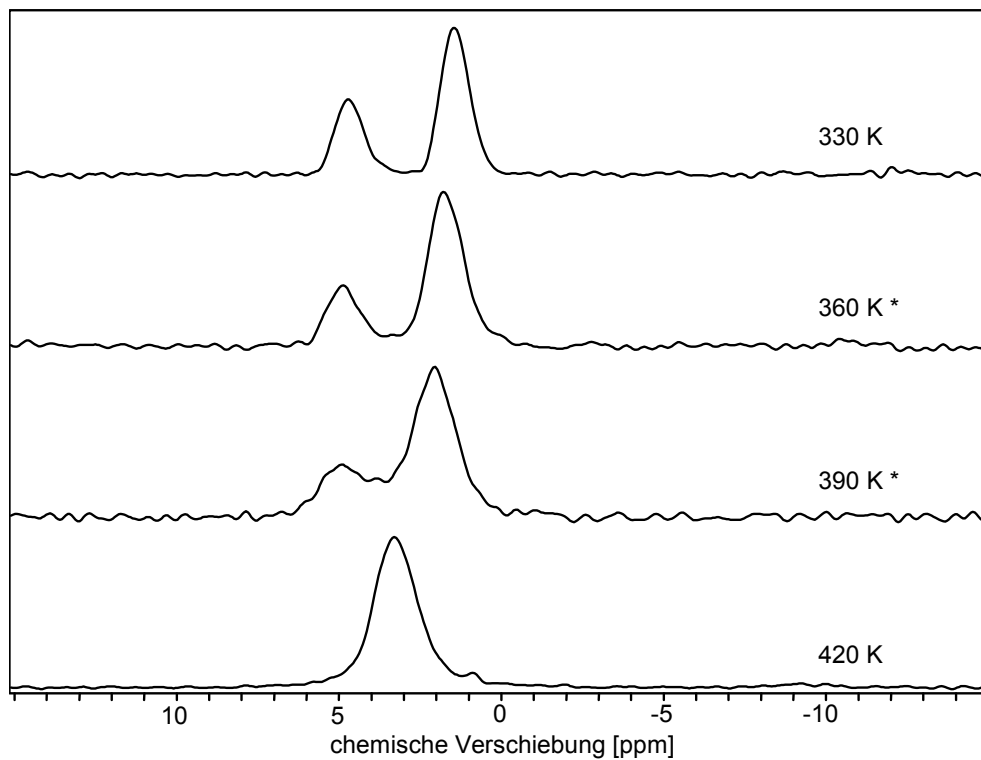
Bei tiefen Temperaturen sind in den ^{15}N -MAS-NMR-Spektren drei unterschiedliche Stickstoffsignale zu erkennen: $\delta_{iso} \text{N(I)} = 3,5 \text{ ppm}$, $\delta_{iso} \text{N(II)} = -0,6 \text{ ppm}$, $\delta_{iso} \text{N(III)} = -1,8 \text{ ppm}$ (Abb. 4.18a). In diesem Temperaturbereich liegt Letovicit in der Symmetrie der Raumgruppe $P2/n$ oder Pn vor. Das N(III)-Signal bei $-1,8 \text{ ppm}$ wandert mit steigender Temperatur auf die N(II)-Resonanz bei $-0,6 \text{ ppm}$ zu. Zudem ist mit zunehmender Temperatur insgesamt eine leichte Frequenzverschiebung aller Signale zu höheren Frequenzen zu beobachten (Abb. 4.19). Ab 265 K liegen die Signale N(III) und N(II) als vereinigt Signal N(II*) bei $0,5 \text{ ppm}$ vor; der Kristall ist hier bereits von der Symmetrie $A2/a$. Mit weiter steigenden Temperaturen laufen nun die Signale N(I) und N(II*) aufeinander zu (Abb. 4.18b), bis letztlich nur noch ein N(I*)-Signal zu beobachten ist. Zusätzlich setzt sich die Frequenzverschiebung der ^{15}N -Resonanzen zu höheren ppm-Werten fort. Bei $T = 420 \text{ K}$ ist letztlich nur noch ein Stickstoffsignal bei $3,3 \text{ ppm}$ vorhanden und der Kristall liegt in der Symmetrie der Raumgruppe $R\bar{3}m$ vor.

Die Spektren bei 360 K und 390 K zeigen eine scheinbare Intensitätsabnahme der N(I)-Resonanz. Diese ist in der Aufnahmemethode der beiden Messungen begründet. Da in diesem Temperaturbereich die T_1 -Spin-Gitter-Relaxationszeit zu lang ist, wurden diese Spektren mit dem Verfahren der Kreuzpolarisation aufgenommen und können daher nur qualitativ ausgewertet werden.

a)



b)



* Spektren wurden mit dem Kreuzpolarisations-Verfahren aufgenommen

Abb. 4.18: Temperaturabhängige ^{15}N -MAS-NMR-Spektren bei einer Rotationsfrequenz von 0,5 kHz an teildeutertem Letovicit

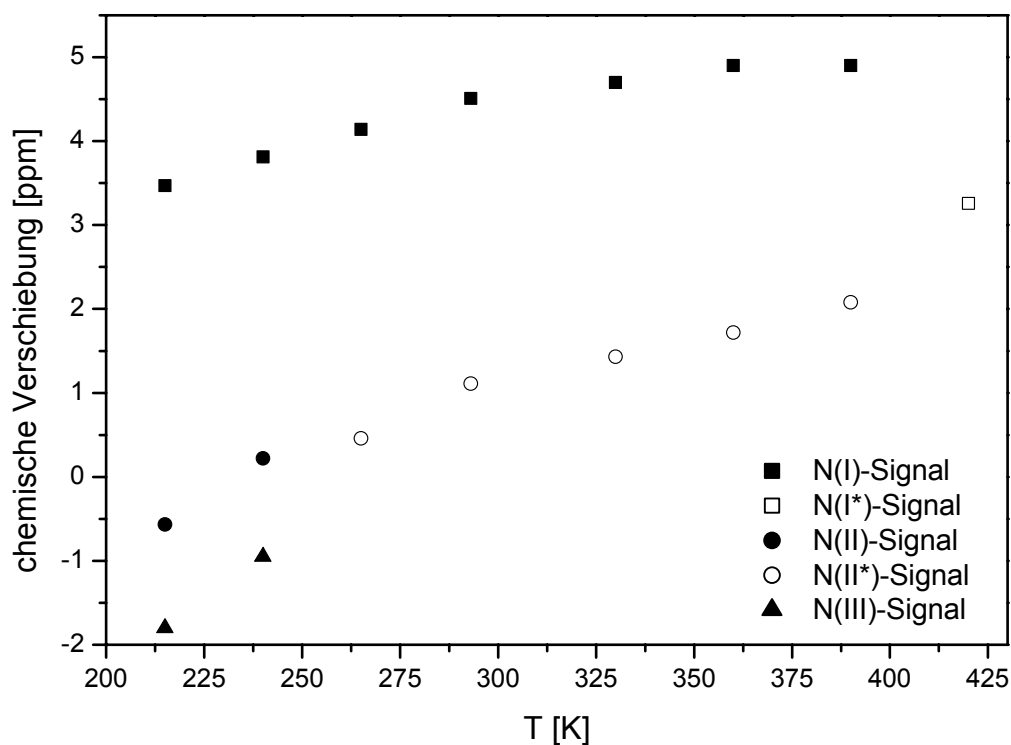


Abb. 4.19: Frequenzverschiebung der ^{15}N -Signale von teildeutertem Letovicit in Abhängigkeit der Temperatur

Bei tiefen Temperaturen lassen sich aufgrund der drei kristallographisch unterschiedlichen Stickstoffpositionen im primitiven Gitter die drei Signale N(I), N(II) und N(III) beobachten. Diese drei Positionen sind etwa gleich häufig besetzt, da die integrale Fläche unter den Signalen jeweils etwa $1/3$ beträgt. Mit zunehmender Temperatur läuft das N(III)-Signal auf das N(II)-Signal zu, bis beide bei 265 K nur noch ein Signal (N(II*)) bilden. Die integrale Fläche unterhalb der entstandenen N(II*)-Resonanz ist etwa doppelt so groß wie die unter dem N(I)-Signal, was einer Verteilung der Stickstoffpositionen von etwa 2 : 1 entspricht. Daher ist davon auszugehen, dass das N(I)-Signal von den Stickstoffatomen der N(1)H₄-Tetraeder innerhalb der Sulfatdoppelschicht verursacht wird, während die Resonanzen N(II) und N(III) von den beiden Ammoniumtetraedern aus der NH₄-Doppelschicht (N(2)H₄) hervorgerufen werden (Kap. 2.4.). Darüber hinaus zeugt auch die Größe der chemischen Verschiebung der Signale davon, dass das N(I)-Signal den Ammoniumtetraedern innerhalb der Sulfatschicht zuzuordnen ist. Durch die unmittelbare Nähe der Stickstoffatome zu den Sauerstoffatomen der Sulfattetraeder wird die Elektronenverteilung in der Elektronenhülle des Stickstoffs verändert und es kommt zu einer erhöhten chemischen Verschiebung. Die NH₄-Tetraeder der Doppelschicht bleiben dagegen aufgrund der größeren Atomabstände zum Sauerstoff nahezu unbeeinflusst von diesen Wechselwirkungen und haben daher mit $\delta_{iso} = 0,5$ ppm eine ähnliche chemische Verschiebung wie Ammoniumtetraeder in Flüssigkeiten (0 ppm).

Das Zusammenlaufen der N(II)- und N(III)-Resonanzen folgt aus der Symmetrienerhöhung mit steigender Temperatur. Dabei ändert sich die Symmetrie von einem primitiven P-Gitter zum A-zentrierten Gitter, so dass die atomare Umgebung der N(2)H₄-Tetraeder, und somit auch ihre chemische Verschiebung, gleich wird. Entsprechend ist nur noch das eine N(II*)-Signal dieser beiden Ammoniumtetraeder der Doppelschicht zu erkennen.

Zu weiter steigenden Temperaturen laufen das N(I)-Signal und das N(II*)-Signal zusammen, bis bei 420 K ein gemeinsames Signal (N(I*)) aller NH₄-Tetraeder zu beobachten ist. Durch die zunehmende Temperatur findet eine Symmetrienerhöhung zur Raumgruppe R $\bar{3}m$ statt. Zusätzlich erhöht sich durch die steigende Temperatur die Dynamik der Ammoniumtetraeder. Oberhalb von T_C liegt daher im zeitlichen Mittel sowohl eine isotrope chemische Umgebung der Stickstoffatome als auch eine isotrope Bewegung der NH₄-Tetraeder vor. Der chemische Verschiebungs-Tensor der Stickstoffatome ist folglich zeitlich gemittelt, so dass nicht mehr zwischen den einzelnen Stickstoffpositionen unterschieden werden kann.

Die Verschiebung aller Signale zu höheren Frequenzen (Abb. 4.19) wird zum Teil durch die thermisch bedingte Gitterausdehnung verursacht. Dadurch ändert sich die Verteilung der Elektronen in der Elektronenhülle der Stickstoffatome und die Resonanzen verschieben sich. Mit steigender Temperatur variiert jedoch auch der Diamagnetismus sowohl der Probe als auch des Probenkopfes. Dadurch kommt es zur Änderung der Feldliniendichte in der Probe und folglich zu einer veränderten chemischen Verschiebung der Resonanz.

Das intensitätsschwache zusätzliche Signal bei $T = 420$ K bei etwa 1 ppm ist auf die beginnende Zersetzung des Letovicits und damit auf freiwerdendes Ammoniak (NH₃) zurückzuführen.

Die ¹⁵N-MAS-NMR-Spektren spiegeln in ihrem temperaturabhängigen Verhalten die auf die Phasenumwandlungen von Letovicit zurückzuführenden Symmetrieänderungen wider. Bei hohen Temperaturen zeigt sich darüber hinaus durch die zeitliche Ausmittlung des chemischen Verschiebungs-Tensors, dass eine hohe Dynamik der NH₄-Tetraeder sowie deren Umgebung vorliegt. Weil jedoch bereits bei einer Rotationsfrequenz von 500 Hz alle anisotropen Wechselwirkungen ausgemittelt werden, kommt es bei den ¹⁵N-Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Messungen nicht zum Auftreten von Seitenbanden. Dies verhindert eine weitere Auswertung der ¹⁵N-MAS-NMR-Spektren hinsichtlich der Bewegungsprozesse der Ammoniumtetraeder, da durch die fehlenden Seitenbanden die chemische Anisotropie der Signale und deren temperaturabhängige Änderung nicht bestimmt werden kann.

4.2.3. Statische ^2H -NMR-Spektroskopie und Simulationen der Bewegungsmechanismen

Temperaturabhängige statische ^2H -NMR-Experimente wurden in der vorliegenden Arbeit durchgeführt, um anhand der ^2H -Signale Aussagen zur Bewegung der Protonen zu machen.

Der Deuterierungsgrad der untersuchten Probe liegt bei $72 \pm 10 \%$. Durch die Deuterierung wird die Phasenumwandlungstemperatur zur paraelastischen Phase auf etwa 403 K renormiert (Abb. 4.17). Im Temperaturbereich von 296 K bis zur Zersetzung des Minerals treten bei $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ die gleichen strukturellen Phasen wie im $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ auf, so dass vom Bewegungsmechanismus der ^2H -Atome auf die Dynamik der Protonen im Letovicit geschlossen werden kann.

Die Abbildungen 4.20a bis 4.20c stellen die statischen ^2H -NMR-Spektren in ihrem Temperaturverlauf von 102 K bis 425 K dar. In dieser Darstellungsweise ist über den gesamten Temperaturbereich nur das Signal der Ammoniumdeuteronen zu sehen. Auf die Resonanz der freien Deuteronen wird später noch detailliert eingegangen.

Bei tiefen Temperaturen zeigt sich anfangs nur ein breites gaußförmiges Signal. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Signal leicht zu niedrigeren Frequenzen. Weiterhin ändert sich die Linienform der ND_4 -Resonanz und wird zu einem für ($I = 1$)-Kerne typischen Quadrupolpattern. Ab 250 K sind zwei Singularitäten zu erkennen, die mit steigender Temperatur immer ausgeprägter werden. Ab 265 K bilden sich die Füße des Quadrupolpatterns heraus, die mit zunehmender Temperatur deutlicher hervortreten. Bei 370 K zeigt sich in der Mitte des ND_4 -Signals eine zusätzliche Signalspitze, die zunehmend an Intensität gewinnt. Die Singularitäten hingegen nehmen ab 370 K in ihrer Intensität ab. Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur nähert sich die Form der ND_4 -Resonanz einer Lorentz-Linie an.

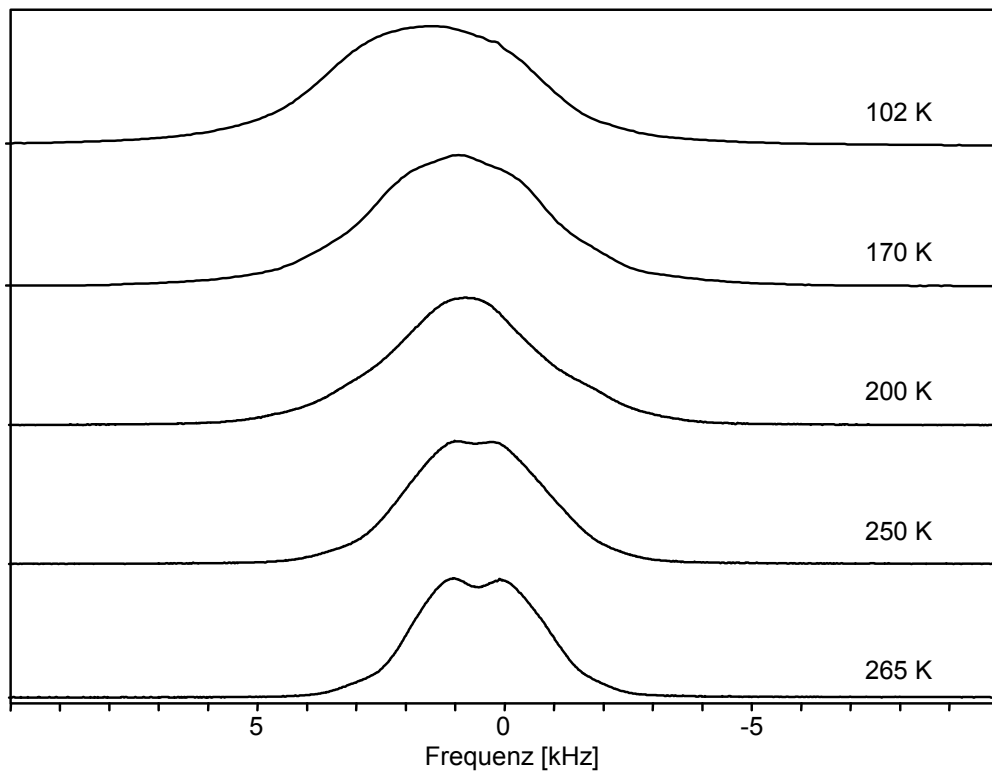


Abb. 4.20a: Temperaturabhängige statische ^2H -NMR-Spektren von volldeuteriertem Letovicit

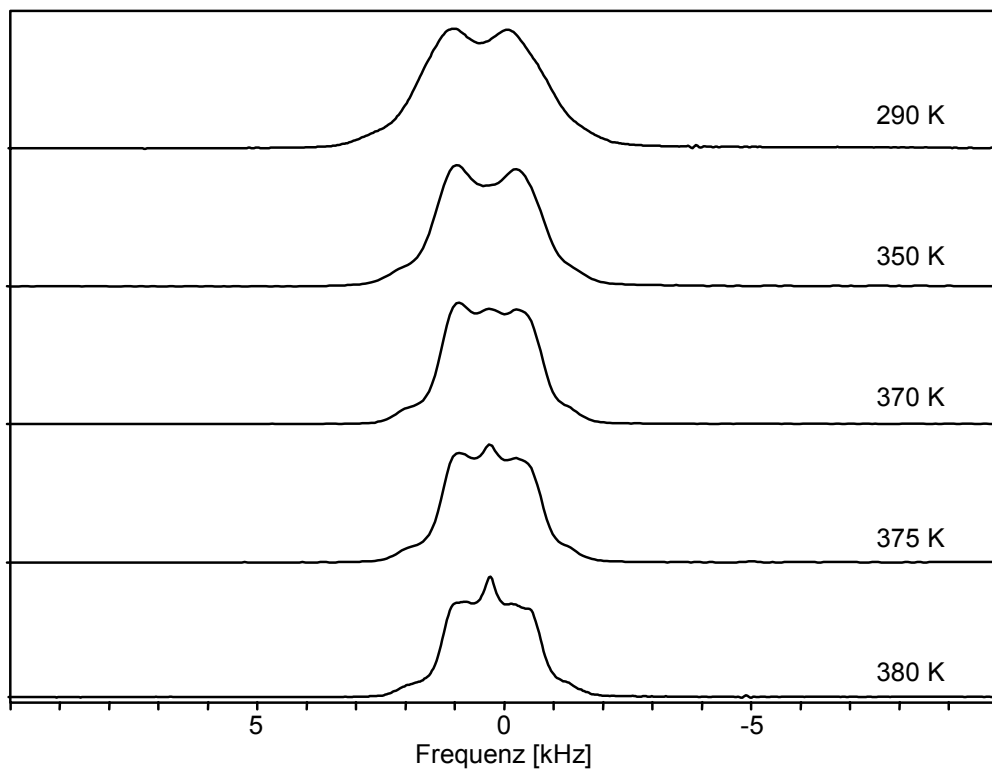


Abb. 4.20b: Temperaturabhängige statische ^2H -NMR-Spektren von volldeuteriertem Letovicit

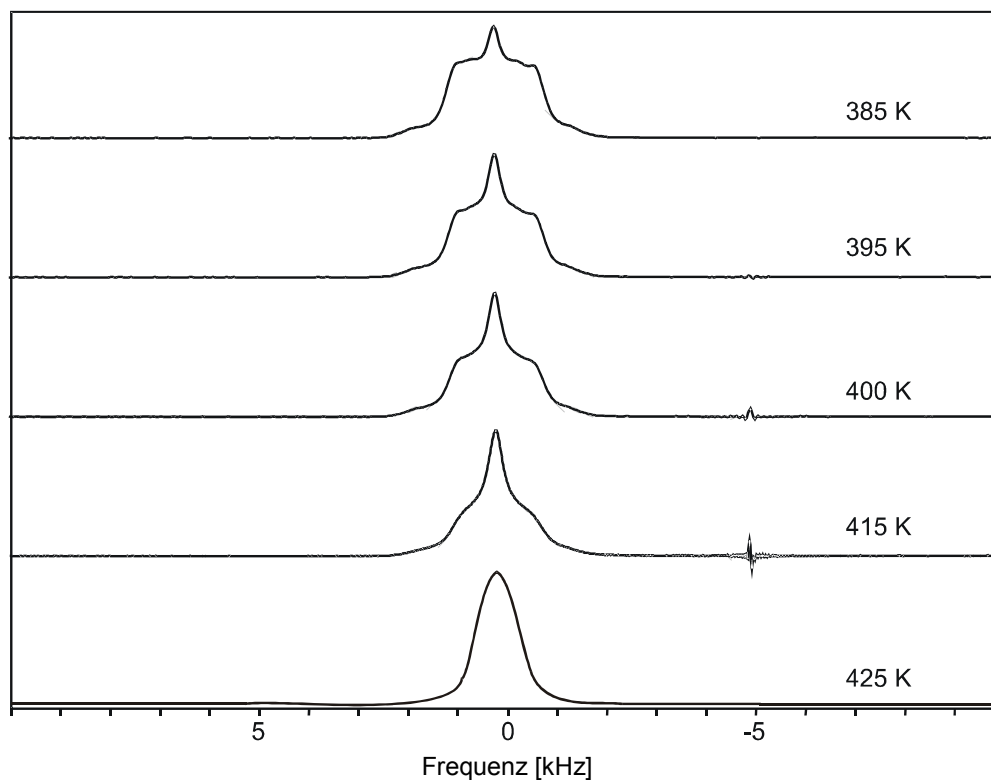


Abb. 4.20c: Temperaturabhängige statische ^2H -NMR-Spektren von volldeutertem Letovicit

Anfänglich ist durch starke Quadrupol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ein breites Gauß-Signal anstelle eines Quadrupolpatterns zu erkennen. Es herrschen nur geringfügige und im Vergleich zum NMR-Zeitfenster sehr langsame Bewegungen im Kristall. Die unterschiedlich langen D—N-Bindungen führen zu variierenden Quadrupol-Wechselwirkungen, die aufgrund der geringen Dynamik nicht zeitlich ausgemittelt werden (Kap. 2.5.2.1.). So entsteht eine Verteilung der chemischen Verschiebung, die das Signal zusätzlich verbreitert. Mit steigender Temperatur nimmt die Dynamik zu, was eine Ausmittlung der Wechselwirkungen zur Folge hat. Auf diese Weise bilden sich ab 250 K die Singularitäten des Quadrupolpatterns, und ab 265 K dessen Füße heraus. Die mit zunehmender Temperatur immer stärker ausgemittelten Wechselwirkungen führen auch zur steten Abnahme der Linienbreite des Signals.

