

**Simulation orientierungsabhängiger
Festkörper - NMR - Spektren intermetallischer Phasen auf
Basis quantenmechanischer Rechnungen**

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

Dipl. - Chem. Alexander Korthaus

aus Würselen

Berichter: Dr. Frank Haarmann

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

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

meiner Familie

Eidesstattliche Erklärung

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von Juni 2012 bis Mai 2015 im Arbeitskreis für Moderne Strukturanalytik am Institut für Anorganische Chemie 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.

Baesweiler, 29. November 2017

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

O. Pecher, B. Mausolf, V. Peters, K. Lamberts, A. Korthaus, F. Haarmann, Unravelling Local Atomic Order of the Anionic Sublattice in $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ with $M = \text{Sr}$ and Ba by Using NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Modelling, *Chem. Eur. J.* **22**(49), 17833-17842 (2016).

B. Gerke, A. Korthaus, O. Niehaus, F. Haarmann, R. Pöttgen. Triangular Zn_3 and Ga_3 units in $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Zn}_3$, $\text{Eu}_2\text{Au}_6\text{Zn}_3$, $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$, and $\text{Eu}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ - structure, magnetism, ^{151}Eu Mössbauer and $^{69,71}\text{Ga}$ solid state NMR spectroscopy. *Z. Naturforsch. B* **71**(5), 567-577 (2016).

S. Eisenhut, B. Mausolf, A. Korthaus, S. Schäfer, L. Stork, F. Haarmann, R. Dronskowski. Investigating Chemical Bonding and Magnetism of Mn_3C by Solid State NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Calculations; *in Vorbereitung*.

V. Peters, A. Korthaus, O. Pecher, F. Haarmann. Complex Substitution in Intermetallics. *Z. Kristallogr., Suppl.* **37**, 33, MS12-04 (2017).

B. Mausolf, V. Peters, A. Korthaus, F. Haarmann. Disordered Intermetallic Phases visited by Solid - State NMR and Quantum Mechanical Calculations. *Z. Kristallogr., Suppl.* **36**, 39, P081 (2016).

A. Korthaus, B. Mausolf, F. Haarmann. NMR spectroscopy on magnetically aligned powder samples. *Z. Kristallogr., Suppl.* **35**, 132, SPE-P05 (2015).

S. Eisenhut, A. Korthaus, J. von Appen, R. Dronskowski, F. Haarmann. Steel investigated by NMR Spectroscopy. *Z. anorg. allg. Chem.*, **640**(11), 2335 (2014).

S. Eisenhut, A. Korthaus, S. Schäfer, J. von Appen, R. Dronskowski, F. Haarmann; Bonding and magnetism locally resolved for Mn_3C by solid state NMR spectroscopy. *2nd International Conference on High Manganese Steels, Proceedings*, 249 (2014).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, die mich im Laufe meiner Promotion begleitet und unterstützt haben.

Ein großer Dank gilt meinem Doktorvater **Dr. Frank Haarmann** für die Bereitstellung des Themas sowie die Möglichkeit, dieses in seinem Arbeitskreis bearbeiten zu dürfen. Ich möchte mich für die hervorragende Betreuung auch über die praktische Zeit hinaus bedanken sowie für die Durchführung der Einkristall - NMR - Experimente an $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$.

Des Weiteren bedanke ich mich herzlich bei **Prof. Dr. Bernhard Blümich** für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Iris Oppel**, die mich seit einem Forschungspraktikum im Jahre 2014 über meine Diplomarbeit bis zum heutigen Tage in meinem Studium begleitet und unterstützt hat.

Als nächstes möchte ich mich bei meinen Mitstreitern, Kollegen und Freunden **Bernhard Mausolf**, **Sascha Eisenhut** und **Volker Peters** sowie **Jil Schosseler** für das tolle Arbeitsklima, konstruktive Diskussionen und viele tolle und lustige Momente am und abseits des Arbeitsplatzes bedanken. Bernhard Mausolf gilt besonderer Dank für die anfängliche Übernahme und spätere Einarbeitung in die praktische Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen. Ganz besonders möchte ich mich an dieser Stelle zudem bei Volker Peters bedanken, der mir durch die Programmierung von *SimGui* unzählige Arbeitsstunden beim Anpassen der experimentellen NMR - Spektren erspart hat. Darüber hinaus hat Volker häufig alles stehen und liegen lassen, um Änderungs- und Verbesserungsvorschläge umzusetzen, neue Routinen zu implementieren und Fehler zu beheben. Vielen Dank dafür.

Weiterhin möchte ich mich beim gesamten Team der mechanischen Werkstatt des IAC für die tolle Zusammenarbeit und die schnelle und kompetente Umsetzung diverser Sonderanfertigungswünsche für das NMR - Labor bedanken. Besonderer Dank gilt **Peter Rong** für die Wartung und Reparatur der Vakuumpumpen sowie **Guido Kirf** und **Thorsten Marioneck** für die Beratung und Planung der Umbauarbeiten.

Ebenso bedanke ich mich herzlich bei **Stefan Göbbels** und **Gerd Mohr** von der Elektrowerkstatt für zahlreiche Löt -, Mess - und Umbauarbeiten an verschiedenen NMR - Probenköpfen.

Bei **Bernhard Eck** möchte ich mich für seine Unterstützung bei diversen Soft - und Hardwareproblemen recht herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt **Birgit Gerke** aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Rainer Pöttgen an der Universität Münster für die Synthese von $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ und die Bereitstellung des Probenmaterials.

Des Weiteren möchte ich mich bei **Dr. Marcus Schmidt** und **Dr. Andreas Leithe - Jasper** vom Max - Planck - Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden für die Synthese des $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ - Einkristalls sowie **Dr. Ulrich Burkhardt** für den Zuschnitt bedanken.

Den Kollegen **Ralf Stoffel** und **Jörg 'Schepp' von Appen** danke ich für viele hilfreiche Ratschläge und die hervorragende Pausenbetreuung.

Ein großes Dankeschön möchte ich ebenfalls an meinen guten Freund und Kollegen **Jason Zografou** richten, mit dem ich gemeinsam so ziemlich jedes Praktikum gemeistert, für jede Prüfung (mehr oder weniger zeiteffizient) gelernt und auch abseits der Uni viele lustige Momente erlebt habe. Ohne dich würde ich wohl noch heute an BDs Protokoll verzweifeln und das Studium wäre nur halb so lustig verlaufen. ‚Der Firma verliert Geld.‘

Ich möchte allen guten **Freunden** für ihre Unterstützung in all den Jahren danken, auch wenn ich hier nicht jeden einzelnen namentlich erwähnen kann. Ganz besonders möchte ich an dieser Stelle dennoch **Frank Dröge** danken, meinem besten Freund seit der fünften Klasse, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat, mich stets dazu ermutigt hat dranzubleiben und schon seit mehr als 20 Jahren ein dufter Freund ist.

Ein riesiges Dankeschön gilt **meiner Familie**, die mich nicht nur während meines Studiums und der Promotion, sondern in meinem gesamten Leben in allen Belangen unterstützt hat, mich auch in schwierigen Phasen immer aufzumuntern gewusst hat und immer an mich geglaubt hat. Insbesondere möchte ich **meinen Eltern** danken, ohne deren Hilfe und Unterstützung viele Dinge in meinem Leben bis zum heutigen Tage nicht möglich gewesen wären. Ihr habt einen super Job gemacht.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders bei meiner geliebten Ehefrau **Nadine** bedanken. Du hast in allen Höhen und Tiefen der letzten Jahre immer zu mir gehalten und stets dafür gesorgt, dass ich die Arbeit zwischendurch vergessen und das Leben genießen konnte. Du hast mich in allen Phasen der Promotion unterstützt und mir insbesondere in der intensiven Schreibphase im Anschluss an unsere Hochzeit über Monate hinweg komplett den Rücken freigehalten. Ohne dich wäre ich heute nicht da wo ich bin. Obwohl du mich in unserer kurzen Ehe nur selten zu Gesicht bekommen hast, bin ich froh, dass du trotz der letzten Monate die Scheidung bislang nicht eingereicht hast ;)

Kurzzusammenfassung

Für intermetallische Phasen existieren auf Grund ihrer vielseitigen Eigenschaften diverse industrielle Anwendungsmöglichkeiten.^[1] Im Kontrast zu ihrem Nutzen steht ein vergleichsweise geringes Verständnis der Struktur - Bindungs - Eigenschafts - Beziehung. Für die gezielte Synthese neuer Werkstoffe mit spezifischen Eigenschaften ist dieses jedoch von essentieller Bedeutung.

Zur Untersuchung der chemischen Bindung und lokalen Ordnung in intermetallischen Phasen hat sich in der Vergangenheit eine Kombination aus Festkörper - Kernmagnetresonanz (NMR) - Spektroskopie, Diffraktion und quantenmechanischen (QM) Rechnungen bewährt.^[2] Die Analyse intensitätsschwacher Signalkomponenten an regulären Pulverproben, die häufig mittels Festkörper - NMR - Spektroskopie untersucht werden, wird jedoch durch überlagernde Signale erheblich erschwert. Einkristalle und orientierte Pulver sind daher angesichts individueller, orientierungsabhängiger Signalentwicklungen chemisch verschiedener Atome besser zur Auflösung der Signalbeiträge lokaler Ordnungsphänomene geeignet.

Der elektrische Feldgradient (EFG) ist ein geeigneter Parameter zur Analyse der chemischen Bindung und zudem experimentell über die Quadrupolkopplung zugänglich. Diese bestimmt maßgeblich die spektrale Breite und Struktur der Signale der betrachteten Isotope. Zur Simulation orientierungsabhängiger NMR - Signale sind nicht nur die Wechselwirkungsparameter, sondern auch die Orientierung des Hauptachsensystems der Wechselwirkung (PAS) gegenüber dem externen Magnetfeld von Bedeutung. Letzteres nimmt insbesondere unter dem Einfluss von Fehlordnung willkürliche Orientierungen gegenüber der Elementarzelle ein.

In der vorliegenden Dissertation wird eine Methode erarbeitet, die die least - squares Anpassung orientierungsabhängiger NMR - Spektren auf Basis QM - Rechnungen ermöglicht. Der Fokus des beschriebenen Ansatzes liegt auf der Simulation der NMR - Signale orientierter Pulverproben. Im Rahmen von $^{69,71}\text{Ga}$ - Experimenten an einer orientierten Pulverprobe von $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ wird die Arbeitsweise der Methode demonstriert und die Präzision der QM - berechneten EFG - Tensororientierungen belegt. Darüber hinaus wird eine Analyse der Herangehensweise zur QM - Berechnung der Quadrupolkopplungsparameter und EFG - Tensororientierungen mit dem Programm *WIEN2k* vorgestellt.

Des Weiteren werden orientierungsabhängige ^{65}Cu - und ^{27}Al - NMR - Untersuchungen an einem Einkristall der Cu - defizitären Phase $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ durchgeführt. Simulationen auf Grundlage von QM - Überstrukturrechnungen zeigen eine präzise Bestimmung der EFG - Tensororientierungen. Isolierte Fehlstellen werden experimentell an Hand einer zusätzlichen Cu - Signalkomponente nachgewiesen.

[1] R. Nesper. *Angew. Chem.*, **103**, 805-834 (1991). [2] F. Haarmann. In: R. K. Harris und R. E. Wasylshen (Herausgeber), *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2011).

Short summary

Many industrial applications exist for intermetallic compounds because of their versatile properties.^[1] In contrast to their use, there is a comparatively low understanding of the structure - bonding - property - relationship. However, this is of crucial importance for the targeted synthesis of new materials with specific properties.

In the past, a combination of solid - state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, diffraction, and quantum mechanical (QM) calculations has proven useful for investigating the chemical bond and local order in intermetallic compounds.^[2] The analysis of low - intensity signal contributions on regular powder samples, which are often investigated by solid - state NMR spectroscopy, is, however, made considerably more difficult by superimposing signals. Therefore, single crystals and oriented powders are better suited for resolving the signal contributions originated by local order phenomena due to the individual, orientation-dependent signal evolution of chemically different atoms.

The electric field gradient (EFG) is a suitable parameter for the analysis of the chemical bond and is also experimentally accessible via quadrupole coupling. Quadrupole coupling determines the spectral width and line shape of the signals of the probed isotopes. For the simulation of orientation - dependent NMR signals, not only the interaction parameters, but also the orientation of the principal axis system of the interaction (PAS) with respect to the external magnetic field is important. The latter takes arbitrary orientations with respect to the unit cell especially under the influence of the defect.

In the present thesis, a method is developed that allows least - squares analyses of orientation - dependent NMR spectra based on QM calculations. The described approach focuses on the simulation of NMR signals of oriented powder samples. The functionality of the method as well as the precision of the QM calculated EFG tensor orientations is demonstrated in the context of ^{69;71}Ga experiments on an oriented powder sample of Sr₂Au₆Ga₃. In addition, an analysis on how to approach the QM calculation of quadrupole coupling parameters and EFG tensor orientations with the software *WIEN2k* is presented.

Furthermore, orientation - dependent ⁶⁵Cu - and ²⁷Al - NMR investigations are carried out on a single crystal of the Cu - deficient compound Cu_{1-x}Al₂. Simulations based on QM superstructure calculations prove a precise determination of the EFG tensor orientations. The presence of an isolated defect is experimentally verified by the observation of an additional Cu signal.

[1] R. Nesper. *Angew. Chem.*, **103**, 805-834 (1991). [2] F. Haarmann. In: R. K. Harris und R. E. Wasylishen (Herausgeber), *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2011).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
1.1 Intermetallische Phasen	1
1.2 Untersuchung der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen.....	2
1.3 Orientierte Pulver.....	5
2. Festkörper - NMR - Spektroskopie.....	7
2.1 Wechselwirkungen in der NMR.....	8
2.1.1 Chemische Verschiebung und Knight - Verschiebung.....	8
2.1.2 Verschiebungs - Wechselwirkungsparameter.....	10
2.1.3 Quadrupolkopplung	12
2.1.4 Quadrupolkopplungs - Wechselwirkungsparameter	12
2.2 Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen.....	14
2.3 Probenbeschaffenheit in der NMR.....	17
2.3.1 Einkristalle und reguläre Pulver zur Analyse des EFG	17
2.3.2 Orientierte Pulver	20
2.4 Linienformanalyse	22
3. WIEN2k - Koordinatentransformationen und Simulation orientierungsabhängiger NMR - Spektren.....	25
3.1 Koordinatensysteme in WIEN2k.....	25
3.1.1 Kristallographische und Globale Koordinaten.....	26
3.1.2 Globale und Lokale Koordinaten	29
3.1.3 Das Hauptachsensystem der Wechselwirkung (PAS).....	30
3.2 Auswertung der WIEN2k Rechnungen zum EFG	31
3.2.1 Der STRUCT - File.....	31
3.2.2 Der SCF - File.....	32
3.2.3 Darstellung des PAS im Globalen und Lokalen Koordinatensystem	33
3.3 Bestimmung und Entwicklung der Orientierung des Magnetfeldvektors im PAS für orientierte Pulver auf Basis quantenmechanischer Rechnungen	36
3.3.1 Bestimmung der Vorzugsorientierungsachse im Globalen Koordinatensystem.....	37
3.3.2 Darstellung der Vorzugsorientierungsachse im PAS	38
3.3.3 Entwicklung der Lage des Magnetfeldvektors im PAS durch Drehung der Probe	39
3.3.4 Berechnung der Kugelkoordinaten	43
3.4 Bestimmung und Entwicklung der Orientierung des Magnetfeldvektors im PAS für Einkristalle auf Basis quantenmechanischer Rechnungen	45
3.5 Zusammenfassung und praktische Umsetzung.....	46
4. Experimentelles.....	49

4.1 Festkörper - NMR - Spektroskopie	49
4.1.1 NMR - Probenpräparation und Messparameter	49
4.1.2 Das ATMG - Probenkopfsystem.....	51
4.2 Quantenmechanische Rechnungen	52
5 Untersuchungen zu $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$	55
5.1 Kristallstruktur	55
5.2 Darstellung und Charakterisierung.....	57
5.3 QM - Rechnungen.....	57
5.3.1 Strukturparameter	58
5.3.2 Analyse der Quadrupolkopplungsparameter	59
5.3.3 Analyse der EFG - Tensororientierungen	61
5.4 NMR - spektroskopische Untersuchungen zu $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$	64
5.4.1 Reguläres Pulver	64
5.4.2 Orientiertes Pulver	66
5.5 Zusammenfassung.....	72
6. Untersuchungen zu $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$.....	75
6.1 Kristallstruktur von CuAl_2	75
6.2 Die Cu - defizitäre Phase $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$	77
6.3 QM - Rechnungen.....	78
6.3.1 Cu - Atome in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$	80
6.3.2 Al - Atome in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$	82
6.4 NMR - spektroskopische Untersuchungen am $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ - Einkristall	84
6.4.1 Synthese und Charakterisierung	84
6.4.2 Intensitäten und Signalverläufe	85
6.4.3 ^{65}Cu - NMR - Untersuchungen	87
6.4.4 ^{27}Al - NMR - Untersuchungen	90
6.5 Zusammenfassung und Ausblick	95
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	99
Literaturverzeichnis.....	105
Abkürzungsverzeichnis	113
Lebenslauf	115
Anhang	116
Orientierungsabhängige ^{71}Ga - NMR - Spektren von $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$	116

1. Einleitung und Motivation

1.1 Intermetallische Phasen

Seit tausenden von Jahren machen Menschen sich die vielfältigen Eigenschaften von Metallen, Legierungen und intermetallischen Phasen zu Nutze.^[1] Die Benennung ganzer Epochen nach den jeweils wichtigsten Metallen oder Legierungen, wie z.B. Eisen - oder Bronzezeit, unterstreicht die Signifikanz dieser Werkstoffe für das jeweilige Zeitalter. Ob als Waffen, Rüstungen, Werkzeuge, Zahlungsmittel oder Alltagsgegenstände - für metallische Werkstoffe gibt es seit jeher vielseitige Anwendungsmöglichkeiten.^[2] Grund dafür sind die unzähligen Kombinationsmöglichkeiten von Metallen bzw. Halbmetallen zu einer Vielzahl von Verbindungen, die eine Reihe interessanter, variabler Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen hervorrufen. Dazu zählen u.a. Magnetismus, Härte bei geringem Gewicht, Hochtemperaturwerkstoffe, elektrische und thermische Leitfähigkeit, thermoelektrische Effekte, Spintronics oder Supraleitung, um nur wenige zu nennen.^[2-7]

In starkem Kontrast zu ihrem Nutzen steht unser bisheriges Verständnis der Struktur - Bindungs - Eigenschafts - Beziehung von intermetallischen Phasen.^[2,8] Dies lässt sich vor Allem darauf zurückführen, dass es gerade in der Vergangenheit - häufig nur durch Zufall - gelungen ist, neue Verbindungen zu synthetisieren, interessante Eigenschaften zu entdecken und sich diese zu Nutze zu machen, ohne genauere Kenntnis über Struktur und chemische Bindung zu besitzen.^[1-3]

Die heutigen Forderungen nach immer spezifischeren und gezielteren Materialeigenschaften sind nicht mehr länger mit der bislang praktizierten, empirischen Herangehensweise vereinbar. Stattdessen werden neuartige Syntheseansätze benötigt, die ein tiefes Verständnis von Struktur und Bindung und der daraus resultierenden Materialeigenschaften verlangen, um gezielt neue Materialien mit gewünschten Eigenschaften herstellen zu können.

Intermetallische Phasen werden in der Regel als Verbindungen verschiedener Metalle und Metalloide verstanden.^[9] Die charakteristischen Gitterstrukturen weisen häufig Homogenitätsbereiche und damit lokale Ordnungsphänomene auf. Letztere werden auch als Gitterfehler oder Fehlordnung bezeichnet und gemäß ihrer räumlichen Ausdehnung als null - bis dreidimensional klassifiziert. Die für diese Arbeit relevanten nulldimensionalen Punktdefekte können in Form von Leerstellen, Zwischengitteratomen oder Substitutionsatomen vorliegen.^[10] Zudem ist das Phänomen der komplexen Substitution bekannt, das zu späterem Zeitpunkt genauer beschrieben und untersucht wird.

Obwohl es in den letzten Jahrzehnten bereits gelungen ist, Konzepte zur Klassifizierung strukturell verwandter Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften, wie z.B. Zintl -, Hume - Rothery - oder Laves - Phasen zu entwickeln, kann der Großteil intermetallischer Verbindungen keinem der Konzepte eindeutig zugeordnet werden.^[8,10-12] Ebenso kann die chemische Bindung in intermetallischen Phasen in der Regel durch keine der drei klassischen, gut verstandenen Hauptbindungsarten - kovalent, ionogen und metallisch - hinreichend beschrieben werden, sondern ist gemäß van - Arkel und Ketelaar vielmehr als Kombination dieser zu verstehen (Abb. 1.1).^[13-15]

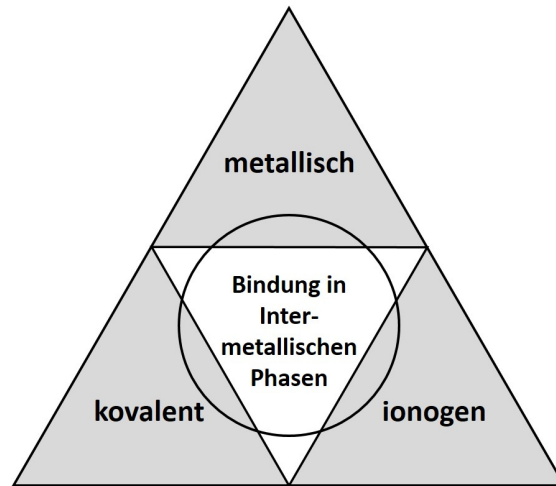


Abb. 1.1: Einordnung intermetallischer Phasen in das van Arkel - Ketelaar Dreieck.

Die erste große Herausforderung auf dem Weg zur gezielten Synthese von Werkstoffen mit spezifischen Eigenschaften besteht darin, ein tiefgreifendes Verständnis der chemischen Bindung in intermetallischen Verbindungen zu erlangen. Dies schafft die Grundlage für die Untersuchung der Fragestellung, warum lokale Ordnung auf atomarer Ebene unter Beibehaltung der mikroskopischen Kristallstruktur solch gravierenden Einfluss auf die makroskopischen Materialeigenschaften von intermetallischen Phasen haben kann.^[16]

1.2 Untersuchung der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen

In vorangegangenen Arbeiten hat sich eine Kombination aus Festkörper - Kernmagnet - resonanz (NMR) - Spektroskopie, Röntgendiffraktion (XRD) und quantenmechanischen (QM) Rechnungen zur Untersuchung der Kristallstruktur und der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen bewährt (Abb. 1.2).^[17-22]

Der elektrische Feldgradient (EFG), der ein Maß für die Anisotropie der Ladungsverteilung darstellt, reagiert empfindlich auf kleinste Veränderungen der elektronischen Umgebung eines Atomkerns und ist somit ein geeigneter Parameter zur Beschreibung der chemischen Bindung. Der Betrag der EFG - Eigenwerte ist mittels Festkörper - NMR - Spektroskopie über die Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit dem EFG direkt bestimmbar. Die NMR - Spektroskopie bietet somit einen experimentellen Zugang zu einer Messgröße, die hochempfindlich auf Änderungen der Elektronenverteilung in direkter Umgebung des gemessenen Isotops reagiert und eignet sich daher hervorragend zur Untersuchung der Kristallstruktur und insbesondere lokaler Ordnung.

Auf Basis eines Strukturmodells, welches in erster Näherung durch Diffraktionsexperimente geliefert wird, kann der EFG quantenmechanisch berechnet werden. Im Gegensatz zum Experiment ermöglicht die Theorie eine Berechnung der Vorzeichen der EFG - Eigenwerte, welche die Zustandsdichte (DOS) der p - Elektronen bis zum Fermi - Niveau widerspiegeln.^[22] Die Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten aus Festkörper - NMR - Experimenten wurde für intermetallische Phasen 2009 erstmalig am Beispiel geordneter Strukturen verschiedener Erdalkalimetallgallide demonstriert^[17] und der Ansatz in den folgenden Jahren auf Substanzen mit Fehlordnung übertragen.^[18,20,21] Basierend auf den berechneten Quadrupolkopplungsparametern können NMR - Linienformen simuliert und mit den experimentell bestimmten Signalen verglichen werden. Auf diese Weise kann sowohl das den Rechnungen zugrundeliegende Strukturmodell validiert, als auch die Genauigkeit der relevanten Größen bestimmt werden. Darüber hinaus können unberücksichtigte Einflüsse wie lokale Ordnung modelliert oder Nebenphasen identifiziert werden.

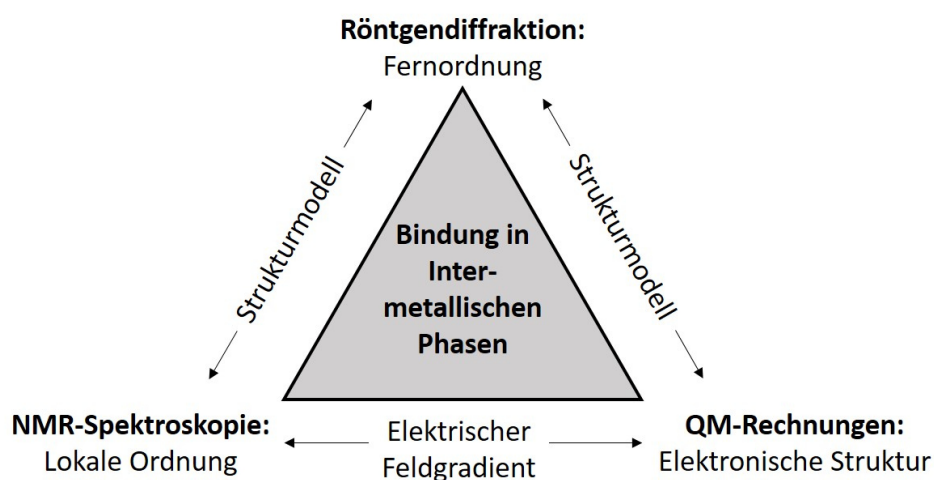


Abb. 1.2: Kombination von NMR - Spektroskopie, Röntgendiffraktion und QM - Rechnungen zur Untersuchung und Quantifizierung der chemischen Bindung und deren räumlicher Ausrichtung in intermetallischen Phasen.^[22]

Im vergangenen Jahrzehnt wurde die chemische Bindung verschiedener Atome in diversen Zintl - und Zintl - ähnlichen Verbindungen unter Anwendung der in Abbildung 1.2 gezeigten Methoden - kombination intensiv untersucht.^[17-21] Die chemische Bindung in klassischen, halbleitenden Zintl - Phasen lässt sich idealisiert durch eine Kombination aus ionogenen und kovalenten Bindungskonzepten verstehen.^[11] Ein formal vollständiger Valenzelektronentransfer elektropositiver Alkali - bzw. Erdalkalimetalle auf elektronegative Metalle bzw. Halbmetalle der vierten bis sechsten Hauptgruppe führt zur Ausbildung von Kationen - und Anionenteilstrukturen. Letztere bilden gemäß Zintl, Klemm und Busmann entsprechend der 8 - N Regel kovalente Polyanionen - Teilstrukturen analog zu den jeweiligen isoelektronischen Elementen des Periodensystems aus.^[8,11,23,24]

Klassische Vertreter wie die von *Goebel* untersuchten Alkalimetallsilizide resultieren gemäß diesem Konzept in Halbleitern. Das Silizium - Anion bildet dabei Si_4^{4-} - Einheiten analog zu den P_4 - Tetraedern des isoelektronischen Phosphors aus.^[25,26] Ein Blick auf die von *Fornasini* und *Haarmann* untersuchten Zintl - ähnlichen Verbindungen aus Erdalkalimetallen und Gallium, welches sich links von der Zintl - Grenze zwischen dritter und vierter Hauptgruppe befindet, zeigt, dass Vorhersagen gemäß dem Zintl - Konzept dort nur teilweise zutreffend sind. Zum einen zeigen die entsprechenden Gallide bereits bei Raumtemperatur elektrische Leitfähigkeit, zum anderen sind die Zählregeln zur Prognose der Polyanionenstruktur nur noch teilweise anwendbar.^[17] Insbesondere Gallium zeigt in diversen Erdalkaligalliden eine hohe Bindungsvariabilität.

