

Untersuchungen an Basislegierungen hoch manganhaltiger Stähle mittels Festkörper NMR-Spektroskopie

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH
Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Sascha Eisenhut

aus Troisdorf

Berichter: Dr. rer. nat. Frank Haarmann

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Bernhard Blümich

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

meiner Familie

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von Dezember 2011 bis April 2017 am Institut für Anorganische Chemie (Arbeitskreis für Moderne Strukturanalytik komplexer chemischer Systeme mit hochauflösenden experimentellen Methoden) der RWTH Aachen University angefertigt.

Diese Arbeit wurde teilweise durch die *Deutsche Forschungsgesellschaft* finanziert.

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

S. Eisenhut, L. Stork, J. von Appen, R. Dronskowski, F. Haarmann; Solid State NMR Spectroscopy on Mn₃C. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **638** (10), 1567 (2012).

S. Eisenhut, A. Korthaus, S. Schäfer, J. von Appen, R. Dronskowski, F. Haarmann; Bonding and magnetism locally resolved for Mn₃C by solid state NMR spectroscopy. *2nd International Conference on High Manganese Steels, Proceedings*, 249 (2014)

S. Eisenhut, B. Mausolf, A. Korthaus, S. Schäfer, L. Stork, R. Dronskowski, F. Haarmann; Investigating Chemical Bonding and Magnetism of Mn₃C by Solid State NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Calculations; in Vorbereitung.

Weitere Publikationen

C. Merckens, O. Pecher, F. Steuber, S. Eisenhut, A. Görne, F. Haarmann, U. Englert; Crystal-to-Crystal Transformations in a Seven-Coordinated Scandium Complex. *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 639, 340 (2013)

Vorträge

Hirschegg Seminar zur Festkörperchemie 2013. 30.Mai – 02. Juni 2013, Hirschegg, Kleinwalsertal/AT. S. Eisenhut. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Mn₃C.

2nd International Conference on High Manganese Steel 2014. 31. August – 04. September 2014, RWTH Aachen University. S. Eisenhut, A. Korthaus, S. Schäfer, J. von Appen, R. Dronskowski, F. Haarmann. Bonding and magnetism locally resolved for Mn₃C by solidstate NMR spectroscopy.

Posterbeiträge

16. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh. 17. – 19. September 2012, Technische Universität Darmstadt. S. Eisenhut, L. Stork, J. von Appen, R. Dronskowski, F. Haarmann. Solid State NMR Spectroscopy on Mn_3C .

XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. 22. – 26. September 2013, Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Lemberg/Ukraine. S. Eisenhut, S. Schäfer, J. von Appen, R. Dronskowski, F. Haarmann. Bonding Situation and Magnetism locally resolved for Mn_3C .

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Dr. Frank Haarmann für die Übertragung dieses herausfordernden und interessanten Themas, seine Betreuung, Unterstützung, Geduld und anregende Diskussionen.

Spezieller Dank gebührt auch Prof. Dr. Dr. h. c. Bernhard Blümich für die Übernahme des Korreferats meiner Dissertation.

Dr. Oliver Pecher, danke ich für seine Hilfestellungen und Anleitung während der Anfangsphase meiner Tätigkeit. Zudem danke ich ihm sowie meinen anderen Bürokollegen Dipl.-Chem. Alexander Korthaus, Dipl.-Chem. Volker Peters und Dipl.-Chem. Bernhard Mausolf für die angenehme Atmosphäre im Büro, sowie ihre Diskussionsbereitschaft und Unterstützung.

Weiterhin danke ich

Herrn Ludwig Stork, Dipl.-Chem. Sabine Schäfer und Dipl.-Chem. Hannes Dierkes für die Synthese der Proben.

Dr. Jörg von Appen für Diskussionen und Erläuterungen zu den von ihm durchgeführten QM-Rechnungen. Dipl. Chem. Bernhard Mausolf für die Berechnungen des EFG und Dr. Bernhard Eck für die Hilfe bei computerbezogenen Problemen.

Für die Messung und zur Verfügung Stellung der Röntgenpulverdiffraktogramme Dipl.-Chem. Sabine Schäfer und Dr. Paul Müller.

Für die Anfertigung eines Matlab-Programms zur Signalanpassung und Hilfe bei der Einarbeitung M. Sc. Volker Peters.

Für die Messungen am SQUID-Magnetometer, sowie Hilfestellungen bei der Interpretation der Daten Frau Christina Houben, Dr. Manfred Speldrich und Dr. Jan van Leusen.

Peter Rong für die Wartung und Instandhaltung und, falls nötig, zügige Reparatur unserer Pumpen sowie Thorsten Marionek, Guido Kirf und dem gesamten Team der Mechanischen Werkstatt des IAC für die effektive Zusammenarbeit und die schnelle Anfertigung der kupferummantelten Boxen zur Abschirmung gegen Störsignale.

Kurzfassung

Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften finden heutzutage verschiedenste Stähle Anwendung in den unterschiedlichsten Bereichen. Durch den sogenannten TWIP-Effekt (Twinning Induced Plasticity) verbinden HMn-Stähle (High Manganese) eine hohe Festigkeit mit einer hohen Duktilität.^[1] Dies macht sie besonders für die Automobilindustrie interessant.

Um ein quantenmechanisch (QM) geführtes Design solcher HMn-Stähle mit vorgegebenen Eigenschaften zu realisieren, gilt es zunächst ein Verständnis für die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Werkstoffe zu entwickeln. Als lokale Sonde ist die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) in Verbindung mit QM-Rechnungen besonders geeignet, Informationen zu Fehlordnung, der chemischen Bindung und dem Magnetismus einer Substanz zu erhalten.

Für den Beginn der Untersuchungen wurde Mn_3C als Modellsystem gewählt. Es kristallisiert in der Zementit-Struktur. Mn besetzt dabei die *Wyckoff*-Positionen $4c$ und $8d$, C die $4c$ -Position.^[2] Mithilfe von QM-Rechnungen konnten die Signale des NMR-Spektrums den drei Positionen eindeutig zugeordnet werden. Ein positives Vorzeichen der Hauptkomponente des Elektrischen Feldgradienten (EFG), V_{zz} , zeigt eine oblate, ein negatives eine prolate Verteilung der p -Elektronen am Fermi-Niveau (E_F) an. Dies weist auf signifikant verschiedene Bindungssituationen der beiden Mn-Positionen hin. Eine mögliche Fehlordnung in Mn_3C konnte anhand der Ergebnisse ausgeschlossen werden.

Die elektronische Zustandsdichte (DOS) bei E_F wird von d -Elektronen dominiert. Dies zeigt den metallischen Charakter von Mn_3C und bedingt eine negative Knight-Verschiebung (K) der NMR-Signale.^[3]

Temperaturabhängige Untersuchungen der Signalverschiebung und Spin-Gitter-Relaxationszeitkonstante (T_1) lassen auf einen paramagnetischen Zustand und antiferromagnetische Fluktuationen der Elektronenspins im Temperaturbereich von $T = 290$ K bis $T = 1,8$ K schließen.

[1] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Auflage. Springer, Berlin (2007). [2] K. Kuo, L. E. Persson, *J. Iron Steel Inst.*, **178**, 39 (1954). [3] Y. Masuda, K. Asayama, S. Kobayashi. *J. Phys. Soc. Japan*, **19**(4), 460 (1964).

Abstract

Owing to their diverse properties, today a lot of various steels are used in many different fields. Due to the so-called TWIP effect (Twinning Induced Plasticity) HMn (High Manganese) steels combine high strength with high ductility.^[1] This makes them particularly interesting for the automotive industry.

In order to realize a quantum mechanical (QM) controlled design of such HMn steels with predefined properties, an understanding of the structure-property relationships of these materials has to be developed first. As a local probe, nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR spectroscopy) in conjunction with QM calculations is particularly suitable for obtaining information on disorder, chemical bonding, and the magnetism of a substance.

For the start of the investigations, Mn_3C was chosen as a model system. It crystallizes in the cementite structure. Mn occupies the Wyckoff positions $4c$ and $8d$, C the $4c$ -position.^[2] Using QM calculations, the signals of the NMR spectrum could clearly be assigned to these three positions. A positive sign of the main component of the electric field gradient (EFG), V_{zz} , indicates an oblate, a negative sign a prolate distribution of the p -electrons at the Fermi level (E_F). This indicates significantly varying bonding situations for the two Mn positions. A possible disorder in Mn_3C could be excluded by the results.

The electronic density of states (DOS) at E_F is dominated by d -electrons. This shows the metallic character of Mn_3C and causes a negative Knight shift (K) of the NMR signals.^[3]

Temperature-dependent investigations of the signal shift and spin-lattice relaxation time constant (T_1) suggest a paramagnetic state and antiferromagnetic fluctuations of the electron spins in the temperature range from $T = 290$ K to $T = 1.8$ K.

[1] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3. Auflage*. Springer, Berlin (2007). [2] K. Kuo, L. E. Persson, *J. Iron Steel Inst.*, **178**, 39 (1954). [3] Y. Masuda, K. Asayama, S. Kobayashi. *J. Phys. Soc. Japan*, **19**(4), 460 (1964).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Magnetismus	5
2.1	Paramagnetismus	7
2.1.1	Pauli-Paramagnetismus	8
2.2	Kollektiver Magnetismus	10
2.2.1	Magnetismus lokalisierter magnetischer Momente	10
2.2.2	Itineranter Magnetismus	13
2.2.3	Ferromagnetismus	16
2.2.4	Ferromagnetische Magnonen	17
2.3	Antiferromagnetismus	19
2.3.1	Das Weiß-Modell des Antiferromagneten	19
2.3.2	Antiferromagnetische Magnonen	21
3	Festkörper NMR-Spektroskopie	23
3.1	Grundlagen	24
3.2	Magnetische Wechselwirkungen	25
3.3	Elektrische Wechselwirkungen	26
3.4	Spin-Gitter-Relaxation	28
3.4.1	Phänomenologische Betrachtung für Kernspin $I = \frac{1}{2}$	29
3.4.2	Einfluss von Ferromagnetismus	30
3.4.3	Einfluss von Antiferromagnetismus	32
3.5	Linienformanalyse	34
3.5.1	Vergleich von SIMPSON und Matlab	34

4	Mn₃C	37
4.1	Das Mn-C-Phasendiagramm	37
4.2	Kristallstruktur.....	38
4.2.1	Atomarer Aufbau	38
4.2.2	Magnetische Struktur	41
5	Experimentelle Ausstattung	43
5.1	NMR-Spektrometer und Probenköpfe	43
5.2	Das ATMG-Probenkopfsystem.....	44
6	Experimentelle Methoden	45
6.1	Röntgenpulverdiffraktion.....	45
6.2	SQUID-Magnetometrie	45
6.3	Quantenmechanische Berechnungen	46
6.4	Referenzierung der ¹³ C und ⁵⁵ Mn-NMR-Signale	46
6.5	Signalprozessierung.....	47
6.5.1	Hahn-Echo-Pulsfolge und Festkörper-Echo-Pulsfolge	47
6.5.2	Frequenz-Sweep-NMR-Messungen	48
6.5.3	Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit	49
6.6	Abschirmung gegenüber Hochfrequenzstörungen	50
7	Diskussion der Ergebnisse	53
7.1	Proben für NMR-Experimente	53
7.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	54
7.3	SQUID-Magnetometrie	55
7.4	Quantenmechanische Rechnungen	56
7.4.1	Berechnung des EFG.....	56
7.4.2	Berechnung der elektronischen Zustandsdichten	59
7.4.3	Zusammenfassung der QM-Rechnungen.....	63
7.5	Festkörper NMR-Signallinienform.....	64

7.5.1	Signallinienform bei Zimmertemperatur	64
7.5.1.1	Abschätzung des spektralen Bereichs	66
7.5.1.2	Vergleich der Spektren bei $B_0 = 9,4$ T und $11,74$ T	67
7.5.2	High-Speed-MAS	70
7.5.3	Zusammenfassung der Untersuchungen bei ZT.....	74
7.5.4	Temperaturabhängigkeit der NMR-Signallinienform	75
7.5.4.1	Zusammenfassung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Signallinienform ..	80
7.6	Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation	81
7.6.1	Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung	81
7.6.2	Temperaturabhängigkeit Spin-Gitter-Relaxationszeit der ^{55}Mn -Signale.....	83
7.6.3	Temperaturabhängigkeit Spin-Gitter-Relaxationszeit von $^{13}\text{C}(4c)$	87
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	91
	Literaturverzeichnis.....	97
	Abkürzungsverzeichnis.....	107
	Tabellenverzeichnis	113
	Abbildungsverzeichnis	115
	Anhang.....	123

1 Einleitung und Motivation

Seit ihrer Entdeckung und Nutzbarmachung haben metallische Werkstoffe einen großen Einfluss auf den Menschen und die von ihm errichteten Zivilisationen.^[1] In der Agrarwirtschaft ermöglichten es immer bessere Werkzeuge, mehr und mehr Menschen zu ernähren. In der Wirtschaft brachte die erstmalige Prägung und Normierung des Münzgeldes durch Krösus ganzen Zivilisationen Wohlstand und Reichtum. Und in der Militärtechnik konnten Qualität und Verarbeitung des Metalls in Waffen und Rüstungen über Sieg und Niederlage entscheiden. Ganze Epochen, wie die Bronze- oder Eisenzeit wurden nach den Metallen und Legierungen benannt, welche für Werkzeuge und Waffen verwendet wurden.

Einer der vielseitigsten und daher heute am meisten verwendeten Werkstoffe ist Stahl. Als Stahl wird allgemein eine Eisenbasislegierung mit einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 2 Gew.-% bezeichnet. Schon kleine Mengen zulegierten Kohlenstoffs können die Eigenschaften des Eisens stark verändern. Mit einem Kohlenstoffgehalt von bis zu 0,4 Gew.-% werden die Legierungen als Baustahl oder Schmiedeeisen bezeichnet. Zwischen 0,4 Gew.-% und 1,7 Gew.-% C-Gehalt werden sie Werkzeugstähle und für Gehalte bis 4 Gew.-% Roh- oder Gusseisen genannt.^[2] Während Schmiedeeisen allgemeinhin als nicht härtbar gilt, lassen sich die Eigenschaften der Werkzeugstähle durch Warm- und Kaltumformungen, sowie Wärmebehandlung beeinflussen. Zusätzlich können die Eigenschaften durch Zulegieren von Stahlveredlern, wie Chrom für Härte und Korrosionsbeständigkeit oder Mangan für Verschleißfestigkeit beeinflusst werden.^[3] Die Vielzahl an Möglichkeiten, die sich daraus ergeben, haben über die Jahre zu mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten des Stahls in Waffen- und Rüstungstechnik, beim Bau von Häusern und Brücken, der Herstellung von Werkzeugen und der Sicherheitstechnik in Fahrzeugen geführt. So sind heute im Register europäischer Stähle über 2150 Stahlsorten bekannt (Stand Februar 2017).^[4]

Besonders der Sicherheitsaspekt im Fahrzeugbau erfordert spezielle Anforderungen an die Eigenschaften des Materials, wie hohe spezifische Festigkeit, Steifigkeit oder Korrosionsbeständigkeit. So besitzen derzeit 99 % aller Fahrzeuge einen Stahlrahmen, der 60-70 % ihres Gewichts ausmacht. Davon sind teils bis zu 100 % so genannte hochfeste Stähle (HighStrength Steels, HSS), hochfeste niedrig legierte (High Strength

Low Alloy, HSLA) Stähle und AHS (Advanced High Strength) Stähle wie z.B. die sogenannten TRIP (Transformation Induced Plasticity) Stähle. Eine Eigenschaft der TRIP Stähle ist die Änderung ihrer Festigkeit bei Verformung, wie z.B. bei einem Unfall. Durch die Verformung verschieben sich die Eisenatome des kubisch flächenzentrierten (kfz) Kristallgitters zu einem hexagonal dicht gepackten (hdp) Kristallgitter. So wird aus dem relativ duktilen austenitischen Stahl fester martensitischer Stahl. Mit der Zunahme der Festigkeit sinkt jedoch die Duktilität. Eine hohe Festigkeit gepaart mit hoher Duktilität war mit den AHS-Stählen der ersten Generation nicht zu realisieren. Die zweite Generation der AHS-Stähle enthält die so genannten TWIP (Twinning Induced Plasticity) Stähle. Durch eine Erhöhung der Stapelfehlerenergie (SFE) wird die Verschiebung der Eisenatome unterdrückt und es kommt nicht zur martensitischen Umwandlung während der Verformung. Stattdessen bleibt die kfz-Struktur erhalten und es werden Zwillinge gebildet (Abb. 1.1).^[5] Diese Eigenschaften werden vor allem durch einen hohen Gehalt an zulegiertem Mangan erhalten.

Die Entwicklung von Stählen und anderen Metallegierungen basiert bisher jedoch auf dem Prinzip von Versuch und Irrtum, sowie Erfahrungswerten. Und nicht immer werden die speziellen Eigenschaften einer bestimmten Stahllegierung auch sofort erkannt. So wurden austenitische, hochmanganhaltige Stähle (HMn-Stähle) bereits 1888 entwickelt.^[6] Jedoch dauerte es bis in die späten 90er Jahre des 20sten und frühen Jahre des 21sten Jahrhunderts, bevor ihre speziellen mechanischen Eigenschaften entschlüsselt wurden.^[7-9]

Der Sonderforschungsbereich (SFB) 761 – Stahl *ab initio* hat es sich zur Aufgabe gemacht, eine Methode zu entwickeln, durch die Stähle mit bestimmten Eigenschaften auf Basis quantenmechanischer (QM) Rechnungen und digitaler Modelle am Computer „designt“ und dann gezielt hergestellt werden können.^[10] Zu diesem Zweck gilt es zunächst die Beziehungen zwischen chemischer Bindung, Mikrostruktur und Eigenschaften des Stahls zu erforschen und mit Kennzahlen wie z.B. der SFE zu

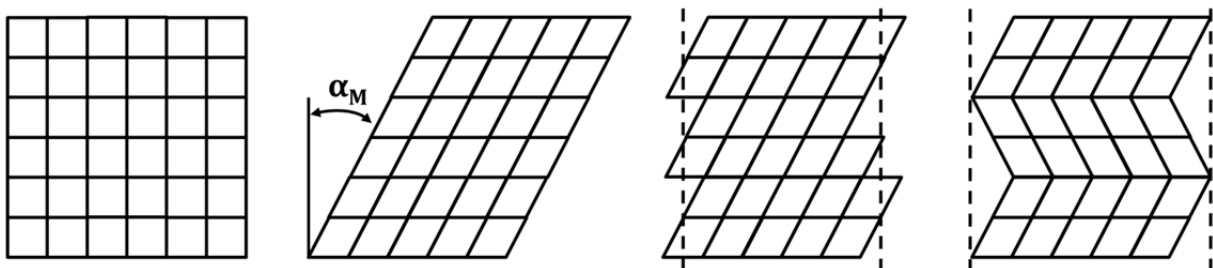


Abbildung 1.1: Zwillingsbildung, hervorgerufen durch Verformung.^[5]

verknüpfen. Im Anschluss müssen für die QM-Rechnungen Modelle entwickelt werden, die eine möglichst genaue Übereinstimmung der Berechnungen mit realen Werkstoffen ergeben. So kann eine Methode geschaffen werden, mit der eine kosteneffiziente und zielgerichtete Werkstoffentwicklung möglich ist. Als Modellsystem für die Entwicklung dieser Methodik wurden HMn-Stähle gewählt.

In diesem Kontext durchgeführte QM-Rechnungen sagen voraus, dass Kohlenstoff in austenitischen HMn-Stählen bevorzugt die Zwischengitterplätze manganhaltiger Oktaeder besetzt.^[11] Als lokale Sonde ist die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR-Spektroskopie) besonders geeignet, solche Ordnungsphänomene aufzuklären. So konnten bereits das Vorhandensein von Fehlstellen in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ ^[12], sowie lokale atomare Ordnung in Di- und Tetragalliden der Alkali- und Erdalkalimetalle nachgewiesen werden.^[13-15]

Die zu erwartende Vielzahl an NMR-Signalen aufgrund der statistischen Verteilung von Fe, Mn und C in HMn-Stählen machen diese zu einem herausfordernden System für die NMR-Spektroskopie. Um den Einstieg zu erleichtern, soll zunächst ein Modellsystem untersucht werden, die Mischkristallreihe $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{C}$.^[16-23] Von Fe_3C ist bekannt, dass es in Stählen als Teil von Phasengemengen, wie Perlit oder Ledeburit, vorkommt. In HMn-Stählen besteht somit die Möglichkeit, dass diese Phasengemenge Bestandteile der Mischkristallreihe $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{C}$ enthalten. Eigene Untersuchungen wurden an Mn_3C begonnen. Die Kristallstruktur wurde erstmals 1954 durch Kuo und Persson beschrieben.^[16] Die Untersuchungsergebnisse zum magnetischen Grundzustand sind jedoch nicht eindeutig. So wurde Mn_3C zunächst als „schwach ferromagnetisch“ bezeichnet.^[24] Suszeptibilitätsmessungen zwischen 240 K und 90 K unter Feuchtigkeitsausschluss wiesen auf einen antiferromagnetischen Grundzustand hin.^[25] Da Mn_3C innerhalb von 20-40 Stunden unter Einfluss von Sauerstoff zu MnO reagiert, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Messung durch eines der Zerfallsprodukte beeinflusst wurde. Durch Rechnungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden sowohl ein nichtmagnetischer^[26], als auch ein ferrimagnetischer Grundzustand vorhergesagt.^[27] Schließlich wurde der Grundzustand mittels temperaturabhängiger Neutronendiffraktion untersucht, welche einen paramagnetischen Zustand bis 3,5 K ergab.^[28]

Temperaturabhängige Messungen der NMR-Signallinienform und der Spin-Gitter-Relaxationszeit sollen helfen, den magnetischen Grundzustand aufzuklären.

2 Magnetismus

Da es eines der Ziele dieser Arbeit ist, den magnetischen Grundzustand von Mn_3C zu untersuchen, soll zunächst eine kurze Einführung in die QM-Grundlagen des Magnetismus der Elektronen gegeben werden. Dazu gilt es zunächst die Begriffe Dia- und Paramagnetismus zu erläutern. Diese bezeichnen die Ausrichtung der Elektronenspins und damit der magnetischen Momente einer Substanz, wenn ein äußeres Magnetfeld (B_{ext}) angelegt wird. Im Falle von Diamagnetismus ordnen sich die magnetischen Momente so an, dass ein Magnetfeld erzeugt wird, das B_{ext} entgegengesetzt ist (Abb. 2.1, Mitte). Das Magnetfeld innerhalb der Probe (B_{int}) wird verringert, bzw. aus der Probe verdrängt.^[29]

Im paramagnetischen Fall orientieren sich die magnetischen Momente parallel zu B_{ext} (Abb. 2.1, rechts). Dadurch wird das Magnetfeld innerhalb des Stoffs verstärkt. In beiden Fällen gilt: Je größer das angelegte Magnetfeld ist, desto stärker ist die Ausrichtung der magnetischen Momente durch dieses. Diese Definition gilt sowohl für Stoffe mit lokalisierten Ladungsträgern, als auch für delokalisierte Ladungsträger, wie Leitungselektronen. Im Falle delokalisierter Ladungsträger wird von itinerantem Magnetismus, sowie dem Landau-Diamagnetismus bzw. dem Pauli-Paramagnetismus

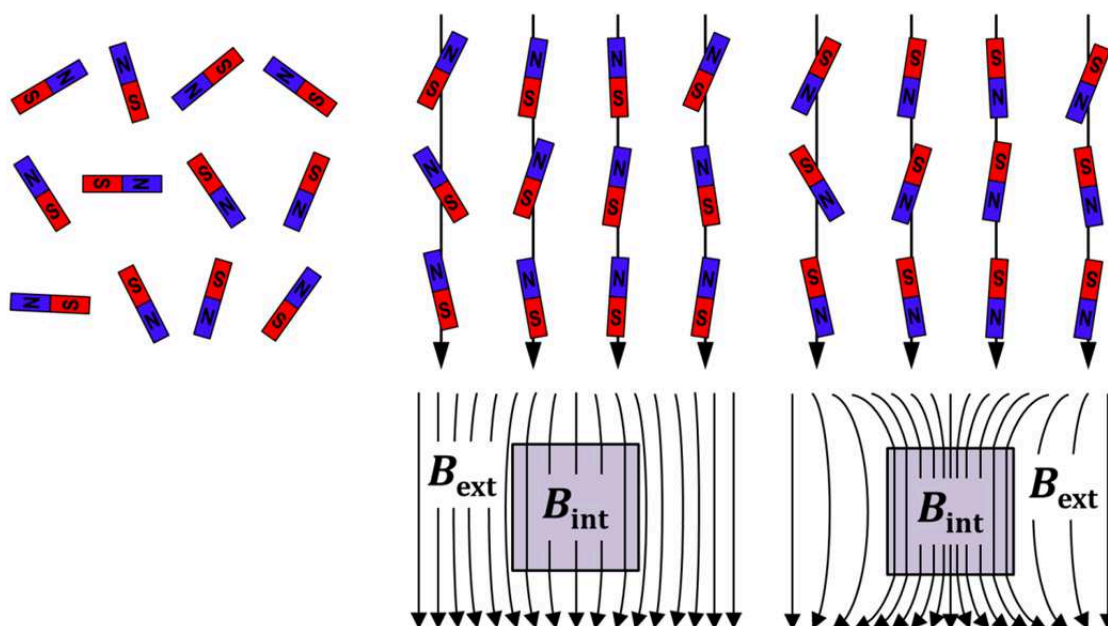


Abbildung 2.1: Orientierung der magnetischen Momente in einer Probe. Oben links ohne externes Magnetfeld B_{ext} . Oben mitte, für eine diamagnetische Probe und oben rechts für eine paramagnetische Probe, jeweils bei angelegtem B_{ext} . Unten ist die Abschwächung, bzw. Verstärkung von B_{int} gezeigt.^[29]

gesprochen. Voraussetzung für das Auftreten von kollektivem Magnetismus, wie Ferro-, Ferri- oder Antiferromagnetismus ist, dass eine Substanz paramagnetisch ist, d. h. über ungepaarte Elektronen verfügt.

Ferromagnetismus zeichnet sich durch die parallele Orientierung der magnetischen Momente aus. Wird die sogenannte Curie-Temperatur (T_C) unterschritten, werden magnetische Domänen, sogenannte Weiss-Bereiche gebildet, in denen diese parallele Orientierung vorliegt (Abb. 2.2, oben). Diese Weisschen Bereiche erstrecken sich über 10 μm bis 1 mm linearer Ausdehnung und werden durch 50 nm bis 100 nm breite sogenannte Bloch-Wände getrennt. Eine Bloch-Wand bezeichnet den Bereich zwischen zwei Weiss-Bereichen, in dem, in kleinen Stufen, eine stetige Änderung der Richtung der magnetischen Momente erfolgt, bis die Orientierung der benachbarten Domäne erreicht ist (Abb. 2.2, unten). Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes verschwinden die Bloch-Wände teilweise, zugunsten der Domänen mit parallel zu B_{ext} ausgerichteten magnetischen Momenten. Nimmt die Stärke des externen Magnetfeldes zu, verschwinden immer mehr Bloch-Wände, bis alle magnetischen Momente parallel zum externen Feld orientiert sind. Diese Orientierung bleibt auch nach Entfernen von B_{ext} bestehen, wodurch ein magnetisches Gesamtmoment bestehen bleibt.

Im Falle von Ferrimagnetismus findet unterhalb der Néel-Temperatur (T_N) eine antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente statt (Abb. 2.3, links). Dadurch wird das erhaltene magnetische Gesamtmoment im Vergleich zum ferromagnetischen

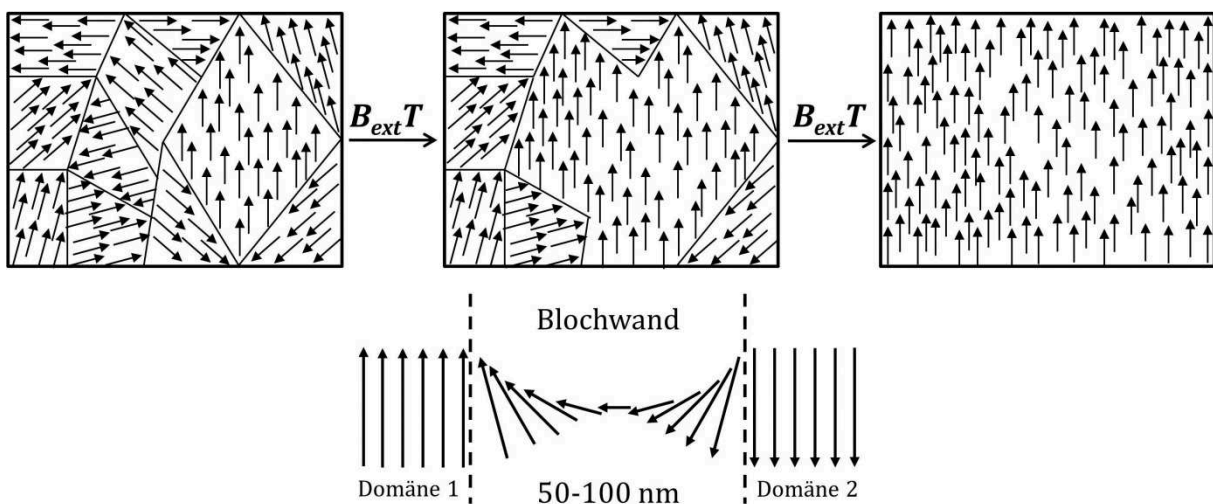


Abbildung 2.2: Weissche Bereiche mit paralleler Ausrichtung der magnetischen Momente, getrennt durch Bloch-Wände, oben links. Verschmelzung einiger Weisscher Bereiche durch Anlegen eines externen Magnetfeldes (mitte) bis für genügend großes B_{ext} alle magnetische Momente parallel ausgerichtet sind (rechts). Unten ist schematisch eine Bloch-Wand mit der stetigen Änderung der Orientierung der magnetischen Momente dargestellt.

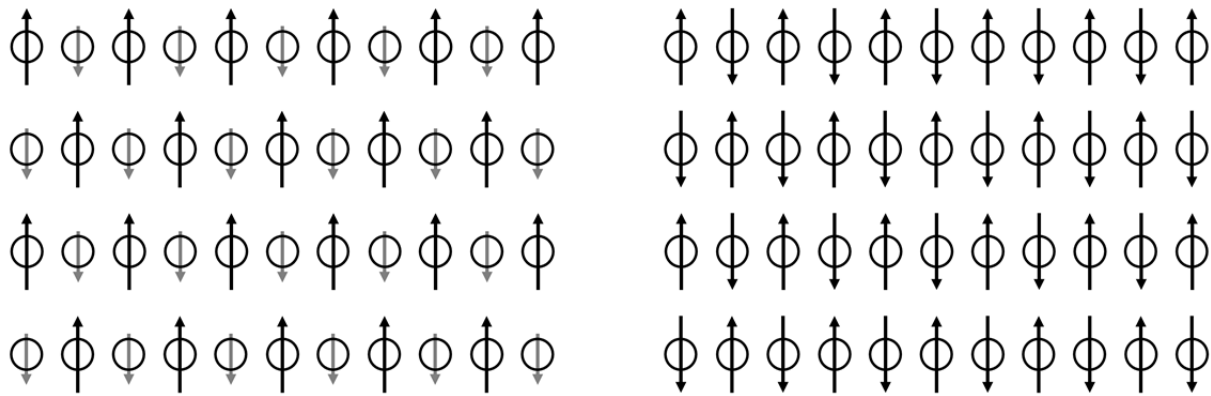


Abbildung 2.3 Ferrimagnetische Anordnung unterschiedlich großer magnetischer Momente, links, und antiferromagnetische Anordnung mit einem resultierenden Gesamtmoment von Null, rechts.

Fall abgeschwächt. Einen Spezialfall bildet der Antiferromagnetismus. Hier sind die antiparallel ausgerichteten magnetischen Momente gleich groß, wodurch das resultierende magnetische Moment Null ist (Abb. 2.3, rechts).

Als Voraussetzung für das Auftreten von kollektivem Magnetismus wird als erstes der Paramagnetismus erläutert. Anschließend werden die Bedingungen für das Auftreten von Ferro- sowie Ferri- und Antiferromagnetismus diskutiert. Zunächst wird der Magnetismus lokalisierter Momente beschrieben und im Anschluss der itinerante Magnetismus von Metallen. Die Literatur, auf der die folgenden Kapitel basieren, findet sich bei Morrish^[30], Nolting^[31], Yosida^[32] und anderen.^[33-36]

2.1 Paramagnetismus

Da der Diamagnetismus für das Auftreten kollektiver magnetischer Ordnung keine Rolle spielt, wird er im Folgenden nicht näher behandelt. Voraussetzung für das Auftreten von kollektivem Magnetismus ist, dass der Stoff oberhalb von T_C bzw. T_N paramagnetisch ist. Daher wird im Folgenden zunächst der Pauli-Paramagnetismus beschrieben, bevor Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus diskutiert werden. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, findet eine Aufspaltung doppelt besetzter Elektronen-Zustände statt (Zeeman-Aufspaltung). Diese führt zur parallelen Orientierung der Elektronenspins.

Da die Orientierung der magnetischen Momente von der Orientierung der Elektronenspins abhängig ist, werden auch diese parallel orientiert. Die Bedingungen, dass diese parallele Orientierung zum Pauli-Paramagnetismus führt, werden

nachfolgend behandelt.

2.1.1 Pauli-Paramagnetismus

Durch Anlegen von B_{ext} werden die Energiezustände der parallel bzw. antiparallel zu B_{ext} ausgerichteten Elektronenspins um $\pm\mu_B B_{\text{ext}}$ nach oben bzw. unten verschoben und die Energie-Impuls-Beziehung wird erhalten:

$$E = \frac{\hbar^2 k_B^2}{2m} \pm \mu_B B_{\text{ext}}. \quad (2.1)$$

Mit der Energie E , $\hbar = h/2\pi$ und dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Boltzmann-Konstante k_B , der Masse m und dem Bohrschen Magneton μ_B . Die Zustandsdichte $g(E)$ muss nun nach Spin- \uparrow und Spin- \downarrow getrennt betrachtet werden:

$$\left(\frac{g(E)}{2}\right)^{\downarrow,\uparrow} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E \pm \mu_B B_{\text{ext}}}. \quad (2.2)$$

Dabei ist V das Volumen. Wird ein paramagnetischer Stoff in ein Magnetfeld eingebracht, werden parallel zum Magnetfeld ausgerichtete Elektronenspins energetisch abgesenkt, während antiparallel ausgerichtete Elektronenspins energetisch angehoben werden. Dadurch erhalten die Zustandsdichten der unterschiedlich ausgerichteten Elektronenspins unterschiedlich hohe Fermi-Energien (E_F). Daher werden so viele antiparallel ausgerichtete Elektronenspins parallel zu B_{ext} orientiert, bis wieder ein gemeinsames Fermi-Niveau erreicht wird. Dadurch kommt es zu einem Überschuss an parallel ausgerichteten Elektronenspins und einer Verstärkung des äußeren Magnetfeldes im Paramagneten. Die Differenz zwischen den Energie-Niveaus beträgt $2\mu_B B_{\text{ext}}$, was verglichen mit der Fermi-Energie sehr klein ist (Abb. 2.4, S. 10).

Die Besetzungsdifferenz Δn ist gegeben durch:

$$\Delta n = n^\downarrow - n^\uparrow = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left\{ \int_{-\mu_B B_{\text{ext}}}^{\infty} f(E, T) \sqrt{E + \mu_B B_{\text{ext}}} dE - \int_{+\mu_B B_{\text{ext}}}^{\infty} f(E, T) \sqrt{E - \mu_B B_{\text{ext}}} dE \right\} \quad (2.3)$$

mit der T als Temperatur. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ K, der für die meisten Metalle gilt, ergibt sich:

$$\Delta n = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{E_F - \mu_B B_{\text{ext}}}^{E_F + \mu_B B_{\text{ext}}} \sqrt{E} dE. \quad (2.4)$$

Da $E_F \gg \mu_B B_{\text{ext}}$, wird die Zustandsdichte innerhalb der Integrationsgrenzen als konstant angenommen, weshalb der Integrand durch $\sqrt{E_F}$ ersetzt wird:

$$\Delta n = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E_F} \cdot 2\mu_B B_{\text{ext}} = \underbrace{g(E_F)/2}_{g(E_F)/2} \cdot \mu_B B_{\text{ext}}. \quad (2.5)$$

Die Magnetisierung (M) ergibt sich somit zu:

$$M = \mu_B \Delta n = g(E_F) \cdot \mu_B^2 B_{\text{ext}}. \quad (2.6)$$

Für die Pauli-Suszeptibilität (χ_{Pauli}) folgt:

$$\chi_{\text{Pauli}} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) = \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (2.7)$$

mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der Anzahl der Elektronen N . Da $T = 0$ K gesetzt wurde, ist die Pauli-Suszeptibilität temperaturunabhängig und folgt somit nicht dem Curie-Gesetz. Die Korrektur für endliche Temperaturen geht jedoch mit $(T/T_F)^2$, was in Metallen sehr klein ist. Dabei ist T_F die Fermi-Temperatur ($T_F = E_F/k_B$). Der Pauli-Paramagnetismus ist schwach, da er nur durch die Elektronen an der Fermi-Kante hervorgerufen wird. Der Vergleich mit dem Landau-Diamagnetismus (χ_{Landau}) zeigt:

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{\mu_0 k_F e^2}{12\pi^2 m} = -\frac{1}{3} \mu_0 \left(\frac{e\hbar}{2m}\right)^2 \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{Pauli}}. \quad (2.8)$$

Das würde bedeuten, dass der Pauli-Paramagnetismus in allen Metallen dreimal stärker ist, als der Landau-Diamagnetismus und folglich alle Metalle paramagnetisch sein müssten. Dies gilt jedoch nicht für Kupfer, Silber oder Wismut. Das liegt daran, dass die Änderung der Elektronenmasse aufgrund von Bandstruktureffekten bisher nicht berücksichtigt wurde. Zu diesem Zweck wird die effektive Masse m^* eingeführt und χ_{Landau} ergibt sich zu:

$$\chi_{\text{Landau}} = -\left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \frac{\chi_{\text{Pauli}}}{3}. \quad (2.9)$$

Somit wird die Gesamtsuszeptibilität des Metalls (χ_{Metall}) erhalten:

$$\chi_{\text{Metall}} = \chi_{\text{Pauli}} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*}\right)^2\right]. \quad (2.10)$$

Ist die effektive Masse sehr klein, kann ein Metall diamagnetisch sein.

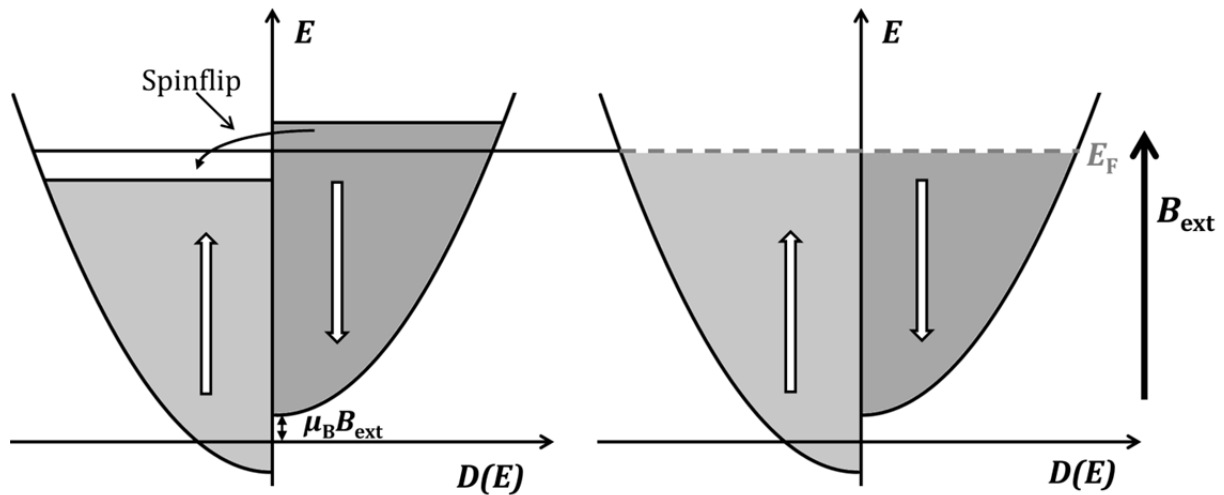


Abbildung 2.4: Absenkung der Energie parallel zu B_{ext} ausgerichteter Spins (links). Durch Spinflips werden so viele antiparallel ausgerichtete Spins parallel zu B_{ext} orientiert, bis wieder ein gemeinsames Level für E_F erreicht ist (rechts).^[74]

2.2 Kollektiver Magnetismus

Als kollektiver Magnetismus werden Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus bezeichnet. Die quantenmechanischen Grundlagen zu deren Verständnis werden nachfolgend in den Kapiteln 2.2.1 bis 2.3.3 beschrieben.

2.2.1 Magnetismus lokalisierter magnetischer Momente

Zur Beschreibung des kollektiven Magnetismus in Metallen können zwei Modelle herangezogen werden: das Stoner-Modell und das Heisenberg-Modell. Für das Stoner-Modell wird die Aufspaltung der Energiebänder für Elektronen mit Spin-up und Spin-down betrachtet. Durch die Aufspaltung kommt es zu einer energetischen Bevorzugung einer Spinrichtung. Dies führt zu einer Polarisation (und damit Magnetisierung) des Elektronengases. Damit es zu dieser Aufspaltung kommen kann, muss die Änderung der Gesamtenergie (E_{tot}) des Elektronengases zu einem Energiegewinn, $\Delta E_{\text{tot}} < 0$, führen:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{pot}} + \Delta E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} g(E_F) (\delta E)^2 (1 - U \cdot g(E_F)). \quad (2.11)$$

Mit ΔE_{tot} als Änderung der Gesamtenergie, der Änderung der potentiellen und kinetischen Energie, ΔE_{pot} bzw. ΔE_{kin} und der Coulomb-Energie U .

Betrachtet man die Elektronen im reziproken k -Raum, sind diese gleichmäßig auf der Oberfläche einer sogenannten Fermi-Kugel mit dem Fermi-Radius k_F verteilt. Da parallel ausgerichtete Elektronenspins nicht den gleichen Raum einnehmen können (Pauli-Ausschluss-Prinzip), vergrößert sich der Radius der Fermi-Kugel (Abb. 2.5, links)^[37], was zu einer Erhöhung von E_{kin} der Elektronenspins führt. Die Verringerung von E_{tot} kann nur erreicht werden, wenn E_{pot} stärker abgesenkt wird, als E_{kin} erhöht wird. So erklärt sich auch das Einsetzen von Ferromagnetismus unterhalb, bzw. sein Verschwinden oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur (θ). Durch die Änderung der Temperatur haben die Elektronenspins mehr bzw. weniger kinetische Energie. Ist diese groß, kann $\Delta E_{\text{tot}} < 0$ nicht erfüllt werden und Ferromagnetismus setzt erst mit Absenken der Temperatur ein. Da $\frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2$ nicht negativ werden kann, kann der Ausdruck $\frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2(1 - U \cdot g(E_F))$ nur dann negativ werden, wenn $U \cdot g(E_F) > 1$ wird. Diese Bedingung ist auch als das Stoner-Kriterium bekannt.^[38]

Für das Heisenberg-Modell wird zunächst die Austauschenergie (E_{ex}) definiert, welche als Energiedifferenz zwischen Triplett- (E_T) und Singulett-Zustand (E_S) definiert ist:

$$E_{\text{ex}} = E_S - E_T. \quad (2.12)$$

Daraus kann die Austauschkopplungskonstante berechnet werden:

$$J_{\text{ex}} = \frac{1}{2}E_{\text{ex}}. \quad (2.13)$$

Für $J_{\text{ex}} > 0$ liegt Ferromagnetismus und für $J_{\text{ex}} < 0$ Antiferro- bzw. Ferrimagnetismus vor.

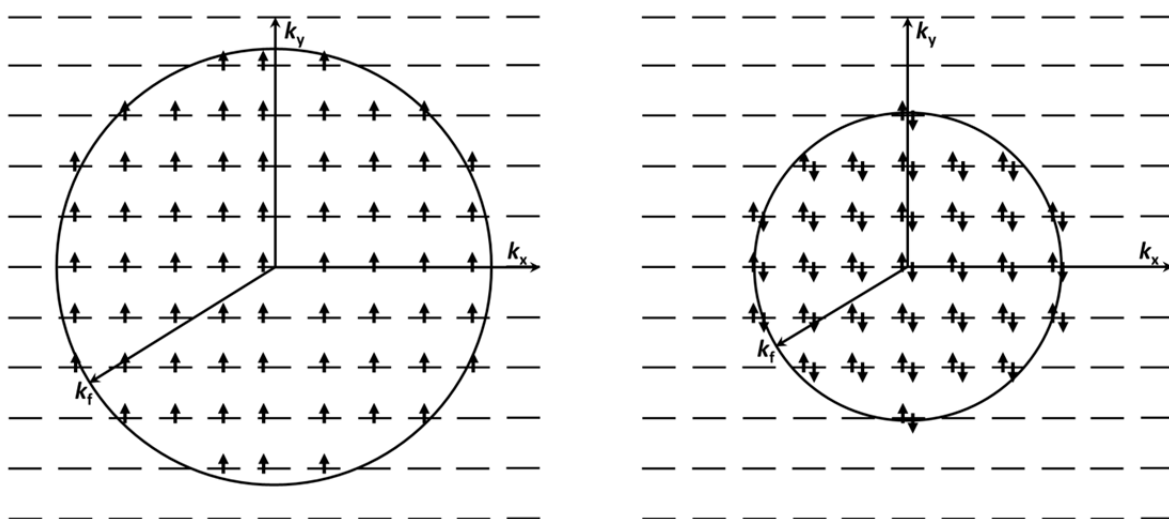


Abbildung 2.5: 2D-Fermikugeln delokalisierter Elektronen. Links mit totaler Spinpolarisation und hoher kinetischer Energie, rechts mit antiparallel ausgerichteten, gepaarten Elektronenspins und niedriger kinetischer Energie.^[36]

Ist der Triplett-Zustand energetisch begünstigt ($E_T < E_S$), führt dies zu Ferromagnetismus. Für den energetisch begünstigten Singulett-Zustand liegen gepaarte Elektronenspins und somit Antiferro- oder Ferrimagnetismus vor.

Um dies besser zu verstehen, wird zunächst die Ortswellenfunktion ψ als Produktfunktion zweier Elektronenzustände betrachtet, $\psi_a(r_1)$ und $\psi_b(r_2)$ mit den Ortskoordinaten r_1 und r_2 . Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich zu $\psi_a(r_1)\psi_b(r_2)$ und für Teilchenvertauschung zu $\psi_a(r_2)\psi_b(r_1)$. Um die Wellenfunktionen des Singulett- und Triplettzustands bilden zu können, müssen geeignete Linearkombinationen gebildet werden:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)] \chi_S, \quad (2.14)$$

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)] \chi_T, \quad (2.15)$$

mit χ_S und χ_T als Spin-Eigenzustände des Singulett- und Triplett-Zustands. Für die Energien dieser Zustände ergibt sich folglich:

$$E_S = \int \psi_S^* \hat{H} \psi_S dr_1 dr_2, \quad (2.16)$$

$$E_T = \int \psi_T^* \hat{H} \psi_T dr_1 dr_2. \quad (2.17)$$

Dabei ist \hat{H} der Hamilton-Operator. Unter Annahme normierter Spinwellenfunktionen ist die Energiedifferenz:

$$E_S - E_T = 2 \underbrace{\int \psi_a^*(r_1)\psi_b^*(r_2)\hat{H}\psi_a(r_2)\psi_b(r_1)dr_1dr_2}_{\equiv J_{\text{ex}}}. \quad (2.18)$$

Dabei wird das Integral als Austauschintegral J_{ex} , bzw. Austauschkonstante bezeichnet und aufgrund der Coulomb-Abstoßung niemals gleich Null. Nach Umformung ergibt sich:

$$J_{\text{ex}} = \frac{E_S - E_T}{2}. \quad (2.19)$$

Zur Parametrisierung dieser Energiedifferenz wird mittels der Elektronenspins der Elektronen a und b ($\hat{S}^a \cdot \hat{S}^b$) ein effektiver Hamilton-Operator erstellt:

$$\hat{H} = \frac{1}{4} (E_S + 3E_T) - \underbrace{(E_S - E_T)\hat{S}^a \cdot \hat{S}^b}_{\equiv \hat{H}^{\text{Spin}}}. \quad (2.20)$$

Dieser wird so konstruiert, dass sich jeweils die Eigenwerte E_S und E_T für den Singulett- bzw. den Triplettzustand ergeben. Nun lässt sich der spinabhängige Teil des Hamilton-Operators bestimmen:

$$\hat{H}^{\text{Spin}} = -2J_{\text{ex}}\hat{S}^a \cdot \hat{S}^b. \quad (2.21)$$

Für $J_{\text{ex}} > 0$ gilt $E_S > E_T$ und der Tripletzustand ist energetisch günstiger. Für $J_{\text{ex}} < 0$ gilt dementsprechend $E_S < E_T$ und der Singulettzustand ist energetisch begünstigt. Allerdings lässt sich dieses Problem nicht für ein Vielteilchensystem lösen. Jedoch trifft der Hamilton-Operator näherungsweise auf das Problem der Wechselwirkungen zwischen lokalisierten Elektronenspins zu. Daher wurde daraus das Heisenberg-Modell mit dem Heisenberg-Hamilton-Operator ($\hat{H}^{\text{Heisenberg}}$) entwickelt:

$$\hat{H}^{\text{Heisenberg}} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \quad (2.22)$$

J_{ij} bezeichnet dabei die Austauschkonstante zwischen den Elektronenspins i und j . Um eine Doppelzählung in der Summe zu vermeiden, wird die Einschränkung $i < j$ eingeführt. Wenn nur die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn betrachtet werden und diese als konstant gesetzt werden, wird J_{ij} durch J_{ex} ersetzt. Wenn beide Elektronen zu einem Atom gehören, gilt für gewöhnlich $J_{\text{ex}} > 0$.

Es zeigt sich, dass magnetische Wechselwirkungen rein durch elektrostatische Kräfte hervorgerufen werden. Aufgrund des Pauli-Prinzips unterscheidet sich die Symmetrie der Ortswellenfunktionen im Singulett- und Tripletzustand und wegen der Coulomb-Wechselwirkung haben diese Zustände mit unterschiedlicher räumlicher Symmetrie auch unterschiedliche Energien.