Die Frequenzverschiebung der Resonanz mit steigender Temperatur zu niedrigeren Werten wird wie bereits beschrieben (Kapitel 4.2.2.) durch die thermisch bedingte Gitterausdehnung und den variierenden Diamagnetismus von Probe und Probenkopf verursacht. Die thermisch bedingte Gitterausdehnung führt zu einem leicht veränderten elektrischen Feldgradienten der Deuteriumatome und entsprechend zu einer Frequenzverschiebung des Signals. Der variierende Diamagne-

tismus ändert seinerseits die Feldliniendichte in der Probe und folglich ebenfalls die chemische Verschiebung.

Das nahezu lorentzförmige Signal bei 425 K entsteht durch eine isotrope Bewegung der Ammoniumtetraeder und deren Umgebung bei hohen Temperaturen, wodurch die anisotropen Anteile der Wechselwirkungen ausgemittelt werden.

Bei genauer Betrachtung der Spektren fällt auf, dass diese für einen Quadrupolkern mit einem Kernspin von $I = 1$ sehr schmal sind. Üblicherweise liegt die Breite der ^2H -Signale in statischen Spektren im Bereich von etwa 100 kHz bis 500 kHz. Das wirft die Frage auf, ob im deuterierten Letovicit die Linienverbreiterung überhaupt durch Quadrupol-Wechselwirkung verursacht wird, oder ob lediglich dipolare Wechselwirkungen vorliegen. Fehlende Quadrupol-Wechselwirkungen würden eine weitere Auswertung der statischen ^2H -NMR-Spektren mit Hilfe eines Simulationsprogramms verhindern, da Simulationen auf der Kopplung zwischen den Quadrupol-Wechselwirkungen und der Bewegungsrate der Deuteriumkerne beruhen (Kap. 2.5.2.1. und Kap. 2.5.3.). Aus diesem Grund wurden ergänzend statische ^2H -NMR-Experimente an teildeuteriertem Letovicit bei gleichzeitiger Anreicherung von ^{15}N durchgeführt (Abb. 4.21).

Durch die Anreicherung mit dem ^{15}N -Isotop soll geklärt werden, ob Quadrupol-Wechselwirkungen im Kristall herrschen. Im Falle von vorliegenden Quadrupol-Wechselwirkungen wären die zuvor dargestellten Spektren und die Spektren der mit ^{15}N angereicherten Probe identisch, da ^{15}N die Ladungsverteilung im Deuteriumkern und somit auch die Quadrupol-Wechselwirkungen nicht verändert (Kap. 2.5.1.3.). Bei dipolaren Wechselwirkungen hingegen kommt es aufgrund der verschiedenen magnetischen Momente von ^{14}N und ^{15}N und den folglich unterschiedlichen lokalen Magnetfeldern zu Änderungen im ^2H -Spektrum (Kap. 2.5.1.2.). Darüber hinaus haben die beiden genannten Stickstoff-Isotope verschiedene Kernspins (^{14}N : $I = 1$, ^{15}N : $I = 1/2$), was sich nur bei vorliegenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf das Deuterium-Spektrum auswirkt.

Die statischen ^2H -NMR-Spektren der mit ^{15}N angereicherten Probe zeigen das gleiche Bild wie die zuvor beschriebenen ^2H -Spektren. Im deuterierten Letovicit wirken entsprechend Quadrupol-Wechselwirkungen. Mit steigender Temperatur bilden sich aus dem anfänglich gaußförmigen Signal zwei Singularitäten und später deren Füße heraus. Die zusätzliche Resonanz bei Raumtemperatur zwischen den Singularitäten ist ein so genannter „Image Peak“. Dieser wird durch die Anregung des Spektrums, die nicht genau auf der Resonanzfrequenz erfolgte, verursacht. Ab 370 K bildet sich eine Signalspitze in der Mitte der Resonanz, die mit steigender Temperatur an Intensität gewinnt. Die Singularitäten hingegen werden ab 370 K intensitätsschwächer.

Die statischen ^2H -NMR-Spektren von Letovicit zeigen also aufgrund von variierenden Quadrupol-Wechselwirkungen ihre signifikanten Unterschiede im ND_4 -Signal. Dabei liegen den variierenden Quadrupol-Wechselwirkungen Änderungen in der Bewegung der Ammoniumtetraeder zu Grunde. Mit Hilfe des Simulationsprogramms MXQET [Greenfield et al. 1987] (Kap. 2.5.3.) kann nun die Art dieser Bewegungen sowie deren Bewegungsrate bestimmt werden.

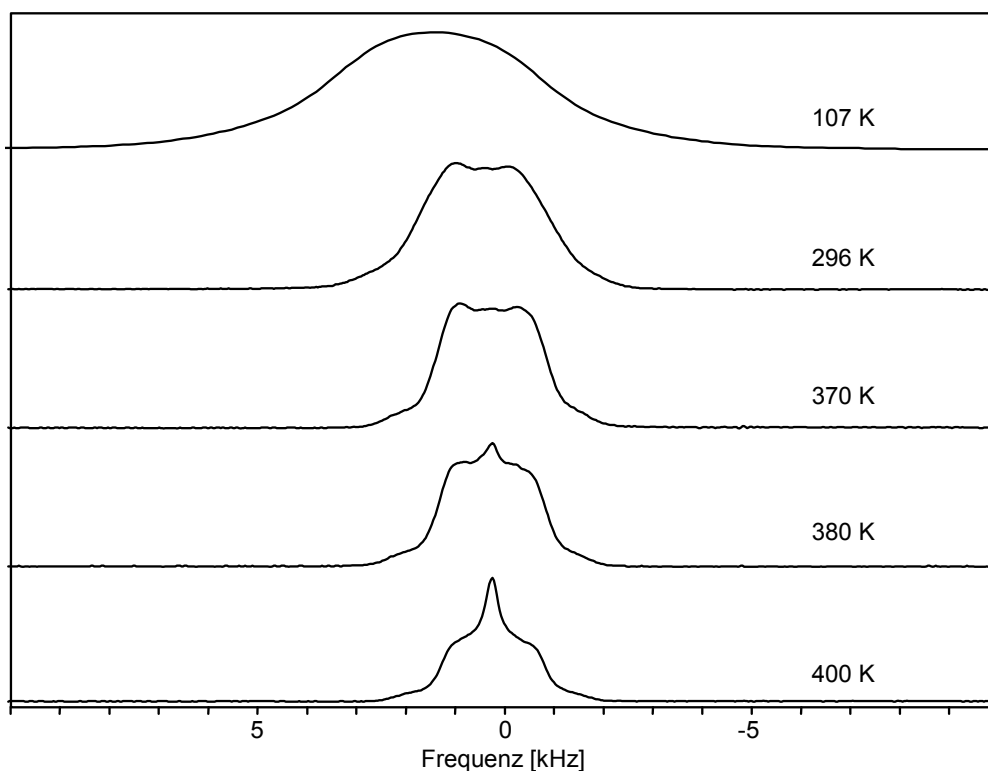


Abb. 4.21: Temperaturabhängige statische ^2H -NMR-Messungen an teildeutertem und mit ^{15}N angereichertem Letovicit

Aufgrund der geringen Verbreiterung der statischen ^2H -Spektren (geringe Quadrupol-Wechselwirkung) sind die Änderungen im Spektrum vergleichsweise schwach ausgeprägt. Zudem ist die Bewegung der Ammoniumtetraeder bis etwa 370 K sehr langsam, was am vorherrschenden Quadrupolpattern zu erkennen ist (Kap. 2.5.2.1.). Dies erschwert eine Simulation der Spektren, die darüber hinaus nur oberhalb von etwa 370 K sinnvolle Ergebnisse liefert, da die experimentellen Spektren erst ab dieser Temperatur kein Quadrupolpattern mehr zeigen. Aus ^1H -NOESY-MAS-NMR-Messungen [Fechtelkord et al. 2000] ist weiterhin bekannt, dass es bei hohen Temperaturen zu einem Protonenaustausch der Ammoniumprotonen mit den freien Protonen der Paraphase kommt. Ein chemischer Austausch kann jedoch in der Simulation nicht berücksichtigt werden. Des Weiteren ist durch die strukturelle Änderung bei der Phasenumwandlung mit Schwierigkeiten zu rechnen.

Strukturelle Umwandlungen können im Simulationsprogramm nicht berücksichtigt werden, so dass Unterschiede zwischen simulierten und experimentellen Spektren im Temperaturbereich des Übergangs zu erwarten sind.

Zur Vereinfachung der Simulation der Bewegungsprozesse der ND_4 -Tetraeder wurde über den gesamten Temperaturbereich von idealen Tetraedern in der Struktur ausgegangen. Dies ist zulässig, da die Tetraeder sowohl in der trigonalen als auch der monoklinen Phase nur leicht verzerrt sind. Als Bewegungsprozesse kommen entsprechend der Symmetrie eines idealen Tetraeders deren Rotation um ihre vier dreizähligen Achsen, die Rotation um ihre drei $\bar{4}$ -Achsen sowie eine Kombination dieser beiden Rotationen in Frage.

Da die Spektren bei tiefen Temperaturen (in denen das statische Spektrum enthalten ist) stark gefaltet sind, wurde die in den Simulationen verwendete statische Quadrupolkopplungskonstante (C_Q) aus dem Quadrupolpattern bei 350 K bestimmt. Sie beträgt in allen folgenden Simulationen der Bewegung der Ammoniumtetraeder 2,4 kHz.

Bei einer Rotation um die dreizähligen Achsen (Abb. 4.22) liegt im ND_4 -Tetraeder ein Winkel θ von $70,5^\circ$ zwischen der D—N-Bindungsachse und der Rotationsachse vor. Der Winkel ϕ zwischen zwei benachbarten Deuteriumplätzen beträgt entsprechend der Dreizähligkeit der Rotationsachse 120° .

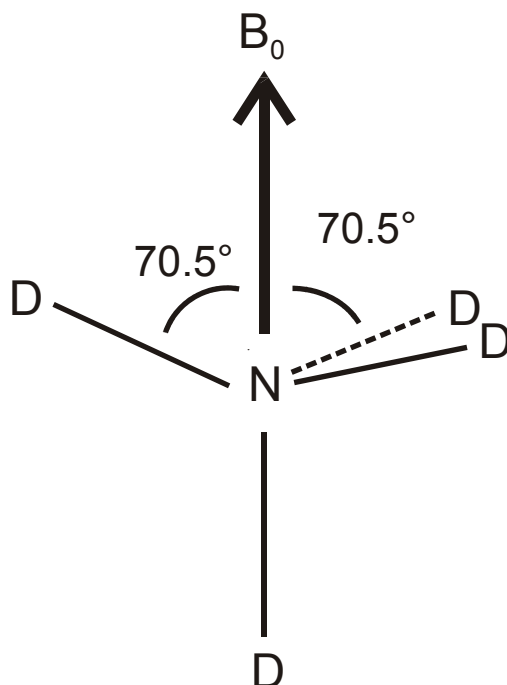
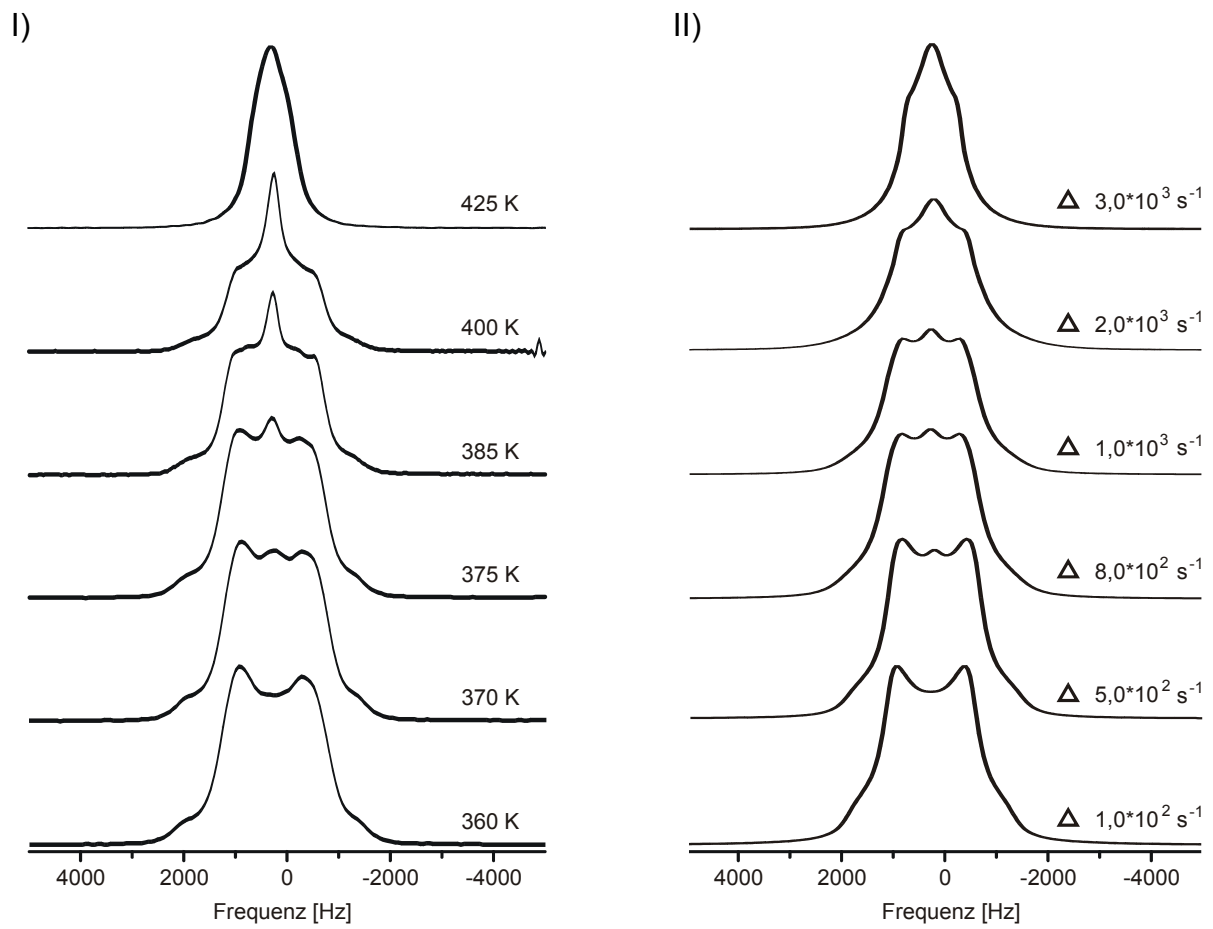


Abb. 4.22: Schematische Darstellung eines ND_4 -Tetraeders bei der Rotation um eine seiner dreizähligen Achsen ($n = 3$)

Ausgehend von diesen Werten wurden die Simulationen der Rotation der Ammoniumtetraeder um ihre dreizähligen Achsen ($n = 3$) für unterschiedliche Sprungfrequenzen durchgeführt. Dabei wurde anfangs von einer vollständigen Rotation mit gleicher Austauschwahrscheinlichkeit ($p_i = p_j$) der drei Deuteriumplätze ausgegangen. Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 375 K können die experimentell gewonnenen Spektren durch die Simulation einer einfachen dreizähligen Rotation hinreichend nachempfunden werden. Oberhalb dieser Temperatur treten jedoch starke Diskrepanzen auf. Die sich bildende Signalspitze gewinnt mit steigender Sprungfrequenz nur minimal an Intensität, so dass die experimentellen Spektren und die simulierten nicht übereinstimmen. Zusätzlich verlieren die Singularitäten im Vergleich zu den experimentellen Spektren zu wenig an Intensität. Eine einfache Rotation der ND₄-Tetraeder um ihre dreizähligen Achsen ist so auszuschließen.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Rotation um die dreizählige Achse nicht vollständig abläuft, sondern behindert ist. Dies wäre zum Beispiel der Fall, wenn es zu einer Rotation um 120° käme, die Deuteriumatome anschließend jedoch auf ihre Anfangspositionen zurückkehren. In der Simulation können solche behinderten Rotationen durch unterschiedliche Austauschwahrscheinlichkeiten ($p_i \neq p_j$) der einzelnen Deuteriumplätze ausgedrückt werden. Allerdings führten auch die auf diese Weise erhaltenen Spektren der Simulationen der Rotation um die dreizähligen Achsen bei unterschiedlichen Austauschwahrscheinlichkeiten der Deuteriumatome nicht zum erwünschten Ergebnis.



$$P_{90^\circ} = 6,5 \mu\text{s}, \tau = 40 \mu\text{s}, C_Q = 2,4 \text{ kHz}$$

$$\theta = 70,5^\circ, \phi = 0^\circ / 120^\circ / 240^\circ, \psi = 0^\circ$$

Abb. 4.23: Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) ^2H -NMR-Spektren bei der Rotation um eine dreizählige Achse ($n = 3$) mit den angegebenen Austauschfrequenzen bei gleichen Austauschwahrscheinlichkeiten ($p_i = p_j$)

Daher wurde im weiteren Verlauf eine Rotation der Tetraeder um ihre $\bar{4}$ -Achsen ($n = 2$) angenommen (Abb. 4.24). Hier liegt ein Winkel θ zwischen der D—N-Bindungsachse und der Rotationsachse von $54,7^\circ$ (halber Tetraederwinkel) vor. Der Winkel ϕ zwischen zwei benachbarten ^2H -Plätzen beträgt aufgrund der in der $\bar{4}$ -Achse enthaltenen Zweizähligkeit 180° .