Fornasini fand in ihren Arbeiten an den Gallium - armen Verbindungen $\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$, Ba_{10}Ga , Ba_8Ga_7 und Sr_8Ga_7 sowohl isolierte, als auch zwei - und dreifach gebundene Galliumatome.^[27-29] Der Begriff *gebunden* beschreibt an dieser Stelle lediglich kürzere interatomare Abstände als der mittlere Ga - Ga Abstand in α - Ga von 2.70 \AA ^[30] und ist nicht im Sinne einer Zwei - Elektronen - zwei - Zentren - Bindung ($2e2z$) zu verstehen. In den von *Haarmann* NMR - spektroskopisch untersuchten Erdalkalimetallgalliden des Typs $M\text{Ga}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) liegen zweidimensionale Schichten dreifach gebundener Galliumatome ähnlich zur Graphitstruktur des isoelektronischen Kohlenstoffes vor.^[17,31-33] In den analogen, noch Gallium - reicheren Tetragalliden werden dreidimensionale Netzwerke aus vier - und fünffach gebundenen Galliumatomen beobachtet.^[19,34] Darüber hinaus existiert ein sehr interessantes Strukturmotiv in Form von Gallium Dreiecken in einer Reihe von Verbindungen des Typs $M_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ bzw. $M_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ (mit $M = \text{Ca}$ ^[17,35,36], Sr ^[37,38], Eu ^[39,40]) sowie in YbGa_{3-x} .^[41] In diesen substituieren Ga_3 - Einheiten vereinzelt die entsprechenden Erdalkali - bzw. Seltenerdmetallkationen. Die hohe Flexibilität der Ga - Bindung und die Tatsache, dass zwei gut messbare Ga - Isotope in ausreichender Häufigkeit existieren, machen diese Verbindungsklasse für NMR - spektroskopische Untersuchungen der chemischen Bindung sehr interessant.

1.3 Orientierte Pulver

Kristalline Proben werden selten als Einkristall, im Allgemeinen jedoch als polykristallines Pulver mittels Festkörper - NMR - Spektroskopie untersucht. Polykristalline Pulverproben können sowohl in Form statistisch orientierter Kristallite - dem *regulären Pulver* - aber auch als im externen Magnetfeld orientierte Kristallite - dem *orientierten Pulver* - vorliegen. Letztere entstehen durch spontane Ausrichtung regulärer Pulver anisotrop leitfähiger Verbindungen in starken Magnetfeldern entlang einer materialspezifischen Vorzugsausrichtungsachse der Elementarzelle.^[17]

Untersuchungen an orientierten Pulver weisen erhebliche Vorteile gegenüber Messungen konventioneller, regulärer Pulver auf.^[22] Die Entwicklung der NMR - Signallinienform für die Messung verschiedener Orientierungen gegenüber dem externen Magnetfeld B_0 ist charakteristisch für die räumliche Lage des EFG - Tensors in der Elementarzelle.^[17,42] Diese Information ist durch die statistische Verteilung der Kristallite in regulären Pulvern experimentell nicht zugänglich. Zudem können verschiedene Signalbeiträge regulärer Pulver auf Grund von Signalüberlagerungen oftmals nicht aufgelöst werden. Besonders die Untersuchung von lokaler Ordnung wird durch überlagernde Signale erschwert, da die häufig geringen Fehlstellenkonzentrationen verhältnismäßig schwache Signale liefern. Im Zuge dessen nehmen sie verschwindend geringen Einfluss auf die NMR - Signallinienform des Gesamtsignals, wodurch sich die gezielte Analyse lokaler Ordnungsphänomene an regulären Pulvern als äußerst schwierig gestaltet. In orientierten Pulvern hingegen können verschiedene Signalkomponenten an Hand von charakteristischen Frequenzbereichen im Spektrum durch Messung günstiger Ausrichtungen der Probe gegenüber B_0 identifiziert und die relevanten NMR - Parameter bestimmt werden.

Orientierte Pulver wurden bereits mehrfach NMR - spektroskopisch untersucht.^[17-20,42,43] Die gemessenen Isotope waren dabei zumeist auf hochsymmetrischen kristallographischen Punktlagen lokalisiert. Die daraus resultierenden Symmetrierestriktionen bestimmen eindeutig die Orientierung der EFG - Tensoren in der Elementarzelle. Simulation und Anpassung der orientierungsabhängigen Signallinienformen erfolgten daher stets auf Basis von nur zwei verschiedenen Grenzorientierungen der Tensoren gegenüber B_0 .^[17,18,42]

Insbesondere in fehlgeordneten Substanzen ist die hohe Symmetrie lokal nicht mehr gegeben. Die Ausrichtung der Tensoren der umliegenden Atome wird somit nicht länger durch Symmetrierestriktionen bestimmt. Folglich können die Tensoren willkürliche Orientierungen in der Elementarzelle einnehmen. Zur Untersuchung von Fehlordnung mittels Festkörper - NMR - Spektroskopie an orientierten Pulvern ist die Kenntnis dieser Orientierungen von elementarer Bedeutung. Durch die Erzeugung von Überstrukturmodellen kann atomare Fehlordnung in geordnete Strukturen eingeführt und ihr Einfluss auf ihre Umgebung durch QM - Rechnungen studiert werden.

Mit dem Programm *WIEN2k* ist es zudem möglich, EFG - Tensoren und die Orientierung der Hauptachsen QM zu berechnen.^[44,45] Zur NMR - spektroskopischen Untersuchung der chemischen Bindung von Atomen in fehlgeordneten Substanzen, die keinen Symmetrierestriktionen unterliegen, können diese QM - Rechnungen wertvolle Informationen zum Verständnis und der Analyse der Signallinienform liefern.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen universellen methodischen Ansatz für die Untersuchung anisotrop leitfähiger intermetallischer Verbindungen mittels der vorgestellten Kombination aus Festkörper - NMR - Spektroskopie an im Magnetfeld orientierten Proben, Diffraktion und QM - Berechnungen zu erarbeiten. Der Schwerpunkt soll auf der Simulation von NMR - Spektren orientierter Pulver liegen, die vollständig auf QM - Berechnungen der Quadrupolkopplungsparameter und der räumlichen Lage des EFG basiert.

Darüber hinaus soll der oben beschriebene Ansatz an praktischen Beispielen angewendet werden. $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ eignet sich hervorragend zur Demonstration des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Konzeptes am Motiv der Ga - Dreiecke. Es ist die bis heute einzige bekannte Verbindung, in der Gallium ausschließlich im Strukturmotiv der Ga - Dreiecke vorliegt.^[46] Somit sind keine zusätzlichen, für die Analyse der Ga_3 - Einheiten störenden Signalbeiträge weiterer Galliumatome zu erwarten. Gleichzeitig besetzt Gallium eine Punktlage niedriger Symmetrie, weshalb die räumliche Orientierung des EFG nicht vollständig durch Symmetrierestriktionen vorgegeben ist.

Des Weiteren sollen die Untersuchungen von *Haarmann et al.* an der fehlgeordneten Verbindung $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ aus dem Jahr 2007 aufgegriffen werden.^[42] An Hand einer Kombination aus QM - Rechnungen und Festkörper - NMR - Experimenten an regulären und orientierten Pulverproben wurde ein Strukturmodell zur Beschreibung des Cu - Defizits erarbeitet und verschiedene $^{63,65}\text{Cu}$ - und ^{27}Al - Signalbeiträge identifiziert. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sollen dabei helfen, die orientierungsabhängige Entwicklung von ^{65}Cu - und ^{27}Al - Einkristallsignalen vollständig auf Grundlage QM - Rechnungen zu beschreiben. Im Zuge dessen soll die Qualität der unter dem Einfluss von Fehlordnung QM berechneten EFG - Tensororientierungen beurteilt werden.

2. Festkörper - NMR - Spektroskopie

Die NMR - Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Analyse­methode, die im Sinne einer lokalen Sonde extrem empfindlich auf die elektronische Umgebung eines Atomkerns reagiert. Diese wird maßgeblich durch die Anordnung der Atome in direkter Nachbarschaft zur untersuchten Spezies bestimmt. Die NMR - Spektroskopie reagiert äußerst empfindlich auf kleinste Änderung in der chemischen Umgebung eines Atoms. Dadurch lassen sich eine Reihe von Eigenschaften auf atomarer Ebene untersuchen, angefangen bei atomaren Strukturen, Kernabständen, der chemischen Bindung über dynamische Prozesse, Diffusion und Kinetik bis hin zu Reaktionsmechanismen.^[47-50] Mit Ausnahme des Astats besitzen alle natürlich vorkommenden Elemente des Periodensystems mindestens ein NMR - aktives Isotop, so dass prinzipiell nahezu jede Substanz für NMR - spektroskopische Untersuchungen geeignet ist. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein eines Kernspins $I \neq 0$. Es können Messungen an Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen durchgeführt werden, wobei Festkörper - NMR sowohl an hochkristallinen Stoffen als auch an amorphen Pulvern möglich ist. Die NMR - Spektroskopie eignet sich somit zur Untersuchung eines sehr umfangreichen Probenspektrums und einer Vielzahl von Eigenschaften und Fragestellungen.^[47-50]

Angesichts der beschriebenen Komplexität werden im folgenden Kapitel nur einige für diese Arbeit relevanten theoretischen Aspekte der Festkörper - NMR - Spektroskopie vorgestellt. Dazu zählen die für metallisch leitfähige Proben dominierenden Wechselwirkungen und die daraus resultierenden NMR - Parameter. Zudem werden die Vor - und Nachteile verschiedener Probenbeschaffenheiten diskutiert. Dabei liegt der Fokus auf der Messung im externen Magnetfeld orientierter Kristallite anisotrop - metallisch - leitfähiger Verbindungen. Zuletzt wird das Prinzip der Linienformanalyse experimenteller NMR - Signale erläutert. All dies soll dem Leser das Verständnis des entwickelten Untersuchungsansatzes erleichtern.

Die folgenden Monographien liefern hilfreiche Beschreibungen der behandelten Themen: Einen umfassenden Überblick über die Grundlagen und vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der NMR - Spektroskopie gibt Blümich in seinem Buch *Essential NMR for Scientists and Engineers*.^[48] Lambert und Mazzola^[47] sowie Keeler^[51] gewähren einen detaillierteren Einblick in die Theorie und die klassischen Pulssequenzen. Eine Einführung zur Festkörper - NMR - Spektroskopie wird von Laws, Bitter und Jerschow^[52] gegeben, während Duer^[53] ausführliche Beschreibungen zur Thematik liefert. Zum Verständnis der Wechselwirkung bzw. Manipulation von Kernspins ist das Buch *Spin Dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance* von Levitt^[49] sehr zu empfehlen. Für mathematisch und quantenmechanisch Versierte geben die Werke von Abragam^[54] und Slichter^[55] einen tiefen Einblick in dieses Thema.

2.1 Wechselwirkungen in der NMR

In der NMR - Spektroskopie werden Kernspins durch die Einstrahlung hochfrequenter, elektromagnetischer Pulse in Anwesenheit eines starken, externen Magnetfeldes manipuliert. Das Spin - Gleichgewicht wird gestört und verschiedene Relaxationsprozesse treten in Kraft und tragen zur Wiederherstellung des Gleichgewichts bei.

Die Kernspins werden im Rahmen eines NMR - Experiments sowohl durch interne als auch externe Wechselwirkungen beeinflusst. Die Manipulation des Systems mittels Hochfrequenzpulsen und der Einfluss des statischen Magnetfeldes (Zeeman - Effekt) sind externer Natur. Sie sind rein magnetisch und vergleichsweise stark. Die internen Wechselwirkungen bestimmen den Verlauf der Relaxation des Systems und somit die NMR - Signallinienform. Ihre Stärke ist durch die Beschaffenheit der Probe bedingt. Im Gegensatz zu den externen Faktoren werden die internen in magnetische und elektrische Wechselwirkungen unterteilt.

Während mit der Quadrupolkopplung nur eine elektrische Wechselwirkung existiert, werden eine Reihe verschiedener magnetischer Wechselwirkungen beobachtet. Die häufigsten Vertreter sind die Chemische Verschiebung, die Knight - Verschiebung, die indirekte (auch J - Kopplung genannte) und direkte Dipol - Dipol - Kopplung sowie die Spin - Rotation. Die genannten Wechselwirkungen werden ausführlich von *Levitt*^[49] beschrieben und diskutiert.

Im Folgenden werden die dominierenden Wechselwirkungen in metallisch leitfähigen Proben vorgestellt - die Chemische Verschiebung, die Knight - Verschiebung und die Quadrupolkopplung. Letztere ist besonders für den im Fokus dieser Arbeit stehenden Methodenansatz relevant. Die übrigen Wechselwirkungen sind in den vorliegenden Proben vergleichsweise schwach ausgeprägt und werden daher zur Interpretation der NMR - Spektren vernachlässigt.^[22,50]

2.1.1 Chemische Verschiebung und Knight - Verschiebung

Die Anregung eines NMR - aktiven Isotops erfolgt durch eine eigene charakteristische Frequenz, der Larmorfrequenz ω_L . Diese ist als Produkt der magnetischen Flussdichte B_0 des externen Magneten und der isotopenspezifischen Konstante γ , dem Gyromagnetischen Verhältnis, definiert:^[49]

$$\omega_L = -\gamma \cdot B_0 \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die tatsächliche Larmorfrequenz eines chemisch gebundenen Atoms weicht jedoch von dieser Frequenz ab. Strukturbedingt werden am Atomkern zusätzliche lokale Magnetfelder B_{ind} induziert, die durch die oben genannten Wechselwirkungen hervorgerufen werden können. Ein Kernspin spürt stets das effektive Magnetfeld B_{eff} als Summe aller Magnetfelder am Ort des Atomkerns.

Für die Larmorfrequenz realer Systeme gilt daher:

$$\omega_L = -\gamma \cdot B_{eff} = -\gamma \cdot (B_0 + B_{ind}) \quad \text{Gl. 2.2}$$

Die Chemische Verschiebung (δ) beschreibt den Einfluss der Valenzelektronen auf das effektiv vorliegende Magnetfeld. Diese werden durch das externe Magnetfeld beschleunigt und induzieren als Folge der Bewegung ihrerseits ein Magnetfeld. Die resultierenden Magnetfelder sind in der Regel sehr schwach. Folglich wird die Resonanzfrequenz nur geringfügig verschoben.

Neben der Chemischen Verschiebung zeigen metallisch - leitfähige Proben zudem den Effekt der Knight Verschiebung (K) (Abb. 2.1). Die Spins der Leitungselektronen der metallischen Probe erfahren eine Polarisation durch das externe Magnetfeld. In Kombination mit einem verhältnismäßig großen Gyromagnetischen Verhältnis der Elektronen resultiert die Magnetisierung der Spins in deutlich größeren lokalen Magnetfeldern. Die Verschiebung der Resonanzfrequenzen ist folglich erheblich stärker ausgeprägt.^[54,55]

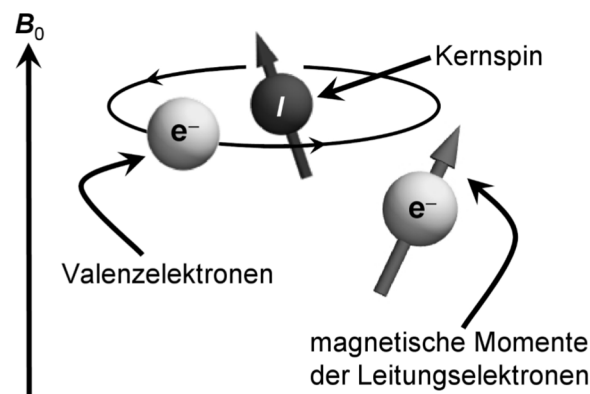


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von Chemischer Verschiebung und Knight Verschiebung.^[18]

Da in intermetallischen Phasen Chemische Verschiebung und Knight Verschiebung simultan auftreten und jedes Teilchen immer die Summe der Magnetfelder wahrnimmt, können die Wechselwirkungen experimentell nicht separiert werden.^[56-58] Daher werden die Beiträge der Chemischen Verschiebung und Knight Verschiebung im Folgenden als Signalverschiebung Δ zusammengefasst.^[22,58]

2.1.2 Verschiebungs - Wechselwirkungsparameter

Im Allgemeinen lassen sich Wechselwirkungen in der NMR als symmetrische Tensoren zweiter Stufe beschreiben.^[22,48] Der Signalverschiebungstensor Δ ist in einem beliebigen, orthogonalen Koordinatensystem wie folgt definiert:

$$\Delta = \begin{pmatrix} \Delta_{XX} & \Delta_{XY} & \Delta_{XZ} \\ \Delta_{YX} & \Delta_{YY} & \Delta_{YZ} \\ \Delta_{ZX} & \Delta_{ZY} & \Delta_{ZZ} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Dieser enthält sowohl Informationen über die Orientierung des Hauptachsensystems der Wechselwirkung (Principal Axis System, PAS) im betrachteten Koordinatensystem, als auch über die Eigenwerte des Tensors. Wird der Tensor ins Hauptachsensystem der Wechselwirkung transformiert, verschwinden alle Terme außerhalb der Spur. Der Tensor wird somit diagonal.^[22,48]

$$\Delta = \begin{pmatrix} \Delta_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{ZZ} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Im PAS enthält der Tensor keinerlei Informationen bezüglich seiner räumlichen Orientierung. Stattdessen sind auf der von 0 verschiedenen Spur des Tensors die drei Eigenwerte Δ_{XX} , Δ_{YY} und Δ_{ZZ} angeordnet, die als Hauptkomponenten der Signalverschiebung bezeichnet werden. In Abhängigkeit dieser werden folgende NMR - Verschiebungsparameter definiert:

Die *Isotrope Verschiebung* Δ_{iso} beschreibt die orientierungsunabhängige Komponente der Signalverschiebung und ist als arithmetisches Mittel der Hauptkomponenten definiert:

$$\Delta_{iso} = 1/3 \cdot (\Delta_{XX} + \Delta_{YY} + \Delta_{ZZ}) \quad \text{Gl. 2.5}$$

Für die Hauptkomponenten wird die Konvention nach *Mehring* verwendet:^[59]

$$|\Delta_{ZZ} - \Delta_{iso}| \geq |\Delta_{XX} - \Delta_{iso}| \geq |\Delta_{YY} - \Delta_{iso}|$$

Die *Anisotropie der Signalverschiebung* (Chemical Shift Anisotropy, CSA) beschreibt die orientierungsabhängige Komponente des Signalverschiebungstensors. Sie ist als Differenz der Hauptkomponente Δ_{ZZ} und der isotropen Verschiebung Δ_{iso} definiert:

$$\Delta_{aniso} = \Delta_{ZZ} - \Delta_{iso} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Sie kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Abbildung 2.2 zeigt den Einfluss von Δ_{aniso} auf die NMR - Signallinienform eines regulären Pulverspektrums. Die Größe des Betrages beeinflusst die spektrale Breite und die Asymmetrie des Signals, während verschiedene Vorzeichen zahlenmäßig gleicher CSAs den Signalverlauf spiegeln.

Der *Asymmetrieparameter* η_{Δ} komplettiert die Beschreibung der Signalverschiebung und ist gemäß Gl. 2.7 definiert. Er ist ein Maß für die Symmetrie des Signalverschiebungstensors und ist auf den Wertebereich $0 \leq \eta_{\Delta} \leq 1$ beschränkt. Der Tensor wird für $\eta_{\Delta} = 0$ als axialsymmetrisch bezeichnet.

$$\eta_{\Delta} = \frac{\Delta_{YY} - \Delta_{XX}}{\Delta_{aniso}} = \frac{\Delta_{YY} - \Delta_{XX}}{\Delta_{ZZ} - \Delta_{iso}} \quad \text{Gl. 2.7}$$

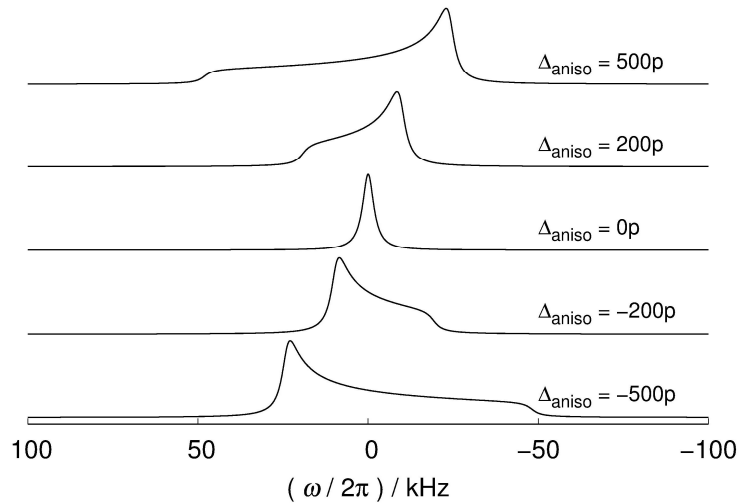


Abb. 2.2: Einfluss des Anisotropieparameters Δ_{aniso} auf die NMR - Signallinienform eines regulären Pulverspektrums für $-500 \text{ ppm} \leq \Delta_{aniso} \leq 500 \text{ ppm}$.

Der Einfluss des Asymmetrieparameters η_{Δ} auf die NMR - Signallinienform eines regulären Pulvers ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

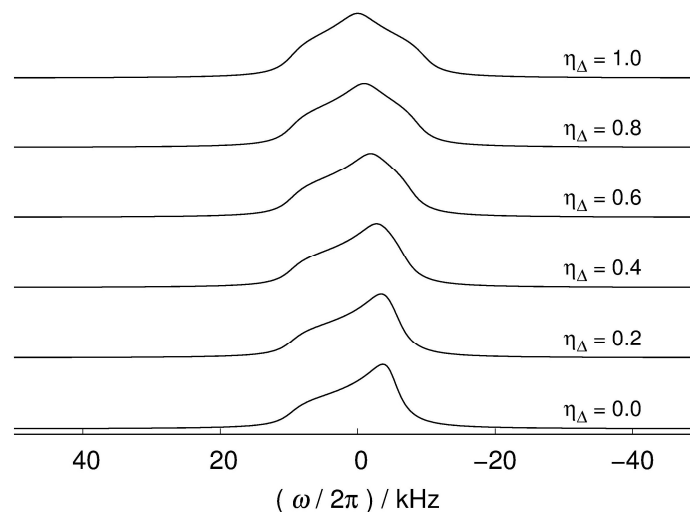


Abb. 2.3: Einfluss des Asymmetrieparameters η_{Δ} auf die NMR - Signallinienform eines regulären Pulverspektrums für $0 \leq \eta_{\Delta} \leq 1$ mit $\Delta_{aniso} = 100 \text{ ppm}$.

2.1.3 Quadrupolkopplung

Die Quadrupolkopplung beschreibt die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem EFG. Neben diversen magnetischen Wechselwirkungsmechanismen stellt diese in der NMR - Spektroskopie die einzige elektrische Wechselwirkung dar.^[49] Hierzu müssen die folgenden Kriterien erfüllt sein. Das untersuchte Isotop muss ein Kernquadrupolmoment besitzen, was einer asymmetrischen Ladungsverteilung des Atomkerns entspricht. Dies ist für Isotope gegeben, die einen Kernspin $I \geq 1$ besitzen. Zeitgleich muss der elektrische Feldgradient von null verschieden sein. In kristallinen Festkörpern ist dies generell nur möglich, wenn ein Atom auf einer Punktlage niedriger Symmetrie lokalisiert ist. In kubischer Umgebung hingegen besteht keine Möglichkeit der Existenz eines EFG.^[22]

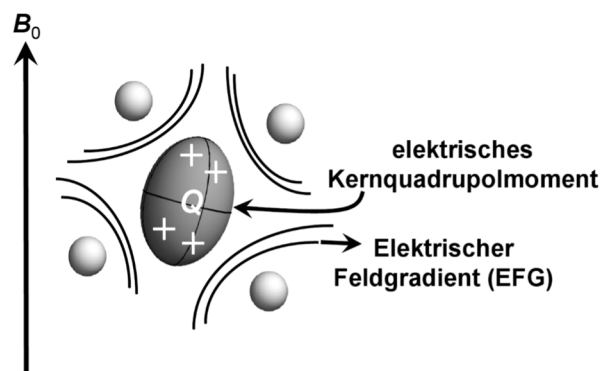


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Quadrupolkopplung zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment Q und dem EFG.^[18]

Die Quadrupolkopplung ist häufig die dominierende Wechselwirkung bei der Untersuchung intermetallischer Phasen mittels Festkörper - NMR - Spektroskopie. Sie kann enormen Einfluss auf die spektrale Breite und die NMR - Signallinienform nehmen. Zudem werden in der NMR - Spektroskopie an Isotopen mit Kernspin $I \geq 1$ $2I$ - Quantenübergänge beobachtet.