2.2.2 Itineranter Magnetismus

Itineranter Magnetismus wird durch frei bewegliche Ladungsträger, wie sie in Metallen auftreten, hervorgerufen. Zunächst werden die Eigenwertgleichung eines freien Elektrons betrachtet:

$$\hat{H}_0 \psi = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi \quad (2.23)$$

mit dem Impuls \mathbf{p} und den Eigenfunktionen ψ , welche ebene Wellen mit dem Ortswellenvektor \mathbf{k} sind:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.24)$$

Der Vorfaktor $1/\sqrt{V}$ wird aus der Normierungsbedingung für ein Elektron in einer Box mit dem Volumen V erhalten. Für die Energieeigenwerte ergibt sich somit:

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (2.25)$$

Die Elektronen füllen alle Zustände bis an die Fermi-Kante und somit bis zum Fermi-Wellenvektor \mathbf{k}_F auf. Um die elektronischen Zustände an der Fermi-Kante zu erhalten, wird zunächst das Modell des freien Elektronengases betrachtet. Wenn die elektronischen Zustände als Punkte im k -Raum betrachtet werden und das Probenvolumen $V = L^3$ ist, haben die Zustände einen Abstand von $2\pi/L$. Somit sind Flächen konstanter Energie im k -Raum Kugeloberflächen. Das Volumen einer infinitesimal dünnen Kugeloberfläche mit dem Radius k ist somit $4\pi k^2 dk$. Wird durch das \mathbf{k} -Raumvolumen $(2\pi/L)^3$ geteilt, wird die Anzahl der Zustände erhalten, welche von je zwei Elektronen besetzt sein können. Die Anzahl der Zustände bis zum Maximalimpuls k beläuft sich auf:

$$N = 2 \cdot \frac{\frac{4\pi}{3} k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V k^3}{3\pi^2}. \quad (2.26)$$

Die Änderung der Anzahl der Zustände für Variation von k ergibt sich zu:

$$dN = \frac{V k^2}{\pi^2} dk \equiv g(E) dE. \quad (2.27)$$

Die Anzahl der Zustände pro Energieintervall dE wird dabei als Zustandsdichte $g(E)$ bezeichnet. Um die Zustandsdichte als Funktion der Energie zu erhalten, wird zunächst dk durch dE ersetzt, mit $E = \hbar^2 k^2 / 2m$:

$$dk = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE. \quad (2.28)$$

Somit ergibt sich:

$$g(E) dE = \frac{V k^2}{2\pi^2 \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE, \quad (2.29)$$

und damit:

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \propto \sqrt{E}. \quad (2.30)$$

Um die Gesamtzahl N der Elektronen im Volumen der Fermi-Kugel V bei $T = 0$ K zu erhalten, wird über $g(E)$ bis E_F integriert:

$$N = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \propto E_F^{3/2}. \quad (2.31)$$

Somit sind E_F und k_F bei $T = 0$ K:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (2.32)$$

$$k_F = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}} = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (2.33)$$

Je größer die Ladungsdichte N/V , desto höher liegt E_F . Die Zustandsdichte ergibt sich zu:

$$g(E) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}. \quad (2.34)$$

Dies führt zu $g(E_F)$, der Zustandsdichte an der Fermi-Kante ($E = E_F$):

$$g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} = \frac{mk_F}{(\pi\hbar)^2} V. \quad (2.35)$$

Es zeigt sich, dass $g(E_F) \propto m$ ist, was wichtig ist, wenn sich die Masse der Elektronen aufgrund von Bandstruktur- und Korrelationseffekten ändert (Renormalisierung der Elektronenmasse).

Bisher galt für alle Überlegungen $T = 0$ K. Für endliche Temperaturen existiert jedoch kein Wechsel zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen an der Fermi-Kante. Es findet eine Verbreiterung durch die Fermi-Verteilung statt:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}. \quad (2.36)$$

Dabei ist μ das chemische Potential, welches als Energie definiert ist, für welche die Fermi-Verteilung $\frac{1}{2}$ ist. Physikalisch spiegelt die Fermi-Funktion das Pauli-Verbot wieder. Im Fall von $E - \mu \gg k_B T$ geht die Fermi-Verteilung in die Maxwell-Boltzmann-Verteilung über. Die Gleichung

$$\int_0^{E_F} f(E, 0) g(E) dE = N \quad (2.37)$$

liefert $\mu = E_F$ für $T = 0$ K. Werden endliche Temperaturen betrachtet, ergibt sich dagegen:

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + O \left(\frac{kT}{E_F} \right)^4 \right]. \quad (2.38)$$

Für Metalle gilt unterhalb des Schmelzpunktes für gewöhnlich $T \rightarrow 0$ K, weshalb μ und E_F beinahe identisch sind.

2.2.3 Ferromagnetismus

Ferromagnete bilden auch ohne B_{ext} ein magnetisches Moment aus. Die magnetischen Momente sind dabei parallel zueinander ausgerichtet. Der zugehörige Hamilton-Operator wird beschrieben durch:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i-j} J_{ij} S_i \cdot S_j + g\mu_B \sum_i S_i \cdot \mathbf{B}. \quad (2.39)$$

Dazu müssen die Austauschkonstanten J_{ij} zwischen nächsten Nachbarn positiv sein. Der Hamilton-Operator besteht aus der Heisenbergschen Austauschenergie $-2 \sum_{i-j} J_{ij} S_i \cdot S_j$, sowie der Zeeman-Energie $g\mu_B \sum_i S_i \cdot \mathbf{B}$. Unter der Annahme, dass kein orbitaler Magnetismus vorliegt, gelten $J = S$ und $L = 0$.

Zur Lösung des Hamilton-Operators wird die sogenannte Molekularfeldnäherung oder Weißsche Näherung herangezogen. Dabei wird ein einzelner Elektronenspin betrachtet. Von allen anderen wird angenommen, dass sie den quantenmechanischen Erwartungswert annehmen und das sogenannte „Molekularfeld“ bilden. Umformen des Hamilton-Operators liefert:

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i S_i \cdot \left\{ B - \frac{2}{g\mu_B} \sum_{j>i} J_{ij} S_j \right\} = g\mu_B \sum_i S_i \cdot \{ B - B_i^{mf} \}, \quad (2.40)$$

mit B_i^{mf} als Molekularfeld, das auf den Gitterplatz i einwirkt. Die gesamte Austauschenergie des Elektronenspins i mit seinen nächsten Nachbarn j wird im Molekularfeld zusammengefasst. Die mittlere magnetische Flussdichte, die auf den Elektronenspin i einwirkt, wird als Austauschwechselwirkung bezeichnet. Sie wird wie ein externes Magnetfeld behandelt, von dem angenommen wird, dass es an jedem Platz i denselben Wert hat.

Da jeder Elektronenspin S_j ein magnetisches Moment $\mathbf{m}_j = -g\mu_B S_j$ besitzt, ist das mikroskopische Molekularfeld mit der makroskopischen Magnetisierung \mathbf{M} verbunden:

$$M = \frac{1}{V} \sum_j \mathbf{m}_j = -ng\mu_B \langle S_j \rangle. \quad (2.41)$$

Dabei ist n die räumliche Dichte der Elektronenspins. Dank des negativen magnetischen Moments der Elektronen steht die Magnetisierung antiparallel zur Spinrichtung. Mithilfe der Molekularfeldkonstante λ , die für Ferromagneten größer 0 ist, lässt sich das Molekularfeld durch die Magnetisierung ausdrücken:

$$\mathbf{B}^{mf} = \lambda\mu_0\mathbf{M}. \quad (2.42)$$

Bei hohen Temperaturen wird die magnetische Ordnung durch thermische Fluktuationen aufgeweicht, bis sie bei T_C zerstört wird.

$$T_C = \frac{g_J\mu_0\mu_B J_{\text{ex}}\lambda}{k} \cdot M_S \cdot \frac{J_{\text{ex}} + 1}{3J_{\text{ex}}} = \lambda \frac{J_{\text{ex}}(J_{\text{ex}} + 1)(g_J\mu_B)^2 n\mu_0}{3k} = \lambda C. \quad (2.43)$$

Dabei ist C die Curie-Konstante. Das Molekularfeld wird zu:

$$\mathbf{B}^{mf} = \lambda\mu_0 M_S = \frac{3kT_C}{g_J\mu_B(J_{\text{ex}} + 1)}. \quad (2.44)$$

Wird oberhalb T_C ein kleines Magnetfeld angelegt, entsteht eine kleine Magnetisierung:

$$\frac{M}{M_S} = \frac{J_{\text{ex}} + 1}{3J_{\text{ex}}} \frac{g_J\mu_B J_{\text{ex}} B + \lambda\mu_0 M}{k T} = \frac{T_C B + \lambda\mu_0 M}{T \lambda\mu_0 M_S}, \quad (2.45)$$

$$M = \frac{T_C}{\lambda\mu_0(T - T_C)} B. \quad (2.46)$$

Daraus ergibt sich die Magnetische Suszeptibilität (χ) zu:

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{T_C}{\lambda(T - T_C)}. \quad (2.47)$$

Einsetzen der Curie-Konstanten liefert das Curie-Weiß-Gesetz:

$$\chi^{FM} = \frac{C}{T - T_C}. \quad (2.48)$$

2.2.4 Ferromagnetische Magnonen

Für $T = 0$ K ist ein Festkörper vollständig geordnet und wird nur von quantenmechanischen Nullpunktschwingungen beeinflusst. Für endlichen Temperaturen kommen thermisch angeregte Gitterschwingungen hinzu. Diese sind in Phononen quantisiert, deren Verhalten durch die Dispersionsrelation beschrieben wird. Sie beschreibt den Zusammenhang der Energie $E = \hbar\omega$ und des Impulses $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. In einer einatomigen Kette lautet die Dispersionsrelation:

$$\omega = \sqrt{\frac{4f}{m}} \left| \sin \frac{\mathbf{k}a}{2} \right|. \quad (2.49)$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz, \mathbf{k} die Wellenzahl und f die „Federkonstante“ zwischen den Atomen, m deren Masse und a ihr Gleichgewichtsabstand.

Für $\mathbf{k} = 0$ gilt ebenfalls $\omega = 0$, was bedeutet, dass es einer verschwindend geringen

Energie bedarf, ein langwelliges Photon mit $\lambda = 2\pi/q$ zu erzeugen. Für $T > 0$ K kann demzufolge immer ein sogenanntes akkustischen Phonon entstehen. Daraus ergibt sich für Festkörper das Debyeysche T^3 -Gesetz der spezifischen Wärme. Für $\omega = 0$ und $\mathbf{k} = 0$ sind natürlich auch E und \mathbf{p} jeweils Null. Ein relativistisches Teilchen besitzt die Energie $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$, woraus folgt, dass $E \propto m$ und das Phonon masselos ist.

In einem Ferromagneten sind die Spinwellen die Entsprechung der Gitterschwingungen und ihre quantisierten Einheiten werden als Magnonen bezeichnet.

Zur Herleitung der Dispersionsrelation im Grenzfall $T \rightarrow 0$ K wird zunächst das Heisenberg-Modell einer eindimensionalen Kette ohne Anisotropiefeld betrachtet:

$$\hat{H} = -2J_{\text{ex}} \sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1}. \quad (2.50)$$

Für die Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes des Operators des j -ten Elektronenspins gilt:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_j \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\hat{S}_j, -2J_{\text{ex}} \sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1} \right] \right\rangle. \quad (2.51)$$

Da für $i \neq j$ $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = 0$ gilt, werden nur die Summanden mit $i = j$ berücksichtigt:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_j \rangle = -\frac{2J_{\text{ex}}}{i\hbar} \langle [\hat{S}_j, \hat{S}_{j-1} \cdot \hat{S}_j] + [\hat{S}_j, \hat{S}_j \cdot \hat{S}_{j+1}] \rangle. \quad (2.52)$$

Mit $[\hat{S} \cdot \hat{\mathbf{A}}, \hat{S}] = i\hat{S} \times \hat{\mathbf{A}}$, wird

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_j \rangle = \frac{2J_{\text{ex}}}{\hbar} \langle \hat{S}_j \times (\hat{S}_{j-1} + \hat{S}_{j+1}) \rangle \quad (2.53)$$

erhalten. Die Spinoperatoren bzw. deren Erwartungswerte können als klassische Vektoren aufgefasst werden. Unter der Annahme, dass alle Elektronenspins entlang der z -Achse ausgerichtet sind, gilt $S_j^z = S$ und $S_j^x = S_j^y = 0$. Für die Betrachtung des Zustands $S_j^z \approx S$ und $S_j^x, S_j^y \ll S$ können alle Produkte $S_j^x S_j^y$ vernachlässigt werden und es ergibt sich:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_j \rangle = \frac{2J_{\text{ex}} S}{\hbar} \begin{pmatrix} 2S_j^y - S_{j-1}^y - S_{j+1}^y \\ -2S_j^x + S_{j-1}^x + S_{j+1}^x \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.54)$$

Zur Lösung des Gleichungssystems wird der Ansatz

$$S_j \equiv \begin{pmatrix} A \\ B \\ S \end{pmatrix} e^{i(j\mathbf{k} \cdot \mathbf{a} - \omega t)} \quad (2.55)$$

verwendet. Mit den Koeffizienten $A, B \ll 1$ ergibt sich:

- (i) Für A, B gilt $A = iB$. Die x - und y -Bewegung sind um $\pi/2$ außer Phase. Die Elektronenspins präzessieren zirkulär um die z -Richtung. Die Phasenverschiebung zwischen den einzelnen Gitteratomen beträgt $k \cdot a$. Die Abweichung von der perfekt parallelen Orientierung zur z -Achse reduziert die Magnetisierung. Diese Reduzierung wird durch Magnonen wiedergegeben, welche als antiparallel ausgerichtete Elektronenspins angesehen werden, die sich „über die ganze Kette verteilen“. Jedes Magnon reduziert so die Gesamtmagnetisierung um \hbar , also $S = 1$.
- (ii) Die Beziehung zwischen Energie und Impuls ist:

$$\hbar\omega = 4J_{\text{ex}}S(1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})). \quad (2.56)$$

Bei $\mathbf{k} = 0$ ist $\omega = 0$ und es liegen sogenannte Goldstone-Moden vor. Nahe $T = 0$ K gilt $\hbar\omega \approx 2J_{\text{ex}}zk^2a^2$.

Im dreidimensionalen Fall muss die Koordinationszahl der Atome berücksichtigt werden. Die Dispersionsrelation für ferromagnetische Paramagnonen ist:

$$\hbar\omega = 2J_{\text{ex}}S \left(z - \sum_{i=1}^z \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \right). \quad (2.57)$$

Dabei bezeichnet \mathbf{a}_i die Vektoren, welche das Zentralatom mit seinen nächsten Nachbarn verbindet.

2.3 Antiferromagnetismus

Für negative Austauschkonstanten J_{ij} , werden die Elektronenspins nächster Nachbarn antiparallel zueinander ausgerichtet. Der daraus entstehende Antiferromagnetismus soll hier näher betrachtet werden.

2.3.1 Das Weiß-Modell des Antiferromagneten

Antiferromagnete können als aus zwei antiparallel ausgerichteten ferromagnetischen Untergittern aufgebaut betrachtet werden. Jedes Untergitter hat seine eigene Magnetisierung $\mathbf{M}_{A,B}$ und ohne externes Magnetfeld (Nullfeld) gilt:

$$\mathbf{M}_A = -\mathbf{M}_B. \quad (2.58)$$

Wie schon zuvor, wird auch im Folgenden davon ausgegangen, dass die Magnetisierungen und das äußere Feld \mathbf{B} parallel zur z -Achse stehen. Daher werden skalare Größen anstelle von Vektoren verwendet. Da jedes Untergitter sein eigenes Molekularfeld $\lambda\mu_0\mathbf{M}_{A,B}$ erzeugt und ferromagnetisch ordnet, können die Ergebnisse aus Kapitel 2.2.3 für die einzelnen Untergitter übernommen werden. Bei Betrachtung des gesamten Antiferromagneten, dürfen die Einflüsse des Molekularfelds $\lambda\mu_0\mathbf{M}_{A,B}$ des jeweils anderen Untergitters auf das betrachtete nicht außer Acht gelassen werden. Die resultierende effektive Flussdichte an den Gitterplätzen wird gegeben durch:

$$B_A^{eff} = B - \lambda\mu_0 M_A - \lambda'\mu_0 M_B, \quad (2.59)$$

$$B_B^{eff} = B - \lambda'\mu_0 M_A - \lambda\mu_0 M_B. \quad (2.60)$$

Das Minuszeichen wird durch die negative Austauschkonstante hervorgerufen. λ und λ' sind positiv. Es gilt $\lambda' > \lambda$. Unter Berücksichtigung von $\mathbf{M}_A = -\mathbf{M}_B$ folgt:

$$B_A^{eff} = B + (\lambda' - \lambda)\mu_0 M_A, \quad (2.61)$$

$$B_B^{eff} = B + (\lambda - \lambda')\mu_0 M_A. \quad (2.62)$$

Aufgrund der Äquivalenz der beiden Untergitter genügt es, eines der beiden zu betrachten. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass ein Untergitter nur halb so viele Atome pro Volumen besitzt wie das gesamte Gitter.

Die Néel-Temperatur ist die kritische Temperatur des Antiferromagneten und wird beschrieben durch:

$$T_N = \frac{1}{2}(\lambda' - \lambda)C. \quad (2.63)$$

Während die Magnetisierung der Untergitter mit sinkender Temperatur immer größer werden, bleibt die Gesamtmagnetisierung ohne äußeres Feld immer Null.

Oberhalb von T_N kann der Einfluss eines schwachen Magnetfeldes so wie für einen Ferromagneten berechnet werden. Für die magnetische Suszeptibilität des Antiferromagneten (AF) ergibt sich:

$$\chi^{AF} \propto \frac{1}{T + T_N}. \quad (2.64)$$

Es wird wieder ein Curie-Weiß-Gesetz der Form $\chi \propto (T - \theta)^{-1}$ erhalten, mit der kritischen Temperatur der magnetischen Ordnung θ . Während im Fall des Ferromagneten $\theta = T_C$ gilt, gilt für den Antiferromagneten $\theta = -T_N$. So kann die Suszeptibilität im paramagnetischen Bereich charakterisiert werden: Ist $\theta > 0$, liegt ein Ferromagnet vor,

für $\theta < 0$ ein Antiferromagnet. Die Auftragung von χT gegen T liefert demnach für sinkende Temperaturen einen stetigen Anstieg für ferromagnetische Materialien und eine stetige Abnahme für antiferromagnetische.

Wird für $T = 0$ K ein äußeres Feld parallel zu einem der Untergitter angelegt, ist $\chi_{\parallel} = 0$, da beide Untergitter bereits perfekt ausgerichtet sind und das antiparallel orientierte Untergitter seine antiferromagnetische Kopplung nicht überwinden kann. Wird das Magnetfeld senkrecht zu den beiden Untergittern angelegt, werden beide um einen kleinen Winkel verkippt. So wird eine Magnetisierungskomponente parallel zu B induziert und es gilt $\chi_{\perp} \neq 0$.

Für endliche Temperaturen unterhalb T_N , wird das Molekularfeld durch thermische Fluktuationen verkleinert. Für $\chi_{\perp} \neq 0$ bleibt $\chi(T)$ unterhalb T_N konstant, da die Magnetisierungen beider Untergitter durch das Magnetfeld im gleichen Maße reduziert werden. χ_{\parallel} hingegen fällt mit sinkender Temperatur auf Null ab, da oberhalb $T = 0$ K eine Untergittermagnetisierung verstärkt und die andere unterdrückt wird.

2.3.2 Antiferromagnetische Magnonen

Das antiferromagnetische Gitter besitzt, ebenso wie das ferromagnetische, Magnonen. Zu ihrer Beschreibung dient der Hamilton-Operator aus Gleichung 2.50. Die Austauschkonstante ist hier allerdings negativ. Die Dispersionsrelation für eine einatomige Kette lautet:

$$\hbar\omega = 4|J_{\text{ex}}|S|\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})|. \quad (2.65)$$

Im Gegensatz zur Dispersionsrelation eines Ferromagneten gilt für kleine k nicht $\omega \propto k^2$, sondern $\omega \propto k$. Im dreidimensionalen Fall muss erneut die Koordinationszahl z berücksichtigt werden und die Dispersionsrelation für antiferromagnetische Magnonen ergibt sich zu:

$$\hbar\omega = 2J_{\text{ex}}S \sqrt{z^2 - \left(\sum_{i=1}^z e^{ik \cdot a_i} \right)^2}. \quad (2.66)$$

3 Festkörper NMR-Spektroskopie

Im folgenden Abschnitt sollen die Grundlagen der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR-Spektroskopie) diskutiert werden. Jedoch lassen sich im Rahmen dieser Arbeit nicht alle Methoden und Möglichkeiten der NMR-Spektroskopie behandeln. Vielmehr werden die theoretischen Grundlagen NMR-spektroskopischer Untersuchungen an metallisch leitfähigen Proben erläutert, welche zum Verständnis der Ergebnisse notwendig sind. Diese werden in einem Umfang behandelt, dass sie ein Verständnis der Diskussion der Ergebnisse auch ohne vorherige Kenntnisse der NMR-Spektroskopie ermöglichen. Dazu wird der Leser zunächst an die Methode herangeführt, um anschließend mit den experimentellen und theoretischen Grundlagen der durchgeführten Experimente vertraut gemacht zu werden.

Während Levitt^[39] eine Einführung zu dem Thema verfasst hat, die sich vor allem mit der NMR-Spektroskopie an flüssigen Phasen befasst, beschreibt Duer^[40] die Anwendung an Festkörpern ausführlicher. Blümich gibt mit *Essential NMR* einen umfassenden Überblick über die Möglichkeiten der NMR-Spektroskopie.^[41] Im Rahmen des Buches werden z.B. Methodik, Hardware, 2D-NMR-Spektroskopie und „Imaging“ inklusive ihrer technischen und physikalischen Hintergründe erläutert. Eine sehr detaillierte Beschreibung der Wechselwirkungen der Kernspins mit ihrer Umgebung kann bei Abragam und Slichter nachgelesen werden.^[42,43] Ein Übersichtsartikel zu den Methoden der Festkörper NMR-Spektroskopie von Jerschow et al. findet sich in der *Angewandten Chemie*.^[44]

Einen Übersichtsartikel mit Konzepten und Beispielen, speziell zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen an intermetallischen Phasen liefert Haarmann.^[45] Einführungen zur Thematik finden sich in den Dissertationen von Pecher und Goebel.^[15,46]

3.1 Grundlagen

Um NMR-spektroskopisch aktiv zu sein, benötigen Atomkerne ein magnetisches Moment, welches mit einem Kernspin $I > 0$ einhergeht. Die Wechselwirkungen von I werden in externe und interne Wechselwirkungen unterteilt. Zu den externen Wechselwirkungen zählen jene mit einem externen Magnetfeld (B_0), der sogenannte Zeeman-Effekt, und mit einem elektromagnetischen Feld im Radiofrequenzbereich (B_{HF}).

Diese werden durch die internen Wechselwirkungen beeinflusst, welche durch lokale Magnetfelder hervorgerufen werden, die von den umgebenden Elektronen und Atomkernen verursacht werden. Sie werden in magnetische und elektrische Wechselwirkungen unterschieden. Magnetische Wechselwirkungen, wie die Chemische Verschiebung (δ), die Knight-Verschiebung (K), die Dipol-Dipol-Kopplung und die Spinrotation können für alle NMR-aktiven Isotope auftreten. Die elektrischen Wechselwirkungen hingegen, treten nur für Isotope mit $I > \frac{1}{2}$ auf.

Alle Wechselwirkungen der NMR-Spektroskopie lassen sich durch Tensoren zweiter Ordnung in ihrem Hauptachsensystem (*Principal Axis System*, PAS) beschreiben. Die Orientierung des Magnetfeldvektors $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$ im PAS beschreibt die Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen (Abb. 3.1). Seine Orientierung innerhalb des PAS wird durch den Polarwinkel θ und den Azimutwinkel ϕ beschrieben. Da \vec{B}_0 immer dieselbe Länge hat, können alle Endpunkte des Vektors für verschiedene θ und ϕ auf einer Kugeloberfläche abgebildet werden. Unterscheiden sich die PAS der magnetischen und elektrischen Wechselwirkung in ihrer Orientierung voneinander, so

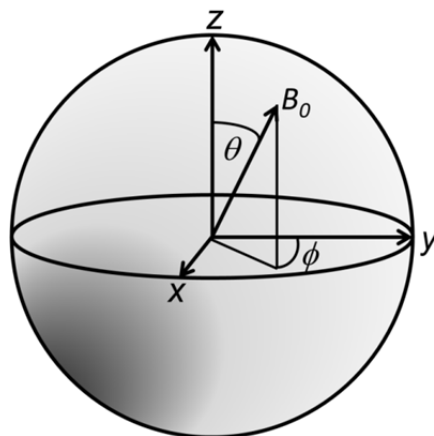


Abbildung 3.1: Darstellung des Magnetfeldvektors B_0 im PAS (x, y, z). Seine Orientierungsabhängigkeit wird durch die Polarwinkel θ und ϕ beschrieben.

kann dies durch die Euler-Winkel ausgedrückt werden.^[45,47] Detailliertere Beschreibungen der magnetischen und elektrischen Wechselwirkungen finden sich in den nachfolgenden Kapiteln 3.2 und 3.3.

3.2 Magnetische Wechselwirkungen

Die beiden wichtigsten magnetischen Wechselwirkungen in intermetallischen Phasen sind die δ und K . Die Größenordnungen der Dipol-Dipol-Kopplung und der Spinrotation sind für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen vernachlässigbar und werden daher nicht näher diskutiert.

Die Chemische Verschiebung wird durch die Beeinflussung des lokalen Magnetfelds am Kernort aufgrund der Bewegung der umgebenden Elektronen hervorgerufen. Die Wechselwirkung der Leitungselektronen metallisch leitender Materialien mit dem Magnetfeld und den Kernspins verursacht die Knight-Verschiebung. Beide Wechselwirkungen wirken simultan auf das lokale Magnetfeld am Kernort ein und können experimentell nicht unterschieden werden.

Zur vollständigen Beschreibung der magnetischen Wechselwirkungen werden die Chemische Verschiebung und die Knight-Verschiebung zur Signalverschiebung kombiniert: $\Delta_{iso} = \delta_{iso} + K_{iso}$. Ihre Orientierungsabhängigkeit wird durch den Anisotropieparameter Δ_{aniso} und den Asymmetrieparameter η_{Δ} beschrieben^[45]:

$$\Delta_{iso} = \frac{1}{3}(\Delta_{XX} + \Delta_{YY} + \Delta_{ZZ}), \quad (3.1)$$

$$\Delta_{aniso} = \Delta_{ZZ} - \Delta_{iso}, \quad (3.2)$$

$$\eta_{\Delta} = \frac{\Delta_{YY} - \Delta_{XX}}{\Delta_{ZZ} - \Delta_{iso}}. \quad (3.3)$$

Die Größe der Hauptachsen des Wechselwirkungstensors wird in dieser Arbeit nach der Definition von Mehring zugeordnet^[48]:

$$|\Delta_{ZZ} - \Delta_{iso}| \geq |\Delta_{XX} - \Delta_{iso}| \geq |\Delta_{YY} - \Delta_{iso}|. \quad (3.4)$$

Mittels dieser Parameter kann die NMR-Signalverschiebungsfrequenz $\nu(\theta, \phi)$ für jedes Atom einer Elementarzelle berechnet werden^[45]:

$$\nu(\theta, \phi) = \Delta_{iso} + \frac{\Delta_{aniso}}{2} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{\Delta} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos 2\phi). \quad (3.5)$$

In Abhängigkeit der Orientierung von B_0 im PAS werden unterschiedliche Resonanzfrequenzen erhalten.

In der Festkörper NMR-Spektroskopie werden zumeist pulverförmige Proben untersucht. Die verschiedenen Orientierungen der Kristallite einer Pulverprobe werden für die Berechnung der Frequenzen über die Variation der Polarwinkel θ und ϕ berücksichtigt. Das NMR-Signal einer Pulverprobe ergibt sich somit aus der Häufigkeit der Resonanzfrequenzen für die verschiedenen Kristallitorientierungen gegenüber dem äußeren Magnetfeld.

3.3 Elektrische Wechselwirkungen

Der Einfluss der Quadrupolkopplung auf die NMR-Signallinienform kann erheblich größer sein, als der der NMR-Signalverschiebung. Dabei wechselwirkt das elektrische Kernquadrupolmoment Q mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort. Der EFG bezeichnet die zweite räumliche Ableitung des elektrischen Potentials $V_{ij} = \partial^2 V / (\partial x_i \partial x_j)$ und wird als spurlos symmetrischer Tensor zweiter Stufe beschrieben. Für die Größe der Eigenwerte des EFG gilt die Definition $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, mit V_{zz} als Hauptkomponente des EFG.^[45] Zur Veranschaulichung kann der EFG als Anisotropie der Ladungsverteilung betrachtet werden.

Quadrupolwechselwirkung kann für alle Isotope mit $I > 1/2$ und nicht kubischer Punktlagensymmetrie beobachtet werden. Dabei sind $2I$ NMR-Signalkomponenten detektierbar. Die NMR-Signallinienformen unterscheiden sich je nachdem, ob der Kernspin $I = n/2$ ein ganz- oder halbzahliger Bruch ist. Im Falle von halbzahligen Kernspins, wie ^{55}Mn mit $I = 5/2$, wird ein Signal für den Zentralübergang (CT) $m_I = 1/2 \leftrightarrow m_I = -1/2$ und vier Signale für die Satellitenübergänge (ST) $m_I \leftrightarrow m_{I-1}$, mit $m_I \neq 1/2$ beobachtet. Im Falle ganzzahliger Kernspins werden nur die Signale der Satellitenübergänge erhalten. Die Quadrupolwechselwirkung wird durch die Quadrupolkopplungskonstante C_Q oder die Quadrupolkopplungsfrequenz ν_Q beschrieben^[45]:

$$C_Q = \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{h} = \frac{V_{ZZ} \cdot e \cdot Q}{h}, \quad (3.6)$$

$$\nu_Q = \frac{3 \cdot C_Q}{2I \cdot (2I - 1)}. \quad (3.6)$$

Dabei ist $e = 1,620 \cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js das Plancksche Wirkungsquantum und I der Kernspin. Der Wert des Kernquadrupolmoments (Q) für ^{55}Mn ist in Tabelle 6.1, S. 47 angegeben.^[49] Analog zur Signalverschiebung, existiert auch für die Quadrupolkopplung ein Asymmetrieparameter (η_Q), der die Eigenwerte des EFG-Tensors zueinander ins Verhältnis setzt:

$$\eta_Q = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}. \quad (3.7)$$

Da V_{ZZ} der z -Achse des PAS entspricht, gibt der Asymmetrieparameter die Abweichung von der Kreisform für die xy -Ebene wieder.

Der Betrag der Eigenwerte des EFG lässt sich experimentell bestimmen. Über quantenmechanische Berechnungen können sowohl das Vorzeichen des EFG, wie auch die Orientierung innerhalb der Elementarzelle ermittelt werden. Als Maß der Anisotropie der Ladungsverteilung können über die Analyse von V_{ZZ} und η_Q Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung um die Atome und somit auf die Bindungssituation gezogen werden.

Für moderate Quadrupolkopplung, bei der die Quadrupolkopplungsfrequenz viel kleiner ist, als die Larmor-Frequenz, $\nu_Q \ll \nu_0$, werden die Signale der Satellitenübergänge $m_l \leftrightarrow m_{l-1}$ mit $m_l \neq 1/2$ durch die Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfrequenzen in Störungsrechnung erster Ordnung beeinflusst^[45]:

$$\nu_{quad}^{(1)}(\theta, \phi) = -\frac{\nu_Q}{2} \cdot \left(m_l - \frac{1}{2}\right) \cdot (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_Q \cdot \sin^2 \theta \cos 2\phi). \quad (3.8)$$

Für stärkere Quadrupolkopplung mit $\nu_Q < \nu_0$ wird auch die Signallinienform des Zentralübergangs $m_l = 1/2 \leftrightarrow m_l = -1/2$ beeinflusst und muss in der Störungsrechnung zweiter Ordnung berücksichtigt werden^[45]:

$$\begin{aligned} \nu_{quad}^{(2)}(\theta, \phi) = & \frac{1}{96} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \cdot \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} \\ & \cdot \left\{ 6 \sin^2 \theta (1 - 9 \cos^2 \theta) - 4 \cdot \eta_Q \cdot \cos 2\phi \cdot \sin^2 \theta \right. \\ & \left. \cdot (\cos^2 \theta + 1) + \eta_Q^2 \cdot \left(-\frac{16}{3} + 8 \cos^2 \theta + 6 \cos^2 2\phi \cdot \sin^4 \theta \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

In diesem Fall werden für pulverförmige Proben charakteristische Signallinienformen für den CT erhalten. Die Frequenz des NMR-Signals einzelner Kristallite ist von ihrer Orientierung zu B_0 abhängig. Die Form des Gesamtsignals wird von der Häufigkeit dieser einzelnen Frequenzen bestimmt. Zudem beeinflusst der Asymmetrieparameter η_Q die Linienform maßgeblich. Für $\eta_Q = 0$ können drei charakteristische Frequenzen im NMR-Signal des CT ausgemacht werden, die den Kristallitorientierungen von $\theta = 0^\circ$, 45° und 90° entsprechen (Abb. 3.2). Wenn $\eta_Q \neq 0$ gilt, werden mehrere charakteristische Frequenzen und somit eine komplexere Linienform erhalten.

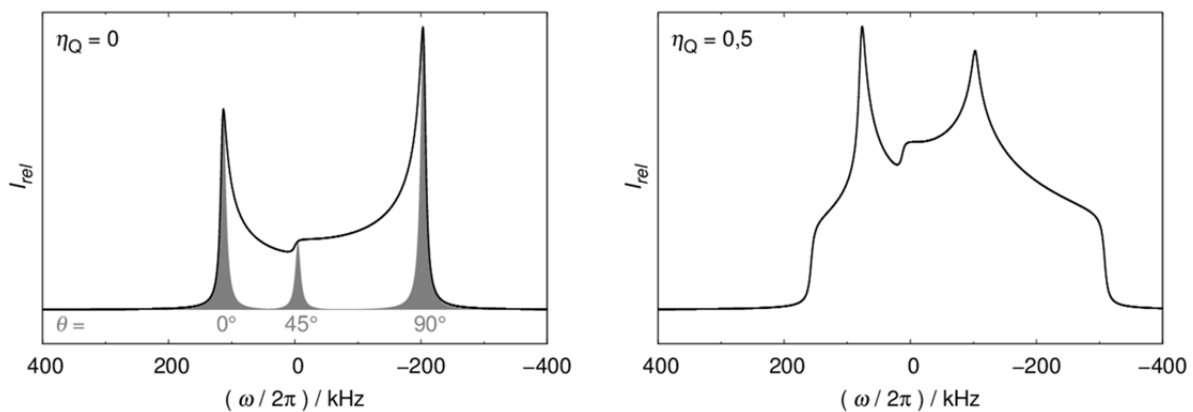


Abbildung 3.2 Simulationen von ^{55}Mn -NMR-Signalen von Einkristallen (grau, Intensitäten willkürlich skaliert) für verschiedene Orientierungen, sowie regulären Pulverproben (schwarz) für Quadrupolkopplung 2. Ordnung.

3.4 Spin-Gitter-Relaxation

In der NMR-Spektroskopie werden verschiedene Relaxationsprozesse unterscheiden. Die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxation beschreibt die Rückkehr zur Gleichgewichtsmagnetisierung nach Manipulation der Kernspins durch einen Radiofrequenz-Puls (RF-Puls). Dabei wird die durch den Puls aufgenommene Energie an das sogenannte Gitter abgegeben. Die Spin-Gitter-Relaxationszeitkonstante (T_1) beschreibt diesen Prozess.

Die transversale oder Spin-Spin-Relaxation beschreibt den Verlust der Phasenkohärenz eines um B_0 präzedierenden Kernspinsystems. Dabei tauschen die Kernspins untereinander Energie aus, wodurch sich jeweils ihre Präzessionsgeschwindigkeit ändert. Zudem trägt die Inhomogenität des Magnetfeldes wesentlich zum Verlust der Phasenkohärenz bei. Dieser Prozess wird durch die Spin-Spin-Relaxationszeitkonstante

(T_2) beschrieben. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich T_1 bestimmt wurde, wird die transversale Relaxation nicht weiter ausgeführt.

Die Spin-Gitter-Relaxation wird durch den Magnetismus einer Substanz beeinträchtigt, daher können durch die Messung von T_1 Rückschlüsse auf diesen gezogen werden. Im folgenden Abschnitt wird zunächst eine phänomenologische Betrachtung der Spin-Gitter-Relaxation eines Teilchens mit $I = \frac{1}{2}$ vorgenommen. Anschließend folgt eine quantenmechanische Betrachtung Spin-Gitter-Relaxation. Schließlich wird der Einfluss des Magnetismus der Elektronen auf T_1 über das Curie-Weiss-Gesetz (Kap. 2.2.3, Gl. 2.48, S. 17 und Kap. 2.3.1, Gl. 2.64, S.20) diskutiert.

3.4.1 Phänomenologische Betrachtung für Kernspin $I = \frac{1}{2}$

Nach Anlegen des äußeren Magnetfeldes B_0 werden die magnetischen Momente μ eines Isotops mit $I = \frac{1}{2}$ parallel und antiparallel zu B_0 ausgerichtet. Im thermischen Gleichgewicht gilt:

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{2\mu B_0}{k_B T}}. \quad (3.10)$$

Dabei beschreiben n_α und n_β die Besetzung der Energieniveaus parallel bzw. antiparallel zu B_0 , k_B ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur in Kelvin. Da die Population des α -Niveaus gemäß Boltzmann-Verteilung stärker besetzt ist, als die des β -Niveaus, wird eine makroskopische Magnetisierung M der Kernspins in Richtung von B_0 erzeugt. Die Richtung von B_0 und M im Gleichgewichtszustand entsprechen der z -Achse des Laborkoordinatensystems (LAS). Wird das System durch einen RF-Puls aus dem Gleichgewichtszustand gebracht, gilt für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung entlang der z -Achse M_z :

$$\frac{dM_z}{dt} = K_p(M_0 - M_z). \quad (3.11)$$

Durch dM_z/dt wird die zeitliche Änderung von M_z beschrieben, während $M_0 - M_z$ die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage beschreibt und K_p eine Proportionalitätskonstante ist. Zum Zeitpunkt $t = 0$, im nicht magnetisierten Zustand, ist $\Delta N = 0$ und $M_z = 0$. Nach einer gewissen Zeit t , wächst die Magnetisierung auf den neuen Wert M_z an. Wird über die entsprechenden Grenzen integriert, ergibt sich:

$$\int_0^{M_z} \frac{dM_z}{M_0 - M_z} = K_P \int_0^t dt, \quad (3.12)$$

mit der Lösung:

$$\ln \frac{M_0 - M_z}{M_0} = -\frac{t}{T_1}. \quad (3.13)$$

Die Substitution von K_P durch $1/T_1$ ermöglicht die Umformung zu:

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}). \quad (3.14)$$

Die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der die Magnetisierung entlang der z-Achse wieder aufgebaut wird. Sie entspricht der Zeit, die benötigt wird, um nach einem $\pi/2$ -Puls $(1 - e^{-1}) \cong 63\%$ der Gleichgewichtsmagnetisierung wieder herzustellen.

3.4.2 Einfluss von Ferromagnetismus

Die Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und des Magnetismus in Metallen auf das kernresonanzmagnetische Verhalten wurden erstmals in den 1960er und 70er Jahren durch Walstedt et al.^[50-52], sowie Moriya und Ueda^[53-56] untersucht. Letztere untersuchten die Spin-Gitter-Relaxationsraten in schwach ferro- und antiferromagnetischen Metallen unter Zuhilfenahme der renormalisierten Spinfluktuations-Theorie.

Ausgangsmodell für schwach ferromagnetische Metalle ist die Theorie von Moriya und Kawabata (im Folgenden MK-Theorie genannt)^[57], welche sich mit der Auswirkung der Spinfluktuationen durch itineranten Elektronen-Ferromagnetismus beschäftigt. Die Absenkung von T_C von ihrem Hartree-Fock-Wert und das Curie-Weiss-Verhalten oberhalb von T_C , sollen sich demnach in der Kernspinrelaxationsrate, $1/T_1$, widerspiegeln. Zunächst wird die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen dem Kernspin I und dem Elektronenspin S betrachtet:

$$-\gamma_N A_{hf} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}. \quad (3.15)$$

γ_N ist dabei das Gyromagnetische Verhältnis des Isotops und A_{hf} die Fermi-Hyperfeinkopplungskonstante, welche für alle betrachteten Zustände als konstant angesehen wird. Die Spin-Gitter-Relaxationsrate wird somit gegeben durch:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_N^2 A_{hf}^2 k_B T \sum_q \text{Im} \chi^{-+}(q, \omega_0) / \omega_0. \quad (3.16)$$

Dabei ist $\chi^{-+}(q, \omega)$ die transversale dynamische Suszeptibilität in Einheiten von $Ng^2\mu_B^2$, mit N als Anzahl der Elektronen und ω_0 bezeichnet die Resonanzfrequenz. Die z-Achse zeigt entlang des externen magnetischen Feldes, welches parallel zur Magnetisierung steht. Dieser Ausdruck wird nun mit Hilfe der dynamischen Suszeptibilitäten aus der MK-Theorie genauer untersucht. Oberhalb der Curie-Temperatur ($T > T_C$) wird

$$\chi^{-+}(q, \omega) = \frac{(\chi_0/2\alpha)f_0(q, \omega)}{[\delta + 1 - f_0(q, \omega)]} \quad (3.17)$$

erhalten. Hierin wurde die reduzierte dynamische Suszeptibilität für Elektronen ohne Wechselwirkungen verwendet:

$$f_0(q, \omega) = f'_0(q, \omega) + if''_0(q, \omega) = \frac{\chi_0^{-+}(q, \omega)}{(\chi_0/2)}. \quad (3.18)$$

Zudem gelten:

$$\alpha = I_e \chi_0 / 2, \quad (3.19)$$

$$\delta = \chi_0 / \alpha \chi. \quad (3.20)$$

χ und χ_0 sind die statischen, einheitlichen Suszeptibilitäten mit bzw. ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung. I_e ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkungskonstante, von der angenommen wird, dass sie eine kurze Reichweite hat. δ_{MK} kann im Rahmen der MK-Theorie selbstkonsistent berechnet werden. Einsetzen der Gleichungen 3.17-3.19 in Gleichung 3.16 führt zu folgendem Ergebnis:

$$\frac{T_{10}}{T_1} = \left[\frac{1 + \delta_{MK}}{\alpha} \right] \langle [\delta + 1 - f_0(q, 0)]^{-2} \rangle_{F.S.} \quad (3.21)$$

$1/T_{10}$ bezeichnet die Korringa-Relaxationsrate für nicht wechselwirkende Elektronensysteme:

$$\frac{1}{T_{10}} = \pi \gamma_N^2 A_{hf}^2 [\rho(\epsilon_F)]^2 k_B T \quad (3.22)$$

und $\langle [\delta + 1 - f_0(q, 0)]^{-2} \rangle_{F.S.}$ den Mittelwert über den Abstands-Wellenvektor q , der zwei Punkte auf der Fermi-Oberfläche verbindet.

Der Austauschverstärkungsfaktor für die Relaxationsrate ist gegeben durch:

$$f_0(q, \omega) = 1 - Aq^2 - B_1(\omega/q)^2 + iC\omega/q + \dots \quad (3.23)$$

Die Koeffizienten A , B_1 , C usw. können für eine gegebene Bandstruktur in der Nähe der Fermi-Oberfläche berechnet werden. Zur Vereinfachung wird hier angenommen, dass sie unabhängig von der Richtung von \mathbf{q} sind, bzw. dass ein sphärisch symmetrisches Band vorliegt (hier: $C = \pi/4$). Wird q um k_f und ω um $3N/4\rho(\varepsilon_F)$ vermindert, ergibt sich:

$$\frac{T_{10}}{T_1} = [(1 + \delta_{MK}) C / \pi A] (\chi / \chi_0). \quad (3.24)$$

Es ist offensichtlich, dass die Relaxationsrate proportional zu $T\chi$ (oder T mal Knight Verschiebung) ist. Wenn χ dem Curie-Weiss-Gesetz folgt, gilt:

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{T}{(T - T_C)}. \quad (3.25)$$

Es fällt auf, dass die Relaxationsrate oberhalb T_C mit steigender Temperatur konstant wird.

3.4.3 Einfluss von Antiferromagnetismus

Zur Untersuchung des Einflusses des itineranten Antiferromagnetismus auf die Relaxationsrate muss zunächst die MK-Theorie auf antiferromagnetische Metalle erweitert werden. Diese Theorie wurde von Hasegawa und Moriya beschrieben und wird im Folgenden HM-Theorie genannt.^[58] Auch in diesem Fall ist der Einfluss der Spinfluktuationen wichtig. Die Néel-Temperatur T_N wird von ihrem Hartree-Fock-Wert abgesenkt und die gestaffelte Suszeptibilität χ_s kann dem Curie-Weiss-Gesetz trotz geringer Temperaturabhängigkeit der einheitlichen Suszeptibilität gehorchen.

Auch hier werden nur Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen berücksichtigt und es wird angenommen, dass die Fermi-Hyperfeinkopplungskonstante (A_{hf}) unabhängig von den Wellenvektoren der itineranten Elektronen ist. Damit ergibt sich die Spin-Gitter-Relaxationsrate zu:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_N^2 A_{hf}^2 k_B T \text{Im} \chi_{loc}^{-+}(\omega_0) / \omega_0. \quad (3.26)$$

Die transversale lokale dynamische Suszeptibilität $\chi_{loc}^{-+}(\omega)$ wird definiert durch:

$$\chi_{loc}^{-+}(\omega) = i \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [S^-(\mathbf{r}, t), S^+(\mathbf{r}, 0)] \rangle. \quad (3.27)$$

Die Position des beobachteten Isotops ist \mathbf{r} . Die z -Achse zeigt entlang des Gesamtmagnetfeldes am Kernort. Der Einfachheit halber wird ein Metall mit Bravais-Gitter betrachtet. In dem Fall wird die Relaxationsrate im paramagnetischen Bereich ($T > T_N$) durch die wellenvektorabhängige dynamische Suszeptibilität ausgedrückt:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_N^2 A_{hf}^2 k_B T \sum_q \text{Im} \chi^{-+}(q, \omega_0) / \omega_0. \quad (3.28)$$

Die gleichen Argumente mit denen die Relaxationsrate für schwach ferromagnetische Metalle diskutiert wurde, können auch für antiferromagnetische Metalle angewandt werden. Dazu müssen jedoch χ_0 und χ je durch χ_{s0} und χ_s , M durch die gestaffelte Magnetisierung M' , sowie $f_0(q, \omega)$ durch $\chi_0^{-+}(Q_{AF} + q, \omega) / (\chi_{s0}/2)$ ersetzt werden. Q_{AF} ist der antiferromagnetische Wellenvektor. Die q - und ω -Erweiterung für $f_0(Q_{AF} + q, \omega)$ werden nun durch

$$f_0(Q_{AF} + q, \omega) = 1 - A'q^2 - B'_1\omega^2 + iC'\omega + \dots \quad (3.29)$$

gegeben. Die Relaxationsrate oberhalb T_N ist damit:

$$\frac{T_{10}}{T_1} = \left[\frac{(\chi_{s0}/\chi_0)(1 + \delta)}{4\pi^2 \alpha^{1/2} \rho(\epsilon_F)} \right] \left(\frac{C'}{A'^{3/2}} \right) \left(\frac{\chi_s}{\chi_{s0}} \right)^{1/2}. \quad (3.30)$$

Zeigt die gestaffelte Suszeptibilität oberhalb T_N Curie-Weiss-Verhalten, wird

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{T}{(T - T_N)^{1/2}} \quad (3.31)$$

erwartet. Im Gegensatz zum ferromagnetischen Fall, bleibt in einem Antiferromagneten die Relaxationsrate bei steigender Temperatur nicht konstant, sondern steigt mit $T^{1/2}$.

3.5 Linienformanalyse

Die NMR-Signallinienform einer pulverförmigen Probe wird durch die Häufigkeit einzelner Resonanzfrequenzen hervorgerufen. Diese Häufigkeiten ergeben sich aus den möglichen Orientierungen der Kristallite in B_0 . Sie bestimmen die Intensität einer Resonanzfrequenz, welche durch die NMR-Wechselwirkungsparameter gegeben wird. Diese gilt es aus dem gemessenen Spektrum zu extrahieren, um Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Strukturmodelle und Bindungssituation ziehen zu können.

Dazu wird die Linienform eines simulierten NMR-Spektrums mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an das gemessene Spektrum angepasst. Diese Signalanpassung erfolgt über die iterative Variation der NMR-Parameter des simulierten Spektrums.

3.5.1 Vergleich von SIMPSON und Matlab

Eine Möglichkeit der Signalanpassung mit und ohne Probenrotation im magischen Winkel (statisch bzw. MAS) bietet das Programmpaket SIMPSON.^[47] Zur Simulation des Spektrums einer pulverförmigen Probe wird für eine festgelegte Anzahl an Kristallitorientierungen für jede Signalkomponente jeweils die Dichtematrix berechnet. Je mehr Kristallitorientierungen verwendet werden, desto präziser wird die Linienform wiedergegeben. Eine Signallinienform-Anpassung, während der viele Spektren simuliert werden müssen, kann somit sehr zeitintensiv werden. Dies gilt vor allem, wenn mehrere Signalkomponenten vorliegen.

Im Gegensatz zur Berechnung über die Dichtematrix lassen sich die einzelnen Wechselwirkungsfrequenzen auch direkt über die Formeln für ν und ν_{quad} berechnen (Kapitel 3.3 und 3.4). Diese Methode ist wesentlich weniger zeitintensiv, als die Lösung der Dichtematrix und kann mit entsprechenden Skripten mit dem Programm Matlab^[59] durchgeführt werden.

Um zu überprüfen, ob die Präzision der Simulation mit Matlab ausreichend ist, sind in Abbildung 3.3 die simulierten Spektren eines Mangan-NMR-Signals unter statischen Bedingungen mit SIMPSON und Matlab dargestellt. Die Simulationen des Signals zeigen eine sehr gute Übereinstimmung für beide Methoden. Demzufolge können die Signalanpassungen statischer Messungen mit Matlab durchgeführt werden.