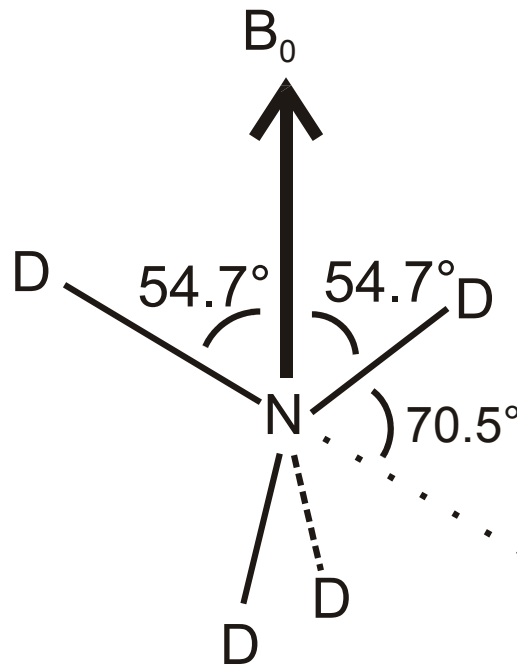
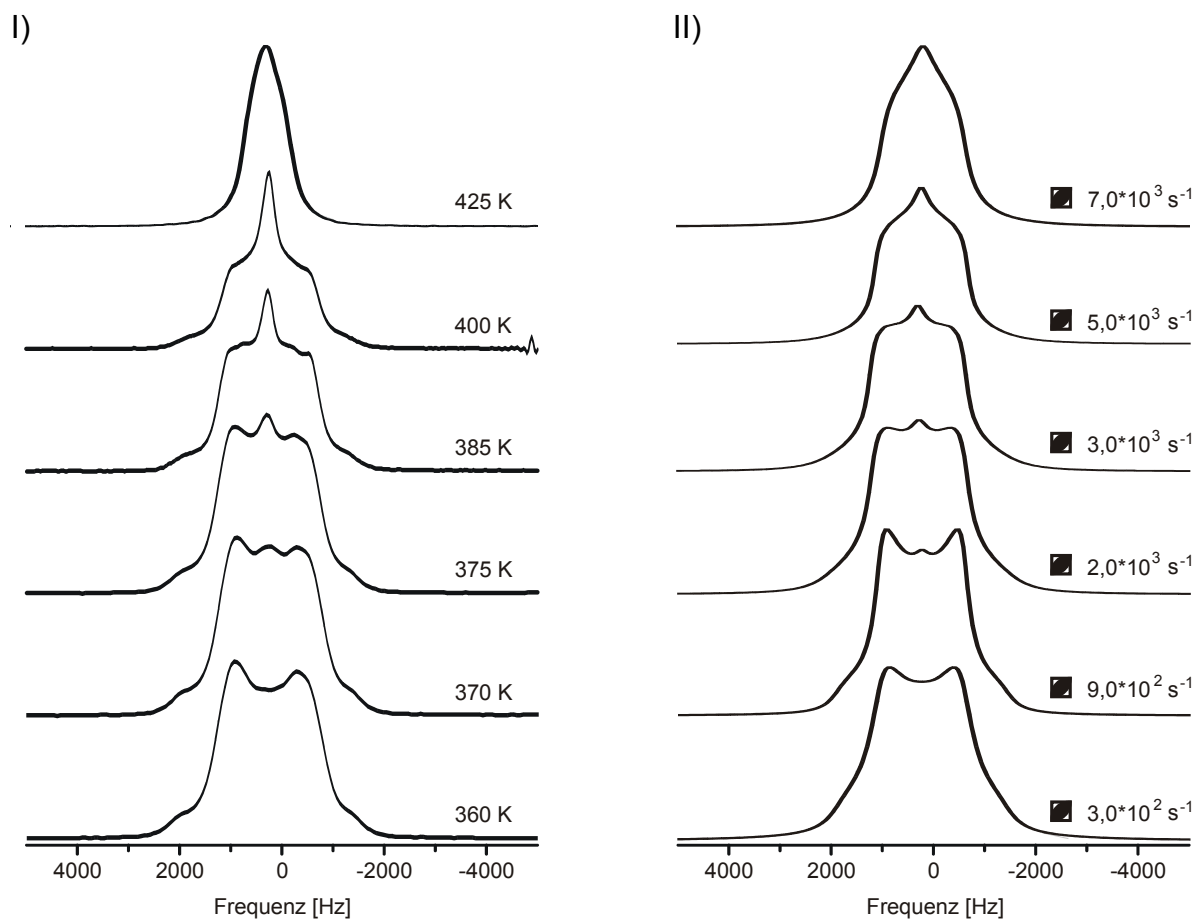


Abb. 4.24: Schematische Darstellung eines ND_4 -Tetraeders bei der Rotation um eine seiner $\bar{4}$ -Achsen ($n = 2$)

Abbildung 4.25 zeigt die simulierten Spektren der Rotation um eine $\bar{4}$ -Achse bei gleicher Austauschwahrscheinlichkeit ($p_i = p_j$) der Deuteriumplätze. Hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Rotation um die dreizählige Achse. Bis 375 K können die experimentellen Spektren hinreichend genau simuliert werden. Oberhalb davon ist keine übereinstimmende Simulation mehr möglich, da die zusätzliche Signalspitze in der Mitte der Resonanz zu intensitätsschwach ist und die Singularitäten weiterhin zu deutlich auftreten. Es zeigt sich jedoch bereits, dass die Austauschfrequenz bei der $\bar{4}$ -Rotation größer ist als die der Rotation um die dreizählige Achse. Dies liegt an der in der $\bar{4}$ -Achse enthaltenen Zweizähligkeit. Für eine vollständige Rotation sind zwei Austauschschritte ausreichend, während bei einer dreizähligen Achse drei Austauschschritte notwendig sind. Dies ist nicht nur der Grund für die schnellere Bewegung der Rotation um die $\bar{4}$ -Achse, sondern erklärt auch, warum nur ein Austausch mit gleicher Besetzungswahrscheinlichkeit der Deuteriumplätze stattfinden kann. Durch Rotation um 180° werden die Deuteriumatome zum nächsten freien Platz transportiert. Eine Rotation um weitere 180° führt unabhängig vom Drehsinn dazu, dass die ^2H -Atome wieder auf ihre Ausgangsposition zurückkommen.



$$P_{90^\circ} = 6,5 \mu\text{s}, \tau = 40 \mu\text{s}, C_Q = 2,4 \text{ kHz}$$

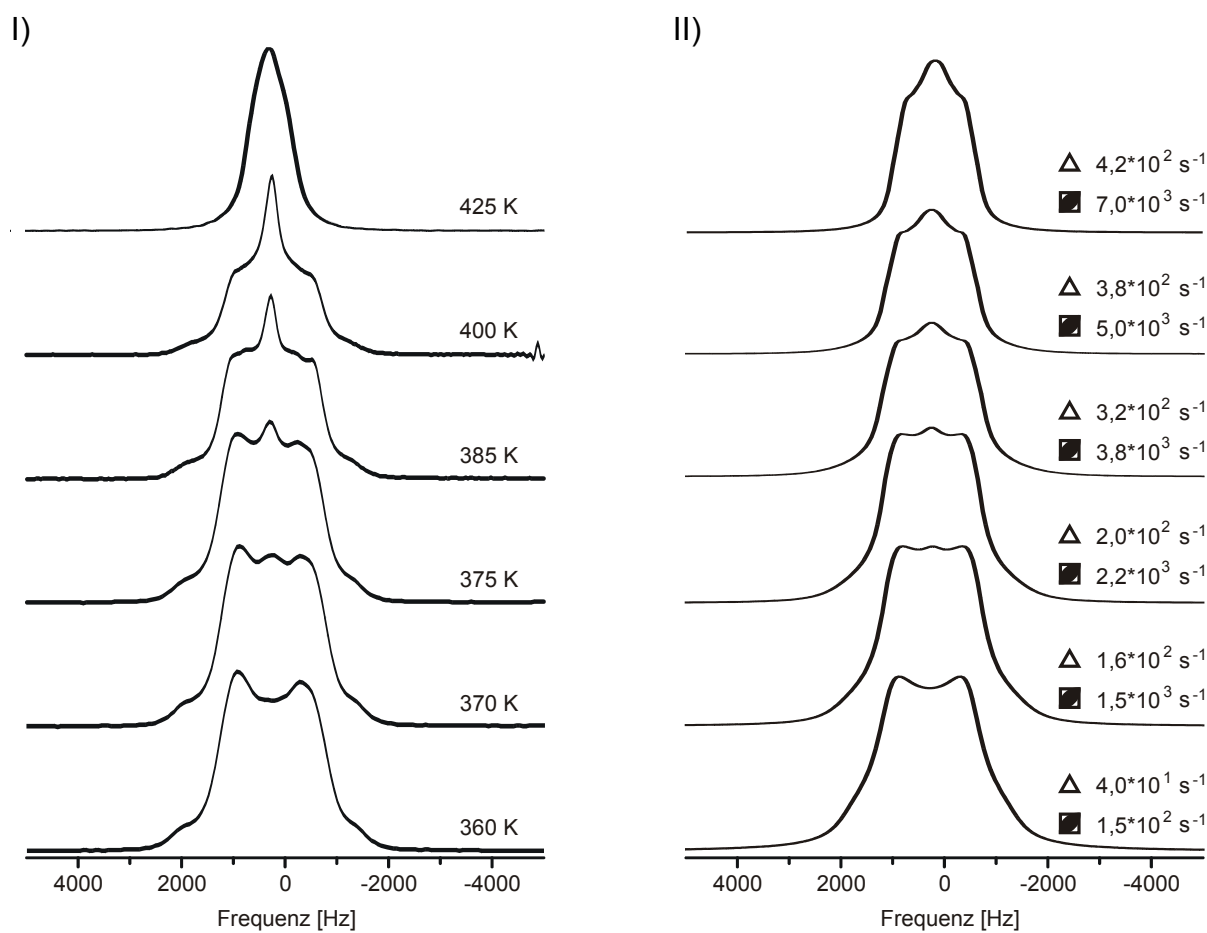
$$\theta = 54,7^\circ, \phi = 0^\circ / 180^\circ, \psi = 0^\circ$$

Abb. 4.25: Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) ^2H -NMR-Spektren bei Rotation um eine $\bar{4}$ -Achse ($n=2$) mit den angegebenen Austauschfrequenzen

Da für den Bewegungsprozess der ND_4 -Tetraeder die ausschließlich dreizählige sowie die reine $\bar{4}$ -Rotation ausgeschlossen werden können, muss eine kombinierte Bewegung dieser beiden Rotationen vorliegen.

Eine solche kombinierte Bewegungssimulation ist in Abbildung 4.26 für unterschiedliche Bewegungsraten der einzelnen Rotationsprozesse dargestellt. Bei dieser Simulation wurde anfänglich von einer gleichen Austauschwahrscheinlichkeit bei der dreizähligen Rotation (vollständige Rotation) ausgegangen. Weiterhin wurde die stets größere Sprungfrequenz der Bewegung um die vierzählige Drehinversionsachse in allen simulierten Spektren berücksichtigt.

Mit diesem Bewegungsmodell können die Spektren bis 375 K ausreichend übereinstimmend simuliert werden. Bezüglich der Signalspitze treten jedoch wiederum die bereits bekannten Probleme auf.



$$P_{90^\circ} = 6,5 \mu\text{s}, \tau = 40 \mu\text{s}, C_Q = 2,4 \text{ kHz}$$

$$\text{Winkel (3-zählige Achse): } \theta = 70,5^\circ, \phi = 0^\circ / 120^\circ / 240^\circ, \psi = 0^\circ$$

$$\text{Winkel } (\bar{4}\text{-Achse): } \theta = 54,7^\circ, \phi = 0^\circ / 180^\circ, \psi = 0^\circ$$

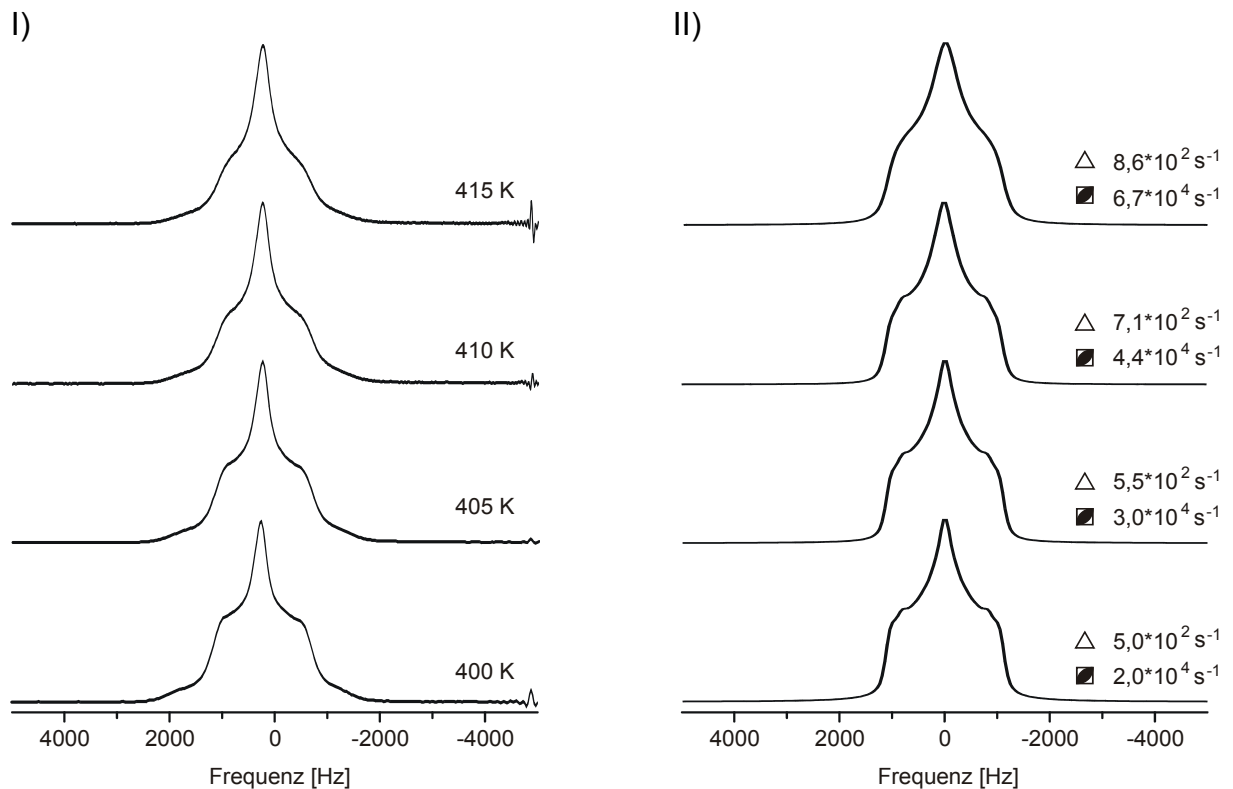
Abb. 4.26: Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) ^2H -NMR-Spektren bei kombinierter Rotation um eine dreizählige Achse ($n = 3$) und eine $\bar{4}$ -Achse ($n = 2$) mit den angegebenen Sprungfrequenzen der jeweiligen Rotation bei gleicher Austauschwahrscheinlichkeit ($p_i = p_j$)

Basierend auf den vorangegangenen Simulationen ist zu vermuten, dass es sich bei der Bewegung der Ammoniumtetraeder um eine kombinierte Rotation um die dreizähligen und $\bar{4}$ -Achsen handelt, mit gleichzeitiger behinderter Rotation ($p_i \neq p_j$) um die dreizähligen Achsen.

Letztlich führte so die in den Abbildungen 4.27a bis 4.27c dargestellte Simulation zum gewünschten Ergebnis. Grundlage dieser Simulation ist die kombinierte Rotation, wobei die Rotation um die dreizählige Achse stark behindert ist.

Es liegen Austauschwahrscheinlichkeiten der einzelnen Deuteriumplätze von 0,475 / 0,475 / 0,050 vor. Dem ist zu entnehmen, dass zuerst eine Rotation um 120° stattfindet, die Deuteriumatome dann jedoch nicht zum nächsten Platz weiter

transportiert werden. Die folgende Rotation um 120° wird mit entgegengesetztem Drehsinn ausgeführt. Auf diese Weise kommt es zu einem ständigen Hin- und Herspringen der ^2H -Atome zwischen der ersten und der zweiten Position. Die Quadrupolkopplungskonstante beträgt bei allen Spektren 2,4 kHz und die Zeit zwischen zwei Pulsen entspricht der experimentell verwendeten Zeit $\tau = 40 \mu\text{s}$.



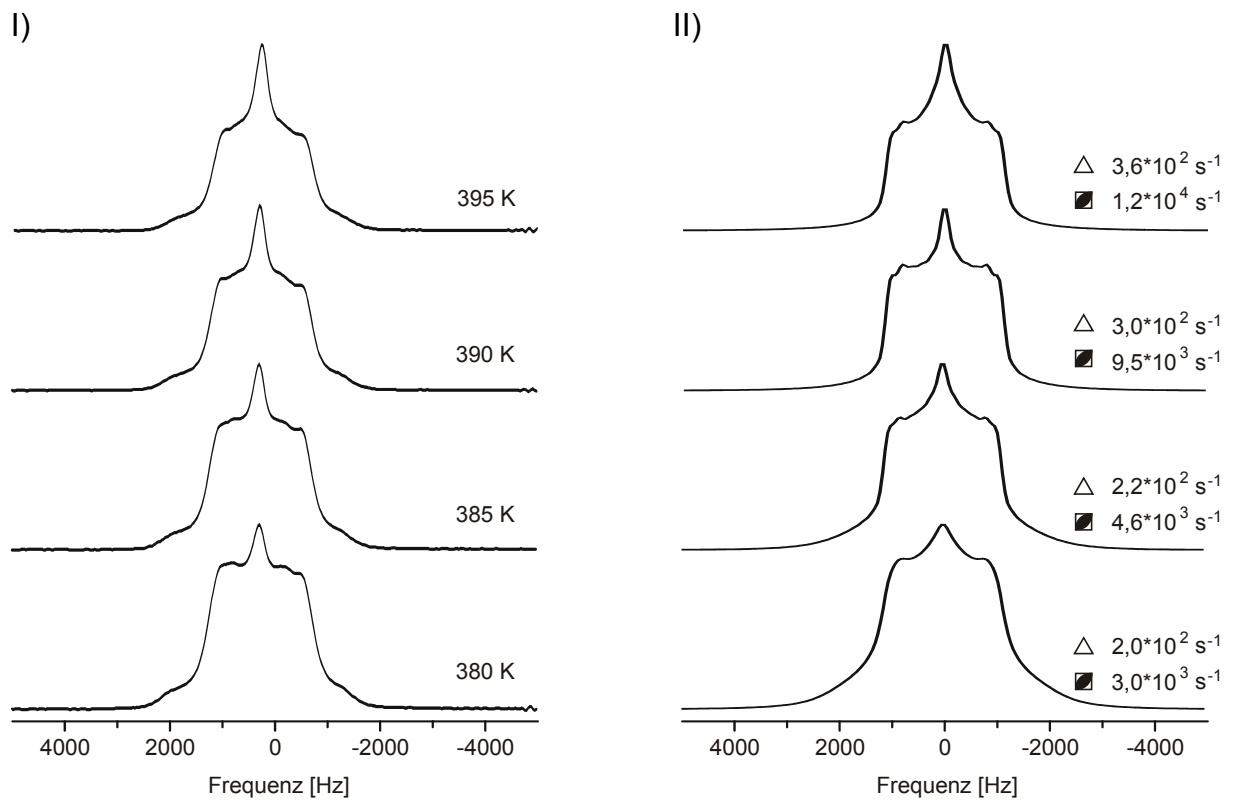
$$P_{90^\circ} = 6,5 \mu\text{s}, \tau = 40 \mu\text{s}, C_Q = 2,4 \text{ kHz}$$

Austauschwahrscheinlichkeiten: 0,475 / 0,475 / 0,050

Winkel (3-zählige Achse): $\theta = 70,5^\circ$, $\phi = 0^\circ / 120^\circ / 240^\circ$, $\psi = 0^\circ$

Winkel ($\bar{4}$ -Achse): $\theta = 54,7^\circ$, $\phi = 0^\circ / 180^\circ$, $\psi = 0^\circ$

Abb. 4.27a: Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) ^2H -NMR-Spektren bei kombinierter Rotation um eine dreizählige Achse ($n = 3$) und eine $\bar{4}$ -Achse ($n = 2$) mit den angegebenen Sprungfrequenzen der jeweiligen Rotation bei behinderter Rotation um die dreizählige Achse ($p_i \neq p_j$)



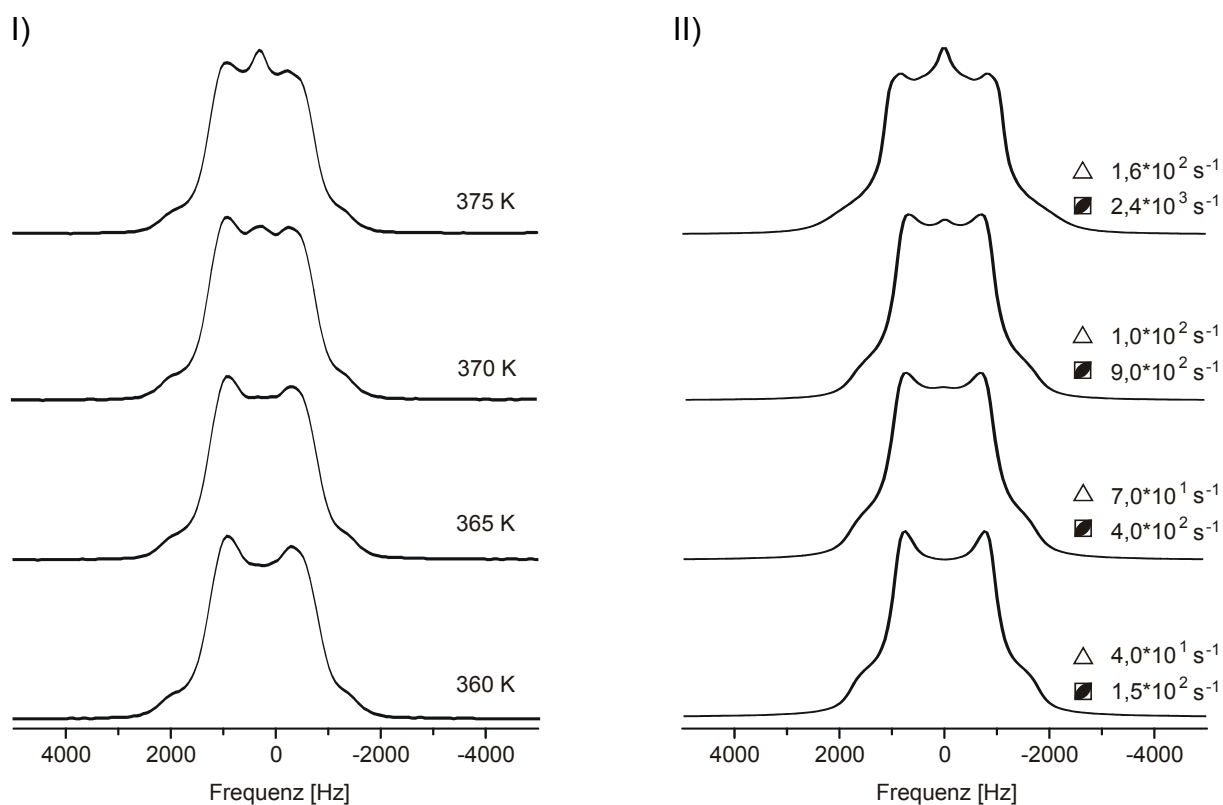
$P_{90^\circ} = 6,5 \mu\text{s}$, $\tau = 40 \mu\text{s}$, $C_Q = 2,4 \text{ kHz}$

Austauschwahrscheinlichkeiten: 0,475 / 0,475 / 0,050

Winkel (3-zählige Achse): $\theta = 70,5^\circ$, $\phi = 0^\circ / 120^\circ / 240^\circ$, $\psi = 0^\circ$

Winkel ($\bar{4}$ -Achse): $\theta = 54,7^\circ$, $\phi = 0^\circ / 180^\circ$, $\psi = 0^\circ$

Abb. 4.27b: Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) $^2\text{H-NMR}$ -Spektren bei kombinierter Rotation um eine dreizählige Achse ($n = 3$) und eine $\bar{4}$ -Achse ($n = 2$) mit den angegebenen Sprungfrequenzen der jeweiligen Rotation bei behinderter Rotation um die dreizählige Achse ($p_i \neq p_j$)



$$P_{90^\circ} = 6,5 \mu\text{s}, \tau = 40 \mu\text{s}, C_Q = 2,4 \text{ kHz}$$

$$\text{Austauschwahrscheinlichkeiten: } 0,475 / 0,475 / 0,050$$

$$\text{Winkel (3-zählige Achse): } \theta = 70,5^\circ, \phi = 0^\circ / 120^\circ / 240^\circ, \psi = 0^\circ$$

$$\text{Winkel } (\bar{4}\text{-Achse): } \theta = 54,7^\circ, \phi = 0^\circ / 180^\circ, \psi = 0^\circ$$

Abb. 4.27c: Vergleich der experimentellen (I) und simulierten (II) ^2H -NMR-Spektren bei kombinierter Rotation um eine dreizählige Achse ($n=3$) und eine $\bar{4}$ -Achse ($n=2$) mit den angegebenen Sprungfrequenzen der jeweiligen Rotation bei behinderter Rotation um die dreizählige Achse ($p_i \neq p_j$)

Tabelle 4.5 enthält die temperaturabhängigen Parameter der erfolgreichen Simulation. Durch die steigende Temperatur erhöht sich die Dynamik im Kristall und führt zu immer schnelleren Bewegungsprozessen. Bei allen Temperaturen ist die Rotation um die $\bar{4}$ -Achse schneller als die dreizählige Bewegung. Dies liegt an der bereits dargelegten Zweizähligkeit der $\bar{4}$ -Rotation. Oberhalb von 415 K ist die Bewegung der $\bar{4}$ -Achse so stark, dass sie mit dem Programm MXQET nicht mehr simuliert werden kann. Diese schnelle und isotrope Bewegung (kombinierte Rotation um die dreizähligen und die $\bar{4}$ -Achsen) führt letztlich zur zeitlichen Ausmittlung der Quadrupol-Wechselwirkungen und bewirkt die Annäherung der Linienform des Signals an eine Lorentz-Linie, welche nicht mehr simuliert werden kann. Eine solche

schnelle und isotrope Bewegung der Ammoniumtetraeder wurde auch in den ^{15}N -MAS-NMR-Spektren dieser Arbeit bei hohen Temperaturen beobachtet (Kap. 4.2.2.).