Für halbzahlige Kernspins wird der Übergang $m_l = \frac{1}{2} \leftrightarrow m_l = -\frac{1}{2}$ als Zentralübergang bezeichnet. Alle weiteren $(2I - 1)$ Übergänge $m_l \leftrightarrow m_{l-1}$ werden Satellitenübergänge genannt. Für ganzzahlige Kernspins werden lediglich Satellitenübergänge beobachtet.^[22]

2.1.4 Quadrupolkopplungs - Wechselwirkungsparameter

Die Quadrupolkopplung wird analog zur Signalverschiebung durch einen Tensor zweiter Stufe beschrieben. Die Eigenwerte des spurlos symmetrischen Quadrupolkopplungstensors werden mit V_{XX} , V_{YY} und V_{ZZ} bezeichnet. In dieser Arbeit wird die folgende Konvention verwendet:^[60]

$$|V_{ZZ}| > |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$$

Der Einfluss der Quadrupolkopplung auf die NMR - Signallinienform kann über einen Satz von zwei Parametern vollständig beschrieben werden. In der Literatur wird als erster Parameter sowohl V_{ZZ} , die Hauptkomponente des EFG, aber auch die Quadrupolkopplungskonstante C_Q sowie die Quadrupolkopplungsfrequenz ν_Q angegeben.^[22]

Die genannten Größen sind alle direkt proportional zueinander und lassen sich gemäß Gl. 2.8 - 2.10 ineinander konvertieren:

$$V_{ZZ} = e \cdot q \quad \text{Gl. 2.8}$$

$$C_Q = \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{h} = \frac{e \cdot |V_{ZZ}| \cdot Q}{h} \quad \text{Gl. 2.9}$$

$$\nu_Q = \frac{3}{2I \cdot (2I - 1)} \cdot C_Q \quad \text{Gl. 2.10}$$

Dabei ist Q das Kernquadrupolmoment, $e \approx 1.602 \cdot 10^{-19} C$ die Elementarladung und $h \approx 6.6261 \times 10^{-34} Js$ das Plancksche Wirkungsquantum.

Der zweite Wechselwirkungsparameter ist, analog zur Chemischen Verschiebung, der Asymmetrieparameter η_Q .^[60]

$$\eta_Q = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \quad \text{Gl. 2.11}$$

Er ist ebenfalls auf den Wertebereich $0 \leq \eta_Q \leq 1$ beschränkt und ist analog ein Maß für die Symmetrie des Wechselwirkungstensors. Der Tensor ist für $\eta_Q = 0$ axialsymmetrisch.

Die folgenden Abbildungen zeigen den Einfluss der Quadrupolkopplungskonstante C_Q und des Asymmetrieparameters η_Q auf die NMR - Signallinienform des Zentralübergangs eines regulären Pulverspektrums in Anwesenheit starker Quadrupolkopplung.

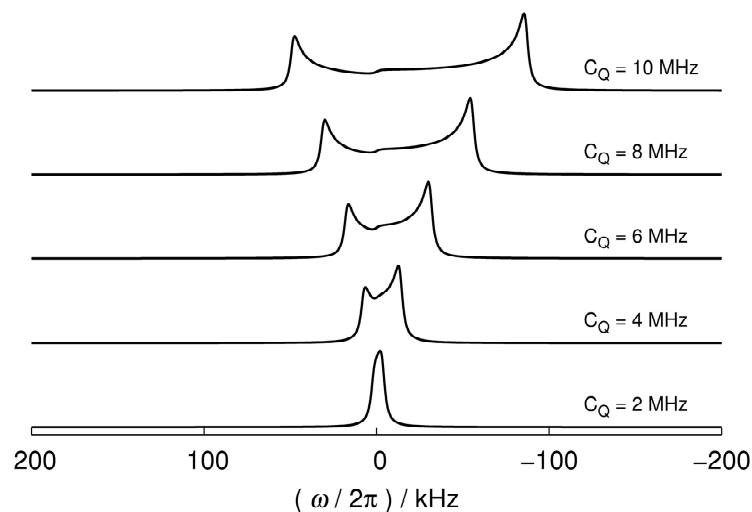


Abb. 2.5: Einfluss der Quadrupolkopplungskonstante C_Q auf die NMR - Signallinienform des Zentralübergangs eines regulären Pulverspektrums mit $\eta_Q = 0$ bei starker Quadrupolkopplung.

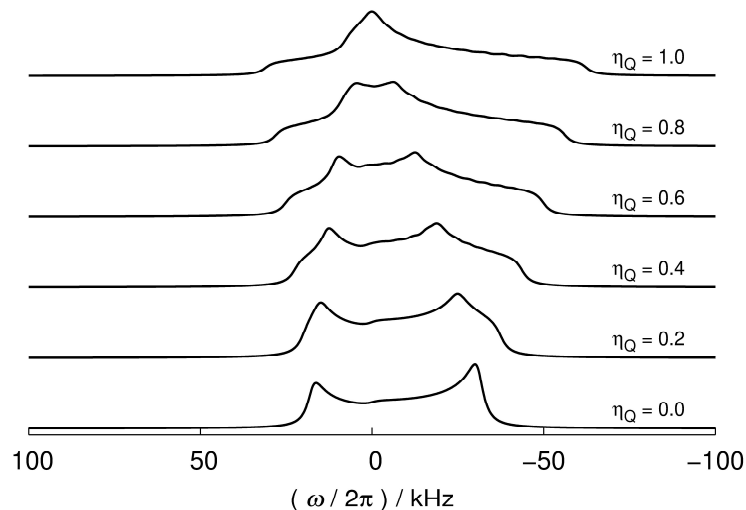


Abb. 2.6: Einfluss des Asymmetrieparameters η_Q auf die NMR - Signallinienform des Zentralübergangs eines regulären Pulverspektrums mit $C_Q = 6$ MHz.

Während C_Q die spektrale Breite bestimmt, beeinflusst η_Q maßgeblich die Form der Signale. Der Unterschied zwischen starker und schwacher Quadrupolkopplung wird im folgenden Kapitel erläutert.

2.2 Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen

In Kapitel 2.1 wurden die folgenden Verschiebungs - und Quadrupolkopplungsparameter eingeführt, auf Basis derer, unter Vernachlässigung der direkten und indirekten Dipol - Dipol - Kopplung sowie der Spin - Rotation, Festkörper - NMR - Spektren von intermetallischen Phasen hinreichend genau simuliert werden können (Tab. 2.1).^[22,49,50]

Tab. 2.1: Relevante Wechselwirkungsparameter in der Festkörper - NMR - Spektroskopie an intermetallischen Phasen.

Wechselwirkung	Wechselwirkungsparameter	Symbol
Signalverschiebung	Isotrope Signalverschiebung	Δ_{iso}
	Anisotropie der Signalverschiebung	Δ_{aniso}
	Asymmetrieparameter	η_{Δ}
Kernquadrupolkopplung	Quadrupolkopplungsfrequenz	ν_Q
	Asymmetrieparameter	η_Q

Simulationsprogramme wie *SIMPSON*^[60] liefern auf Basis der Lösung des vollständigen Dichtematrixformalismus sehr genaue Ergebnisse. Gleichzeitig sind die Berechnungen sehr zeitaufwändig. Neben quantenmechanischer Simulationssoftware existieren für die gezeigten Wechselwirkungen Formeln zur Berechnung der NMR - Frequenzen.

Formeln zur Berechnung der Signalverschiebungs - und Quadrupolkopplungsfrequenzen

Die Signalverschiebungsfrequenzen ν_{Δ} werden gemäß Gl. 2.12 berechnet.^[53]

$$\nu_{\Delta}(\theta, \varphi) = \nu_L \cdot \left(\Delta_{iso} + \frac{1}{2} \Delta_{aniso} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{\Delta} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi) \right) \quad \text{Gl. 2.12}$$

Neben den Verschiebungsparametern Δ_{iso} , Δ_{aniso} und η_{Δ} ist die Frequenz abhängig von der Larmorfrequenz ν_L sowie den Kugelkoordinaten θ und φ , die die Orientierung des statischen Magnetfeldes B_0 im Hauptachsensystem der Wechselwirkung (PAS) beschreiben. Die Signalverschiebung ist direkt proportional zur Larmorfrequenz ν_L und nimmt folglich in stärkeren Magnetfeldern zu.

Die aus der Kernquadrupolkopplung resultierenden NMR - Frequenzen basieren auf den entsprechenden Kopplungsparametern ν_Q und η_Q , sowie der Larmorfrequenz ν_L und den Kugelkoordinaten θ und φ . Abhängig vom Verhältnis $\frac{\nu_Q}{\nu_L}$ werden die folgenden zwei Fälle unterschieden.

Für schwache bis moderate Quadrupolkopplung mit $\nu_Q \ll \nu_L$ muss lediglich die Störungstheorie erster Ordnung betrachtet werden. Dieser Fall wird Quadrupolkopplung erster Ordnung genannt und führt zu einer symmetrischen Aufspaltung der Satelliten in Bezug auf den Zentralübergang gemäß Gl. 2.13.^[54] Die angegebene Frequenz entspricht der Lage des Energieniveaus der Magnetquantenzahl m_l . Die Übergangsfrequenz zweier benachbarter Niveaus wird durch die Differenz der entsprechenden Frequenzen berechnet. Durch die Abhängigkeit der Frequenzen vom Faktor $\left(m_l^2 - \frac{1}{2}\right)$ bleibt der Zentralübergang ($m_l = \frac{1}{2} \leftrightarrow m_l = -\frac{1}{2}$) von der Quadrupolkopplung erster Ordnung unberührt. Lediglich die Satelliten werden beeinflusst.

$$\nu_{quad}^{(1)}(\theta, \varphi) = \frac{\nu_Q}{2} \cdot \left(m_l^2 - \frac{1}{2} \right) \cdot (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_Q \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi) \quad \text{Gl. 2.13}$$

Im Falle starker Quadrupolkopplung mit $\nu_Q \approx \nu_L$ muss zusätzlich die Störungstheorie zweiter Ordnung berücksichtigt werden. Für Quadrupolkopplung zweiter Ordnung werden Zentralübergang und Satelliten zusätzlich wie folgt beeinflusst:^[54]

$$\nu_{quad}^{(2)}(\theta, \varphi) = \frac{\nu_Q^2 \cdot m_I}{18\nu_L} \cdot \left\{ -\frac{I \cdot (I+1) - 3m_I^2}{5} \cdot (3 + \eta_Q^2) + \frac{1}{28} \cdot (8I \cdot (I+1) - 12m_I^2 - 3) \cdot [(\eta_Q^2 - 3) \cdot (3 \cos^2\theta - 1) + 6\eta_Q \cdot \sin^2\theta \cdot \cos(2\varphi)] + \frac{1}{8} \cdot (18I \cdot (I+1) - 34m_I^2 - 5) \cdot \left[\frac{1}{140} \cdot (18 + \eta_Q^2) \cdot (35 \cos^4\theta - 30 \cos^2\theta + 3) + \frac{3}{7} \eta_Q \cdot \sin^2\theta \cdot (7 \cos^2\theta - 1) \cdot \cos 2\varphi + \frac{1}{4} \cdot \eta_Q^2 \cdot \sin^4\theta \cdot \cos 4\varphi \right] \right\} \quad \text{Gl. 2.14}$$

Im Gegensatz zur Signalverschiebung nimmt der Einfluss der Quadrupolkopplung mit steigender Magnetfeldstärke ab.

Die Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen, die sich im Polarwinkel θ und dem Azimutwinkel φ widerspiegelt, wird an Hand von Abbildung 2.7 am Beispiel einer polykristallinen Probe mit willkürlich im Raum ausgerichteten Kristalliten veranschaulicht. Im Laborkoordinatensystem (Laboratory Coordinate System, LCS) wird die Richtung des statischen Magnetfeldes B_0 in der Regel entlang der z - Achse definiert. Der Einfachheit halber befindet sich in jedem Kristallit nur ein einziges zu untersuchendes Atom. Da die Kristallite alle unterschiedlich ausgerichtet sind, nimmt dement -

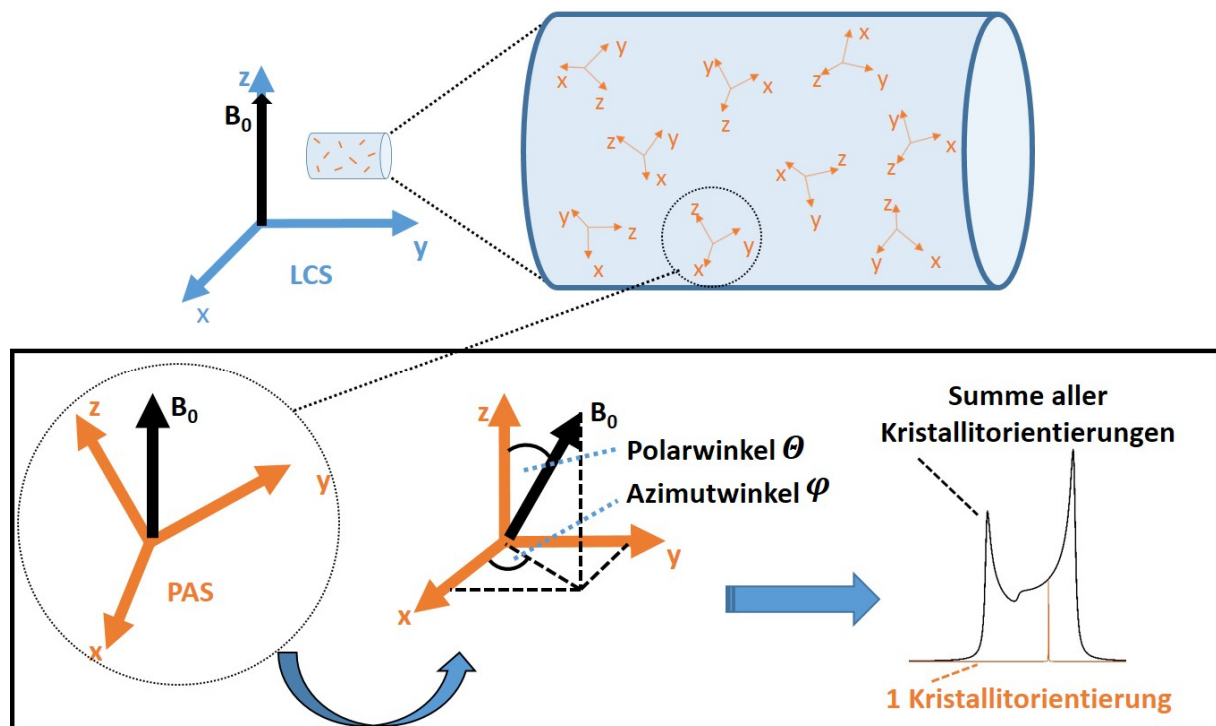


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkung am Beispiel regulärer Pulver. Die regellose Verteilung der Kristallite resultiert in diversen Orientierungen des PAS (orange) gegenüber dem Laborkoordinatensystem (LCS, blau) und somit B_0 . Jede Orientierung von B_0 im PAS erzeugt eine charakteristische NMR - Frequenz.

sprechend auch das Hauptachsensystem der Wechselwirkung (PAS) jedes Atoms eine andere räumliche Lage im LCS ein. Entscheidend für die Signalfrequenz jedes einzelnen Atoms ist die Ausrichtung des äußeren Magnetfeldes B_0 in Bezug auf sein PAS.

Die Beschreibung der Orientierung des Magnetfeldvektors im PAS erfolgt über den Polarwinkel θ und den Azimutwinkel φ . Der Polarwinkel θ beschreibt dabei den Winkel zwischen der z -Achse (Hauptachse) des PAS und dem B_0 -Vektor. Wird der Magnetfeldvektor in die xy -Ebene des PAS projiziert, so ist der Azimutwinkel φ der Winkel zwischen der positiven x -Achse und dem Projektionsvektor innerhalb dieser Ebene. Bei Kenntnis der relevanten NMR-Parameter sowie der Orientierung des Magnetfeldes im PAS kann die Signalverschiebung eines Atoms mit Hilfe der beschriebenen Formeln berechnet werden. Die absolute Signalverschiebung setzt sich additiv aus den verschiedenen Wechselwirkungsbeiträgen zusammen. Wird dies analog für alle Orientierungen bzw. Kugelkoordinatenpaare durchgeführt, so ergibt das resultierende Histogramm das Gesamtspektrum der regulären Pulverprobe.

2.3 Probenbeschaffenheit in der NMR

Klassische statische Festkörper - NMR - Experimente kristalliner Substanzen werden in der Regel an regulären Pulverproben, aber auch an Einkristallen durchgeführt. Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen Probenbeschaffenheiten hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile für Festkörper - NMR - Untersuchungen an intermetallischen Phasen diskutiert.

2.3.1 Einkristalle und reguläre Pulver zur Analyse des EFG

Einkristalle besitzen auf Grund ihrer dreidimensionalen Periodizität eine überschaubare Zahl unterschiedlicher Magnetfeldorientierungen im Hauptachsensystem der Wechselwirkung. Diese entspricht maximal der Anzahl der Atome in der Elementarzelle. Abhängig von der Punktlagensymmetrie der besetzten kristallographischen Positionen und der Orientierung der Probe im statischen Magnetfeld kann sich die Zahl der verschiedenen Orientierungen von B_0 im PAS erheblich reduzieren. Dementsprechend liefern Einkristalle häufig eine übersichtliche Ansammlung hochaufgelöster, symmetrischer Einzelsignale. Die Linienform der Signale ist identisch und lässt keinen Rückschluss auf die in Tabelle 2.1 auf Seite 14 aufgeführten Wechselwirkungsparameter zu. Abwechselndes Messen und Drehen des Einkristalls um eine Achse senkrecht zum Magnetfeldvektor des externen Magneten führt zu verschiedenen Resonanzfrequenzen der Signale. Das resultierende Muster der Signalfrequenzen in Abhängigkeit des Drehwinkels der Probe ist wiederum charakteristisch

für die Größe der Wechselwirkungsparameter und lässt Rückschlüsse auf die Orientierung des PAS in der Elementarzelle zu.

Das Verreiben eines Einkristalls zum regulären Pulver mit statistischer Kristallitorientierung führt zu einem Signal, das sich über einen wesentlich größeren Frequenzbereich erstreckt. Die willkürliche räumliche Lage der unzähligen Kristallite führt zu einer regellosen Orientierung des Hauptachsensystems der Wechselwirkung gegenüber der Richtung des externen Magnetfelds B_0 . Jeder Kristallit erzeugt gemäß Abbildung 2.7 sein individuelles Einkristall - Spektrum. Durch die Vielzahl der Kristallite kann der Beitrag eines einzelnen nicht mehr aufgelöst werden. Die symmetrischen Einzelsignale überlagern zu einem strukturierten Signal großer Frequenzverteilung. Dieses ist auf Grund der regellosen Verteilung der Kristallite für jede Orientierung der Probe im externen Magnetfeld identisch. Auf Grund dessen lassen reguläre Pulver keine Rückschlüsse auf die Lage des PAS in der Elementarzelle zu. Dennoch ist ihre Linienform charakteristisch für die dem Signal zu Grunde liegenden Wechselwirkungsparameter.

Für die Bestimmung der NMR - Wechselwirkungsparameter unter Vernachlässigung der Tensororientierung sind in Summe prinzipiell beide Probenbeschaffenheiten geeignet. Reguläre Pulver können leicht durch sorgfältiges Verreiben kristalliner Substanzen erhalten werden, die ihrerseits häufig durch klassische Festkörpersynthesen zugänglich sind. Die Präparation eines Einkristalls ist präparativ vergleichsweise aufwendig. Die Vorbereitung des Einkristalls für die NMR - Spektroskopie ist ebenfalls zeitaufwendig, erfordert ein hohes Maß an Sorgfalt sowie einen speziellen Probenkopf mit Goniometer. Dieser Aufwand muss gerechtfertigt sein.

Für simple Strukturen, die nur eine oder sehr wenige chemisch verschiedene Umgebungen des zu untersuchenden Isotops besitzen, ist das reguläre Pulver in der Regel ausreichend, um die entsprechenden Wechselwirkungsparameter mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Das in Abbildung 2.8 dargestellte reguläre Pulverspektrum kann mit nur einer NMR - Messung aufgenommen werden und ist zur Bestimmung der NMR - Parameter ausreichend. Eine einzelne Messung des entsprechenden Einkristalls kann dies nicht leisten und es müssten zusätzliche Messung verschiedener Orientierungen durchgeführt werden. Das reguläre Pulver liefert bei einfacherer Probenpräparation schneller die gewünschten Resultate.

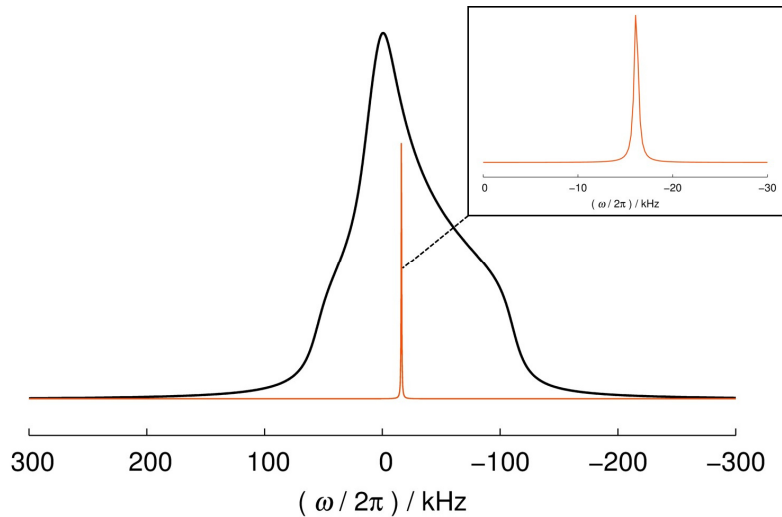


Abb. 2.8: Simuliertes NMR - Spektrum eines regulären Pulvers (schwarz) und einer Orientierung eines Einkristalls (orange) für ein Atom auf einer kristallographischen Lage mit niedriger Punktlagensymmetrie.

Ist das untersuchte Isotop innerhalb der Elementarzelle auf vielen verschiedenen kristallographischen Positionen lokalisiert, so besitzen Einkristalle erhebliche Vorteile gegenüber dem regulären Pulver.^[61,62] Abbildung 2.9 zeigt exemplarisch den Vergleich der Messung eines regulären Pulvers und des entsprechenden Einkristalls eines Isotops, das auf fünf verschiedenen kristallographischen Lagen niedriger Punktlagensymmetrie lokalisiert ist. Das reguläre Pulverspektrum lässt ohne zusätzliche Informationen keinen Rückschluss auf die Anzahl der Signalbeiträge zu. Die Wechselwirkungsparameter können, wenn überhaupt, nur sehr ungenau bestimmt werden. Ein einzelnes Einkristall - Spektrum hingegen lässt durch die Anzahl der beobachteten Signale bereits die Anzahl der verschiedenen Signalbeiträge vermuten.

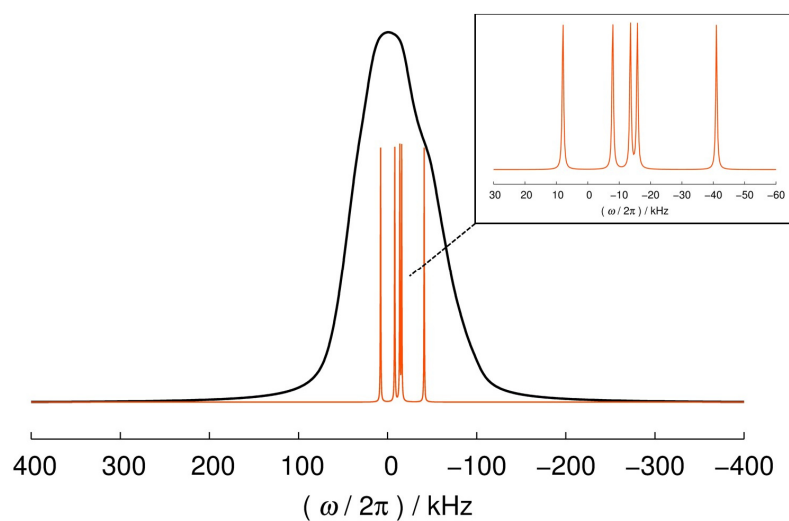


Abb. 2.9: Simuliertes NMR - Spektrum eines regulären Pulvers (schwarz) und eines Einkristalls (orange) auf Basis fünf verschiedener Sätze von NMR - Parametern.

Ein präziser zugeschnittener und im Magnetfeld sorgfältig ausgerichteter Einkristall lässt für komplizierte Kristallstrukturen, die eine Vielzahl von Signalbeiträgen hervorbringen, die präzise Bestimmung der NMR - Wechselwirkungsparameter über die charakteristische Entwicklung der Signallagen in Abhängigkeit des Drehwinkels weiterhin zu. Das reguläre Pulver hingegen kann dies für derartige Verbindungen nicht leisten.^[61]

Insbesondere zur Untersuchung des Einflusses lokaler atomarer Ordnungsvarianten auf die nähere Umgebung der Fehlstelle sind reguläre Pulver in der NMR - Spektroskopie gänzlich ungeeignet. Fehlstellen beeinflussen durch das veränderte elektrische Feld den EFG der umliegenden Atome. Durch die Änderung der Hauptkomponenten und der Lage der umliegenden elektrischen Feldgradienten wird für $I \geq 1$ eine Vielzahl zusätzlicher Signalkomponenten erzeugt. Durch die zahlenmäßig geringe Häufigkeit der beeinflussten Atome in der Probe und die damit verbundene geringe Signalintensität haben die zusätzlichen Beiträge einen verschwindend geringen Einfluss auf die Signallinienform des regulären Pulvers.

Komplizierte Synthesen sowie die aufwendige Charakterisierung und Präparation von Einkristallen verlangen nach alternativen Probenbeschaffenheiten für NMR - spektroskopische Untersuchungen fehlgeordneter Substanzen. Eine an verschiedenen Verbindungen beobachtete spontane Ausrichtung der Kristallite regulärer Pulver in starken Magnetfeldern eröffnet der NMR - Spektroskopie den Weg zu einer neuen Klasse von Proben - dem orientierten Pulver.^[17,18,22,42]

2.3.2 Orientierte Pulver

Die erste bekannte spontane Ausrichtung regulärer Pulver intermetallischer Verbindungen wurde 2001 von *Kerscher et al.* am Antiferromagneten CeCu_5Au in der paramagnetischen Phase beobachtet.^[63] Auf Grund der vier verschiedenen, mit Kupfer besetzten, niedersymmetrischen kristallographischen Lagen wurden für die $^{63,65}\text{Cu}$ - NMR - Untersuchungen komplizierte Pulverspektren erwartet. Stattdessen wurden Einkristall - ähnliche Spektren beobachtet. Als Grund für die Ausrichtung der Kristallite wurde die ausgeprägte magnetische Anisotropie der Verbindung entlang der kristallographischen c - Achse vermutet.