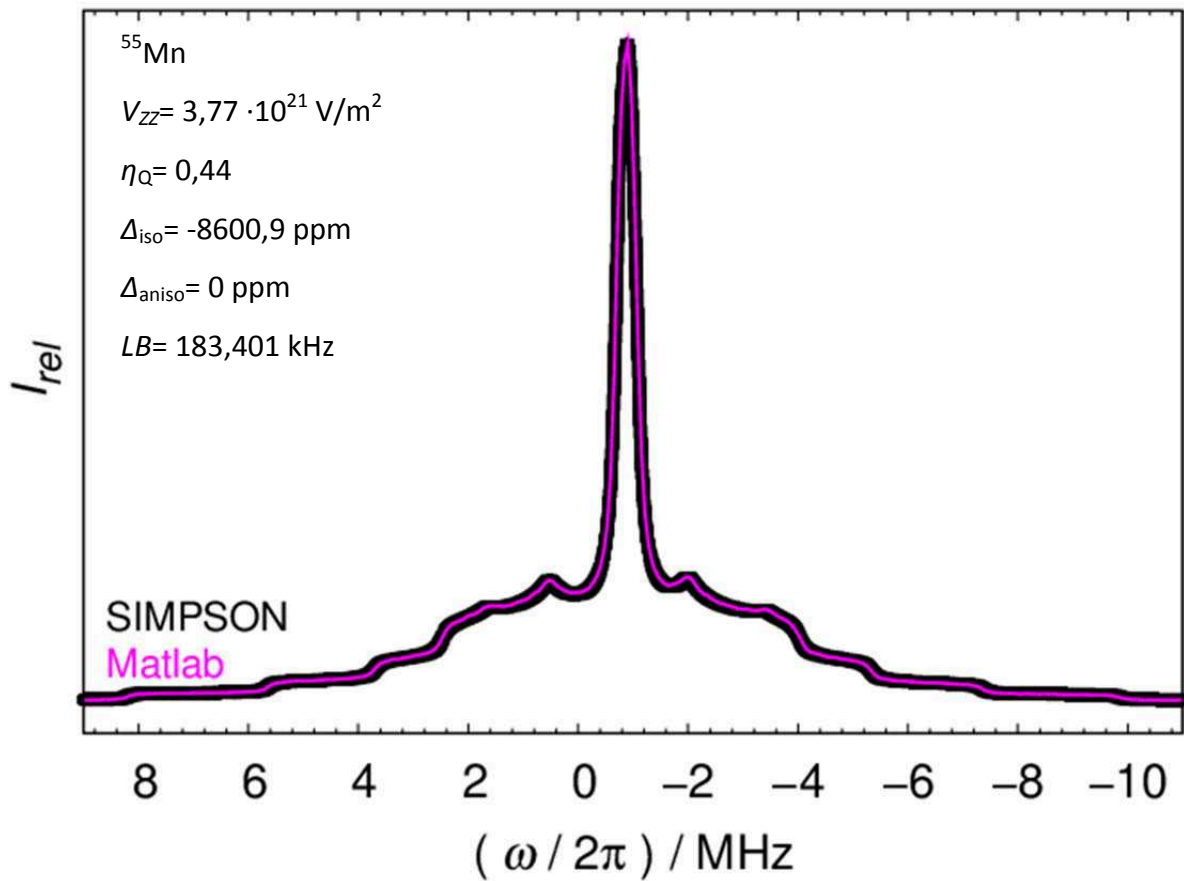


Abbildung 3.3: Vergleich der Simulationen eines ^{55}Mn -NMR-Signals mit SIMPSON und Matlab. Die NMR-Signale sind jeweils in schwarz bzw. grau dargestellt. Die Parameter zur Simulation sind angegeben.

4 Mn₃C

4.1 Das Mn-C-Phasendiagramm

Das in Abbildung 4.1 dargestellte Phasendiagramm des Systems Mn-C wurde unter Verwendung der CALPHAD-Methode berechnet (CALPHAD = Calculation of Phase Diagrams).^[60,61] Mit dieser Methode wird das Phasendiagramm aus der Summe der thermodynamischen Eigenschaften der bekannten Phasen berechnet. Es zeigt vier mögliche Verbindungen. Für einen Anteil von 70 At.-% Mangan bildet sich Mn₇C₃. Für einen geringeren Mangananteil scheidet sich Kohlenstoff neben Mn₇C₃ ab, was darauf hindeutet, dass es keine Mangan-Kohlenstoffverbindung mit einem geringeren Mangananteil gibt. Für 71.5 At.-% Mn-Anteil bildet sich bei hohen Temperaturen Mn₅C₂. Dieses zerfällt bei 428 °C in Mn₇C₃ und Mn₂₃C₆, welches einen Mangananteil von 79.3 At.-% besitzt und bei Zimmertemperatur metastabil ist.

Mn₃C, welches sich bei einem atomaren Anteil von 75 % Mangan bildet, ist bei Zimmertemperatur ebenfalls metastabil. Die Angaben des Temperaturbereichs, in dem Mn₃C stabil ist, deckt einen Bereich von 970 °C bis 1052 °C ab.^[62,63] Unterhalb dieser Temperatur zersetzt sich Mn₃C in Mn₂₃C₆ und Mn₅C₂.

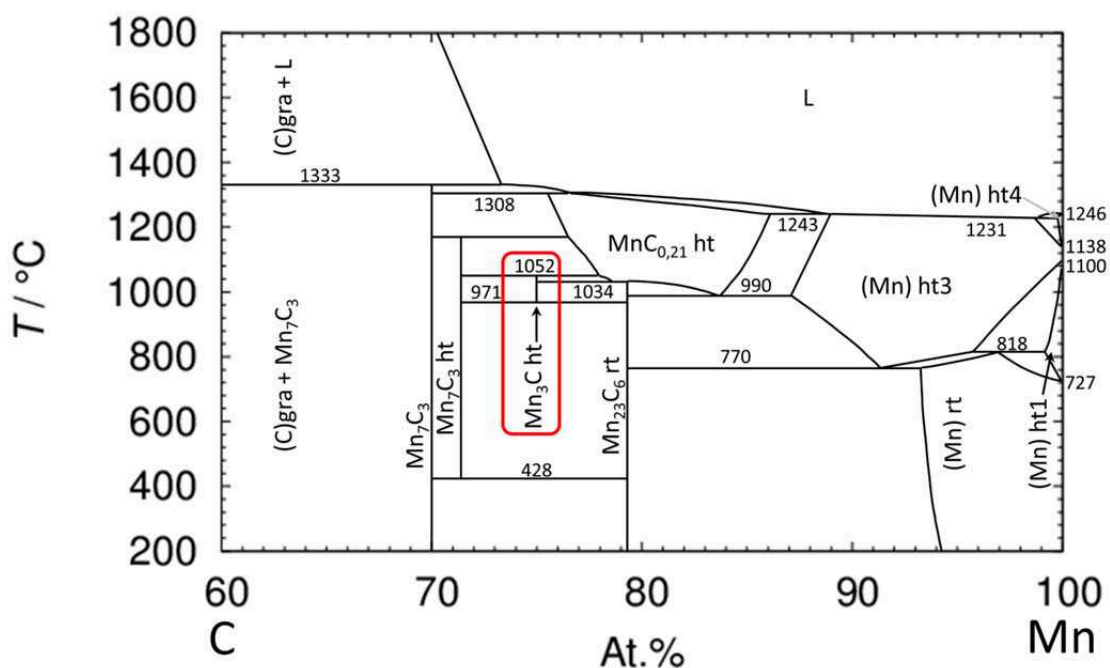


Abbildung 4.1: Phasendiagramm von Mn-C im Bereich von 60-100 At.-% Mangan. Mn₃C ist mittels roter Umrandung hervorgehoben. Nach^[63].

Mangan ist oxophil, weshalb Synthese und Aufbewahrung von Mn₃C unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss erfolgen müssen. Zur Synthese werden die Elemente fein gemörsert und im richtigen Verhältnis vermengt. Bei 1400 °C wird das Mangan im Lichtbogenofen aufgeschmolzen und das Reaktionsgemenge anschließend schnell auf ZT abgekühlt, um Zersetzung zu vermeiden. Alternativ kann, unter Ausnutzung der Tammann-Regel, die Reaktion auch bei 980 °C bis 1020 °C ohne Aufschmelzen der Elemente stattfinden. Auch in diesem Fall muss nach der Reaktion zur Vermeidung der Zersetzung ein schnelles Abkühlen stattfinden. Einzelheiten zur Synthese finden sich bei Dierkes.^[28] Mn₃C ist eine silbrig-graue und spröde Verbindung.

4.2 Kristallstruktur

Im Folgenden werden zunächst der atomare Aufbau von Mn₃C anhand der Kristallstruktur und die sich daraus ergebenden Annahmen für das NMR-Spektrum diskutiert. Anschließend werden die aus der Literatur bekannten möglichen magnetischen Grundzustände von Mn₃C näher erläutert.

4.2.1 Atomarer Aufbau

Mn₃C kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62).^[17,28] Die Kristallstruktur ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die rot dargestellten Mn-Atome besetzen 4*c*-Wyckoff-Positionen auf einer Spiegelebene parallel zur *ac*-Ebene. Die in blau gezeigten Manganatome auf 8*d*-Wyckoff-Positionen besitzen die Lagesymmetrie 1. Die C-Atome sind schwarz dargestellt und liegen ebenfalls auf 4*c*. Sie werden von den Mn-Atomen trigonal-prismatisch koordiniert. Diese trigonalen Prismen sind leicht verzerrt und entlang der *ac*-Ebene über die Mn(4*c*)-Positionen ecken-, sowie über die Mn(8*d*)-Positionen kantenverknüpft. Die ebenfalls verzerrten Oktaeder- (Abb. 4.2, links) und Tetraederlücken (Abb. 4.2, rechts), welche zwischen den trigonalen Prismen liegen, bleiben unbesetzt. Die zugehörigen Strukturdaten aus Neutronenbeugungsexperimenten sind in Tabelle 4.1, Seite 40 angegeben.^[28] Aufgrund der beiden Mangan- und einer Kohlenstoffposition werden im NMR-Spektrum zwei Signale für ⁵⁵Mn und

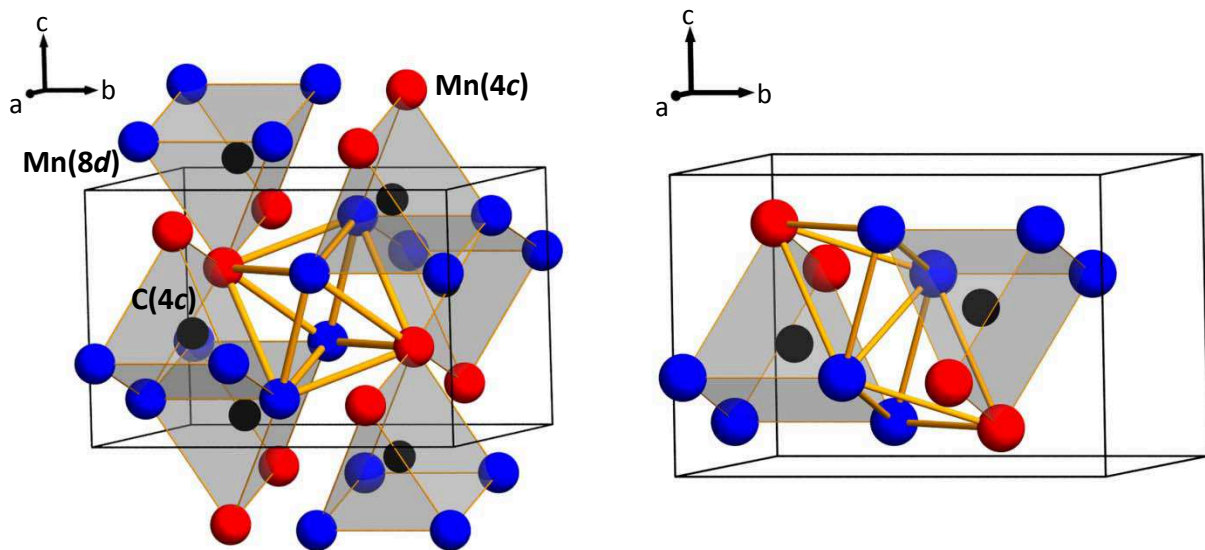


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von Mn₃C. Mn-Atome auf der 8*d*-Wyckoff-Lage sind blau, auf der 4*c*-Lage rot und C-Atome schwarz dargestellt. Die Koordinationspolyeder der C-Atome (trigonale Prismen) sind grau hervorgehoben. Links ist eine verzerrte Oktaederlücke zwischen den Prismen gezeigt, rechts zwei über eine Kante verknüpfte Tetraederlücken (orangene Linien).

eines für ¹³C erwartet. Die Mn(8*d*)- und Mn(4*c*)-Atome besitzen die Punktlagensymmetrie 1 bzw. *m*, welche beide keine kubische Symmetrie aufweisen. Die jeweils erste Koordinationssphäre von Mn(4*c*) bzw. Mn(8*d*) ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Mn(4*c*) wird von zwölf Mn- und zwei C-Atomen umgeben. Es wird durch die Mn(8*d*)-Atome von einem überdachten dreidimensionalen Trapez koordiniert. Die Lage auf der Spiegelebene ist gut zu erkennen. Mn(8*d*) ist von elf Mn- und drei C-Atomen umgeben. Aufgrund der Lagesymmetrie 1, ist kein Koordinationspolyeder zu erkennen. Da ⁵⁵Mn einen Kernspin von $I = 5/2$ besitzt, wird erwartet, dass die Signallinienformen der beiden Positionen von Quadrupolkopplung beeinflusst wird (Kap. 3.4). Beide Atompositionen weisen keine drei- oder höherzählige Drehachse auf, weshalb ein Asymmetrieparameter von $\eta_Q \neq 0$ möglich ist.

Das Kohlenstoffatom besitzt kein Kernquadrupolmoment. Seine Signallinienform wird durch die Anisotropie der Signalverschiebung bestimmt (Kap. 3.3).

Tabelle 4.1: Gitterparameter, Elementarzellvolumen und Atom-Koordinaten, sowie Punktlagen der Atome von Mn₃C in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) für ZT.^[28]

	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
Gitterparameter	5,1052(6)	6,7851(8)	4,5443(5)	157,411
Atom-Koordinaten	x	y	z	Punktlage
Mn(8d)	0,1827(12)	0,0668(9)	0,159(15)	1
Mn(4c)	0,0349(17)	0,2500	0,661(2)	. <i>m</i> .
C(4c)	0,3754(11)	0,2500	0,4381(12)	. <i>m</i> .

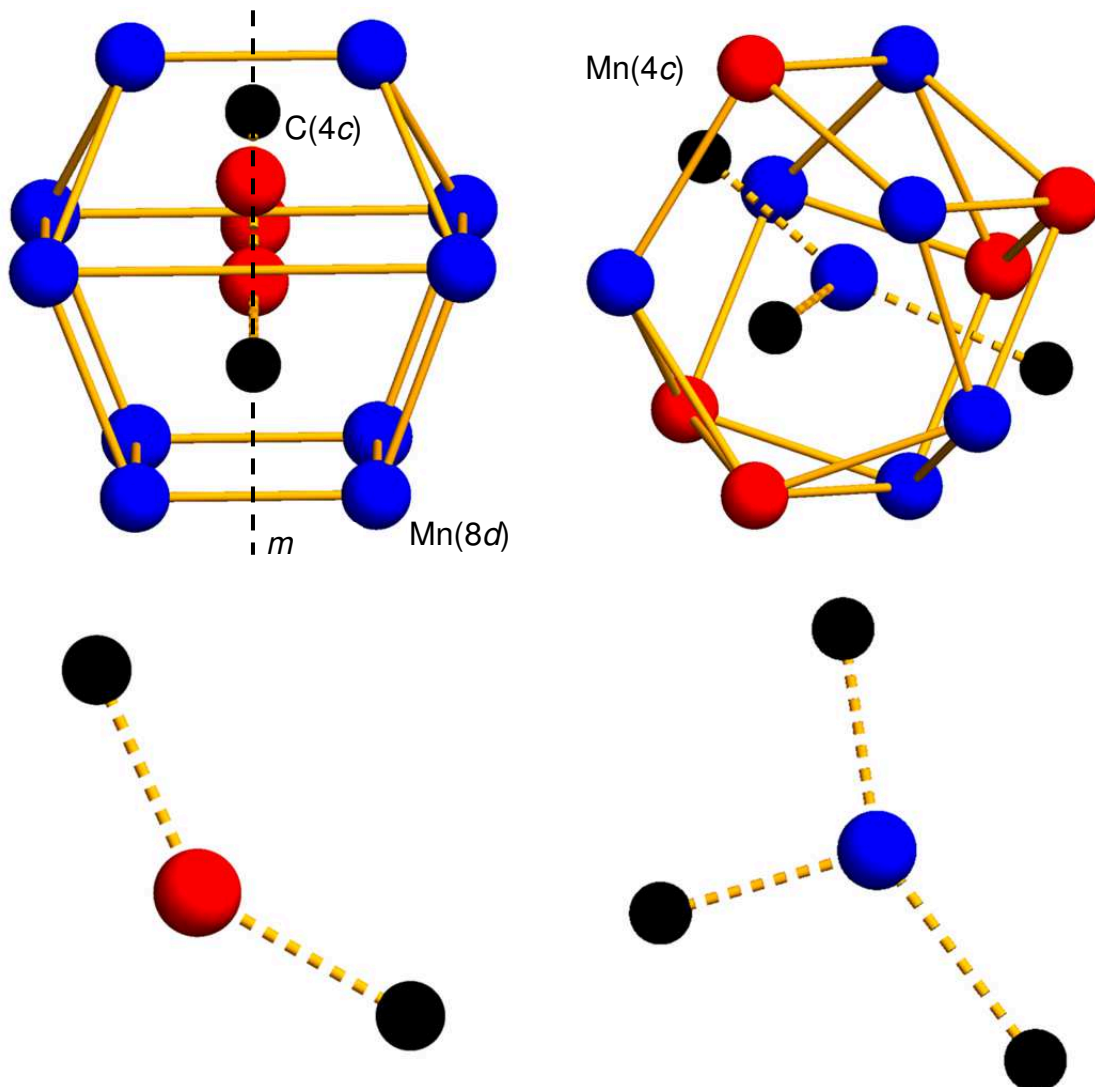


Abbildung 4.3: Oben: Erste Koordinationssphäre von Mn(4c), links und Mn(8d), rechts. Die gestrichelte, schwarze Linie zeigt die Spiegelebene. Unten sind die entsprechenden Koordinationen durch C gezeigt.

4.2.2 Magnetische Struktur

Zur Diskussion der magnetischen Struktur ist die Darstellung der Kristallstruktur gemäß Abbildung 4.4 von Vorteil. Die Mn(8*d*)-Atome sind in Zick-Zack-Ketten angeordnet, welche durch gelbe Linien hervorgehoben sind. Die Mn(4*c*)-Atome liegen zwischen den Ketten. Die Pfeile stellen die magnetischen Momente der Atome dar. Auf diese Weise lassen sich die Voraussagen aus quantenmechanischen Rechnungen zum magnetischen Grundzustand anschaulich darstellen.^[27]

Es gibt zwei mögliche Modelle für eine antiferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente im Grundzustand. Zum einen ist eine Ordnung möglich, in der die magnetischen Momente von Mn(4*c*) und Mn(8*d*) jeweils ein ferromagnetisches Untergitter bilden, welche jedoch entgegengesetzt ausgerichtet sind. Zudem ist das magnetische Moment der Mn(4*c*)-Atome doppelt so groß, wie das der Mn(8*d*)-Atome, was aufgrund der Multiplizitäten der beiden Positionen zur Auslöschung des magnetischen Gesamtmomentes führt (Abb. 4.4, links oben).^[25,28] Zum anderen ist eine antiferromagnetische Ordnung beider Untergitter theoretisch möglich, auch wenn aufgrund von DFT-Rechnungen eine ferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente der Mn(4*c*)-Position vorhergesagt wird (Abb. 4.4, rechts oben).^[27] Die magnetischen Momente der beiden Untergitter sind hier gleich groß dargestellt. Da in beiden Untergittern antiferromagnetische Ordnung vorliegt, kann die relative Größe ihrer magnetischen Momente zueinander jedoch beliebig ausfallen.

Für die Darstellung der ferrimagnetischen Ordnung sind ebenfalls zwei Möglichkeiten denkbar. Zum einen eine Anordnung, in der beide Untergitter ferromagnetische Ordnung, sowie gleich große magnetische Momente aufweisen, welche entgegengesetzt orientiert sind (Abb. 4.4, links unten).^[28] Da doppelt so viele Mn(8*d*)-, wie Mn(4*c*)-Atome vorhanden sind, bleibt eine ferrimagnetische Gesamtmagnetisierung bestehen. Auch denkbar ist eine antiferromagnetische Ausrichtung des Mn(8*d*)-Untergitters und eine ferromagnetische Ausrichtung des Mn(4*c*)-Untergitters (Abb. 4.4, rechts unten), was ebenfalls zu einem ferrimagnetischen Grundzustand führt.^[27]

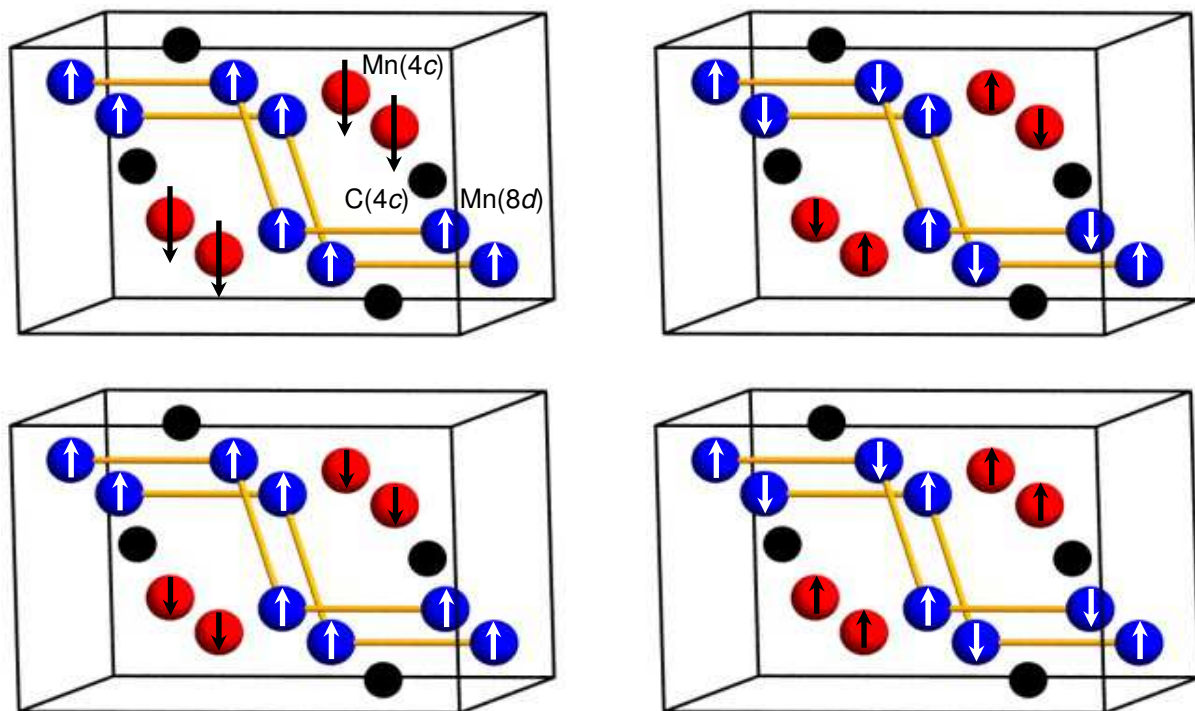


Abbildung 4.4: Elementarzelle von Mn₃C. Die Mn(8d)-Atome wurden in blau, Mn(4c)-Atome in rot und C-Atome in schwarz dargestellt. Die Zick-zack-Kette aus Mn(8d)-Atomen wird durch orangene Linien verdeutlicht. Die weißen und schwarzen Pfeile symbolisieren die Richtung und relative Größe der magnetischen Momente der Mn(8d)- bzw. Mn(4c)-Atome. Oben: Mögliche antiferromagnetische Anordnungen. Unten: Mögliche ferrimagnetische Ausrichtungen der magnetischen Momente.

Im Laufe der Jahre wurden diverse Untersuchungen zum magnetischen Grundzustand von Mn₃C durchgeführt, die zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen gekommen sind. Bereits 1914 wurde es als schwach ferromagnetisch bezeichnet.^[24] 1970 führten Raoult und Fruchart Untersuchungen an (Fe_{1-x}Mn_x)₃C ($0 \leq x \leq 1/3$) durch. Sie stellten fest, dass das magnetische Moment linear von 5,635 μB für $x = 0$ auf 1,48 μB für $x = 1/3$ abnimmt. Außerdem stellten sie eine Abnahme von T_c von 487 K auf 87 K im untersuchten Substitutionsbereich fest.^[64] 1977 wurde von Domasevich auf Basis von magnetischen Suszeptibilitätsmessungen zwischen 240 K und 90 K ein anti-ferromagnetischer Grundzustand vorgeschlagen.^[25] Aus DFT-Rechnungen von Jang^[26] und von Appen^[27] aus dem Jahr 2010 werden ein nicht magnetischer bzw. ferrimagnetischer Grundzustand vorhergesagt. 2014 schließlich wurden von Dierkes Neutronendiffraktionsexperimente zwischen 300 K und 3,5 K durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse muss Mn₃C im untersuchten Temperaturbereich als paramagnetisch bezeichnet werden.^[28]

5 Experimentelle Ausstattung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden NMR-Experimente am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (MPI-CPfS) und der RWTH Aachen University durchgeführt.

5.1 NMR-Spektrometer und Probenköpfe

Die NMR-Experimente am MPI-CPfS in Dresden wurden an einer *Bruker Avance I* Konsole mit einem Magnetfeld von $B_0 = 11,74$ T durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem Probenkopfsystem der Firma *NMR Service GmbH* (Erfurt/DE). Die Regulierung der Temperatur während Tieftemperatur-Experimenten erfolgte mit einem STVP-NMR-Kryostaten der Firma *Janis Research Inc.* (Woburn/USA) in Verbindung mit einem Temperatur-Regler Modell 331 der Firma *Lake Shore Cryotronics* (Westerville/USA).

Die an der RWTH in Aachen durchgeführten NMR-Experimente erfolgten an einer *Bruker Avance III* Konsole in einem Magnetfeld von 9,40 T. Die Messungen der Signallinienform, sowie der Spin-Gitter-Relaxationszeit im Temperaturbereich von 298 K bis 1,8 K wurden in einem Automatic Tuning Matching Goniometer (ATMG) Probenkopfsystem der Firma *NMR Service GmbH* (Erfurt/DE) durchgeführt. Dieser wurde speziell für die Verwendung in Kombination mit einem STVP-NMR-Kryostaten der Firma *Janis Research Company Inc.* (Woburn/USA) hergestellt. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Temperaturregler Modell 336 von *Lake Shore Cryotronics* (Westerville/USA).

Der essenzielle Unterschied zwischen den beiden Kryostaten-Systemen ist die Art, wie sie in den NMR-Magneten eingebracht werden. Während Kryostat und Probenkopf in Dresden von unten eingebracht werden, ermöglicht es der Aufbau in Aachen, die Komponenten von oben einzubringen. Dieser Aufbau bietet einige Vorteile gegenüber dem aus Dresden. In Aachen sinkt das kalte Gas nach unten zur Probe hinab, während es in Dresden an der Probe „vorbei fällt“ und wärmeres Gas zur Probe aufsteigt. Zur Unterschreitung der Temperatur von 4,1 K des flüssigen Heliums ist es zudem erforderlich, einen kleinen Flüssigkeitsvorrat nahe der Probe anzulegen und diesen langsam mittels Unterdruck zu verdampfen. Dies ist nur möglich, wenn Kryostat und

Probenkopf von oben in den Magneten eingebracht werden. Aus diesen Gründen ist dieses System für die Messungen in Aachen dem System aus Dresden vorzuziehen.

MAS-NMR-Experimente wurden sowohl in Dresden, als auch in Aachen in Triple-Resonanz MAS-Probenköpfen der Firma *Bruker* (Rheinstetten/DE) mit \varnothing 1,3 mm ZrO₂-Rotoren durchgeführt. In Dresden betrug die Rotationsfrequenz 60 kHz, in Aachen 67 kHz.

5.2 Das ATMG-Probenkopfsystem

Um Rückschlüsse auf chemische Fragestellungen aus den NMR-Experimenten ziehen zu können, ist eine möglichst genaue Bestimmung der NMR-Kopplungsparameter notwendig. Um diese zu erhalten, ist die präzise Erfassung der Signallinienform zwingend erforderlich. Die von Quadrupolkopplung dominierten NMR-Signale erstrecken sich teilweise über einen Frequenzbereich von mehreren MHz. Die Erfassung solcher Signale ohne Verzerrungen der Linienform ist nur durch sogenannte Frequenz-*Sweep*-Experimente, auch Stepped-Frequency Experimente genannt, möglich (Kap. 6.5.2, S. 48).^[65,66] Um einen vertretbaren experimentellen Aufwand bei der Aufnahme der benötigten Anzahl an Einzelexperimenten zu erreichen, ist eine Automatisierung des Messprozesses erforderlich. Eine detaillierte Beschreibung des ATMG-Probenkopfsystems findet sich in der Dissertation von Oliver Pecher.^[15]

Die ATMG-Probenköpfe sind mit piezoelektrischen Motoren ausgestattet, welche mit Kondensatoren für das Tuning und Matching bzw. dem Goniometer verbunden sind. Diese Motoren lassen sich über eine Steuereinheit und einen PC mit einer eigens entwickelten Software bedienen. Dies ermöglicht die automatisierte Einstellung des Probenkopf-Schwingkreises und des Goniometers. Durch die Auswertung des Verhältnisses von eingestrahelter zu reflektierter Pulsleistung für die gewünschte Einstrahlfrequenz lässt sich die Abstimmung des Schwingkreises erreichen. Dabei stellt das ATMG-Programm die Kondensatoren mittels der Motoren so lange ein, bis dieses Verhältnis maximal ist.

6 Experimentelle Methoden

6.1 Röntgenpulverdiffraktion

Die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen University an einem Röntgenpulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe & Cie (Darmstadt/DE) in Transmissionsgeometrie. Als Strahlungsquelle diente eine Molybdän-Anode. Ein fokussierender Ge-Monochromator nach Johann erzeugt Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Die Flachbettpräparate wurden mit $\Omega = 55^{\circ}$ gemessen. Ein Imageplatedetektor, der 140° in 2θ mit einer Schrittweite von $0,015^{\circ}$ simultan messen kann, diente zur Registrierung der Interferenzen.

6.2 SQUID-Magnetometrie

Die Aufnahme der magnetischen Daten von Mn_3C erfolgten am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen University im Arbeitskreis von Univ. Prof. Dr. P. Kögerler. Sie wurden mit einem Quantum Design MPMS-5XL SQUID Magnetometer der Firma Quantum Design Inc. (San Diego/USA) aufgenommen. Die polykristalline Probe wurde verdichtet und in einer zylindrischen PTFE-Ampulle verschlossen. Die DC-Daten wurden als Funktion des magnetischen Feldes (0,1-5,0 T für $T = 2 \text{ K}$) und Temperaturen von 2,0 K bis 290 K mit $B_{\text{ext}} = 0,1 \text{ T}$ bestimmt. AC Daten wurden in Abwesenheit eines statischen Bias-Feldes im Frequenzbereich von 1-1000 Hz ($T = 2,0\text{-}50 \text{ K}$, $B_{\text{ac}} = 3 \text{ G}$) gemessen. Die Daten wurden um die diamagnetischen Beiträge des Probenhalters und der Probe korrigiert (Mn_3C : $\chi_{\text{m, dia}} = -88,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

6.3 Quantenmechanische Berechnungen

Die Berechnungen des EFG (Kap. 3.3, S. 26) und der elektronischen Zustandsdichte (DOS) für Mn_3C wurde mittels Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Im ersten Schritt fand eine Strukturoptimierung mit dem Programmpaket VASP statt.^[67-69] Dieses basiert auf dem PAW-Ansatz (Plane Augmented Waves)^[70,71] und nutzt die sogenannte Local Density Approximation (LDA). Ausgangspunkt war die experimentell ermittelte Kristallstruktur (Kap. 4.2.1, Tab. 4.1, S. 40). Die Strukturmodelle wurden mit einem $15 \times 11 \times 16$ k -Gitter abgetastet. Die Konvergenz der k -Punkte wurde sorgfältig überprüft. Alle Berechnungen wurden mit einer cut-off Energie von 500 eV durchgeführt.

In einem zweiten Schritt wurde die Berechnung von V_{ZZ} und η_Q , sowohl der experimentellen, als auch der optimierten Strukturen mit dem Programm WIEN2k durchgeführt.^[59] Dieses basiert auf der Full Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW) Methode. Zur Berechnung der vollständigen und orbitalaufgelösten DOS von Mangan wurden die enthaltenen QTL- und TETRA-Subroutinen genutzt. Um sicherzustellen, dass die Rechnungen mit der nötigen Effizienz durchgeführt werden, wurden die Muffin-Tin-Radien (R_{MT}) so groß wie möglich gewählt (Mn 2,03 a. u. und C 1,58 a. u.). Für die Separationsenergie wurde -6,0 Ry gewählt, um *core* und *valence* Zustände zu separieren und das im Programm enthaltene GGA PBE Austausch-Korrelationsfunktional verwendet.^[72] Für den plane-wave cut-off, der durch $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}}$ definiert wird, wurde der Wert 7 festgelegt und dasselbe k -Gitter wie zuvor in den VASP Rechnungen verwendet.

6.4 Referenzierung der ^{13}C und ^{55}Mn -NMR-Signale

Die NMR-Signale des Isotops ^{55}Mn wurden für die Messungen bei $B_0 = 11,74$ T und $B_0 = 9,4$ T entsprechend der IUPAC-Empfehlungen^[49] gegen eine Lösung von 0,82 mol/kg KMnO_4 in D_2O referenziert (Tab. 6.1). Die Referenzierung des ^{13}C -Signals der MAS-Messungen erfolgte für $B_0 = 11,74$ T durch eine Lösung von Me_4Si in CDCl_3 mit einem Volumenanteil von 1%. Für die Messungen mit $B_0 = 9,4$ T erfolgte eine Kreuzreferenzierung mit der aus der Literatur bekannten Verschiebung von Adamantan.^[73]

Tabelle 6.1: NMR-spektroskopische Parameter und Referenzsubstanzen für ^{55}Mn und ^{13}C .^[49]

Parameter / Einheit	^{55}Mn	^{13}C
I	$5/2$	$1/2$
Frequenzverhältnis [‡] / %	24,789	25,145
Kernquadrupolmoment Q / fm ²	33,0	0,0
gyromagnetisches Verhältnis γ / $10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$	6,645	6,728
Natürliche Häufigkeit / %	100	1,07
Referenzsubstanz	KMnO ₄ in D ₂ O	Me ₄ Si in CDCl ₃ / Adamantan

[‡] Berechnung relativ zu ^1H .

6.5 Signalprozessierung

6.5.1 Hahn-Echo-Pulsfolge und Festkörper-Echo-Pulsfolge

Aufgrund des apparativen Aufbaus gibt es sogenannte Totzeiten zwischen der Einstrahlung des RF-Pulses und dem Beginn der Messung, in denen der Free Induction Decay (FID) nicht erfasst werden kann. Dies führt zu einem Verlust an Signalintensität und unvorhersehbaren Verzerrungen der Signallinienform. Um den hierdurch entstehenden Informationsverlust zu vermeiden, werden in der NMR-Spektroskopie Echo-Pulsfolgen verwendet. Die wohl bekannteste ist die Hahn-Echo-Pulsfolge, welche für Isotope mit einem Kernspin von $I = 1/2$ Anwendung findet.^[74] Die Magnetisierung entlang B_0 wird mit einem $\pi/2$ -Puls in die Ebene senkrecht zu B_0 überführt. Die Magnetisierung nimmt durch Dephasierung der Kernspins aufgrund unterschiedlich schneller Präzession ab. Nach der Wartezeit τ wird die Magnetisierung mittels π -Puls um 180° invertiert. Die Kernspins rephasieren zunächst wieder und Magnetisierung wird aufgebaut. Nach Durchlaufen eines Maximums, nimmt die Magnetisierung durch erneute Dephasierung wieder ab. Der gemessene Anstieg und Abfall der Magnetisierung wird als Echo bezeichnet. Der Abfall des Echos beinhaltet die gleichen Informationen, wie der FID nach einem einfachen $\pi/2$ -Puls. Das Spektrum wird durch Fouriertransformation des Echo-Abfalls erhalten.

Eine ähnliche Pulsfolge wird zur Messung von Isotopen mit $I > \frac{1}{2}$ verwendet. Die Festkörper-Echo-Pulsfolge lautet: $\pi/2$ -Puls $\rightarrow \tau \rightarrow \pi/2$ -Puls. Die anschließende Signalprozessierung erfolgt auf die gleiche Weise, wie für ein Hahn-Echo.

6.5.2 Frequenz-Sweep-NMR-Messungen

Die Methode dient der Erfassung spektraler Bereiche, die mit einem einzelnen kurzen Puls, hoher Intensität nicht im Ganzen messbar sind. Grundsätzlich gilt: Je kürzer der eingestrahlte RF-Puls, umso größer der angeregte spektrale Bereich. So ist die Anregungsbreite (AB) eines NMR-Signals mit der Pulslänge (τ_P) über

$$AB \propto \sin \frac{\pi(\nu - \nu_C)}{\pi(\nu - \nu_C)\tau_P} \quad (6.1)$$

verknüpft.^[75] Ein RF-Puls mit einer Dauer von $\tau_P = 10 \mu\text{s}$ regt somit einen Bereich von $\Delta\nu = 100 \text{ kHz}$ an. Die Anregungsbreite wird jedoch zusätzlich durch die Güte des Probenkopfes (Q_P) begrenzt. Dazu wird zunächst die sogenannte Wobble-Kurve betrachtet. Das Minimum der Wobble-Kurve zeigt, für welche Frequenz der Energieübertrag des RF-Pulses auf die Probe maximal ist. Je weiter eine Resonanzfrequenz von diesem Punkt entfernt ist, desto weniger Energie wird auf die Kernspins übertragen. Dadurch ist die Auslenkung der Kernspins in die xy -Ebene nicht optimal und es kommt zu einem Verlust von Signalintensität in diesen Bereichen. Q_P wird durch die Breite der Wobble-Kurve für eine Abschwächung von -3 dB ($\Delta\nu_W$) und die Resonanzfrequenz (ν_L) bestimmt^[76]:

$$Q_P = \frac{\nu_L}{\Delta\nu_W}. \quad (6.2)$$

Übersteigt die Frequenzverteilung eines Signals die Güte des Probenkopfes, muss zur exakten Wiedergabe der Signallinienform ein Frequenz-Sweep-Experiment durchgeführt werden. Der zu messende Bereich wird durch die beiden Frequenzen ν_{\min} und ν_{\max} eingegrenzt. Innerhalb dieses Bereichs wird eine Vielzahl an Einzelerperimenten durchgeführt. Ihre Anzahl wird durch ein festgelegtes Frequenzintervall $\Delta\nu$ bestimmt und jedes Einzelerperiment erfolgt bei einer um $\Delta\nu$ geänderten Einstrahlungsfrequenz zwischen ν_{\min} und ν_{\max} . Während der Einzelerperimente werden immer nur so kleine Frequenzbereiche angeregt, dass die Güte des Probenkopfes kein Hindernis für die Erfassung der Signallinienform darstellt. Anschließend wird für jedes Einzelerperiment

die Fläche des NMR-Signals und damit die Signalintensität bestimmt. Die Einzelnen NMR-Signalintensitäten werden schließlich jeweils gegen die zugehörige Einstrahlfrequenz aufgetragen. Aus dieser Auftragung wird das Gesamt-NMR-Signal erhalten. Für die Messungen in $B_0 = 9,4$ T ist $\Delta\nu = 50$ kHz. Die Messungen bei $B_0 = 11,74$ T wurden mit $\Delta\nu = 100,84$ bzw. $\Delta\nu = 100,67$ kHz durchgeführt. Die Einzelexperimente werden mittels der Festkörper-Echo-Pulsfolge und $\tau_p = 10$ μ s bzw. 5 μ s durchgeführt. Die Prozessierungsparameter werden für das Spektrum mit der größten Intensität ermittelt und zur Prozessierung aller gemessenen Spektren verwendet. Die Phasenkorrektur wird für jedes Spektrum einzeln durchgeführt.

6.5.3 Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit wurde die Saturation-Recovery-Sequenz verwendet.^[77-79] Zunächst wird durch eine Folge von $\pi/2$ -Pulsen die makroskopische Magnetisierung der Probe zerstört. Nach einer variablen Wartezeit τ wird das NMR-Signal mittels Festkörper-Echo-Pulsfolge aufgenommen. Je länger τ ist, umso mehr ist die makroskopische Magnetisierung wieder hergestellt und umso intensiver wird das gemessene Signal. Durch vollständige Wiederherstellung der Magnetisierung wird das Signalmaximum erreicht. Für Temperaturen $T \leq 5$ K kann es passieren, dass durch den Energieeintrag der Pulse die Temperatur an der Probe maßgeblich beeinflusst wird. Um dies zu vermeiden muss die Anzahl der $\pi/2$ -Pulse zur Zerstörung der Magnetisierung minimal gehalten werden. Gegebenenfalls muss eine Warteperiode zwischen zwei Experimenten eingefügt werden. Die Integrierten und normierten Signalintensitäten werden gegen τ aufgetragen, um T_1 bestimmen zu können. Dies geschieht über eine Anpassung der Gleichung 3.14, S. 30 an die Messpunkte mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

6.6 Abschirmung gegenüber Hochfrequenzstörungen

Bei einem externen Magnetfeld von $B_0 = 9,7$ T überschneidet sich das NMR-Spektrum von Mn_3C mit den Sendefrequenzen verschiedener Radiosender (Abb. 6.1). Um diese zu eliminieren wurde von der *Firma NMR Service GmbH* ein besonders abgeschirmter Probenkopf entwickelt, der Total Shielding Automatic Tuning Matching Goniometer (TS-ATMG) Probenkopf. Da durch den TS-ATMG-Probenkopf die Störungen nicht vollständig eliminiert werden konnten, muss die Einstrahlung der Radiosignale an einer anderen Stelle der Apparatur erfolgen.

Die Spektrometerkonsole ist durch einen Faradayschen Käfig gegen die Einstrahlung von Hochfrequenzstrahlung (HF-Strahlung) abgeschirmt. Die Kabel und andere Komponenten der Messapparatur können allerdings als Antennen dienen, die diese Signale in den Schwingkreis leiten. Messungen haben gezeigt, dass die vorhandene Erdung des Raums und damit des Spektrometers nicht ausreichend ist, die HF-Strahlung zu unterdrücken.

Aus diesem Grund wurde silberbedampfte Fallschirmseide, sogenannte Silversilk, der Firma YSHIELD (Ruhstorf/DE) zur Abschirmung der kritischen Komponenten verwendet. Dabei hat sich gezeigt, dass vor allem die BNC-Anschlüsse der ATMG-Box,

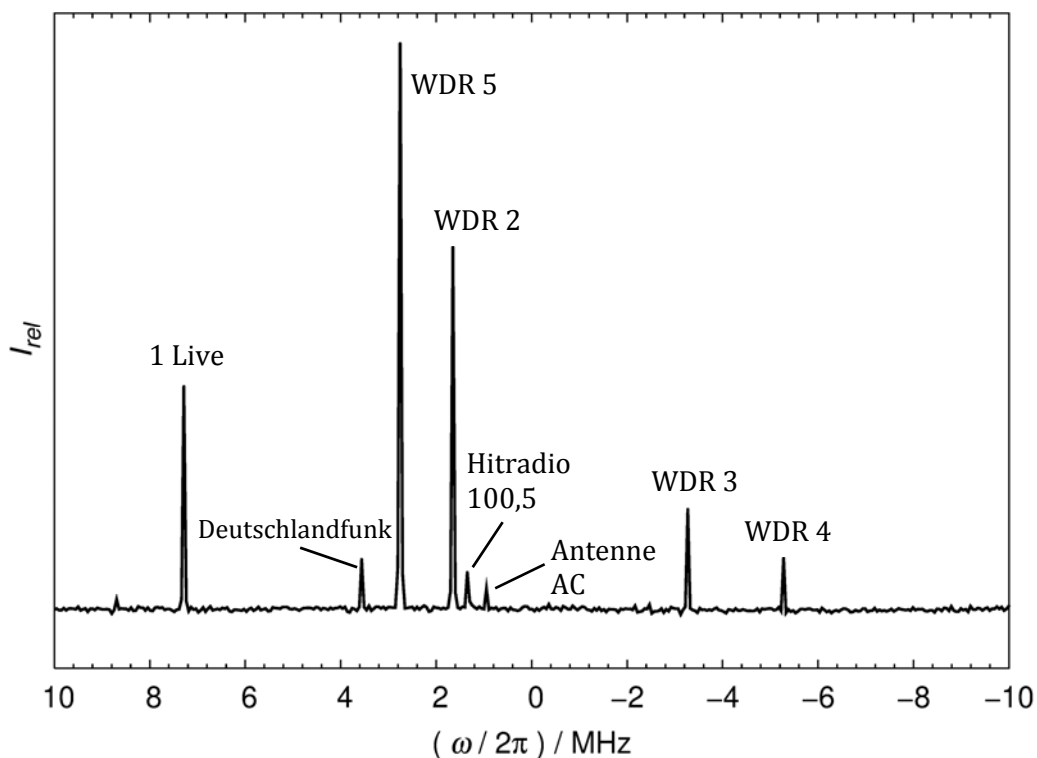


Abbildung 6.1: Frequenz-Sweep-NMR-Signal eines leeren NMR-Probenröhrchens im Frequenzbereich von Mn_3C .

des Oszilloskops, sowie des Vorverstärkers anfällig sind. Auch die Teile des Probenkopfs, welche aus dem Magneten herausragen, müssen extra abgeschirmt werden. Die Abschirmung ist jedoch nur effektiv, wenn die Komponenten möglichst lückenlos umhüllt sind. Um eine stabile und gleichmäßige Abschirmung zu garantieren, wurden der Vorverstärker, das Oszilloskop und die ATMG-Box in einer Kunststoffbox mit Kupferummantelung zur Abschirmung untergebracht (Abb. 6.2).

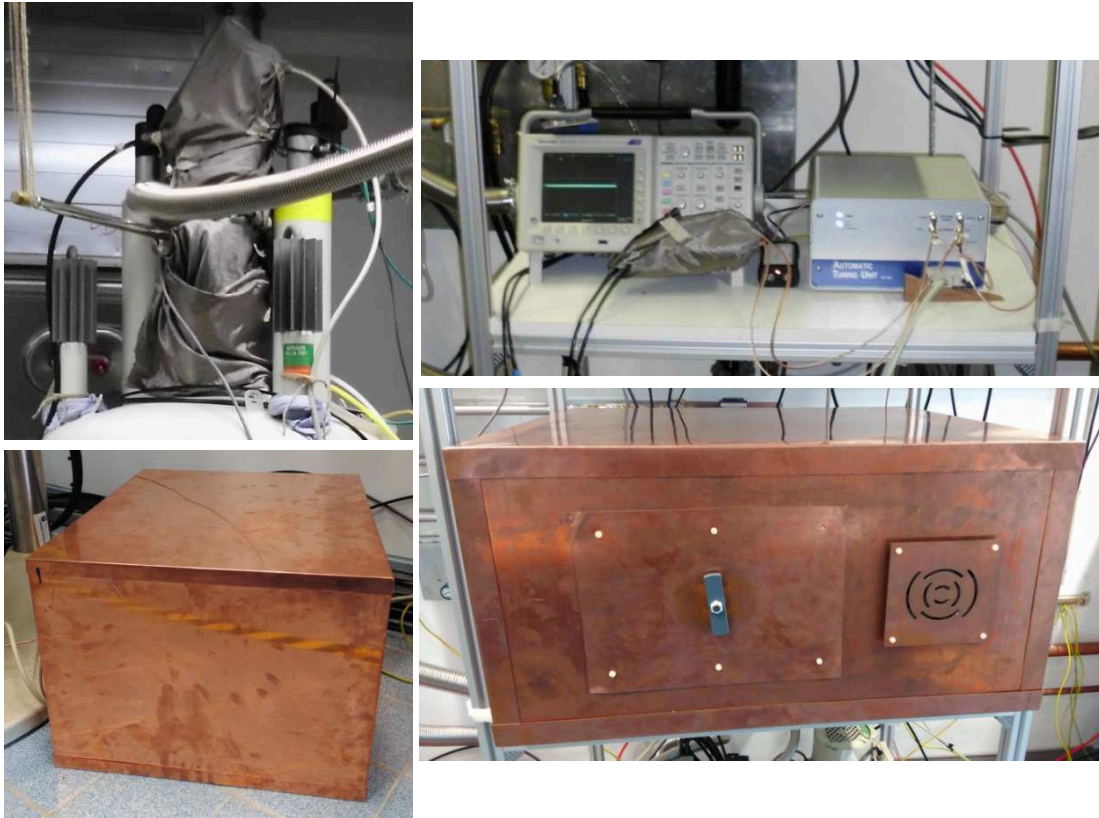


Abbildung 6.2: Abschirmung des Kryo-ATMG-Probenkopfes (oben links), sowie des Oszilloskops und der ATMG-Steuereinheit (oben rechts) mit Silversilk. Unten: Kupferummantelte Kunststoff-Box zur Abschirmung des Vorverstärkers (links) sowie des Oszilloskops und der ATMG-Steuereinheit (rechts).

7 Diskussion der Ergebnisse

7.1 Proben für NMR-Experimente

Die Synthese von Mn_3C erfolgte im Arbeitskreis für Festkörper- und Quantenchemie von Univ.-Prof. Dr. R. Dronskowski an der RWTH Aachen University. Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Mn_3C -Proben NMR-spektroskopisch untersucht.

Probe I wurde von Ludwig Stork synthetisiert und ausschließlich für die Festkörper NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Dresden verwendet. Messungen an Probe II, die von Sabine Schäfer hergestellt wurde, wurden in Aachen durchgeführt.

Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des Isotops ^{13}C von 1,1 At.-%, war es nötig die Proben auf einen ^{13}C -Gehalt von 45 At.-% anzureichern. Die Synthese erfolgte aus den Elementen^[28], wobei ^{13}C -angereicherter Kohlenstoff verwendet wurde.

Im Folgenden sollen zunächst anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie die Phasenreinheit der Probe II und die Konsequenzen möglicher Verunreinigungen für die temperaturabhängigen Messungen abgeschätzt werden.

In Kapitel 7.4, Seite 56 werden die Ergebnisse der QM-Rechnungen auf Basis des verwendeten Strukturmodells für Mn_3C diskutiert.^[28] Diese werden den nachfolgenden Simulationen der NMR-Signallinienform zugrunde gelegt, sowie als Ausgangspunkt für Signal-Anpassungen mit dem Programm Matlab verwendet. Durch den Vergleich der Linienformen beider Proben für unterschiedliche B_0 sowie High-Speed-MAS-Experimente sollen die NMR-Kopplungsparameter bestimmt und abschließende Informationen zu möglichen Verunreinigungen durch Fremdphasen erhalten werden. Schließlich kann eine Validierung der Struktur mittels der gewonnenen Daten erfolgen.

In Kapitel 7.5.4, ab Seite 75 wird die temperaturabhängige Änderung der Signallinienform zwischen 298 K und 1,8 K diskutiert, um Informationen über das magnetische Verhalten von Mn_3C zu erlangen. Weitere Informationen hierzu werden in Kapitel 7.6, ab Seite 81 durch die temperaturabhängige Untersuchung der Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) erhalten.

7.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Da die NMR-Spektroskopie keine phasensensitive Methode ist, können Verunreinigungen durch Fremdphasen die Signallinienform verfälschen und so eine Auswertung der NMR-Parameter erschweren. Daher ist es wichtig, phasenreine Proben zu verwenden bzw. Fremdphasen und deren NMR-Signale zu identifizieren.