Mit steigender Temperatur sinkt in den experimentellen Spektren aufgrund der zusätzlichen Ausmittelung der dipolaren Wechselwirkungen und des isotropen Anteils der chemischen Verschiebung die Linienbreite der Resonanzen. In der Simulation wird jedoch lediglich die Quadrupol-Wechselwirkung berücksichtigt, so dass die experimentellen Signale etwas schmaler sind als die simulierten.

Tab. 4.5: Sprungfrequenzen der simulierten Spektren in Abhängigkeit der Temperatur für die jeweiligen Rotationsachsen bei behinderter dreizähliger Rotation ($p_i \neq p_j$)

Temperatur [K]	Sprungfrequenz Ω_0 dreizählige Rotation [s^{-1}]	Sprungfrequenz Ω_0 $\bar{4}$ -Rotation [s^{-1}]
360	40	150
365	70	400
370	100	900
375	160	2.400
380	200	3.000
385	220	4.600
390	300	9.500
395	360	12.000
400	500	20.000
405	550	30.000
410	710	44.000
415	860	67.000

$$P_{90^\circ} = 6,5 \mu\text{s}, \tau = 40 \mu\text{s}, C_Q = 2,4 \text{ kHz}$$

$$\text{Austauschwahrscheinlichkeiten: } 0,475 / 0,475 / 0,050$$

$$\text{Winkel (3-zählige Achse): } \theta = 70,5^\circ, \phi = 0^\circ / 120^\circ / 240^\circ, \psi = 0^\circ$$

$$\text{Winkel } (\bar{4}\text{-Achse): } \theta = 54,7^\circ, \phi = 0^\circ / 180^\circ, \psi = 0^\circ$$

In Abbildung 4.28 sind die logarithmisch aufgetragenen Sprungfrequenzen der Rotationen im Verhältnis zur reziproken Temperatur zu sehen. Anhand der temperaturabhängigen Sprungfrequenzen kann die jeweilige Aktivierungsenergie E_A der Rotationen mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes aus der Steigung bestimmt werden.

$$\Omega_0 = \tau_\infty^{-1} \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad \text{mit} \quad \Omega_0 = \tau_{\text{Austausch}}^{-1} \quad (4.3)$$

Hier ist τ_∞^{-1} die Austauschgeschwindigkeit bei unendlich hoher Temperatur, $\tau_{Austausch}$ bezeichnet die Zeit, die für den Austausch der Deuteronen benötigt wird und R ist die molare Gaskonstante mit $R = 8,3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Durch Logarithmieren der Gleichung 4.3 ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wie in Abbildung 4.28 dargestellt. Auf diese Weise kann aus den Steigungen der Geraden ($-E_A/R$) die jeweilige Aktivierungsenergie bestimmt werden.

Für die dreizählige Rotation resultiert so eine Aktivierungsenergie von $101 \pm 18 \text{ kJ/mol}$ bei Temperaturen unterhalb von etwa $373 \pm 3 \text{ K}$. Dort ändert sich Steigung und entsprechend auch die Aktivierungsenergie, so dass E_A oberhalb davon nur noch $56 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ beträgt. Für die Rotation um die vierzählige Drehinversionsachse ergeben sich durchweg höhere Aktivierungsenergien als für die dreizählige Bewegung. E_A liegt hier bei $204 \pm 18 \text{ kJ/mol}$ unterhalb und $115 \pm 9 \text{ kJ/mol}$ oberhalb von $373 \pm 3 \text{ K}$. Der Graphik ist zudem zu entnehmen, dass die Aktivierungsenergien sowohl der dreizähligen als auch der $\bar{4}$ -Rotation bei der gleichen Temperatur (373 K) abrupt sinken. Oberhalb 373 K liegen folglich niedrigere Potentialbarrieren der Bewegungsprozesse vor, so dass die Sprungfrequenzen beider Rotationen stärker zunehmen.

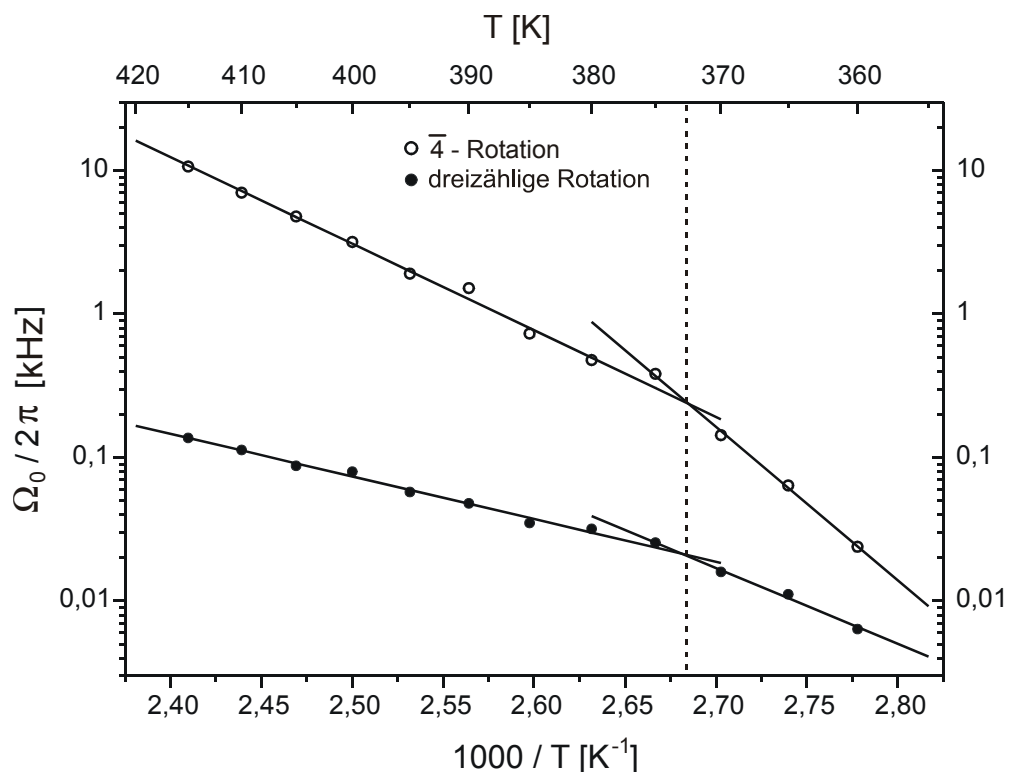


Abb. 4.28: Logarithmisch aufgetragene Sprungfrequenzen der Bewegungen der Ammoniumtetraeder in Abhängigkeit der reziproken Temperatur

Insgesamt werden für die Bewegungen der Ammoniumtetraeder im Letovicit sehr hohe Aktivierungsenergien benötigt. Üblicherweise liegen diese im Bereich von etwa 1 bis 20 kJ / mol, wenn die Ammoniumtetraeder in der Struktur nahezu frei beweglich sind (zum Beispiel [Grabias und Piślewski 1998, Asaji et al. 1999, Goc et al. 1999, Murthy et al. 2000]). Diese unerwartet hohen Aktivierungsenergien, die aus der Simulation der statischen ^2H -NMR-Spektren bestimmt wurden, lassen vermuten, dass die Bewegung der Ammoniumtetraeder nicht ungestört verläuft. Welcher Art diese Störeffekte sind, ist bisher ungeklärt. Problematisch bei der Auswertung der Spektren ist einerseits, dass in den statischen ^2H -Messungen nicht zwischen den beiden kristallographisch verschiedenen Positionen der Ammoniumtetraeder innerhalb der Sulfatschichten ($\text{N}(1)\text{D}_4$) und der Ammoniumtetraeder aus den Ammoniumdoppelschichten ($\text{N}(2)\text{D}_4$) unterschieden werden kann. Die hier bestimmten Aktivierungsenergien stellen einen gemittelten Wert der Bewegung beider ND_4 -Tetraeder dar. Zudem könnte der von Fechtelkord et al. [2000] beobachtete Austausch der Ammoniumprotonen und der freien Protonen der Paraphase Einfluss auf die Aktivierungsenergien der Bewegung der Ammoniumtetraeder haben, der analog auch im deuterierten Kristall stattfindet. Dieser würde sich jedoch erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 375 K auswirken, da die freien Protonen der Paraphase vorher nicht existieren. Weiterhin wird die ND_4 -Bewegung möglicherweise durch die zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammonium- und Sulfattetraedern beeinflusst. Ein Vorliegen solcher Wasserstoffbrückenbindungen wurde von Merinov et al. [2000] theoretisch vorgeschlagen und konnte von Dominiak et al. [2003] anhand röntgenographischer Daten bestätigt werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen behindern die Rotation der ND_4 -Tetraeder und führen dadurch zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergien. Darüber hinaus könnte es über die Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Kopplung der Rotation der Ammoniumtetraeder mit der Bewegung der Sulfattetraeder kommen.

Dolinšek et al. [1998] stellten diesbezüglich am isotypen $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ eine entsprechende Kopplung der Rubidium-Ionen mit der Bewegung der Sulfattetraeder mittels NMR-spektroskopischer ^{87}Rb - und ^2H -Messungen fest. Sie beobachteten dabei eine Reorientierung der SO_4 -Tetraeder (Rotation um die dreizähligen Achsen), welche die Bewegung der Rubidium-Ionen scheinbar beeinflusst.

Analog zum $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ kann auch im Letovicit die Bewegung der Ammoniumtetraeder durch die Wasserstoffbrückenbindungen an eine Reorientierung der Sulfattetraeder gekoppelt sein. Die Reorientierung von SO_4 setzt im $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ laut Dolinšek et al. [1998] bei Temperaturen weit unterhalb der Phasenumwandlung ein. Entsprechendes könnte ebenso im Letovicit stattfinden und würde die abrupte Änderung der Aktivierungsenergien der Ammoniumrotation bei 373 K erklären. Aus

den Simulationen ist nicht ersichtlich, dass sich die Bewegungsform der ND_4 -Tetraeder bei 373 K ändert. Es ist somit denkbar, dass hier die Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen werden und die Reorientierung der SO_4 -Tetraeder einsetzt. Dadurch wäre die Rotation von ND_4 weniger gestört und die Aktivierungsenergien der ND_4 -Bewegung würden, wie es hier der Fall ist, merklich sinken. Das für die Reorientierung notwendige Aufbrechen der zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen SO_4 und ND_4 könnte auch erklären, warum die für die $\bar{4}$ -Rotation benötigte Aktivierungsenergie generell höher ist als die der dreizähligen Rotation. Bei einer Rotation um die $\bar{4}$ -Achse müssten die Wasserstoffbrückenbindungen unter großem Energieaufwand aufgebrochen werden, während die Bewegung um die dreizählige Achse bei entsprechender Ausrichtung auch ohne ein solches Aufbrechen stattfinden könnte (Abb. 4.29).

Für diesen bei 373 K beginnenden Reorientierungsprozess der Sulfattetraeder spricht auch die Linienformänderung des freien ^2H -Signals der statischen ^2H -NMR-Messungen. Da die freien Deuteronen kovalent an die Spitzensauerstoffatome der Sulfattetraeder gebunden sind, kann das dynamische Verhalten der freien Deuteronen direkt Aussagen zur Bewegung von SO_4 machen. Die Linienform des freien ^2H -Signals ändert sich im selben Temperaturbereich (370 K) zu einem Quadrupolpattern, was auf eine veränderte Dynamik der SO_4 -Tetraeder hindeutet. Auf die detaillierte Auswertung dieses Signals wird jedoch im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher eingegangen (Seite 96).

Im gleichen Temperaturbereich (375 K) stellten Fechtelkord et al. [2000] in ihren ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen das erstmalige Auftreten freier Protonen der Paraphase fest. Dies unterstützt zusätzlich die Vermutung, dass bei dieser Temperatur die SO_4 -Reorientierung einsetzt. Eine hier beginnende Reorientierung würde entsprechend die freien Protonen (beziehungsweise Deuteronen) zum nächsten freien Platz transportieren (Interbrückenmechanismus der DDHBN-Theorie, Kap. 2.4.). Dieser Transport würde bewirken, dass einige der freien Protonen bereits dynamisch ungeordnet vorliegen, wie dies auch in der Paraphase der Fall ist. Mit steigender Temperatur wäre der Reorientierungsprozess ausgeprägter, so dass immer mehr Protonen am Transport beteiligt und entsprechend weniger Protonen fest an ihren Platz gebunden (Ferrophase) sind. In den ^1H -MAS-NMR-Spektren von Fechtelkord et al. [2000] zeigt sich mit steigender Temperatur in der Tat, dass das H(2)-Signal der freien Protonen der Paraphase an Intensität gewinnt, während das H(1)-Signal der freien Protonen der Ferrophase intensitätsschwächer wird. Oberhalb von T_C wäre der Reorientierungsprozess so schnell, dass nur noch dynamisch ungeordnete Protonen im Kristall vorliegen. Entsprechendes ist in den Ergebnissen

von Fechtelkord et al. zu erkennen, wonach oberhalb von T_C nur noch das H(2)-Signal der Paraphase zu beobachten ist.

Ein umfassender experimenteller Beweis der hier vorgeschlagenen Kopplung des Bewegungsprozesses der Ammoniumtetraeder an die SO_4 -Reorientierung ist an dieser Stelle nicht möglich. Um die Reorientierung und deren Beginn zu bestätigen, sind weitere Untersuchungen gezielt zum lokalen Verhalten der Sulfattetraeder notwendig. ^{17}O -NMR-spektroskopische Messungen an entsprechend dotierten Proben könnten in diesem Fall nähere Aufschlüsse zur temperaturabhängigen Bewegung der Sulfattetraeder im Letovicit liefern.

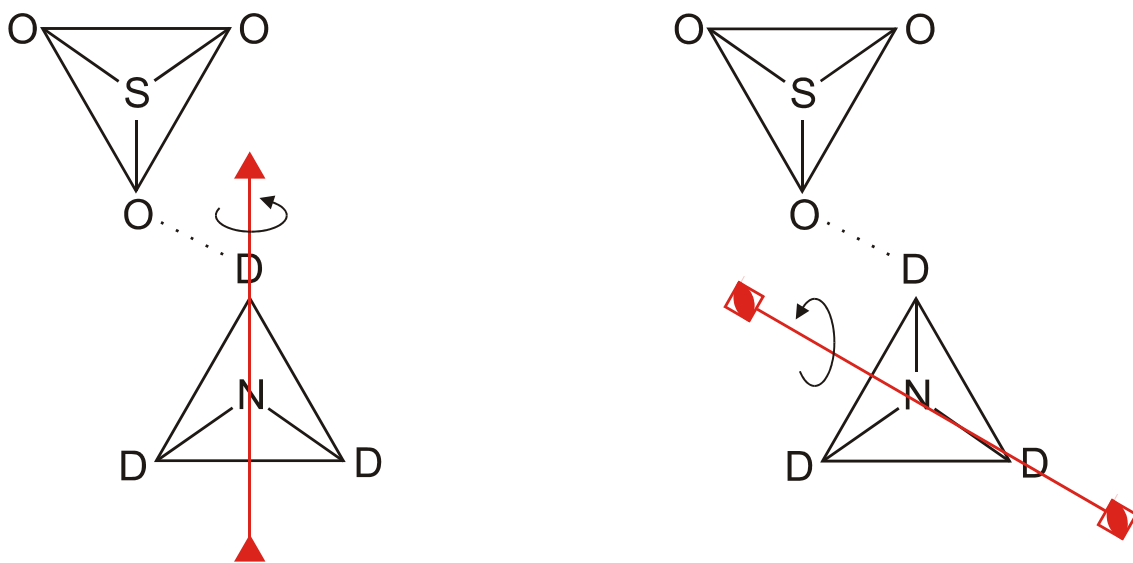


Abb. 4.29: Schematische Darstellung einer dreizähligen und einer $\bar{4}$ -Rotation der ND_4 -Tetraeder in Verbindung mit der Wasserstoffbrückenbindung zwischen ND_4 und SO_4

In den statischen ^2H -NMR-Spektren ist bei entsprechender Darstellung auch das Signal der freien Deuteronen zu beobachten (Abb. 4.30a bis 4.30c). Dieses ist jedoch sehr intensitätsschwach und zeigt ein niedriges Signal / Rausch-Verhältnis. Daher wurde die Resonanz in den Abbildungen 4.30a bis 4.30c stark überhört dargestellt.

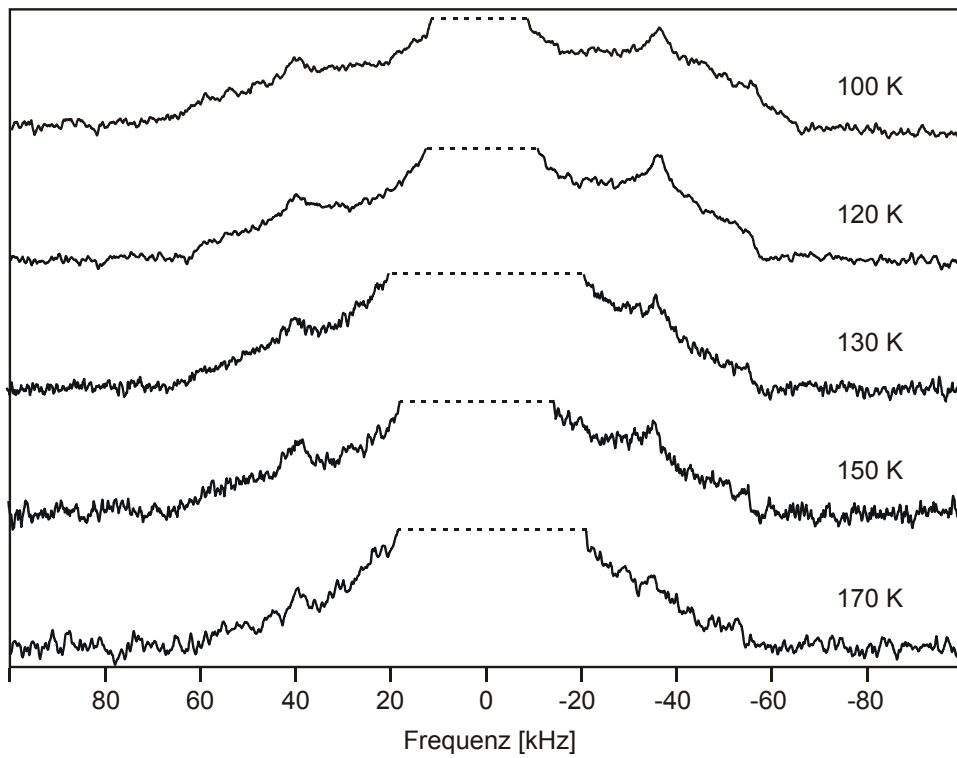


Abb. 4.30a: Temperaturabhängiges Signal der freien Deuteronen der statischen ^2H -NMR-Spektren