2007 wurde die spontane Orientierung der Kristallite in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ beobachtet und erstmals gezielt zur Untersuchung lokaler Ordnung einer nicht - magnetischen intermetallischen Phase mittels Festkörper - NMR - Spektroskopie genutzt.^[42] Dazu wurde das reguläre Pulver in Zweikomponenten - kleber dispergiert und die Suspension zum Ausrichten der Kristallite in den Magneten überführt. Die fixierte Vorzugsorientierung der ausgehärteten Probe ermöglichte orientierungsabhängige, Einkristall - ähnliche Untersuchungen an einem polykristallinen Pulver.

Aus welchem Grund aber orientieren sich manche Verbindungen im Magnetfeld, andere wiederum nicht? Im Rahmen der Untersuchungen an MGa_2 mit $M = Ca, Sr, Ba$ wurde eine starke Anisotropie der Fermi - Geschwindigkeit der Elektronen für verschiedene Richtungen der Elementarzelle berechnet. Mit Blick auf die Vorzugsorientierung der Kristallite im Magnetfeld konnte als treibende Kraft für die Ausrichtung der Kristallite die Minimierung der Lorentz - Kraft identifiziert werden.^[17] Diese ist als Kreuzprodukt des Magnetfeldvektors \vec{B} und der Richtung des Geschwindigkeitsvektors \vec{v} der bewegten Ladung q definiert:^[64,65]

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B}$$

Die Lorentz - Kraft wird immer dann minimal, wenn die Achse bzw. Ebene der höchsten Elektronengeschwindigkeit parallel zum Magnetfeld verläuft bzw. eine Ebene mit vergleichsweise geringer Elektronengeschwindigkeit senkrecht zur Magnetfeldachse vorliegt. Grundvoraussetzung für die im Magnetfeld induzierte Orientierung der Kristallite ist offensichtlich die Präsenz von anisotroper metallischer Leitfähigkeit.

Orientierte Pulver vereinen die besten Eigenschaften von regulären Pulvern und Einkristallen. Ihre Präparation erfolgt analog zum regulären Pulver mit dem zusätzlichen Schritt der Dispersion der Probe in einem unreaktiven Kleber zur Fixierung der Vorzugsorientierung der Kristallite.^[42] Dies kann mitunter auch für die Messung von regulären Pulvern der entsprechenden Proben notwendig sein. Zwar kann der Ausrichtung der Kristallite durch sehr dichtes Packen der Probe entgegengewirkt werden, trotzdem besteht jedoch stets die Gefahr, dass sich die Kristallite - zumindest teilweise - im Magnetfeld ausrichten und die Signallinienform des regulären Pulvers somit verfälscht wird. Das Aushärten der Klebersuspension erfolgt für reguläre Pulver außerhalb, für orientierte Pulver innerhalb des Magneten.

Trotz der einfachen Präparation können an orientierten Pulvern Einkristall - ähnliche Untersuchungen durchgeführt werden. Da die Kristallite keiner willkürlichen, statistischen Verteilung mehr in alle Raumrichtungen unterliegen, können durch systematische Variation des Winkels χ zwischen der Vorzugsorientierungsachse gegenüber der Richtung des statischen Magnetfeldes analog zum Einkristall orientierungsabhängige Messungen durchgeführt werden. Die individuelle Signalentwicklung ist neben den relevanten Wechselwirkungsparametern charakteristisch für die Lage des PAS in der Elementarzelle. Diese Information, die bei der Herstellung regulärer Pulver eigentlich unwiederbringlich verloren geht, wird durch die spontane Ausrichtung der Kristallite wieder experimentell zugänglich.

In Bezug auf die experimentelle Auflösung können orientierte Pulver in der Regel nur für die Ursprungsorientierung Einkristall - ähnlich schmale Frequenzverteilungen liefern. Andere

Orientierungen der Probe zum äußeren Magnetfeld können zu einer größeren spektralen Breite des NMR - Signals führen. Die Gründe dafür werden in Kapitel 3.3.3 ab Seite 39 erläutert. Lediglich für axialsymmetrische Tensoren, deren Hauptkomponente V_{ZZ} entlang der Orientierungsachse der Probe verläuft, wird die beschriebene Signalverbreiterung nicht beobachtet.^[18,42]

Neben diesem Nachteil haben orientierte Pulver aber auch messtechnische Vorteile gegenüber Einkristallen. Sie besitzen eine deutlich größere Probenoberfläche bei identischem Volumen. Die reduzierte Eindringtiefe von elektromagnetischer Strahlung in metallisch leitfähigen Substanzen - der so genannte Skin - Effekt - führt bei Einkristallen durch die geringe Oberfläche zu weniger intensiven Signalen. Einkristalle müssen somit im Verhältnis deutlich länger gemessen werden, um ein vergleichbares Signal zu Rausch - Verhältnis zu erhalten. Darüber hinaus hat das große Volumen des Einkristalls einen zusätzlichen negativen Einfluss auf das Signal zu Rausch - Verhältnis. Elektrisch leitfähige Proben setzen die Güte des Probenkopfes herab, was in einem schlechteren Energieübertrag des Hochfrequenzpulses auf die Probe und somit geringerer Signalintensität resultiert. Dieser Effekt ist in orientierten Pulvern auf Grund der räumlichen Trennung der elektrisch leitfähigen Kristallite durch den isolierenden Kleber deutlich schwächer ausgeprägt.

2.4 Linienformanalyse

Die charakteristischen NMR - Wechselwirkungsparameter einer Probe können durch Analyse der gemessenen NMR - Signallinienform bestimmt werden. Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt wurde, wird die Signallinienform, neben den NMR - Parametern, maßgeblich von der Beschaffenheit der Probe bestimmt. Diese gibt Auskunft über die relativen Orientierungen der Elementarzellen innerhalb der Probe. Während im Einkristall alle Elementarzellen die gleiche Orientierung aufweisen, zeigen diese im regulären Pulver regellos in alle Raumrichtungen und sind im orientierten Pulver um die Orientierungsachse verdreht. Letzteres wird in Kapitel 3.3 ab Seite 36 ausführlich beschrieben.

Bei Kenntnis sowohl der räumlichen Lage der Wechselwirkungstensoren in der Elementarzelle der untersuchten Verbindung als auch der Lage der Elementarzellen gegenüber dem Magnetfeldvektor des statischen Feldes, können Kugelkoordinaten für alle möglichen Orientierungen des Magnetfeldvektors im PAS der jeweiligen Wechselwirkung berechnet werden (Kap. 2.2, S. 15).

QM - Berechnungen können geeignete Startparameter für die Analyse der Signallinienform liefern. Auf Basis dieser Werte werden alle NMR - Frequenzen für die verschiedenen Kugelkoordinaten berechnet. Im Anschluss wird das Gesamtspektrum durch Auflistung aller berechneten Frequenzen, skaliert mit der Häufigkeit ihres Vorkommens, gebildet. Dieses wird mit dem Experiment verglichen und durch

schrittweise Variation der Wechselwirkungsparameter gemäß der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an das gemessene Spektrum angepasst.

Das Programm *SIMPSON* definiert ein Spinsystem durch Berechnung des vollständigen Dichtematrixformalismus.^[60] Diese Methode kann auch zur Berechnung der NMR - Signale genutzt werden. Sie ist sehr präzise, vielseitig und allgemein akzeptiert, erfordert aber hohe Rechenkapazitäten und ist daher sehr zeitintensiv. Speziell durch die Anpassung komplizierter Signallinienformen auf Basis diverser chemischer Umgebungen, aber auch durch die simultane Anpassung verschiedener Spektren orientierungsabhängiger Messungen, stößt die Verwendung von *SIMPSON* an ihre Grenzen.

Eine weitere Methode zur Berechnung der NMR - Übergangsfrequenzen ist die Verwendung der in Kapitel 2.2 auf Seite 15 vorgestellten Formeln für die entsprechenden Wechselwirkungen. Dieser Ansatz ist deutlich weniger zeitintensiv und liefert in der Regel vergleichbare Ergebnisse.^[43] Speziell in fehlgeordneten Systemen entstehen durch die große Anzahl chemisch verschiedener Umgebungen Auslöschungen charakteristischer Frequenzbereiche und Überlagerungen der NMR - Übergangsfrequenzen, so dass marginale Abweichungen der verschiedenen Methoden ohnehin experimentell nicht aufgelöst werden können.

Neben der NMR - Wechselwirkungsparameter trägt die Anzahl und Genauigkeit der berücksichtigten Magnetfeldorientierungen im PAS maßgeblich zur Qualität der Simulation der Signallinienform bei. Für konventionelle Probenbeschaffenheiten wie reguläre Pulver oder Einkristalle bietet *SIMPSON* einige vorinstallierte Standarddateien, die die entsprechenden Kugelkoordinatenpaare beinhalten und auf die für Simulationen und Anpassungen zurückgegriffen werden kann. Für Einkristalle verwendet *SIMPSON* standardmäßig nur eine willkürliche Orientierung des B_0 - Vektors im PAS, die dann in einer gesonderten Datei für alle chemisch verschiedenen Atomlagen durch eine Eulertransformation an Hand der drei Euler - Winkel α , β und γ auf die tatsächliche Lage projiziert wird.^[66] Die bestmögliche Abbildung der statistisch im Raum verteilten Kristallite in regulären Pulvern ist eine möglichst einheitliche und engmaschige Verteilung von Punkten auf einer Kugeloberfläche. Von den vielen in der Literatur beschriebenen Pulvermittlungsverfahren wird im Rahmen dieser Arbeit die REPULSION Methode verwendet.^[67-73]

Zur Beschreibung der Kristallitverteilung in orientierten Pulvern existiert bislang keine einheitliche Methode. Ein im Rahmen dieser Arbeit erarbeiteter, allgemeingültiger Vorschlag zur Abbildung der Lage der Magnetfeldvektoren im PAS orientierter Pulver wird in Kapitel 3.3 ab Seite 36 vorgestellt.

3. WIEN2k - Koordinatentransformationen und Simulation orientierungsabhängiger NMR - Spektren

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnungen der Quadrupolkopplungsparameter sowie die QM - Bestimmung der räumlichen EFG - Tensororientierungen wurden mit Hilfe der Software *WIEN2k* durchgeführt.^[44] *WIEN2k* bietet eine sehr präzise und zeiteffiziente Möglichkeit zur Berechnung der elektronischen Struktur von kristallinen Festkörpern auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung der *full - potential Linear Augmented Plane Wave (LAPW)* Methode.

Die Vorgabe der Strukturinformationen erfolgt über ein benutzerfreundliches Web - Interface, entweder durch direktes Einlesen eines *cif* - Files oder durch manuelle Eingabe der Raumgruppe, Gitterparameter, Winkel, Atomsorten und jeweils einem Satz Koordinaten für jede kristallographisch verschiedene Position. Alle genannten Informationen werden zu Beginn jeder Rechnung in einer Datei mit der Endung *' .struct '* - im Folgenden *STRUCT - File* genannt - gespeichert. Die für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungsparameter und Tensoren werden am Ende einer Rechnung in einer Datei mit der Endung *' .scf '* - im Folgenden *SCF - File* genannt - hinterlegt.

Nach der Initialisierung führt das Programm *WIEN2k* eine Reihe von Koordinatensystem - transformationen durch, die in der Regel dazu dienen, zeiteffizienter rechnen zu können. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die verschiedenen von *WIEN2k* verwendeten Koordinatensysteme und zeigt, wie diese ineinander konvertiert werden können. Darüber hinaus zeigen die folgenden Seiten, an welchen Stellen der Ausgabedateien die für die Festkörper - NMR - Spektroskopie relevanten Informationen zu finden sind und wie diese zur Simulation von NMR - Spektren an orientierten Pulvern und Einkristallen aufbereitet und genutzt werden können.

3.1 Koordinatensysteme in WIEN2k

Für die Berechnung der Quadrupolkopplungsparameter und der räumlichen Orientierung der Hauptachsen des EFG - Tensors sind die folgenden vier Koordinatensysteme relevant:

- Kristallographisches Koordinatensystem (Crystallographic Axis System, CAS, ggf. schiefwinklig)
- Globales Koordinatensystem (Global Axis System, GAS, orthogonal)
- Lokales Koordinatensystem (Local Axis System, LAS, orthogonal)
- Hauptachsensystem der Wechselwirkung (Principal Axis System, PAS, orthogonal)

3.1.1 Kristallographische und Globale Koordinaten

Im kristallographischen Koordinatensystem (CAS) werden Atomkoordinaten als Vielfaches der Gitterparameter a , b und c der Elementarzelle beschrieben. Die absolute räumliche Lage der Elementarzelle ist dabei trivial, da die relative Lage einer Position im Bezug zur Elementarzelle im entsprechenden Kristallsystem eindeutig definiert ist. Das CAS kann in Abhängigkeit des Kristallsystems der vorliegenden Struktur sowohl orthogonal als auch schiefwinklig sein.

WIEN2k hingegen arbeitet unabhängig von Kristallsystemen und den daraus resultierenden Kantenlängenverhältnissen und Winkeln weder mit Elementarzellen, noch mit relativen Atomlagen oder schiefwinkligen Koordinatensystemen. Stattdessen verwendet WIEN2k ein konventionelles, orthogonales, kartesisches Koordinatensystem, welches als Globales Koordinatensystem (GAS) bezeichnet wird. Da im GAS die Atompositionen durch ihre absoluten Atomkoordinaten x, y und z beschrieben werden, ist die Lage der Elementarzelle von entscheidender Bedeutung.

Das Programm unterscheidet nicht zwischen den unterschiedlichen Kristallsystemen, sondern zwischen den verschiedenen möglichen Zentrierungen des Bravais - Gitters der vorliegenden Struktur. Für die Gittertypen primitiv, flächenzentriert, innenzentriert, (A , B und C) - basiszentriert, rhomboedrisch und dem Sonderfall hexagonal sind verschiedene Orientierungen der Kristallachsen und dementsprechend auch Atompositionen im GAS definiert (Abb. 3.2).

Der Einfachheit halber soll der Unterschied zwischen CAS und GAS und die Konvertierung der entsprechenden Atomkoordinaten am Beispiel eines hexagonal primitiven Gitters veranschaulicht werden. Abbildung 3.1 zeigt die Orientierung der hexagonalen Elementarzelle und ihrer Basisvektoren im CAS. Die Achsen des CAS verlaufen stets entlang der Basisvektoren der Elementarzelle. Das CAS verwendet fraktionale Koordinaten. Eine Einheit auf den Achsen x, y und z entspricht somit der Größe der Gitterparameter a , b und c .

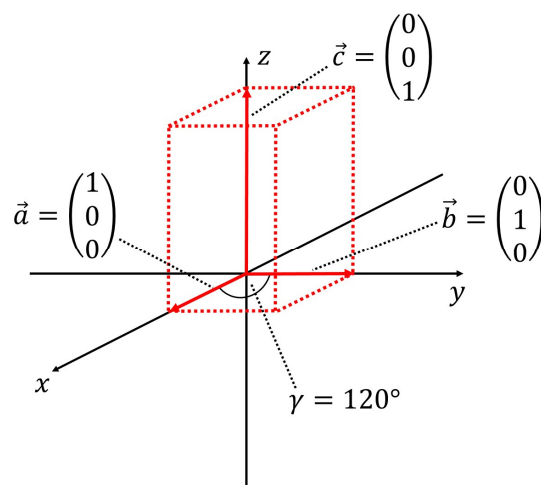


Abb. 3.1: Darstellung der hexagonalen Elementarzelle (rot gestrichelt) und ihrer Basisvektoren (rot) im CAS (schwarz).

Darstellung des CAS im GAS am Beispiel der hexagonalen Elementarzelle

Zur Darstellung der schiefwinkligen, hexagonalen Basisvektoren der Elementarzelle im GAS bedarf es einer Übergangsmatrix $\ddot{U}M$, die die Ortskoordinaten eines Punktes im CAS in die entsprechenden Ortskoordinaten des GAS konvertiert:

$$\vec{r}_{GAS} = \ddot{U}M \cdot \vec{r}_{CAS} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Die Orientierung der Basisvektoren der Elementarzelle im GAS ist für die verschiedenen Gittertypen im *WIEN2k Userguide* in Kapitel 4.3 in Tabelle 4.4 definiert (Abb. 3.2).^[44]

P	all primitive lattices except hexagonal	$[a \sin(\gamma') \sin(\beta), a \cos(\gamma') \sin(\beta), (a \cos(\beta))], [0, b \sin(\alpha), b \cos(\alpha)], [0, 0, c]$
F	face-centered	$[a/2, b/2, 0], [a/2, 0, c/2], [0, b/2, c/2]$
B	body-centered	$[a/2, -b/2, c/2], [a/2, b/2, -c/2], [-a/2, b/2, c/2]$
CXY	C-base-centered (orthorhombic only)	$[a/2, -b/2, 0], [a/2, b/2, 0], [0, 0, c]$
CYZ	A-base-centered (orthorhombic only)	$[a, 0, 0], [0, -b/2, c/2], [0, b/2, c/2]$
CXZ	B-base-centered (orthorh. and monoclinic symmetry)	$[a \sin(\gamma)/2, a \cos(\gamma)/2, -c/2], [0, b, 0], [a \sin(\gamma)/2, a \cos(\gamma)/2, c/2]$
R	rhombohedral	$[a/\sqrt{3}/2, -a/2, c/3], [a/\sqrt{3}/2, a/2, c/3], [-a/\sqrt{3}, 0, c/3]$
H	hexagonal	$[\sqrt{3}a/2, -a/2, 0], [0, a, 0], [0, 0, c]$

Abb. 3.2: Auszug aus dem *WIEN2K Userguide*. Gittertyp, Beschreibung und die entsprechende von *WIEN2k* verwendete Lage der Elementarzelle.^[44]

Die Darstellung der drei Basisvektoren der hexagonalen Elementarzelle ist in der letzten Zeile von Abbildung 3.2 beschrieben und ist gemäß Tabelle 3.1 zu interpretieren. Abbildung 3.3 zeigt die entsprechende Darstellung der hexagonalen Elementarzelle im CAS und GAS gemäß der in Abbildung 3.2 beschriebenen Konvention.

Tab. 3.1: Basisvektoren der hexagonalen Elementarzelle im CAS und GAS

Achse	CAS	GAS
a	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 a \\ -1/2 a \\ 0 \end{pmatrix}$
b	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix}$
c	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$

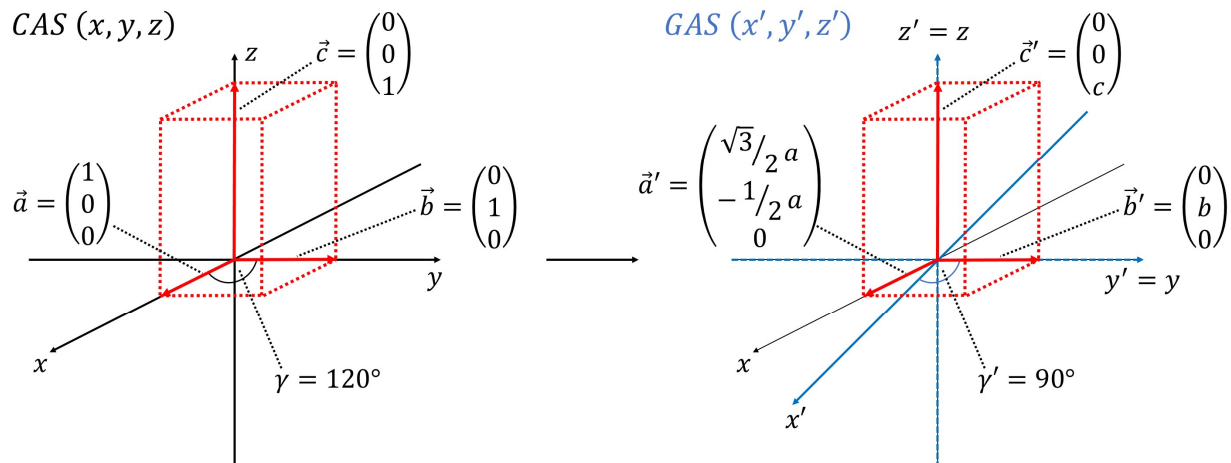


Abb. 3.3: Links: Darstellung der hexagonalen Elementarzelle (rot gestrichelt) und ihrer Basisvektoren (rot) im CAS (schwarz). Rechts: Darstellung der hexagonalen Elementarzelle (rot gestrichelt), ihrer Basisvektoren (rot) und dem CAS (x, y, z) im GAS (x', y', z') (blau).

Im Fall des hexagonal primitiven Gitters sind die Orientierungen der b - und c -Achse der Elementarzelle im CAS und PAS identisch und verlaufen entlang der y - und z -Achsen der Koordinatensysteme. Folglich bildet die a -Achse der hexagonalen Elementarzelle im orthogonalen GAS einen 30° -Winkel mit der x -Achse in der xy -Ebene. Die Länge der Basisvektoren entspricht der Größe der entsprechenden Gitterparameter.

Für die Transformation der Ortsvektoren der Atompositionen werden die drei Basisvektoren der hexagonalen Elementarzelle im GAS zu folgender Übergangsmatrix $\ddot{U}M$ zusammengefasst:

$$\Rightarrow \ddot{U}M = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 a & 0 & 0 \\ -1/2 a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

Eingesetzt in Gleichung 3.1 wird somit der Ortsvektor eines Punktes im CAS wie folgt in das GAS überführt:

$$\vec{r}_{GAS} = \ddot{U}M \cdot \vec{r}_{CAS} = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 a & 0 & 0 \\ -1/2 a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \cdot \vec{r}_{CAS} \quad \text{Gl. 3.2}$$

Rücktransformation der globalen Koordinaten ins CAS

Da WIEN2k die Koordinaten vor der Rechnung automatisch vom CAS ins GAS, jedoch am Ende der Rechnung nicht wieder zurückkonvertiert, ist Letzteres in der Praxis von größerer Relevanz. Die Konvertierung von GAS - Koordinaten ins CAS erfolgt analog, jedoch unter Verwendung der inversen Übergangsmatrix $\ddot{U}M_{Inv}$:

$$\vec{r}_{CAS} = \ddot{U}M_{Inv} \cdot \vec{r}_{GAS} = \begin{pmatrix} 2/\sqrt{3}a & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{3}a & 1/a & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix} \cdot \vec{r}_{GAS} \quad \text{Gl. 3.3}$$

3.1.2 Globale und Lokale Koordinaten

In Kapitel 3.1.1 wurde die Transformation der relativen Atompositionskoordinaten aus dem CAS in die absoluten Koordinaten des GAS von WIEN2k durch Verwendung einer Übergangsmatrix beschrieben, die abhängig von der vorliegenden Bravais - Gitterzentrierung für alle Atome in der Elementarzelle identisch ist.

Die Berechnung der EFG - Tensoren und der räumlichen Orientierung der Hauptachsen des EFG erfolgt jedoch nicht im GAS, sondern in einem punktlagenspezifischen Lokalen Koordinatensystem (LAS). Das GAS wird vor Beginn der Rechnung für alle besetzten Wyckoff - Positionen durch eine der Punktlagensymmetrie entsprechende Lokale Rotationsmatrix *LRM* in das korrespondierende LAS gedreht.^[45]

$$\vec{r}_{LAS} = LRM \cdot \vec{r}_{GAS} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Die verwendete *LRM* ist im STRUCT - File hinterlegt und ist dort dem entsprechenden Atom zugeordnet. Auch in diesem Fall ist die Rückkonvertierung von größerer Bedeutung, da die Lagen der Hauptachsen des EFG im LAS berechnet und ausgegeben werden. Zur Interpretation müssen diese händisch in das GAS bzw. CAS konvertiert werden.

Für die Konvertierung der lokalen Koordinaten in das GAS gilt analog:

$$\vec{r}_{GAS} = LRM_{Inv} \cdot \vec{r}_{LAS} \quad \text{Gl. 3.5}$$

Um Verwirrungen zu vermeiden, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die im STRUCT - File gespeicherten Rotationsmatrizen bei Verwendung von Gl.3.5 nicht invertiert werden müssen, sondern so eingesetzt werden können wie sie im STRUCT - File hinterlegt sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass WIEN2k die Lokalen Rotationsmatrizen als Zeilenmatrix speichert.

Für die Konvertierung der Vektoren in andere Koordinatensysteme müssen diese jedoch als Spaltenmatrix eingesetzt werden. Für Drehmatrizen gilt der Sonderfall, dass die inverse Matrix stets der transponierten Matrix entspricht.^[74] Für die Verwendung der *LRM* aus dem STRUCT - File in Gl. 3.5 müsste die Matrix also zunächst transponiert werden, um die Zeilen - in eine Spaltenmatrix zu konvertieren. Im Anschluss müsste die Spaltenmatrix dann invertiert werden, um die inverse *LRM* zu erhalten, was im Sonderfall einer Drehmatrix ebenfalls einer Transponierung entspricht.

Da eine doppelte Transponierung wieder zur Ausgangsmatrix führt, kann die Rotationsmatrix aus dem STRUCT - File direkt in Gl. 3.5 eingesetzt werden.

Somit gilt:

$$\vec{r}_{GAS} = LRM_{Inv} \cdot \vec{r}_{LAS} = LRM_{Struct} \cdot \vec{r}_{LAS} \quad \text{Gl. 3.6}$$

3.1.3 Das Hauptachsensystem der Wechselwirkung (PAS)

Der EFG - Tensor liegt in jedem beliebigen orthogonalen Koordinatensystem spurlos und symmetrisch vor. Im PAS ist der Tensor zudem diagonal. In diesem Fall sind alle Werte abseits der Diagonalen des EFG - Tensors 0 und die Eigenwerte V_{XX} , V_{YY} und V_{ZZ} sind auf der Diagonalen lokalisiert. Neben den Eigenwerten des EFG enthält der Tensor im PAS keinerlei Informationen bezüglich der räumlichen Ausrichtung seiner Hauptachsen.

Im Rahmen einer Hauptachsentransformation kann der EFG - Tensor aus jedem beliebigen Koordinatensystem X gemäß Gleichung 3.7 ins PAS überführt werden:^[45,74]

$$EFG_{PAS} = MD_X^{-1} \cdot EFG_X \cdot MD_X \quad \text{Gl.3.7}$$

Die symmetrische Transformationsmatrix MD (Main Directions) enthält die orthonormalen Eigenvektoren des EFG im Bezugssystem X . Diese entsprechen den Orientierungen der Hauptachsen des EFG im Bezugssystem und werden von WIEN2k im LAS berechnet.