Um die Probe auf die Anwesenheit einer Fremdphase zu überprüfen, wird das Röntgenpulverdiffraktogramm von Mn_3C untersucht (Abb. 7.1). Die theoretisch berechneten Reflexlagen stimmen sehr gut mit der Messung überein. Zwei Reflexe mit großer Halbwertsbreite bei $2\theta = 21^\circ$ und 30° (rot markiert), lassen sich nicht durch die theoretisch berechneten Reflexlagen von Mn_3C erklären und sind einer Fremdphase zuzuordnen. Die Form dieser Reflexe deutet auf eine geringe Kristallinität der Verunreinigung hin. Sie lassen sich nicht eindeutig den aus der Literatur bekannten Fremdphasen Mn_5C_2 , Mn_{23}C_6 , sowie MnO ^[28] zuordnen. Zwar weisen Mn_5C_2 und Mn_{23}C_6 Reflexe im genannten Bereich auf, jedoch sind Reflexe größerer Intensität bei kleineren 2θ -Werten nicht zu beobachten. Demnach lassen sich die Reflexe nicht Mn_5C_2 und Mn_{23}C_6 zuordnen und die Verunreinigung kann nicht näher bestimmt werden.

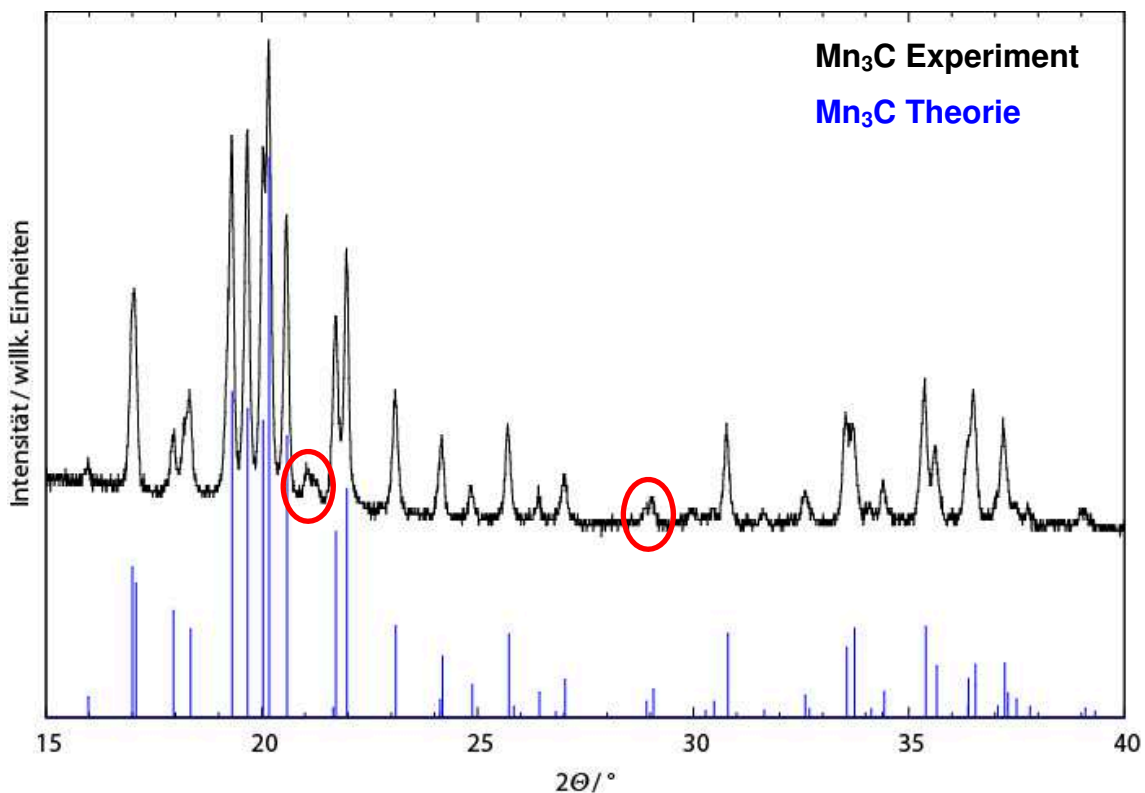


Abbildung 7.1: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz) und theoretisch berechnete Reflexlagen (blau) von Mn_3C . Die Intensität ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen, 2θ in $^\circ$. Abweichungen des gemessenen Difraktogramms von den theoretisch berechneten Reflexlagen sind rot markiert.

7.3 SQUID-Magnetometrie

Um weitere Informationen über den magnetischen Grundzustand von Mn_3C zu erhalten, wurde die magnetische molare Suszeptibilität (χ_m) mit einem SQUID-Magnetometer (Super conduction Quantum Interference Device) untersucht. Die erhaltene Kurve für $B_{\text{ext}} = 0,1 \text{ T}$ (Abb. 7.2, Rauten) zeigt zwischen 300 K und 170 K zunächst einen sehr geringen Rückgang von χ_m . Bis 10 K steigt sie bis zu ihrem Maximalwert exponentiell an. Der Verlauf von χ_m für $B_0 = 1 \text{ T}$ (Kreise) wurde zwischen 100 K und 3 K bestimmt und zeigt in diesem Bereich ebenfalls einen exponentiellen Anstieg bis zum Maximalwert bei $T = 10 \text{ K}$. χ_m bewegt sich während der gesamten Messung in einer Größenordnung von 10^{-7} m^3 . Dieser Bereich ist typisch für paramagnetische Substanzen.^[3] Das Erreichen eines Maximalwertes für χ_m ist typisch für ferromagnetische Substanzen und deutet auf eine sehr geringe ferromagnetische Verunreinigung der Probe hin.

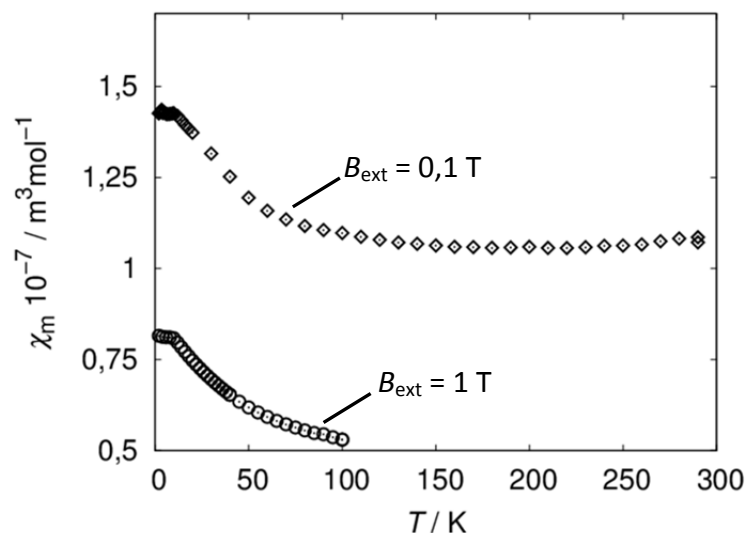


Abbildung 7.2: Temperaturabhängiger Verlauf der molaren Suszeptibilität χ_m von Mn_3C . Rauten repräsentieren Messungen für $B_{\text{ext}} = 0,1 \text{ T}$, Kreise für $B_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$.

7.4 Quantenmechanische Rechnungen

In diesem Kapitel werden mittels QM-Rechnungen die NMR-Kopplungsparameter V_{ZZ} und η_Q bestimmt. Dadurch ist auch das Vorzeichen der Hauptkomponente (V_{ZZ}) des EFG zugänglich.^[45,59] Die für die Rechnungen verwendeten Strukturparameter entsprechen denen von Hannes Dierkes, die im Arbeitskreis von Univ.-Prof. Dr. R. Dronskowski mittels Neutronenbeugung ermittelt wurden.^[28] Sie wurden bereits in Kapitel 4.2.1, Tabelle 4.1 auf S. 40 zusammengefasst. Im Anschluss wird die Änderung der Parameter nach einer Strukturoptimierung mittels VASP diskutiert. Schließlich werden die elektronischen Zustandsdichten der beiden Strukturen untersucht, um eine Aussage über die Ladungsverteilung der Manganatome durch die Analyse des EFG treffen zu können.

7.4.1 Berechnung des EFG

Die QM berechneten EFG-Parameter für die experimentell bestimmte Kristallstruktur von Mn_3C sind in Tabelle 7.1, links, zusammengefasst. Der Betrag von V_{ZZ} ist für Mn(4c) etwa doppelt so groß, wie für Mn(8d). Zudem fällt das negative Vorzeichen der 4c-Position auf. Dieser Vorzeichenwechsel deutet prinzipiell eine signifikant unterschiedliche Ladungsverteilung der beiden Mn-Positionen an. Für beide Positionen ist η_Q deutlich von Null verschieden. Dies zeigt einen oblaten EFG mit großem V_{ZZ} , sowie einer ausgeprägten Ellipsenform mit großem V_{YY} und kleinem V_{XX} in der xy -Ebene an.

Im Folgenden wurde mit dem Programm VASP eine Strukturoptimierung durchgeführt. Dabei werden Gitterparameter und Atom-Koordinaten variiert, bis für die Struktur ein Minimum der Energie erhalten wird. Die Strukturdaten vor und nach der Optimierung sind zum Vergleich in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Die optimierten Gitterparameter sind zwischen 3,5 % und 5 % kleiner, als die experimentell bestimmten Parameter. Grund dafür ist das sogenannte LDA Overbinding. Die Rechnung liefert zu starke „Bindungen“ zwischen den Atomen. Dadurch werden die interatomaren Abstände verringert und damit auch die Gitterparameter.^[80] Zudem ist der Koordinatenursprung der optimierten Kristallstruktur gegenüber dem der experimentell bestimmten um $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ verschoben. Berücksichtigt man dies, stimmen die Atomkoordinaten der beiden Strukturen sehr gut überein.

Tabelle 7.1: Gitterparameter, Atomkoordinaten und QM-berechnete EFG-Parameter der experimentell bestimmten und mittels VASP optimierten Kristallstruktur von Mn_3C in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62), links bzw. rechts.

	Experiment			VASP-optimiert		
	Gitterparameter			Gitterparameter		
$a / \text{Å}$	5,1052			4,8500		
$b / \text{Å}$	6,7851			6,5314		
$c / \text{Å}$	4,5443			4,3645		
	Atom-Koordinaten			Atom-Koordinaten		
	Mn(8d)	Mn(4c)	C(4c)	Mn(8d)	Mn(4c)	C(4c)
x	0,1827	0,0349	0,3754	0,8132	0,9705	0,1224
y	0,0668	0,2500	0,2500	0,0644	0,2500	0,2500
z	0,1590	0,6610	0,4381	0,3453	0,8429	0,4355
	$V_{ZZ} / 10^{21} \text{Vm}^2$		η_Q	$V_{ZZ} / 10^{21} \text{Vm}^2$		η_Q
Mn(8d)	1,76		0,65	1,85		0,83
Mn(4c)	-3,21		0,55	-3,17		0,56

Die auf Basis der optimierten Kristallstruktur berechneten EFG-Parameter sind in Tabelle 7.1, rechts, gezeigt. Für Mn(4c) sind V_{ZZ} und η_Q vor und nach der Strukturoptimierung fast identisch. Die Variationen der Werte betragen weniger als 2 %. Die Übereinstimmung von V_{ZZ} der Mn(8d)-Position ist mit einer Abweichung von 5,1 % ebenfalls sehr gut. Zwar ist η_Q nach der Strukturoptimierung mit einer Zunahme von 27,7 % deutlich größer, als vor der Optimierung, jedoch bleibt die oblate Form des EFG erhalten (s. o.).

Die Tensoren der EFGs und ihre Orientierung in der Kristallstruktur sind für beide Mn-Positionen in Abbildung 7.3 dargestellt. Für Mn(4c) liegen V_{ZZ} und V_{YY} in der Spiegelebene parallel zur ac -Ebene, während V_{XX} senkrecht zu dieser steht. V_{ZZ} ist ins Innere des trigonalen Prismas orientiert. Es zeigt zwischen das C(4c)-Atom im Inneren und das Mn(4c)-Atom auf der Ecke des Prismas und bildet einen Winkel von etwa 14° mit dem Mn(4c)-Mn(4c)-Kontakt. Für Mn(8d) sind V_{ZZ} und V_{YY} leicht gegen die ac -Ebene gekippt und V_{ZZ} bildet einen Winkel von etwa 41° mit dem Mn(8d)-Mn(8d)-Kontakt des unbesetzten Oktaeders. V_{XX} ist aufgrund seiner geringen Größe kaum zu erkennen.

Die Analyse der berechneten Beiträge zum gesamten EFG (V_{ZZ}^{tot}) gibt Aufschluss über dessen Ursprung. In Tabelle 7.2 sind die Valenz- und Gitterbeiträge (V_{ZZ}^{Val} , V_{ZZ}^{Lat}) aufgeschlüsselt. Der Valenzbeitrag setzt sich aus den lokalen Orbitalen des betrachteten Atoms und der überlappenden Orbitale der Nachbaratome zusammen. Der Gitterbeitrag besteht aus den durch ebene Wellen beschriebenen atomaren Zwischenräumen, sowie den zuvor noch nicht berücksichtigten Beiträgen der übrigen Atome. Für beide Manganpositionen dominiert der Valenzbeitrag den EFG. Die lokalen Elektronen haben demnach einen größeren Einfluss auf den EFG als das Gitter. Der Valenzbeitrag wird nun auf seine Orbitalbeiträge hin überprüft. Da s -Orbitale kugelförmig sind, leisten Elektronen in s -ähnlichen Zuständen keinen Beitrag zum EFG. Auch die Beiträge von sd - und pf -Hybridzuständen und f -ähnlichen Zuständen ($V_{ZZ}^{\text{Val}}(sd)$, $V_{ZZ}^{\text{Val}}(pf)$ und $V_{ZZ}^{\text{Val}}(ff)$) sind verschwindend gering. Der Vergleich der Elektronenbeiträge aus p - und d -ähnlichen Zuständen ($V_{ZZ}^{\text{Val}}(pp)$, $V_{ZZ}^{\text{Val}}(dd)$) zeigt, dass der EFG durch $V_{ZZ}^{\text{Val}}(pp)$ dominiert wird, obwohl deutliche Beiträge der d -ähnlichen Elektronen vorhanden sind.

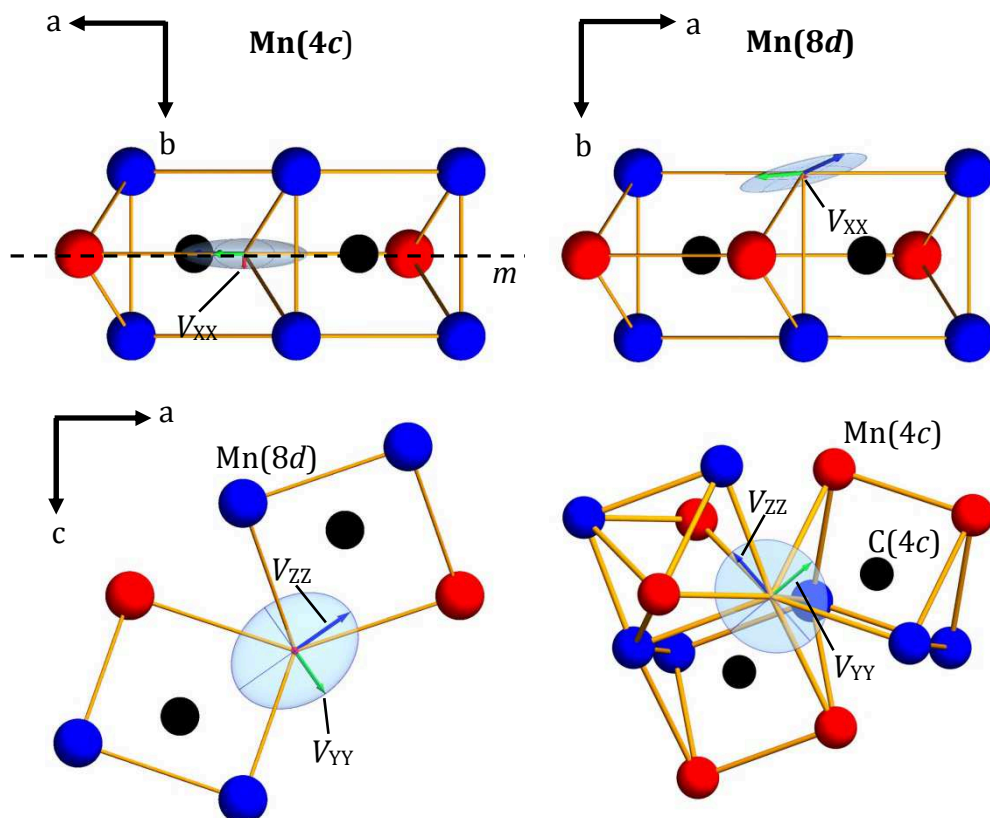


Abbildung 7.3: Lage der EFG-Tensoren innerhalb der trigonalen Prismen für Mn(4c), links und Mn(8d), rechts. V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} sind jeweils in rot, grün und blau gezeigt.

Tabelle 7.2: Gesamter V_{ZZ} , sowie Gitter und Valenzbeiträge für Mn(8d) und Mn(4c). Für die Valenzbeiträge sind zusätzlich ihre orbitalaufgelösten Beiträge angegeben.

	Mn(8d)	Mn(4c)
V_{ZZ}^{tot}	1,85	-3,17
V_{ZZ}^{Lat}	0,07	0,11
V_{ZZ}^{Val}	1,91	-3,25
$V_{ZZ}^{\text{Val}}(\text{pp})$	2,59	-5,52
$V_{ZZ}^{\text{Val}}(\text{dd})$	1,35	-1,93
$V_{ZZ}^{\text{Val}}(\text{sd})$	-0,01	-0,02
$V_{ZZ}^{\text{Val}}(\text{pf})$	0,04	-0,06
$V_{ZZ}^{\text{Val}}(\text{ff})$	0,01	-0,01

7.4.2 Berechnung der elektronischen Zustandsdichten

Zur Berechnung der DOS muss zunächst ihr lokales Koordinatensystem mit dem PAS des EFG in Übereinstimmung gebracht werden. Dazu wird die Orientierung von V_{ZZ} , V_{XX} und V_{YY} aus der Struktur-Datei der WIEN2k-Rechnung bestimmt. Mittels der dort angegebenen Rotationsmatrizen und Eigenwerte des EFG werden anschließend x -, y - und z -Achse des DOS-Koordinatensystems mit V_{XX} , V_{YY} und V_{ZZ} der entsprechenden Mn-Position in Übereinstimmung gebracht.

In Abbildung 7.4 sind die vollständigen DOS, sowie die Beiträge der s -, p - und d -ähnlichen Elektronen beider Manganpositionen dargestellt. Die DOS der beiden Manganpositionen ähneln sich sehr. Die sogenannten „semicore“ Zustände^[81] zwischen -14 eV und -12 eV werden zu etwa gleichen Teilen durch die drei Einzelbeiträge bestimmt. Die Valenzzustände der DOS oberhalb von -7,5 eV werden fast vollständig durch d -ähnliche Elektronen dominiert. Die von Null verschiedene Zustandsdichte bei E_F belegt den metallischen Charakter von Mn_3C . Von -7,5 eV bis -6 eV ist der Beitrag der s -ähnlichen Zustände zur DOS etwas größer, als der der p -ähnlichen Zustände. Zwischen -6 eV und -1 eV kehrt sich dieses Verhältnis um, danach werden beide Beiträge fast null.

Der EFG der Tetra- und Digallide der Erdalkalimetalle wird, wie der EFG von Mn_3C , durch $V_{ZZ}^{\text{Val}}(\text{pp})$ dominiert.^[82-84] Untersuchungen haben einen linearen Zusammenhang zwischen dem Anisotropieverhältnis (Δn_p) und V_{ZZ} nachgewiesen.^[83] Durch Δn_p wird die

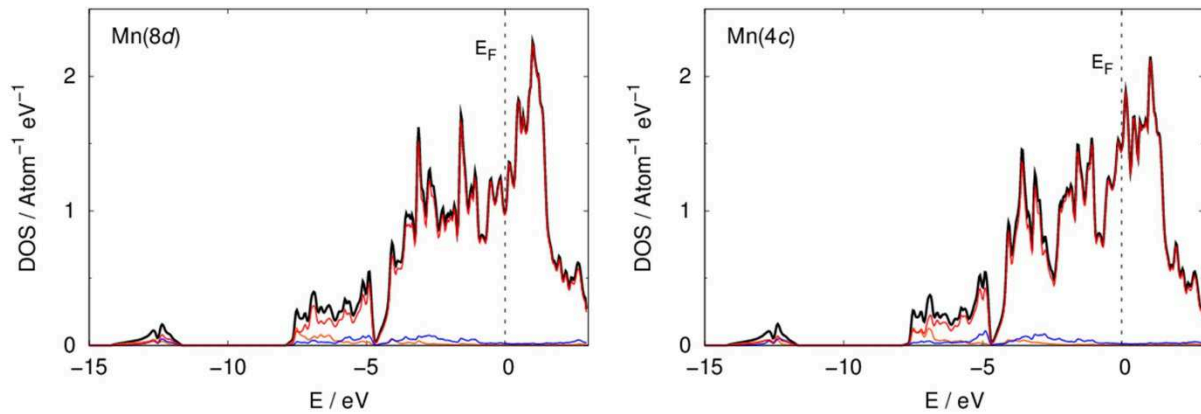


Abbildung 7.4: Zustandsdichten für Mn(8d), links, und Mn(4c), rechts. Schwarze Linien repräsentieren die gesamte DOS, s -, p - und d -Beiträge sind jeweils in orange, blau und rot dargestellt. E_F wird durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Besetzungsdifferenz der p_x -, p_y - und p_z -ähnlichen Zustände beschrieben. Es ist definiert als:

$$\Delta n_p = \frac{n(p_z)}{1/2 (n(p_x) + n(p_y))}. \quad (7.1)$$

Dazu werden die integrierten Zustandsdichten $n(p_x)$, $n(p_y)$ und $n(p_z)$ der p -ähnlichen Zustände bis E_F gebildet. Mit Hilfe von Gleichung 7.1 kann eine Aussage über die Anisotropie der Ladungsverteilung und damit der chemischen Bindung gemacht werden. Ist $\Delta n_p > 1$, sind die p_z -ähnlichen Zustände stärker besetzt, als die p_x - und p_y -ähnlichen Zustände. Es liegt somit eine prolate Ladungsverteilung vor. Diese korreliert mit einem negativen Vorzeichen für V_{ZZ} . Für $\Delta n_p < 1$ sind die p_x - und p_y -ähnlichen Zustände stärker besetzt, als die p_z -ähnlichen Zustände. Die Ladungsverteilung ist oblat, was mit einem positiven Vorzeichen für V_{ZZ} korreliert.^[45,83]

Die DOS der p -ähnlichen Zustände, sowie die Beiträge von p_z und $1/2(p_x+p_y)$ sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Beiträge zur Zustandsdichte liegen für beide Manganatome über den gesamten Energiebereich in derselben Größenordnung. Die Beiträge der semicore Zustände der p -Elektronen zur Zustandsdichte tritt zwischen -14 eV und -12 eV auf. Während die DOS von Mn(4c) in diesem Bereich fast ausschließlich von p_z -ähnlichen Zuständen bestimmt wird, sind die beiden Beiträge für Mn(8d) etwa gleich groß. Zwischen -12 eV und -7,5 eV sind keine Zustände besetzt. Der Hauptbeitrag der p -ähnlichen Zustände zu den Valenzzuständen liegt zwischen -7,5 eV und -1 eV mit einer Pseudolücke bei etwa -4,9 eV. Zum Fermi-Niveau hin nimmt die Zustandsdichte deutlich ab.

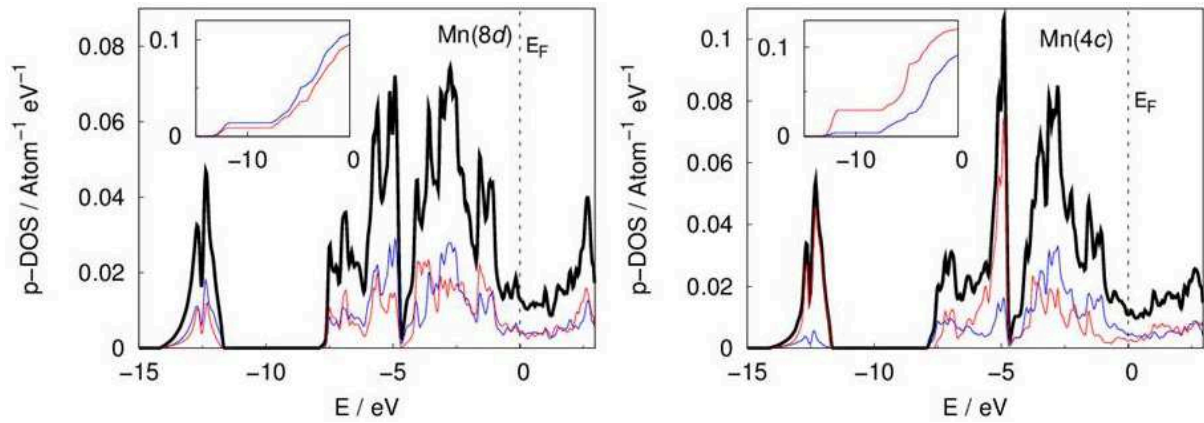


Abbildung 7.5: Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der p -ähnlichen Zustände für Mn(8d), links, und Mn(4c), rechts. Schwarze Linien repräsentieren die gesamte p -DOS, rote Linien p_z -, blaue $\frac{1}{2}(p_x+p_y)$ -Beiträge. E_F wird durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Insets zeigen jeweils die integrierten DOS der p_z - und $\frac{1}{2}(p_x+p_y)$ -Beiträge in rot bzw. blau.

Die integrierten DOS der $\frac{1}{2}(p_x+p_y)$ - und p_z -Zustände bis zum Fermi-Niveau sind in den Insets dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die p_x - und p_y -ähnlichen Zustände für Mn(8d) bei E_F stärker besetzt sind, als p_z -ähnliche Zustände. Damit ergibt sich Δn_p zu 0,89 und es herrscht eine oblate Ladungsverteilung, die sich in der Ebene senkrecht zu V_{ZZ} erstreckt. Für Mn(4c) hingegen sind die p_z -ähnlichen Zustände stärker besetzt und Δn_p ist 1,33. Die Ladungsverteilung ist demnach prolat und ist entlang des V_{ZZ} orientiert. Der Vergleich der Vorzeichen des EFG mit Δn_p bestätigt den Trend, der für die Gallide beobachtet wurde, für Mn_3C (Tabelle 7.3, S. 62).^[82-84]

Wie in Tabelle 7.2 auf Seite 59 ersichtlich ist, ist der Beitrag der d -ähnlichen Elektronen zu V_{ZZ}^{Val} zwar deutlich geringer, als der der p -ähnlichen Elektronen, jedoch keineswegs vernachlässigbar. Als Übergangsmetall ist für Mangan von einem Beitrag der d -ähnlichen Elektronen zur DOS auszugehen. Aus diesen Gründen soll nun ebenfalls eine Analyse der d -Beiträge zur elektronischen Zustandsdichte erfolgen.

Nun kann, analog zu den p -ähnlichen Elektronen, über die integrierten Zustandsdichten der d -ähnlichen Elektronen ($n(d)$) das Anisotropieverhältnis (Δn_d) für beide Manganpositionen ermittelt werden^[84,85]:

$$\Delta n_d = \frac{1/2 \left(n(d_{xz}) + n(d_{yz}) \right) + n(d_{z^2})}{n(d_{x^2-y^2}) + n(d_{xy})}. \quad (7.2)$$

In Abbildung 7.6 sind die DOS der d -ähnlichen Zustände, sowie die Beiträge von $(\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{xy})+d_{z^2})$ und $(d_{x^2-y^2}+d_{yz})$ gezeigt. Die DOS der semicore Zustände zwischen -14 eV und -12 eV sind sehr klein im Vergleich zu den DOS der Valenzzustände. Zwischen -7,5 eV und -4,9 eV ist die Zustandsdichte mit Werten bis 0,5 etwa um einen Faktor 10 größer, als für die semicore Zustände. Während die DOS in diesem Bereich für

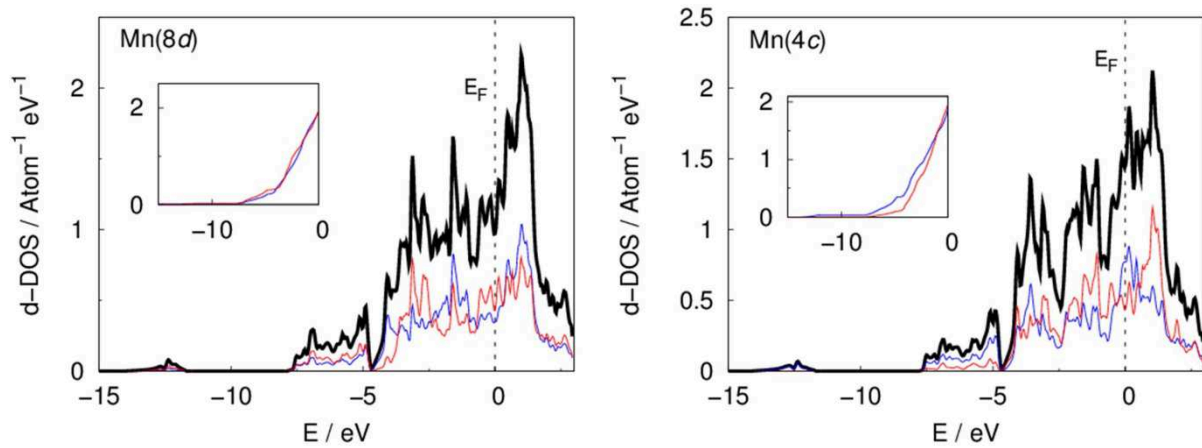


Abbildung 7.6: Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der d -ähnlichen Zustände für Mn(8d), links, und Mn(4c), rechts. Schwarze Linien repräsentieren die gesamte d -DOS, rote Linien $(\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})+d_{z^2})$ -, blaue $(d_{x^2-y^2}+d_{xy})$ -Beiträge. E_F wird durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Insets zeigen jeweils die integrierten DOS der $(\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})+d_{z^2})$ - und $(d_{x^2-y^2}+d_{xy})$ -Beiträge in rot bzw. blau.

Mn(8d) leicht durch den $(d_{x^2-y^2}+d_{xy})$ -Beitrag dominiert wird, dominiert für Mn(4c) der $(\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})+d_{z^2})$ -Beitrag. Oberhalb der Pseudolücke bei -4,9 eV bis zum Fermi-Niveau sind die DOS beider Manganpositionen etwa um den Faktor drei größer als zuvor. Die Zustandsdichte der d -Elektronen wird immer größer, je näher ihre Energie dem Fermi-Niveau kommt. In diesem Bereich dominiert keiner der beiden Beiträge die DOS.

Die integrierten DOS der $(\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})+d_{z^2})$ - und $(d_{x^2-y^2}+d_{xy})$ -Zustände bis E_F sind in den Insets gezeigt. Für beide Mn-Positionen ist eine ähnliche Besetzung der Zustände am Fermi-Niveau zu erkennen. Auch Δn_d liefert mit 0,99 und 0,97 für Mn(8d) bzw. Mn(4c) Werte nahe 1 (Tab. 7.3). Auch wenn der Einfluss der d -ähnlichen Elektronen auf den EFG nicht zu vernachlässigen ist, wie es bei den Galliden der Fall ist, so hat die Ladungsverteilung in den d -Orbitalen für Mn_3C keinen erkennbaren Einfluss auf den EFG.

Tabelle 7.3: V_{ZZ} , Δn_p und Δn_d für Mn(8d) und Mn(4c), links, bzw. rechts.

	Mn(8d)	Mn(4c)
$V_{ZZ} \cdot 10^{21} / \text{Vm}^{-2}$	+1,85	-3,17
Δn_p	0,88	1,33
Δn_d	0,99	0,97

7.4.3 Zusammenfassung der QM-Rechnungen

In Kapitel 7.4.1 wurden die auf Basis experimentell bestimmter Kristallstrukturparameter quantenmechanisch berechneten EFG-Parameter von Mn_3C beschrieben. Für die Mn(8d)-Position ist V_{ZZ} positiv, für Mn(4c) negativ. Dies deutet auf signifikant unterschiedliche Ladungsverteilungen der beiden Positionen hin. Für beide Positionen ist η_Q deutlich von Null verschieden, was einen oblaten EFG-Tensor mit elliptischer Form in der xy -Ebene anzeigt.

Nach einer Strukturoptimierung mit dem Programmpaket VASP sind die Gitterparameter der Struktur um bis zu 5 % kleiner. Diese Verringerung ist dem LDA-Overbinding Problem zuzuschreiben. Die mittels der Strukturdaten dieser optimierten Struktur berechneten EFG-Parameter der Mn(4c)-Position sind nahezu identisch. Die Übereinstimmung von V_{ZZ} der Mn(8d)-Position ist mit 5,1 % Abweichung voneinander sehr gut. Zwar weicht η_Q für die optimierten Strukturdaten um 27,7 % von den Werten der experimentell bestimmten Struktur ab, doch bleibt der Wert deutlich von Null verschieden. Damit bleibt die oblate Form des EFG-Tensors erhalten.

Die Analyse der Valenz- und Gitterbeiträge zu V_{ZZ} , zeigt, dass V_{ZZ}^{tot} von V_{ZZ}^{Val} bestimmt wird. Den größten Valenzbeitrag liefert $V_{ZZ}^{\text{Val}}(\text{pp})$. Dies bedeutet, dass der EFG maßgeblich von den p -ähnlichen Elektronenzuständen bestimmt wird.

Die Analyse der DOS zeigt, dass die Valenzzustände von den d -ähnlichen Elektronen dominiert werden. Die von Null verschiedene DOS bei E_F deutet auf den metallischen Charakter der Probe hin.

Die Analyse der integrierten Zustandsdichten der $\frac{1}{2}(p_x+p_y)$ - und p_z -Zustände zeigt dass bei positivem Vorzeichen von V_{ZZ} für Mn(8d) die $\frac{1}{2}(p_x+p_y)$ -Zustände stärker besetzt sind und bei negativem Vorzeichen für Mn(4c) die p_z -Zustände. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Verhalten, welches bereits für Gallide beobachtet wurde. Der EFG ist demnach auch in Mn_3C ein exzellenter Indikator für die Anisotropie der Ladungsverteilung der Elektronen und somit für die chemische Bindung.

Obwohl der Einfluss der d -ähnlichen Elektronen auf V_{ZZ} nicht vernachlässigbar ist, kann keine Korrelation zwischen der Ladungsverteilung der d -ähnlichen Elektronen und dem Vorzeichen von V_{ZZ} festgestellt werden.

7.5 Festkörper NMR-Signallinienform

7.5.1 Signallinienform bei Zimmertemperatur

In Abbildung 7.7 ist das Festkörper NMR-Spektrum von Probe II für Zimmertemperatur (ZT) in einem externen Magnetfeld von $B_0 = 9.4$ T gezeigt. Dargestellt ist der Frequenzbereich zwischen +10 MHz und -10 MHz mit KMnO_4 in D_2O als Referenz (Kap. 6.4, S. 46). Es sind verschiedene Signalbeiträge zu erkennen. Das Signal-Maximum eines Beitrags mit geringer Frequenzverteilung liegt bei +5,1 MHz. Ein Signalbeitrag mit großer Frequenzverteilung erstreckt sich von 4,2 MHz bis -5,5 MHz. In diesem Bereich befinden sich drei Signalbeiträge mit Maxima bei +1,35 MHz, -0,39 MHz und -0,90 MHz. Aufgrund der Signal-Verschiebungen lassen sich die NMR-Signale jeweils ^{27}Al , ^{13}C und den Signalbeiträgen des ^{55}Mn -CT zuordnen. Der ^{27}Al -Signalbeitrag wird von Al_2O_3 der Kondensatoren des Probenkopfes hervorgerufen. Die Signalbeiträge von ^{13}C und der ^{55}Mn -CT lassen sich den drei Signalen, die aufgrund der Kristallstruktur (Kap. 4.2) erwartet werden, zuordnen. Die ^{55}Mn -Signalbeiträge bei -0,41 MHz und -0,9 MHz lassen

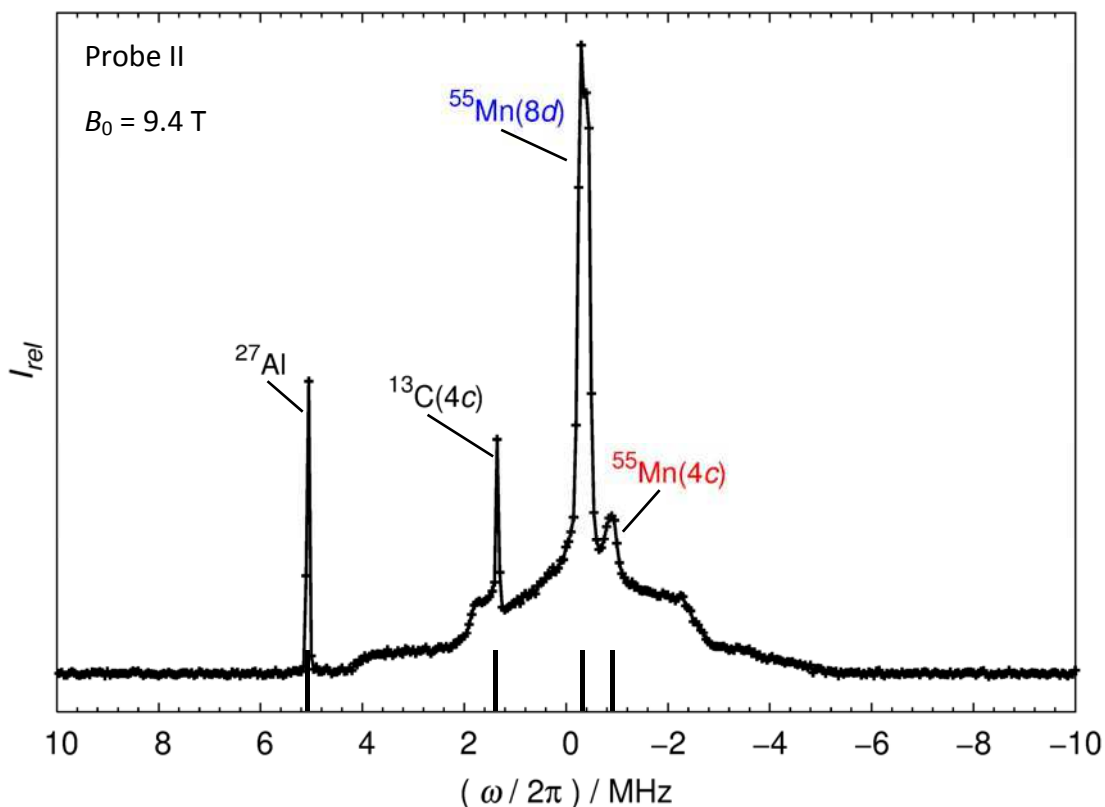


Abbildung 7.7: Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Signal von Probe II bei $B_0 = 9,4$ T. Jede der 401 Einzelmessungen wird durch ein Kreuz symbolisiert.

sich durch Rückschlüsse auf die Kristallstruktur und den QM-Rechnungen der $8d$ - bzw. $4c$ -Wyckoff-Position zuordnen. Das Verhältnis der Multiplizitäten von $Mn(8d)$ zu $Mn(4c)$ beträgt 2:1. Folglich kann auch ein Intensitätsverhältnis von 2:1 für die NMR-Signale angenommen werden. Die Quadrupolkopplung der $^{55}Mn(4c)$ -Position ist deutlich größer, als die der $Mn(8d)$ -Position. Dies führt zu einer größeren Frequenzverteilung für das NMR-Signal der $4c$ -Position. Somit kann der Signalbeitrag mit dem geringeren Signalmaximum bei $-0,9 \text{ MHz} \cong -9076 \text{ ppm}$ dem Signal des $^{55}Mn(4c)$ -CT und der bei $-0,41 \text{ MHz} \cong -4135 \text{ ppm}$ dem des $^{55}Mn(8d)$ -CT zugeordnet werden.

Um den Beitrag der Knight-Verschiebung zu Δ_{iso} abschätzen zu können, werden die Signalverschiebungen der ^{55}Mn -CT mit der Chemischen Verschiebung für Mn-Carbonylkomplexe und ihrer Derivate verglichen. Diese decken den gesamten δ -Bereich für Mangan ab. Mit $\delta = +490 \text{ ppm}$ ist $[Mn(CO)_3(MeCN)_3]^+$ die diamagnetische Manganverbindung mit der geringsten bekannten Abschirmung für ^{55}Mn .^[86,87] Werden die Liganden durch starke π -Elektronen-Akzeptoren, wie Trifluorphosphan substituiert, wird δ negativ. So zeigt die Chemische Verschiebung für $HMn(CO)_{5-x}(PF_3)_x$ einen linearen Verlauf zwischen $\delta = -2578 \text{ ppm}$ für $x = 0$ und $\delta = -2953 \text{ ppm}$ für $x = 5$.^[87,88]

Für Mn_3C liegt Δ_{iso} außerhalb dieses für δ üblicherweise beobachteten Bereichs. Somit sind signifikante Beiträge der Knight-Verschiebung zu Δ_{iso} vorhanden. Bemerkenswert ist, dass im Gegensatz zu den meisten Metallen, K für beide ^{55}Mn -Positionen negativ ist. Jaccarino hat bereits 1960 nachgewiesen, dass K für α - und β -Mn negativ ist.^[89] Während der Beitrag zu K durch Polarisierung der $4s$ -Elektronen positiv ist, ist der durch Polarisierung der $3d$ -Elektronen negativ und größer. Dies führt insgesamt zu einem negativen Wert für K .^[90,91] El-Hanany und Warren konnten schließlich nachweisen, dass K abhängig von der kristallographischen Position in α - und β -Mn positiv oder negativ sein kann. Die negativen Werte für K sind deutlich größer, als die positiven.^[92] Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen aus den Berechnungen der elektronischen DOS am Fermi-Niveau. Diese sind von Null verschieden und zeigen somit den metallischen Charakter der Probe. Zudem wird die DOS in diesem Bereich durch d -Elektronen dominiert, welche durch ihre Polarisierung die negative Knight-Verschiebung verursachen. Für die $Mn(4c)$ -Position sind mehr Zustände am Fermi-Niveau besetzt, als für die $Mn(8d)$ -Position. Dies bedingt die größere Verschiebung des $^{55}Mn(4c)$ -NMR-Signals zu niedrigeren Frequenzen. Die Signalbeiträge, die sich zwischen $4,2$ und $-5,5 \text{ MHz}$ erstrecken, setzen

sich aus der Überlagerung der Satelliten-Signalbeiträge, der beiden ^{55}Mn -Positionen zusammen.

7.5.1.1 Abschätzung des spektralen Bereichs

Die Überlagerung der beiden ^{55}Mn -Signale führt dazu, dass die Signallinienformen des CT und der ST von Mn(4c) nur schwer zu bestimmen sind. Um genaue Informationen zu den Quadrupolkopplungsparametern zu erhalten, ist es unumgänglich, die äußeren Satelliten möglichst präzise zu erfassen, damit diese bei der Anpassung berücksichtigt werden. Abbildung 7.8 zeigt die mit SIMPSON simulierten Signale von Mn(4c) und Mn(8d). Zur Simulation auf Basis der QM-Rechnungen (Kap. 7.3.1) wurden die Parameter mit der größten Quadrupolkopplung verwendet. Diese liefern das Spektrum mit der größten Frequenzverteilung und somit die größte Sicherheit, dass der gemessene spektrale Bereich ausreichend ist, um das gesamte Signal zu erfassen. Das Mn(4c)-Signal erstreckt sich von 8.4 bis -9.9 MHz. Der gemessene Bereich erfasst das gesamte Signal und ist ausreichend, alle Informationen zu den NMR-Parametern zu erhalten.

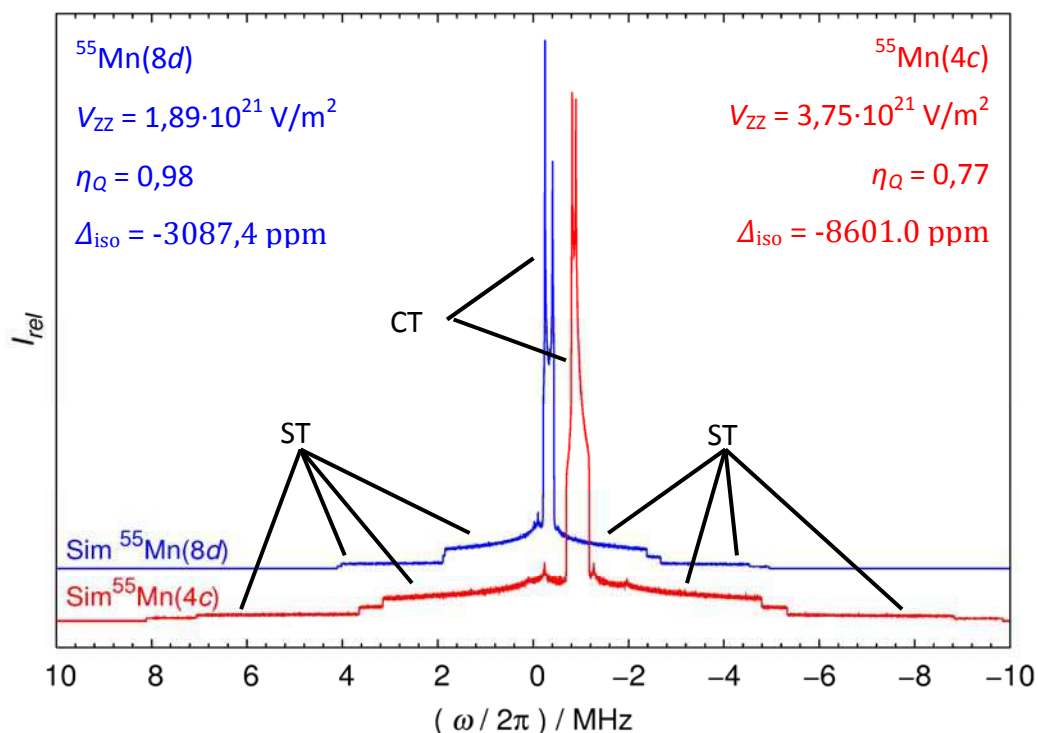


Abbildung 7.8: Mit SIMPSON simulierte ^{55}Mn -Signale auf der 8d- (blau) und 4c-Wyckoff-Lage (rot). Die jeweiligen Simulationsparameter sind in den entsprechenden Farben angegeben.

7.5.1.2 Vergleich der Spektren bei $B_0 = 9,4 \text{ T}$ und $11,74 \text{ T}$

Die bei ZT aufgenommenen Frequenz-Sweep-NMR-Spektren der Proben I und II für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ bzw. $B_0 = 9,4 \text{ T}$ sind zum Vergleich in Abbildung 7.9 dargestellt. Da die Spektren bei unterschiedlichen Feldstärken gemessen wurden, ist die Verschiebung in Parts per Million (ppm) angegeben:

$$\frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \cdot 10^6 = \text{ppm}. \quad (7.2)$$

Dabei entsprechen ν_{Probe} und ν_{Ref} der Frequenz der isotropen Verschiebung der Probe bzw. der Referenzsubstanz. So wird die Angabe der Verschiebung feldunabhängig und Spektren, die in unterschiedlichen B_0 gemessen wurden, können miteinander verglichen werden.

Die NMR-Spektren in beiden B_0 stimmen in der grundlegenden Wiedergabe der Signallinienform der ^{55}Mn -Zentral- und Satelliten-Übergänge, sowie der ^{13}C -Position überein. Die Signale von ^{55}Mn und ^{13}C liegen auf der ppm-Skala für beide externen Felder im gleichen Verschiebungsbereich. Aufgrund der unterschiedlichen Schrittweite zwischen den Einzelmessungen (Kap. 6.5.2, S. 48), können die Signalmaxima leicht voneinander abweichen. Für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ führt dies zu einem kleineren ^{13}C -NMR-Signal, als bei $B_0 = 9,4 \text{ T}$, da der Messpunkt nicht genau auf dem Signalmaximum von ^{13}C liegt. Das NMR-Spektrum für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ zeigt keinen Signalbeitrag des Aluminiums der Kondensatoren.

Neben Quadrupolkopplung zweiter Ordnung wird die Signallinienform des Zentralübergangs von $^{55}\text{Mn}(8d)$ durch Anisotropie der Signalverschiebung (Δ_{aniso}) beeinflusst. Für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ ist im Signal des $^{55}\text{Mn}(8d)$ -CT eine Schulter zu niedrigeren Frequenzen zu erkennen. Diese wird für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ nicht beobachtet. Dies liegt ebenfalls an der größeren Schrittweite zwischen den Einzelmessungen.

Die Frequenzverteilung der Satelliten-Signale ist für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ deutlich geringer, als für $B_0 = 9,4 \text{ T}$. Aus diesem Grund liegt das ^{13}C -Signal im oberen Spektrum genau am Rand des ersten Satellitensignals, bei etwa 13000 ppm. Die Schulter, die im unteren Spektrum bei etwa 18000 ppm liegt, kann daher für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ nicht dargestellt werden. Dies liegt daran, dass sich die Signalverschiebung proportional zu B_0 entwickelt, während die Quadrupolkopplung 1. Ordnung unabhängig von B_0 ist. Dies führt zur Verschiebung des ^{13}C -Signals im Verhältnis zu den Signalen der ^{55}Mn -Satelliten-

Übergänge und zur geringeren Frequenzverteilung der ^{55}Mn -Satelliten-Signale für das größere B_0 .

Die simulierten Spektren aus den Linienformanpassungen geben die Signallinienform für beide B_0 gut wieder. Nur die Intensität der Mn(4c)-Signale kann für das festgelegte Verhältnis von 2:1 nicht korrekt wiedergegeben werden.

Die durch Least-Square-Signalanpassung extrahierten NMR-Kopplungsparameter sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Die Werte von V_{ZZ} der zwei Mn-Positionen stimmen für beide B_0 sehr gut miteinander überein. Die Abweichungen betragen 1,5 % für Mn(8d) und 1,6 % für Mn(4c). Auch die Übereinstimmung von η_Q der Mn(8d)-Position ist mit einer Abweichung von 3,1 % sehr gut. Für die Mn(4c)-Positionen wird für Probe I mit $\eta_Q = 0,71$ jedoch ein etwa doppelt so großer Asymmetrieparameter erhalten, wie für Probe II mit $\eta_Q = 0,34$. Dieser Unterschied wird durch die Überlagerung der beiden ^{55}Mn -Signale, sowie der intensitätsschwachen Signalbeiträge der ST des $^{55}\text{Mn}(4c)$ -Signals hervorgerufen. Dies erschwert die exakte Erfassung der Signallinienform und damit die Bestimmung von η_Q .