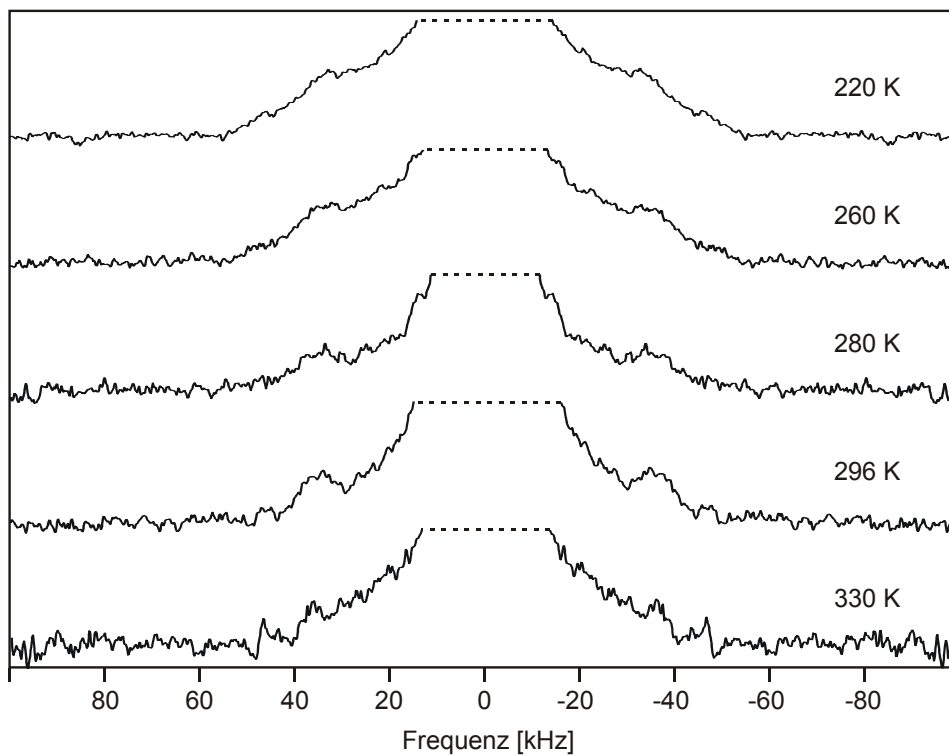


Abb. 4.30b: Temperaturabhängiges Signal der freien Deuteronen der statischen ^2H -NMR-Spektren

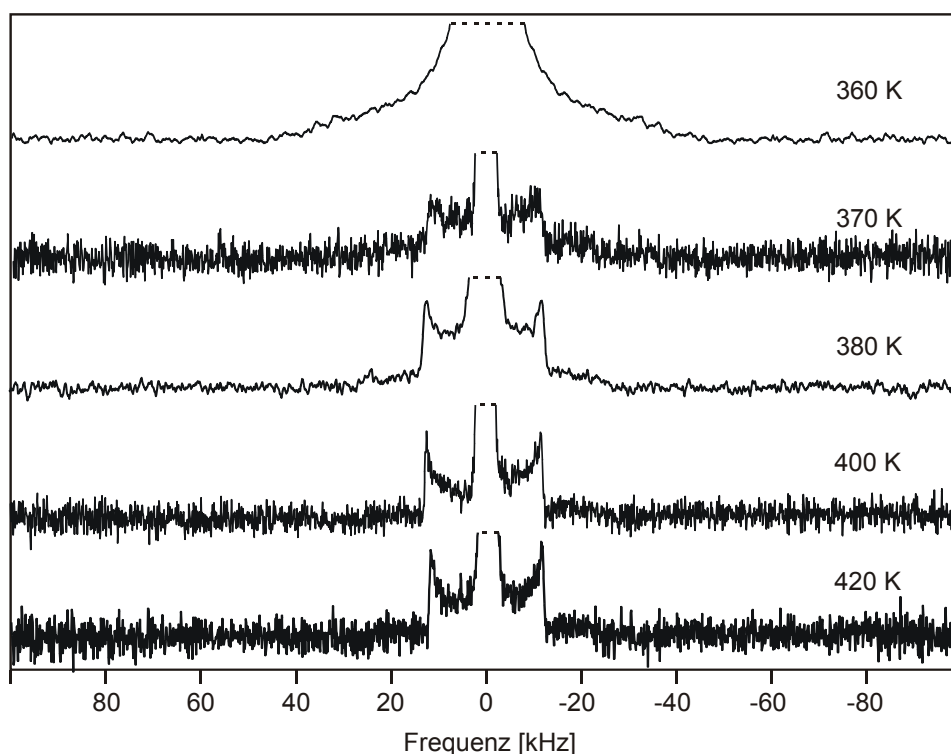


Abb. 4.30c: Temperaturabhängiges Signal der freien Deuteronen der statischen ^2H -NMR-Spektren

Bei tiefen Temperaturen ist ein schwach ausgeprägtes Quadrupolpattern zu erkennen, dessen Quadrupolkopplungskonstante weitaus höher ist als die des Signals der Ammoniumdeuteronen. In der Mitte der Resonanz der freien Deuteronen ist das Signal der Ammoniumdeuteronen zu erkennen, das in der Abbildung wegen seiner vergleichsweise hohen Intensität abgeschnitten wurde. Mit steigender Temperatur ändert sich die Linienform des Signals zunächst nicht und verliert lediglich an Intensität. Ab 170 K ist über einen weiten Temperaturbereich nur noch ein breites, unstrukturiertes Signal vorhanden. Erst bei 370 K bildet sich wieder ein klares Quadrupolpattern heraus, das bis 420 K beobachtet werden kann.

Die Resonanz der freien Deuteronen ist aufgrund des Atomverhältnisses der Ammoniumdeuteronen zu den freien Deuteronen von 12 : 1 im $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ sehr intensitätsschwach. Zudem herrschen durch den geringeren Abstand der freien ^2H -Atome zum Sauerstoff der Sulfattetraeder größere heteronukleare dipolare Wechselwirkungen zwischen Deuterium und Sauerstoff als bei den Ammoniumdeuteronen, so dass das Signal der freien Deuteronen breiter und folglich schwächer in seiner Intensität ist. Zusätzlich ist auch der Isotopenaustausch vom Deuterium des Letovicits mit dem Wasserstoff des in der Raumluft enthaltenen Wassers mit zunehmendem Alter der Kristalle für die Unterschiede in der Intensität der ^2H -Signale im Spektrum verantwortlich. Dieser Austausch findet verstärkt bei den freien

Deuteronen statt. Um ihm entgegenzuwirken, wurden die deuterierten Kristalle im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt.

Im Gegensatz zum ND_4 -Signal zeigt die Resonanz der freien Deuteronen bereits bei tiefen Temperaturen ein statisches Quadrupolpattern. Das liegt daran, dass die heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Deuterium und Protonen bei den freien Deuteronen eine geringere Rolle spielen als bei den Ammoniumdeuteronen. Da die Probe nicht vollständig deuteriert ist, liegen restliche Protonen im Kristall vor. Diese Protonen wechselwirken vornehmlich mit den Ammoniumdeuteronen, da der Abstand zwischen den Protonen und den Ammoniumdeuteronen in der Struktur geringer ist als der zwischen den Protonen und den freien Deuteronen. Darüber hinaus ist die Variation der Bindungslängen der freien Deuteronen zum Sauerstoff der Sulfattetraeder geringer als die Unterschiede in den D—N-Bindungslängen der ND_4 -Tetraeder. Das freie 2H -Atom ist im Letovicit mit einem bestimmten Abstand an das Spitzensauerstoffatom eines Sulfattetraeders gebunden, während es im ND_4 -Tetraeder an sich bereits vier unterschiedlich lange D—N-Bindungen gibt. Somit summieren sich im ND_4 -Tetraeder die jeweiligen Variationen von vier unterschiedlich langen Bindungen, während es beim freien Deuteron nur zur Variation in der Länge dieser einen beschriebenen Bindung zum Sauerstoff kommt.

Die Quadrupolkopplungskonstante C_Q des Signals der freien Deuteronen beträgt 108 kHz (2,4 kHz beim ND_4 -Signal). Mit steigender Temperatur erhöht sich die Dynamik der freien Deuteronen und ihrer Umgebung. Im Temperaturbereich von 150 K bis 370 K ist vermutlich wegen sehr hoher Spin-Gitter-Relaxationszeiten kein Pake-Dublett mehr zu sehen, sondern ein breites und unstrukturiertes Signal. Bei 370 K verändert sich die Dynamik erneut signifikant, was sich durch eine weitere Änderung der Linienform des Signals hin zu einem Quadrupolpattern zeigt. Aufgrund der erhöhten Dynamik liegt in diesem Temperaturbereich eine gemittelte Quadrupolwechselwirkung vor (Kap. 2.5.2.1.), so dass C_Q bei diesen Temperaturen etwa 1 / 3 von der Quadrupolkopplungskonstante des statischen Spektrums beträgt ($C_Q = 31,5$ kHz).

Bei der Temperatur von 370 K wechselt wie beschrieben die Linienform des 2H -Signals der freien Deuteronen zu einem Quadrupolpattern, was die Änderung der Dynamik der freien Deuteronen verdeutlicht. Da die freien Deuteronen direkt an ein Sauerstoffatom der Sulfattetraeder gebunden sind, wird ihre Dynamik zusätzlich von der Bewegung der SO_4 -Tetraeder beeinflusst, so dass im 2H -Signal der freien Deuteronen auch die Bewegungsänderung von SO_4 zu beobachten ist. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei dieser Temperatur eine Reorientierung der SO_4 -Tetraeder (Rotation um die dreizähligen Achsen) einsetzt. Diese würde wie beschrieben durch

den Transport der freien Deuteronen deren Mobilität sprunghaft erhöhen (Interbrückendynamik, Kap. 2.4.).

Der Bereich, in dem sich die Dynamik der freien Deuteronen stark verändert (370 K), entspricht dem gleichen Temperaturbereich, in dem sich auch die Aktivierungsenergien der kombinierten ND₄-Rotation erniedrigen (373 K). Das legt nahe, dass die Bewegung der Ammoniumdeuteronen tatsächlich, wie zuvor bei der Auswertung des ²H-Signals der Ammoniumdeuteronen vermutet, an die Dynamik der Sulfattetraeder gekoppelt ist und durch den Beginn der Reorientierung der SO₄-Tetraeder beeinflusst wird.

Ein hinreichender Vergleich der simulierten ²H-Signale kann nur dann stattfinden, wenn die experimentellen Spektren von ausreichender Qualität sind. Die Resonanz der freien Deuteronen erfüllt diese Qualitätsansprüche nur unzureichend. Dies liegt zum einen an dem schlechten Signal / Rausch-Verhältnis sowie an der geringen Intensität des Signals. Zum anderen wird das ²H-Signal der freien Deuteronen in seiner Mitte von der dominierenden Resonanz der ND₄-Tetraeder überlagert, so dass über die Linienform und deren temperaturabhängige Änderungen in diesem Frequenzbereich keine Aussage getroffen werden kann. Des Weiteren ist das freie ²H-Signal bei Temperaturen zwischen 150 K und 370 K so unstrukturiert und intensitätsschwach, dass die experimentellen Daten zu einem Vergleich mit den simulierten Spektren nicht herangezogen werden können. Eine Ursache dafür könnten lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten in diesem Temperaturbereich sein. Eine Verbesserung der Spektrenqualität war jedoch auch unter Verwendung längerer Wiederholzeiten nicht möglich.

Aus den oben genannten Gründen kann das Spektrum lediglich in den Temperaturbereichen, in denen ein Quadrupolpattern vorliegt, simuliert werden. Da es sich hierbei um den statischen und den gemittelten Bewegungsbereich des ²H-NMR-Spektrums handelt, können die Simulationen nur wenige Informationen zur Dynamik der freien Deuteronen liefern. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgen daher Vorschläge zu den möglichen Bewegungsprozessen. Für eine Bestätigung dieser müssten anderweitige Experimente, wie zum Beispiel ¹⁷O-NMR-Messungen an entsprechend dotierten Proben, durchgeführt werden, da die Qualität der statischen ²H-NMR-Spektren nicht verbessert werden kann.

Bei tiefen Temperaturen ist die gesamte Dynamik im Letovicit sehr gering. Daher findet vermutlich nur ein Wechsel des Deuterons zwischen zwei Potentialminima statt, wie in der DDHBN-Theorie [Merinov 1996] vorgeschlagen wurde (Interbrückendynamik, Kap. 2.4.). Diese Bewegung kann auch als zweizählige Rotation betrachtet werden, bei der sich der Winkel zwischen der D—O-Bindungsachse und

der Rotationsachse ändert (Abb. 4.31). Anfänglich liegt ein Winkel θ von 71° [Friese et al. 2002] zwischen der Bindungsachse und der zweizähligen Rotationsachse vor. Nach einer Drehung um 180° (Wechsel des Potentialminimums) wird aus der kovalenten Bindung des ^2H -Atoms zum Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung und umgekehrt aus der vormaligen Wasserstoffbrückenbindung eine kovalente Bindung. Der Winkel θ zwischen der Bindungs- und der Rotationsachse beträgt nach der Drehung 109° . Die Ausrichtung der z-Achse des elektrischen Feldgradienten der freien Deuteronen würde bei dieser Bewegung lediglich seine Richtung ändern, so dass die Linienform des Signals, wie in den experimentellen Spektren zu beobachten, gleich bliebe. Eine Simulation dieser Bewegung mit dem Programm MXQET und den Parametern $P_{90^\circ} = 6,5 \mu\text{s}$, $\tau = 40 \mu\text{s}$, $C_Q = 108 \text{ kHz}$, zweizählige Rotation ($n = 2$), $\theta = 71^\circ / 109^\circ$, $\phi = 0^\circ / 180^\circ$, $\psi = 0^\circ$ spricht dafür, dass die von Merinov [1996] vermutete Intrabrückendynamik im Letovicit stattfindet. Ihre Sprungfrequenz konnte mittels Simulation jedoch nicht näher bestimmt werden, da die experimentellen Spektren zu wenig Informationen liefern. Aufgrund der geringen Temperaturen ist allerdings davon auszugehen, dass die Bewegung sehr langsam ist.

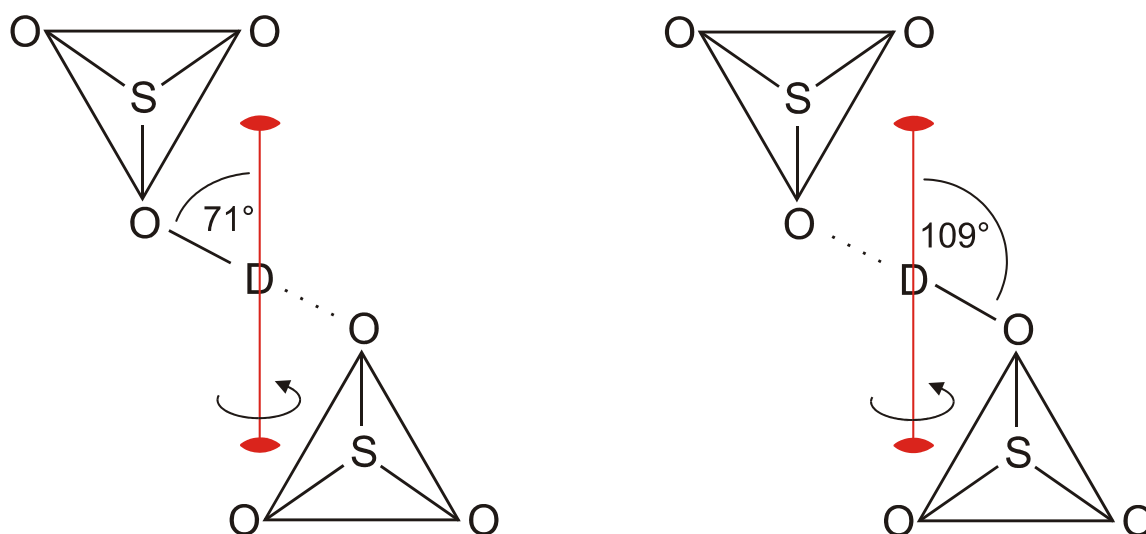


Abb. 4.31: Schematische Darstellung der zweizähligen Rotation ($n = 2$) der freien Deuteronen bei tiefen Temperaturen

Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit des Intrabrückenmechanismus sehr stark zu. Dies führt vermutlich dazu, dass dieser Prozess hinsichtlich des NMR-Fensters bei 370 K bereits zeitlich gemittelt ist und im NMR-Spektrum nicht mehr beobachtet werden kann. Das Signal der freien Deuteronen wird bei hohen Temperaturen somit wahrscheinlich nur noch durch den Interbrückenmechanismus verursacht.

Die mit der Interbrückendynamik verbundene Reorientierung der SO_4 -Tetraeder um ihre dreizähligen Achsen würde entsprechend eine dreizählige Rotation der freien Deuteronen beinhalten. Bei einer solchen Rotation beträgt der Winkel θ zwischen der D—O-Bindungsachse und der Rotationsachse 97° [Friese et al. 2002]. Unter Verwendung der nachfolgenden Werte wurden in dieser Arbeit mehrere Simulationen des dreizähligen Bewegungsprozesses der freien Deuteronen mit unterschiedlichen Austauschwahrscheinlichkeiten ($p_i \neq p_j$) durchgeführt: $P_{90^\circ} = 6,5 \mu\text{s}$, $\tau = 40 \mu\text{s}$, $C_Q = 31,5 \text{ kHz}$, dreizählige Rotation ($n = 3$), $\theta = 97^\circ$, $\phi = 0^\circ / 120^\circ / 240^\circ$, $\psi = 0^\circ$. Aufgrund der zuvor dargelegten Schwierigkeiten konnte die genaue Form der Rotation und deren Sprungfrequenz nicht näher charakterisiert werden. Es war jedoch möglich, bestimmte dynamische Prozesse in Verbindung mit ihrer Austauschrate auszuschließen. Im Weiteren werden mögliche Bewegungsprozesse dargelegt, deren eindeutige Bestätigung zusätzlicher Experimente (zum Beispiel die erwähnten ^{17}O -NMR-Untersuchungen) bedarf.

Für die Rotation der freien Deuteronen kommen in dieser Simulation dieselben Bewegungsmechanismen wie für die dreizählige Rotation der ND_4 -Tetraeder in Frage. Das freie Deuteron kann entweder eine vollständige oder eine behinderte Drehung ausführen. Nach der DDHBN-Theorie ist eine behinderte Drehung mit sehr hohen Austauschwahrscheinlichkeiten der ersten beiden Plätze zu vermuten. Durch Drehung um 120° wird das freie Deuteron dabei zum nächsten freien Platz transportiert, wo es eine Bindung zu einem zweiten, benachbarten SO_4 -Tetraeder eingeht. Dieser rotiert seinerseits um 120° und führt den Interbrückenmechanismus fort. Seine Rotation wird jedoch nicht mehr vom simulierten Rotationssystem des ersten Sulfattetraeders erfasst. Diese Art der Bewegung liefert bei Sprungfrequenzen von $\Omega_0 = 3$ bis 10 kHz übereinstimmende simulierte und experimentelle Signale im Temperaturbereich von 370 K bis 420 K . Eine bei 370 K beginnende Reorientierung der Sulfattetraeder, wie bereits bei der Diskussion des ^2H -Signals der Ammoniumdeuteronen angenommen, scheint also sehr wahrscheinlich.

Eine vollständige Rotation ($p_i = p_j$) der freien Deuteronen um die dreizählige Achse kann allerdings nicht komplett ausgeschlossen werden. Hierbei sind nach der Simulation Sprungfrequenzen von $\Omega_0 = 0,7$ bis 3 kHz denkbar. Behinderte Rotationen mit einer anderen Besetzungswahrscheinlichkeit der Deuteriumplätze können durch die theoretische Kalkulation der Spektren mit MXQET dagegen ausgeschlossen werden.

4.2.4. Zweidimensionale ^1H -NOESY-MAS-NMR-Spektroskopie an teildeutertem Letovicit

Nachdem in Kapitel 4.2.3. der Bewegungsprozess der Ammoniumtetraeder und deren mögliche Kopplung zur SO_4 -Reorientierung charakterisiert wurden, soll nun geklärt werden, ob die Ammoniumtetraeder an der Protonenleitung beteiligt sind. Hierzu führten Fechtelkord et al. [2000] erste zweidimensionale ^1H -NOESY-MAS-NMR-Experimente durch. Anhand der nicht-diagonalen Signale konnten sie einen Protonenaustausch zwischen den Ammoniumprotonen und den freien Protonen der Paraphase nachweisen. Allerdings war es nicht möglich festzustellen, welche der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ammoniumtetraeder an diesem Austausch beteiligt sind (Kap. 2.4.). Aufgrund des geringeren Atomabstandes der $\text{N}(1)\text{H}_4$ -Tetraeder zu den freien Protonen ist jedoch anzunehmen, dass dieser Austausch zwischen den Ammoniumprotonen der $\text{N}(1)\text{H}_4$ -Tetraeder innerhalb der Sulfatdoppelschichten und den freien Protonen der Paraphase stattfindet. Ein solcher Beitrag zur Protonenleitung würde zusätzlich zur DDHBN-Theorie (Kap. 2.4.) stattfinden. Basierend auf theoretischen Potentialbarrieren-Berechnungen gehen auch Merinov et al. [2000] von einem solchen zusätzlichen Mechanismus zur Protonenleitung aus, der auf den bereits beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sulfat- und Ammoniumtetraedern beruht.

Um bei dem in den ^1H -NOESY-Spektren zu beobachtenden Protonenaustausch eine Spin-Spin-Diffusion auszuschließen, führten Fechtelkord et al. [2000] die ^1H -NOESY-Messungen bei vier verschiedenen Temperaturen und jeweils acht unterschiedlichen Mischzeiten t_{mix} durch. Alle Signale einschließlich der Seitenbanden wurden integriert und die für den Austausch benötigten Korrelationszeiten (t_{corr}) nach der Gleichung

$$\frac{\sum I_{\text{cross}}}{\sum (I_{\text{cross}} + I_{\text{diagonal}})} = A \left(1 - e^{-\left(\frac{t_{\text{mix}}}{t_{\text{corr}}}\right)} \right) \quad (4.4)$$

berechnet. I_{cross} sind dabei die integralen Intensitäten der Cross-Peaks und I_{diagonal} bezeichnet diejenigen der Diagonal-Peaks.

Bei der Betrachtung der temperaturabhängigen Korrelationszeiten fällt auf, dass t_{corr} mit steigender Temperatur abnimmt (Tab. 4.6). Diese Abnahme spricht für einen chemischen Austausch der Protonen, da eine auf dipolaren Wechselwirkungen beruhende Spin-Spin-Diffusion nahezu unabhängig von der Temperatur ist [Wolf et al. 1999].