Mit Hilfe der in diesem Kapitel vorgestellten Transformationen können die Orientierungen der Hauptachsen des PAS, die im LAS berechnet und zusammen in der Matrix MD_{LAS} angegeben werden, schrittweise in das CAS gemäß dem folgenden Schema zurückgerechnet werden:

$$MD_{LAS} \xrightarrow{LRM_{Struct}} MD_{GAS} \xrightarrow{\ddot{U}M_{Inv}} MD_{CAS}$$

3.2 Auswertung der WIEN2k Rechnungen zum EFG

Die im Rahmen dieser Arbeit mit WIEN2k durchgeführten Rechnungen zum EFG liefern wertvolle Informationen zur Simulation und Anpassung von Festkörper - NMR - Spektren, deren Signallinienform maßgeblich durch die Quadrupolkopplung bestimmt wird. Der folgende Abschnitt zeigt, an welchen Stellen die relevanten Informationen gespeichert werden und wie diese unter Zuhilfenahme der in Kapitel 3.1 gezeigten Koordinatensystemtransformationen zur Interpretation aufbereitet werden.

3.2.1 Der STRUCT - File

```

Sr2Au6Ga3
R LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 3167_R-3c
MODE OF CALC=RELA unit=ang
 15.927563 15.927563 41.436041 90.000000 90.000000 120.000000
ATOM -2: X=0.25000000 Y=0.44620000 Z=0.05380000
      MULT= 6          ISPLIT= 8
      -2: X=0.75000000 Y=0.55380000 Z=0.94620000
      -2: X=0.44620000 Y=0.05380000 Z=0.25000000
      -2: X=0.55380000 Y=0.94620000 Z=0.75000000
      -2: X=0.05380000 Y=0.25000000 Z=0.44620000
      -2: X=0.94620000 Y=0.75000000 Z=0.55380000
Ga      NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.31 Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:  0.0000000 0.5000000 0.8660254
                   0.0000000-0.8660254 0.5000000
                   1.0000000 0.0000000 0.0000000
    
```

Abb. 3.4: Ausschnitt aus dem STRUCT - File einer WIEN2k Rechnung der Verbindung Sr₂Au₆Ga₃.

Abbildung 3.4 zeigt die ersten Zeilen des STRUCT - Files einer WIEN2k Rechnung der Verbindung Sr₂Au₆Ga₃. Eine detaillierte Beschreibung der Struktur und der relevanten Rechenparameter ist in Kapitel 5 ab Seite 55 zu finden. Zu Beginn der Datei werden allgemeine Informationen zur initialisierten Struktur aufgelistet. In diesem Fall wurde eine Struktur mit hexagonalem Kristallgitter rhomboedrischer Zentrierung (*R*) und drei verschiedenen besetzten Wyckoff - Positionen in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) eingelesen. Die Gitterparameter sind dort ebenfalls hinterlegt. Im Folgenden werden die vorgegebenen, relativen Koordinaten des ersten Atoms gezeigt, gefolgt von der Multiplizität, den Koordinaten der symmetrieäquivalenten Atome und der Atomsorte. Zuletzt wird die Lokale Rotationsmatrix für das erste Atom dargestellt.

Im weiteren Verlauf des STRUCT - Files werden die analogen Informationen der weiteren besetzten Wyckoff - Lagen aufgelistet. Für die Interpretation der Rechnungen ist lediglich die *LRM* relevant.

Matrix II stellt den spurlos symmetrischen, diagonalen EFG - Tensor im PAS dar. Die Diagonale enthält die Eigenwerte des EFG, V_{XX} , V_{YY} und V_{ZZ} , in der Einheit $10^{21}Vm^{-2}$.

Matrix III ist als Spaltenmatrix zu interpretieren und beschreibt die Lage des PAS, der drei Hauptachsen des EFG, im LAS. Die Zuordnung der Hauptachsen erfolgt über den Vergleich mit Matrix II. Gemäß der in dieser Arbeit verwendeten Definition der Eigenwerte $|V_{ZZ}| > |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$ ist Matrix II in diesem Fall wie folgt zu interpretieren:

$$\text{Matrix II: } \begin{pmatrix} V_{ZZ} & 0 & 0 \\ 0 & V_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & V_{XX} \end{pmatrix}$$

Matrix III liefert dementsprechend die folgenden Orientierungen der Hauptachsen des PAS im LAS:

$$\vec{V}_{XX} = \begin{pmatrix} 0.0000 \\ 0.0000 \\ 1.0000 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{YY} = \begin{pmatrix} 0.6080 \\ 1.0000 \\ 0.0000 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{ZZ} = \begin{pmatrix} 1.0000 \\ -0.6080 \\ 0.0000 \end{pmatrix}$$

Abbildung 3.6 zeigt die Ausrichtung des PAS im Bezugskordinatensystem LAS:

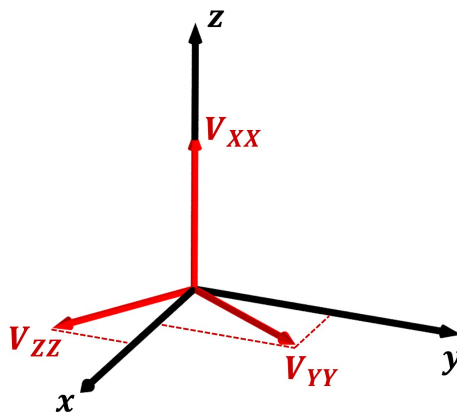


Abb. 3.6: Darstellung des PAS (rot) im LAS (schwarz).

3.2.3 Darstellung des PAS im Globalen und Lokalen Koordinatensystem

Die Koordinatensystemtransformationen werden im Folgenden für Atom Nr. 2 des unter Kapitel 3.2.2 gezeigten Beispiels exemplarisch durchgeführt. Die Hauptachsenvektoren werden dabei der Einfachheit halber zusammen in einer 3 x 3 - Spaltenmatrix in die entsprechenden Koordinatensysteme transformiert. Einzelne Atompositionen können gleichermaßen transformiert werden, indem die entsprechende Matrix durch einen 3 x 1 - Vektor, bestehend aus x, y und z - Koordinate, ersetzt wird. Die Matrix der EFG - Hauptachsen wird im Folgenden mit *MD* (Main Directions) abgekürzt. Zudem wird das entsprechende Koordinatensystem als Subskript beigestellt. *MD* beinhaltet, gelesen von links nach rechts, die Spaltenvektoren der Hauptachsen in der Reihenfolge V_{XX} , V_{YY} und V_{ZZ} .

Transformation der Hauptachsen aus dem Lokalen ins Globale Koordinatensystem

Matrix III wird durch Vergleich mit Matrix II folgendermaßen geordnet:

$$MD_{LAS} = \begin{pmatrix} 0.0000 & 0.6080 & 1.0000 \\ 0.0000 & 1.0000 & -0.6080 \\ 1.0000 & 0.0000 & 0.0000 \end{pmatrix}$$

Gemäß Kapitel 3.1.2 auf Seite 29 gilt für die Transformation des LAS in das GAS:

$$MD_{GAS} = LRM_{Struct} \cdot MD_{LAS} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Einsetzen von MD_{LAS} sowie LRM_{Struct} aus dem STRUCT - File (Abb. 3.4) in Gleichung 3.8:

$$MD_{GAS} = \begin{pmatrix} 0.0000 & 0.5000 & 0.8660 \\ 0.0000 & -0.8660 & 0.5000 \\ 1.0000 & 0.0000 & 0.0000 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0.0000 & 0.6080 & 1.0000 \\ 0.0000 & 1.0000 & -0.6080 \\ 1.0000 & 0.0000 & 0.0000 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow MD_{GAS} = \begin{pmatrix} 0.8660 & 0.5000 & -0.3040 \\ 0.5000 & -0.8660 & 0.5265 \\ 0.0000 & 0.6080 & 1.0000 \end{pmatrix}$$

Im GAS liegt V_{xx} in der xy - Ebene, während V_{yy} und V_{zz} in willkürliche Richtungen zeigen. In Abbildung 3.7 sind die räumlichen Lagen des LAS und PAS in Bezug zum GAS dargestellt. Die Anwendung der inversen Lokalen Rotationsmatrix zur Darstellung des LAS im GAS bewirkt im vorliegenden Beispiel zunächst den Tausch der x - und z - Achse des LAS sowie eine Punktspiegelung der y - Achse durch den Ursprung. Im Anschluss erfolgt eine 30° - Drehung des LAS um die neue x - Achse.

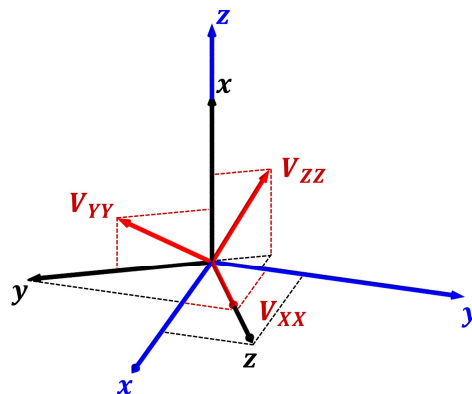


Abb. 3.7: Darstellung des PAS (rot) und LAS (schwarz) im GAS (blau).

Transformation des PAS aus dem Lokalen in das Kristallographische Koordinatensystem

Zur Darstellung der Hauptachsen des EFG in der Elementarzelle müssen die Vektoren der Hauptachsen ins CAS transformiert werden. Die Transformation vom CAS zum GAS bzw. GAS zum CAS wird in Kapitel 3.1.1 beschrieben und geschieht mit Hilfe der inversen Übergangsmatrix $\ddot{U}M_{Inv}$, die abhängig von der

Gitterzentrierung der eingelesenen Struktur ist. Die Transformation erfolgt gemäß Gleichung 3.3 auf Seite 29 wie folgt:

$$MD_{CAS} = \ddot{U}M_{Inv} \cdot MD_{GAS} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Die Übergangsmatrix bzw. die inverse Übergangsmatrix ist für hexagonale, primitive Gitter gemäß Abbildung 3.2 auf Seite 27 wie folgt definiert:

$$\ddot{U}M = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 a & 0 & 0 \\ -1/2 a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}; \quad \Rightarrow \ddot{U}M_{Inv} = \begin{pmatrix} 2/\sqrt{3}a & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{3}a & 1/a & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix}$$

Einsetzen von MD_{GAS} sowie $\ddot{U}M_{Inv}$ in Gl. 3.9:

$$MD_{CAS} = \begin{pmatrix} 2/\sqrt{3}a & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{3}a & 1/a & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0.8660 & 0.5000 & -0.3040 \\ 0.5000 & -0.8660 & 0.5265 \\ 0.0000 & 0.6080 & 1.000 \end{pmatrix}$$

mit $a = 15.92756$ Bohr; $c = 41.43604$ Bohr (s. STRUCT/SCF - File)

$$\Rightarrow MD_{CAS} = \begin{pmatrix} 0.6278 & 0.3625 & -0.2204 \\ 0.6278 & 0.3625 & 0.2204 \\ 0.0000 & 0.1467 & 0.2413 \end{pmatrix}$$

Die Hauptachsen, hier auf den größten Wert 1 skaliert, verlaufen somit im Bezug zur Elementarzelle wie folgt:

$$\vec{V}_{XX} = \begin{pmatrix} 1.0000 \\ 1.0000 \\ 0.0000 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{YY} = \begin{pmatrix} 1.0000 \\ -1.0000 \\ 0.4048 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{ZZ} = \begin{pmatrix} -0.9132 \\ 0.9132 \\ 1.0000 \end{pmatrix}$$

V_{XX} liegt in der ab - Ebene, während V_{YY} und V_{ZZ} in willkürliche Richtungen in der Elementarzelle zeigen.

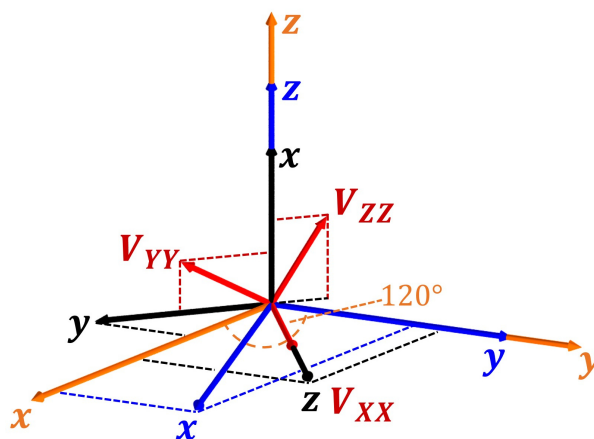


Abb. 3.8: Darstellung des PAS (rot), LAS (schwarz) und GAS (blau) im CAS (orange).

Abbildung 3.8 veranschaulicht die relative Orientierung der beschriebenen Koordinatensysteme CAS, GAS, LAS und PAS. Die Anwendung der inversen Übergangsmatrix auf die Hauptachsen des GAS bewirkt lediglich eine Projektion der x - Achse in die xy - Ebene des CAS. Dies ist dem 120° - Winkel zwischen x - und y - Achse im CAS geschuldet.

3.3 Bestimmung und Entwicklung der Orientierung des Magnetfeldvektors im PAS für orientierte Pulver auf Basis quantenmechanischer Rechnungen

In Kapitel 2.3 wurden die Vorteile der Messung orientierter Proben gegenüber regulären Pulvern erläutert. Die räumlichen Lagen der EFG - Tensoren der Atome orientierter Proben sind nicht länger statistisch in alle Raumrichtungen gleichverteilt, sondern nehmen diskrete Orientierungen gegenüber dem äußeren Magnetfeld B_0 ein. In vorangegangenen Arbeiten basierten Simulationen von NMR - Spektren orientierter Pulverproben stets auf der Annahme, dass sich V_{ZZ} bei der Orientierung der Kristallite in einem externen Magnetfeld entweder parallel oder senkrecht zu B_0 ausrichten.^[22]

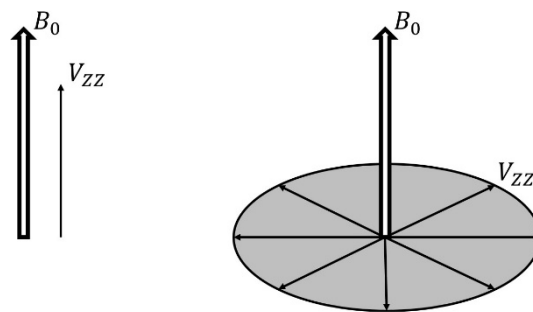


Abb. 3.9: Grenzfälle der möglichen Orientierung von V_{ZZ} gegenüber dem externen Magnetfeld B_0 bei der im Magnetfeld induzierten Ausrichtung der Kristallite: $B_0 \parallel V_{ZZ}$ (links) und $B_0 \perp V_{ZZ}$ (rechts).

Dies trifft in einigen geordneten Strukturen aus Symmetriegründen durchaus zu.^[17,19] Oftmals reichen die in Abbildung 3.9 gezeigten Grenzorientierungen jedoch nicht aus, um die Lage des EFG - Tensors orientierter Pulver hinreichend genau zu beschreiben und die NMR - Signale zufriedenstellend simulieren zu können. QM - Rechnungen haben gezeigt, dass insbesondere fehlgeordnete Substanzen eine Vielzahl verschiedener Tensororientierungen gegenüber B_0 aufweisen, die keinem der gezeigten Grenzfälle entsprechen.

Der folgende Abschnitt zeigt, wie die zu Beginn des Kapitels vorgestellten QM - Berechnungen der Lage der Hauptachsen des EFGs genutzt werden können, um die Lage des Magnetfeldvektors im PAS eines Atoms in orientierten Pulverproben zu beschreiben. Diese bestimmt, in Kombination mit den Eigenwerten des EFG, dessen Beitrag der Quadrupolkopplung zum resultierenden NMR - Signal.

Die Bestimmung der Polarkoordinaten des Magnetfeldvektors im PAS für ein Atom eines orientierten Pulvers erfolgt in den folgenden vier Schritten:

1. Bestimmung der Vorzugsorientierungsachse im Globalen Koordinatensystem
2. Rotation der Vorzugsorientierungsachse in das PAS
3. Entwicklung der Lage von B_0 im PAS durch Drehen der Probe
4. Berechnung der Kugelkoordinaten θ und φ

3.3.1 Bestimmung der Vorzugsorientierungsachse im Globalen Koordinatensystem

Die Vorzugsorientierungsachse ist eine Achse in der Elementarzelle, die sich bei der Orientierung der Probe unter dem Einfluss eines statischen Magnetfeldes parallel zu B_0 ausrichtet. Sie kann entweder durch Beugungsexperimente ermittelt, durch QM - Berechnungen bestimmt oder an Hand der Signalentwicklung der orientierungsabhängigen Messungen abgeschätzt werden. Ist der Vektor der Orientierungsachse (Orientierungsvektor, OV) in der Elementarzelle bekannt, so wird dieser zunächst im Globalen Koordinatensystem betrachtet, um diesen mit der Orientierung des PAS im selben Referenzkoordinatensystem vergleichen zu können. GAS und LAS sind als orthogonale Koordinatensysteme im Allgemeinen besser als Bezugssystem geeignet als das CAS. Die Darstellung von OV im GAS erfolgt analog zu Gleichung 3.1 auf Seite 27 mit der entsprechenden Übergangsmatrix für die vorliegende Gitterzentrierung:

$$\overrightarrow{OV}_{GAS} = \ddot{U}M \cdot \overrightarrow{OV}_{CAS} \quad \text{Gl. 3.10}$$

Beispielrechnung

Im Falle des gezeigten Beispiels $Sr_2Au_6Ga_3$ richtet sich die c - Achse der Elementarzelle parallel zu B_0 aus. Da die Richtung der c - Achse des hexagonalen Kristallgitters gemäß Abbildung 3.2 auf Seite 27 der Richtung der z - Achse des GAS entspricht, muss die Richtung von OV im CAS und GAS in diesem Fall identisch sein.

Die Überprüfung erfolgt durch Einsetzen in Gl. 3.10:

$$\overrightarrow{OV}_{GAS} = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 a & 0 & 0 \\ -1/2 a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} = c \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

3.3.2 Darstellung der Vorzugsorientierungsachse im PAS

In Kapitel 3.2 wurde gezeigt, wie die Orientierung der drei Hauptachsen des EFG in das GAS transformiert werden. Im vorigen Abschnitt wurde die räumliche Lage von OV im GAS bestimmt. Die Orientierungen von OV und MD sind folglich im selben Bezugskordinatensystem, dem GAS, bekannt und sind somit vergleichbar. Im finalen Schritt soll die Orientierung von OV im PAS betrachtet werden. Der Einfachheit halber wird dies an Hand des vorliegenden Beispiels erklärt.

Die Achsen des GAS sind, wie im kartesischen Koordinatensystem üblich, wie folgt definiert:

$$\vec{x}_{GAS} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{y}_{GAS} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{z}_{GAS} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

In dieser Basis ist mit $\overrightarrow{OV}_{GAS}$ und $\overrightarrow{MD}_{GAS}$ gemäß Gleichung 3.8 auf Seite 34 und Gl. 3.10 die Ausrichtung des Orientierungsvektors und der Hauptachsen des PAS bekannt:

$$\vec{V}_{XX,GAS} = \begin{pmatrix} 0.8660 \\ 0.5000 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{YY,GAS} = \begin{pmatrix} 0.5000 \\ -0.8660 \\ 0.6080 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{ZZ,GAS} = \begin{pmatrix} -0.3040 \\ 0.5265 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \overrightarrow{OV}_{GAS} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Im PAS verlaufen die Hauptachsen gemäß der folgenden Konvention:

$$\vec{V}_{XX,PAS} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{YY,PAS} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{ZZ,PAS} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Folglich stellt im PAS \vec{V}_{XX} die x -Achse, \vec{V}_{YY} die y -Achse und \vec{V}_{ZZ} die z -Achse dar. Da die Achsvektoren des PAS alle die Länge 1 besitzen, müssen die im GAS bekannten Hauptachsen zunächst normiert werden:

$$\vec{V}_{XX,GAS} = \begin{pmatrix} 0.8660 \\ 0.5000 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{YY,GAS} = \begin{pmatrix} 0.4272 \\ -0.7400 \\ 0.5195 \end{pmatrix}; \quad \vec{V}_{ZZ,GAS} = \begin{pmatrix} -0.2598 \\ 0.4499 \\ 0.8545 \end{pmatrix}$$

Um den Vektor $\overrightarrow{OV}_{GAS}$ ins PAS zu transformieren, muss die Transformationsmatrix T berechnet werden, die die Basis G des GAS in die Basis P des PAS überführt:

$$G = \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\} \rightarrow P = \left\{ \begin{pmatrix} 0.8660 \\ 0.5000 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0.4272 \\ -0.7400 \\ 0.5195 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -0.2598 \\ 0.4499 \\ 0.8545 \end{pmatrix} \right\}$$

Zur Bestimmung der Transformationsmatrix T muss jeder der drei Basisvektoren der Basis G durch Linearkombination der drei Basisvektoren der Basis P dargestellt werden. Die Koeffizienten der drei Gleichungen bilden die Transformationsmatrix T . Da die drei Vektoren der Basis G die Einheitsmatrix bilden, kann an dieser Stelle auf die Lösung des Gleichungssystems verzichtet werden. Stattdessen werden die Vektoren der Basis P als 3×3 Matrix zusammengefasst und invertiert. P^{-1} ist die gesuchte Transformationsmatrix T .

Es gilt:

$$\overrightarrow{OV}_{PAS} = T \cdot \overrightarrow{OV}_{GAS} \quad \text{Gl. 3.11}$$

$$T = P^{-1} = \overrightarrow{MD}_{GAS,spaltennormiert}^{-1} \quad \text{Gl. 3.12}$$

Zusammengefasst wird $\overrightarrow{OV}_{GAS}$ somit wie folgt in $\overrightarrow{OV}_{PAS}$ überführt:

$$\overrightarrow{OV}_{PAS} = \overrightarrow{MD}_{GAS,spaltennormiert}^{-1} \cdot \overrightarrow{OV}_{GAS} \quad \text{Gl. 3.13}$$

Beispielrechnung

Für das vorliegende Beispiel werden die Spalten der in Gleichung 3.8 auf Seite 34 berechneten Matrix $\overrightarrow{MD}_{GAS}$ zunächst normiert:

$$MD_{GAS,spaltennormiert} = \begin{pmatrix} 0.8660 & 0.4272 & -0.2598 \\ 0.5000 & -0.7400 & 0.4499 \\ 0.0000 & 0.5195 & 0.8545 \end{pmatrix}$$

Im Anschluss wird $MD_{GAS,spaltennormiert}$ invertiert und zusammen mit OV_{GAS} in Gl. 3.13 eingesetzt:

$$\Rightarrow \overrightarrow{OV}_{PAS} = \begin{pmatrix} 0.8660 & 0.5000 & 0.0000 \\ 0.4272 & -0.7400 & 0.5195 \\ -0.2598 & 0.4499 & 0.8545 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.0000 \\ 0.5195 \\ 0.8545 \end{pmatrix}$$

In diesem Beispiel liegt B_0 in der yz - Ebene des PAS.

3.3.3 Entwicklung der Lage des Magnetfeldvektors im PAS durch Drehung der Probe

In Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2 wurde gezeigt, wie die Orientierung des B_0 - Vektors im PAS eines Atoms der Elementarzelle berechnet wird. Die räumlichen Lagen von OV und B_0 sind nach der Ausrichtung der Kristallite unter dem Einfluss des externen Magnetfeldes identisch. Die Ausrichtung von OV im PAS ist eindeutig und wird in Abbildung 3.10 exemplarisch dargestellt. Diese Probenorientierung wird im Folgenden 0° - Orientierung genannt.

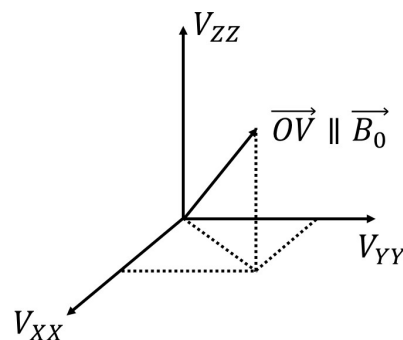


Abb. 3.10: Ausrichtung des Orientierungsvektors bzw. des statischen Magnetfelds im PAS in der 0° - Orientierung.

Der folgende Abschnitt setzt sich mit der Frage auseinander, wie sich B_0 bei der Drehung der Probe im Magnetfeld entlang einer Achse verhält, die senkrecht zum externen Magnetfeld verläuft. Des Weiteren wird ein allgemeingültiger Weg vorgestellt, wie die Entwicklung der Orientierung von B_0 im PAS in Abhängigkeit des Drehwinkels der Probe berechnet werden kann. Die Vorzugsorientierung muss an dieser Stelle gemäß Kapitel 2.3.2 fixiert werden, da sich die Kristallite sonst nach der Drehung der Probe wieder entsprechend zum externen Magnetfeld ausrichten würden.

Eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung der räumlichen Lage von B_0 ist die Tatsache, dass freie Drehbarkeit des PAS um den Orientierungsvektor herrscht. Obwohl die Orientierung des Magnetfeldvektors im PAS und CAS für die 0° - Orientierung eindeutig ist, lässt sich die Ausrichtung des PAS im Laborkoordinatensystem (LCS), wie in Abbildung 3.11 veranschaulicht, nicht eindeutig bestimmen. Dies ist der Orientierung der Kristallite entlang nur einer Achse geschuldet.

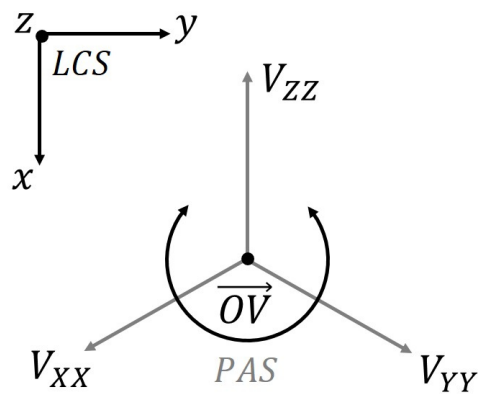


Abb. 3.11: Blick entlang der Magnetfeldachse z des LCS (schwarz) sowie entlang des Orientierungsvektors OV . Illustration der freien Drehbarkeit des PAS (grau) um den Orientierungsvektor im Bezugskoordinatensystem LCS.