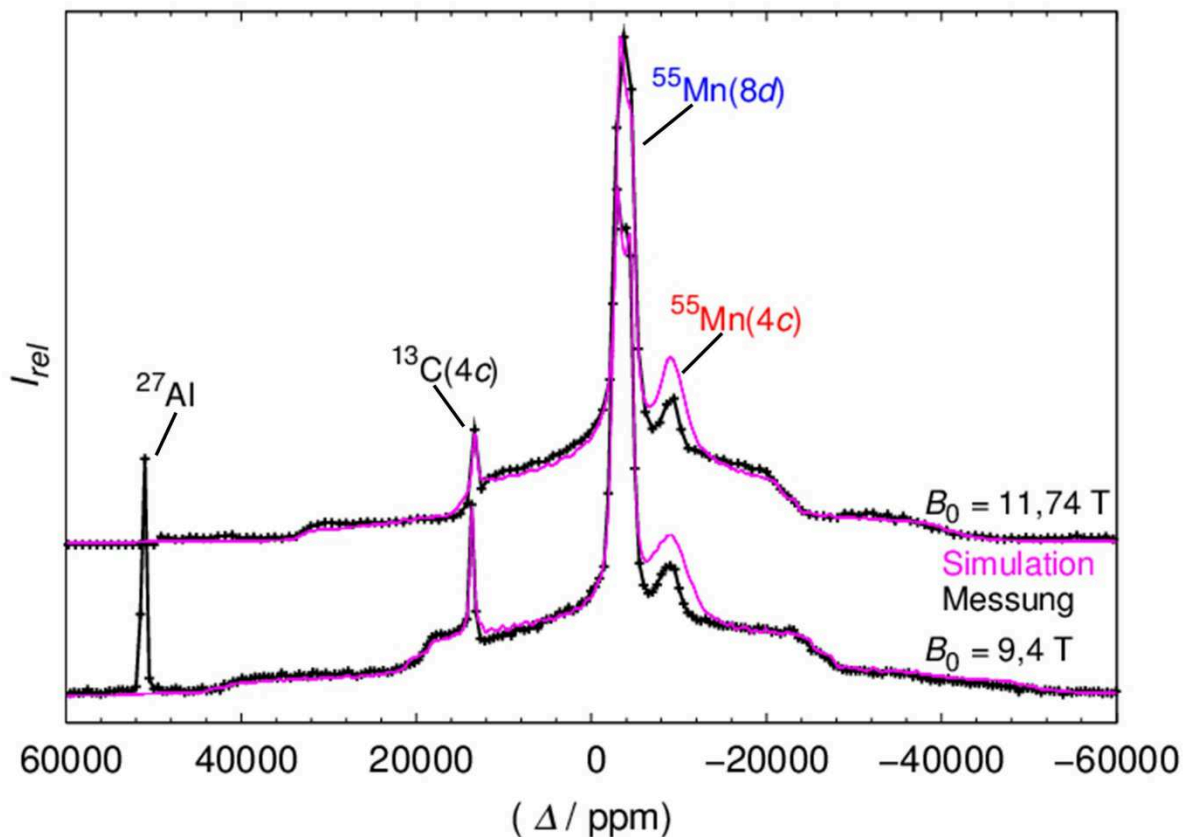


Abbildung 7.9: Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Spektrum von Mn_3C , bei ZT und $B_0 = 9.4 \text{ T}$, unten bzw. $B_0 = 11.74 \text{ T}$, oben, jeweils in schwarz. Die Einzelmessungen werden durch Kreuze symbolisiert. In magenta ist das simulierte Spektrum aus der Signalanpassung gezeigt.

Tabelle 7.4: Durch Signalanpassung bei ZT extrahierte NMR-Kopplungsparameter der Proben I (links) und II (rechts) für $B_0 = 11,74$ T bzw. $B_0 = 9,4$ T.

	Probe I		Probe II	
	$B_0 = 11,74$ T		$B_0 = 9,4$ T	
	Mn(8d)	Mn(4c)	Mn(8d)	Mn(4c)
$ V_{ZZ} \cdot 10^{21} / \text{Vm}^{-2}$	1,94	3,71	1,91	3,77
η_Q	0,96	0,71	0,99	0,34
$\Delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$	-3741	-8860	-3386	-8506
$\Delta_{\text{aniso}} / \text{ppm}$	-1101	120	-1244	80
I_{rel}	2	1	2	1

Der Vergleich mit den QM berechneten Parametern nach Strukturoptimierung mittels VASP (Kap. 7.4.1, Tab. 7.1, S. 57) zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die experimentell ermittelten Werte von $V_{ZZ}(8d)$ sind 4,9 % bzw. 3,2 % größer, als die berechneten. Für $\eta_Q(8d)$ betragen die Abweichungen +15,7 % bzw. +19,3 % zum Berechneten Wert. Für die Mn(4c)-Position betragen die Abweichungen +17,0 % bzw. +18,9 % für V_{ZZ} und +26,8 % bzw. -39,3 % für η_Q . Auch hier resultieren die größeren Abweichungen der Werte für Mn(4c) aus der Überlagerung und der Intensitätsschwäche der Signale. Die erwartete Abweichung zwischen experimentell bestimmten und berechneten Parametern liegt bei bis zu 15 %.^[82] Innerhalb dieser Abweichungen können die Parameter als identisch angesehen werden. Demzufolge findet sich insgesamt eine gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell bestimmten Parameter. Lediglich die Übereinstimmung der Asymmetrieparameter der 4c-Position ist aus den oben genannten Gründen nicht mit der zu erwartenden Genauigkeit gegeben. Für einen Vergleich der Signalverschiebungsparameter Δ_{iso} und Δ_{aniso} fällt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung für beide B_0 auf. So betragen die Abweichungen von Δ_{iso} 9,5 % und 4,0 % für Mn(8d) bzw. Mn(4c). Für Δ_{aniso} sind es jeweils 13,0 % bzw. 33,3 % Abweichung. Dabei muss der systematische Fehler, der durch die Schrittweite zwischen den Einzelmessungen der Frequenz-Sweep-Experimente entsteht, berücksichtigt werden. Für jede Einzelmessung ergibt sich eine Ungenauigkeit in der Resonanzfrequenz von ± 403 ppm für die Messung bei $B_0 = 11,74$ T und ± 252 ppm für die Messung bei $B_0 = 9,4$ T. Wird dies berücksichtigt, so stimmen die Verschiebungen der beiden Messungen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Zur Bestimmung der Quadrupolkopplungsparameter ist die exakte Erfassung der Signallinienform nötig. Durch die Überlagerung der Signale ist es für das $^{55}\text{Mn}(4c)$ -Signal unumgänglich vor allem die Form der äußeren Satelliten-Signale zu erfassen. Aus diesem Grund wurde die Anpassung zur Bestimmung der NMR-Parameter zunächst für $T = 7\text{ K}$ durchgeführt, da das thermische Rauschen hier minimiert ist. Zur Anpassung der Signale an die Spektren bei anderen Temperaturen, wurden daher ausschließlich Δ_{iso} , Δ_{aniso} sowie das Linebroadening (LB) variiert. Durch LB können Anpassungen der Signallinienform vorgenommen werden, die einen anderen Ursprung als Δ_{aniso} oder die Quadrupolkopplung haben. Dazu zählen z.B. Änderungen der Signallinienform aufgrund von geänderten Spinfluktuationen der Elektronen oder Unregelmäßigkeiten der Kristallite. Es wurde angenommen, dass die Änderung der Temperatur, abgesehen von thermischer Ausdehnung^[28], zu keiner weiteren Änderung der Struktur führt. Daher wurden die strukturabhängigen Parameter für die Anpassung der NMR-Signallinienform für die übrigen Temperaturen konstant gehalten. Eine detailliertere Diskussion des NMR-Spektrums für $T = 7\text{ K}$ und der temperaturabhängige Vergleich der NMR-Kopplungsparameter folgt in Kapitel 7.5.4 ab Seite 75. Dort sind die entsprechenden Werte in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

7.5.2 High-Speed-MAS

Zunächst gilt es für die ^{55}Mn NMR-Signale mit ausgeprägter Quadrupolkopplung zu klären, ob bei einer Rotationsfrequenz von $\nu_{\text{rot}} = 67\text{ kHz}$ das *fast rotation limit* für den Zentralübergang erreicht ist. Derzeit liegt die technische Begrenzung für die in Aachen und Dresden zur Verfügung stehende Ausstattung bei $\nu_{\text{rot}} = 67\text{ kHz}$, obwohl es seit kurzem Probenköpfe gibt, die eine Rotationsfrequenz $\nu_{\text{rot}} = 110\text{ kHz}$ ermöglichen. Das *fast rotation limit* ist die Rotationsfrequenz, ab der keine weitere Ausmittelung der Quadrupolkopplungs-Wechselwirkungen und damit keine weitere Steigerung der Auflösung erhalten wird. Zu diesem Zweck wurden mit SIMPSON Spektren des $\text{Mn}(8d)$ -Signals bei Rotationsfrequenzen zwischen 67 kHz und 2 MHz simuliert (Abb. 7.10). Für Rotationsfrequenzen von 67 kHz , 500 kHz und 1 MHz sind jeweils deutliche Änderungen der Signallinienform zu erkennen. Die Änderung der Linienform zwischen $\nu_{\text{rot}} = 1\text{ MHz}$ und 2 MHz fallen dagegen sehr gering aus. Simulationen für höhere Rotationsfrequenzen

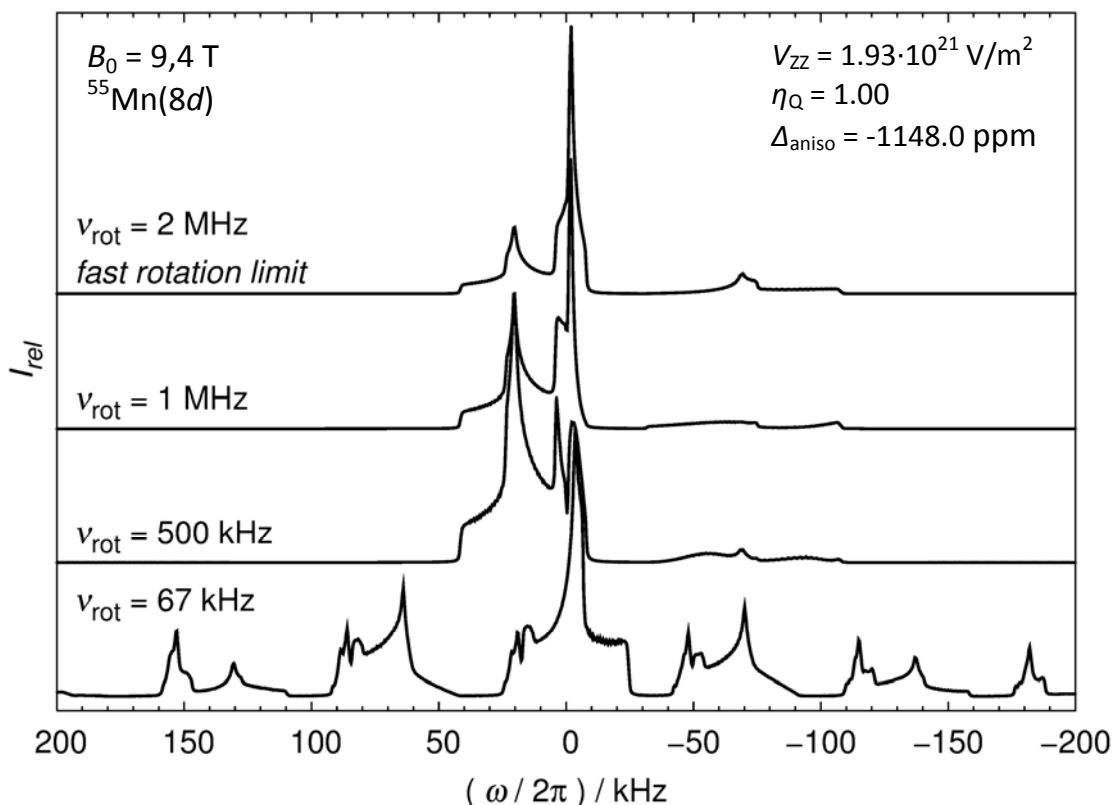


Abbildung 7.10: Mit SIMPSON simulierte MAS-Spektren von $^{55}\text{Mn}(8d)$ für $B_0 = 9.4 \text{ T}$ und Rotationsfrequenzen von 67 kHz, 500 kHz, 1 MHz und 2 MHz (von unten nach oben). Die Simulationsparameter sind oben rechts angegeben. Das *fast rotation limit* ist für $v_{\text{rot}} = 2 \text{ MHz}$ erreicht.

zeigen keine weitere Änderung der Linienform, was zeigt dass das *fast rotation limit* für $v_{\text{rot}} = 2 \text{ MHz}$ erreicht ist. Mit $v_{\text{rot}} = 2 \text{ MHz}$ erstreckt sich das Signal des CT über einen Bereich von insgesamt ca. 150 kHz, mit dem Signalmaximum bei etwa 0 kHz. Im Gegensatz dazu liegt das Signalmaximum für eine Rotationsfrequenz von 67 kHz bei etwa 20 kHz. Zudem findet zwischen -40 kHz und -110 kHz eine Überlagerung der Rotationsseitenbanden mit dem Signal statt. Das *fast rotation limit* ist für die Mangansignale bei $v_{\text{rot}} = 67 \text{ kHz}$ eindeutig nicht erreicht. Eine detaillierte Analyse des ^{55}Mn MAS Signals liefert somit keine Informationen zu möglichen Fremdsignalen.

Mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ besitzt ^{13}C ausschließlich magnetische Wechselwirkungen. Es ist zu erwarten, dass die Signale eine geringere Frequenzverteilung aufweisen und mögliche Fremdsignale aufgelöst werden können, sodass MAS Messungen erfolgversprechend erscheinen.

Das ^{13}C -High-Speed-MAS-Signal von Probe II ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Da nur eine C-Position in Mn_3C vorhanden ist (Kap. 4.2.1, S. 38), wird auch nur ein ^{13}C -Signal erwartet. Es sind jedoch zwei ^{13}C -Signale zu erkennen. Ein Minoritätssignal bei 0 kHz

und ein Majoritätssignal bei 86 kHz (885 ppm). Der Frequenzunterschied der Signale von 86 kHz zeigt, dass es sich dabei nicht um eine Rotationsseitenbande handeln kann. Neben den beiden ^{13}C -Signalen ist ein Störsignal zu sehen, welches der Sendefrequenz von Hitradio 100,5 zugeordnet werden kann. Das Kohlenstoffsignal bei ca. 0 ppm deutet auf eine Verunreinigung der Probe hin. Aufgrund des thermischen Rauschens können die Rotationsseitenbanden nicht ausgemacht werden.

Das ^{13}C -MAS-Signal von Probe I für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ und $\nu_{\text{rot}} = 60 \text{ kHz}$ zeigt ebenfalls zwei Kohlenstoffsignale (Abb. 7.12). Der Abstand zwischen den beiden Signalen beträgt 107 kHz. Dies entspricht einem Wert von 854 ppm, was sehr gut mit dem Wert von 855 ppm für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ übereinstimmt. Die Rotationsseitenbanden des Majoritätssignals sind deutlich erkennbar. Sie sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

Der auf der ppm-Skala identische Abstand der beiden ^{13}C -Signale zeigt, dass das zweite Signal in beiden Fällen den gleichen Ursprung haben dürfte. Es besteht die Möglichkeit, dass es durch Kohlenstoffatome hervorgerufen wird, welche die Oktaeder- oder Tetraederlücken in Mn_3C teilweise besetzen (Kap. 4.2).

Im Verhältnis zum Majoritätssignals scheint die Linienform des Minoritätssignals

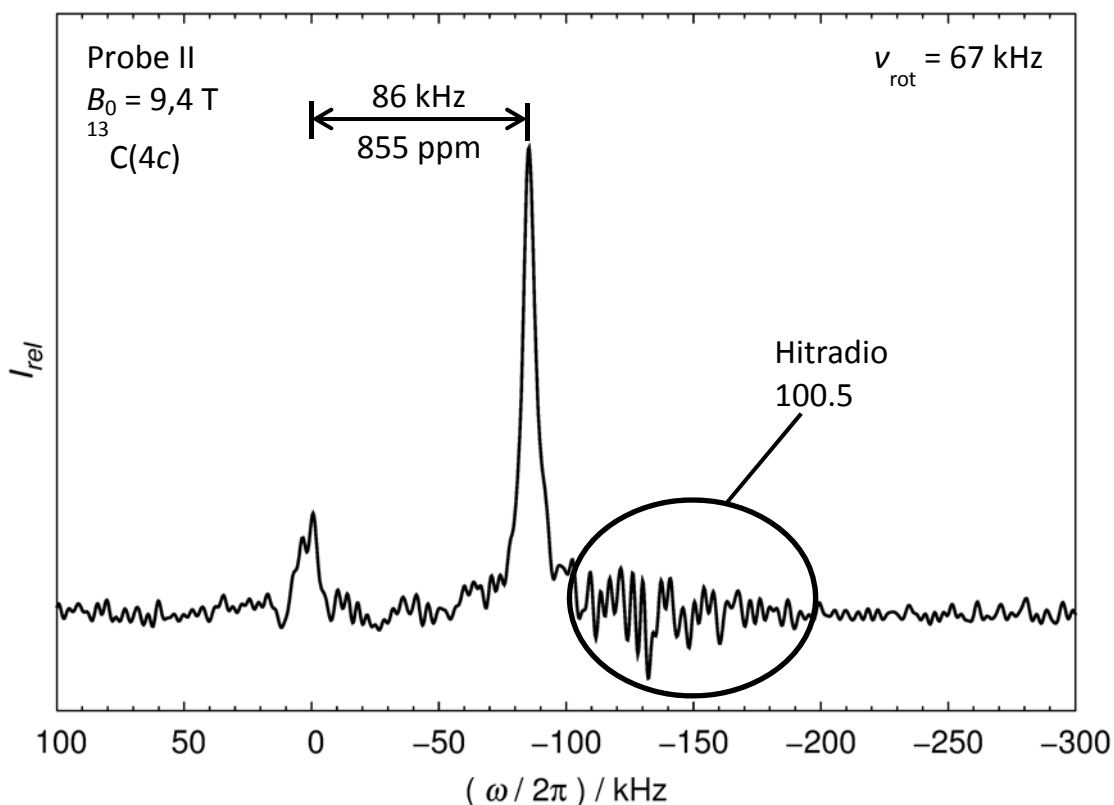


Abbildung 7.11: High-Speed-MAS-NMR-Signal von ^{13}C in Mn_3C für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ und $\nu_{\text{rot}} = 67 \text{ kHz}$. Störfrequenzen durch Radioeinstrahlung wurden extra gekennzeichnet.

deutlich stärker von Fehlordnung geprägt zu sein. Bei teilweise Besetzung der Oktaeder- oder Tetraederlücken durch C-Atome, müsste auch die Signallinienform des Majoritätssignals deutlichere Anzeichen von Fehlordnung aufweisen. Es ist möglich, dass die „scheinbare“ Fehlordnung durch geringe Kristallinität der Probe hervorgerufen wird. In Verbindung mit den Erkenntnissen aus der Röntgenpulverdiffraktometrie (Kap. 7.2) kann der Schluss gezogen werden, dass das zweite Kohlenstoffsignal wahrscheinlich von einer Fremdphase geringer Kristallinität stammt. Da das zusätzliche ^{13}C -Signal in den Spektren beider Proben vorhanden ist, wird die These gestützt, dass die Fremdphase in beiden Proben vorhanden ist. Ein Vergleich der Signalintensitäten von Majoritäts- und Minoritätssignal zeigt ein Verhältnis von 1:0,19 für Probe II und 1:0,12 für Probe I. Die unterschiedlichen Signalintensitätsverhältnisse deuten ebenfalls auf eine Verunreinigung hin. Eine teilweise Besetzung der Oktaeder- und Tetraederlücken wird daher ausgeschlossen.

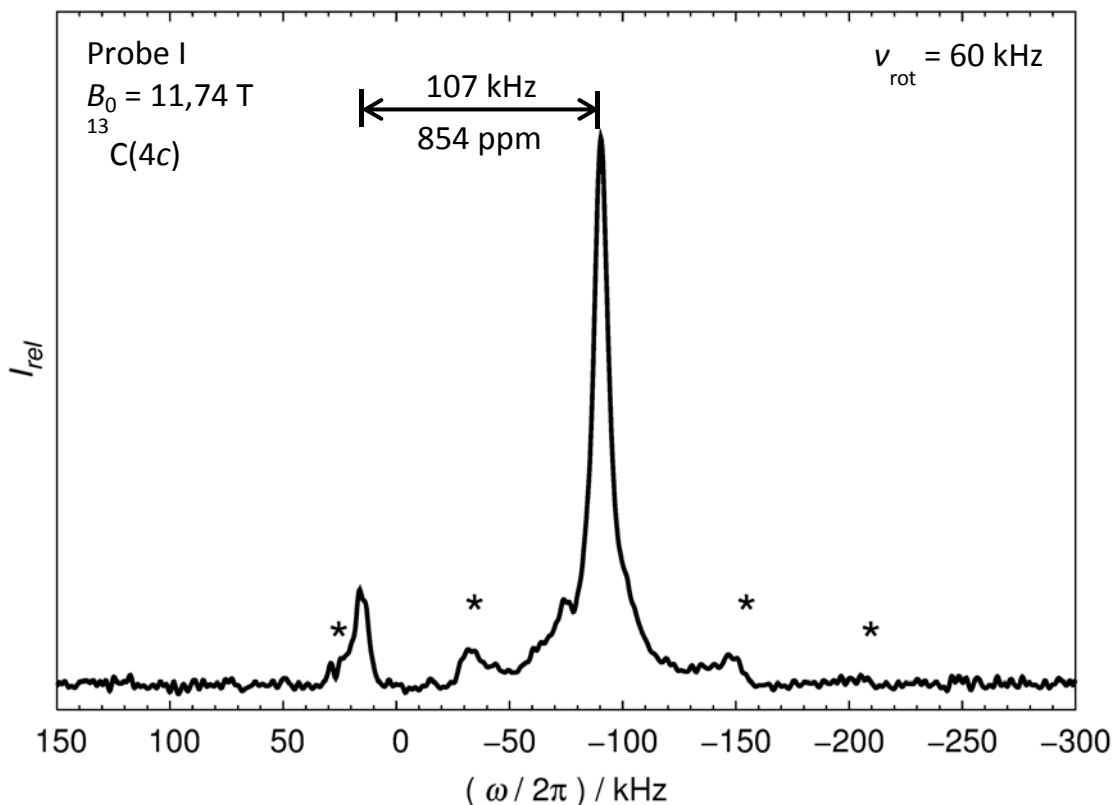


Abbildung 7.12: High-Speed-MAS-NMR-Signal von ^{13}C in Mn_3C für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ und $v_{\text{rot}} = 60 \text{ kHz}$. Die Rotationsseitenbanden sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

7.5.3 Zusammenfassung der Untersuchungen bei ZT

Das Frequenz-*Sweep*-NMR-Spektrum von Mn_3C wurde für zwei Feldstärken von $B_0 = 9,4 \text{ T}$ und $B_0 = 11,74 \text{ T}$ aufgenommen. Die Spektren sind von Quadrupolkopplung dominiert. Das Spektrum für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ erstreckt sich über einen Bereich von 95000 ppm, das für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ über 74000 ppm. Zudem werden für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ vier Signalmaxima detektiert, für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ drei. Mit Hilfe der Signalverschiebung lassen sich die Signale den beiden Mn-Positionen und der C-Position zuordnen, die auf Basis der Kristallstruktur zu erwarten sind. Das zusätzliche Signal für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ kann ^{27}Al zugeordnet werden. Das Signal wird durch Al_2O_3 hervorgerufen, welches in den Kondensatoren des Probenkopfes enthalten ist. Mit Hilfe der Ergebnisse der QM-Rechnungen konnten die beiden ^{55}Mn -Signale den *8d*- und *4c-Wyckoff*-Positionen von Mn_3C zugeordnet werden. Somit konnten alle auf Basis der Kristallstruktur erwarteten Signale detektiert und zugeordnet werden. Es werden keine weiteren Signale beobachtet. Das Vorhandensein von Fehlstellen sowie die Besetzung der Oktaeder- und Tetraederlücken durch C-Atome in der Kristallstruktur (Kap. 4.2.1, S. 38) kann durch die Frequenz-*Sweep*-Messungen nicht bestätigt werden.

Der Vergleich der mittels Signallinienformenanalyse extrahierten Quadrupolkopplungsparameter mit den QM-berechneten (Kap. 7.4.1, S. 56) zeigt eine gute Übereinstimmung. Lediglich der experimentell bestimmte Wert für η_Q weicht signifikant von den Berechnungen ab. Diese Abweichungen entstehen durch die Überlagerung des $^{55}\text{Mn}(4c)$ -Satelliten-Signals mit dem $^{55}\text{Mn}(8d)$ -Signal. Dadurch wird die exakte Erfassung der Signallinienform erschwert und damit die Bestimmung der NMR-Kopplungsparameter. Beide ^{55}Mn -Signale sind stark zu niedrigen Frequenzen verschoben, was der Knight-Verschiebung zuzurechnen ist.

High-Speed-MAS-Experimente an ^{13}C zeigen für beide externen Felder zwei ^{13}C -Signale im Abstand von etwa 855 ppm. Da die beiden Signale scheinbar unterschiedlich stark von Fehlordnung beeinflusst werden, wird unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Röntgenpulverdiffraktometrie (Kap. 7.2, S. 54) angenommen, dass es sich bei dem Minoritätssignal um das Signal einer Fremdphase geringer Kristallinität handelt.

7.5.4 Temperaturabhängigkeit der NMR-Signallinienform

Im Folgenden wird die temperaturabhängige Änderung der Mn_3C -Signallinienform beider Proben analysiert. Diese soll erste Rückschlüsse auf das magnetische Verhalten von Mn_3C erlauben. In Abbildung 7.13 sind Ausschnitte der NMR-Spektren für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ und $B_0 = 9,4 \text{ T}$ und für verschiedene Temperaturen gezeigt. Zur effizienten Nutzung der Messzeit und des zur Kühlung benötigten Heliums wurde die Frequenz-Sweep-Messung für $1,8 \text{ K}$ auf den Bereich von 10 MHz beschränkt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde dieser Ausschnitt für alle gezeigten NMR-Spektren gewählt. Die Frequenz ist in MHz angegeben, das Maximum des ^{13}C -NMR-Signals bei ZT wurde als Referenzpunkt bei 0 MHz gewählt. Die roten Linien markieren die Resonanzfrequenz der Signalmaxima bei ZT. Die drei zuvor diskutierten Signalbeiträge von ^{13}C und ^{55}Mn sind gut erkennbar. Durch die Auftragung der Frequenz in MHz und die Feldstärkenabhängigkeit von Δ_{iso} sind die ^{55}Mn -Signale für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ stärker zu negativen Frequenzen verschoben, als für $B_0 = 9,4 \text{ T}$.

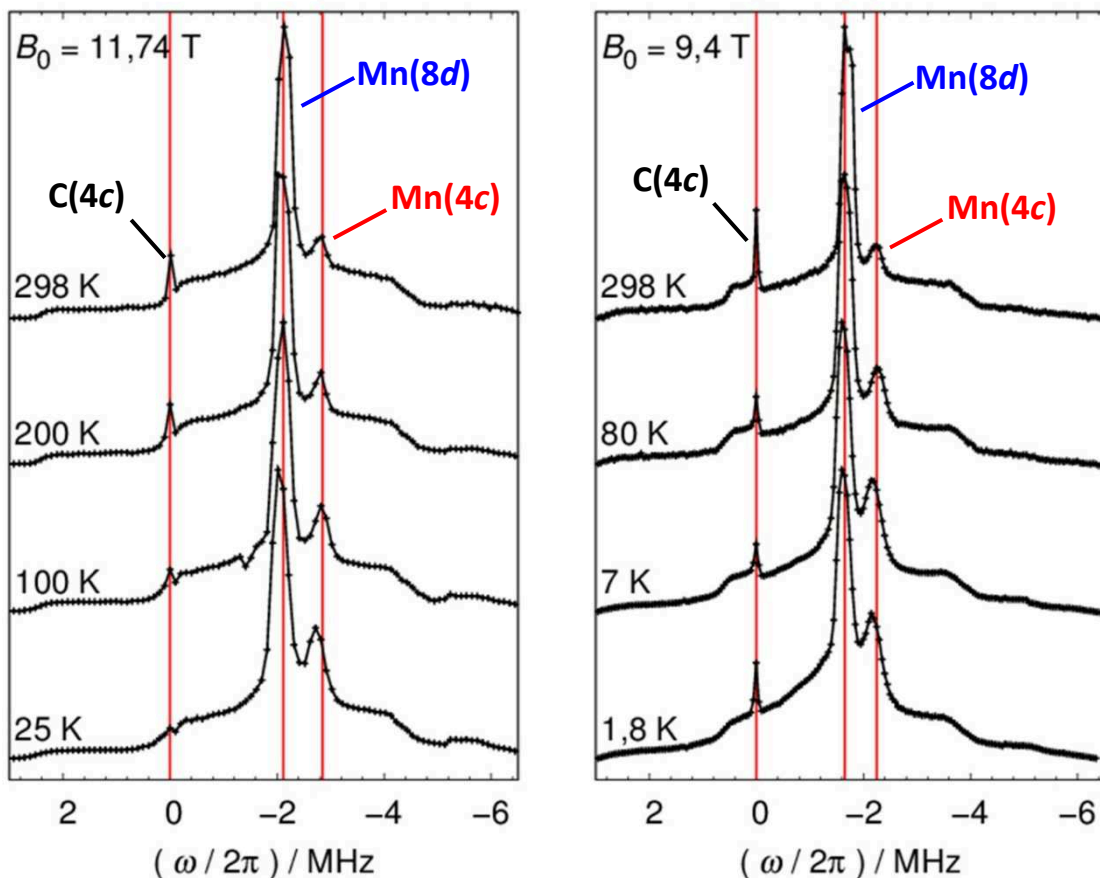


Abbildung 7.13: NMR-Signale der Proben I und II, jeweils für $B_0 = 11,74 \text{ T}$, links, und $B_0 = 9,4 \text{ T}$, rechts, für verschiedene Temperaturen. Die roten Linien geben die Signalmaxima bei ZT wieder.

Die NMR-Spektren zeigen für beide B_0 ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten. Zunächst fällt auf, dass das Signalmaximum der Mn(4c)-Position im Verhältnis zum Signalmaximum der Mn(8d)-Position mit sinkender Temperatur größer wird. Für $B_0 = 9,4$ T ist zudem ein „Verschmieren“ des CT-Signals von Mn(8d) zu erkennen. Dadurch kann die Schulter, die im Spektrum für ZT zu erkennen ist, nicht mehr aufgelöst werden. Diese beiden Effekte rühren von einer erhöhten Frequenzverteilung des Mn(8d)-CT-Signals mit fallender Temperatur her.

Des Weiteren ist eine Abnahme der relativen ^{13}C -Signalintensität zu verzeichnen. Für $B_0 = 11,74$ T ist sie bei 25 K so gering, dass das Signal neben dem des $^{55}\text{Mn}(8d)$ -Satelliten nicht mehr auszumachen ist. Für $B_0 = 9,4$ T ist das ^{13}C -Signal im ganzen Temperaturbereich erkennbar. Zwischen ZT und 7 K nimmt die Signalintensität scheinbar ab, bei 1,8 K nimmt sie wieder etwas zu. Diese Variationen im Verlauf der ^{13}C -Signalintensität können durch Unterschiede im Relaxationsverhalten der Isotope für verschiedene magnetische Flussdichten liegen. Zudem ist es möglich, dass das ^{13}C -Signal für $B_0 = 11,74$ T bei 25 K nicht mehr erkennbar ist, weil der Messpunkt nicht genau bei der Frequenz des Signalmaximums liegt. Die Intensitätszunahme bei $T = 1,8$ K für $B_0 = 9,4$ T lässt sich dadurch erklären, dass für diese Temperatur die Abschirmung der Störfrequenzen im Bereich der Radiowellen nicht gänzlich gelungen ist (Kap. 6.6, S. 50). Da die Abschirmung des Probenkopfes mit Silversilk für jedes neue Experiment separat vorgenommen wird, besteht eine gewisse Anfälligkeit für Fehlerquellen im apparativen Aufbau.

Schließlich fällt die Verschiebung der ^{55}Mn -CT-Signale zu höheren Frequenzen mit sinkender Temperatur auf. Für $B_0 = 11,74$ T beträgt sie jeweils $100 \text{ kHz} \cong 807 \text{ ppm}$ bzw. einem Schritt der Frequenz-Sweep-Messung. Für $B_0 = 9,4$ T wird das $^{55}\text{Mn}(8d)$ -Signal um $50 \text{ kHz} \cong 504 \text{ ppm}$ und das $^{55}\text{Mn}(4c)$ -Signal um $100 \text{ kHz} \cong 1008 \text{ ppm}$ verschoben. Dies entspricht einer Verschiebung des Signalmaximums um einen bzw. zwei Schritte des Frequenz-Sweep-Experiments. Für das ^{13}C -Signal ist keine Verschiebung festzustellen. Diese geringe Verschiebung der Signalmaxima deutet auf eine nur geringe Änderung des lokalen Magnetfeldes mit sinkender Temperatur. Damit muss Mn_3C aufgrund der Signalverschiebung im untersuchten Temperaturbereich als paramagnetisch angesehen werden.

Im Folgenden wird die temperaturabhängige Änderung der Signallinienform mittels Linienformanpassung untersucht. Da das NMR-Spektrum von für $T = 7$ K allen weiteren

Anpassungen zugrunde gelegt wurde, soll dieses zunächst detailliert diskutiert werden. Abbildung 7.14 zeigt das gemessene Spektrum für $T = 7$ K, sowie die aus der Anpassung erhaltene Simulation mit den Einzelbeiträgen von $^{55}\text{Mn}(8d)$, $^{55}\text{Mn}(4c)$ und $^{13}\text{C}(4c)$. Das Spektrum zeigt die bereits in Kapitel 7.4.1 diskutierten Signalbeiträge. Aufgrund des verminderten thermischen Rauschens können auch noch Signalbeiträge der Mn(4c)-Satelliten-Signale bei +5,5 MHz (55486 ppm) und -7,2 MHz (72613 ppm) ausgemacht werden. Zudem sind die Signale der ST stärker strukturiert und geben die „Abstufungen“ der Signalintensitäten durch die einzelnen Beiträge deutlicher wieder, als für ZT. Aufgrund des veränderten Verhältnisses der Signalmaxima von Mn(8d) und Mn(4c) kann das Signalintensitätsverhältnis von 2:1 durch das simulierte Spektrum besser wiedergegeben werden. Die durch Signalanpassung erhaltenen NMR-Kopplungsparameter für alle Temperaturen sind zum Vergleich in Tabelle 7.5 auf Seite 78 zusammengefasst.

Nachdem die Signallinienformanpassungen für Probe I keine signifikante temperaturabhängige Änderung von Δ_{aniso} gezeigt haben, wurde auf eine Anpassung von Δ_{aniso} für Probe II verzichtet. Die temperaturabhängigen Änderungen der Parameter sind

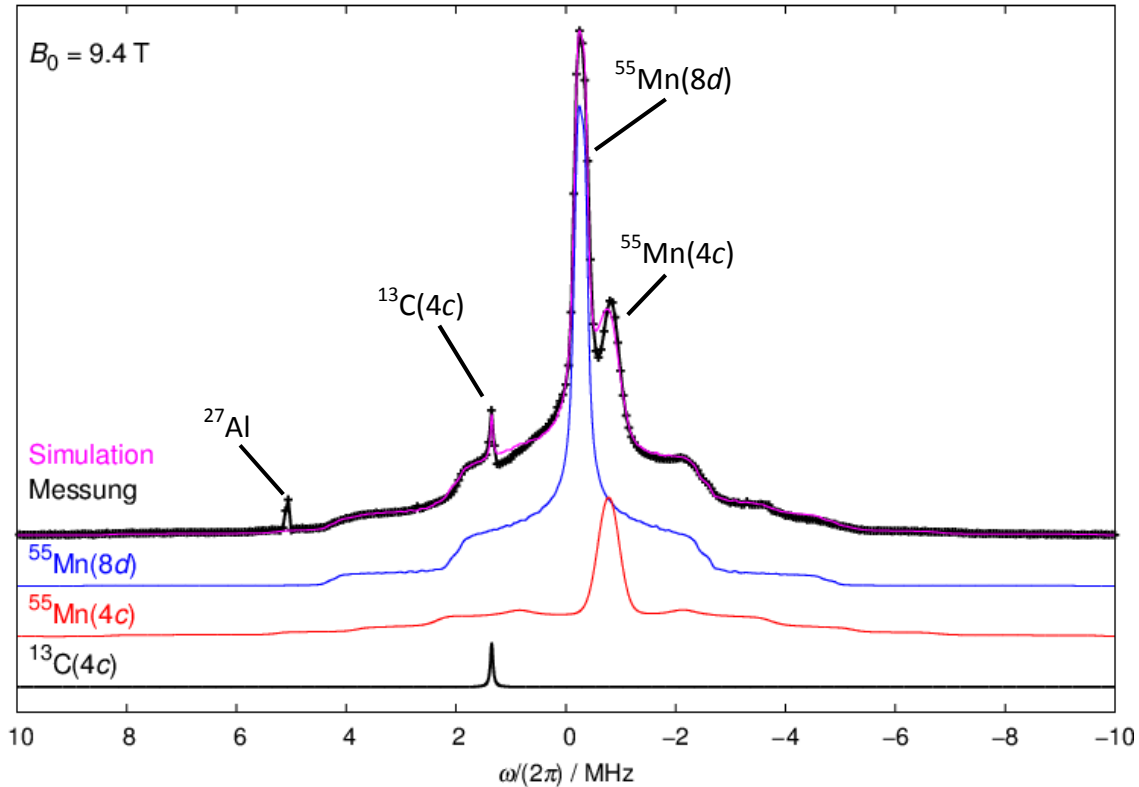


Abbildung 7.14: Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Spektrum von Probe II, für 7 K (schwarz). Das externe Feld beträgt jeweils $B_0 = 9.4$ T. Die Einzelmessungen werden durch Kreuze symbolisiert. In magenta ist das simulierte Spektrum aus der Signalanpassung gezeigt. Die Signalbeiträge von $^{55}\text{Mn}(8d)$, $^{55}\text{Mn}(4c)$ und $^{13}\text{C}(4c)$ sind unter dem Spektrum in blau, rot bzw. schwarz dargestellt.

in Abbildung 7.15 zusammengestellt.

Die isotropen Verschiebungen der Mn(8*d*)-Position stimmen für beide B_0 sehr gut überein und zeigen mit fallender Temperatur eine Verschiebung zu höheren Frequenzen. Auch für Mn(4*c*) ist insgesamt eine Verschiebung zu höheren Frequenzen erkennbar. Für $B_0 = 11,74$ T findet zwischen ZT und 100 K jedoch zunächst eine geringe Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen statt. Dieser Effekt könnte davon hervorgerufen werden, dass das Maximum des Signals für ein Intensitätsverhältnis von 2:1 nicht korrekt wiedergegeben wird. Dadurch ist die genaue Bestimmung der

Tabelle 7.5: Durch Signallinienformanpassungen für verschiedene Temperaturen extrahierte NMR-Kopplungsparameter für die Proben I und II bei $B_0 = 11,74$ T, bzw. $B_0 = 9,4$ T. Mit Sternen (*) gekennzeichnete Parameter wurden nicht variiert.

Probe I, $B_0 = 11,74$ T				
Mn(8<i>d</i>)				
<i>T</i> / K	298	200	100	25
Δ_{iso} / ppm	-3740	-3672	-3599	-3270
Δ_{aniso} / ppm	-1101	-1184	-1104	-1092
<i>LB</i> / kHz	89	111	129	159
Mn(4<i>c</i>)				
Δ_{iso} / ppm	-8860	-9093	-9279	-8437
Δ_{aniso} / ppm	120	103	105	106
<i>LB</i> / kHz	323	255	253	2311
Probe II, $B_0 = 9,4$ T				
Mn(8<i>d</i>)				
<i>T</i> / K	298	80	7	1,8
Δ_{iso} / ppm	-3386	-2955	-2750	-2774
Δ_{aniso} / ppm	-1200*	-1200*	-1200	-1200*
<i>LB</i> / kHz	62	84	123	210
Mn(4<i>c</i>)				
Δ_{iso} / ppm	-8507	-8423	-7265	-7865
Δ_{aniso} / ppm	80*	80*	80	80*
<i>LB</i> / kHz	323	323	367	252

Verschiebung des CT-Signals erschwert. Die geringen Änderungen der Verschiebung deuten auf einen paramagnetischen Zustand von Mn_3C im untersuchten Temperaturbereich hin. Das Linebroadening nimmt für $\text{Mn}(8d)$ mit sinkender Temperatur zu. Dieses spiegelt die größer werdende Frequenzverteilung für das Signal wieder. Die Zunahme ist mit der Verlangsamung von Spinfluktuationen der Elektronen zu erklären. Für hohe Temperaturen und schnellen Fluktuationen werden ihre Beiträge ausgemittelt und es wird nur der Einfluss eines lokalen Magnetfeldes detektiert. Werden die Fluktuationen langsamer, kann die Summe aller durch die Fluktuationen entstehenden lokalen Felder detektiert werden und die Größe der Frequenzverteilung steigt.

Für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ wird LB mit sinkender Temperatur kleiner, für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ ist kein Trend zu erkennen. Durch die Überlagerung der beiden Mn-Signale und die geringere Signalintensität ist LB für $\text{Mn}(4c)$ nur schwer bestimmbar. Trotzdem ist dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die Frequenzverteilung des $\text{Mn}(8d)$ -Signals mit sinkender Temperatur stärker zunimmt, als die des $\text{Mn}(4c)$ -Signals, wodurch sich die Verhältnisse der Intensitätsmaxima der beiden Signale ändern.

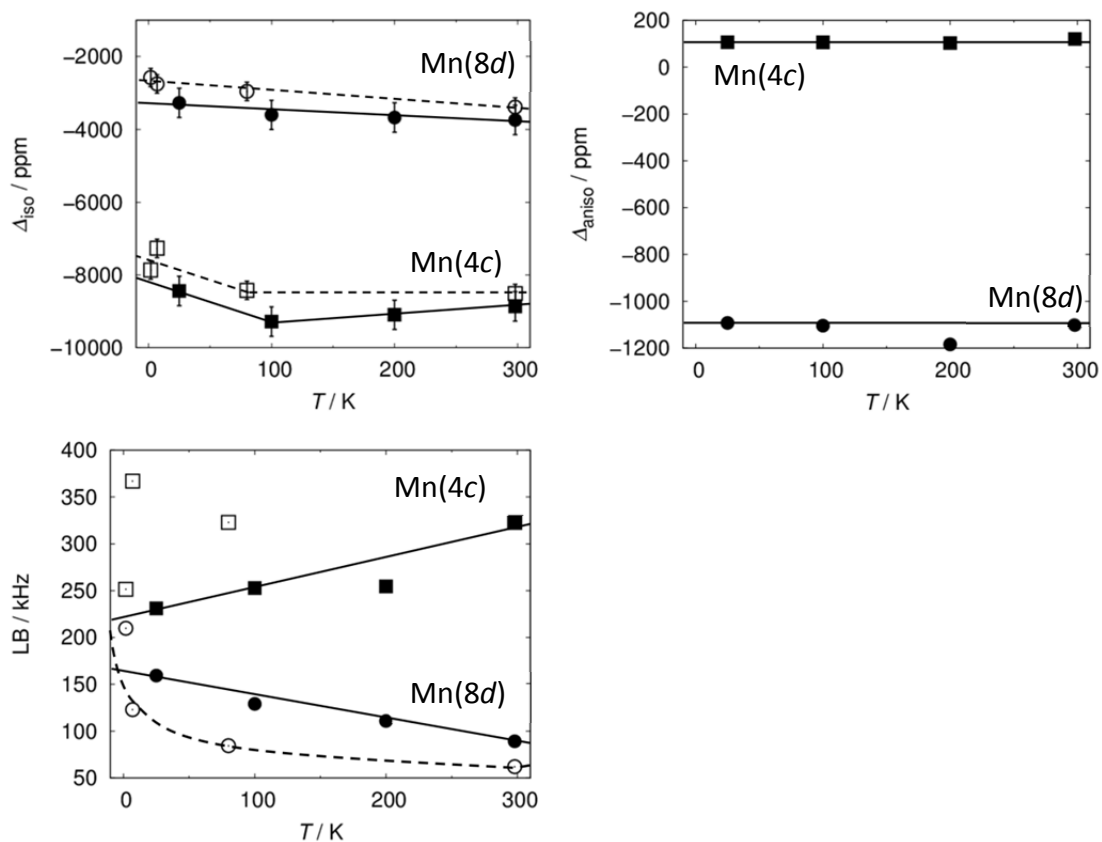


Abbildung 7.15: Temperaturabhängigkeit von Δ_{iso} , Δ_{aniso} und LB für $\text{Mn}(8d)$, Kreise, und $\text{Mn}(4c)$, Quadrate. Messungen für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ werden durch offene, Messungen für $B_0 = 11,74 \text{ T}$, durch ausgefüllte Symbole, jeweils mit gestrichelten bzw. durchgezogenen Hilfslinien, gekennzeichnet.

7.5.4.1 Zusammenfassung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Signallinienform

Die Temperaturabhängigkeit der Signallinienform von Mn_3C wurde in zwei externen Magnetfeldern $B_0 = 11,74 \text{ T}$ bzw. $9,4 \text{ T}$ zwischen 298 K und $1,8 \text{ K}$ untersucht. Für die $^{55}\text{Mn}(8d)$ - und $^{55}\text{Mn}(4c)$ -Signale zeigt sich für beide B_0 mit abnehmender Temperatur eine geringe Verschiebung zu höheren Frequenzen. Für das ^{13}C -Signal wird keine Verschiebung beobachtet.

Mit abnehmender Temperatur scheint die Signalintensität des $\text{Mn}(8d)$ -Signals im Verhältnis zur Signalintensität des $\text{Mn}(4c)$ -Signals kleiner zu werden. Dieses Verhalten kann damit begründet werden, dass die Frequenzverteilung des $\text{Mn}(8d)$ -Signals für niedrige Temperaturen größer wird, während dies für das $\text{Mn}(4c)$ -Signal nicht der Fall ist. Dadurch kommt es zu einer Änderung des Verhältnisses der Signalmaxima.

Um diese Phänomene näher zu untersuchen, wurden Least-Square-Anpassungen der Signallinienform durchgeführt, um die NMR-Kopplungsparameter zu erhalten. Als zu untersuchende Parameter wurden Δ_{iso} , Δ_{aniso} und LB bestimmt. Der temperaturabhängige Verlauf der isotropen Verschiebung bestätigt die vergleichsweise geringe Verschiebung zu höheren Frequenzen. Dies deutet darauf hin, dass Mn_3C im untersuchten Temperaturbereich paramagnetisch ist. Die Analyse von Δ_{aniso} für Probe I bei $B_0 = 11,74 \text{ T}$ hat keine Temperaturabhängigkeit gezeigt. Für das Linebroadening zeigt sich ein gegenläufiger Trend für die beiden Mn-Positionen. Dies ist in Einklang mit der Änderung der Verhältnisse der Signalmaxima und deutet darauf hin, dass das $\text{Mn}(8d)$ -Signal stärker von Spinfluktuationen der Elektronen und deren temperaturabhängiger Änderung betroffen ist, als das $\text{Mn}(4c)$ -Signal.

7.6 Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation

Durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeitkonstante (T_1) lassen sich Erkenntnisse zum magnetischen Grundzustand einer Substanz gewinnen. Dazu wird das Verhalten von T_1 sowohl der unterschiedlichen Manganpositionen, als auch der Kohlenstoffatome, auf welche das magnetische Gesamtmoment einwirkt, untersucht. Im Folgenden wird zunächst die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung $M(\tau)/M_0$ von $^{13}\text{C}(4c)$ und der beiden ^{55}Mn -Positionen, sowie die Folgen für die weitere T_1 -Untersuchung der Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) diskutiert. Im Anschluss wird T_1 der $^{13}\text{C}(4c)$ -Position nach der Methode von Moriya (Kap. 4.3.3 und 4.3.4) auf Hinweise zum magnetischen Grundzustand untersucht.

7.6.1 Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung

Abbildung 7.16 zeigt die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung der $^{13}\text{C}(4c)$ -Position nach der Sättigungs-Pulssequenz. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Kurven für 290 K, 80 K, 20 K, 5 K und 2 K abgebildet. Für kurze Wartezeiten τ wurde noch keine Magnetisierung entlang B_0 aufgebaut und es kann keine Signalintensität gemessen werden. Je größer die Entwicklungsphase τ , desto mehr nimmt die Magnetisierung zu, bis die Gleichgewichtsmagnetisierung erreicht wird. Die Abweichungen vom für $I = \frac{1}{2}$ erwarteten exponentiellen Verlauf der Kurven bei 80 K und 2 K sind wahrscheinlich auf Überlagerung mit den Signalen der Manganatome zurückzuführen.

Die Entwicklung der Magnetisierung der ^{55}Mn -Atome zeigt ein anderes Verhalten (Abb. 7.17, S. 83). Zwischen 290 K und 40 K für Mn(8d) bzw. 30 K für Mn(4c) verhält sich ihre Entwicklung ähnlich, wie zuvor für ^{13}C beschrieben. Mit sinkender Temperatur bilden sich jedoch drei Bereiche heraus. Im Bereich τ_1 steigt die Magnetisierung schnell an. Im Zeitintervall τ_2 steigt sie ab 40 K für Mn(8d) bzw. 30 K für Mn(4c) deutlich langsamer an. Ab 5 K verringert sie sich für beide Manganpositionen um ca. 25 bis 30 Prozent, so dass an der Grenze der Bereiche τ_1 und τ_2 ein lokales Maximum entsteht. Ist der Bereich τ_3 erreicht, steigt die Magnetisierung erneut an, bis das globale Maximum erreicht wird. Diese Bereiche sind in Abbildung 7.17 für die Messungen bei jeweils 2 K gekennzeichnet.