Tab. 4.6: Temperaturabhängige Korrelationszeiten der ^1H -NOESY-MAS-NMR-Experimente nach [Fechtelkord et al. 2000]

T [K]	t_{corr} [ms]
408	80 (28)
413	57 (12)
418	44 (5)
423	39 (7)

Um eine Spindiffusion gänzlich auszuschließen, wurden in der vorliegenden Arbeit zusätzlich ^1H -NOESY-MAS-NMR-Messungen an teildeutertem Letovicit durchgeführt. Die durch die Teildeuterierung bedingte Verdünnung des Protonenreservoirs soll gewährleisten, dass die Spin-Spin-Diffusion aufgrund der erhöhten Abstände zwischen den Protonen vollständig verhindert wird. Zur weiteren Bestätigung der vorangegangenen Messungen von Fechtelkord et al. [2000] wurden die hier durchgeführten ^1H -NOESY-Experimente am teildeutertem Mineral ebenfalls temperaturabhängig gemessen.

Abbildung 4.32 zeigt exemplarisch den Contour-Plot des ^1H -NOESY-MAS-NMR-Spektrums von teildeutertem Letovicit bei einer Temperatur von 425 K und einer Mischzeit von 200 ms. Dargestellt sind die jeweiligen chemischen Verschiebungen in der F_1 - und F_2 -Domäne (Kap. 2.5.2.2.). Auf der Diagonalen ist das symmetrisierte eindimensionale Protonenspektrum erkennbar. Die Cross-Peaks zeigen deutlich, dass auch in der teildeutertem Probe ein Austausch zwischen den Ammoniumprotonen und den freien Protonen der Paraphase H(2) stattfindet.

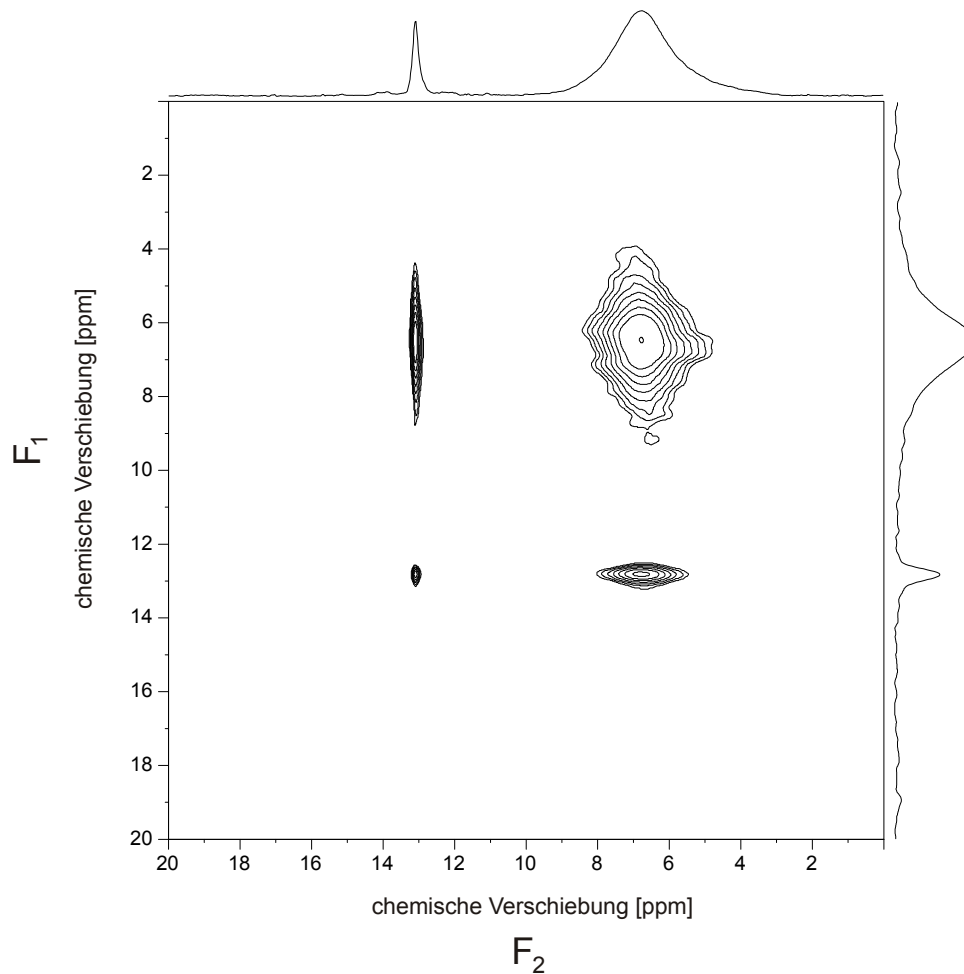


Abb. 4.32: Contour-Plot des ^1H -NOESY-MAS-NMR-Spektrums von teildeutertem Letovicit bei einer Temperatur von 425 K und einer Mischzeit von 200 ms

Zur weiteren Auswertung wurden die Intensitätsverhältnisse der Cross-Peaks zu den Gesamtintensitäten aller Peaks als Funktion der Mischzeit für die jeweilige Messreihe aufgetragen (Abb. 4.33). Die dadurch entstehenden Kurven wurden mit Hilfe der Gleichung 4.4 angepasst und die Korrelationszeiten der einzelnen Messreihen aus dem Arrhenius-Ansatz berechnet (Tab. 4.7).

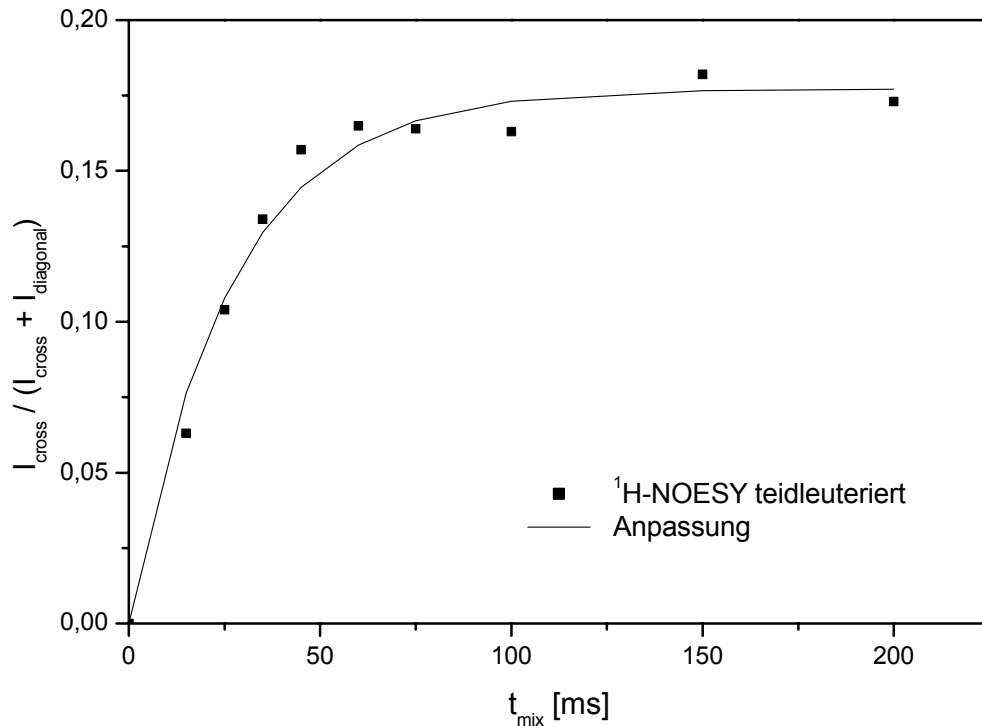


Abb. 4.33: Intensitätsverhältnisse gegen die Mischzeit und entsprechende Anpassung am Beispiel der NOESY-Messungen von teildeuteriertem Letovicit bei 425 K

Tab. 4.7: Temperaturabhängige Korrelationszeiten der ^1H -NOESY-MAS-NMR-Experimente an teildeuteriertem Letovicit

T [K]	t_{corr} [ms]
415	49 (6)
420	32 (4)
425	27 (3)

Die Korrelationszeiten des Protonenaustauschs der teildeuterierten Kristalle verringern sich wie bei Fechtelkord et al. [2000] mit steigender Temperatur. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte liegen geringfügig unter denen der protonierten Proben, so dass der Protonenaustausch im teildeuterierten Letovicit bei gleicher Temperatur entsprechend schneller sein muss. Dies liegt an der zunehmenden Renormierung der Phasenumwandlungstemperatur mit steigendem Deuterierungsgrad (T_C protoniert = 413 K, T_C deuteriert = 395 K) (Abb. 4.17). Der Deuterierungs-

grad der gemessenen Proben lag bei $59 \pm 7 \%$, so dass T_C etwa 406 ± 2 K beträgt. Durch die Kopplung der Protonenleitung an die Phasenumwandlungstemperatur (Abb. 2.9) sind die teildeuterten Kristalle bei gleicher Temperatur leitfähiger als die protonierten Proben. Dies berücksichtigend liegen die Korrelationszeiten aus der vorliegenden Arbeit in der gleichen Größenordnung wie die von Fechtelkord et al. [2000] bestimmten Werte und bestätigen damit deren Ergebnisse.

Weiterhin ist festzustellen, dass der Austausch, wie bei den rein protonierten Proben, temperaturabhängig ist. Darüber hinaus findet trotz der Verdünnung des Protonenreservoirs ein Protonenaustausch statt, dessen Korrelationszeit weitgehend unverändert im Vergleich zu der des reinen Letovicits ist. Eine Spin-Spin-Diffusion kann also ausgeschlossen werden. ^1H -NOESY-MAS-NMR-Messungen können einen chemischen Austausch zwischen den Ammoniumprotonen und den freien Protonen der Paraphase eindeutig nachweisen. Dieser bereits von Merinov et al. [2000] theoretisch vermutete Austausch trägt im Letovicit zusätzlich zu den in der DDHBN-Theorie beschriebenen Mechanismen zur Protonenleitung bei. Sein Beitrag zur Gesamtleitung ist aufgrund der langen Korrelationszeiten jedoch eher gering. Die Protonenleitung wird daher hauptsächlich durch die Reorientierung der Sulfat-tetraeder verursacht.

5. Übergreifende Diskussion und Ausblick

In diesem Kapitel wird zunächst auf der Basis der in dieser Arbeit gewonnenen Daten die ferroelastische Phasenumwandlung der Systeme Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat und Letovicit gegenübergestellt und diskutiert. Anschließend werden die NMR-spektroskopischen Ergebnisse bezüglich der Mechanismen der an die Umwandlung gekoppelten Protonenleitung im Letovicit betrachtet.

Die Minerale Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat und Letovicit gehören zur Gruppe der Ferroelastika und sind im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu ihrer Zersetzung isostrukturell. Beide liegen bei Raumtemperatur in der monoklinen $A2/a$ -Symmetrie und oberhalb der kritischen Temperatur T_C in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ vor. Der Übergang bei T_C ist jeweils improper ferroelastisch und zeichnet sich durch displazives Verhalten zusammen mit Ordnungs- / Unordnungs-Beiträgen aus.

Trotz dieser Gemeinsamkeiten gibt es signifikante Unterschiede in den Systemen. So ist Letovicit im Gegensatz zu Bleiphosphat ein hartes Ferroelastikum, dessen Domänen in hoher Dichte erst etwa 20 K unter der Phasenumwandlungstemperatur auftreten. Weiterhin kommt es beim Letovicit, aufgrund der zusätzlichen freien Protonen in der Struktur, oberhalb von T_C zu einer superionischen Protonenleitung. Diese makroskopischen Unterschiede lassen vermuten, dass sich die Minerale auch auf lokaler Ebene in ihrem temperaturabhängigen dynamischen Verhalten im Hinblick auf die ferroelastische Phasenumwandlung unterscheiden. Bisher ist bekannt, dass die Phasenumwandlung von Bleiphosphat vereinfacht als trikritisch dargestellt werden kann [Wood et al. 1980], wobei hauptsächlich das displazive Verhalten der Blei-Ionen die Phasenumwandlung treibt. Der Übergang von Letovicit ist keinem klassischen Verhalten zuzuordnen (Kap. 2.1. und Kap. 2.4.) und gilt als weitaus komplexer [Schwalowsky et al. 1996]. Er setzt sich aus dem displaziven Verhalten der NH_4 -Tetraeder und der Ordnungs- / Unordnungs-Komponente der freien Protonen zusammen.

Das temperaturabhängige dynamische Verhalten von Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat wurde hier raman- und IR-spektroskopisch auf einer Korrelationslänge von 5 Å (Raman) beziehungsweise 10-20 Å (IR) (Kap. 3.3. und 3.4.) untersucht. Die Experimente dieser Arbeit konnten dabei in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Benoit und Chapelle [1974] sowie Luspín et al. [1979] darlegen, dass Anomalien im Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat auf lokaler Ebene durchweg erst im Temperaturbereich der Phasenumwandlung auftreten.

In den Einkristallspektren sowohl der Raman- als auch der IR-Experimente von Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat ist im Bereich zwischen Raumtemperatur und

der Phasenumwandlungstemperatur keine Schwingung der trigonalen Phase zu beobachten. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Dynamik im Kristall, raman- und IR-aktive Banden der Paraphase treten im Spektrum jedoch erst ab einer Temperatur oberhalb von T_C auf. Zum Teil sind oberhalb von T_C noch Resonanzen der monoklinen Modifikation zu erkennen, die auf restlichen, lokal monoklinen Bereichen der Ferrophase im Kristall beruhen.

In den Raman- und IR-Spektren der hochverzwilligten Bereiche sind bei Raumtemperatur deutliche Profilvariationen im Vergleich zu den Spektren der unverzwilligten Bereiche zu beobachten. Entsprechend der Simulationen von Mihailova et al. [2001] können diese dem Zustand der Domänenwände zugeordnet werden. Die Wände liegen in ihrem Zentrum bereits bei Raumtemperatur in trigonaler Symmetrie vor und sind so in den Raman- und IR-Spektren durch charakteristische Signale wahrzunehmen, die sich vom Kristallvolumen unterscheiden. Innerhalb der Wand kommt es durch diesen Symmetriebruch zu einem Gradientenverlauf des Ordnungsparameters, der durch entsprechende Positionen der Blei-Ionen und der Phosphat-tetraeder verursacht wird.

Mit steigender Temperatur erhöht sich auch in den hochverzwilligten Bereichen die Dynamik. Zusätzlich nimmt die Dicke der Wand zu, so dass sich die trigonale Phase langsam von der Wand her ausbreitet. Bezogen auf den Gesamtkristall sind raman- und IR-aktive Banden der Paraphase in den Spektren der hochverzwilligten Kristalle erst nahe T_C zu erkennen.

Vorangegangene Untersuchungen zu temperaturabhängigen Änderungen von weiteren kristallphysikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Bestimmung der Gitterkonstanten [Salje et al. 1993], der morphischen Doppelbrechung [Torres et al. 1974] und der spontanen Deformation [Bismayer und Salje 1981], zeigten keine Anomalien unterhalb von T_C .

Letovicit wurde in dieser Arbeit auf atomarer Ebene NMR-spektroskopisch untersucht, da die Protonenleitung des Letovicits ein atomarer Prozess ist, der mittels Raman- und IR-Spektroskopie nicht beobachtet werden kann. Zudem sind, aufgrund der geringen Anzahl ferroelastischer Domänen sowie ihrem späten Auftreten nahe T_C , raman- und IR-spektroskopische Messungen an Letovicit zur Klärung lokaler Prozesse nicht geeignet.

Nachfolgend wird je nach untersuchtem Kern von Protonen oder Deuteronen gesprochen. Aufgrund der gleichen kristallographischen Struktur der protonierten und deuterierten Minerale, geben beide Kerne gleichermaßen Auskunft über das dynamische Verhalten der Protonen im Letovicit $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Im Gegensatz zum Bleiphosphatsystem zeigt Letovicit Anomalien im lokalen temperaturabhängigen Verhalten weit unterhalb seiner Phasenumwandlungstemperatur T_C , die sich in diversen Festkörper-NMR-Experimenten nachweisen lassen. Bereits bei 335 K stellten Fechtelkord et al. [2000] in ^1H -MAS-NMR-Messungen eine starke Bewegungszunahme der freien Protonen fest. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten statischen ^1H -NMR- und ^1H -Niedrig-MAS-NMR-Messungen bestätigen diese Bewegungszunahme der freien Protonen in diesem Temperaturbereich. Das ^1H -Signal der freien Protonen der Ferrophase (H(1)) ist hier erstmalig zu beobachten. Zuvor lag es durch seine zu langsame Bewegung breit im Untergrund verborgen.

Mit steigender Temperatur nimmt auch im Letovicit die Gesamtdynamik im Kristall weiter zu. Dies zeigt sich in der Abnahme der Linienbreite aller Signale in den ^1H -Niedrig-MAS-NMR-Messungen und den statischen ^1H -NMR-Experimenten, aber auch an der Linienformänderung der Deuterium-Signale in den statischen ^2H -NMR-Experimenten.

Ab etwa 375 K ist der erste Vorläufer-Effekt der Paraphase unterhalb der Phasenübergangstemperatur im Letovicit zu beobachten. Die ^1H -MAS-NMR-Spektren von Fechtelkord et al. [2000] lassen hier erstmals das Protonensignal der freien Protonen der Paraphase erkennen. Im selben Temperaturbereich treten auch in den statischen ^2H -Spektren signifikante Dynamikänderungen auf. Diese zeigen sich sowohl im Signal der Ammoniumdeuteronen anhand der bei 373 K stark sinkenden Aktivierungsenergien der kombinierten Drehung der ND_4 -Tetraeder (um ihre dreizähligen und $\bar{4}$ -Achsen), als auch in der Resonanz der freien Deuteronen durch ihre Linienformänderung zu einem Quadrupolpattern bei 370 K. Die Temperatur der Bewegungsänderung ist in den Deuterium-Spektren (373 K bzw. 370 K) im Vergleich zur protonierten Probe (375 K) wegen der Renormierung von T_C (Abb. 4.17) geringfügig niedriger.

Die erhöhte Dynamik der freien Protonen weist in diesem Temperaturbereich auch auf eine schnellere Bewegung der Sulfattetraeder hin, da die Protonen kovalent an ein Sauerstoffatom der SO_4 -Tetraeder gebunden sind. Es ist wahrscheinlich, dass bei dieser Temperatur eine Reorientierung der SO_4 -Tetraeder (Rotation um ihre dreizähligen Achsen) einsetzt. Durch diese Reorientierung würde das freie Proton im Sinne des Interbrückenmechanismus der DDHBN-Theorie [Merinov 1996] zum nächsten freien Platz transportiert werden. Dort kommt es zu einer neuen Bindung mit dem benachbarten SO_4 -Tetraeder, der sich seinerseits dreht und das freie Proton weitertransportiert (Protonenleitung, Kap. 2.4.). Theoretische Simulationen dieser Bewegung mit dem Programm MXQET sprechen dafür, dass die Interbrückendynamik und damit die Reorientierung von SO_4 stattfindet. Diese Reorientierung

würde dabei auch zu einer erhöhten Dynamik der freien Protonen führen, die somit nicht mehr fest an ihre Plätze gebunden, sondern (wie in der Paraphase) dynamisch ungeordnet wären. Dies könnte eine Ursache für das oben beschriebene erstmalig bei 375 K auftretende ^1H -Signal der Paraphase in den ^1H -MAS-NMR-Messungen von Fechtelkord et al. [2000] sein. Mit steigender Temperatur würde der Reorientierungsprozess an Geschwindigkeit zunehmen, so dass immer mehr Protonen dynamisch ungeordnet wären und das freie ^1H -Signal der Paraphase (H(2)), wie bei Fechtelkord et al. [2000] gezeigt, an Intensität zunimmt. Schließlich ist die Reorientierung so schnell, dass keine fest gebundenen Protonen der Ferrophase mehr vorliegen und der Kristall superionisch ist.

Die hohen Aktivierungsenergien (E_A) der ND_4 -Bewegung deuten auf eine Kopplung zwischen Ammoniumtetraedern und SO_4 -Tetraedern hin, die in Form von zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammonium- und Sulfattetraedern im Letovicit existiert [Dominiak et al. 2003]. Diese Kopplung könnte dazu führen, dass die Rotation der Ammoniumtetraeder durch die Bewegung der SO_4 -Polyeder beeinflusst wird.

Der Temperaturbereich, in dem sich die Dynamik und die Aktivierungsenergien der Ammoniumbewegungen stark ändern (373 K), ist identisch mit dem Temperaturbereich, in dem sich die Dynamik der freien Protonen verändert. Es ist daher zu vermuten, dass im Signal der Ammoniumdeuteronen indirekt die beginnende Reorientierung von SO_4 zu beobachten ist. Bei der SO_4 -Reorientierung würden die erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen bei 373 K aufgebrochen werden, was nicht nur die Bewegung der ND_4 -Tetraeder merklich erleichtern sondern auch zu einer Erniedrigung von E_A führen würde.

Darüber hinaus weisen die statischen ^1H -NMR- und die ^1H -Niedrig-MAS-NMR-Spektren anhand der Halbierung der chemischen Anisotropie der freien Protonensignale im Verlauf von Ferro- zu Paraphase auf eine stattfindende Reorientierung hin.

Um eine bereits unterhalb von T_C beginnende Reorientierung von SO_4 eindeutig nachzuweisen, sind jedoch weiterführende Experimente zum lokalen temperaturabhängigen Verhalten von SO_4 im Letovicit erforderlich. Aufschluss geben könnten ^{17}O -NMR-Messungen an entsprechend dotierten Proben, die direkt Aussagen zum dynamischen Verhalten der Sulfattetraeder liefern.