Die Ausrichtung der Kristallite in einem Magnetfeld, das in Richtung der z - Achse des LCS zeigt, bestimmt somit lediglich die z - Komponente der drei Hauptachsen des PAS eines Atoms. Auf Grund der großen Häufigkeit identischer Atome in einer NMR - Probe liegen die Hauptachsen des PAS eines Atoms statistisch in xy - Richtung des LCS verteilt vor. Somit beeinflusst die Drehung der Probe um jede Achse, die senkrecht zur Magnetfeldachse verläuft, das System gleichermaßen.

Abbildung 3.12 zeigt den Einfluss der Drehung der Probe auf die Lage von B_0 im PAS. Der Magnetfeldvektor wird gleichermaßen in alle Richtungen um den Drehwinkel χ aus seiner ursprünglichen Lage ausgelenkt. Die Vielzahl der erzeugten Lagen von B_0 bildet die Form eines Kegels.

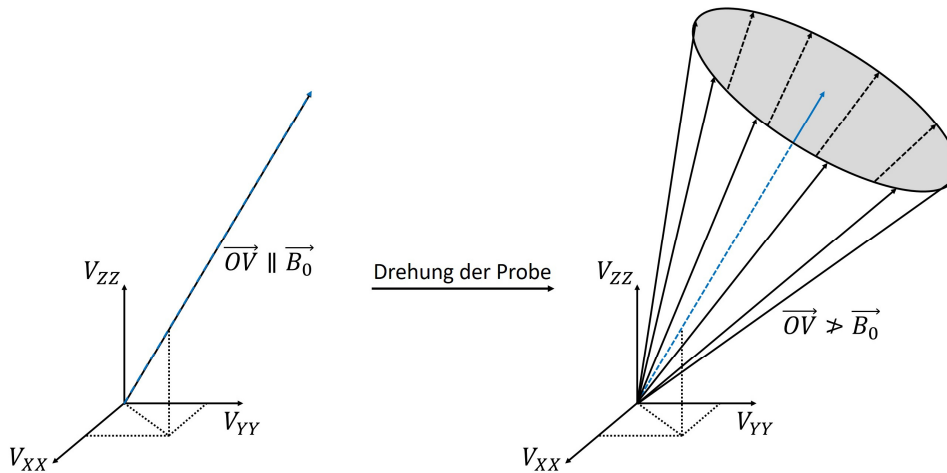


Abb. 3.12: Auswirkung der Drehung des orientierten Pulvers auf die Orientierung von OV und B_0 im PAS. Links: Vor der Drehung weisen OV und B_0 identische Orientierungen auf; Rechts: Schwarze Pfeile zeigen B_0 -Orientierungen nach Drehung der Probe. OV (blau) bleibt von der Drehung unbeeinflusst.

Während für die Simulation des Signalbeitrages eines Atoms der Elementarzelle in der 0° -Orientierung eine einzige räumliche Lage des Magnetfeldvektors im PAS ausreichend ist, sind nach Drehung der Probe unzählige Orientierungen von B_0 zu berücksichtigen (Abb. 3.12, rechts). In der Praxis haben sich ca. 10^3 bis 10^4 Orientierungen als ausreichend erwiesen, um den resultierenden Signalbeitrag hinreichend genau abbilden zu können. Zur Berechnung der verschiedenen Orientierungen in dieser Größenordnung ist entsprechende Software nötig, um dem hohen Datenvolumen gerecht zu werden. Im Folgenden wird die Routine vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, um die verschiedenen Orientierungen von B_0 im PAS effizient berechnen zu können.

Berechnung einer beliebigen Orientierung von B_0

Abbildung 3.13 zeigt schematisch die Berechnung einer willkürlichen Orientierung des entstandenen B_0 -Kegels nach Drehung der Probe um den Winkel χ .

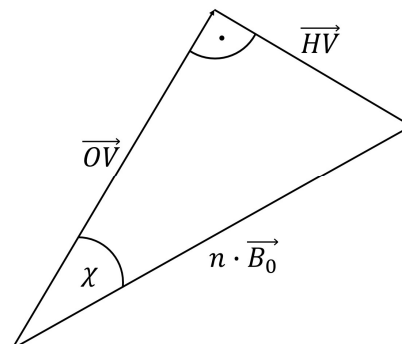


Abb. 3.13: Skizze zur Berechnung einer willkürlichen Orientierung von B_0 nach Drehung der Probe um den Winkel χ . OV , der Hilfsvektor HV und ein um n verlängerter Vektor B_0 bilden ein rechtwinkliges Dreieck.

Zunächst wird ein Hilfsvektor HV erzeugt, der in eine beliebige Richtung zeigt, aber senkrecht zu OV verläuft. Für das Skalarprodukt der beiden Vektoren gilt:

$$\overrightarrow{OV} \cdot \overrightarrow{HV} = 0 \quad \text{Gl. 3.14}$$

Da B_0 in alle Richtungen ausgelenkt wird, trifft HV unausweichlich auf einen um den Faktor n verlängerten Vektor B_0 und bildet das in Abbildung 3.13 skizzierte rechtwinklige Dreieck. Die Verlängerung von B_0 um den Faktor n stellt an dieser Stelle kein Problem dar, da im Rahmen der NMR lediglich die Lage, nicht aber die Länge von B_0 im Hauptachsensystem der Wechselwirkung relevant ist. Für den Winkel χ gilt im rechtwinkligen Dreieck:

$$\tan\chi = \frac{|\overrightarrow{HV}|}{|\overrightarrow{OV}|} \quad \text{Gl. 3.15}$$

Die Vektoren können unter Beibehaltung der relativen Längen innerhalb des Dreiecks beliebig verlängert oder verkürzt werden. Durch Normieren von OV vereinfacht sich Gleichung 3.15 wie folgt:

$$|\overrightarrow{HV}| = \tan\chi \quad \text{Gl. 3.16}$$

Gemäß Gleichung 3.17 wird durch simple Vektoraddition der Vektor B berechnet, der eine Projektion von OV auf B_0 der Länge 1 ist:

$$\vec{B} = \frac{n \cdot \vec{B}_0}{\|n \cdot \vec{B}_0\|} = \frac{\frac{\overrightarrow{OV}}{\|\overrightarrow{OV}\|} + \tan\chi \frac{\overrightarrow{HV}}{\|\overrightarrow{HV}\|}}{\left\| \frac{\overrightarrow{OV}}{\|\overrightarrow{OV}\|} + \tan\chi \frac{\overrightarrow{HV}}{\|\overrightarrow{HV}\|} \right\|} \quad \text{Gl. 3.17}$$

Eine Ausnahme der in diesem Abschnitt gezeigten Berechnung eines beliebigen Vektors B stellt die Drehung der Probe um einen Drehwinkel χ von 90° dar, da der Tangens für diesen Winkel nicht definiert ist. In diesem Fall ist jeder Hilfsvektor HV bereits der gesuchte Vektor B . Es kann somit für diesen Sonderfall auf die Berechnungen gemäß Gleichung 3.16 bzw. 3.17 verzichtet werden.

Schrittweise Rotation von B um OV

Nachdem mit B die Lage eines B_0 - Vektors nach der Drehung der Probe um den Winkel χ berechnet wurde, soll dieser im Folgenden in kleinen, äquidistanten Winkelschritten um insgesamt 360° um den Orientierungsvektor gedreht werden, um den in Abbildung 3.12 dargestellten Kegel im PAS abzubilden (Abb. 3.14). Dazu wird zunächst die Anzahl der Kristallitorientierungen (Number of Crystallite Orientations, NCO) festgelegt, die der Anzahl der verschiedenen berücksichtigten Orientierungen im Kegel entspricht. Wie zu Beginn dieses Abschnitts bereits erwähnt, ist eine Größenordnung von ca. 10^3 bis 10^4 Kristallitorientierungen realistisch und empfehlenswert. Die folgenden Berechnungen müssen NCO - mal durchgeführt werden, um den Orientierungskegel vollständig abzubilden.

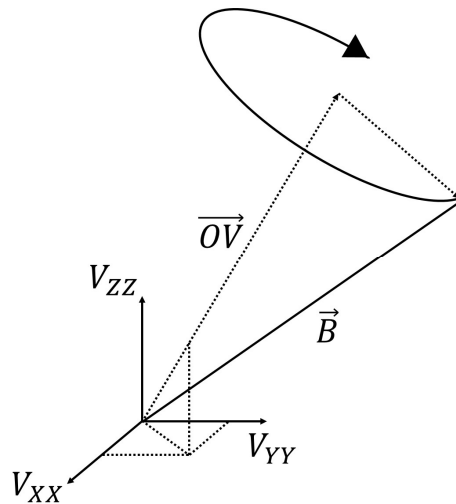


Abb. 3.14: Drehung des Vektors B um die Achse des Orientierungsvektors OV im PAS.

Im ersten Schritt wird der Drehwinkel α des Vektors B um OV in Abhängigkeit der Zahl i berechnet. Diese wird, beginnend mit der Zahl 1, bei jeder Wiederholung der Rechnung um eins erhöht, um den Ursprungsvektor B bei jeder Wiederholung einen Winkelschritt weiterzudrehen:

$$\alpha_i = \frac{i}{NCO} \cdot 360^\circ \quad \text{Gl. 3.18}$$

Im nächsten Schritt wird die benötigte Rotationsmatrix^[74] berechnet, die den Vektor B im Winkel α_i um OV rotiert. Die Matrix ist, neben dem Rotationswinkel α_i , abhängig von der x -, y - und z -Koordinate des normierten Vektors OV .

$$R_{OV}(\alpha_i) = \begin{pmatrix} x^2(1 - \cos \alpha_i) + \cos \alpha_i & xy(1 - \cos \alpha_i) - z \sin \alpha_i & xz(1 - \cos \alpha_i) + y \sin \alpha_i \\ xy(1 - \cos \alpha_i) + z \sin \alpha_i & y^2(1 - \cos \alpha_i) + \cos \alpha_i & yz(1 - \cos \alpha_i) - x \sin \alpha_i \\ xz(1 - \cos \alpha_i) - y \sin \alpha_i & yz(1 - \cos \alpha_i) + x \sin \alpha_i & z^2(1 - \cos \alpha_i) + \cos \alpha_i \end{pmatrix}$$

Zuletzt wird der Vektor B mit Hilfe der zuvor berechneten Rotationsmatrix im Winkel α_i um den Vektor OV gemäß der folgenden Gleichung gedreht:

$$\vec{B}_i = R_{OV}(\alpha_i) \vec{B} \quad \text{Gl. 3.19}$$

Im Anschluss werden die letzten drei Schritte für das nächsthöhere i wiederholt.

3.3.4 Berechnung der Kugelkoordinaten

Nachdem die diversen Orientierungen der Magnetfeldvektoren im PAS eines Atoms für einen bestimmten Drehwinkel χ des orientierten Pulvers berechnet wurden, müssen diese in einem letzten Schritt in Kugelkoordinaten umgerechnet werden. Die in Kapitel 2.2 auf Seite 15 gezeigten Formeln zur Berechnung der Quadrupolkopplungsfrequenzen sind abhängig vom Polarwinkel θ und dem

Azimutwinkel φ . Das Programm *SIMPSON* greift ebenfalls auf Kugelkoordinaten zurück. Die Lage der Kugelkoordinaten im PAS ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

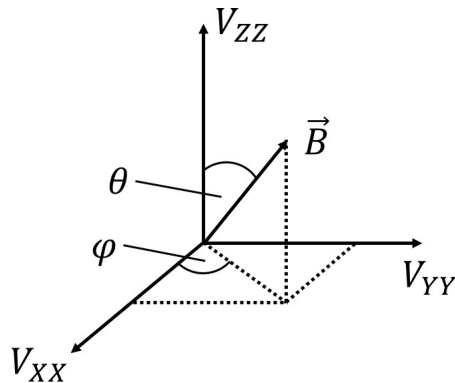


Abb. 3.15: Kugelkoordinatendarstellung des Magnetfeldvektors B im PAS.

Die kartesischen Koordinaten des normierten Magnetfeldvektors B werden gemäß Gl. 3.20 und 3.21 in Kugelkoordinaten umgerechnet:

$$\theta = \arccos(z) \quad \text{Gl. 3.20}$$

$$\varphi = \arctan2(y, x) \quad \text{Gl. 3.21}$$

Die Funktion $\arctan2(y, x)$ liefert analoge Ergebnisse zu $\arctan\left(\frac{y}{x}\right)$, berücksichtigt jedoch die Orientierung des Vektors in allen vier Quadranten der xy -Ebene des Koordinatensystems. Die \arctan -Funktion hingegen ist auf den Wertebereich $-\frac{\pi}{2} \leq \arctan \leq \frac{\pi}{2}$ beschränkt. Auf Grund der Axialsymmetrie des Tensors ist dieser Definitionsbereich zwar ausreichend, jedoch hat die Verwendung der $\arctan2$ -Funktion zwei praktische Vorteile. Zum einen kann die Korrektheit der berechneten Winkelpaare durch die graphische Darstellung der Vektoren leichter überprüft werden, da diese stets einen Kegel bilden. Der zweite Grund ist für die Rechenroutine von Bedeutung, da die $\arctan2$ -Funktion die Definitionslücke des $\arctan\left(\frac{y}{x}\right)$ für $x = 0$ umgeht.

Die auf diese Weise berechneten Polarwinkel θ und Azimutwinkel φ müssen bei der Erzeugung eines so genannten Kristallit - Files, zur Verwendung der berechneten Orientierungen mit dem Programm *SIMPSON*, vom Bogenmaß in das Gradmaß umgerechnet werden.^[60] Zudem müssen negative Polarwinkel durch Addition von 360° angepasst werden, da *SIMPSON* nur positive Winkel verarbeiten kann. Außerdem muss zu jedem Winkelpaar ein Gewichtungsfaktor angegeben werden, der in dieser Arbeit stets auf den Wert 1 gesetzt wurde, um alle Orientierungen gleichermaßen zu gewichten. Alle berechneten Winkelpaare werden anschließend Zeilenweise in eine Datei mit der Dateiendung `'cry'` in der folgenden Reihenfolge geschrieben:

θ [Tabstopp] φ [Tabstopp] Gewichtungsfaktor

3.4 Bestimmung und Entwicklung der Orientierung des Magnetfeldvektors im PAS für Einkristalle auf Basis quantenmechanischer Rechnungen

Die Bestimmung der räumlichen Lage des Magnetfeldvektors im PAS erfolgt für Einkristalle analog zu der in Kapitel 3.3.1 und 3.3.2 beschriebenen Methode für die 0° - Orientierung orientierter Pulver. An Stelle des Orientierungsvektors OV wird die räumliche Lage der Achse des Einkristalls im PAS berechnet, die beim Einspannen im Probenkopf parallel zur Magnetfeldachse ausgerichtet wird. Dies ist häufig eine Kante der Elementarzelle der vorliegenden Struktur, da Einkristalle zur NMR - spektroskopischen Untersuchung in der Regel entlang dieser zurechtgeschnitten werden. Abbildung 3.16 zeigt exemplarisch die Lage des B_0 - Vektors sowie die Elementarzelle im PAS eines Einkristalls, dessen c - Achse im Probenkopf parallel zum Magnetfeldvektor ausgerichtet wurde. Die Lage des Einkristalls nach dem Einspannen im Probenkopf wird ebenfalls 0° - Orientierung genannt.

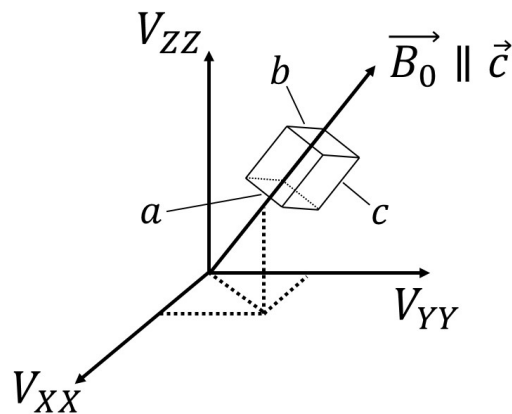


Abb. 3.16: Darstellung der 0° - Orientierung eines Einkristalls mit parallel zum Magnetfeldvektor ausgerichteter c - Achse im PAS.

Die Kristallite im orientierten Pulver liegen um die Orientierungsachse der Probe willkürlich verdreht vor. Das Drehen der Probe entlang einer beliebigen Achse senkrecht zur Orientierungsachse führt zu identischen kegelförmigen Verteilungen der Magnetfeldvektoren im PAS. Im Gegensatz zum orientierten Pulver ist die Ausrichtung des Einkristalls im Labor eindeutig. Dementsprechend bestimmt die spezifische Drehachse des Einkristalls die resultierende Orientierung des Magnetfeldvektors im PAS. Im Gegensatz zum orientierten Pulver führt die Drehung der Probe nicht zu einem Kegel unzähliger Magnetfeldvektoren, sondern zu nur einem bestimmten Vektor aus diesem Kegel.

Zur Berechnung jeder weiteren Ausrichtung von B_0 im PAS in Abhängigkeit des Drehwinkels χ des Einkristalls, wird die Orientierung der Drehachse D im PAS analog zu OV berechnet. Dies ist häufig eine der beiden Kristallachsen, die nicht parallel zum Magnetfeld ausgerichtet wurden.

Nach der Berechnung der Vektoren B_0 und D im PAS für die 0° - Orientierung wird B_0 in Abhängigkeit des Drehwinkels χ um D gemäß Abbildung 3.17 gedreht.

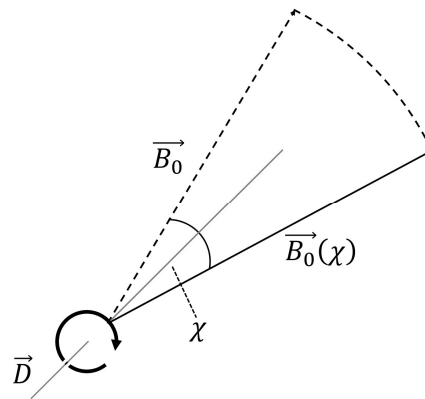


Abb. 3.17: Entwicklung der 0° - Orientierung von B_0 bei Drehung des Einkristalls im Winkel χ um eine Drehachse D senkrecht zu B_0 . Jede Orientierung von B_0 im PAS resultiert in genau einer neuen Orientierung $B_0(\chi)$.

Dazu wird auf Basis der x -, y - und z -Koordinate des normierten Vektors D im PAS und dem Drehwinkel χ die folgende Rotationsmatrix berechnet:

$$R_D(\chi) = \begin{pmatrix} x^2(1 - \cos \chi) + \cos \chi & xy(1 - \cos \chi) - z \sin \chi & xz(1 - \cos \chi) + y \sin \chi \\ xy(1 - \cos \chi) + z \sin \chi & y^2(1 - \cos \chi) + \cos \chi & yz(1 - \cos \chi) - x \sin \chi \\ xz(1 - \cos \chi) - y \sin \chi & yz(1 - \cos \chi) + x \sin \chi & z^2(1 - \cos \chi) + \cos \chi \end{pmatrix}$$

Das Vorzeichen des Drehwinkels χ bestimmt die Richtung der Drehung und muss der Drehrichtung des Einkristalls entsprechend angepasst werden. Durch Einsetzen von $R_D(\chi)$ und der Lage des Vektors B_0 im PAS für die 0° - Orientierung in Gleichung 3.22 wird die Lage des Magnetfeldvektors $\vec{B}_0(\chi)$ nach der Drehung erhalten. Diese wird im Anschluss gemäß Kapitel 3.3.4 in die entsprechenden Kugelkoordinaten konvertiert.

$$\vec{B}_0(\chi) = R_D(\chi) \vec{B}_0 \quad \text{Gl. 3.22}$$

3.5 Zusammenfassung und praktische Umsetzung

Zu Beginn des Kapitels wurden die verschiedenen von WIEN2k verwendeten Koordinatensysteme erläutert. Es wurde gezeigt, wie die Lage verschieden zentrierter Elementarzellen im Globalen Koordinatensystem GAS berechnet werden können, und wie die von WIEN2k berechneten Hauptachsen des EFG Tensors im GAS dargestellt werden können. In den folgenden Abschnitten wurde die Berechnung der Magnetfeldvektoren für orientierte Pulver und Einkristalle im PAS für die 0° - Orientierung der Proben erläutert. Zudem wurde die Entwicklung des Magnetfeldvektors im PAS durch Drehung der entsprechenden Proben beschrieben und eine Möglichkeit vorgestellt, die Lagen des Magnetfeldvektors in Abhängigkeit des Drehwinkels der Probe zu berechnen. Auf Basis der entsprechenden Kugelkoordinaten können die Quadrupolkopplungsfrequenzen mit Hilfe der in

Kapitel 2.2 vorgestellten Formeln berechnet werden. Alternativ können diese durch Erstellen eines mit dem Programm *SIMPSON* kompatiblen Crystal - Files QM bestimmt werden.

Alle in diesem Kapitel gezeigten Berechnungen zu orientierten Pulvern und Einkristallen wurden exemplarisch am Beispiel eines einzigen Atoms einer mit *WIEN2k* gerechneten Struktur gezeigt. Da das Messen der Signalbeiträge einzelner Atome mittels NMR - Spektroskopie nicht möglich ist und die gemessene NMR - Signallinienform stets der Summe aller Einzelsignalbeiträge entspricht, müssen die Berechnungen folglich für alle magnetisch inäquivalenten Atome der Elementarzelle durchgeführt werden.

Abhängig von der Punktlagensymmetrie der betrachteten kristallographischen Lage und der Orientierung der Probe kann es zudem mitunter nötig sein, der Symmetrie entsprechend weitere Rotationen des Magnetfeldvektors im PAS durchzuführen. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass *WIEN2k* die Hauptachsen des EFG - Tensors stets nur für die beim Initialisieren der Struktur angegebenen Positionen, nicht aber für die entsprechenden Symmetrieäquivalente aufführt. Es ist daher empfehlenswert, erste Rechnungen zusätzlich in der Raumgruppe *P1* durchzuführen, da in dieser keine Symmetrieäquivalente existieren und folglich die Lage des EFG - Tensors für jedes Atom gesondert berechnet und angegeben wird.

Zur Durchführung der diversen Berechnungen und Transformationen im Rahmen der Auswertung der *WIEN2k* - Rechnungen ist eine Programmierung der gezeigten Routinen in einer geeigneten Software wie *MATLAB* der Firma *MathWorks* zu empfehlen. Nach der Entwicklung des vorgestellten Ansatzes wurde dieser im Zuge der vorliegenden Arbeit^[43] und der Dissertation von *Volker Peters*^[43] in zwei verschiedenen Programmen implementiert. Während *Peters* Programm *SimGui* eine Oberfläche zur Echtzeitsimulation von NMR - Spektren auf Basis der Formeln zur Berechnung von Quadrupolkopplungs - und Signalverschiebungs - Frequenzen ermöglicht, zielt das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Tool *Crystal File Creation* darauf ab, alle benötigten Dateien zur QM Simulation einer Messreihe eines orientierten Pulvers zu erstellen und die resultierenden NMR - Spektren mit dem Programm *SIMPSON* zu berechnen.

Beide Programme liefern optisch nicht zu unterscheidende Spektren. Die Übereinstimmung der durch die Formeln und der mit *SIMPSON* berechneten NMR - Signallinienformen wird in der Dissertation von *Sascha Eisenhut* dargelegt.^[75] Die Berechnung von NMR - Spektren auf Basis der Formeln ist wesentlich praktikabler und effektiver, da diese nur einen Bruchteil der Rechenzeit gegenüber *SIMPSON* benötigt. Dies ermöglicht neben der Echtzeitsimulation eine Anpassung experimenteller Spektren auf Basis der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*least - squares fits*) innerhalb von nur wenigen Sekunden, was die Effizienz der Auswertung und Anpassung von NMR - Spektren auf konventionelle Weise um Größenordnungen übertrifft. Diese Methode ist ebenfalls im Programm *SimGui* implementiert.

4. Experimentelles

4.1 Festkörper - NMR - Spektroskopie

4.1.1 NMR - Probenpräparation und Messparameter

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten NMR - Experimente wurden mit einer Avance III Konsole der Firma *Bruker*, Rheinstetten mit einer magnetischen Flussdichte von $B = 9,40$ T gemessen. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur in einem Automatic Tuning Matching Goniometer (ATMG) Probenkopf der Firma *NMR Service GmbH* aus Erfurt durchgeführt.^[18,76]

Die NMR - spektroskopischen Kennzahlen der gemessenen Isotope sowie die verwendeten Referenzsubstanzen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.^[77] Die Probenpräparation der untersuchten regulären und orientierten Pulver erfolgte unter Inertgasbedingungen in einer GloveBox der Firma *MBraun*. Dazu wurde die Probe zunächst in einem Achatmörser unter geringer mechanischer Belastung verrieben und im Anschluss mit Hilfe eines Edelstahlsiebes mit einer Maschenweite von $50 \mu\text{m}$ eine möglichst homogene Kristallitgröße erzeugt. Die Probe wurde in Zweikomponentenkleber (*UHU Endfest 300*) dispergiert und die Suspension in jeweils zwei Quarzglas - NMR - Röhrchen ($\phi = 5 \text{ mm}$) überführt. Eine Probe wurde zur Ausrichtung der Kristallite über einen Zeitraum von mindestens zwölf Stunden innerhalb des Magneten aufbewahrt, während die andere Probe zur Fixierung der regellosen Kristallitorientierung in der GloveBox aushärtete. Letztere Vorgehensweise dient der Vermeidung einer partiellen Orientierung der Kristallite für reguläre Pulverproben.

Statische Wideline - Messungen

Festkörper - NMR - Signale geringer spektraler Breite können durch Einstrahlen eines kurzen elektromagnetischen Pulses konstanter Frequenz gemessen werden. Der erfasste spektrale Bereich wird durch kurze Pulse vergrößert, ist jedoch durch die Güte des Probenkopfes limitiert.^[78] Statische Wideline - Experimente wurden sowohl am regulären als auch am orientierten Pulver durchgeführt. Die gemessenen Spektren wurden mit Hilfe des Programmes *TopSpin* der Firma *Bruker* phasenkorrigiert.

Frequenz - Sweep - Messungen^[79,80]

Frequenz - Sweep - Messungen dienen der Erfassung größerer spektraler Bereiche, die nicht durch ein einzelnes Wideline - Experiment gemessen werden können. Derartige Messungen werden in der

Tab. 4.1: NMR - Parameter und Referenzsubstanzen der gemessenen Isotope.^[77] Die Larmorfrequenzen ν_L werden für eine magnetische Flussdichte von 9.41 T angegeben.