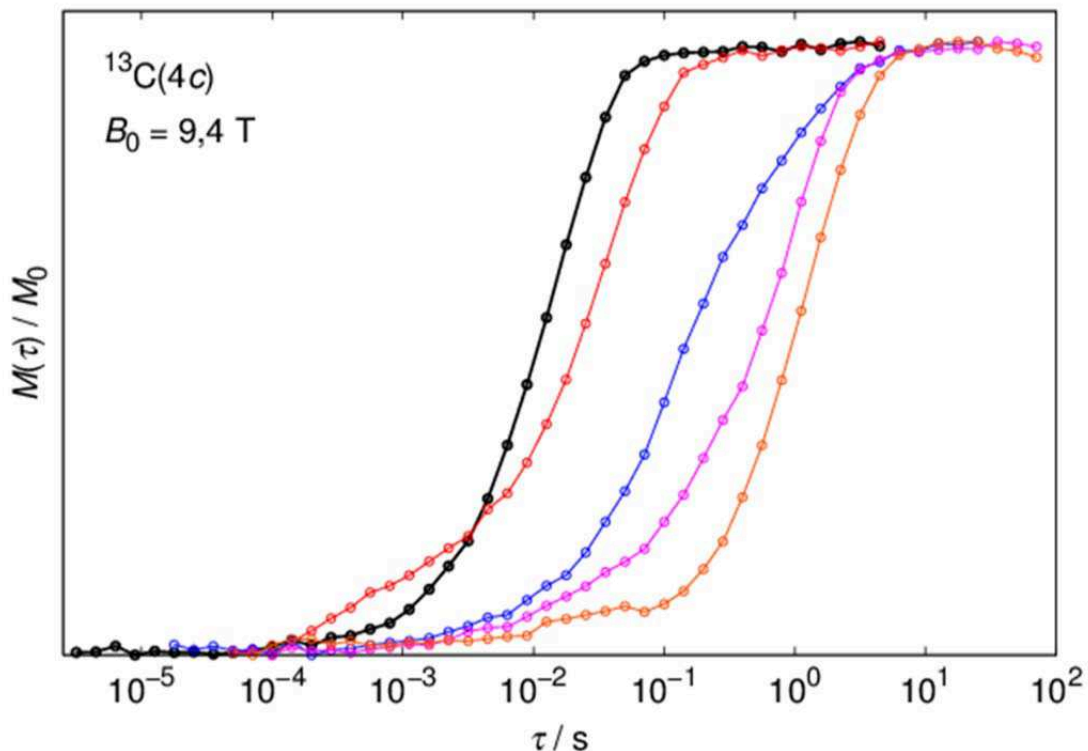


Abbildung 7.16: Änderung der Magnetisierung $M(\tau)/M_0$ von $^{13}\text{C}(4c)$ für 290 K (schwarz), 80 K (rot), 20 K (blau), 5 K (magenta) und 2 K (orange) gegen τ in logarithmischer Auftragung. Die Messpunkte werden durch Kreise symbolisiert.

Das auffällige Verhalten der zeitlichen Entwicklung der Magnetisierung der ^{55}Mn -Positionen kann durch sogenannte Kreuz-Relaxation erklärt werden.^[93] Dabei tauschen Atome, die unterschiedliche Energiezustände besetzen, während der Relaxation Energie aus. So können Mn-Kernspin-Zustände von einem niedrigen Energie-Niveau in einen höheren Zustand angeregt werden, was mit einem Verlust der Magnetisierung einhergeht. Es ist allerdings ungewöhnlich, dass der Energieaustausch seinen Einfluss erst im Verlauf der Relaxation für größere τ -Werte zeigt. Fände der Energieaustausch mit Beginn der Gleichgewichtseinstellung statt, würde der Aufbau der Magnetisierung lediglich langsamer stattfinden. Es scheint so, als ob zunächst energetisch günstige Zustände durch andere Relaxationsmechanismen besetzt werden müssten. Sobald diese besetzt sind, kann der Energieaustausch durch Kreuz-Relaxation stattfinden.

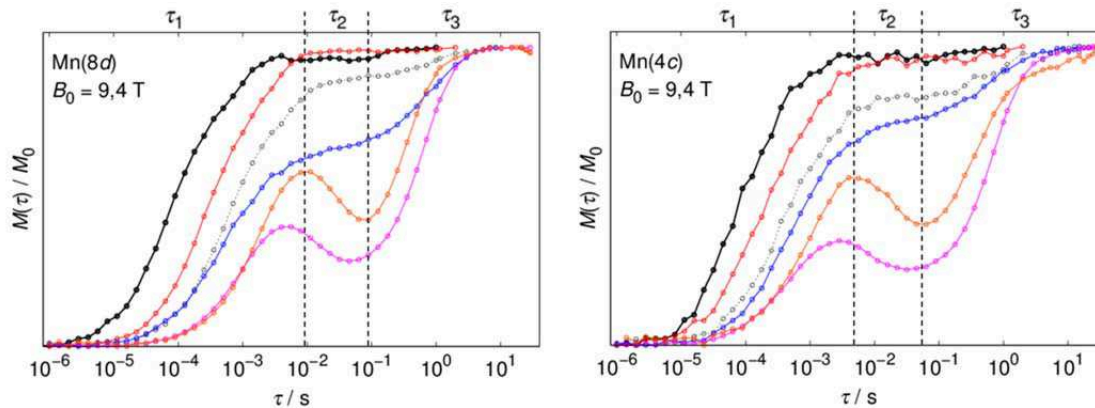


Abbildung 7.17: Änderung der der Magnetisierung $M(\tau)/M_0$ von $^{55}\text{Mn}(8d)$ (links) und $^{55}\text{Mn}(4c)$ (rechts) für 290 K (schwarz), 80 K (rot), 40 K (links) bzw. 30 K (rechts) (grau gestrichelt), 20 K (blau), 5 K (magenta) und 2 K (orange) gegen τ in logarithmischer Auftragung. Die grau gestrichelten Messungen zeigen jeweils das erste Auftreten zweier separater Anstiege für $^{55}\text{Mn}(8d)$ und $^{55}\text{Mn}(4c)$. Die Messpunkte werden durch Kreise symbolisiert. Für 2 K werden jeweils die Bereiche τ_1 , mit dem ersten Anstieg der Magnetisierung auf ein lokales Maximum, τ_2 , mit dem Verlust von Magnetisierung und τ_3 , mit dem zweiten Anstieg der Magnetisierung auf das globale Maximum angezeigt. Die Bereiche werden durch gestrichelte schwarze Linien markiert.

7.6.2 Temperaturabhängigkeit Spin-Gitter-Relaxationszeit der ^{55}Mn -Signale

Das in Kapitel 7.6.1 beschriebene Verhalten des zeitlichen Verlaufs der Magnetisierung der Manganpositionen führt dazu, dass in den genannten Temperaturbereichen zwei T_1 -Zeitkonstanten existieren. Jeweils eine für den ersten und eine für den zweiten Anstieg der Magnetisierung (Tab. 7.6). Zur Bestimmung beider T_1 wurde die Anpassung an die Messpunkte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für beide Anstiege separat durchgeführt.

Insgesamt ist T_1 für $\text{Mn}(8d)$ zwischen 290 K und 3 K für den ersten Anstieg (τ_1) in derselben Größenordnung von 10^{-4} s. Zwischen 290 K und 50 K steigt T_1 von $1,5 \cdot 10^{-4}$ s auf $8,7 \cdot 10^{-4}$ s. Zwischen 40 K und 15 K bewegt sich T_1 in der Größenordnung von $8,8 \cdot 10^{-4}$ s. Nur der Wert für 20 K sinkt auf $6,4 \cdot 10^{-4}$ s. Zwischen 10 K und 3 K erreicht T_1 einen Wert von etwa $9,5 \cdot 10^{-4}$ s. Für 2 K verdoppelt sich der Wert beinahe auf $17,9 \cdot 10^{-4}$ s. Auch für $\text{Mn}(4c)$ bleibt T_1 über den gesamten gemessenen Temperaturbereich in der Größenordnung von 10^{-4} s. Zwischen 290 K und 50 K steigt T_1 von $1,4 \cdot 10^{-4}$ s auf $6,0 \cdot 10^{-4}$ s. Zwischen 50 K und 3 K schwankt der Wert zwischen $5,3 \cdot 10^{-4}$ s und $7,2 \cdot 10^{-4}$ s. Bei 2 K ist ein Anstieg auf $9,6 \cdot 10^{-4}$ s zu erkennen.

Tabelle 7.6: T_1 und $(T_1T)^{-1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für Mn(8d). Ab 40 K wird T_1 für jeden der beiden Anstiege der Magnetisierung separat angegeben.

$^{55}\text{Mn}(8d)$				
T / K	$T_1 / 10^{-4} \text{ s}$		$(T_1T)^{-1} / (\text{sK})^{-1}$	
290	1,5(1)		23,3(16)	
250	1,6(4)		24,9(15)	
200	2,1(3)		23,5(11)	
150	3,1(2)		21,4(14)	
100	4,6(1)		21,5(15)	
80	5,7(1)		21,9(15)	
50	8,7(1)		23,1(3)	
	1. Anstieg $T_1 / 10^{-4} \text{ s}$	2. Anstieg $T_1 / \text{ s}$	1. Anstieg $(T_1T)^{-1} / (\text{sK})^{-1}$	2. Anstieg $(T_1T)^{-1} / (\text{sK})^{-1}$
40	8,9(3)	1,09(8)	28,1(19)	0,023(2)
30	8,9(5)	1,03(5)	37,7(21)	0,032(2)
20	6,4(4)	0,94(4)	77,6(48)	0,053(2)
15	8,8(2)	0,89(2)	75,5(17)	0,075(2)
10	9,4(1)	0,70(1)	106,1(11)	0,142(2)
5	9,6(1)	0,79(2)	207,5(20)	0,252(6)
3	9,3(3)	0,68(3)	358,9(114)	0,490(19)
2	17,9(3)	0,46(2)	279,4(43)	1,091(40)

Für den zweiten Anstieg der Magnetisierung fällt T_1 der Mn(8d)-Position zwischen 40 K und 2 K von 1,09 s auf 0,46 s. Für Mn(4c) ist kein klarer Trend der Entwicklung von T_1 erkennbar. Sie ist um ca. drei Größenordnungen geändert und der Wert schwankt zwischen 0,9 s und 0,62 s. Jedoch liegen die Spin-Gitter-Relaxationszeiten für den zweiten Anstieg für beide Mn-Positionen ebenfalls in der gleichen Größenordnung.

Zur besseren Veranschaulichung werden die Relaxationsrate (T_1^{-1}) und $(T_1T)^{-1}$ berechnet (Tab. 7.7, S. 85 und Tab.7.8, S. 88). Diese sind in den Abbildungen 7.18 und 7.19 auf den Seiten 86 und 87 gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Relaxationsrate zeigt für beide Manganpositionen einen linearen Zusammenhang im Bereich von 290 K bis etwa 50 K. In diesem Intervall sinkt die Relaxationsrate von Mn(8d) mit fallender Temperatur von 6761 s^{-1} auf 1156 s^{-1} . Unterhalb $T = 50 \text{ K}$ fällt sie bis 3 K auf 1077 s^{-1} und erscheint fast temperaturunabhängig. Für 2 K sinkt die Relaxationsrate auf 559 s^{-1} ab. Ein ähnliches Bild bietet sich für Mn(4c). Zwischen 290 K

Tabelle 7.7: T_1 und $(T_1T)^{-1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für Mn(4c). Für $T \leq 30$ K wird T_1 für jeden der beiden Anstiege der Magnetisierung separat angegeben.

$^{55}\text{Mn}(4c)$				
T / K	$T_1 / 10^{-4} \text{ s}$		$(T_1T)^{-1} / (\text{sK})^{-1}$	
290	1,4(1)		23,9(15)	
250	1,6(1)		25,2(16)	
200	1,9(1)		26,3(17)	
150	2,6(1)		26,1(15)	
100	3,4(2)		29,6(18)	
80	3,9(3)		32,4(24)	
50	6,0(1)		33,5(06)	
40	5,4(1)		46,5(09)	
	1. Anstieg $T_1 / 10^{-4} \text{ s}$	2. Anstieg $T_1 / \text{ s}$	1. Anstieg $(T_1T)^{-1} / (\text{sK})^{-1}$	2. Anstieg $(T_1T)^{-1} / (\text{sK})^{-1}$
30	5,9(4)	0,9(1)	56,9(40)	0,035(4)
20	7,2(4)	0,79(4)	69,5(43)	0,063(3)
15	6,5(3)	0,54(2)	102,7(40)	0,124(5)
10	5,3(2)	0,83(2)	187,6(65)	0,120(2)
5	4,7(1)	0,89(2)	426,1(95)	0,225(5)
3	6,5(1)	0,60(1)	511,8(72)	0,558(13)
2	9,6(3)	0,62(4)	517,8(168)	0,809(58)

und 50 K wird T_1^{-1} von 6921 s^{-1} auf 1676 s^{-1} verringert. Bis 3 K sinkt sie auf 1535 s^{-1} , jedoch schwanken die Werte der einzelnen Messungen stark, so dass kein linearer Verlauf erkennbar ist. Bei der Betrachtung der Relaxationsrate des zweiten Anstiegs fällt für beide Manganpositionen die deutliche Verringerung von T_1^{-1} zwischen 40 K und 2 K auf. Zur besseren Veranschaulichung wurden diese Bereiche in den Insets in Abbildung 7.18, rechts, vergrößert dargestellt. Für Mn(8d) ist ein exponentieller Anstieg von T_1^{-1} mit sinkender Temperatur festzustellen, während Mn(4c) keinen erkennbaren Verlauf aufweist.

Der Verlauf von $(T_1T)^{-1}$ ist für beide Manganpositionen sehr ähnlich. Während für Mn(8d) zwischen 290 K und 50 K keine nennenswerte Änderung auftritt, ist für Mn(4c) ein leichter Anstieg von etwa $24 (\text{sK})^{-1}$ auf etwa $34 (\text{sK})^{-1}$ zu beobachten. Zwischen 50 K und 3 K steigt $(T_1T)^{-1}$, sowohl des ersten als auch des zweiten Anstiegs, für beide

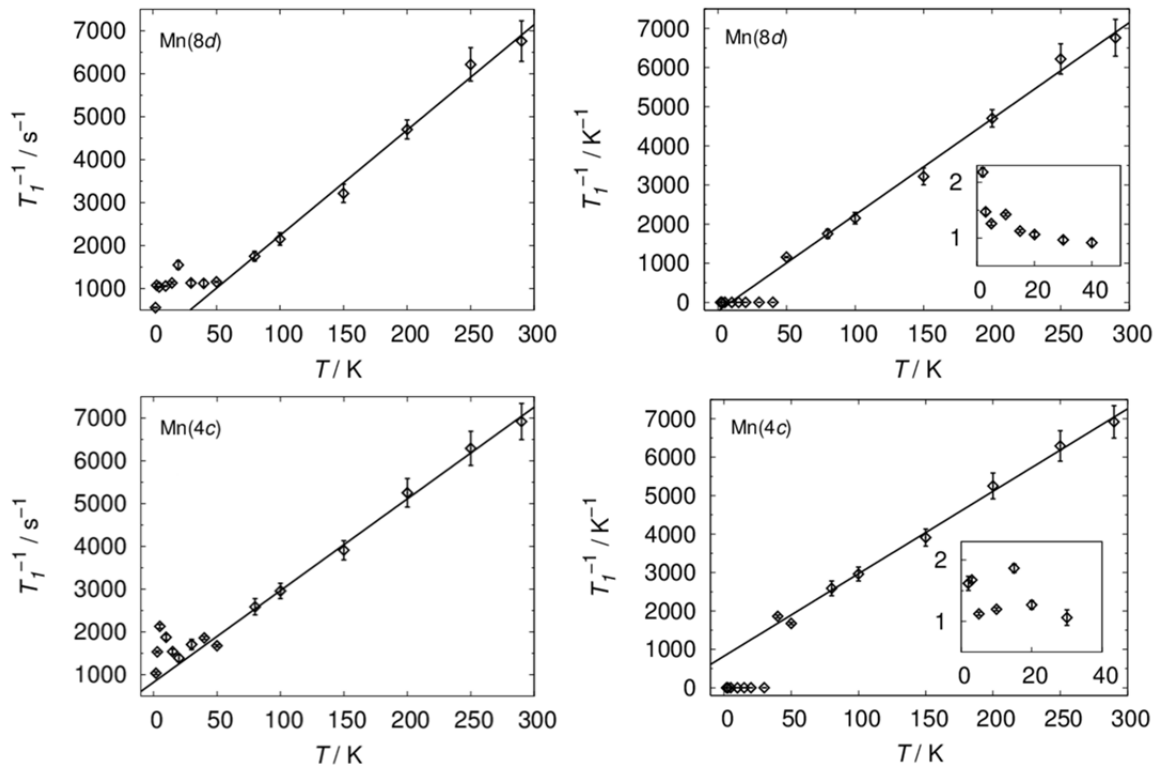


Abbildung 7.18: Auftragung von T_1^{-1} gegen die Temperatur für Mn(8d) (oben) und Mn(4c) (unten). Links sind die Auftragungen für den ersten, rechts für den zweiten Anstieg der Magnetisierung abgebildet. Die Insets zeigen den Verlauf des zweiten Anstiegs zwischen 40 K und 2 K.

Manganpositionen exponentiell an. Dieses Verhalten ist auf die geringe Änderung der Relaxationsrate mit sinkender Temperatur zurückzuführen.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten der beiden Mn-Positionen liegen sowohl für den ersten, als auch für den zweiten Anstieg der Magnetisierung in der gleichen Größenordnung, 10^{-4} , bzw. 10^{-1} s. Auch das Verhalten der Relaxationsrate und von $(T_1 T)^{-1}$ ist für beide Manganpositionen sehr ähnlich. Dies zeigt, dass die Relaxation der beiden Manganpositionen durch den gleichen Relaxationsmechanismus dominiert wird. Um festzustellen, ob es sich um einen magnetischen oder durch Quadrupolkopplung dominierten Relaxationsmechanismus handelt müssen die Untersuchungen von T_1 in einem deutlich anderen B_0 wiederholt werden. Dieses würde ausschließlich auf den magnetischen Relaxationsmechanismus einen Einfluss ausüben. Für die zeitaufwändigen temperaturabhängigen Untersuchungen stand jedoch kein zweites Magnetfeld zur Verfügung.

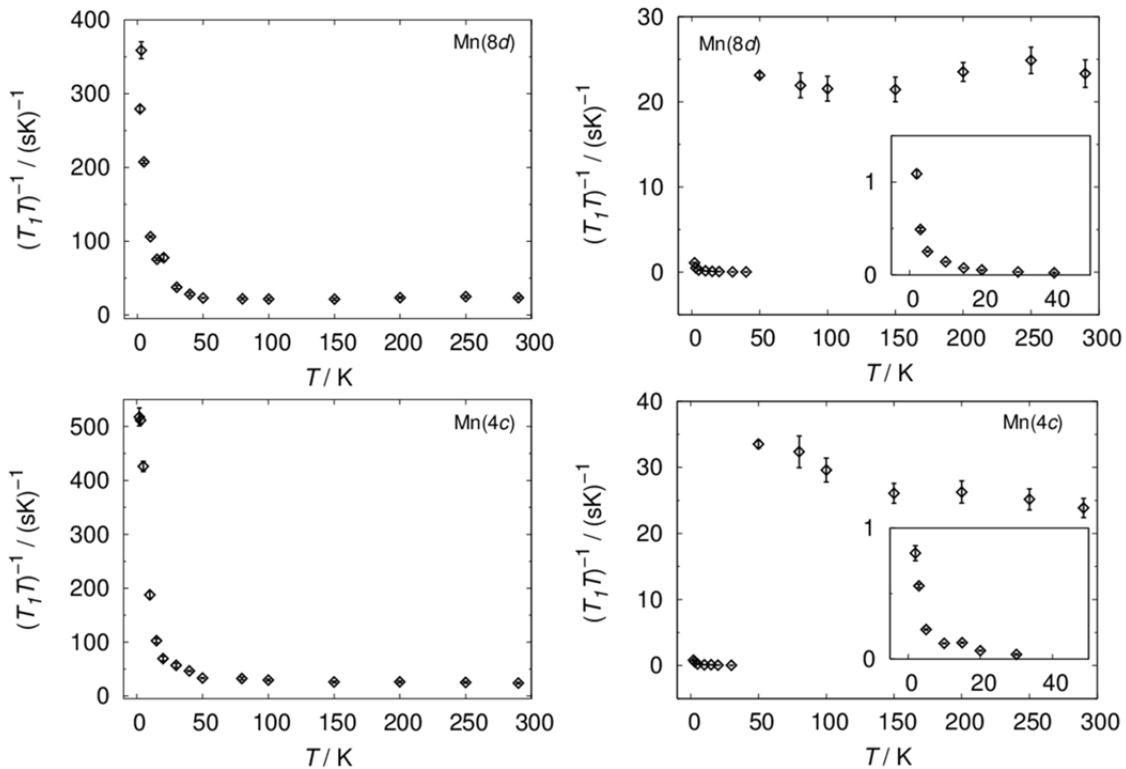


Abbildung 7.19: Auftragung von $(T_1T)^{-1}$ gegen die Temperatur für Mn(8d) (oben) und Mn(4c) (unten). Links sind die Auftragungen für den ersten, rechts für den zweiten Anstieg der Magnetisierung gezeigt.

7.6.3 Temperaturabhängigkeit Spin-Gitter-Relaxationszeit von

$^{13}\text{C}(4c)$

Zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens von Mn_3C wird die Spin-Gitter-Relaxationszeit von $^{13}\text{C}(4c)$ untersucht, da auf dieses Atom die Einzelmomente der beiden Mangan-Positionen einwirken. Zudem wird ^{13}C mit $I = \frac{1}{2}$ ausschließlich durch magnetische Wechselwirkungen beeinflusst. T_1 steigt von 290 K bis 2 K mit fallender Temperatur von 0,0156 s auf 1,41 s an (Tab. 7.8, links). Sie liegen damit in derselben Größenordnung wie T_1 für den zweiten Anstieg der Mn-Positionen. Dies spricht für einen magnetisch getriebenen Relaxationsmechanismus der Mn-Atome im Bereich τ_3 .

Die Analyse der Auftragung der Relaxationsrate T_1^{-1} gegen die Temperatur (Abb. 7.20, S. 89), lässt einen asymptotischen Anstieg von T_1^{-1} mit steigender Temperatur erkennen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind in Tabelle 7.8, Mitte, zusammengestellt.

Ein Vergleich zu dem temperaturabhängigen Verhalten von T_1^{-1} für ^{75}As bei Nowak^[94] zeigt einen ähnlichen Verlauf der Relaxationsrate. Des Weiteren untersucht Nowak den

temperaturabhängigen Verlauf von $(T_1T)^{-1}$, um den magnetischen Grundzustand zu ermitteln. Dazu wird Formel 3.31 auf Seite 33 für schwach antiferromagnetische Metalle umgeformt zu:

$$\frac{1}{T_1T} = \frac{C}{\sqrt{T - \theta}}, \quad (7.3)$$

mit C als temperaturunabhängiger Konstante und der paramagnetischen Curie- bzw. Néel-Temperatur θ . Anschließend wird eine Curie-Weiss-Anpassung oberhalb der kritischen Temperatur durchgeführt.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgt Dey.^[95] Ausgangspunkt ist jedoch Formel 3.25 auf Seite 32 für schwach ferromagnetische Metalle, welche nach Umformung

$$\frac{1}{T_1T} = \frac{C}{T - \theta} \quad (7.4)$$

liefert. Auch hier erfolgt eine Curie-Weiss-Anpassung.

Nun wird die Auftragung von $(T_1T)^{-1}$ gegen T für $^{13}\text{C}(4c)$ untersucht. Zwischen 290 K und 80 K steigt $(T_1T)^{-1}$ mit sinkender Temperatur von $0,220 \text{ (sK)}^{-1}$ auf $0,36 \text{ (sK)}^{-1}$. Von 50 K fällt $(T_1T)^{-1}$ bis 10 K auf $0,138 \text{ (sK)}^{-1}$. Zwischen 5 K und 2 K steigt der Wert schließlich wieder auf $0,355 \text{ (sK)}^{-1}$. Aufgrund der starken Änderung des temperaturabhängigen Verlaufs von $(T_1T)^{-1}$ zwischen 50 K und 80 K wurde 80 K als untere Grenze gewählt. Die Curie-Weiss-Anpassung wurde somit für die Daten zwischen 298 K und 80 K vorgenommen.

Tabelle 7.8 Temperatur in K, Spin-Gitter-Relaxationszeit in s, Relaxationsrate in s^{-1} und $(T_1T)^{-1}$ in (sK)^{-1} für $^{13}\text{C}(4c)$.

T / K	T_1 / s	T_1^{-1} / s^{-1}	$(T_1T)^{-1} / \text{(sK)}^{-1}$
290	0,0156(1)	63,94(56)	0,220(2)
250	0,0164(3)	60,95(94)	0,244(4)
200	0,0196(2)	50,92(56)	0,255(3)
150	0,0221(4)	45,33(79)	0,302(5)
100	0,0286(10)	34,86(1,16)	0,349(12)
80	0,0348(18)	28,77(1,47)	0,360(18)
50	0,0642(18)	15,58(0,44)	0,312(9)
40	0,0806(29)	12,40(0,45)	0,310(11)
30	0,2655(112)	3,77(16)	0,126(5)
20	0,2241(156)	4,46(31)	0,223(15)
15	0,3857(274)	2,59(18)	0,173(12)
10	0,7226(342)	1,38(7)	0,138(7)
5	0,7196(343)	1,39(7)	0,278(13)
3	1,4561(478)	0,69(2)	0,229(8)
2	1,4065(241)	0,71(1)	0,355(6)

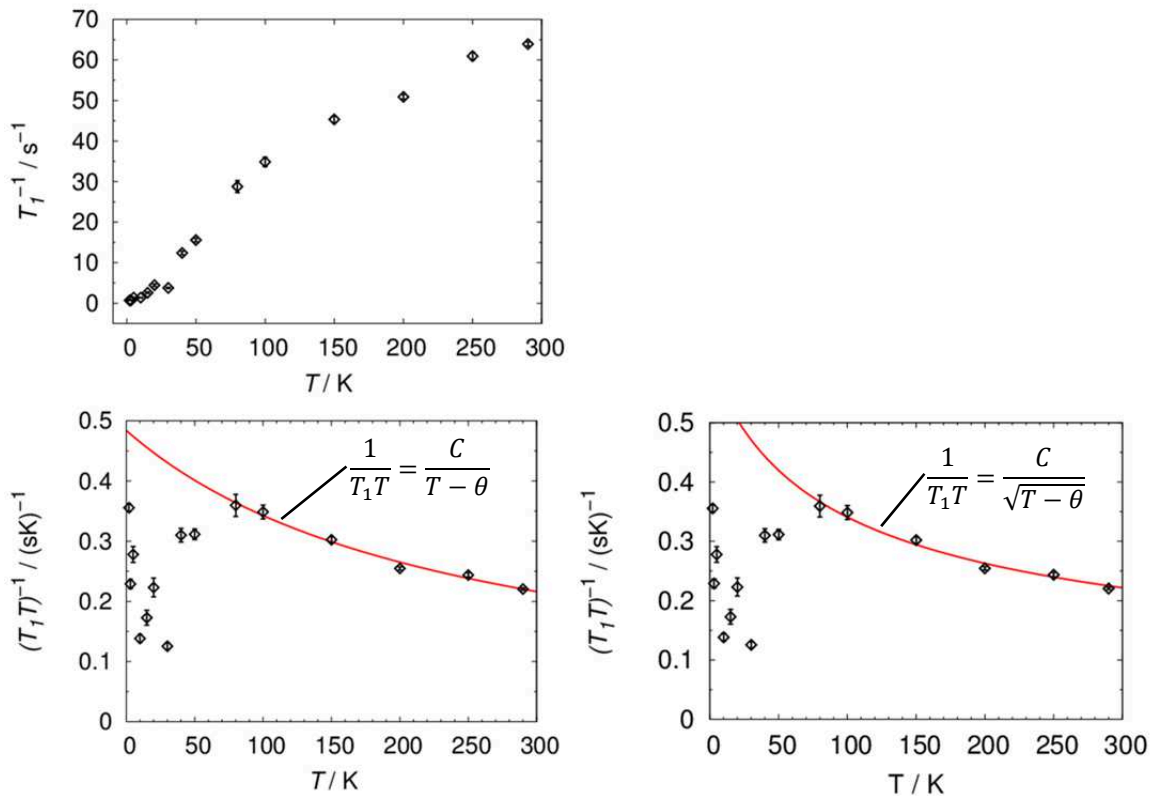


Abbildung 7.20: Auftragung der Relaxationsrate gegen die Temperatur für C(4c), oben links. Unten ist $(T_1 T)^{-1}$ gegen die T aufgetragen mit der Curie-Weiß-Anpassung zwischen 80 K und 290 K für schwach ferromagnetische Metalle (links) und schwach antiferromagnetische Metalle (rechts).

Wird die Anpassung mithilfe von Gleichung 7.1 für antiferromagnetische Metalle durchgeführt, ergibt sich $C = 4,1 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$ und $\theta = -46,9 \pm 15,1 \text{ K}$. Die Anpassung mit Gleichung 7.2 für schwach ferromagnetische Metalle liefert $C = 117 \pm 7 \text{ s}^{-1}$ und $\theta = -242 \pm 23 \text{ K}$. Zwar unterscheiden sich die Werte für C und θ deutlich, es fällt auf, dass in beiden Fällen C ein positives und θ ein negatives Vorzeichen tragen. Gemäß Nowak und Dey deutet das negative Vorzeichen von θ auf antiferromagnetische Spinfluktuationen der Elektronen hin^[94,95], welche damit auch für Mn_3C vorliegen. Das bedeutet, dass unterhalb T_N eine antiparallele Orientierung der magnetischen Momente zueinander vorliegt. Diese Orientierung deutet auf einen ferri- oder antiferromagnetischer Grundzustand hin.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde Mn_3C NMR-spektroskopisch und mittels QM-Rechnungen hinsichtlich potentieller Fehlordnung und des Magnetismus untersucht. Röntgenographische Untersuchungen mittels Pulverdiffraktion zeigen Verunreinigungen, welche wahrscheinlich durch die teilweise Zersetzung von Mn_3C entstanden sind. Diese lassen sich jedoch nicht eindeutig den aus der Literatur bekannten Verbindungen Mn_5C_2 , Mn_{23}C_6 oder MnO zuordnen.^[28]

Die Bestimmung der molaren magnetischen Suszeptibilität (χ_m) mittels SQUID-Magnetometrie für $B_{\text{ext}} = 0,1 \text{ T}$ und $B_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$ im Bereich von 300 K bis 3 K zeigt, dass sich χ_m über den gesamten Temperaturbereich in der Größenordnung von $10^{-7} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ bewegt. Diese ist typisch für paramagnetische Substanzen.^[3]

QM-Berechnungen des EFG auf Basis der Kristallstrukturdaten von Dierkes^[28] wurden mit Programm WIEN2k durchgeführt. Für die $\text{Mn}(8d)$ -Position ergibt sich $V_{\text{ZZ}} = 1,76 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ und $\eta_Q = 0,65$, für $\text{Mn}(4c)$ $V_{\text{ZZ}} = -3,21 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ und $\eta_Q = 0,55$. Die verschiedenen Vorzeichen von V_{ZZ} belegen eine signifikant unterschiedliche Ladungsverteilung für die beiden Mn-Positionen. Die von Null sehr verschiedenen η_Q deuten einen oblaten EFG-Tensor mit elliptischer Form in der xy -Ebene an. Geht der Berechnung mit WIEN2k eine Strukturoptimierung mit dem Programm VASP voraus, verringern sich die Gitterparameter um bis zu 5 %, was mit dem LDA-Overbinding zu erklären ist.^[80] Die Übereinstimmung der für die optimierte Struktur berechneten EFG-Parameter mit den für die experimentell erhaltene Struktur ist sehr gut. Lediglich für $\text{Mn}(8d)$ weicht η_Q um 27,7 % ab. Jedoch bleibt die oblate Form des EFG-Tensors erhalten.

Eine Analyse der orbitalaufgelösten Beiträge zum EFG zeigt, dass der größte Beitrag auf dem Einfluss der p -ähnlichen Elektronen basiert, auch wenn der Beitrag der d -ähnlichen Elektronen nicht vernachlässigbar ist.

In einem nächsten Schritt wurden daher die DOS von Mn_3C berechnet. Die DOS der Valenz-Zustände werden von den d -Elektronen dominiert. Die Hauptbeiträge der p - und s -ähnlichen Elektronen liegen bei deutlich tieferen Energien. Da hauptsächlich die Valenzelektronen die Bindungssituation bestimmen, wurden die weiteren

Untersuchungen mit semicore und Valenz-Zuständen durchgeführt. Die von Null verschiedene Zustandsdichte bei E_F zeigt den metallischen Charakter von Mn_3C .

Zunächst wurden die DOS der p -ähnlichen Zustände analysiert. Die Berechnung des Anisotropieverhältnisses Δn_p (Gl. 7.1, Kap. 7.3.2) der integrierten orbitalaufgelöste DOS zeigt für $Mn(8d)$ eine stärkere Besetzung der p_x - und p_y -Zustände im Vergleich zu den p_z -Zuständen. Dies bedeutet, dass die Ladungsverteilung abgeflacht, oblat, ist. Für $Mn(4c)$ ergibt sich eine stärkere Besetzung der p_z -ähnlichen Zustände und damit eine elongierte, prolate, Ladungsverteilung. Die oblate Ladungsverteilung korreliert dabei mit einem positiven, die prolate mit einem negativen Vorzeichen von V_{ZZ} . Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen, die bereits für Di- und Tetragallide erhalten wurden.^[82,83]

Die DOS wird oberhalb von $-7,5$ eV durch die Beiträge d -ähnlicher Elektronen dominiert und der Beitrag dieser Elektronen zu V_{ZZ} ist nicht zu vernachlässigen. Dennoch ist kein Einfluss auf das Vorzeichen von V_{ZZ} festzustellen.

Die NMR-Signallinienform wurde für zwei magnetische Flussdichten, $B_0 = 9,4$ T und $B_0 = 11,74$ T bestimmt. Sie zeigt in beiden Fällen die für die Kristallstruktur von Mn_3C erwarteten Signalbeiträge für die $^{55}Mn(8d)$ -, $^{55}Mn(4c)$ - und $^{13}C(4c)$ -Positionen. Die Signallinienformanpassung mit einem Matlab-Programmcode liefert Quadrupolkopplungsparameter, die sehr gut mit den QM-berechneten Werten übereinstimmen. Lediglich die Werte für $\eta_Q(4c)$ weichen sowohl für die beiden Signalanpassungen stark voneinander, als auch von den berechneten Werten ab. Dies ist der Überlagerung der Mn-Signale und der geringen Signalintensität der $Mn(4c)$ -Satelliten-Signale geschuldet. Die gute Übereinstimmung der Werte und die Abwesenheit zusätzlicher Signalbeiträge im Spektrum bestätigt die Kristallstruktur mit zwei Mn-Positionen und einer C-Position. Eine mögliche Besetzung von Oktaeder- und Tetraeder-Gitterplätzen in der Kristallstruktur kann nicht bestätigt werden.

High Speed MAS NMR-Spektren von $^{13}C(4c)$ bei Rotationsfrequenzen von $\nu_{rot} = 67$ kHz bzw. 60 kHz für $B_0 = 9,4$ T bzw. $11,74$ T zeigen zwei Signale im Abstand von 855 ppm. Die Unterschiede in der Signallinienform der beiden Signale, zeigen, dass das Minoritätssignal deutlich stärker von Fehlordnung beeinflusst wird, als das Majoritätssignal. Werden die gute Übereinstimmung der Linienformanalyse mit den berechneten Parametern, sowie die Ergebnisse aus der Röntgenpulverdiffraktometrie berücksichtigt, kann das Minoritätssignal einer unbekanntem Fremdphase geringer Kristallinität zugeordnet werden.

Simulationen der MAS-NMR-Signale mit dem Programm SIMPSON zeigen, dass das *fast rotation limit* für die ^{55}Mn -Signale für die experimentell möglichen Rotationsfrequenz $\nu_{\text{rot}} = 67 \text{ kHz}$ nicht erreicht ist. Damit ist die Auflösung nicht gut genug, um ein weitere, deutlich kleinere Minoritäts-Signale von den Signalbeiträgen der beiden Positionen unterscheiden zu können.

Temperaturabhängige Messungen der Signallinienform, zeigen mit sinkender Temperatur Verschiebungen der ^{55}Mn -Signale zu höheren Frequenzen. Die Signalverschiebung befindet sich im Bereich der Schrittweiten der Frequenz-Sweep-Messung und kann deswegen durch Linienformanalyse nur mit einer relativ großen Ungenauigkeit bestimmt werden. Für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ betragen Änderungen von Δ_{iso} zwischen $T = 298 \text{ K}$ und $T = 1,8 \text{ K}$ $+812 \text{ ppm}$ für $^{55}\text{Mn}(8d)$ und $+642 \text{ ppm}$ für $^{55}\text{Mn}(4c)$. Für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ werden die ^{55}Mn -Signale zwischen $T = 298 \text{ K}$ und $T = 25 \text{ K}$ jeweils um 490 ppm bzw. 423 ppm zu höheren Frequenzen verschoben. Die geringen Verschiebungen belegen sehr geringe Änderungen des lokalen Magnetfeldes an. Die Temperaturabhängigkeit der ^{55}Mn -NMR-Signalverschiebungen deutet damit auf paramagnetisches Verhalten von Mn_3C im untersuchten Temperaturbereich hin. Das Auftreten magnetischer Ordnungsprozesse kann durch Analyse der Signalverschiebung ausgeschlossen werden.

Temperaturabhängige Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit zeigen für Mn mit sinkender Temperatur das Auftreten von zwei Anstiegen der Magnetisierung und damit von zwei Spin-Gitter-Relaxationszeiten (Abb. 7.17). Ab einer Temperatur von 30 K bzw. 40 K tritt während der Relaxation ein Prozess auf, durch den der Anstieg der Magnetisierung und damit der Signalintensität verringert wird. Ab 5 K wird dieser Prozess so stark, dass im Zeitintervall τ_2 die Magnetisierung wieder abnimmt, bevor das Maximum erreicht wird. Dieses Verhalten kann durch Kreuz-Relaxation erklärt werden. Durch Energieaustausch von Atomen unterschiedlicher Zustände werden die Kernspins der Mn-Atome aus dem Grundzustand in einen energetisch höher liegenden Zustand angeregt. Dies geht mit einem Verlust der Magnetisierung einher. Es ist allerdings ungewöhnlich, dass der Energieaustausch seinen Einfluss erst im Verlauf der Relaxation zeigt. Fände der Energieaustausch mit Beginn der Relaxation statt, würde der Aufbau der Magnetisierung lediglich langsamer stattfinden. Es scheint so, als ob zunächst energetisch günstige Zustände durch den anderen Relaxationsmechanismus besetzt

werden müssten. Sobald diese besetzt sind, kann der Energieaustausch durch Kreuz-Relaxation stattfinden.

Die Betrachtung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten zeigt, dass beide T_1 der Mn-Positionen in der gleichen Größenordnung liegen. Zudem zeigen sie einen sehr ähnlichen temperaturabhängigen Verlauf von T_1 , was darauf schließen lässt, dass beide Relaxationsprozesse durch den gleichen Mechanismus, wahrscheinlich der quadrupolaren Relaxation, dominiert werden. Zur abschließenden Klärung dieser Frage sind Messungen bei deutlich geänderten B_0 nötig. Die Änderung von B_0 hätte nur Auswirkungen auf das T_1 -Verhalten eines magnetischen Relaxationsmechanismus.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten von $^{13}\text{C}(4c)$ wurden nach dem Ansatz von Moriya untersucht. Die Curie-Weiss-Anpassung für ferro- bzw. antiferromagnetische Metalle oberhalb der θ (Gl. 7.3 und 7.4, S. 88) liefert eine paramagnetische Néel-Temperatur von $\theta = -242 \pm 23$ bzw. $\theta = -46,9 \pm 15,1$. Das negative Vorzeichen deutet auf antiferromagnetische Fluktuationen hin. In diesem Fall werden die magnetischen Momente unterhalb T_N antiparallel zueinander orientiert, was zu einem ferri- oder antiferromagnetischen Grundzustand führt.

Im untersuchten Temperaturbereich kann das Einsetzen von Ferri- oder Antiferromagnetismus nicht bestätigt werden. Die QM-Berechnungen von Dr. Jörg von Appen aus dem Arbeitskreis von Univ.-Prof. Dr. R. Dronskowski zeigen jedoch, dass die Stabilisierung der Struktur durch ferrimagnetische Ordnung der magnetischen Momente in Mn_3C nur sehr gering ist.^[27] Daraus lässt sich ableiten, dass diese Ordnung nur bei Temperaturen sehr nahe $T = 0$ K auftritt. Unter Berücksichtigung der beobachteten antiferromagnetischen Fluktuationen der Elektronenspins, ist nicht auszuschließen, dass ein antiferro- bzw. ferrimagnetischer Grundzustand bei Temperaturen unterhalb von 1,8 K auftritt. Daher erscheinen für eine Bestimmung des magnetischen Grundzustandes von Mn_3C NMR-spektroskopische Untersuchungen, sowie Messungen der Suszeptibilität bei Temperaturen unterhalb von 1,8 K notwendig.

Zur Untersuchung der Mischkristallreihe $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{C}$ mit steigendem Eisengehalt ist zunächst die Synthese phasenreiner Substanzen nötig. Danach können der Magnetismus, sowie eine mögliche Vorzugsbesetzung der beiden $8d$ bzw. $4c$ -Wyckoff-Positionen durch Eisen bzw. Mangan mittels NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden. Aufgrund des Ferromagnetismus, der mit steigendem Eisengehalt einsetzt, erscheint die

Durchführung der NMR-Experimente ohne externes Feld B_0 , „Nullfeld-Messungen“, unabdingbar.

Zusammengefasst haben die vorgestellten Untersuchungen ergeben, dass für eine Bestimmung magnetischer und atomarer Ordnungsphänomene in hochmanganhaltigen Stählen (HMn-Stählen) phasenreine Proben zwingend erforderlich sind. Aufgrund der Duktilität der HMn-Stähle lässt sich das Material nicht ohne Verzerrungen der Struktur in eine Pulverform bringen, was Messungen an dafür eigens optimierten Pulverproben erfordert. Aufgrund der hohen Anzahl zu erwartender lokaler Umbegungen für Eisen und Mangan und der damit verbundenen NMR-Signale sollten unter Umständen Messungen an Einkristallen in Erwägung gezogen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Yu. Grin. Chemische Bindung in intermetallischen Phasen. *Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden* (49(1)), 16 (2000).
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin New York (2007).
- [3] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. deGruyter, Berlin, New York (1995).
- [4] <https://www.stahlkosten.de/de/inhalte/register-europaeischer-staehle/>
- [5] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3. Auflage*. Springer, Berlin (2007).
- [6] R. A. Hadfield. Hadfield's Manganese Steel. *Science*, **12**, 284 (1888).
- [7] O. Grässel, G. Frommeyer, C. Derder, H. Hofmann. Phase Transformations and Mechanical Properties of Fe-Mn-Si-Al TRIP-Steels. *J. Phys. IV*, **7**, 383 (1997).
- [8] O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, L. W. Meyer. High Strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP Steels Development - Properties - Application. *Int. J. Plast.*, **16**, 1391 (2000).
- [9] G. Frommeyer, U. Brück, P. Neumann. Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes. *ISIJ Int.*, **43**, 438 (2003).
- [10] <http://abinitio.iehk.rwth-aachen.de>
- [11] J. von Appen, R. Dronskowski. Carbon-induced ordering in manganese-rich austenite - a density-functional total-energy and chemical-bonding study. *Steel Res. Int.*, **82**(2), 101 (2011).

- [12] F. Haarmann, M. Armbrüster, Yu. Grin. Local Ordering in the Intermetallic Compound $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ Studied by NMR Spectroscopy. *Chem. Mater.*, **19**(5), 1147 (2007).
- [13] O. Pecher, B. Mausolf, V. Peters, K. Lamberts, A. Korthaus, F. Haarmann. Unravelling Local Atomic Order of the Anionic Sublattice in $\text{M}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ for $\text{M} = \text{Sr}$ and Ba by Using NMR Spectroscopy and Quantum-Mechanical Modelling. *Chem. Eur. J.* **22**(49), 17833 (2016).
- [14] O. Pecher, B. Mausolf, K. Lamberts, D. Oligschläger, C. Niewieszol, U. Englert, F. Haarmann. The Solid Solution $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_2$: Substitutional Disorder and Chemical Bonding Visited by NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Calculations. *Chem. Eur. J.*, **21**(40), 13971 (2015).
- [15] O. Pecher. *NMR-Spektroskopie an intermetallischen Phasen in den Systemen EA-Al-Ga mit EA = Ca, Sr und Ba*, Dissertation , RWTH Aachen University, Aachen, 2013.
- [16] K. Kuo, L. E. Persson. A contribution to the constitution of ternary system Fe-Mn-C. *J. Iron Steel Inst.*, **178**, 39 (1954).
- [17] M. Picon, J. Flahaut. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **245**, 62 (1957).
- [18] E. J. Fasiska, G. A. Jeffrey. On the Cementite Structure. *Acta Crystallogr.*, **19**, 463 (1965).
- [19] T. Shigematsu. Mössbauer and Structural Studies on $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **39**, 1233 (1975).
- [20] D. Fruchart, P. Chaudouet, R. Fruchart, A. Rouault, J. P. Sanateur. Etudes structurales de compose's de type ce'mentite: Effet de l'hydroge'ne sur Fe_3C suivi par diffraction neutronicque. Spectrome'trie Mössbauer sur FeCo_2 et Co_3B dope's au ^{57}Fe . *J. Solid State Chem.*, **51**, 246 (1984).

- [21] I. G. Wood, L. Voclado, K. S. Knight, D. P. Dobson, W. G. Marshall, G. D. Price, J. Brodholt. Thermal Expansion and Crystal Structure of Cementite, Fe_3C , between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.*, **37**, 82 (2004).
- [22] L. Stork, P. Müller, M. Speldrich, P. Kögerler, J. von Appen, R. Dronskowski. Synthesis, High-resolution Crystal Structure Refinement and Magnetic Properties of the Manganese-rich Cementite-type $\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{C}$. *Z. Naturforsch B*, **65**, 1235 (2010).
- [23] H. Dierkes, A. Möller, R. Dronskowski. Tribosynthesis of $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{C}$ Phases via Mechanical Alloying and Annealing. *Z. Naturforsch. B*, **68**, 1180 (2013).
- [24] S. Hilpert, J. Paunescu. Über Mangan-Carbide und ihre Darstellung durch Erhitzen des Metalls im Methan-Strom. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **46**, 3479 (1913).
- [25] L. T. Domasevich, V. F. Kolotun, T. Y. Kosolapova, V. F. Nemchenko. *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, **13**, 2173 (1977).
- [26] J. H. Jang, I. G. Kim, H. K. D. H. Bhadeshia. First-Principles Calculations and the Thermodynamics of Cementite. *Mater. Sci. Forum*, **638-642**, 3319 (2010).
- [27] J. von Appen, B. Eck, R. Dronskowski. A density-functional study of the phase diagram of cementite-type $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{C}$ at absolute zero temperature. *J. Comput. Chem.*, **31**, 2620 (2010).
- [28] H. Dierkes, R. Dronskowski. High-Resolution Powder Neutron Diffraction on Mn_3C . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **640**(15), 3148 (2014).
- [29] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. deGruyter, Berlin, New York (2007).
- [30] A. H. Morrish. *The physical principles of magnetism*. IEEE, Ney York (2001).
- [31] W. Nolting. *Quantentheorie des Magnetismus I + II*. Teubner, Stuttgart (1997).
- [32] K. Yosida. *Theory of Magnetism*. Springer, Berlin (1998).

- [33] A. Aharoni. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Oxford University Press, New York (2000).
- [34] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt Brace College Publishers, Orlando (1976).
- [35] K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner, Stuttgart (1993).
- [36] R. Gross. *Festkörperphysik, 2. Auflage*. de Gruyter, Oldenbourg, München (2014).
- [37] A. Weber. *Isolierte Atome als radioaktive Sonden auf Fe-, Co-, Ni- und Pd-Oberflächen*, Dissertation, Freie Universität, Berlin, 2001.
- [38] E. C. Stoner. Collective Electron Ferromagnetism. II. Energy and Specific Heat. *Pro. R. Soc. Lond. A*, **169**, 339 (1939).
- [39] H. M. Levitt. *Spin Dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, England (2008).
- [40] M. J. Duer. *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*. Blackwell Science Ltd, Oxford (2002).
- [41] B. Blümich. *Essential NMR*. Springer, Berlin (2005).
- [42] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, New York (1961).
- [43] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin (1978).
- [44] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow. Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie. *Angew. Chem.*, **114**, 3224 (2002).
- [45] F. Haarmann. Quadrupolar NMR of Intermetallic Compounds. In *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (2011).
- [46] T. Goebel. *NMR-Charakterisierung atomarer Wechselwirkungen in Siliciden der Alkalimetalle und des Bariums*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2011.

- [47] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen. SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance*, 296-331 (2000).
- [48] M. Mehring. *Principles of High Resolution NMR in Solids*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1983).
- [49] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger. NMR nomenclature: nuclear spin properties and conversions for chemical shifts. IUPAC Recommendations 2001. *Magn. Reson. Chem.*, **40**, 489 (2002).
- [50] V. Jaccarino, N. Kaplan, R. E. Walstedt, J. H. Wernick. Field Dependence of Nuclear Relaxation in Ferromagnetic Metals. *Phys. Letters*, **23**(9), 514 (1966).
- [51] R. E. Walstedt, A. Narath. Relaxation of Local-Moment Nuclei in Metals. *Phys. Rev. B*, **6**(11), 4118 (1972).
- [52] R. E. Walstedt. Spin-Lattice Relaxation of Nuclear Spin Echoes in Metals. *Phys. Rev. Letters*, **19**(4), 146 (1967).
- [53] T. Moriya. *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1985).
- [54] T. Moriya. The Effect of Electron-Electron Interaction on the Nuclear Spin Relaxation in Metals. *J. Phys. Soc. Japan*, **18**(4), 516 (1963).
- [55] T. Moriya, K. Ueda. Nuclear Magnetic Relaxation in Weakly Ferro- and Antiferromagnetic Metals. *Solid State Commun.*, **15**, 169 (1974).
- [56] K. Ueda, T. Moriya. Nuclear Magnetic Relaxation in Weakly Antiferromagnetic Metals. *J. Phys. Soc. Japan*, **38**(1), 32 (1975).
- [57] T. Moriya, A. Kawabata. Effect of Spin Fluctuations on Itinerant Electron Ferromagnetism. II. *J. Phys. Soc. Japan*, **35**, 669 (1973).
- [58] H. Hasegawa, T. Moriya. Effect of Spin Fluctuations on Itinerant Electron Antiferromagnetism. *J. Phys. Soc. Japan*, **36**, 1542 (1974).

- [59] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvanicka, J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, (2001).
- [60] N. Saunders, A. P. Miodownik. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A comprehensive Guide*. Pergamon (1998).
- [61] <http://www.calphad.org>
- [62] R. Benz, J. F. Elliot, J. Chipman. Thermodynamics of the Solid Phases in the System Fe-Mn-C. *Met. Trans.*, **4**, 1975 (1973).
- [63] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, ed. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Ohio (1990).
- [64] A. Raoult, R. Fruchart. Manganese and Chromium Effect on Magnetic Properties of Cementites. *Ann. Chim. (Paris)*(5), 335 (1970).
- [65] D. W. Sindorf, V. J. Bartuska. Wide-Line NMR Spectroscopy in Solids Using Variable Frequency Pulses. *J. Magn. Reson.*, **85**, 581 (1989).
- [66] M. A. Kennedy, R. L. Vold, R. R. Vold. Stepped-Frequency NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.*, **92**, 320 (1991).
- [67] G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
- [68] G. Kresse, J. Furthmüller. Efficient Iterative Schemes for ab initio Total-Energy Calculation Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, **54**(16), 11196 (1996).
- [69] G. Kresse, J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comp. Mater. Sci.*, **6**(1), 15 (1996).
- [70] H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha, K. Schwarz. Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*, **57**, 14690 (1998).