Bei weiter steigender Temperatur ist ein zweiter Vorläufer-Effekt der Paraphase im Letovicit-Kristall bei etwa 397 K in den ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen [Fechtelkord et al. 2000] zu beobachten. Die temperaturabhängige Auswertung der ^1H -Resonanz der Ammoniumprotonen zeigt bei dieser Temperatur eine starke Abnahme des signalformunabhängigen zweiten Momentes. Auch die statischen ^{14}N -NMR-

Messungen von Fechtelkord et al. [2000] belegen durch die Änderung in der Signalform eine Anomalie in diesem Temperaturbereich, die in beiden Fällen auf eine deutlich steigende Dynamik der NH_4 -Tetraeder zurückzuführen ist. In den ^{15}N -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Experimenten dieser Arbeit ist dies aufgrund der geringen Anisotropie der chemischen Verschiebung nicht ersichtlich.

In dem oben genannten Temperaturbereich ($\approx 397\text{ K}$) kommt es auch zur Bildung der Domänen in dem harten Ferroelastikum Letovicit. Es ist daher nicht auszuschließen, dass ein Zusammenhang zwischen der Domänenbildung und der Dynamik der Ammoniumtetraeder besteht. Dem ^2H -Signal der Ammoniumdeuteronen der statischen ^2H -NMR-Spektren ist eine solche Dynamikänderung nicht zu entnehmen, da es aufgrund der geringen Quadrupol-Wechselwirkung sehr schmal ist. Und auch die Simulationen der statischen ^2H -NMR-Experimente der vorliegenden Arbeit zeigen eine gleichmäßig steigende Sprungfrequenz der Ammoniumtetraeder in diesem Temperaturbereich. Da sich diese Variation in der Ammonium-Dynamik aber sowohl in den statischen ^{14}N -NMR- als auch in den ^1H -MAS-NMR-Spektren zeigt, nicht jedoch in der Simulation der statischen ^2H -NMR-Resonanzen, muss eine Form der Bewegungsänderung vorliegen, die in der einfachen Simulation nicht berücksichtigt wird. Eine solche Bewegungsform wäre zum Beispiel ein struktureller Phasenübergang oder ein chemischer Austausch. Die eigentliche strukturelle Phasenumwandlung von Letovicit findet allerdings erst bei höheren Temperaturen statt und es ist keine intermediäre Phase bekannt. ^1H -NOESY-MAS-NMR-Spektren weisen jedoch einen chemischen Protonenaustausch zwischen den Ammoniumprotonen und den freien Protonen der Paraphase nach, der Einfluss auf die Dynamik von NH_4 haben könnte. Da in der Simulation ausschließlich Veränderungen der Quadrupol-Wechselwirkung aufgrund von veränderten Bewegungsmechanismen und -frequenzen berücksichtigt werden, wird ein solcher Austausch nicht in die Berechnung einbezogen. Die Ergebnisse der NOESY-Messungen deuten auf einen relativ langsamen Austausch hin, so dass sich mittels Simulation das qualitative ^2H -Signal dennoch ausreichend übereinstimmend mit dem experimentellen Signal berechnen lässt. Eine Korrelation zwischen dem Austausch der Ammoniumprotonen mit den freien Protonen der Paraphase und der Domänenbildung ist somit möglich.

Der beschriebene Protonenaustausch könnte sowohl in ^1H -MAS-NMR- als auch in statischen ^{14}N -NMR-Messungen anhand erhöhter Dynamik beobachtet werden, wird jedoch nicht in der Simulation der statischen ^2H -NMR-Spektren sichtbar. Abschließend sollten zur Klärung weitere ^1H -NOESY-MAS-NMR-Austausch-Experimente bei Temperaturen unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur durchgeführt werden. Unter Verwendung von längeren Austauschzeiten t_{mix} ließe sich so feststellen, ob der Protonenaustausch von Ammoniumprotonen und freien Protonen

der Paraphase im Temperaturbereich von etwa 397 K einsetzt und ein Zusammenhang mit der Domänenbildung besteht.

^1H -NOESY-Messungen bei weiteren Temperaturwerten, besonders unterhalb von T_C , könnten darüber hinaus die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A für den genannten Protonenaustausch ermöglichen. Die temperaturabhängigen Korrelationszeiten t_{corr} des Austauschs stehen dabei in einem Arrhenius-Zusammenhang mit der zugehörigen Aktivierungsenergie:

$$t_{\text{corr}} = t_{\text{corr} \infty} \cdot e^{\left(\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (5.1)$$

wobei $t_{\text{corr} \infty}$ die Korrelationszeit bei unendlich hoher Temperatur und R die molare Gaskonstante ist. Aus den bisherigen Untersuchungen dieser Arbeit und den Ergebnissen von Fechtelkord et al. [2000] konnte die Aktivierungsenergie noch nicht ermittelt werden, da die Messungen hierfür zu wenig Temperaturwerte beinhalten.

Bei der Phasenumwandlung ($T_C = 413$ K) treten weitere atomare Verschiebungen auf. Durch diese strukturelle Änderung und die aufgrund der inzwischen hohen Temperaturen wird die Reorientierung der SO_4 -Tetraeder deutlich erleichtert. Dies führt letztlich dazu, dass der Kristall oberhalb T_C superionisch ist. Der strukturelle Übergang und die signifikant gestiegene Protonenmobilität bei T_C spiegeln sich in der Abnahme der Halbwertsbreiten von beiden freien Protonensignalen bei Temperaturen um die Phasenumwandlung in den ^1H -MAS-NMR-Messungen von Fechtelkord et al. [2000] wider. Die strukturelle Umwandlung wird darüber hinaus auch in den statischen ^1H -NMR- und den ^1H -Niedrig-MAS-NMR-Experimenten dieser Arbeit durch die Abnahme des Asymmetrieparameters der freien Protonensignale belegt. Die Simulation der statischen ^2H -Spektren berücksichtigt keine strukturellen Änderungen, so dass die bei T_C signifikant steigende Protonenleitung in ihnen nicht zu erkennen ist.

Auch im Letovicit können mittels NMR-Spektroskopie, wie zuvor beim Bleiphosphat und Bleiphosphat-Arsenat beschrieben, lokal monokline Bereiche oberhalb von $T_C = 413$ K beobachtet werden. In den ^1H -MAS-NMR-Messungen von Fechtelkord et al. [2000] wird ein Koexistenzbereich von Ferro- und Paraphase beobachtet, der bis zu einer Temperatur von 420 K besteht.

Die hier angeführten Anomalien im temperaturabhängigen Verhalten von Letovicit unterhalb von T_C sind vermutlich auf das zusätzliche freie Proton in der Struktur zurückzuführen. Dies mag auch der Grund für die makroskopisch auftretenden Unterschiede der isostrukturellen und improper ferroelastischen Minerale Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat und Letovicit sein. Während alle kritischen Phänomene

im System Bleiphosphat ausschließlich bei T_C auftreten, sind bei Letovicit zwei Vorläufer-Effekte der Paraphase (der Beginn der SO_4 -Reorientierung und die Domänenbildung) zu beobachten, die allem Anschein nach an das freie Proton gekoppelt sind. Die Phasenumwandlung von Letovicit ist demzufolge ungleich komplexer als das trikritische Umwandlungsverhalten von Bleiphosphat, wodurch diese Phasenumwandlung keinem klassischen Modell zugeordnet werden kann. Die Reorientierung von SO_4 und die damit verbundene Dynamik der freien Protonen der Paraphase sowie der Austausch zwischen Ammoniumprotonen und freien Protonen der Paraphase können hier als sekundäre Ordnungsparameter bei der Phasenumwandlung von Letovicit angesehen werden, welche den Phasenübergang begleiten.

Über Vorläufer-Effekte in Bleiphosphat gibt es zur Zeit wenig Informationen auf atomarer Ebene. Bisher wurden NMR-spektroskopisch statische ^{207}Pb -NMR- und ^{207}Pb -MAS-NMR- sowie ^{31}P -MAS-NMR-Experimente bei Raumtemperatur an Bleiphosphat von Fechtelkord und Bismayer [1998] durchgeführt. Temperaturabhängige Messungen könnten weitere Informationen zum lokalen dynamischen Verhalten der Blei-Ionen und der Phosphattetraeder sowie ihrer kritischen Temperatur liefern.

In neuesten Versuchen ist es Baranov et al. [2001] gelungen, Bleiphosphat mit freien Protonen zu dotieren. Untersuchungen zur Phasenumwandlung, Domänenbildung und Protonenleitung in diesem protonierten improper ferroelastischen Kristall wären vielversprechend, stehen allerdings noch aus.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist der experimentelle Nachweis der Mechanismen, die der superionischen Protonenleitung von Letovicit oberhalb von T_C zu Grunde liegen.

Die hier durchgeführten NMR-spektroskopischen Messungen unterstützen gänzlich die in der DDHBN-Theorie [Merinov 1996] beschriebenen Mechanismen der Intra- und der Interbrückendynamik (Kapitel 2.4.). Ein geringer zusätzlicher Beitrag zur Leitung wird jedoch, wie bereits von Merinov et al. [2000] erwartet, vom Protonenaustausch zwischen Ammoniumprotonen und freien Protonen geleistet.

Die Simulation des freien Deuterium-Signals der statischen ^2H -NMR-Messungen deutet darauf hin, dass die Intra- und Interbrückendynamik der Protonenleitung im Kristall bereits bei tiefen Temperaturen stattfindet. Unter der Annahme einer zweizähligen Rotation des freien Deuterons, die einem Wechsel des Deuterons zwischen zwei Potentialminima entspricht, können Spektren simuliert werden, die den experimentellen Messungen äquivalent sind. Um die Intra- und Interbrückendynamik umfassend zu belegen, müssten Spektren mit einem größeren Signal / Rausch-Verhältnis auf-

genommen werden. Aufgrund der in Kapitel 4.2.3. dargelegten Störeffekte war es bisher jedoch nicht möglich, Spektren von besserer Qualität zu erhalten.

Mit steigender Temperatur nimmt die Dynamik der Deuteronen zu, ihre Bewegungsform kann im Temperaturbereich von 150 K bis 370 K allerdings nicht näher charakterisiert werden, da lediglich ein unstrukturiertes Signal vorliegt. Der Grund dafür könnten lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten in diesem Temperaturbereich sein. Eine Verbesserung der Spektrenqualität war jedoch auch bei längeren Wiederholzeiten nicht zu erreichen. Erst bei höheren Temperaturen (≈ 370 K) ist eine Simulation der Spektren wieder möglich. Die Intrabrückendynamik der freien Deuteronen ist bei dieser Temperatur indes vermutlich bereits so schnell, dass sie in den NMR-Messungen nur noch gemittelt sichtbar ist. Somit ist hier NMR-spektroskopisch wahrscheinlich nur noch der Interbrückenmechanismus zu beobachten.

Die Ergebnisse der statischen ^2H -NMR-, der statischen ^1H -NMR- und der ^1H -Niedrig-MAS-NMR-Messungen sprechen für einen Beginn des Reorientierungsprozesses von SO_4 und damit auch der Interbrückendynamik ab etwa 370 – 375 K (im protonierten Kristall beginnt dieser Prozess aufgrund der Renormierung von T_C mutmaßlich bei etwas höheren Temperaturen als im deuterierten Letovicit).

Zusammenfassend sind somit allem Anschein nach sowohl die Intra- als auch die Interbrückendynamik der DDHBN-Theorie für die Protonenleitung im Letovicit verantwortlich.

Ferner kommt es zu einem zusätzlichen Beitrag zur Protonenleitung in Form des Austauschs von den Ammoniumprotonen mit den freien Protonen der Paraphase, der von ^1H -NOESY-MAS-NMR-Messungen eindeutig nachgewiesen wurde. Aufgrund der hohen Korrelationszeiten leistet dieser Austausch jedoch nur einen geringen Anteil an der Gesamtleitung.

Bisher ist noch nicht eindeutig geklärt, welche Ammoniumtetraeder an dieser Leitungsform beteiligt sind, weil die Ammoniumsignale der $\text{N}(1)\text{H}_4$ - und $\text{N}(2)\text{H}_4$ -Tetraeder in den NOESY-Untersuchungen nicht aufgelöst werden können. Es ist allerdings zu vermuten, dass vornehmlich die $\text{N}(1)\text{H}_4$ -Tetraeder an diesem Austausch beteiligt sind, da sie aufgrund ihrer kristallographischen Lage einen geringeren Atomabstand zu den freien Protonen haben [Merinov et al. 2000, Fechtelkord et al. 2000, Friese et al. 2002].

Auch die in dieser Arbeit zur Untersuchung der Dynamik der Ammoniumtetraeder durchgeführten NMR-spektroskopischen Experimente konnten nicht zeigen, welche Ammoniumtetraeder am Protonenaustausch beteiligt sind. Die statischen ^2H -NMR-, die statischen ^1H -NMR- und die ^1H -Niedrig-MAS-NMR-Spektren konnten die Ammoniumpositionen nicht getrennt darstellen. Letztlich sind zwar die ^{15}N -MAS-

NMR-Messungen in der Lage, die Ammoniumpositionen aufzulösen, jedoch ist hier aufgrund der geringen Anisotropie der chemischen Verschiebung keine weitere Auswertung bezüglich der Dynamik der einzelnen NH_4 -Tetraeder möglich.

Die von Fechtelkord et al. [2000] durchgeführten ^1H -MAS-NMR-Experimente zeigen, dass ab 397 K eine erheblich schnellere Bewegung der Ammoniumtetraeder stattfindet. Weiterführende ^1H -NOESY-MAS-NMR-Messungen bei Temperaturen unterhalb der Phasenumwandlung und besonders im Bereich um 397 K könnten wie erwähnt klären, ob ein Zusammenhang zwischen dieser starken Bewegungszunahme von NH_4 und dem Protonenaustausch von Ammoniumprotonen und freien Protonen der Paraphase besteht.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war das bessere Verständnis der lokalen Prozesse bei der ferroelastischen Phasenumwandlung der Systeme Bleiphosphat $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, Bleiphosphat-Arsenat $\text{Pb}_3(\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2$ und Letovicit $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Bei den Mineralen Bleiphosphat / Bleiphosphat-Arsenat stand dabei der strukturelle Zustand der ferroelastischen Domänenwände, auch in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Minerale, im Vordergrund. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit Raman- und IR-Messungen von stark verzwilligten Bereichen der Bleiphosphat- und Bleiphosphat-Arsenat-Kristalle mit den Messungen einkristalliner Bereiche derselben Kristalle verglichen. In den Spektren, die von den hochverzwilligten Regionen aufgenommen wurden, zeigten sich sowohl in den Raman- als auch in den IR-Aufnahmen deutlich erkennbare Profilvariationen. Diese werden durch die strukturellen Unterschiede der Domänenwände, verglichen mit der Struktur des Gesamtkristalls, hervorgerufen. In ihrem Zentrum sind die Wände bereits bei Raumtemperatur trigonal (wie die paraelastische Phase), so dass es zu einem Bruch der lokalen Symmetrie kommt. Innerhalb der Wand liegt ein Gradientenverlauf des Ordnungsparameters vor. Dieser Gradientenverlauf von Q wird durch entsprechende Positionen der Bleiatome und der Phosphattetraeder verursacht. Mittels theoretischer Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Profilvariationen in den Bleischwingungen der Ramanspektren durch die Auslenkung der Bleiatome innerhalb der Domänenwand hervorgerufen werden. IR-spektroskopisch war anhand der Profiländerung der Phosphatschwingung bei einer Wellenzahl von etwa 1000 cm^{-1} zu beobachten, dass auch die Reorientierung der Phosphattetraeder den Gradientenverlauf von Q bedingt.

IR-spektroskopische Untersuchungen der mit Arsen dotierten Proben $\text{Pb}_3(\text{P}_{0.77}\text{As}_{0.23}\text{O}_4)_2$ und $\text{Pb}_3(\text{P}_{0.33}\text{As}_{0.67}\text{O}_4)_2$ konnten weiterhin nachweisen, dass ein solcher Verlauf von Q unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Minerale stattfindet. In den Bleiphosphat-Arsenaten trägt zusätzlich die Reorientierung der AsO_4 -Tetraeder zum vorliegenden strukturellen Zustand der Domänenwände bei.

Die Untersuchung des atomaren dynamischen Verhaltens bei der ferroelastischen Phasenumwandlung von Letovicit erfolgte anhand diverser Festkörper-NMR-spektroskopischer Methoden. Zusätzlich waren die temperaturabhängigen Prozesse, die zur superionischen Protonenleitung oberhalb von $T_C = 413\text{ K}$ führen, von Interesse, da die Protonenleitung an den Phasenübergang gekoppelt ist.

Um gezielt das dynamische Verhalten der Ammoniumtetraeder zu untersuchen, wurden ^{15}N -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Messungen durchgeführt. Auf diese Weise

war es in dieser Arbeit möglich, die kristallographisch unterschiedlichen Ammoniumtetraeder von Letovicit aufzulösen. Eine weitere Auswertung hinsichtlich ihrer Bewegung konnte jedoch aufgrund der geringen Anisotropie der chemischen Verschiebung nicht erfolgen. Mittels statischer ^2H -NMR-Spektren und anschließender Simulation des ^2H -Signals der Ammoniumdeuteronen konnten dagegen die Bewegungsprozesse der Ammoniumtetraeder exakt bestimmt werden. Oberhalb von 360 K führen die Ammoniumpolyeder eine kombinierte Rotation um ihre dreizähligen und $\bar{4}$ -Achsen aus. Dabei ist die Drehung um die dreizähligen Achsen behindert. Mit steigender Temperatur nimmt die Sprungfrequenz zu, wobei die Bewegung um die $\bar{4}$ -Achsen stets schneller ist als die Rotation um die dreizähligen Achsen. Anhand der Austauschfrequenzen wurden die für die Bewegungen benötigten Aktivierungsenergien bestimmt. Diese ändern sich in beiden Rotationsprozessen abrupt bei 373 ± 3 K und betragen unterhalb dieser Temperatur für die dreizählige Rotation 101 ± 18 kJ/mol und für die Drehung um die vierzählige Drehinversionsachse 204 ± 18 kJ/mol. Oberhalb von 373 K treten Aktivierungsenergien von 56 ± 6 kJ/mol für die dreizählige Rotation beziehungsweise von 115 ± 9 kJ/mol für die $\bar{4}$ -Bewegung auf.

Die Protonenleitung von Letovicit wird theoretisch durch ein dynamisch ungeordnetes Wasserstoffbrückennetzwerk beschrieben, dessen grundlegende Mechanismen die Intra- und die Interbrückendynamik sind. Diesbezüglich konnte die Simulation des statischen ^2H -NMR-Signals der freien Deuteronen zeigen, dass die Intra- und Interbrückendynamik höchstwahrscheinlich bereits bei Temperaturen von 100 K stattfindet. Zu hohen Temperaturen wird sie jedoch so schnell, dass sie NMR-spektroskopisch nicht mehr zu erfassen ist.

Mit steigender Temperatur kommt es bei 370 K zu einer Veränderung in der Dynamik der freien Deuteronen, die an der Änderung der Linienform ihres statischen ^2H -Signals zu beobachten war. Es ist anzunehmen, dass die Resonanz der freien Deuteronen bei dieser Temperatur (370 K) die beginnende Reorientierung der Sulfattetraeder (Interbrückendynamik) widerspiegelt, da die freien Deuteronen kovalent an die Sauerstoffatome der Sulfattetraeder gebunden sind. Im gleichen Temperaturbereich (373 K) sinken zudem, wie oben erwähnt, die Aktivierungsenergien der Ammoniumrotationen abrupt. Dies unterstützt die Annahme der hier beginnenden Reorientierung der SO_4 -Polyeder, da die Ammoniumtetraeder durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen an die Sulfattetraeder und somit wahrscheinlich auch an deren Bewegung gekoppelt sind. Darüber hinaus sprechen die statischen ^1H -NMR- sowie die ^1H -Niedrigfrequenz-MAS-NMR-Experimente wegen der Halbierung der chemischen Anisotropie des ^1H -Signals der freien Protonen von der Ferro- zur Paraphase für das Stattfinden des Interbrückenmechanismus. Ein umfassender

experimenteller Beweis der zur Protonenleitung führenden Mechanismen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, so dass weiterführende Untersuchungen erforderlich sind. Diesbezüglich könnten ^{17}O -NMR-Messungen direkt Aussagen zum temperaturabhängigen dynamischen Verhalten der Sulfattetraeder liefern.

Zusätzlich zu den protonenleitenden Mechanismen der Intra- und Interbrückendynamik findet im Letovicit ein Protonenaustausch zwischen Ammoniumprotonen und freien Protonen der Paraphase statt, der mittels ^1H -NOESY-MAS-NMR-Experimente an teildeutertem Letovicit eindeutig nachgewiesen wurde. Dieser Austausch ist aufgrund seiner hohen Korrelationszeiten relativ langsam und trägt deshalb nur untergeordnet zur superionischen Protonenleitung bei. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, ob ein Zusammenhang zwischen der Domänenbildung bei etwa 20 K unterhalb von $T_C = 413\text{ K}$ und dem Protonenaustausch der Ammoniumprotonen und der freien Protonen der Paraphase besteht. Weiterführende ^1H -NOESY-MAS-NMR-Experimente unterhalb von T_C könnten hier den Beginn des Austauschs feststellen und diesen mit der Domänenbildung korrelieren.