Parameter	⁶⁹ Ga	⁷¹ Ga	⁶⁵ Cu	²⁷ Al
Kernspin I	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$5/2$
ν_L / MHz	96.044	122.036	113.660	104.269
Kernquadrupolmoment / <i>mbarn</i>	171	107	-204	146.6
Gyrom. Verhältnis $\gamma / 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	6.439	8.181	7.604	6.976
Natürliche Häufigkeit / %	60.108	39.892	30.83	100
Referenzsubstanz*	Ga(NO ₃) ₃		**	***

* in D₂O

** Die Messungen wurden auf die Einstrahlfrequenz $\nu = 113.660180 \text{ MHz}$ referenziert.

*** Die Messungen wurden auf die Einstrahlfrequenz $\nu = 104.2691270 \text{ MHz}$ referenziert.

Literatur auch als „stepped - frequency“ - Experimente bezeichnet.^[80] Zur Messung wird der zu erwartende, große spektrale Bereich in eine geeignete Anzahl gleichgroßer, kleiner Frequenzbereiche $\Delta\nu$ unterteilt, die nacheinander bei jeweils zentraler Einstrahlfrequenz analog zum Wideline - Experiment gemessen werden. Die Anregung der schmalen Frequenzbereiche erfolgt selektiv unter Verwendung verhältnismäßig langer Pulse, die entsprechend der Größe von $\Delta\nu$ berechnet werden. Das Signal jeder Einzelmessung wird manuell phasenkorrigiert und anschließend integriert. Das resultierende Gesamtspektrum wird durch das Auftragen der relativen Integrale gegenüber der entsprechenden Einstrahlfrequenz erhalten.

VOCS - Messungen^[81]

Neben der Frequenz - Sweep - Messung existiert mit VOCS (*Variable Offset Cumulative Spectrum*) eine ähnliche Methode zur Erfassung großer spektraler Bereiche. An Stelle selektiver Pulse werden kürzere Pulse zur Anregung der spektralen Teilbereiche verwendet, wodurch vergleichsweise große Frequenzbereiche gemessen werden können und sich die Anzahl der benötigten Messungen und somit der Zeitaufwand deutlich reduziert. Die Signale der Einzelmessungen werden zum Gesamtspektrum aufaddiert. Dies hat gegenüber Frequenz - Sweep - Messungen den Vorteil, dass deutlich strukturiertere Signale zur Analyse der NMR - Wechselwirkungsparameter erhalten werden.^[81] Die Phasenkorrektur erfordert ein hohes Maß an Präzision und Sorgfalt, um Linienverzerrungen bei der Addition der Teilspektren zu vermeiden.

Pulssequenz und Pulsdauer

Anregung und Detektion erfolgen in einem NMR - Experiment in der Regel über dieselbe Spule des NMR - Schwingkreises. Nach der Anregung vergeht apparativ bedingt eine kurze Totzeit von wenigen Mikrosekunden, bevor der Schwingkreis zur Detektion bereit ist. Der Beginn des schnell einsetzenden, freien Induktionsabfalls (Free Induction Decay, FID) kann auf Grund dessen häufig nach Einstrahlung eines 90° - Pulses nicht erfasst werden. Die *Solid - Echo* Pulssequenz löst dieses Problem durch das Einstrahlen zweier aufeinanderfolgender 90° - Pulse, deren Phase sich um $\pi/2$ unterscheidet.^[82] Der zweite Puls bewirkt eine Refokussierung der dephasierenden Spins, die die Totzeit zwischen Anregung und Detektion überbrückt. Das im Anschluss einsetzende Echo kann problemlos detektiert werden. Die *Solid - Echo* Pulsfolge wurde in allen Festkörper - NMR - Experimenten verwendet. Das Echo wurde vor der Fourier - Transformation am Punkt maximaler Intensität manuell abgeschnitten. Die verwendete Pulslänge wurde individuell in Abhängigkeit der spektralen Breite $\Delta\nu$ des zu messenden Signals großzügig gemäß folgender Formel festgelegt:

$$\text{Pulslänge} \propto \Delta\nu^{-1} \qquad \text{Gl. 4.1}$$

Die Pulsleistung wurde durch Variation dieser bei konstanter Pulslänge an Hand des Signals der größten Intensität bestimmt. Der Interpulsabstand wurde stets so gewählt, dass der Aufbau der Magnetisierung vor Beginn des Echos deutlich erkennbar war und somit keine Verzerrung der Signale beobachtet wurde. Eine ausreichende Wartezeit zwischen den Einzelmessungen zum vollständigen Aufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung wurde sichergestellt.

4.1.2 Das ATMG - Probenkopfsystem

Das ATMG - Probenkopfsystem wird detailliert in der Dissertation von *Oliver Pecher* beschrieben und wurde im Rahmen seiner Arbeit ausgiebig evaluiert.^[18] Im Folgenden werden daher nur die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften des Probenkopfes erläutert. Das System zeichnet sich gegenüber konventionellen Probenköpfen durch einige erhebliche Vorteile aus, die das Messen von orientierten Pulvern und Einkristallen in der benötigten Präzision ermöglichen.

Der Schwingkreis eines Probenkopfes besteht, neben einer wechselbaren Spule, aus einem parallel geschalteten Tuningkondensator und einem in Reihe geschalteten Matchingkondensator. Beide Kondensatoren des vorliegenden Probenkopfes sind stufenlos variabel und erstrecken sich über einen großen Kapazitätsbereich, um dem großen spektralen Bereich von Quadrupolkopplung dominierten Signalen gerecht zu werden. Die Kondensatoren lassen sich über piezoelektrische Motoren elektronisch steuern und das Tuning und Matching des Probenkopfes kann automatisch von einer Steuerungssoftware vom PC über das Verhältnis von eingestrahelter zu reflektierter Pulsleistung

durchgeführt werden. Die mitgelieferte Software wurde für die durchgeführten Experimente zur Steigerung der Genauigkeit des Tunings modifiziert. Dazu wurde die Drehgeschwindigkeit des Tuningkondensators deutlich reduziert und das Tuning beim ersten Anstieg des Verhältnisses von eingestrahelter zu reflektierter Leistung beendet. Auf diese Weise kann auf einen Wechsel der Drehrichtung des Kondensators beim automatischen Tuning verzichtet werden, was häufig auf Grund der Hysterese des Kondensators bei niedriger Drehgeschwindigkeit zu Problemen geführt hat.

Darüber hinaus besitzt der Probenkopf ein elektronisch steuerbares Goniometer. Somit kann die Winkeleinstellung ebenfalls über die Steuerungssoftware vorgenommen werden, was zu deutlich genaueren Werten gegenüber einer manuellen Winkeleinstellung führt. Die Genauigkeit wird vom Hersteller auf $\pm 1^\circ$ angegeben. Dies ist der Hysterese beim Wechsel der Drehrichtung des Goniometers geschuldet, so dass eine genauere Winkeleinstellung erreicht wurde, indem die Drehrichtung des Goniometers beibehalten wurde. Die nach Drehung der Probe um 180° gemessenen Signale waren optisch nicht von den Signalen der Ursprungsorientierung unterscheidbar.

4.2 Quantenmechanische Rechnungen

Ein Großteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Abbildung der räumlichen Lagen des Magnetfeldvektors im PAS auf Basis der berechneten Hauptachsenorientierungen von EFG - Tensoren, sowie der Berechnung der Eigenwerte des EFG mit dem Programmpaket *WIEN2k*. Ein maßgeblicher Vorteil des in *WIEN2k* verwendeten LAPW - Ansatzes unter optionaler Zuhilfenahme von lokalen Orbitalen ist die differenzierte Betrachtung verschiedener Bereiche einer Festkörperstruktur.^[44] Im Rahmen dessen werden alle Elektronen als diskrete Teilchen beschrieben. Die kernnahen Elektronen werden QM und nicht durch empirische Pseudopotentiale beschrieben und werden getrennt von den Valenzelektronen betrachtet. Letztere bestimmen maßgeblich die Größe und Lage des EFG. *WIEN2k* besitzt somit das Potential, die Festkörper - NMR - Spektroskopie der Untersuchung von Fehlordnung zugänglich zu machen, indem komplexe orientierungsabhängige NMR - Messungen auf Basis der Rechnungen interpretiert werden können und der Einfluss von Fehlordnung auf die gemessene Signallinienform studiert und verstanden werden kann.

Ausgangspunkt der Berechnungen der Eigenwerte und der Orientierung der Hauptachsen des EFG waren sowohl experimentelle Strukturparameter als auch auf Basis dieser erstellte Überstrukturen. In einigen Fällen wurde vorab eine Strukturoptimierung mit dem Programmpaket *VASP* durchgeführt, in der die Minimierung der Gesamtenergie des Systems durch eine Anpassung der Gitterparameter und Atompositionen angestrebt wurde.^[83]

Zur Separation von Kern - und Valenzzuständen wurden die Rechnungen mit einer Separationsenergie von -6.0 Ry durchgeführt. In allen Rechnungen wurden das GGA PBE Austauschkorrelationsfunktional und die größtmöglichen Muffin - Tin - Radien verwendet. Auf die QM - Berechnung der NMR - Signalverschiebung wurde auf Grund des hohen Zeit - und Rechenaufwands verzichtet, da die Anzahl der benötigten k - Punkte für metallisch leitfähige Verbindungen um Größenordnungen höher liegt als für die Berechnung des EFG oder der Signalverschiebung von Isolatoren.^[57,58,84]

Die verwendeten Parameter werden an den entsprechenden Stellen in den folgenden Kapiteln genannt. Die vorgenommenen Einstellungen und verwendeten Algorithmen werden in der Dissertation von *Bernhard Mausolf* ausführlich beschrieben und diskutiert.^[85]

5 Untersuchungen zu $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$

Dreieckige Ga_3 - Einheiten sind ein interessantes Strukturmotiv in intermetallischen Phasen. Obwohl bereits diverse Festkörper - NMR - Experimente entsprechender Verbindungen durchgeführt wurden, hat sich die gezielte Untersuchung von Ga - Dreiecken in der Vergangenheit häufig als schwierig erwiesen. In den Verbindungen des Typs $M_{1-x}\text{Ga}_{2+3x}$ bzw. $M_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ (mit $M = \text{Ca}^{[17,35,36]}$, $\text{Sr}^{[37,38]}$, $\text{Eu}^{[39,40]}$) und $\text{YbGa}_{3-x}^{[41]}$ werden nur wenige Erdalkali- und Seltenerdmetallkationen durch Ga_3 - Einheiten substituiert. Die verhältnismäßig große Anzahl von Ga - Atomen außerhalb der Dreiecke dominiert die NMR - Signallinienform, wodurch der Beitrag der Substitutionselemente verschwindend gering ausfällt. Eine sorgfältige Analyse der entsprechenden Signalbeiträge ist insbesondere an regulären Pulvern auf Grund von Signalüberlagerungen nur schwer realisierbar. Deutlich häufiger liegt das Strukturmotiv in den von *Pöttgen et al.* synthetisierten Verbindungen $\text{Ca}_3\text{Au}_{6.61}\text{Ga}_{4.39}^{[86]}$ und $\text{Eu}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3^{[87]}$ vor. Diese weisen jedoch Mischbesetzungen der entsprechenden Positionen von Au - und Ga - Atomen auf, was ebenfalls zu zusätzlichen, für die Analyse der Ga - Dreiecke störenden Signalbeiträgen führt.

Im Rahmen ihrer Dissertation synthetisierte *Birgit Gerke* 2013 mit $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ die bislang einzige bekannte Verbindung, in der Ga - Atome ausschließlich als isolierte Ga_3 - Einheiten vorliegen.^[46,87] $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ zeigt somit beste Voraussetzungen zur NMR - spektroskopischen Untersuchung des Strukturmotivs der Ga - Dreiecke. Eine weitere willkommene Eigenschaft der Verbindung ist die Präsenz anisotroper, elektrischer Leitfähigkeit, was eine Ausrichtung der Kristallite im Magnetfeld erlaubt. Bedingt durch die niedrige Punktlagensymmetrie der von Ga besetzten Wyckoff - Position ist die räumliche Orientierung und Form des EFG - Tensors zudem nicht eindeutig durch Symmetrierestriktionen vorherbestimmt. Der in Kapitel 3 beschriebene Ansatz zur Simulation von NMR - Spektren orientierter Pulverproben auf Basis der QM - berechneten EFG - Tensororientierung soll daher an der vorliegenden Verbindung demonstriert werden.

5.1 Kristallstruktur

$\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167). Die Gold - Atome bilden analog zur hexagonalen Diamantstruktur ein dreidimensionales, tetraedrisches Netzwerk mit einer $6R$ Stapelfolge aus. Die Tetraederlücken sind im Verhältnis 2 : 1 mit Strontium und Ga_3 - Einheiten besetzt. Jedes Metall zeigt vollständige Besetzung genau einer kristallographischen Position. Die Ga - Dreiecke sind senkrecht zur c - Achse ausgerichtet und sind in allen sechs Schichten in der ab - Ebene alternierend um 60° verdreht. Die gleichseitigen Dreiecke zeigen Ga - Ga Abstände von ca. 2.86 \AA . In α - Ga werden mit durchschnittlich 2.70 \AA geringere Abstände beobachtet.^[30] Abbildung 5.1 zeigt die

Elementarzelle von $Sr_2Au_6Ga_3$ in hexagonaler Aufstellung. Entlang der kristallographischen c -Achse sind spiralförmige Gold-Stränge zu erkennen, die in direkter Nachbarschaft zu den Ga_3 -Einheiten verlaufen. Die zugehörigen Strukturdaten werden in Tabelle 5.1 angegeben.

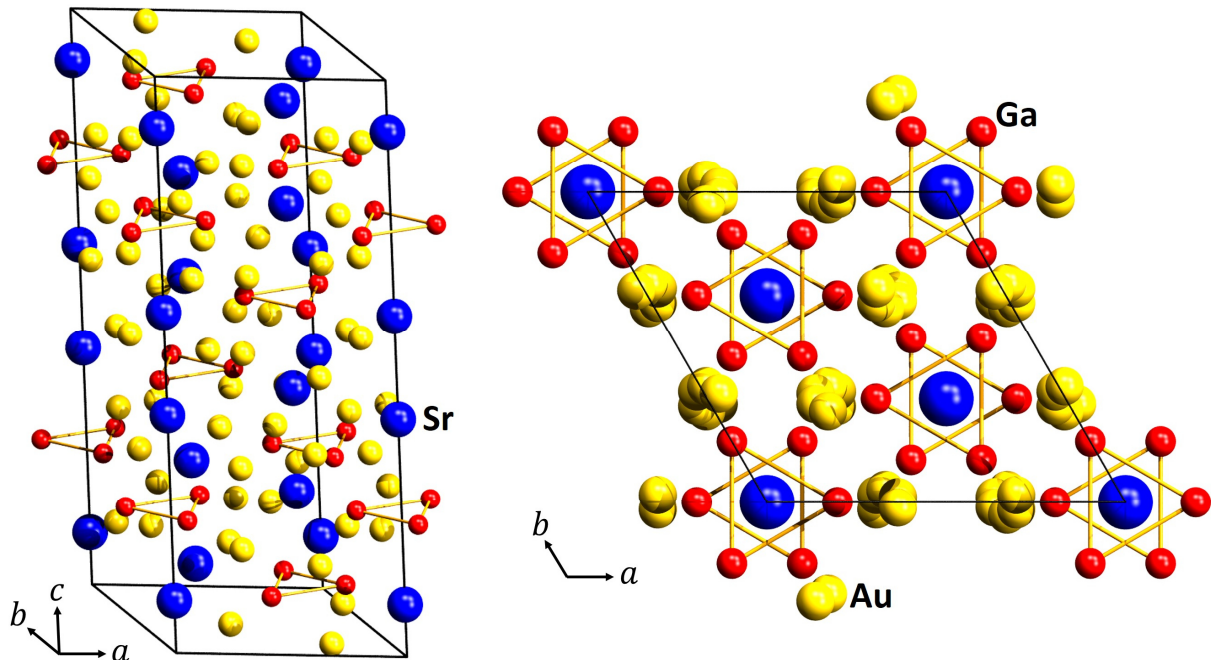


Abb. 5.1: Kristallstruktur von $Sr_2Au_6Ga_3$ als Übersicht (links) und mit Blickrichtung entlang der c -Achse (rechts). Sr-Atome sind blau, Au-Atome gold und Ga-Atome rot dargestellt. Die Ga_3 -Einheiten werden durch orange Linien angedeutet.

Tab. 5.1: Gitterparameter, Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen und Punktlagensymmetrie von $Sr_2Au_6Ga_3$ in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167). Die Gitterparameter wurden mittels XRD am Pulver und Einkristall (Zusatz ') bestimmt.^[46]

	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$a' / \text{\AA}$	$c' / \text{\AA}$		
Gitterparameter	8.429(1)	21.927(2)	8.419(2)	21.911(7)		
Atomkoordinaten	x/a	y/b	z/c	Wyckoff-Pos.	Symmetrie	
Sr	0	0	0.08973(3)	12c	1	
Ga	0.19617(8)	x	$1/4$	18e	.2	
Au	0.37338(2)	0.35657(2)	0.15137(1)	36f	3.	

5.2 Darstellung und Charakterisierung

Die vorliegende Probe wurde von *Birgit Gerke* im Arbeitskreis von *Rainer Pöttgen* an der Westfälischen Wilhelms - Universität in Münster synthetisiert und charakterisiert. Die Synthese erfolgte durch Einwaage der Elemente im idealen stöchiometrischen Verhältnis in eine Tantal - Ampulle unter Argon - Schutzgasatmosphäre. Die verschlossene Ampulle wurde im Induktionsofen aufgeschmolzen und im Anschluss an die thermische Nachbehandlung gequenchet. Die Strukturparameter wurden mittels Röntgenpulverdiffraktion mit dem internen Standard α - Quartz sowie Röntgen - Einkristall - Strukturanalyse bestimmt. Die vorliegende Probe wurde röntgenographisch phasenrein dargestellt und zeigt vollständige Besetzung der entsprechenden Wyckoff - Positionen. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese und Charakterisierung ist den entsprechenden Publikationen zu entnehmen.^[46,88]

5.3 QM - Rechnungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten QM - Rechnungen dienen der Bestimmung der NMR - Quadrupolkopplungsparameter und der räumlichen EFG - Tensororientierungen der betrachteten Atome. Für $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ liegt der Fokus auf den oben beschriebenen Ga_3 - Einheiten. Auf Basis der berechneten Wechselwirkungsparameter können die resultierenden NMR - Signale simuliert und durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an gemessene NMR - Spektren angepasst werden. Auf diese Weise soll das der Rechnung zugrundeliegende Strukturmodell validiert werden. Darüber hinaus soll die Funktionalität der in Kapitel 3 vorgestellten Methode zur Simulation von NMR - Spektren orientierter Pulverproben auf Basis QM - Rechnungen demonstriert werden. Dazu soll die Entwicklung der Signallinienform des orientierten Pulvers unter Verwendung der berechneten Tensororientierung des EFG simuliert und mit experimentellen Spektren verglichen werden.

Die relevanten Parameter wurden zunächst mit dem Programm *WIEN2k* auf Basis röntgenographisch bestimmter Strukturparameter berechnet. Die Rechnung wurde sowohl in der experimentell bestimmten Raumgruppe $R\bar{3}c$ als auch in der Raumgruppe $P1$ durchgeführt. Auf diese Weise soll der Einfluss der Raumgruppensymmetrie auf die Berechnung der NMR - Quadrupolkopplungsparameter untersucht werden. Auf Grund der Symmetrieäquivalenz der 18 Ga - Positionen werden die NMR - Parameter in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ lediglich für ein Ga - Atom bestimmt. Durch die Abwesenheit jeglicher Symmetrieelemente erfolgt die Berechnung der Wechselwirkungsparameter in der Raumgruppe $P1$ für alle Atome der Elementarzelle individuell.

Die röntgenographisch bestimmte Struktur wurde darüber hinaus einer Strukturoptimierung mit dem Programm *VASP* unterzogen. Dabei werden die experimentell bestimmten Gitterparameter und Atomkoordinaten mit dem Ziel der Minimierung der Gesamtenergie des Systems variiert. Im Anschluss wurden die Berechnungen der NMR - Parameter mit dem Programm *WIEN2k* auf Basis der optimierten Struktur analog wiederholt. Der Vergleich der verschiedenen Ansätze zur QM - Berechnung der Wechselwirkungsparameter und EFG - Tensororientierungen soll Aufschluss über die geeignete Rechenstrategie zur Beschreibung experimenteller NMR - Spektren geben.

Die trigonale Raumgruppe $R\bar{3}c$ lässt sich sowohl in hexagonaler als auch in rhomboedrischer Zentrierung beschreiben. Im Folgenden werden die Gitterparameter und Atomkoordinaten im hexagonalen Kristallsystem angegeben. Die hexagonale Aufstellung ist anschaulicher und erleichtert die Darstellung der EFG - Tensoren in der Umgebung der koordinierenden Atome. Des Weiteren werden die Abbildungen der Koordinationssphären und der relativen Orientierungen des EFG - Tensors exemplarisch für ein Ga - Atom der Elementarzelle vorgestellt und diskutiert. Gemäß der Symmetrie der Raumgruppe sind diese für alle Atome der Ga_3 - Einheiten gültig, die dieselbe Orientierung in der ab - Ebene der Elementarzelle aufweisen. Die zweite Orientierung der Ga - Dreiecke wird durch die dreizählige Drehinversionsachse entlang der kristallographischen c - Achse erzeugt. Demzufolge werden die gezeigten EFG - Tensoren und Koordinationssphären an der ab - Ebene, die durch die Ga_3 - Einheiten verläuft, gespiegelt.

5.3.1 Strukturparameter

Tabelle 5.2 zeigt den Vergleich der verschiedenen beschriebenen Strukturparameter. Die röntgenographisch bestimmte Struktur wird im Folgenden als *XRD - Struktur* und die optimierte Struktur als *VASP - Struktur* bezeichnet.

Tab. 5.2: Experimentelle (XRD) und in *VASP* optimierte Gitterparameter und Ga - Atomkoordinaten. Die Angabe der Gitterparameter erfolgt im hexagonalen Kristallsystem.

Gitterparameter	XRD		VASP	
	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
	8.4285	21.9270	8.2900	21.7752
Atomkoordinaten	XRD		VASP	
x/a	0.1962		0.2008	
y/b	0.1962		0.2008	
z/c	0.25		0.25	

Die VASP - Struktur zeigt um etwa 1.6 % bzw. 0.7 % kleinere Gitterparameter a und c gegenüber den röntgenographischen Messungen. Das geringere Volumen der Elementarzelle lässt sich auf einen als *Overbinding* bekannten Effekt bei der Verwendung von LDA - Potentialen zurückführen.^[89]

5.3.2 Analyse der Quadrupolkopplungsparameter

Tabelle 5.3 zeigt die QM - berechneten Quadrupolkopplungsparameter V_{ZZ} und η_Q . Für die Kopplungsparameter der 18 verschiedenen Ga - Atome in der Raumgruppe $P1$ wird ein Mittelwert mit der entsprechenden Standardabweichung angegeben. Die Anzahl der verwendeten k - Punkte wurde schrittweise bis zur Konvergenz erhöht. Für die aufgeführten Rechnungen wurden k - Gitter von $8 \times 8 \times 8$ Punkten in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ und $10 \times 10 \times 2$ Punkten in der Raumgruppe $P1$ verwendet. Dies entspricht einer Anzahl von 60 bzw. 150 irreduziblen k - Punkten für die Rechnungen in An - bzw. Abwesenheit von Symmetrie. Die vergleichsweise geringe Anzahl von k - Punkten entlang der c - Achse in der Raumgruppe $P1$ gegenüber $R\bar{3}c$ ist der Tatsache geschuldet, dass *WIEN2k* für letztere die rhomboedrische Aufstellung verwendet.

Tab. 5.3: Vergleich der mit *WIEN2k* berechneten Quadrupolkopplungsparameter auf Basis experimentell bestimmter (XRD) und optimierter (VASP) Strukturparameter für die Raumgruppen $R\bar{3}c$ und $P1$. Für die 18 Ga - Atome der Raumgruppe $P1$ wurden Mittelwerte bestimmt. Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

	XRD		VASP	
	$R\bar{3}c$	$P1$	$R\bar{3}c$	$P1$
$V_{ZZ} / 10^{21}Vm^{-2}$	-4.73	-4.77(1)	5.58	5.64(1)
η_Q	0.80	0.81(1)	0.96	0.96(1)

Einfluss der Raumgruppensymmetrie

Die berechneten Quadrupolkopplungsparameter zeigen für die verschiedenen Raumgruppen jeweils sehr gute Übereinstimmung bei Abweichungen von unter 1 %. Die geringen Standardabweichungen von V_{ZZ} und η_Q in der Raumgruppe $P1$ belegen zudem eine sehr homogene Verteilung der entsprechenden Parameter für die verschiedenen Ga - Atome. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe nehmen demnach keinen signifikanten Einfluss auf die Qualität der Rechnung und die Größe der resultierenden EFG - Eigenwerte. Demzufolge erscheint die Verwendung größtmöglicher Symmetrie für die Berechnung der Kopplungsparameter sinnvoll, da auf diese Weise deutlich kürzere Rechenzeiten erzielt werden. Auf Grund der guten Übereinstimmung beschränken sich die folgenden Diskussionen auf die Berechnungen in der Raumgruppe $R\bar{3}c$.

Einfluss der Strukturoptimierung

Der Vergleich der EFG - Wechselwirkungsparameter der XRD - und VASP - Struktur zeigt erhebliche Unterschiede auf. Auf Basis der optimierten Strukturparameter werden ca. 18 % und 20 % höhere Werte für $|V_{ZZ}|$ und η_Q erhalten. Zudem wird ein Vorzeichenwechsel für V_{ZZ} beobachtet. Dieser wird auf der folgenden Seite diskutiert. Eine mögliche Erklärung der beschriebenen Abweichungen liegt in den geringeren Gitterparametern der komprimierten Elementarzelle. Tabelle 5.4 zeigt den Vergleich der Abstände zwischen einem Ga - Atom und den in Abbildung 5.2 dargestellten koordinierenden Atomen für die röntgenographisch bestimmten und in VASP optimierten Strukturen.

Innerhalb des Ga - Dreiecks werden in der optimierten Elementarzelle minimal größere Bindungsabstände beobachtet. Die Sr - Atome oberhalb und unterhalb des Dreiecks weisen ebenfalls marginal größere Abstände auf. Die übrigen Atome sind vergleichsweise deutlich näher am Ga - Atom positioniert. Das geringere Volumen bietet weniger Platz für die Atome in der Elementarzelle, was in einem stärker ausgeprägten Gradienten des elektrischen Feldes resultiert.