- [71] G. Kresse, D. Joubert. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **59**(3), 1758 (1999).
- [72] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [73] S. Hayashi, K. Hayanizu. Chemical shift standards in high-resolution solid-state NMR (1) ^{13}C , ^{29}Si and ^1H nuclei. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **64**, 685 (1991).
- [74] E. L. Hahn. Spin Echos. *Phys. Rev.*, **40**(4), 580 (1950).
- [75] R. K. Harris. *Nuclear Magnetic Resonance – A Physicochemical View*. Pitman Books Limited, London (1983).
- [76] R. Noeske. *Anwendung der Hochfeld-(3-Tesla)-NMR-Tomographie: Abbildung des menschlichen Herzens und NMR-Thermographie an Phantomen für eine Tiefenhyperthermie*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, 2000.
- [77] H. C. Torrey. Transient Nutations in Nuclear Magnetic Resonance. *Phys. Rev.*, **76**(8), 1059 (1949).
- [78] A. L. van Geet, D. N. Hume. Measurement of Proton Relaxation Times with a High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer. *Anal. Chem.*, **37**(8), 983 (1965).
- [79] J. E. Anderson, R. Ullman. On the Saturation-Recovery Method for Determining Nuclear Spin-Lattice Relaxation Times. *J. Phys. Chem.*, **71**(12), 4133 (1967).
- [80] R. Dronskowski. *Computational Chemistry of Solid State Materials*. Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [81] C. L. Reis, J. M. Pacheco, J. L. Martins. First-Principles norm-conserving pseudopotential with explicit incorporation of semicore states. *Phys. Rev. B*, **68**(15), 155111 (2003).

- [82] F. Haarmann, K. Koch, D. Grüner W. Schnelle, O. Pecher, R. Cardoso-Gil, H. Borrmann, H. Rosner, Yu. Grin. Electronic Structure, Chemical Bonding, and Solid-State NMR Spectroscopy of the Digallides of Ca, Sr, and Ba. *Chem. Eur. J.*, **15**(7), 1673 (2009).
- [83] F. Haarmann, K. Koch, P. Jeglič, O. Pecher, H. Rosner, Yu. Grin. NMR spectroscopy of intermetallic Compounds: An Experimental and Theoretical Approach to Local Atomic Arrangements in Binary Gallides. *Chem. Eur. J.*, **17**(27), 7560 (2011).
- [84] V. R. Marathe, A. Trautwein. In *Advances in Mössbauer Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam (1983).
- [85] T. Michalecki, A. Hanc, J. Deniszczyk. Ab Initio Study of the ^{57}Fe Electric Field Gradient in $(\text{FeAl})_{1-x}\text{T}_x$ (T = 3d Element) Dilute Alloys with B₂-Type Structure. *Acta Phys Pol A*, **114**(6), 1483 (2008).
- [86] D. Rehder, H.-C. Bechtold, A. Kegeci, H. Schmidt, M. Siewing. A Comparative Study of Metal Shielding un Low Valent Vanadium, Niob and Manganese Complexes. *Z. Naturforsch.*, **37b**, 631 (1982).
- [87] J. Mason, ed. *Multinuclear NMR*. Plenum Press, New York (1987).
- [88] W. J. Miles, Jr., B. B. Garnett, R. J. Clark. Manganese Nuclear Magnetic Resonance of the Phosphorous Trifluoride Derivatives of Manganese Pentacarbonyl Hydride. *Inorg. Chem.*, **8**(12), 2817 (1969).
- [89] V. Jaccarino, M. Peter, J. H. Wernick. Nuclear Magnetic Resonance in α - and β -Manganese. *Phys Rev. Lett.*, **5**(2), 53 (1960).
- [90] Y. Masuda, K. Asayama, S. Kobayashi. Nuclear Magnetic Resonance in α - and β -Manganese Metals. *J. Phys. Soc. Japan*, **19**(4), 460 (1964).
- [91] L. E. Drain. Nuclear Magnetic Resonance in β -Manganese. *Proc. Phys. Soc.*, **88**, 111 (1966).

- [92] U. El-Hanany, W. W. Warren, Jr. Nuclear Magnetic Resonance in Solid and Liquid Manganese. *Phys. Rev. B*, **12**(3), 861 (1975).
- [93] N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan, J. O. Artman. Cross-Relaxation in Spin Systems. *Phys. Rev.*, **114**(2), 445 (1959).
- [94] B. Nowak, O. Zogal, Z. Henkie, M. B. Maple. ^{139}La NMR and ^{75}As NQR study of the As-based filled skutterudite $\text{LaOs}_4\text{As}_{12}$. *Solid State Comm.*, **151**, 550 (2011).
- [95] T. Dey, P. Khuntia, A. V. Mahajan, Anupam, Z. Hossain. ^{75}As NMR local probe study of magnetism in $(\text{Eu}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Eur. Phys. J. B.*, **86**, 458 (2013).

Abkürzungsverzeichnis

AB	Anregungsbreite
A_{hf}	Fermi-Hyperfeinkopplungskonstante
AHS	Advanced High Strength
At.-%	Atomprozent
ATMG	Automatic Tuning and Matching
a	Gleichgewichtsabstand der Atome
B_0	externes Magnetfeld der NMR-Spektroskopie
B_{ext}	externes Magnetfeld
B_{HF}	Elektromagnetisches Feld im Hochfrequenz-, Radiofrequenzbereich
B_{int}	internes Magnetfeld
B^{mf}	Molekularfeld
C	Curie-Konstante
C_Q	Quadrupolkopplungskonstante
CT	Zentralübergang
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Density of States, Zustandsdichte
Δn	Besetzungsdifferenz
Δn_p	Anisotropieverhältnis der p-ähnlichen Elektronen
Δn_d	Anisotropieverhältnis der d-ähnlichen Elektronen
$\Delta \nu$	Schrittweite der Frequenz- <i>Sweep</i> -Messungen
$\Delta \nu_W$	Breite der Wobbelkurve bei einer Abschwächung von -3 dB
Δ_{aniso}	Anisotropie der Verschiebung
Δ_{iso}	Isotrope Verschiebung
Δ_{XX}	Verschiebung in x -Richtung des PAS
Δ_{YY}	Verschiebung in y -Richtung des PAS
Δ_{ZZ}	Verschiebung in z -Richtung des PAS
δ	Chemische Verschiebung
δ_{iso}	Isotrope Chemische Verschiebung
E	Energie
EFG	Elektrischer Feldgradient

E_{ex}	Austauschenergie
E_{F}	Fermi-Energie, Fermi-Niveau, Fermi-Kante
E_{kin}	Kinetische Energie
E_{pot}	Potentielle Energie
E_{S}	Energie des Singulett-Zustands
E_{T}	Energie des Triplett-Zustands
E_{tot}	Gesamtenergie
e	Elementarladung
η_{Δ}	Asymmetrieparameter der Verschiebung
η_{Q}	Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung
f_0	reduzierte dynamische Suszeptibilität
<i>FID</i>	Free Induction Decay
FP-LAPW	Full Potential Linear Augmented Plane Wave
$g(E)$	energetische Zustandsdichte
Gew.-%	Gewichtsprozent
γ_{N}	Gyromagnetisches Verhältnis
\hat{H}	Hamilton-Operator
HM	Hasegawa und Moriya
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	$h/2\pi$
<i>hdp</i>	hexagonal dicht gepackt
HF	Hochfrequenz
HMn	High Manganese
HSS	High Strength Steels
HSLA	High Strength Low Alloy
I	Kernspin
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J_{ex}	Gesamt-Austauschenergie
J_{ij}	Austauschenergie benachbarter Atome
K	Knight-Verschiebung
K_{iso}	Isotrope Knight-Verschiebung
k	Orts-Wellenvektor
k_{B}	Boltzmann-Konstante

k_F	Fermi-Wellenvektor
k_{fz}	kubisch flächenzentriert
L	Länge
LAS	Laboratory Axis System, Laborkoordinatensystem
LB	Linebroadening
LDA	Local Density Approximation
λ	Molekularfeldkonstante
M	Makroskopische Magnetisierung
$M(\tau)$	zeitabhängige Gesamtmagnetisierung
MAS	Magic Angle Spinning
MK	Moriya und Kawabata
MPI-CPfS	Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
M_z	Magnetisierung in z-Richtung des PAS
M_0	Magnetisierung zum Zeitpunkt $\tau = 0$
m	Masse
m^*	reduzierte Masse, effektive Masse
$m_{i,j}$	Magnetisches Moment des Spins i bzw. j
μ	Chemisches Potential
μ_0	Magnetische Feldkonstante
μ_B	Bohrsches Magneton
N	Anzahl
n	Besetzungszahl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetresonanz)
ν	Frequenz
$\nu(\theta, \phi)$	Frequenz in Abhängigkeit von θ und ϕ
ν_Q	Quadrupolkopplungsfrequenz
ν_{quad}	Frequenzverteilung der ST
ν_0	Larmor-Frequenz
ν_{max}	Maximal-Frequenz der Signal-Sweep-Experimente
ν_{min}	Minimal-Frequenz der Signal-Sweep-Experimente
p	Impuls
PAS	Principal Axis System, Hauptachsensystem
PAW	Plane Augmented Wave

ϕ	Azimutwinkel
ψ	Wellenfunktion
Q_P	Güte des Probenkopfes
Q	Kernquadrupolmoment
QM	Quantenmechanik, quantenmechanisch
q	Abstands-Wellenvektor
R_{MT}	Muffin-Tin-Radius
RF	Radiofrequenz
S	Elektronenspin
SFB	Sonderforschungsbereich
SFE	Stapelfehler Energie
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
ST	Satellitenübergang
T	Temperatur
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeitkonstante
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeitkonstante
T_{10}	Korringa-Relaxationszeitkonstante
T_C	Curie-Temperatur
T_F	Fermi-Temperatur
T_N	Neél-Temperatur
TRIP	Transition Induced Plasticity
TS-ATMG	Total Shielding Automatic Tuning and Matching
TWIP	Twinning Induced Plasticity
τ_P	Pulslänge
θ	Paramagnetischen Curie- bzw. Neél-Temperatur
θ	Polarwinkel
U	Coulomb-Energie
V	Volumen
V_{XX}	EFG-Komponente in x -Richtung
V_{YY}	EFG-Komponente in y -Richtung
V_{ZZ}	EFG-Komponente in z -Richtung, Hauptkomponente des EFG
χ	Spinwellenfunktion
$\chi^{-+}(q, \omega)$	transversale dynamische Suszeptibilität

χ_{\parallel}	Suszeptibilität parallel zu B_{ext}
χ_{\perp}	Suszeptibilität senkrecht zu B_{ext}
χ_0	Suszeptibilität ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung
χ^{AF}	antiferromagnetische Suszeptibilität
χ^{FM}	ferromagnetische Suszeptibilität
χ_{Landau}	Suszeptibilität des Landau-Diamagnetismus
χ_{Metall}	Suszeptibilität des Metalls
χ_{Pauli}	Suszeptibilität des Pauli-Paramagnetismus
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Resonanzfrequenz
ZT	Zimmertemperatur
z	Koordinationszahl

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Gitterparameter, Elementarzellvolumen und Atom-Koordinaten, sowie Punktlagen der Atome von Mn_3C in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) für ZT.....	40
Tabelle 6.1: NMR-spektroskopische Parameter und Referenzsubstanzen für ^{55}Mn und ^{13}C . ^[49]	47
Tabelle 7.1: Gitterparameter, Atomkoordinaten und QM-berechnete EFG-Parameter der experimentell bestimmten und mittels VASP optimierten Kristallstruktur von Mn_3C in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62), links bzw. rechts.	57
Tabelle 7.2: Gesamter V_{zz} , sowie Gitter und Valenzbeiträge für $Mn(8d)$ und $Mn(4c)$. Für die Valenzbeiträge sind zusätzlich ihre orbitalaufgelösten Beiträge angegeben.	59
Tabelle 7.3: V_{zz} , Δn_p und Δn_d für $Mn(8d)$ und $Mn(4c)$, links, bzw. rechts.....	62
Tabelle 7.4: Durch Signalanpassung bei ZT extrahierte NMR-Kopplungsparameter der Proben I (links) und II (rechts) für $B_0 = 11,74$ T bzw. $B_0 = 9,4$ T.....	69
Tabelle 7.5: Durch Signallinienformanpassungen für verschiedene Temperaturen extrahierte NMR-Kopplungsparameter für die Proben I und II bei $B_0 = 11,74$ T, bzw. $B_0 = 9,4$ T. Mit Sternen (*) gekennzeichnete Parameter wurden nicht variiert.....	78
Tabelle 7.6: T_1 und $(T_1T)^{-1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für $Mn(8d)$. Ab 40 K wird T_1 für jeden der beiden Anstiege der Magnetisierung separat angegeben.....	84
Tabelle 7.7: T_1 und $(T_1T)^{-1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für $Mn(4c)$. Für $T \leq 30$ K wird T_1 für jeden der beiden Anstiege der Magnetisierung separat angegeben.....	85
Tabelle 7.8 Temperatur in K, Spin-Gitter-Relaxationszeit in s, Relaxationsrate in s^{-1} und $(T_1T)^{-1}$ in $(sK)^{-1}$ für $^{13}C(4c)$	88

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Zwillingbildung, hervorgerufen durch Verformung. ^[5]	2
Abbildung 2.1: Orientierung der magnetischen Momente in einer Probe. Oben links ohne externes Magnetfeld B_{ext} . Oben mitte, für eine diamagnetische Probe und oben rechts für eine paramagnetische Probe, jeweils bei angelegtem B_{ext} . Unten ist die Abschwächung, bzw. Verstärkung von B_{int} gezeigt. ^[29]	5
Abbildung 2.2: Weissche Bereiche mit paralleler Ausrichtung der magnetischen Momente, getrennt durch Bloch-Wände, oben links. Verschmelzung einiger Weisscher Bereiche durch Anlegen eines externen Magnetfeldes (mitte) bis für genügend großes B_{ext} alle magnetische Momente parallel ausgerichtet sind (rechts). Unten ist schematisch eine Bloch-Wand mit der stetigen Änderung der Orientierung der magnetischen Momente dargestellt.	6
Abbildung 2.3 Ferrimagnetische Anordnung unterschiedlich großer magnetischer Momente, links, und antiferromagnetische Anordnung mit einem resultierenden Gesamtmoment von Null, rechts.	7
Abbildung 2.4: Absenkung der Energie parallel zu B_{ext} ausgerichteter Spins (links). Durch Spinflips werden so viele antiparallel ausgerichtete Spins parallel zu B_{ext} orientiert, bis wieder ein gemeinsames Level für E_{F} erreicht ist (rechts). ^[74]	10
Abbildung 2.5: 2D-Fermikugeln delokalierter Elektronen. Links mit totaler Spinpolarisation und hoher kinetischer Energie, rechts mit antiparallel ausgerichteten, gepaarten Elektronenspins und niedriger kinetischer Energie. ^[36]	11
Abbildung 3.1: Darstellung des Magnetfeldvektors B_0 im PAS (x, y, z). Seine Orientierungsabhängigkeit wird durch die Polarwinkel θ und ϕ beschrieben.....	24
Abbildung 3.2 Simulationen von ^{55}Mn -NMR-Signalen von Einkristallen (grau, Intensitäten willkürlich skaliert) für verschiedene Orientierungen, sowie regulären Pulverproben (schwarz) für Quadrupolkopplung 2. Ordnung.	28
Abbildung 3.3: Vergleich der Simulationen eines ^{55}Mn -NMR-Signals mit SIMPSON und Matlab. Die NMR-Signale sind jeweils in schwarz bzw. grau dargestellt. Die Parameter zur Simulation sind angegeben.	35
Abbildung 4.1: Phasendiagramm von Mn-C im Bereich von 60-100 At.-% Mangan. Mn_3C ist mittels roter Umrandung hervorgehoben. Nach ^[63]	37
Abbildung 4.2: Kristallstruktur von Mn_3C . Mn-Atome auf der 8d-Wyckoff-Lage sind blau, auf der 4c-Lage rot und C-Atome schwarz dargestellt. Die Koordinationspolyeder der C-Atome (trigonale Prismen) sind grau hervorgehoben. Links ist eine verzerrte Oktaederlücke zwischen den Prismen gezeigt, rechts zwei über eine Kante verknüpfte Tetraederlücken (orangene Linien).	39
Abbildung 4.3: Oben: Erste Koordinationssphäre von Mn(4c), links und Mn(8d), rechts. Die gestrichelte, schwarze Linie zeigt die Spiegelebene. Unten sind die entsprechenden Koordinationen durch C gezeigt.	40

- Abbildung 4.4:** Elementarzelle von Mn_3C . Die $Mn(8d)$ -Atome wurden in blau, $Mn(4c)$ -Atome in rot und C-Atome in schwarz dargestellt. Die Zick-zack-Kette aus $Mn(8d)$ -Atomen wird durch orangene Linien verdeutlicht. Die weißen und schwarzen Pfeile symbolisieren die Richtung und relative Größe der magnetischen Momente der $Mn(8d)$ - bzw. $Mn(4c)$ -Atome. Oben: Mögliche antiferromagnetische Anordnungen. Unten: Mögliche ferrimagnetische Ausrichtungen der magnetischen Momente..... **42**
- Abbildung 6.1:** Frequenz-Sweep-NMR-Signal eines leeren NMR-Probenröhrchens im Frequenzbereich von Mn_3C **50**
- Abbildung 6.2:** Abschirmung des Kryo-ATMG-Probenkopfes (oben links), sowie des Oszilloskops und der ATMG-Steuereinheit (oben rechts) mit Silversilk. Unten: Kupferummantelte Kunststoff-Box zur Abschirmung des Vorverstärkers (links) sowie des Oszilloskops und der ATMG-Steuereinheit (rechts). **51**
- Abbildung 7.1:** Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz) und theoretisch berechnete Reflexlagen (blau) von Mn_3C . Die Intensität ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen, 2θ in $^\circ$. Abweichungen des gemessenen Diffraktogramms von den theoretisch berechneten Reflexlagen sind rot markiert..... **54**
- Abbildung 7.2:** Temperaturabhängiger Verlauf der molaren Suszeptibilität χ_m von Mn_3C . Rauten repräsentieren Messungen für $B_{ext} = 0,1$ T, Kreise für $B_{ext} = 1$ T. **55**
- Abbildung 7.3:** Lage der EFG-Tensoren innerhalb der trigonalen Prismen für $Mn(4c)$, links und $Mn(8d)$, rechts. V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} sind jeweils in rot, grün und blau gezeigt..... **58**
- Abbildung 7.4:** Zustandsdichten für $Mn(8d)$, links, und $Mn(4c)$, rechts. Schwarze Linien repräsentieren die gesamte DOS, s -, p - und d -Beiträge sind jeweils in orange, blau und rot dargestellt. E_F wird durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. **60**
- Abbildung 7.5:** Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der p -ähnlichen Zustände für $Mn(8d)$, links, und $Mn(4c)$, rechts. Schwarze Linien repräsentieren die gesamte p -DOS, rote Linien p_z -, blaue $\frac{1}{2}(p_x+p_y)$ -Beiträge. E_F wird durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Insets zeigen jeweils die integrierten DOS der p_z - und $\frac{1}{2}(p_x+p_y)$ -Beiträge in rot bzw. blau..... **61**
- Abbildung 7.6:** Orbitalaufgelöste Zustandsdichten der d -ähnlichen Zustände für $Mn(8d)$, links, und $Mn(4c)$, rechts. Schwarze Linien repräsentieren die gesamte d -DOS, rote Linien $(\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})+d_{z^2})$ -, blaue $(d_{x^2-y^2}+d_{xy})$ -Beiträge. E_F wird durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Insets zeigen jeweils die integrierten DOS der $(\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})+d_{z^2})$ - und $(d_{x^2-y^2}+d_{xy})$ -Beiträge in rot bzw. blau..... **62**
- Abbildung 7.7:** Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Signal von Probe II bei $B_0 = 9,4$ T. Jede der 401 Einzelmessungen wird durch ein Kreuz symbolisiert..... **64**
- Abbildung 7.8:** Mit SIMPSON simulierte ^{55}Mn -Signale auf der $8d$ - (blau) und $4c$ -Wyckoff-Lage (rot). Die jeweiligen Simulationsparameter sind in den entsprechenden Farben angegeben..... **66**
- Abbildung 7.9:** Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Spektrum von Mn_3C , bei ZT und $B_0 = 9.4$ T, unten bzw. $B_0 = 11.74$ T, oben, jeweils in schwarz. Die Einzelmessungen werden durch Kreuze symbolisiert. In magenta ist das simulierte Spektrum aus der Signalanpassung gezeigt. **68**
- Abbildung 7.10:** Mit SIMPSON simulierte MAS-Spektren von $^{55}Mn(8d)$ für $B_0 = 9.4$ T und Rotationsfrequenzen von 67 kHz, 500 kHz, 1 MHz und 2 MHz (von unten nach oben). Die Simulationsparameter sind oben rechts angegeben. Das fast rotation limit ist für $\nu_{rot} = 2$ MHz erreicht. **71**

- Abbildung 7.11:** High-Speed-MAS-NMR-Signal von ^{13}C in Mn_3C für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ und $\nu_{\text{rot}} = 67 \text{ kHz}$. Störfrequenzen durch Radioeinstrahlung wurden extra gekennzeichnet. 72
- Abbildung 7.12:** High-Speed-MAS-NMR-Signal von ^{13}C in Mn_3C für $B_0 = 11,74 \text{ T}$ und $\nu_{\text{rot}} = 60 \text{ kHz}$. Die Rotationsseitenbanden sind durch Sterne (*) gekennzeichnet. 73
- Abbildung 7.13:** NMR-Signale der Proben I und II, jeweils für $B_0 = 11,74 \text{ T}$, links, und $B_0 = 9,4 \text{ T}$, rechts, für verschiedene Temperaturen. Die roten Linien geben die Signalmaxima bei ZT wieder. 75
- Abbildung 7.14:** Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Spektrum von Probe II, für 7 K (schwarz). Das externe Feld beträgt jeweils $B_0 = 9.4 \text{ T}$. Die Einzelmessungen werden durch Kreuze symbolisiert. In magenta ist das simulierte Spektrum aus der Signalanpassung gezeigt. Die Signalbeiträge von $^{55}\text{Mn}(8d)$, $^{55}\text{Mn}(4c)$ und $^{13}\text{C}(4c)$ sind unter dem Spektrum in blau, rot bzw. schwarz dargestellt. 77
- Abbildung 7.15:** Temperaturabhängigkeit von Δ_{iso} , Δ_{aniso} und LB für $\text{Mn}(8d)$, Kreise, und $\text{Mn}(4c)$, Quadrate. Messungen für $B_0 = 9,4 \text{ T}$ werden durch offene, Messungen für $B_0 = 11,74 \text{ T}$, durch ausgefüllte Symbole, jeweils mit gestrichelten bzw. durchgezogenen Hilfslinien, gekennzeichnet. .. 79
- Abbildung 7.16:** Änderung der Magnetisierung $M(\tau)/M_0$ von $^{13}\text{C}(4c)$ für 290 K (schwarz), 80 K (rot), 20 K (blau), 5 K (magenta) und 2 K (orange) gegen τ in logarithmischer Auftragung. Die Messpunkte werden durch Kreise symbolisiert. 82
- Abbildung 7.17:** Änderung der der Magnetisierung $M(\tau)/M_0$ von $^{55}\text{Mn}(8d)$ (links) und $^{55}\text{Mn}(4c)$ (rechts) für 290 K (schwarz), 80 K (rot), 40 K (links) bzw. 30 K (rechts) (grau gestrichelt), 20 K (blau), 5 K (magenta) und 2 K (orange) gegen τ in logarithmischer Auftragung. Die grau gestrichelten Messungen zeigen jeweils das erste Auftreten zweier separater Anstiege für $^{55}\text{Mn}(8d)$ und $^{55}\text{Mn}(4c)$. Die Messpunkte werden durch Kreise symbolisiert. Für 2 K werden jeweils die Bereiche τ_1 , mit dem ersten Anstieg der Magnetisierung auf ein lokales Maximum, τ_2 , mit dem Verlust von Magnetisierung und τ_3 , mit dem zweiten Anstieg der Magnetisierung auf das globale Maximum angezeigt. Die Bereiche werden durch gestrichelte schwarze Linien markiert. 83
- Abbildung 7.18:** Auftragung von T_1^{-1} gegen die Temperatur für $\text{Mn}(8d)$ (oben) und $\text{Mn}(4c)$ (unten). Links sind die Auftragungen für den ersten, rechts für den zweiten Anstieg der Magnetisierung abgebildet. Die Insets zeigen den Verlauf des zweiten Anstiegs zwischen 40 K und 2 K 86
- Abbildung 7.19:** Auftragung von $(T_1 T)^{-1}$ gegen die Temperatur für $\text{Mn}(8d)$ (oben) und $\text{Mn}(4c)$ (unten). Links sind die Auftragungen für den ersten, rechts für den zweiten Anstieg der Magnetisierung gezeigt. 87

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von Dezember 2011 bis April 2017 am Institut für Anorganische Chemie (Arbeitskreis für Moderne Strukturanalytik komplexer chemischer Systeme mit hochauflösenden experimentellen Methoden) der RWTH Aachen University unter Betreuung von Herrn Dr. F. Haarmann angefertigt.

Ich versichere eidesstattlich, dass ich diesen Promotionsantrag erstmalig einreiche und keine früheren Versuche einer Promotion unternommen habe. Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University vom 27. September 2010 in der Fassung der vierten Ordnung zur Änderung der Promotionsordnung vom 13. Juli 2016 veröffentlicht als Gesamtfassung in vollem Umfang an.

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und alle in Anspruch genommenen Hilfen in der Dissertation angegeben habe. Ich erkläre, dass durch die Veröffentlichung als Dissertation der RWTH Aachen University bestehende Schutzrechte - insbesondere Urheberrechte - nicht verletzt werden.

Ich erkläre, dass ich die Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der RWTH Aachen University zur Kenntnis genommen und eingehalten habe.



Sascha Eisenhut

Aachen, April 2017

Lebenslauf

Name: Sascha Eisenhut
Geburtsdatum: 30.08.1982
Geburtsort: Troisdorf
Staatsangehörigkeit: deutsch

Studium / Promotionsstudium / Beruflicher Werdegang

12.2011 – heute Promotion im Fach Chemie
RWTH Aachen University, Institut für Anorganische Chemie
12.2011 – 11.2014 Wissenschaftlicher Angestellter (Doktorand)
RWTH Aachen University, Institut für Anorganische Chemie
10.2003 – 02.2011 Universität zu Köln (Chemiestudium)
Abschluss als Diplomchemiker (Dipl.-Chem.)

Berufserfahrung vor und während des Studiums

05.2010 – 02.2011 Studentische Hilfskraft
Universität zu Köln, Institut für Anorganische Chemie
06.2003 – 09.2003 Verlängerung der Tätigkeit als Betreuer (Rhein-Sieg
Werkstätten der Lebenshilfe gGmbH)
08.2002 – 05.2003 Zivildienst (Rhein-Sieg Werkstätten der Lebenshilfe gGmbH)

Schulische Ausbildung

08.1994 – 06.2002 Siegtal-Gymnasium, Eitorf
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
08.1993 – 06.1994 Gymnasium zum Altenforst, Troisdorf
08.1989 – 06.1993 Gemeinschaftsgrundschule Eschmar, Troisdorf

Sprachkenntnisse: Deutsch (Muttersprache), Englisch (sehr gut in Wort und Schrift)

Mitgliedschaften: Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)

Anhang

Ergebnisse der SQUID-Messungen

Tabelle A.1: T und χ_m von Mn_3C für zwei verschiedene B_{ext} .

$B_{ext} = 0,1 \text{ T}$		$B_{ext} = 1,0 \text{ T}$	
T / K	$\chi_m \cdot 10^{-7} / \text{m}^3\text{mol}^{-1}$	T / K	$\chi_m \cdot 10^{-8} / \text{m}^3\text{mol}^{-1}$
290,0	1,09	100,0	5,30
280,0	1,08	100,0	5,30
270,0	1,07	95,0	5,37
260,0	1,07	90,0	5,45
250,0	1,06	85,0	5,48
240,0	1,06	80,0	5,56
230,0	1,06	75,0	5,63
220,0	1,06	70,0	5,72
210,0	1,06	65,0	5,82
200,0	1,06	60,0	5,93
190,0	1,06	55,0	6,05
180,0	1,06	50,0	6,19
170,0	1,06	45,0	6,34
160,0	1,06	40,0	6,53
150,0	1,06	40,0	6,53
140,0	1,07	38,0	6,61
130,0	1,07	36,0	6,70
120,0	1,08	34,0	6,78
110,0	1,09	32,0	6,87
100,0	1,10	30,0	6,96
90,0	1,11	28,0	7,06
80,0	1,12	26,0	7,15
70,0	1,13	24,0	7,26
60,0	1,16	22,0	7,36
50,0	1,19	20,0	7,47
40,0	1,25	18,0	7,59
30,0	1,32	16,0	7,71
20,0	1,37	14,0	7,84
18,0	1,38	12,0	7,97
16,0	1,39	10,0	8,08
14,0	1,41	8,0	8,11
12,0	1,42	6,0	8,11
10,0	1,43	4,0	8,12
9,0	1,43	2,0	8,16
8,0	1,42		
7,0	1,42		
6,0	1,42		
5,0	1,43		
4,5	1,43		
4,0	1,43		
3,0	1,43		
2,5	1,43		
2,0	1,43		

Dateien der QM-Rechnungen mit WIEN2k

Struct.-Datei der experimentell bestimmten Strukturdaten von Mn₃C.

```
Dierkes_unrel
P LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 3 62 Pnma
MODE OF CALC=RELA unit=ang
 9.647428 12.821979 8.587481 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM -1: X=0.81730000 Y=0.06680000 Z=0.34100000
  MULT= 8 ISPLIT= 8
  -1: X=0.68270000 Y=0.93320000 Z=0.84100000
  -1: X=0.18270000 Y=0.56680000 Z=0.65900000
  -1: X=0.31730000 Y=0.43320000 Z=0.15900000
  -1: X=0.18270000 Y=0.93320000 Z=0.65900000
  -1: X=0.31730000 Y=0.06680000 Z=0.15900000
  -1: X=0.81730000 Y=0.43320000 Z=0.34100000
  -1: X=0.68270000 Y=0.56680000 Z=0.84100000
Mn1 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.11 Z: 25.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM -2: X=0.96510000 Y=0.25000000 Z=0.83900000
  MULT= 4 ISPLIT= 8
  -2: X=0.53490000 Y=0.75000000 Z=0.33900000
  -2: X=0.03490000 Y=0.75000000 Z=0.16100000
  -2: X=0.46510000 Y=0.25000000 Z=0.66100000
Mn2 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.11 Z: 25.0
LOCAL ROT MATRIX: 0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
                   1.0000000 0.0000000 0.0000000
ATOM -3: X=0.12460000 Y=0.25000000 Z=0.43810000
  MULT= 4 ISPLIT= 8
  -3: X=0.37540000 Y=0.75000000 Z=0.93810000
  -3: X=0.87540000 Y=0.75000000 Z=0.56190000
  -3: X=0.62460000 Y=0.25000000 Z=0.06190000
C 1 NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.64 Z: 6.0
LOCAL ROT MATRIX: 0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
                   1.0000000 0.0000000 0.0000000
 8 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
1 0 0 0.00000000
0 1 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
 1
-1 0 0 0.50000000
0 -1 0 0.00000000
0 0 1 0.50000000
 2
-1 0 0 0.00000000
0 1 0 0.50000000
0 0 -1 0.00000000
```

```

3
1 0 0 0.50000000
0-1 0 0.50000000
0 0-1 0.50000000
4
-1 0 0 0.00000000
0-1 0 0.00000000
0 0-1 0.00000000
5
1 0 0 0.50000000
0 1 0 0.00000000
0 0-1 0.50000000
6
1 0 0 0.00000000
0-1 0 0.50000000
0 0 1 0.00000000
7
-1 0 0 0.50000000
0 1 0 0.50000000
0 0 1 0.50000000
8

```

Ergebnisse der QM-Berechnungen des EFG mit WIEN2k für die experimentell bestimmten Strukturparameter.

```

ATOMNUMBER= 1 Mn1   VCOUL-ZERO = 0.58069E+00
:EFG001:          EFG    = 1.76332 *10**21 V / m**2
                V20 TOT/SRF= 0.33289 -0.03619
                V22 TOT/SRF= 0.03465 -0.04515
                V22M TOT/SRF= 0.17716 0.01082
                V21 TOT/SRF= -1.53423 0.09777
                V21M TOT/SRF= -0.40896 -0.06437

                -0.15755 0.17716 -1.53423   1.76332 0.00000 0.00000
                0.17716 -0.22684 -0.40896   0.00000 -1.45832 0.00000
                -1.53423 -0.40896 0.38439   0.00000 0.00000 -0.30500

MAIN DIRECTIONS OF THE EFG -0.8244 1.0000 -0.2244
                        -0.2789 0.1432 1.0000
                        1.0000 0.8644 0.0939
:ANG001: ANGLE WITH OLD X-AXIS = 128.8

:ETA001:          ASYMM. ETA = 0.65407

```

```

ATOMNUMBER= 2 Mn2   VCOUL-ZERO = 0.58479E+00
:EFG002:          EFG    = -3.20990 *10**21 V / m**2
                V20 TOT/SRF= 0.63054 -0.10331
                V22 TOT/SRF= 0.60620 0.02419
                V22M TOT/SRF= 2.78054 -0.14013
                V21 TOT/SRF= 0.00000 0.00000

```

```

V21M TOT/SRF= 0.00000 0.00000

0.24216 2.78054 0.00000 2.48181 0.00000 0.00000
2.78054 -0.97025 0.00000 0.00000 -3.20990 0.00000
0.00000 0.00000 0.72809 0.00000 0.00000 0.72809

MAIN DIRECTIONS OF THE EFG 1.0000 -0.8055 0.0000
0.8055 1.0000 0.0000
0.0000 0.0000 1.0000
:ANG002: ANGLE WITH OLD X-AXIS = 38.9

:ETA002: ASYMM. ETA = 0.54635

```

Struct.-Datei der mit VASP optimierten Strukturdaten von Mn₃C.

```

Dierkes_rel
P LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 3 62 Pnma
MODE OF CALC=RELA unit=ang
9.165220 12.342580 8.247739 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM -1: X=0.81319985 Y=0.06443111 Z=0.34533111
MULT= 8 ISPLIT= 8
-1: X=0.68680015 Y=0.93556889 Z=0.84533111
-1: X=0.18680015 Y=0.56443111 Z=0.65466889
-1: X=0.31319985 Y=0.43556889 Z=0.15466889
-1: X=0.18680015 Y=0.93556889 Z=0.65466889
-1: X=0.31319985 Y=0.06443111 Z=0.15466889
-1: X=0.81319985 Y=0.43556889 Z=0.34533111
-1: X=0.68680015 Y=0.56443111 Z=0.84533111
Mn1 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.03 Z: 25.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM -2: X=0.97048785 Y=0.25000000 Z=0.84286396
MULT= 4 ISPLIT= 8
-2: X=0.52951215 Y=0.75000000 Z=0.34286396
-2: X=0.02951215 Y=0.75000000 Z=0.15713604
-2: X=0.47048785 Y=0.25000000 Z=0.65713604
Mn2 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.03 Z: 25.0
LOCAL ROT MATRIX: 0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
1.0000000 0.0000000 0.0000000
ATOM -3: X=0.12244266 Y=0.25000000 Z=0.43550527
MULT= 4 ISPLIT= 8
-3: X=0.37755734 Y=0.75000000 Z=0.93550527
-3: X=0.87755734 Y=0.75000000 Z=0.56449473
-3: X=0.62244266 Y=0.25000000 Z=0.06449473
C 1 NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.58 Z: 6.0
LOCAL ROT MATRIX: 0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
1.0000000 0.0000000 0.0000000
8 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

```

```

1 0 0 0.00000000
0 1 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
  1
-1 0 0 0.50000000
0-1 0 0.00000000
0 0 1 0.50000000
  2
-1 0 0 0.00000000
0 1 0 0.50000000
0 0-1 0.00000000
  3
1 0 0 0.50000000
0-1 0 0.50000000
0 0-1 0.50000000
  4
-1 0 0 0.00000000
0-1 0 0.00000000
0 0-1 0.00000000
  5
1 0 0 0.50000000
0 1 0 0.00000000
0 0-1 0.50000000
  6
1 0 0 0.00000000
0-1 0 0.50000000
0 0 1 0.00000000
  7
-1 0 0 0.50000000
0 1 0 0.50000000
0 0 1 0.50000000
  8

```

Ergebnisse der QM-Berechnungen des EFG mit WIEN2k für die mit VASP optimierten Strukturparameter.

```

  ATOMNUMBER= 1 Mn1    VCOUL-ZERO = 0.65130E+00
:EFG001:      EFG      = 1.84640 *10**21 V / m**2
              V20 TOT/SRF= 0.31580 -0.04207
              V22 TOT/SRF= -0.17141 -0.05009
              V22M TOT/SRF= 0.25274 0.01191
              V21 TOT/SRF= -1.65076 0.11929
              V21M TOT/SRF= -0.47715 -0.07529

-0.35373 0.25274 -1.65076 -1.69052 0.00000 0.00000
 0.25274 -0.01092 -0.47715 0.00000 1.84640 0.00000
-1.65076 -0.47715 0.36466 0.00000 0.00000 -0.15588

MAIN DIRECTIONS OF THE EFG 1.0000 -0.7922 -0.2320
                             0.0832 -0.3647 1.0000
                             0.8225 1.0000 0.1809

```

:ANG001: ANGLE WITH OLD X-AXIS = 39.5

:ETA001: ASYMM. ETA = 0.83115

ATOMNUMBER= 2 Mn2 VCOUL-ZERO = 0.65622E+00
:EFG002: EFG = -3.16623 *10**21 V / m**2
V20 TOT/SRF= 0.60839 -0.12712
V22 TOT/SRF= 0.95476 0.02093
V22M TOT/SRF= 2.64811 -0.15994
V21 TOT/SRF= 0.00000 0.00000
V21M TOT/SRF= 0.00000 0.00000

0.60351 2.64811 0.00000 2.46371 0.00000 0.00000
2.64811 -1.30602 0.00000 0.00000 -3.16623 0.00000
0.00000 0.00000 0.70251 0.00000 0.00000 0.70251

MAIN DIRECTIONS OF THE EFG 1.0000 -0.7025 0.0000
0.7025 1.0000 0.0000
0.0000 0.0000 1.0000

:ANG002: ANGLE WITH OLD X-AXIS = 35.1

:ETA002: ASYMM. ETA = 0.55625

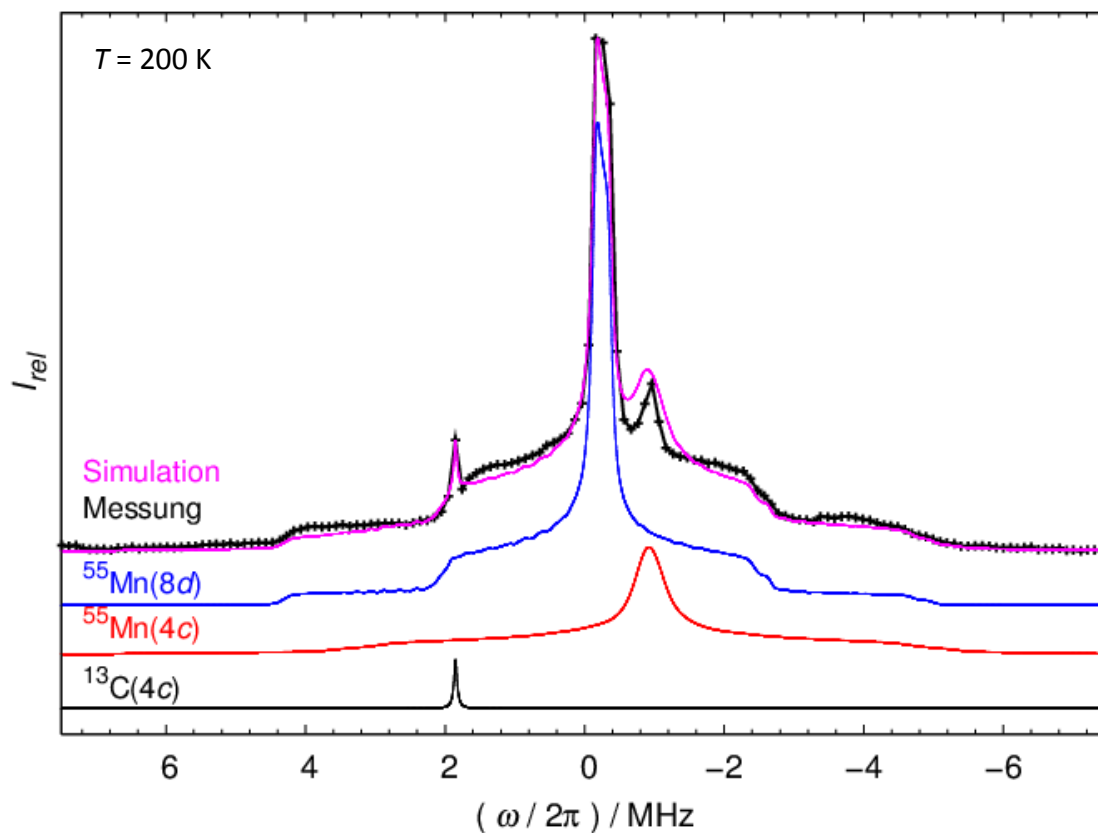
Temperaturabhängige Signallinienformanpassungen für Mn_3C .

Abbildung A.1: Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Spektrum von Probe I, für $T = 200\text{ K}$ und $B_0 = 11.74\text{ T}$ (schwarz). Die Einzelmessungen werden durch ein Kreuz symbolisiert. In magenta ist das simulierte Spektrum aus der Signalanpassung gezeigt. Die Signalbeiträge von $^{55}\text{Mn}(8d)$, $^{55}\text{Mn}(4c)$ und $^{13}\text{C}(4c)$ sind unter dem Spektrum in blau, rot bzw. schwarz dargestellt.

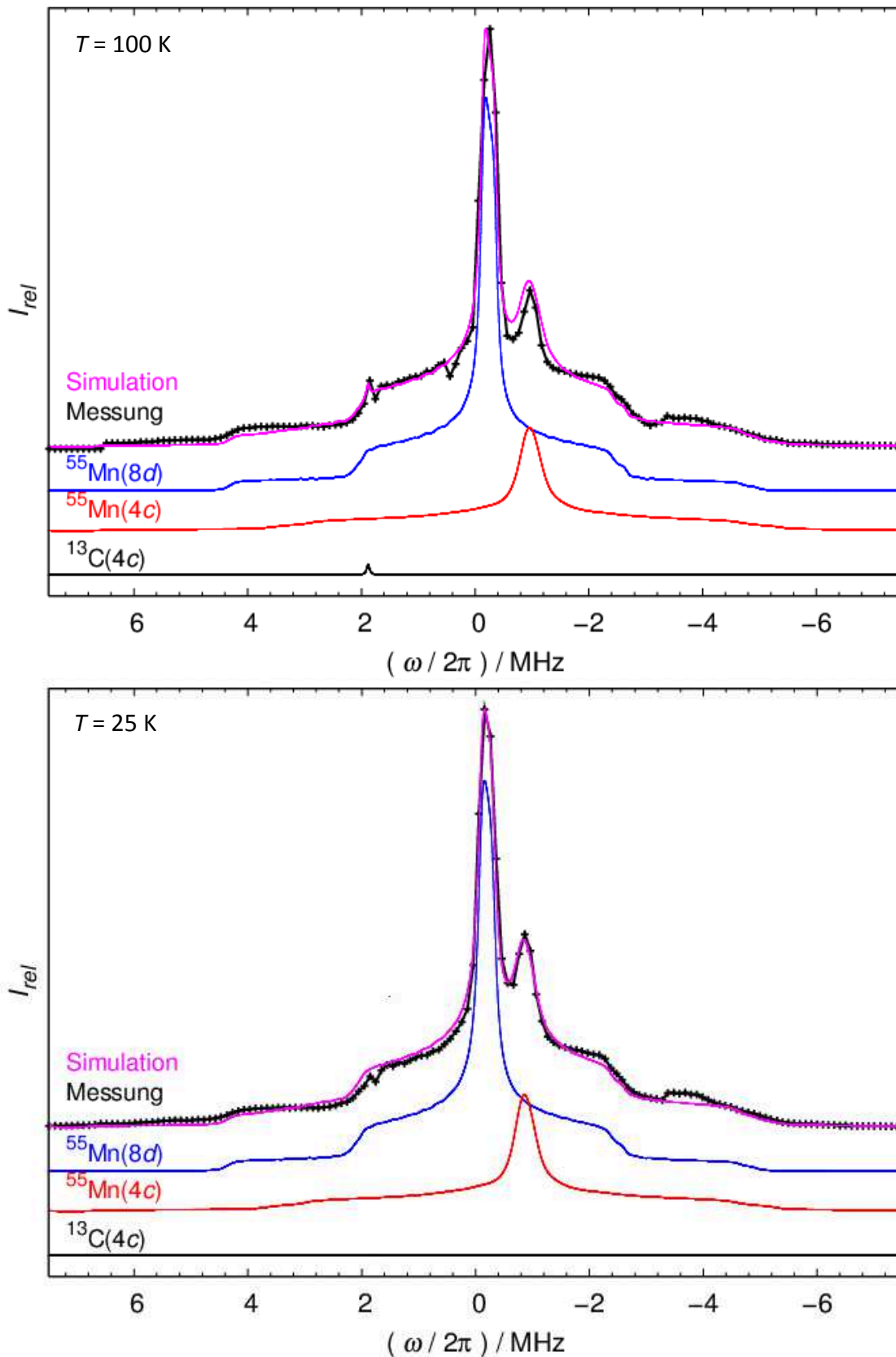


Abbildung A.2: Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Spektrum von Probe I, jeweils für $B_0 = 11.74\text{ T}$, oben für $T = 100\text{ K}$, unten für $T = 25\text{ K}$ (schwarz). Die Einzelmessungen werden durch ein Kreuz symbolisiert. In magenta ist das simulierte Spektrum aus der Signalanpassung gezeigt. Die Signalbeiträge von $^{55}\text{Mn}(8d)$, $^{55}\text{Mn}(4c)$ und $^{13}\text{C}(4c)$ sind unter dem Spektrum in blau, rot bzw. schwarz dargestellt.

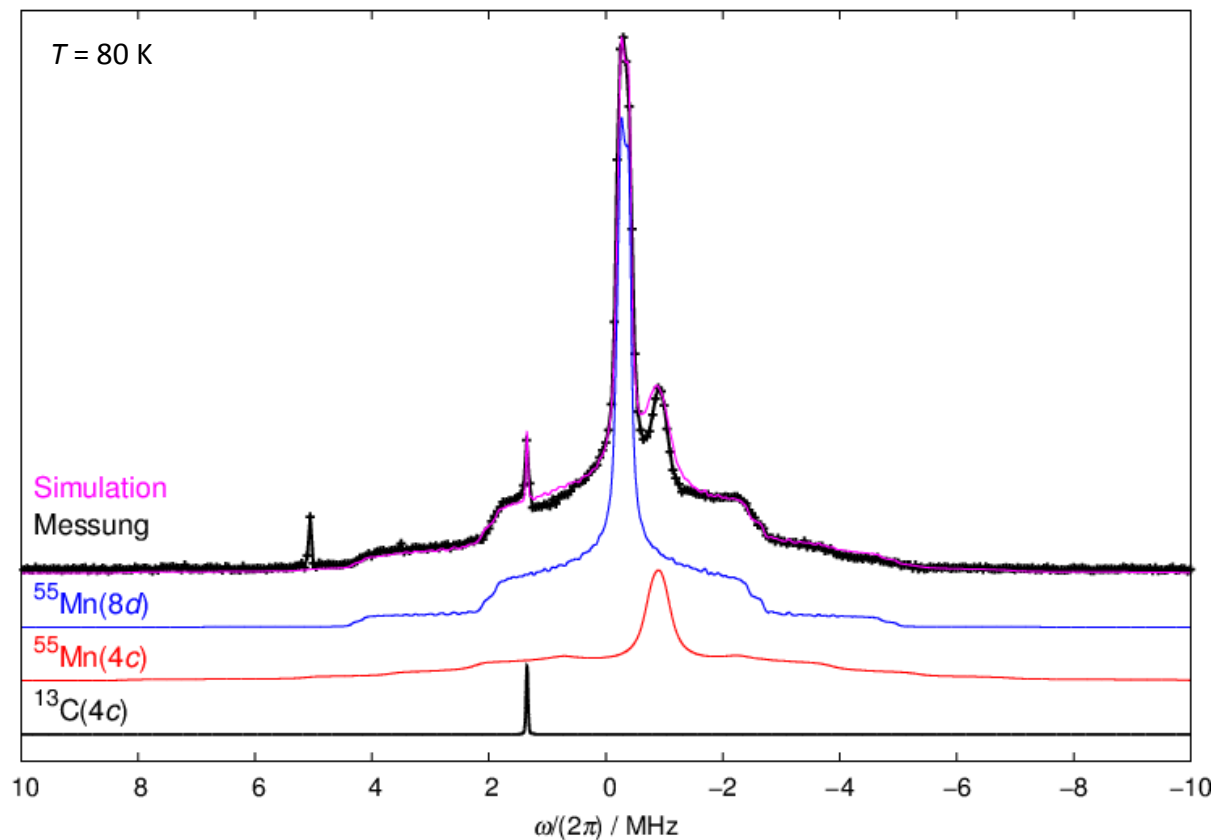


Abbildung A.3: Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Spektrum von Probe II, für $T = 80 \text{ K}$ und $B_0 = 9.4 \text{ T}$ (schwarz). Die Einzelmessungen werden durch ein Kreuz symbolisiert. In magenta ist das simulierte Spektrum aus der Signalanpassung gezeigt. Die Signalbeiträge von $^{55}\text{Mn}(8d)$, $^{55}\text{Mn}(4c)$ und $^{13}\text{C}(4c)$ sind unter dem Spektrum in blau, rot bzw. schwarz dargestellt.