7. Literaturverzeichnis

Aizu, K. (1970)

Determination of State Parameters and Formulation of Spontaneous Strain for Ferroelastics

Journal of the Physical Society of Japan **28**, 706 - 716

Alderman, D. W., Solum, M. S., Grant, D. M. (1986)

Methods for Analyzing Spectroscopic Line-Shapes – NMR Solid Powder Patterns

Journal of Chemical Physics **84**, 3717 - 3725

Aliev, A. E. und Harris, K. D. M. (1998)

^2H NMR Lineshape Analysis Using Automated Fitting Procedures Based on Local and Quasi-Global Optimization Techniques

Magnetic Resonance in Chemistry **36**, 855 - 868

Asaji, T., Yoza, M., Ishizaka, T. (1999)

The Effect of Deuteration on the Motion of Ammonium Ions and the Structural Phase Transition in NH_4AuCl_4

Journal of Physics: Condensed Matter **11**, 5219 - 5223

Atkins, P. W. (1996)

Physikalische Chemie

VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim

Baranov, A. I., Duda, V. M., Jones, D. J., Roziere, J., Sinitsyn, V. V.,

Slade, R. C. T. (2001)

Hydrogen Insertion and Protonic Conductivity in Lead Phosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

Solid State Ionics **145**, 241 - 247

Benoit, J. P. und Chapelle, J. P. (1974)

Raman-Spectrum of Alpha and Beta- $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

Solid State Communications **15**, 531 - 533

Benoit, J. P. (1976)

Raman Effect of Alpha and Beta $(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_3$

Ferroelectrics **13**, 331 - 332

Bielecki, A. und Burum, D. P. (1995)

Temperature-Dependence of ^{207}Pb MAS Spectra of Solid Lead Nitrate – an Accurate, Sensitive Thermometer for Variable-Temperature MAS

Journal of Magnetic Resonance **A116**, 215 - 220

Bismayer, U. und Salje, E. (1981)

Ferroelastic Phases in $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ – X-Ray and Optical Experiments

Acta Crystallographica **A37**, 145 - 153

Bismayer, U. (1982)

Strukturelle Phasenumwandlungen im System $\text{Pb}_3(\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2$

Dissertationsschrift, Hannover

Bismayer, U., Salje, E., Joffrin, C. (1982)

Reinvestigation of the Stepwise Character of the Ferroelastic Phase-Transition in

Lead Phosphate-Arsenate, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$

Journal de Physique **43**, 1379 - 1388

Bismayer, U., Salje, E., Glazer, A. M., Cosier, J. (1986)

Effect of Strain-Induced Order-Parameter Coupling on the Ferroelastic Behaviour of Lead Phosphate-Arsenate

Phase Transitions **6**, 129 - 151

Bismayer, U., Hensler, J., Salje, E., Güttler, B. (1994)

Renormalization Phenomena in Ba-Diluted Ferroelastic Lead Phosphate,

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{PO}_4)_2$

Phase Transitions **48**, 149 - 168

Bismayer, U., Mathes, D., Bosbach, D., Putnis, A., van Tendeloo, G., Novak, J., Salje, E. K. H. (2000a)

Ferroelastic Orientation States and Domain Walls in Lead Phosphate Type Crystals

Mineralogical Magazine **64**, 233 - 239

Bismayer, U., Mathes, D., Aroyo, M., Bosbach, D., Putnis, A., van Tendeloo, G., Güttler, B. (2000b)

Ferroelastic Domains in Lead Phosphate-Arsenate: An AFM, X-Ray Diffraction, TEM and Raman Study

Phase Transitions **71**, 243 - 270

Bleser, T., Berge, B., Bismayer, U., Salje, E. K. H. (1994)

The Possibility that the Optical 2nd-Harmonic Generation in Lead Phosphate, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, is Related to Structural Imperfections
Journal of Physics: Condensed Matter **6**, 2093 - 2099

Braun, S., Kalinowski, H.-O., Berger, S. (1996)

100 and More Basic NMR Experiments
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim

Dolinšek, J., Mikac, U., Javoršek, J. E., Lahajnar, G., Blinc, R. (1998)

Dynamics of Protonic Conductors $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ Studied by NMR
Physical Review **B58**, 8445 - 8453

Dominiak, P. M., Herold, J., Kolodziejcki, W., Woźniak, K. (2003)

H-Bonding Dependent Structures of $(\text{NH}_4^+)_3\text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})_2$. Mechanisms of Phase Transitions
Inorganic Chemistry, **42**, 1590 - 1598

Ernst, R. R., Bodenhausen, G., Wokaun, A. (1987)

Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions
Clarendon Press, Oxford

Fechtelkord, M. und Bismayer, U. (1998)

NMR-spectroscopic Study of ^{207}Pb in Pure and Barium Diluted Lead Phosphate
Solid State Nuclear Magnetic Resonance **11**, 231 - 241

Fechtelkord, M., Engelhardt, A., Buhl, J.-Ch., Schwalowsky, L., Bismayer, U. (2000)

Proton Dynamics in Letovicite, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$:
A ^1H and ^{14}N NMR Spectroscopic Study
Solid State Nuclear Magnetic Resonance **17**, 76 - 88

Friebolin, H. (1988)

Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim

Friese, K., Aroyo, M. I., Schwalowsky, L., Adiwidjaja, G., Bismayer, U. (2002)
The Disordered High-Temperature Structure of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and its Relationship to the Room-Temperature Phase
Journal of Solid State Chemistry **165**, 136 - 147

Gebhardt, W. und Krey, U. (1980)
Phasenübergänge und kritische Phänomene
Friedr. Vieweg & Sohn

Gesi, K. (1976a)
Dielectric Study on Phase-Transitions in Triammonium Hydrogen Disulfate
 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
Physica Status Solidi (**a**) **33**, 479 - 482

Gesi, K. (1976b)
Pressure-Induced Ferroelectricity in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
Journal of the Physical Society of Japan **41**, 1437 - 1438

Gesi, K. (1977)
Pressure-Induced Ferroelectricity in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
Journal of the Physical Society of Japan **43**, 1941 - 1948

Gesi, K. (1980)
Dielectric Study of the Phase-Transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ at Low-Temperatures
Japanese Journal of Applied Physics **19**, 1051 - 1053

Gesi, K., Ozawa, K., Osaka, T., Makita, Y. (1980)
Dielectric Study on the Effect of Hydrostatic-Pressure on the Phase-Transitions in the System of $\{(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2\}_{1-x}\{(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2\}_x$
Journal of the Physical Society of Japan **49**, 1083 - 1089

Giddy, A. P., Dove, M. T., Heine, V. (1989)
What Do Landau Free-Energies Really Look Like for Structural Phase-Transitions
Journal of Physics: Condensed Matter **1**, 8327 - 8335

Gmelin, L. (1936)
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Verlag Chemie GmbH

Goc, R., Wąsicki, J., Lewicki, S. (1999)

Ammonium Ions Dynamics in NH_4Br – Proton NMR T_1 Measurements and Simulations

Zeitschrift für Naturforschung **54a**, 689 - 694

Grabias, T. und Piślewski, N. (1998)

^1H NMR Study of Natural and Partially Deuterated Ammonium Hexachlorotellurate
Solid State Nuclear Magnetic Resonance **12**, 37 - 44

Greenfield, M. S., Ronemus, A. D., Vold, R. L., Vold, R. R., Ellis, P. D., Raidy, T. E. (1987)

Deuterium Quadrupole-Echo NMR-Spectroscopy. III. Practical Aspects of Lineshape Calculations for Multiaxis Rotational Processes

Journal of Magnetic Resonance **72**, 89 - 107

Guimaraes, D. M. C. (1979)

Ferroelastic Transformations in Lead Ortho-Phosphate and its Structure as a Function of Temperature

Acta Crystallographica **A35**, 108 - 114

Hahn, E. L. (1950)

Spin Echoes

Physical Review **80**, 580 - 594

Hartmann, S. R. und Hahn, E. L. (1962)

Nuclear Double Resonances in the Rotating Frame

Physical Review **128**, 2042 - 2053

Hayward, S. A., Chrosch, J., Salje, E. K. H., Carpenter, M. A. (1996)

Thickness of Pericline Twin Walls in Anorthoclase: An X-Ray Diffraction Study

European Journal of Mineralogy **8**, 1301 - 1310

Hayward, S. A., Salje, E. K. H., Chrosch, J. (1998)

Local Fluctuations in Feldspar Frameworks

Mineralogical Magazine **62**, 639 - 645

Herzog, W.-D. und Messerschmidt, M. (1995)

NMR-Spektroskopie für Anwender

VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim

Ishibashi, Y., Dvorak, V., Midorikawa, M. (1981)

Group-Theoretical Analysis of the Structural Phase-Transition in

Lead-Orthovanadate $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ Crystal

Journal of the Physical Society of Japan **50**, 2217 - 2232

Kamoun, M., Ben Ghazlen, M. H., Daoud, A. (1987)

II \rightarrow III Phase-Transitions in Triammonium Hydrogen Disulfate $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Phase Transitions **9**, 247 - 252

Karmonik, C. (1996)

Mechanismus der Wasserstoffdiffusion in Hochtemperatur-Protonenleitern

Dissertationsschrift, Saarbrücken

Keppler, U. (1970)

Structure of Low-Temperature Form of Lead Phosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

Zeitschrift für Kristallographie **132**, 228 - 235

Kiat, J. M., Garnier, P., Pinot, M. (1991)

Neutron and X-Ray Rietveld Analysis of the 3 Phases of Lead Orthovanadate

$\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$ – Importance of the Electronic Lone Pairs in the Martensitic Transitions

Journal of Solid State Chemistry **91**, 339 - 349

Kittel, Ch. (1991)

Einführung in die Festkörperphysik

R. Oldenbourg Verlag München Wien

Kleman, M. und Schlenker, M. (1972)

Use of Dislocation Theory in Magnetoelasticity

Journal of Applied Physics **43**, 3184 - 3190

Landau, L. (1937a)

Zur Theorie der Phasenumwandlungen. I.

Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion **11**, 26 - 47

Landau, L. (1937b)

Zur Theorie der Phasenumwandlungen. II.

Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion **11**, 545 - 555

Luspin, Y., Servoin, J. L., Gervais, F. (1979)

Critical Behavior of Polar Modes in Lead Phosphate near the Ferroelastic Phase-Transition

Journal of Physics and Chemistry of Solids **40**, 661 - 668

Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z., Hoatson, G. (2002)

Modelling One and Two-Dimensional Solid State NMR Spectra

Magnetic Resonance in Chemistry **40**, 70 - 76

Merinov, B. V. (1996)

Mechanism of Proton Transport in Compounds Having a Dynamically Disordered Hydrogen Bond Network

Solid State Ionics **84**, 89 - 96

Merinov, B., Bourenkov, G., Bismayer, U. (2000)

High-Temperature Superionic Phase of Mixed Proton Conductor

[Rb_{0.57}(NH₄)_{0.43}]₃H(SeO₄)₂: Dynamic Twinning and Anomalous Display of Dynamically Disordered Hydrogen Atoms

Physica Status Solidi (b) **218**, 365 - 378

Mihailova, B., Zotov, N., Marinov, M., Nikolov, J., Konstantinov, L. (1994)

Vibrational-Spectra of Rings in Silicate-Glasses

Journal of Non-Crystalline Solids **168**, 265 - 274

Mihailova, B., Bismayer, U., Engelhardt, A., Güttler, B. (2001)

Wall-Related Raman Scattering in Ferroelastic Lead Phosphate Pb₃(PO₄)₂

Journal of Physics: Condensed Matter **13**, 9383 - 9392

Mildner, T., Ernst, H., Freude, D. (1995)

²⁰⁷Pb NMR Detection of Spinning-Induced Temperature-Gradients in MAS Rotors

Solid State Nuclear Magnetic Resonance **5**, 269 - 271

Murthy, B. V. S., Ramesh, K. P., Ramakrishna, J. (2000)

NMR Study of Molecular Dynamics and Phase Transitions in Dimethyl Ammonium Hexabromo Selenate $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{SeBr}_6$

Journal of Physics and Chemistry of Solids **61**, 961 - 968

Novak, J. und Salje, E. K. H. (1998a)

Surface Structure of Domain Walls

Journal of Physics: Condensed Matter **10**, L 359 - L 366

Novak, J. und Salje, E. K. H. (1998b)

Simulated Mesoscopic Structures of a Domain Wall in a Ferroelastic Lattice

European Physical Journal **B4**, 279 - 284

Osaka, T., Makita, Y., Gesi, K. (1980)

Dielectric Studies on the Phase-Transitions of $[(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2]_{1-x}[(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2]_x$ System – Ferroelectricity in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Journal of the Physical Society of Japan **49**, 593 - 598

Pake, G. E. (1948)

Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals – Fine Structure of the Proton Line

Journal of Chemical Physics **16**, 327 - 336

Salejda, W. und Dzhavadov, N. A. (1990)

Phase-Transition in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Type Crystals

I. The Symmetry Analysis of Proton Ordering

Physica Status Solidi (**b**) **158**, 119 - 125

Salje, E. und Ishi, K. (1977)

Ferroelastic Phase Transitions in Lead Phosphate-Vanadate $\text{Pb}_3(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_2$

Acta Crystallographica **A33**, 399 - 408

Salje, E. und Devarajan, V. (1981)

Potts-Model and Phase-Transition in Lead Phosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

Journal of Physics C., Solid State Physics **14**, 1029 - 1035

Salje, E. und Bismayer, U. (1981)

Critical Behaviour of Optical Modes in Ferroelastic $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$
Phase Transitions **2**, 15 - 30

Salje, E., Devarajan, V., Bismayer, U., Guimaraes, D. M. C. (1983)

Phase-Transitions in $\text{Pb}_3(\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2$ – Influence of the Central Peak and Flip Mode on the Raman-Scattering of Hard Modes
Journal of Physics C., Solid State Physics **16**, 5233 - 5243

Salje, E. und Wruck, B. (1983)

Specific-Heat Measurements and Critical Exponents of the Ferroelastic Phase-Transition in $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Pb}_3(\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_2$
Physical Review **B28**, 6510 - 6518

Salje, E. und Devarajan, V. (1986)

Phase Transitions in Systems with Strain-Induced Coupling between Two Order Parameters
Phase Transitions **6**, 235 - 247

Salje, E. K. H. (1990)

Phase Transitions in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals
Cambridge University Press, Cambridge

Salje, E. K. H., Graeme-Barber, A., Carpenter, M. A., Bismayer, U. (1993)

Lattice-Parameters, Spontaneous Strain and Phase-Transitions in $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$
Acta Crystallographica **B49**, 387 - 392

Salje, E. K. H. und Ishibashi, Y. (1996)

Mesoscopic Structures in Ferroelastic Crystals: Needle Twins and Right-Angled Domains
Journal of Physics: Condensed Matter **8**, 8477 - 8495

Salje, E. K. H., Buckley, A., van Tendeloo, G., Ishibashi, Y., Nord, G. L. (1998)

Needle Twins and Right-Angled Twins in Minerals: Comparison between Experiment and Theory
American Mineralogist **83**, 811 - 822

Salje, E. K. H., Bismayer, U., Hayward, S., Novak, J. (2000)

Twin Walls and Hierarchical Mesoscopic Structures

Mineralogical Magazine **64**, 201 - 211

Schmidt-Rohr, K. und Spiess, H. W. (1994)

Multidimensional solid-state NMR and Polymers

Academic Press Limited, London

Schulte, H. (1995)

^2H -NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Dynamik Partiell Deuterierter Methylgruppen in Molekulkristallen

Dissertationsschrift, Münster

Schwalowsky, L., Bismayer, U., Lippmann, T. (1996)

The Improper Ferroelastic Phase Transition of Letovicite, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$:

An Optical Birefringence, X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopic Study

Phase Transitions **59**, 61 - 76

Schwalowsky, L., Vinnichenko, V., Baranov, A., Bismayer, U., Merinov, B., Eckold, G. (1998)

Protonic Conductivity and Ferroelastic Instability in Triammonium Hydrogen

Disulphate: A Dielectric and Neutron Diffraction Study

Journal of Physics: Condensed Matter **10**, 3019 - 3027

Schwalowsky, L. (2000)

Die ferroelastische Phasenumwandlung von Verbindungen des Letovizit-Typs,

$[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $x = 0.0 - 0.3$

Dissertationsschrift, Hamburg

Sekanina, J. (1932)

Letovicit, ein neues Mineral und seine Begleiter.

Zeitschrift für Kristallographie **83**, 117 - 122

Sooryanarayana, K. und Row, G. T. N. (1996)

Phase Transitions in Triammonium Hydrogen Disulphate.

Crystal Structures at -110°C and $+140^\circ\text{C}$

Phase Transitions **58**, 263 - 271

Suzuki, S. und Makita, Y. (1978)

Crystal-Structure of Triammonium Hydrogen Disulfate, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Acta Crystallographica **B34**, 732 - 735

Suzuki, S. (1979)

Dilatometric Study on the Successive Phase Transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Journal of the Physical Society of Japan **47**, 1205 - 1209

Torres, J., Aubree, J., Brandon, J. (1974)

Indices de Refraction et Birefringence Spontanee de l'Orthophosphate de Plomb Ferroelastique

Optics Communications **12**, 416 - 417

Torres, J. (1975)

Symmetry of Order Transition of Ferroelastic Phase-Transition of Lead Phosphate

Physica Status Solidi (**b**) **71**, 141 - 150

Torres, J., Roucau, C., Ayroles, R. (1982)

Investigation of the Interactions between Ferroelastic Domain Walls and of the Structural Transition in Lead Phosphate Observed by Electron-Microscopy

I. Experimental Results

Physica Status Solidi (**a**) **70**, 659 - 669

Totsuji, C. und Matsubara, T. (1994)

A Simple-Model for 0-Dimensional Hydrogen-Bonding Ferroelectrics and Antiferroelectrics

Solid State Communications **89**, 677 - 681

Viswanathan, K. und Mieke, G. (1978)

Crystal-Structure of Low-Temperature $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$

Zeitschrift für Kristallographie **148**, 275 - 280

Wadhawan, V. K. (2000)

Introduction to Ferroic Materials

Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam

Wilkenhöner, R. (1997)

Herstellung von Elektroden für die Festelektrolyt-Brennstoffzelle durch
Naßpulverspritzen
Dissertationsschrift, Aachen

Witschas, M. und Eckert, H. (1999)

^{31}P and ^{23}Na Solid-State NMR Studies of Cation Dynamics in
HT-Sodium Orthophosphate and the Solid Solutions $(\text{Na}_2\text{SO}_4)_x-(\text{Na}_3\text{PO}_4)_{1-x}$
Journal of Physical Chemistry **A 103**, 10764 - 10775

Wood, I. G., Wadhawan, V. K., Glazer, A. M. (1980)

Temperature-Dependence of Spontaneous Birefringence in Ferroelastic
Lead Ortho-Phosphate
Journal of Physics C., Solid State Physics **13**, 5155 - 5164

Wolf, I., Gies, H., Fyfe, C. A. (1999)

Ordering of Silicate Layers by Hydrogen-Bonding Networks: Solid State NMR
Investigation of the Perfect Three-Dimensional Registration in the Layer Silicate
RUB-18
Journal of Physical Chemistry **B 103**, 5933 - 5938

Wruck, B., Salje, E. K. H., Zhang, M., Abraham, T., Bismayer, U. (1994)

On the Thickness of Ferroelastic Twin Walls in Lead Phosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ – An
X-Ray-Diffraction Study
Phase Transitions **48**, 135 - 148

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Fechtelkord und Herrn Prof. Dr. Ulrich Bismayer für die interessante Themenstellung und die Betreuung der Arbeit. Durch ihre stete Hilfsbereitschaft, ihre konstruktiven Anregungen, die fruchtbaren Diskussionen und die Möglichkeit zur Teilnahme an nationalen sowie internationalen Tagungen und Fortbildungen haben sie wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitragen,

Frau Maja Strelzig für ihre zuverlässige und kompetente Hilfe bei der Synthese und der Reinheitsüberprüfung der Letovicite sowie bei den Simulationen. Großer Dank gebührt ihr zudem für ihren ständigen Beistand und ihre Aufmunterung,

den Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Universität Bochum, die mich bei den NMR-Messungen tatkräftig unterstützt haben. Hier seien besonders Herr Dr. Ingo Wolf, Herr Dr. Markus Borowski und Frau Sandra Grabowski genannt,

Herrn Hartmut Mammen für seine Unterstützung und die notwendige Ablenkung während der Messzeiten in Bochum,

Frau Dr. habil. Boriana Mihailova für ihre unermüdliche Hilfsbereitschaft, besonders auf dem Gebiet der Auswertung der Ramanspektren und ihre stete Unterstützung,

Herrn Dr. Bernd Güttler an der Physikalisch Technischen Bundesanstalt in Braunschweig für die Ermöglichung der Raman-Messungen,

den Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Bismayer und des Arbeitskreises Buhl, die mir bei großen und kleinen Problemen jederzeit geholfen und zu einem guten Arbeitsklima beigetragen haben. Besonderer Dank gilt an dieser Stelle Frau Dr. Radina Pramatarova und Herrn Dr. Lutz Schwalowsky,

Herrn Dr. Carsten Paulmann, der das Programm MXQET in die DOS-Fassung übertragen hat,

und meinem Freund Marc Diekmann sowie meinen Eltern, die mich durch Höhen und Tiefen der letzten Jahre begleitet und mich jederzeit liebevoll unterstützt und aufgemuntert haben.

Das Projekt wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) gefördert.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Astrid Engelhardt
Geburtsdatum	02.05.1975
Geburtsort	Langenhagen
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1981 - 1985	Grundschule Kaltenweide
1985 - 1986	Grundschule Langenhagen
1986 - 1988	Orientierungsstufe Langenhagen
1988 - 1994	Gymnasium Langenhagen
06 / 1994	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

10 / 1994 - 09 / 1996	Grundstudium der Mineralogie an der Universität Hannover
09 / 1996	Diplomvorprüfung Mineralogie
10 / 1996 - 11 / 1999	Hauptstudium der Mineralogie an der Universität Hannover Diplomarbeit: NMR spektroskopische Untersuchungen zur Phasenumwandlung in Letovicit
11 / 1999	Diplomprüfung Mineralogie
seit 04 / 2001	Promotionsstudium an der Universität Hannover

Tätigkeiten

03 / 1996 - 06 / 1999	studentische Hilfskraft am Institut für Mineralogie der Universität Hannover
12 / 1999 - 12 / 2000	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg
01 / 2001 - 12 / 2002	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mineralogie der Universität Hannover
01 / 2003 - 03 / 2003	wissenschaftliche Hilfsangestellte am Institut für Mineralogie der Universität Hannover