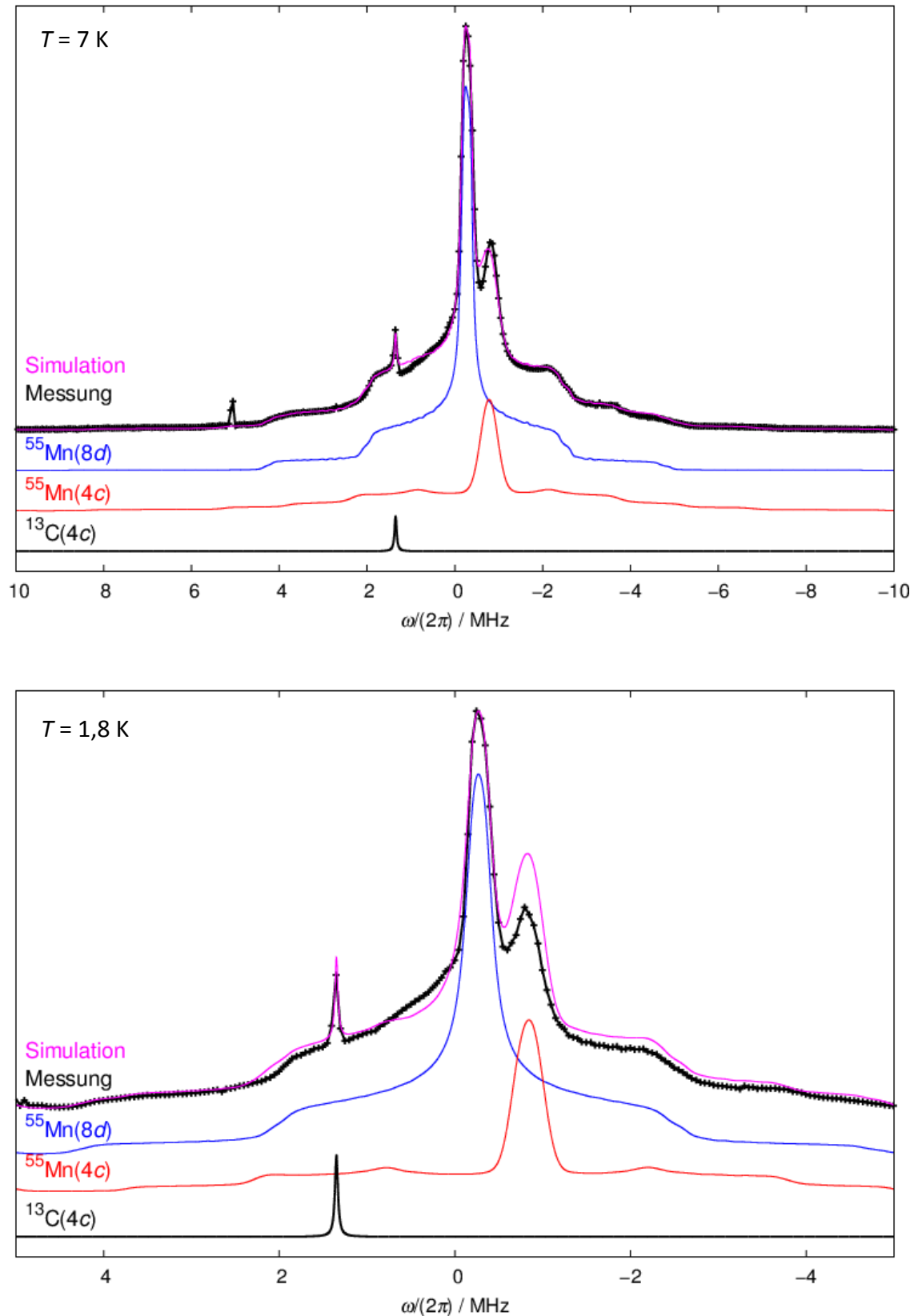


Abbildung A.4: Frequenz-Sweep-Festkörper NMR-Spektrum von Probe II, jeweils für $B_0 = 9,4 \text{ T}$, oben für $T = 7 \text{ K}$, unten für $T = 1,8 \text{ K}$ (schwarz).. Die Einzelmessungen werden durch ein Kreuz symbolisiert. In magenta ist das simulierte Spektrum aus der Signalanpassung gezeigt. Die Signalbeiträge von $^{55}\text{Mn}(8d)$, $^{55}\text{Mn}(4c)$ und $^{13}\text{C}(4c)$ sind unter dem Spektrum in blau, rot bzw. schwarz dargestellt.

Messungen der zeitabhängigen Kernmagnetisierung für ^{13}C

Tabelle A.2: Zeitabhängigkeit der ^{13}C -Kernmagnetisierung für verschiedene Temperaturen zwischen 2 K und 10 K.

τ / s	$M(\tau)/M_0$			
	2 K	3 K	5 K	10 K
5,01E-05	3,71E-03	4,21E-03	4,68E-03	4,52E-03
7,08E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,28E-03	5,64E-03
1,00E-04	1,56E-02	1,02E-02	0,00E+00	0,00E+00
1,41E-04	2,55E-02	2,29E-02	1,23E-02	1,24E-02
2,00E-04	2,56E-02	2,51E-02	6,51E-03	6,09E-03
2,82E-04	1,71E-02	2,40E-02	7,96E-03	7,20E-03
3,98E-04	2,27E-02	2,33E-02	3,47E-03	3,28E-03
5,62E-04	1,56E-02	2,54E-02	9,76E-03	9,54E-03
7,94E-04	1,52E-02	2,83E-02	1,28E-02	1,27E-02
1,12E-03	2,07E-02	3,11E-02	1,75E-02	1,74E-02
1,59E-03	1,94E-02	3,51E-02	1,63E-02	1,63E-02
2,24E-03	2,38E-02	6,21E-02	2,51E-02	2,40E-02
3,16E-03	2,26E-02	6,21E-02	3,80E-02	3,76E-02
4,47E-03	2,63E-02	6,03E-02	4,43E-02	4,38E-02
6,31E-03	3,00E-02	5,03E-02	4,58E-02	4,51E-02
8,91E-03	3,13E-02	7,43E-02	6,24E-02	6,12E-02
1,26E-02	5,43E-02	5,62E-02	8,03E-02	7,88E-02
1,78E-02	5,87E-02	5,62E-02	9,55E-02	9,41E-02
2,51E-02	6,52E-02	5,71E-02	1,12E-01	1,10E-01
3,55E-02	7,14E-02	5,53E-02	1,35E-01	1,35E-01
5,01E-02	7,94E-02	5,37E-02	1,52E-01	1,51E-01
7,08E-02	7,04E-02	8,16E-02	1,73E-01	1,71E-01
1,00E-01	8,31E-02	6,65E-02	2,17E-01	2,15E-01
1,41E-01	1,04E-01	8,92E-02	2,61E-01	2,60E-01
2,00E-01	1,40E-01	1,19E-01	3,21E-01	3,20E-01
2,82E-01	1,85E-01	1,56E-01	3,83E-01	3,82E-01
3,98E-01	2,57E-01	2,16E-01	4,38E-01	4,37E-01
5,62E-01	3,42E-01	2,99E-01	5,29E-01	5,28E-01
7,94E-01	4,48E-01	4,18E-01	6,23E-01	6,22E-01
1,12E+00	5,61E-01	5,59E-01	7,39E-01	7,38E-01
1,58E+00	6,81E-01	6,95E-01	8,38E-01	8,37E-01
2,24E+00	7,91E-01	8,16E-01	9,18E-01	9,18E-01
3,16E+00	8,81E-01	9,07E-01	9,54E-01	9,54E-01
4,47E+00	9,45E-01	9,52E-01	9,70E-01	9,70E-01
6,31E+00	9,78E-01	9,77E-01	9,83E-01	9,84E-01
8,91E+00	9,88E-01	9,85E-01	9,83E-01	9,83E-01
1,26E+01	9,98E-01	9,86E-01	9,87E-01	9,87E-01
1,78E+01	1,00E+00	9,81E-01	9,89E-01	9,89E-01
2,52E+01	1,00E+00	9,73E-01	9,88E-01	9,88E-01
3,55E+01	9,89E-01	9,75E-01	1,00E+00	1,00E+00
5,02E+01	9,85E-01	9,83E-01	9,97E-01	9,98E-01
7,09E+01	9,75E-01	1,00E+00	9,92E-01	9,93E-01

Tabelle A.3: Zeitabhängigkeit der ^{13}C -Kernmagnetisierung für verschiedene Temperaturen zwischen 15 K und 50 K.

τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$				
	15 K	20 K	30 K	40 K	50 K
1,78E-05	0,00E+00	1,67E-02	4,97E-03	0,00E+00	0,00E+00
2,51E-05	5,85E-05	8,35E-03	8,28E-03	6,05E-03	4,43E-03
3,54E-05	2,33E-04	1,43E-02	0,00E+00	1,73E-02	6,98E-03
5,01E-05	6,23E-04	7,22E-03	1,14E-02	5,91E-03	2,19E-03
7,08E-05	3,27E-03	8,99E-03	7,47E-03	5,81E-03	1,89E-02
1,00E-04	2,11E-04	3,51E-03	7,52E-03	5,23E-03	1,37E-02
1,41E-04	1,85E-03	2,28E-02	1,84E-03	3,10E-03	1,16E-02
2,00E-04	5,04E-03	0,00E+00	8,52E-03	1,17E-02	6,56E-03
2,82E-04	4,98E-03	8,14E-03	1,07E-02	4,07E-02	2,22E-02
3,98E-04	8,34E-03	1,05E-02	1,50E-02	2,36E-02	1,03E-02
5,62E-04	9,63E-03	1,61E-02	1,34E-02	1,48E-02	3,50E-02
7,94E-04	1,35E-02	2,02E-02	2,10E-02	2,37E-02	4,83E-02
1,12E-03	1,35E-02	2,29E-02	3,23E-02	4,57E-02	5,10E-02
1,59E-03	2,45E-02	2,74E-02	3,79E-02	6,38E-02	6,19E-02
2,24E-03	3,28E-02	3,76E-02	3,73E-02	7,18E-02	8,09E-02
3,16E-03	3,90E-02	4,70E-02	5,12E-02	1,05E-01	9,27E-02
4,47E-03	5,10E-02	6,12E-02	7,08E-02	9,90E-02	1,09E-01
6,31E-03	6,45E-02	6,52E-02	8,57E-02	1,21E-01	1,31E-01
8,91E-03	7,80E-02	8,96E-02	1,01E-01	1,75E-01	1,76E-01
1,26E-02	9,80E-02	1,13E-01	1,23E-01	2,07E-01	2,26E-01
1,78E-02	1,16E-01	1,30E-01	1,40E-01	2,63E-01	2,76E-01
2,51E-02	1,42E-01	1,67E-01	1,58E-01	3,14E-01	3,49E-01
3,55E-02	1,76E-01	2,17E-01	2,04E-01	3,74E-01	4,35E-01
5,01E-02	2,12E-01	2,67E-01	2,48E-01	4,58E-01	5,41E-01
7,08E-02	2,64E-01	3,27E-01	3,07E-01	5,66E-01	6,54E-01
1,00E-01	3,20E-01	4,12E-01	3,71E-01	6,76E-01	7,45E-01
1,41E-01	3,86E-01	4,99E-01	4,27E-01	7,84E-01	8,45E-01
2,00E-01	4,54E-01	5,73E-01	5,20E-01	8,44E-01	8,99E-01
2,82E-01	5,25E-01	6,49E-01	6,16E-01	9,10E-01	9,40E-01
3,98E-01	5,95E-01	7,01E-01	7,33E-01	9,44E-01	9,57E-01
5,62E-01	6,66E-01	7,61E-01	8,34E-01	9,49E-01	9,53E-01
7,94E-01	7,39E-01	8,06E-01	9,18E-01	9,65E-01	9,71E-01
1,12E+00	8,15E-01	8,52E-01	9,56E-01	9,82E-01	9,67E-01
1,58E+00	8,81E-01	8,91E-01	9,73E-01	9,72E-01	9,84E-01
2,24E+00	9,29E-01	9,27E-01	9,87E-01	9,90E-01	9,82E-01
3,16E+00	9,64E-01	9,57E-01	9,85E-01	9,56E-01	9,86E-01
4,47E+00	9,79E-01	9,67E-01	9,89E-01	1,00E+00	9,68E-01
6,31E+00	9,89E-01	9,86E-01	9,92E-01	9,62E-01	9,97E-01
8,91E+00	9,92E-01	9,84E-01	9,90E-01	9,86E-01	9,95E-01
1,26E+01	9,97E-01	9,97E-01	1,00E+00	9,66E-01	9,96E-01
1,78E+01	1,00E+00	9,95E-01	1,00E+00	9,96E-01	1,00E+00
2,52E+01	9,97E-01	1,00E+00	9,94E-01	9,80E-01	9,91E-01

Tabelle A.4: Zeitabhängigkeit der ^{13}C -Kernmagnetisierung für verschiedene Temperaturen zwischen 80 K und 290 K.

τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$			τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$		
	80 K	100 K	150 K		200 K	250 K	290 K
1,00E-04	0,00E+00	0,00E+00		3,16E-06	1,58E-02	2,93E-04	4,19E-03
1,41E-04	2,11E-02	9,21E-03	0,00E+00	4,47E-06	5,07E-03	2,81E-03	5,04E-03
2,00E-04	3,93E-02	2,81E-02	9,72E-03	6,31E-06	1,32E-02	0,00E+00	1,44E-02
2,82E-04	5,96E-02	4,51E-02	1,79E-02	8,91E-06	1,11E-02	4,76E-03	0,00E+00
3,98E-04	7,72E-02	5,13E-02	3,01E-02	1,26E-05	4,37E-03	1,30E-03	6,24E-03
5,62E-04	1,02E-01	7,83E-02	3,78E-02	1,78E-05	1,11E-03	9,01E-03	3,98E-03
7,94E-04	1,13E-01	8,07E-02	5,38E-02	2,51E-05	0,00E+00	8,19E-03	4,80E-03
1,12E-03	1,30E-01	9,97E-02	6,85E-02	3,55E-05	9,48E-03	9,96E-03	1,23E-03
1,59E-03	1,52E-01	1,15E-01	9,66E-02	5,01E-05	1,40E-02	1,92E-02	3,71E-03
2,24E-03	1,74E-01	1,35E-01	1,19E-01	7,08E-05	1,07E-02	1,87E-02	7,52E-03
3,16E-03	1,94E-01	1,66E-01	1,56E-01	1,00E-04	9,95E-03	2,42E-02	1,30E-02
4,47E-03	2,37E-01	2,04E-01	2,05E-01	1,41E-04	2,47E-02	2,83E-02	2,43E-02
6,31E-03	2,64E-01	2,58E-01	2,71E-01	2,00E-04	1,54E-02	3,60E-02	1,53E-02
8,91E-03	3,13E-01	3,18E-01	3,51E-01	2,82E-04	2,96E-02	4,21E-02	2,85E-02
1,26E-02	3,76E-01	3,96E-01	4,44E-01	3,98E-04	3,29E-02	5,15E-02	3,13E-02
1,78E-02	4,49E-01	4,92E-01	5,56E-01	5,62E-04	2,96E-02	6,24E-02	4,20E-02
2,51E-02	5,41E-01	5,89E-01	6,72E-01	7,94E-04	5,90E-02	7,94E-02	5,18E-02
3,55E-02	6,38E-01	6,97E-01	7,83E-01	1,12E-03	7,78E-02	9,63E-02	7,42E-02
5,01E-02	7,38E-01	7,97E-01	8,69E-01	1,59E-03	9,62E-02	1,27E-01	1,07E-01
7,08E-02	8,25E-01	8,72E-01	9,26E-01	2,24E-03	1,19E-01	1,56E-01	1,45E-01
1,00E-01	8,95E-01	9,24E-01	9,63E-01	3,16E-03	1,73E-01	2,04E-01	1,86E-01
1,41E-01	9,50E-01	9,57E-01	9,77E-01	4,47E-03	2,18E-01	2,68E-01	2,55E-01
2,00E-01	9,63E-01	9,87E-01	9,88E-01	6,31E-03	2,85E-01	3,39E-01	3,42E-01
2,82E-01	9,74E-01	9,83E-01	9,86E-01	8,91E-03	3,73E-01	4,31E-01	4,41E-01
3,98E-01	9,86E-01	9,80E-01	9,90E-01	1,26E-02	4,72E-01	5,34E-01	5,50E-01
5,62E-01	9,77E-01	9,92E-01	9,96E-01	1,78E-02	5,93E-01	6,53E-01	6,69E-01
7,94E-01	9,86E-01	9,95E-01	9,89E-01	2,51E-02	7,16E-01	7,68E-01	7,79E-01
1,12E+00	9,92E-01	9,91E-01	9,97E-01	3,55E-02	8,18E-01	8,65E-01	8,77E-01
1,58E+00	9,90E-01	9,93E-01	9,99E-01	5,01E-02	9,01E-01	9,37E-01	9,45E-01
2,24E+00	9,86E-01	1,00E+00	1,00E+00	7,08E-02	9,48E-01	9,76E-01	9,68E-01
3,16E+00	9,92E-01	1,00E+00	9,94E-01	1,00E-01	9,80E-01	9,92E-01	9,78E-01
4,47E+00	1,00E+00	9,97E-01		1,41E-01	9,94E-01	9,96E-01	9,82E-01
				2,00E-01	9,81E-01	9,91E-01	9,83E-01
				2,82E-01	9,80E-01	1,00E+00	9,84E-01
				3,98E-01	9,87E-01	9,95E-01	9,92E-01
				5,62E-01	9,98E-01	9,96E-01	9,91E-01
				7,94E-01	9,91E-01	9,92E-01	9,84E-01
				1,12E+00	9,90E-01	9,94E-01	9,96E-01
				1,58E+00	9,87E-01	9,97E-01	9,87E-01
				2,24E+00	9,98E-01	9,94E-01	9,97E-01
				3,16E+00	1,00E+00	9,98E-01	1,00E+00
				4,47E+00	9,97E-01	9,93E-01	9,93E-01

Messungen der zeitabhängigen Kernmagnetisierung für $^{55}\text{Mn}(8d)$

Tabelle A.5: Zeitabhängigkeit der $^{55}\text{Mn}(8d)$ -Kernmagnetisierung für verschiedene Temperaturen zwischen 2 K und 5 K.

τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$		τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$
	2 K	3 K		
1,00E-06	5,86E-03	1,94E-02	1,00E-06	3,23E-03
1,41E-06	1,50E-02	2,49E-02	1,41E-06	2,92E-03
2,00E-06	7,90E-04	1,54E-02	2,00E-06	2,14E-03
2,82E-06	1,69E-02	2,34E-02	2,82E-06	3,82E-03
4,00E-06	1,07E-02	1,58E-02	4,00E-06	1,59E-05
5,62E-06	1,39E-02	1,36E-02	5,62E-06	1,68E-03
7,94E-06	1,14E-02	1,50E-02	7,94E-06	2,99E-03
1,12E-05	5,02E-03	0,00E+00	1,12E-05	0,00E+00
1,58E-05	0,00E+00	7,87E-03	1,58E-05	4,01E-03
2,24E-05	9,03E-03	2,06E-02	2,24E-05	1,00E-02
3,16E-05	1,12E-02	1,94E-02	3,16E-05	8,92E-03
4,47E-05	1,98E-02	2,49E-02	4,47E-05	1,66E-02
6,31E-05	1,98E-02	3,31E-02	6,31E-05	2,47E-02
8,91E-05	2,90E-02	4,38E-02	8,91E-05	3,46E-02
1,26E-04	4,45E-02	5,20E-02	1,26E-04	4,82E-02
1,78E-04	6,07E-02	7,77E-02	1,78E-04	6,83E-02
2,51E-04	8,25E-02	1,03E-01	2,51E-04	9,38E-02
3,55E-04	1,12E-01	1,36E-01	3,55E-04	1,25E-01
5,01E-04	1,49E-01	1,78E-01	5,01E-04	1,64E-01
7,08E-04	1,97E-01	2,18E-01	7,08E-04	2,10E-01
1,00E-03	2,56E-01	2,68E-01	1,00E-03	2,60E-01
1,41E-03	3,22E-01	3,21E-01	1,41E-03	3,08E-01
1,99E-03	3,94E-01	3,65E-01	1,99E-03	3,51E-01
2,82E-03	4,63E-01	3,88E-01	2,82E-03	3,83E-01
3,98E-03	5,22E-01	3,98E-01	3,98E-03	3,99E-01
5,62E-03	5,62E-01	3,97E-01	5,62E-03	4,00E-01
7,94E-03	5,82E-01	3,65E-01	7,94E-03	3,86E-01
1,12E-02	5,84E-01	3,34E-01	1,12E-02	3,63E-01
1,59E-02	5,63E-01	2,88E-01	1,59E-02	3,35E-01
2,24E-02	5,28E-01	2,44E-01	2,24E-02	3,11E-01
3,16E-02	4,87E-01	2,12E-01	3,16E-02	2,91E-01
4,47E-02	4,49E-01	1,84E-01	4,47E-02	2,85E-01
6,31E-02	4,25E-01	1,82E-01	6,31E-02	2,90E-01
8,91E-02	4,23E-01	1,90E-01	8,91E-02	3,05E-01
1,26E-01	4,52E-01	2,16E-01	1,26E-01	3,32E-01
1,78E-01	5,08E-01	2,57E-01	1,78E-01	3,69E-01
2,51E-01	5,88E-01	3,28E-01	2,51E-01	4,24E-01
3,55E-01	6,83E-01	4,29E-01	3,55E-01	4,99E-01
5,01E-01	7,77E-01	5,50E-01	5,01E-01	5,90E-01
7,08E-01	8,55E-01	6,81E-01	7,08E-01	6,92E-01
1,00E+00	9,11E-01	7,98E-01	1,00E+00	7,90E-01
1,14E+00	9,32E-01	8,31E-01	1,14E+00	8,25E-01
2,00E+00	9,65E-01	9,25E-01	2,00E+00	9,32E-01
2,97E+00	9,77E-01	9,51E-01	2,97E+00	9,71E-01
4,08E+00	9,85E-01	9,59E-01	4,08E+00	9,85E-01
5,35E+00	9,93E-01	9,65E-01	5,35E+00	9,91E-01
6,80E+00	9,99E-01	9,68E-01	6,80E+00	9,95E-01
1,03E+01	9,99E-01	9,72E-01	1,03E+01	9,96E-01
1,50E+01	1,00E+00	9,73E-01	1,50E+01	9,99E-01
2,10E+01	1,00E+00	9,79E-01	2,10E+01	9,99E-01
2,88E+01	9,82E-01	9,82E-01	2,88E+01	1,00E+00
1,78E+01	1,00E+00	9,84E-01		
2,10E+01	1,00E+00	9,89E-01		
2,46E+01	9,91E-01	9,94E-01		
2,88E+01	9,85E-01	1,00E+00		

Tabelle A.6: Zeitabhängigkeit der $^{55}\text{Mn}(8d)$ -Kernmagnetisierung für verschiedene Temperaturen zwischen 10 K und 50 K.

τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$					
	10 K	15 K	20 K	30 K	40 K	50 K
1,00E-06	3,36E-03	6,51E-04	9,74E-03	1,64E-02	3,27E-03	0,00E+00
1,41E-06	4,13E-03	1,31E-03	7,48E-03	1,50E-02	6,64E-03	1,13E-04
2,00E-06	2,04E-03	1,09E-03	4,45E-03	2,09E-02	6,00E-03	2,24E-04
2,82E-06	4,57E-03	4,11E-04	0,00E+00	9,69E-03	1,36E-03	1,15E-02
4,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,42E-04	0,00E+00	0,00E+00	7,49E-03
5,62E-06	1,58E-03	2,48E-03	1,17E-02	1,44E-02	6,02E-03	1,41E-02
7,94E-06	3,34E-03	7,27E-04	1,42E-02	1,93E-02	6,17E-03	1,13E-02
1,12E-05	3,07E-03	2,00E-03	1,43E-02	2,17E-02	6,96E-03	1,48E-02
1,58E-05	6,26E-03	4,93E-03	1,79E-02	2,57E-02	1,14E-02	2,66E-02
2,24E-05	9,85E-03	7,84E-03	2,76E-02	3,33E-02	1,65E-02	3,32E-02
3,16E-05	1,34E-02	1,47E-02	3,91E-02	4,06E-02	4,31E-02	4,41E-02
4,47E-05	2,20E-02	2,59E-02	6,21E-02	5,48E-02	5,57E-02	6,83E-02
6,31E-05	3,31E-02	3,42E-02	8,53E-02	7,66E-02	7,42E-02	8,85E-02
8,91E-05	4,89E-02	5,65E-02	1,08E-01	1,04E-01	1,07E-01	1,33E-01
1,26E-04	6,80E-02	7,51E-02	1,37E-01	1,40E-01	1,42E-01	1,80E-01
1,78E-04	9,53E-02	1,08E-01	1,85E-01	1,79E-01	1,90E-01	2,49E-01
2,51E-04	1,30E-01	1,45E-01	2,35E-01	2,38E-01	2,56E-01	3,15E-01
3,55E-04	1,75E-01	1,85E-01	2,80E-01	3,05E-01	3,22E-01	4,00E-01
5,01E-04	2,27E-01	2,44E-01	3,41E-01	3,85E-01	3,94E-01	4,69E-01
7,08E-04	2,87E-01	3,05E-01	4,05E-01	4,61E-01	4,78E-01	5,53E-01
1,00E-03	3,51E-01	3,64E-01	4,45E-01	5,28E-01	5,49E-01	6,20E-01
1,41E-03	4,16E-01	4,22E-01	4,84E-01	5,99E-01	6,13E-01	6,79E-01
1,99E-03	4,68E-01	4,70E-01	5,31E-01	6,54E-01	6,68E-01	7,48E-01
2,82E-03	5,11E-01	5,08E-01	5,73E-01	7,00E-01	7,15E-01	7,70E-01
3,98E-03	5,35E-01	5,28E-01	5,80E-01	7,31E-01	7,44E-01	8,21E-01
5,62E-03	5,44E-01	5,43E-01	6,12E-01	7,59E-01	7,91E-01	8,51E-01
7,94E-03	5,41E-01	5,49E-01	6,22E-01	7,85E-01	8,24E-01	8,77E-01
1,12E-02	5,29E-01	5,53E-01	6,36E-01	8,08E-01	8,56E-01	9,10E-01
1,59E-02	5,16E-01	5,57E-01	6,45E-01	8,23E-01	8,73E-01	9,16E-01
2,24E-02	5,09E-01	5,60E-01	6,61E-01	8,38E-01	8,82E-01	9,15E-01
3,16E-02	5,04E-01	5,71E-01	6,63E-01	8,45E-01	8,87E-01	9,15E-01
4,47E-02	5,10E-01	5,74E-01	6,70E-01	8,48E-01	8,93E-01	9,20E-01
6,31E-02	5,22E-01	5,89E-01	6,77E-01	8,49E-01	8,97E-01	9,21E-01
8,91E-02	5,40E-01	6,00E-01	6,92E-01	8,59E-01	9,06E-01	9,19E-01
1,26E-01	5,63E-01	6,20E-01	7,03E-01	8,63E-01	9,04E-01	9,26E-01
1,78E-01	5,94E-01	6,41E-01	7,19E-01	8,74E-01	9,06E-01	9,41E-01
2,51E-01	6,33E-01	6,69E-01	7,42E-01	8,85E-01	9,16E-01	9,30E-01
3,55E-01	6,84E-01	7,07E-01	7,72E-01	8,92E-01	9,25E-01	9,43E-01
5,01E-01	7,44E-01	7,51E-01	8,03E-01	9,10E-01	9,33E-01	9,45E-01
7,08E-01	8,11E-01	7,96E-01	8,45E-01	9,25E-01	9,40E-01	9,57E-01
1,00E+00	8,71E-01	8,46E-01	8,69E-01	9,34E-01	9,57E-01	9,54E-01
1,14E+00	8,94E-01	8,68E-01	8,87E-01	9,45E-01	9,63E-01	9,60E-01
2,00E+00	9,57E-01	9,34E-01	9,42E-01	9,66E-01	9,80E-01	9,75E-01
2,97E+00	9,75E-01	9,66E-01	9,66E-01	9,80E-01	9,86E-01	9,83E-01
4,08E+00	9,81E-01	9,76E-01	9,87E-01	9,85E-01	9,87E-01	9,90E-01
5,35E+00	9,86E-01	9,85E-01	9,93E-01	9,89E-01	9,93E-01	1,00E+00
6,80E+00	9,89E-01	9,86E-01	1,00E+00	9,96E-01	1,00E+00	9,79E-01
8,45E+00	9,93E-01	9,89E-01	9,99E-01	9,94E-01	1,00E+00	9,91E-01
1,03E+01	9,95E-01	9,92E-01		9,98E-01		
1,25E+01	9,97E-01	9,95E-01		9,99E-01		
1,50E+01	9,97E-01	9,94E-01		9,97E-01		
1,78E+01	9,96E-01	9,95E-01		9,97E-01		
2,10E+01	9,98E-01	9,93E-01		9,98E-01		
2,46E+01	9,98E-01	9,94E-01		9,95E-01		
2,88E+01	1,00E+00	1,00E+00		1,00E+00		

Tabelle A.7: Zeitabhängigkeit der $^{55}\text{Mn}(8d)$ -Kernmagnetisierung für verschiedene Temperaturen zwischen 80 K und 290 K.

τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$			τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$		
	80 K	100 K	150 K		200 K	250 K	290 K
1,00E-06	0,00E+00	1,56E-03	0,00E+00	2,51E-07	0,00E+00	1,11E-02	
1,41E-06	2,46E-03	0,00E+00	2,27E-03	3,55E-07	4,55E-03	7,87E-03	
2,00E-06	4,34E-04	3,03E-03	5,88E-04	5,01E-07	3,85E-03	0,00E+00	1,25E-03
2,82E-06	8,96E-03	7,34E-03	4,02E-03	7,08E-07	5,68E-03	1,69E-02	0,00E+00
4,00E-06	5,28E-03	3,76E-03	5,90E-03	1,00E-06	6,18E-03	2,24E-02	2,97E-03
5,62E-06	9,55E-03	1,82E-02	1,60E-02	1,41E-06	4,79E-03	1,57E-02	3,38E-03
7,94E-06	1,56E-02	1,75E-02	2,96E-02	2,00E-06	9,21E-03	2,64E-02	1,36E-02
1,12E-05	2,53E-02	2,67E-02	3,75E-02	2,82E-06	1,64E-02	3,08E-02	2,51E-02
1,58E-05	3,41E-02	4,76E-02	6,32E-02	4,00E-06	2,12E-02	4,38E-02	3,04E-02
2,24E-05	4,80E-02	6,90E-02	8,61E-02	5,62E-06	3,11E-02	5,47E-02	5,03E-02
3,16E-05	7,39E-02	9,67E-02	1,43E-01	7,94E-06	4,76E-02	6,66E-02	8,35E-02
4,47E-05	1,10E-01	1,34E-01	1,89E-01	1,12E-05	6,69E-02	9,72E-02	1,01E-01
6,31E-05	1,51E-01	1,88E-01	2,55E-01	1,59E-05	9,59E-02	1,30E-01	1,35E-01
8,91E-05	2,02E-01	2,46E-01	3,30E-01	2,24E-05	1,37E-01	1,84E-01	1,89E-01
1,26E-04	2,68E-01	3,18E-01	4,12E-01	3,16E-05	1,90E-01	2,47E-01	2,60E-01
1,78E-04	3,45E-01	3,97E-01	4,95E-01	4,47E-05	2,53E-01	3,29E-01	3,27E-01
2,51E-04	4,35E-01	4,86E-01	5,82E-01	6,31E-05	3,30E-01	4,00E-01	4,14E-01
3,55E-04	5,15E-01	5,66E-01	6,41E-01	8,91E-05	4,16E-01	4,91E-01	5,03E-01
5,01E-04	5,89E-01	6,36E-01	7,13E-01	1,26E-04	5,02E-01	5,76E-01	5,80E-01
7,08E-04	6,63E-01	6,95E-01	7,60E-01	1,78E-04	5,79E-01	6,43E-01	6,51E-01
1,00E-03	7,15E-01	7,51E-01	8,13E-01	2,51E-04	6,49E-01	7,15E-01	7,04E-01
1,41E-03	7,71E-01	8,01E-01	8,58E-01	3,55E-04	7,08E-01	7,59E-01	7,61E-01
1,99E-03	8,23E-01	8,48E-01	9,07E-01	5,01E-04	7,61E-01	8,12E-01	7,97E-01
2,82E-03	8,62E-01	8,96E-01	9,37E-01	7,08E-04	8,08E-01	8,50E-01	8,37E-01
3,98E-03	9,09E-01	9,34E-01	9,73E-01	1,00E-03	8,52E-01	8,99E-01	8,80E-01
5,62E-03	9,46E-01	9,68E-01	9,88E-01	1,41E-03	8,95E-01	9,34E-01	9,25E-01
7,94E-03	9,70E-01	9,81E-01	9,90E-01	1,99E-03	9,30E-01	9,62E-01	9,43E-01
1,12E-02	9,81E-01	9,87E-01	9,87E-01	2,82E-03	9,56E-01	9,80E-01	9,62E-01
1,59E-02	9,82E-01	9,83E-01	9,97E-01	3,98E-03	9,74E-01	9,93E-01	9,72E-01
2,24E-02	9,87E-01	9,91E-01	9,90E-01	5,62E-03	9,79E-01	9,95E-01	9,56E-01
3,16E-02	9,90E-01	9,88E-01	9,86E-01	7,94E-03	9,80E-01	9,90E-01	9,58E-01
4,47E-02	9,86E-01	9,92E-01	9,86E-01	1,12E-02	9,80E-01	9,90E-01	9,57E-01
6,31E-02	9,92E-01	9,93E-01	9,91E-01	1,59E-02	9,83E-01	9,90E-01	9,62E-01
8,91E-02	9,90E-01	9,91E-01	9,87E-01	2,24E-02	9,84E-01	9,91E-01	9,65E-01
1,26E-01	9,84E-01	9,89E-01	9,90E-01	3,16E-02	9,83E-01	9,99E-01	9,63E-01
1,78E-01	9,87E-01	9,91E-01	9,95E-01	4,47E-02	9,82E-01	9,97E-01	9,55E-01
2,51E-01	9,90E-01	9,89E-01	9,97E-01	6,31E-02	9,84E-01	9,89E-01	9,60E-01
3,55E-01	9,89E-01	9,86E-01	9,86E-01	8,91E-02	9,86E-01	9,91E-01	9,62E-01
5,01E-01	9,86E-01	9,90E-01	9,95E-01	1,26E-01	9,84E-01	9,86E-01	9,72E-01
7,08E-01	9,94E-01	9,96E-01	9,91E-01	1,78E-01	9,86E-01	9,96E-01	9,87E-01
1,00E+00	9,92E-01	9,92E-01	9,89E-01	2,51E-01	9,89E-01	9,92E-01	9,91E-01
1,14E+00	9,95E-01	1,00E+00	1,00E+00	3,55E-01	9,91E-01	9,94E-01	9,92E-01
2,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	9,96E-01	5,01E-01	9,93E-01	1,00E+00	9,94E-01
				7,08E-01	9,98E-01	1,00E+00	9,96E-01
				1,00E+00	1,00E+00	9,95E-01	1,00E+00

Messungen der zeitabhängigen Kernmagnetisierung für $^{55}\text{Mn}(4c)$

Tabelle A.8: Zeitabhängigkeit der $^{55}\text{Mn}(4c)$ -Kernmagnetisierung für verschiedene Temperaturen zwischen 2 K und 15 K.

τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$		$M_{(\tau)}/M_0$			
	2 K	τ / s	3 K	5 K	10 K	15 K
1,41E-06	2,49E-02	1,00E-06	2,56E-03	6,36E-04	0,00E+00	0,00E+00
2,00E-06	1,06E-02	1,41E-06	2,79E-03	1,10E-03	1,11E-02	8,66E-04
2,82E-06	2,79E-02	2,00E-06	3,86E-03	0,00E+00	1,12E-03	4,27E-03
4,00E-06	2,16E-02	2,82E-06	6,16E-03	6,52E-03	4,87E-03	3,48E-03
5,62E-06	1,46E-02	4,00E-06	0,00E+00	1,69E-04	6,74E-03	9,37E-04
7,94E-06	1,91E-02	5,62E-06	4,43E-03	7,24E-03	8,70E-03	1,20E-02
1,12E-05	2,49E-02	7,94E-06	8,64E-03	9,52E-03	6,59E-03	5,16E-03
1,58E-05	2,34E-02	1,12E-05	6,02E-03	6,12E-03	6,66E-03	1,10E-02
2,24E-05	0,00E+00	1,58E-05	7,29E-03	5,97E-03	1,38E-02	1,07E-02
3,16E-05	3,47E-02	2,24E-05	1,41E-02	1,26E-02	1,96E-02	2,48E-02
4,47E-05	4,37E-02	3,16E-05	2,69E-02	1,95E-02	3,18E-02	3,56E-02
6,31E-05	5,43E-02	4,47E-05	3,24E-02	3,07E-02	3,60E-02	5,07E-02
8,91E-05	5,69E-02	6,31E-05	4,68E-02	4,48E-02	5,69E-02	7,02E-02
1,26E-04	9,13E-02	8,91E-05	6,39E-02	6,35E-02	7,37E-02	9,81E-02
1,78E-04	1,09E-01	1,26E-04	9,01E-02	8,77E-02	1,03E-01	1,28E-01
2,51E-04	1,51E-01	1,78E-04	1,23E-01	1,15E-01	1,37E-01	1,74E-01
3,55E-04	1,94E-01	2,51E-04	1,61E-01	1,47E-01	1,66E-01	2,27E-01
5,01E-04	2,44E-01	3,55E-04	2,05E-01	1,84E-01	2,10E-01	2,91E-01
7,08E-04	3,02E-01	5,01E-04	2,58E-01	2,22E-01	2,49E-01	3,49E-01
1,00E-03	3,59E-01	7,08E-04	3,18E-01	2,64E-01	2,95E-01	4,15E-01
1,41E-03	4,27E-01	1,00E-03	3,73E-01	2,98E-01	3,29E-01	4,68E-01
1,99E-03	4,81E-01	1,41E-03	4,30E-01	3,25E-01	3,68E-01	5,25E-01
2,82E-03	5,36E-01	1,99E-03	4,59E-01	3,40E-01	3,89E-01	5,75E-01
3,98E-03	5,61E-01	2,82E-03	4,82E-01	3,50E-01	4,10E-01	5,99E-01
5,62E-03	5,59E-01	3,98E-03	4,82E-01	3,45E-01	4,17E-01	6,27E-01
7,94E-03	5,50E-01	5,62E-03	4,68E-01	3,29E-01	4,18E-01	6,34E-01
1,12E-02	5,23E-01	7,94E-03	4,22E-01	3,07E-01	4,19E-01	6,49E-01
1,59E-02	5,04E-01	1,12E-02	3,99E-01	2,83E-01	4,10E-01	6,46E-01
2,24E-02	4,59E-01	1,59E-02	3,70E-01	2,69E-01	4,14E-01	6,49E-01
3,16E-02	4,25E-01	2,24E-02	3,29E-01	2,60E-01	4,13E-01	6,57E-01
4,47E-02	4,06E-01	3,16E-02	3,12E-01	2,53E-01	4,16E-01	6,60E-01
6,31E-02	4,05E-01	4,47E-02	2,95E-01	2,57E-01	4,27E-01	6,73E-01
8,91E-02	4,18E-01	6,31E-02	2,94E-01	2,63E-01	4,37E-01	6,91E-01
1,26E-01	4,51E-01	8,91E-02	3,10E-01	2,81E-01	4,57E-01	7,04E-01
1,78E-01	4,99E-01	1,26E-01	3,44E-01	3,03E-01	4,73E-01	7,28E-01
2,51E-01	5,69E-01	1,78E-01	4,02E-01	3,37E-01	5,06E-01	7,57E-01
3,55E-01	6,34E-01	2,51E-01	4,65E-01	3,89E-01	5,42E-01	7,83E-01
5,01E-01	7,03E-01	3,55E-01	5,60E-01	4,60E-01	5,87E-01	8,24E-01
7,08E-01	7,74E-01	5,01E-01	6,64E-01	5,47E-01	6,58E-01	8,55E-01
1,00E+00	8,25E-01	7,08E-01	7,67E-01	6,47E-01	7,33E-01	8,94E-01
1,14E+00	8,44E-01	1,00E+00	8,54E-01	7,47E-01	8,18E-01	9,23E-01
2,00E+00	8,91E-01	1,14E+00	8,83E-01	7,85E-01	8,48E-01	9,34E-01
2,97E+00	9,08E-01	2,00E+00	9,59E-01	9,00E-01	9,36E-01	9,65E-01
4,08E+00	9,22E-01	2,97E+00	9,78E-01	9,43E-01	9,57E-01	9,80E-01
5,35E+00	9,30E-01	4,08E+00	9,86E-01	9,60E-01	9,72E-01	9,79E-01
6,80E+00	9,30E-01	5,35E+00	9,90E-01	9,77E-01	9,76E-01	9,91E-01
1,03E+01	9,54E-01	6,80E+00	9,93E-01	9,87E-01	9,72E-01	9,92E-01
1,50E+01	9,69E-01	8,45E+00	9,94E-01	9,92E-01	9,85E-01	9,92E-01
1,78E+01	9,51E-01	1,03E+01	9,98E-01	9,96E-01	9,87E-01	9,96E-01
2,10E+01	9,68E-01	1,25E+01	9,96E-01	1,00E+00	9,82E-01	9,91E-01
2,46E+01	9,75E-01	1,50E+01	9,99E-01	9,93E-01	9,95E-01	9,95E-01
2,88E+01	1,00E+00	1,78E+01	1,00E+00	9,95E-01	9,86E-01	9,96E-01
		2,10E+01	1,00E+00	9,96E-01	9,94E-01	9,92E-01
		2,46E+01	1,00E+00	1,00E+00	9,93E-01	1,00E+00
		2,88E+01	9,97E-01	1,00E+00	1,00E+00	9,97E-01

Tabelle A.9: Zeitabhängigkeit der $^{55}\text{Mn}(4c)$ -Kernmagnetisierung für verschiedene Temperaturen zwischen 20 K und 100 K.

τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$					
	20 K	30 K	40 K	50 K	80 K	100 K
1,00E-06	5,51E-03	2,26E-03	0,00E+00	6,13E-03	1,15E-03	9,68E-03
1,41E-06	6,87E-03	1,26E-02	6,24E-03	1,68E-02	7,69E-03	1,17E-02
2,00E-06	5,17E-03	2,04E-02	6,39E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
2,82E-06	0,00E+00	3,82E-03	1,61E-02	5,45E-02	2,01E-02	2,61E-02
4,00E-06	1,84E-03	0,00E+00	1,44E-02	5,80E-03	1,34E-02	1,87E-02
5,62E-06	1,26E-02	4,15E-03	2,86E-02	1,09E-02	2,33E-02	1,73E-02
7,94E-06	1,57E-02	8,79E-03	2,54E-02	3,72E-03	3,14E-02	3,28E-02
1,12E-05	6,87E-03	1,90E-02	3,30E-02	4,09E-02	4,66E-02	4,16E-02
1,58E-05	1,72E-02	2,97E-02	4,13E-02	4,01E-02	8,18E-02	6,36E-02
2,24E-05	1,56E-02	3,88E-02	4,76E-02	8,58E-02	8,27E-02	8,31E-02
3,16E-05	4,04E-02	4,06E-02	8,51E-02	1,09E-01	1,15E-01	1,43E-01
4,47E-05	5,95E-02	8,86E-02	1,22E-01	1,16E-01	1,76E-01	1,86E-01
6,31E-05	8,26E-02	1,19E-01	1,59E-01	1,75E-01	2,38E-01	2,45E-01
8,91E-05	1,06E-01	1,56E-01	2,02E-01	2,18E-01	3,02E-01	3,09E-01
1,26E-04	1,53E-01	2,01E-01	2,73E-01	2,70E-01	3,72E-01	3,90E-01
1,78E-04	1,91E-01	2,53E-01	3,51E-01	3,38E-01	4,29E-01	4,68E-01
2,51E-04	2,58E-01	3,17E-01	4,34E-01	4,00E-01	5,20E-01	5,40E-01
3,55E-04	3,20E-01	4,15E-01	5,24E-01	5,15E-01	5,76E-01	6,45E-01
5,01E-04	3,77E-01	4,69E-01	5,89E-01	5,81E-01	6,53E-01	6,82E-01
7,08E-04	4,41E-01	5,48E-01	6,71E-01	6,27E-01	7,00E-01	7,63E-01
1,00E-03	5,00E-01	5,91E-01	7,40E-01	7,03E-01	7,54E-01	8,26E-01
1,41E-03	5,57E-01	6,35E-01	7,91E-01	7,40E-01	8,16E-01	8,83E-01
1,99E-03	6,13E-01	6,90E-01	8,33E-01	8,21E-01	8,43E-01	8,72E-01
2,82E-03	6,40E-01	7,18E-01	8,74E-01	8,68E-01	9,11E-01	9,19E-01
3,98E-03	6,73E-01	7,78E-01	8,97E-01	8,80E-01	9,09E-01	9,72E-01
5,62E-03	6,85E-01	7,92E-01	9,18E-01	8,90E-01	9,32E-01	9,81E-01
7,94E-03	7,12E-01	7,96E-01	9,29E-01	9,23E-01	9,38E-01	9,73E-01
1,12E-02	7,28E-01	8,29E-01	9,46E-01	9,35E-01	9,45E-01	9,74E-01
1,59E-02	7,38E-01	8,23E-01	9,51E-01	9,35E-01	9,64E-01	9,89E-01
2,24E-02	7,48E-01	8,32E-01	9,41E-01	9,35E-01	9,61E-01	9,80E-01
3,16E-02	7,50E-01	8,37E-01	9,39E-01	9,32E-01	9,36E-01	9,82E-01
4,47E-02	7,60E-01	8,21E-01	9,55E-01	9,36E-01	9,53E-01	9,82E-01
6,31E-02	7,61E-01	8,30E-01	9,59E-01	9,68E-01	9,68E-01	9,92E-01
8,91E-02	7,74E-01	8,41E-01	9,53E-01	9,70E-01	9,66E-01	9,89E-01
1,26E-01	7,91E-01	8,44E-01	9,70E-01	9,56E-01	9,51E-01	9,78E-01
1,78E-01	8,04E-01	8,45E-01	9,53E-01	9,61E-01	9,62E-01	9,79E-01
2,51E-01	8,24E-01	8,69E-01	9,50E-01	9,60E-01	9,45E-01	9,83E-01
3,55E-01	8,33E-01	9,00E-01	9,55E-01	9,35E-01	9,57E-01	9,95E-01
5,01E-01	8,66E-01	8,99E-01	9,78E-01	9,34E-01	9,84E-01	9,98E-01
7,08E-01	8,90E-01	9,09E-01	9,71E-01	9,61E-01	9,69E-01	9,97E-01
1,00E+00	9,22E-01	9,15E-01	9,76E-01	9,46E-01	9,69E-01	9,62E-01
1,14E+00	9,21E-01	9,40E-01	9,69E-01	9,97E-01	9,88E-01	9,90E-01
2,00E+00	9,54E-01	9,78E-01	9,85E-01	9,81E-01	1,00E+00	1,00E+00
2,97E+00	9,72E-01	9,73E-01	9,86E-01	9,60E-01		
4,08E+00	9,84E-01	9,56E-01	9,77E-01	9,93E-01		
5,35E+00	9,79E-01	9,80E-01	9,75E-01	9,97E-01		
6,80E+00	9,94E-01	9,84E-01	9,86E-01	1,00E+00		
8,45E+00	9,94E-01	9,90E-01	9,95E-01	9,81E-01		
1,03E+01	9,83E-01	9,95E-01	9,90E-01	9,88E-01		
1,25E+01	9,90E-01	1,00E+00	9,86E-01	9,88E-01		
1,50E+01	1,00E+00	9,83E-01	9,81E-01	9,72E-01		
1,78E+01		9,98E-01	1,00E+00			
2,10E+01		9,99E-01	9,84E-01			
2,46E+01		9,95E-01	9,83E-01			
2,88E+01		1,00E+00	9,81E-01			

Tabelle A.10: Zeitabhängigkeit der $^{55}\text{Mn}(4c)$ -Kernmagnetisierung für verschiedene Temperaturen zwischen 150 K und 290 K.

τ / s	$M_{(\tau)}/M_0$			
	150 K	200 K	250 K	290 K
1,00E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,12E-02	8,80E-04
1,41E-06	1,96E-02	7,64E-03	0,00E+00	3,22E-03
2,00E-06	1,33E-02	9,30E-03	2,20E-02	0,00E+00
2,82E-06	3,93E-02	2,22E-02	2,96E-02	2,32E-02
4,00E-06	2,59E-02	3,44E-02	6,57E-02	2,22E-02
5,62E-06	5,09E-02	4,23E-02	7,47E-02	2,19E-02
7,94E-06	4,73E-02	6,88E-02	1,04E-01	3,52E-02
1,12E-05	7,78E-02	8,96E-02	1,01E-01	8,45E-02
1,59E-05	1,04E-01	1,24E-01	1,52E-01	1,02E-01
2,24E-05	1,43E-01	1,65E-01	2,24E-01	1,85E-01
3,16E-05	1,81E-01	2,27E-01	2,76E-01	2,52E-01
4,47E-05	2,36E-01	2,99E-01	3,36E-01	3,39E-01
6,31E-05	2,97E-01	3,65E-01	4,32E-01	3,99E-01
8,91E-05	3,87E-01	4,54E-01	4,81E-01	5,25E-01
1,26E-04	4,48E-01	5,21E-01	5,69E-01	5,65E-01
1,78E-04	5,35E-01	5,95E-01	6,43E-01	6,46E-01
2,51E-04	6,15E-01	6,76E-01	7,22E-01	7,01E-01
3,55E-04	6,84E-01	7,40E-01	7,81E-01	7,96E-01
5,01E-04	7,65E-01	8,00E-01	8,44E-01	8,60E-01
7,08E-04	8,09E-01	8,49E-01	8,78E-01	8,70E-01
1,00E-03	8,59E-01	8,90E-01	8,96E-01	9,09E-01
1,41E-03	8,96E-01	9,19E-01	9,41E-01	9,17E-01
1,99E-03	9,38E-01	9,34E-01	9,61E-01	9,46E-01
2,82E-03	9,48E-01	9,69E-01	9,77E-01	9,72E-01
3,98E-03	9,62E-01	9,75E-01	9,93E-01	9,71E-01
5,62E-03	9,71E-01	9,71E-01	9,83E-01	9,64E-01
7,94E-03	9,74E-01	9,74E-01	9,82E-01	9,73E-01
1,12E-02	9,74E-01	9,79E-01	9,81E-01	9,43E-01
1,59E-02	9,78E-01	9,82E-01	9,63E-01	9,69E-01
2,24E-02	9,79E-01	9,85E-01	9,82E-01	9,81E-01
3,16E-02	9,74E-01	9,84E-01	9,75E-01	9,55E-01
4,47E-02	9,75E-01	9,86E-01	9,82E-01	9,68E-01
6,31E-02	9,72E-01	9,74E-01	9,88E-01	9,44E-01
8,91E-02	9,70E-01	9,69E-01	1,00E+00	9,61E-01
1,26E-01	9,85E-01	9,77E-01	9,94E-01	9,73E-01
1,78E-01	9,82E-01	9,92E-01	9,82E-01	9,80E-01
2,51E-01	9,83E-01	9,86E-01	9,79E-01	9,83E-01
3,55E-01	9,87E-01	9,85E-01	9,95E-01	9,84E-01
5,01E-01	9,76E-01	9,91E-01	9,84E-01	9,93E-01
7,08E-01	9,84E-01	1,00E+00	9,95E-01	9,88E-01
1,00E+00	9,83E-01	9,90E-01	9,85E-01	1,00E+00
1,14E+00	1,00E+00			
2,00E+00	9,96E-01			