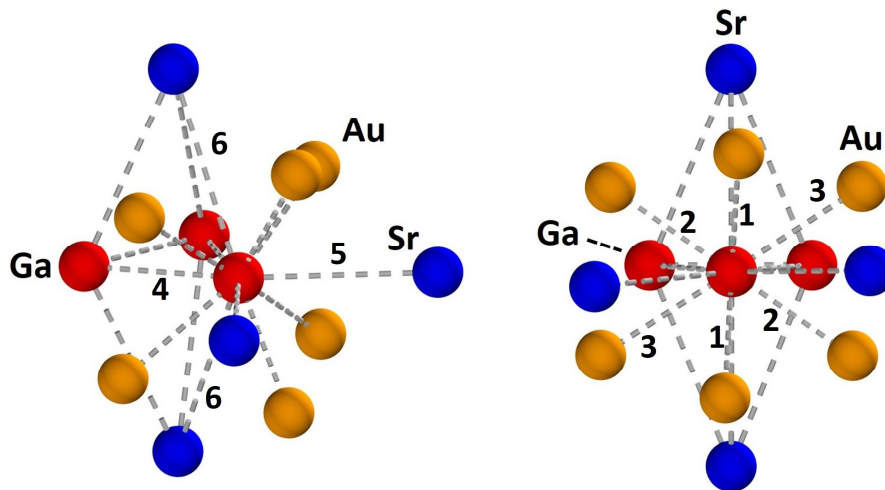


Abb. 5.2: Ga_3 - Dreieck (rot) und koordinierende Au (gold) - und Sr (blau) - Atome aus verschiedenen Blickwinkeln. Gestrichelte Linien dienen der Anschaulichkeit. Die Abstände der koordinierenden Atome zum zentralen Ga - Atom sind nummeriert und können Tabelle 5.4 entnommen werden.

Tab. 5.4: Vergleich der Abstände (Å) zwischen Ga und den umliegenden Atomen der experimentell bestimmten (XRD) und in VASP optimierten Elementarzelle. Die Zuordnung erfolgt über Abbildung 5.2.

Nummer	Abstand	XRD	VASP	Differenz
1	2 x Ga-Au	2.591	2.575	-0.016
2	2 x Ga-Au	2.619	2.559	-0.060
3	2 x Ga-Au	2.799	2.745	-0.054
4	2 x Ga-Ga	2.864	2.883	+0.019
5	2 x Ga-Sr	3.535	3.449	-0.086
6	2 x Ga-Sr	3.885	3.889	+0.004

Vorzeichenwechsel von V_{ZZ}

Neben den unterschiedlichen Größen der Wechselwirkungsparameter liefern die verschiedenen Rechnungen zudem ungleiche Vorzeichen für V_{ZZ} . Während für die experimentell bestimmte Elementarzelle eine prolata Ladungsverteilung berechnet wird, zeigt die VASP - Struktur eine oblate Ladungsverteilung für die Ga - Atome. Der Vorzeichenwechsel von V_{ZZ} ist auf die ausgeprägte Asymmetrie des EFG - Tensors zurückzuführen. Für $\eta_Q \cong 1$ sind V_{XX} und V_{ZZ} nahezu identisch, weisen jedoch verschiedene Vorzeichen auf, da der EFG - Tensor im orthogonalen Koordinatensystem spurlos symmetrisch vorliegt. Da V_{ZZ} definitionsgemäß die betragsmäßig größte Komponente des EFG darstellt, führen minimale Änderungen der Eigenwerte sowohl zu einem Vorzeichenwechsel als auch zu einem Wechsel der räumlichen Orientierung von V_{XX} und V_{ZZ} . Dies steht im Einklang mit den berechneten Orientierungen des EFG - Tensors der Ga - Atome in der Elementarzelle.

5.3.3 Analyse der EFG - Tensororientierungen

Tabelle 5.5 zeigt die Orientierungen der Hauptachsen des EFG desselben Ga - Atoms in den verschiedenen berechneten Strukturen. Die Ausrichtung von V_{YY} ist in beiden Strukturen nahezu identisch. Auf Grund des Vorzeichenwechsels von V_{ZZ} sind die V_{XX} - und V_{ZZ} - Achsen für die verschiedenen Rechnungen vertauscht.

Tab. 5.5: Vergleich der Orientierungen der Hauptachsen des EFG im hexagonalen Kristallachsensystem für die experimentell bestimmte (XRD) und in VASP optimierte Struktur.

	V_{XX}	V_{YY}	V_{ZZ}
XRD	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0.4122 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.9299 \\ 0.9299 \\ 1 \end{pmatrix}$
VASP	$\begin{pmatrix} -0.9160 \\ 0.9160 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0.3987 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

Abbildung 5.3 zeigt den Vergleich der Orientierung des EFG - Tensors in der Umgebung der koordinierenden Atome. Die Orientierungen des Hauptachsensystems der Wechselwirkung sind, abgesehen vom Austausch von V_{XX} und V_{ZZ} , optisch nicht zu unterscheiden. Die Koordinatensysteme sind um weniger als 0.6° um V_{XX} (XRD) bzw. V_{ZZ} (VASP) gegeneinander verdreht. Die entsprechenden Rechnungen in der Raumgruppe $P1$ zeigen ähnlich geringe Abweichungen.

Auf Grund der Asymmetrie des Tensors bzw. der Ähnlichkeit von $|V_{XX}|$ und $|V_{ZZ}|$ sind die Tensoren optisch ebenfalls kaum zu unterscheiden. Lediglich die Stauchung des Tensors entlang V_{YY} ist in der optimierten Struktur in Blickrichtung entlang V_{ZZ} deutlich erkennbar. Gemäß der Punktlagensymmetrie .2 ist die Orientierung einer Hauptachse in der ab -Ebene der hexagonalen Elementarzelle in Richtung des Zentrums der Ga_3 -Einheit vorbestimmt. Entsprechende Orientierungen werden trotz fehlender Symmetrierestriktionen ebenfalls für die Raumgruppe $P1$ berechnet.

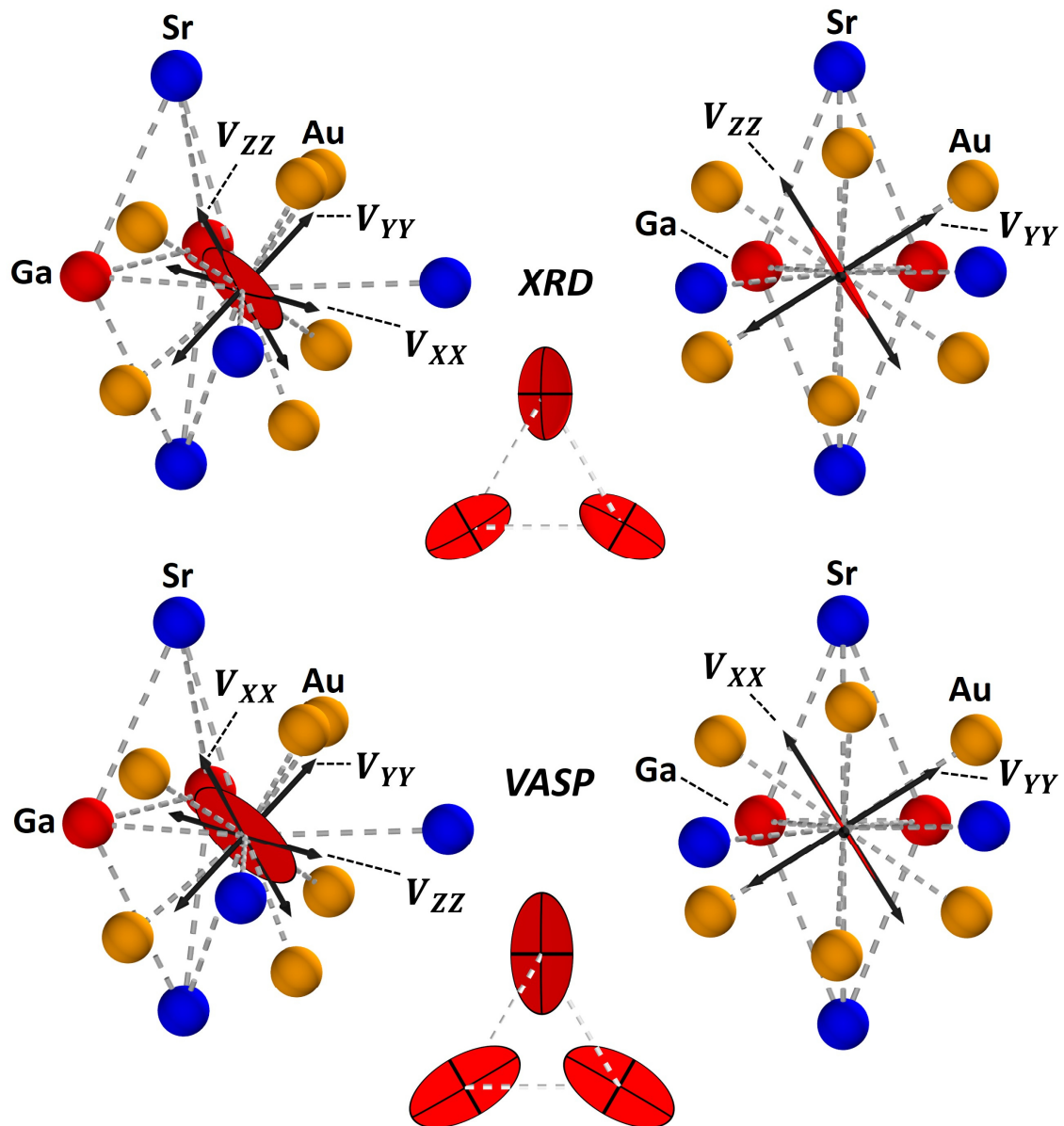


Abb. 5.3: Vergleich der EFG - Tensororientierung von Ga (rotes Ellipsoid) für die mittels XRD gemessene (oben) und in VASP optimierte (unten) Struktur von $Sr_2Au_6Ga_3$ in der Umgebung der koordinierenden Ga - (rot), Au - (gold) und Sr - (blau) Atome. Schwarze Vektoren zeigen die Orientierung der Hauptachsen der Tensoren. Links: Übersicht; Rechts: Blickrichtung entlang der zweizähligen Drehachse. Mitte: EFG - Tensoren in der isolierten Ga_3 -Einheit in Blickrichtung der kristallographischen c -Achse. Gestrichelte Linien dienen der Anschaulichkeit.

Die berechneten Eigenwerte und Orientierungen des EFG - Tensors unterstreichen die Empfindlichkeit des EFG gegenüber geringfügigen Änderungen in der Umgebung des betrachteten Atoms. Die minimal abweichenden Atompositionen und Gitterparameter der optimierten Struktur nehmen erheblichen Einfluss auf die Größe der NMR - Wechselwirkungsparameter. Ein Blick entlang der Drehachse (Abb. 5.3, rechts) zeigt die signifikant verschiedene Orientierung von V_{XX} (VASP) bzw. V_{ZZ} (XRD) gegenüber der senkrecht zur Ga_3 - Einheit verlaufenden c - Achse der hexagonalen Elementarzelle. Während V_{YY} näherungsweise in Richtung der nächstgelegenen Au - Atome deutet, nimmt V_{XX} (VASP) bzw. V_{ZZ} (XRD) eine scheinbar willkürliche Orientierung in der Elementarzelle ein. Diese wird erst durch Betrachtung der Orientierung der asymmetrischen Einheit, der rhomboedrischen Elementarzelle, im Bezug zur hexagonalen Elementarzelle verständlich.

Abbildung 5.4 zeigt die Orientierungen von V_{XX} (VASP) bzw. V_{ZZ} (XRD) verschieden orientierter Ga_3 - Einheiten in der hexagonalen Elementarzelle. Nach Verschiebung der Atome auf die Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle deuten die Vektoren entlang der Kanten des Rhomboeders.

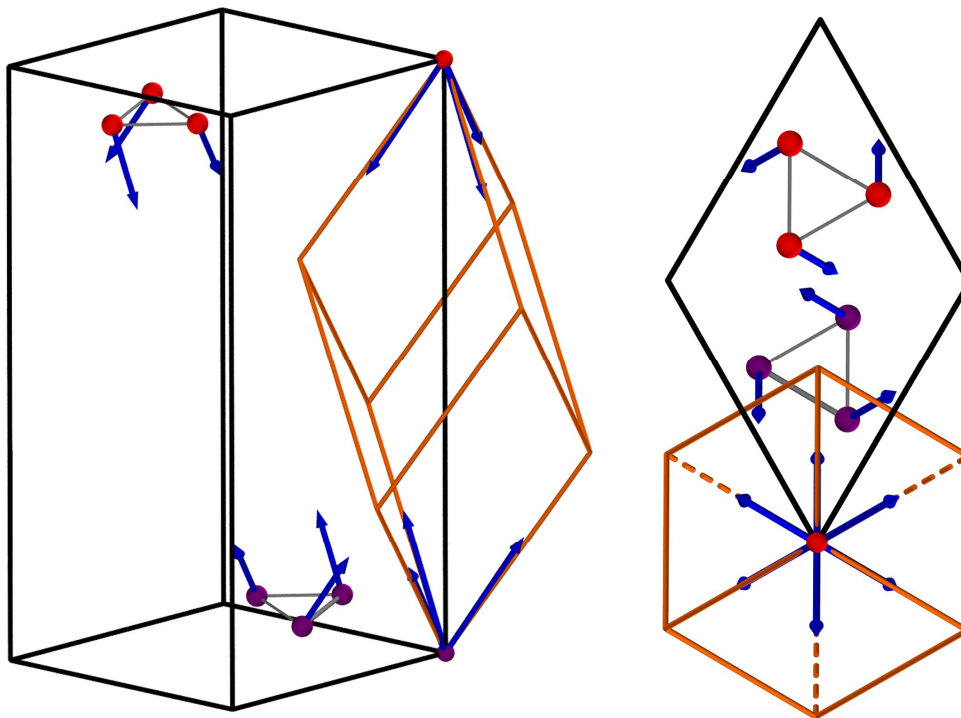


Abb. 5.4: Darstellung der Orientierung der rhomboedrischen (orange) in der hexagonalen Elementarzelle (schwarz), sowie verschieden orientierter Ga_3 - Einheiten (rot und violett) und der Orientierungen von V_{ZZ} (XRD) bzw. V_{XX} (VASP) als blaue Vektoren. Die Vektoren und Atome der Ga - Dreiecke wurden auf die Ecken des Rhomboeders verschoben. V_{ZZ} (XRD) bzw. V_{XX} (VASP) zeigt entlang der Achsen des Rhomboeders. Links: Übersicht. Rechts: Blick entlang der c - Achse der hexagonalen Elementarzelle.

5.4 NMR - spektroskopische Untersuchungen zu $Sr_2Au_6Ga_3$

Zur experimentellen Bestimmung der Wechselwirkungsparameter der Ga_3 -Einheit wurden NMR - Signale regulärer und orientierter Pulverproben von $Sr_2Au_6Ga_3$ gemessen. Für Signale geringer spektraler Breite wurden Wideline - Experimente mit Pulslängen von $1.5 \mu s$ durchgeführt. Größere Frequenzverteilungen wurden mit Hilfe der Frequenz - Sweep - Methode und Pulslängen von $20 \mu s$ gemessen. Die Signale wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Als Startwerte für die Quadrupolkopplung dienten die mit *WIEN2k* berechneten Parameter. Die isotrope Signalverschiebung wurde vorab an Hand der gemessenen Signale abgeschätzt. Die Kristallitorientierungen zur Simulation der orientierten Pulverspektren wurden auf Basis der berechneten EFG - Tensororientierungen und der in Kapitel 3 vorgestellten Methode berechnet. Im Hinblick auf die berechneten Ausrichtungen der EFG - Tensoren in der Elementarzelle und die gemessenen Signale wurde eine Orientierung der Kristallite entlang der kristallographischen c - Achse gewählt. Zum Vergleich der beschriebenen Rechenansätze wurden die Anpassungen jeweils mit der in Kapitel 5.3 vorgestellten Tensororientierung durchgeführt.

5.4.1 Reguläres Pulver

Für die reguläre Pulverprobe wurden NMR - Untersuchungen an den Isotopen ^{69}Ga und ^{71}Ga mit Hilfe der Frequenz - Sweep - Methode durchgeführt. Die Schrittweite $\Delta\nu$ betrug $25 kHz$. Im Anschluss wurde eine simultane least - squares Anpassung (constraint fit) beider Spektren durchgeführt. Tabelle 5.6 zeigt die am Experiment bestimmten Signalverschiebungsparameter sowie den Vergleich der experimentellen und QM - berechneten Quadrupolkopplungsparameter $|V_{zz}|$ und η_Q .

Tab. 5.6: Am Experiment bestimmte Signalverschiebungsparameter sowie Vergleich der experimentell und QM bestimmten Quadrupolkopplungsparameter auf Basis der röntgenographisch (XRD) gemessenen und in *VASP* optimierten Strukturen. Werte in Klammern beschreiben die Abweichung der least-squares Anpassungen unter Verwendung verschiedener Startparameter (XRD und *VASP*). η_Δ wurde festgelegt und nicht im Rahmen der Anpassung optimiert.

	Experiment	QM - Rechnung	
		XRD	VASP
$ V_{zz} / 10^{21} Vm^{-2}$	5.1(1)	4.73	5.58
η_Q	0.81(1)	0.80	0.96
Δ_{iso} / ppm	2085(50)	-	-
Δ_{aniso} / ppm	143(10)	-	-
η_Δ	0.80*	-	-

* festgelegt und nicht Teil der Optimierung

Die Anpassung wurde sowohl auf Basis der mit *WIEN2k* berechneten Parameter der XRD - Struktur als auch der VASP - Struktur durchgeführt. Beide Ansätze resultieren in identischen Quadrupolkopplungs - und Signalverschiebungsparametern. η_Δ wurde auf einen Wert von 0.8 festgelegt und war somit nicht Teil der Optimierung. Die QM - bestimmten Werte für V_{ZZ} zeigen Abweichungen gegenüber dem Experiment von ca. 8 - 10 %. Diese stehen im Einklang mit vorangegangenen Untersuchungen der Di - und Tetragallide der Erdalkalimetalle^[17,19] und liegen unterhalb der erwarteten Abweichung von bis zu 15 %.^[17] Der Asymmetrieparameter η_Q zeigt identische Werte zu den Berechnungen der XRD - Struktur. Mit einer Abweichung von 20 % liegt der berechnete Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung für die VASP - Struktur erheblich außerhalb des Vertrauensintervalls von ± 0.1 .^[17]

Die isotrope Signalverschiebung von mehr als 2000 ppm ist um ein Vielfaches größer als die in der Regel für Isolatoren beobachtete Größenordnung von ± 700 ppm.^[90] Neben der im Magnetfeld induzierten Ausrichtung der Kristallite ist dies ein weiterer experimenteller Beweis für die elektrische Leitfähigkeit der vorliegenden Verbindung, da die große Signalverschiebung auf die Präsenz von Knight - Verschiebung zurückzuführen ist.

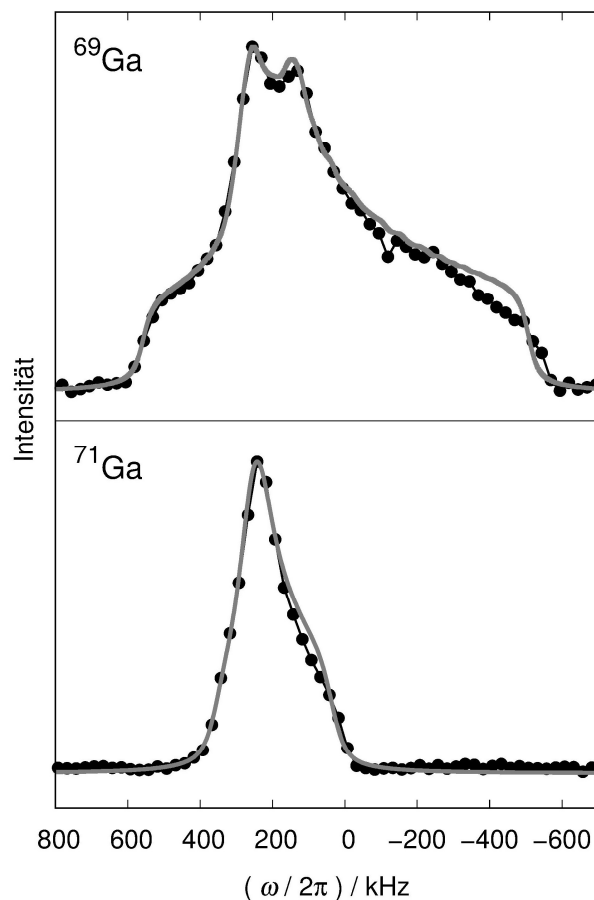


Abb. 5.5: Vergleich der ^{69}Ga - (oben) und ^{71}Ga - (unten) NMR - Spektren einer regulären Pulverprobe von $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$. Jeder Punkt beschreibt eine Einzelmessung des Frequenz - Sweeps. Graue Linien zeigen Simulationen der im Rahmen der Anpassung bestimmten Parameter in Tabelle 5.6.

Abbildung 5.5 zeigt die experimentellen ^{69}Ga - und ^{71}Ga - NMR - Spektren, die durch Interpolation der einzelnen Messpunkte erhalten wurden, sowie die auf Basis der im Rahmen der Anpassung bestimmten NMR - Parameter simulierten Signallinienformen. Die Signale spiegeln die asymmetrische Umgebung des gemessenen Atomkerns wider. Auf Grund des größeren Kernquadrupolmoments erstreckt sich das ^{69}Ga - Spektrum über einen erheblich größeren Frequenzbereich.

Die simulierten Signale zeigen gute Übereinstimmung mit dem Experiment und geben die charakteristischen Punkte in den Spektren adäquat wieder. Sowohl die spektrale Breite, die maßgeblich durch die Größe von V_{ZZ} bestimmt wird, als auch die Verschiebung des Gesamtsignals, die weitestgehend auf Δ_{iso} zurückzuführen ist, werden zufriedenstellend abgebildet. Das Ausmaß der Aufspaltung des intensivsten spektralen Bereichs im ^{69}Ga - Spektrum ist ein charakteristisches Merkmal für die Größe des Asymmetrieparameters $\eta_Q \cong 0.8$ und kann im ^{71}Ga - Spektrum auf Grund der geringeren spektralen Breite des Signals experimentell nicht aufgelöst werden. Diese Gegebenheit wird durch die QM - Berechnungen an der XRD - Struktur bestätigt, während die optimierte Struktur die Asymmetrie der Umgebung des betrachteten Atomkerns in der vorliegenden Verbindung nicht zufriedenstellend widerspiegelt. Für $\eta_Q \cong 1$ würde die beschriebene Aufspaltung im Experiment nicht beobachtet.

Der zu niedrigeren Frequenzen verschobene Teil beider Spektren zeigt minimale Abweichungen der simulierten Signale. Diese werden im Anschluss an die orientierungsabhängigen Messungen auf Seite 71 ausführlich diskutiert.

5.4.2 Orientiertes Pulver

Die in Abbildung 5.5 vorgestellten regulären Pulverspektren sowie vorangegangene NMR - Untersuchungen haben gezeigt, dass ^{69}Ga - NMR - Spektren häufig eine erheblich strukturiertere Signallinienform gegenüber den entsprechenden ^{71}Ga - Messungen besitzen.^[17,19] Dies ist sowohl dem geringeren Gyromagnetischen Verhältnis γ als auch dem größeren Kernquadrupolmoment von ^{69}Ga geschuldet. Die im Folgenden gezeigten Untersuchungen der orientierten Pulverproben beschränken sich daher auf dieses Isotop. Die entsprechenden ^{71}Ga - Messungen können dem Anhang dieser Arbeit entnommen werden (Abb. A.1).

Es wurden insgesamt zehn Spektren des orientierten Pulvers in verschiedenen Winkeleinstellungen des Orientierungsvektors OV der Probe gegenüber dem äußeren Magnetfeld gemessen. Die Schrittweite des Drehwinkels χ betrug 10° . Mit Hinblick auf die gemessenen Signale wurde die c - Achse der hexagonalen Elementarzelle als Orientierungsvektor angenommen. Dies ist die einzig mögliche Konstellation, in der die orientierungsabhängigen Spektren auf Basis von nur einer

Signalkomponente beschrieben werden können. Der in Kapitel 5.3 beschriebene Austausch der Hauptachsen V_{XX} und V_{ZZ} des PAS in den verschiedenen berechneten Strukturen führt zu unterschiedlichen Orientierungen des Orientierungsvektors bzw. der kristallographischen c - Achse im PAS. Diese ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Für die XRD - Struktur liegt OV in der yz - Ebene des PAS. In der VASP - Struktur hingegen liegt der entsprechende Vektor in der xy - Ebene des Hauptachsensystems der Wechselwirkung.

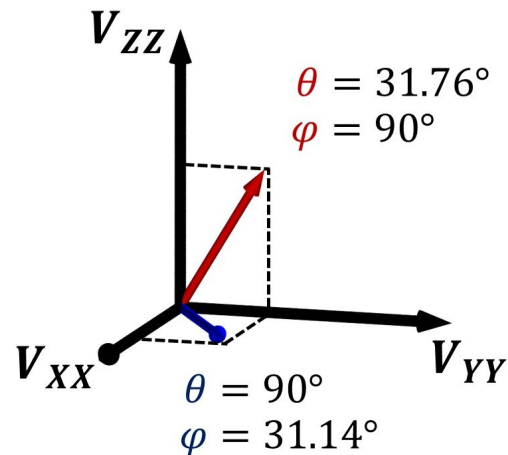


Abb. 5.6: 0° - Orientierung des Orientierungsvektors OV im Hauptachsensystem der Wechselwirkung unter Angabe der entsprechenden Kugelkoordinaten. Rot: XRD - Struktur. Blau: VASP - Struktur.

Die Kristallitorientierungen wurden jeweils, auf Basis der gezeigten Orientierungen von OV , für die gemessenen Winkeleinstellungen berechnet. Für alle von 0° verschiedenen Winkel χ wurden 10^4 verschiedene Orientierungen der Kristallite berücksichtigt. Im Anschluss wurden die Simulationen analog zum regulären Pulver simultan an die experimentellen Spektren angepasst. Die Anpassung wurde für die verschiedenen berechneten Strukturen auf Basis der zugehörigen, in Abbildung 5.6 vorgestellten, 0° - Orientierung von OV durchgeführt. Als Startwerte für die Quadrupolkopplungsparameter dienten die in Tabelle 5.6 auf Seite 64 angegebenen Größen der entsprechenden Struktur. Für die Signalverschiebung wurden die am regulären Pulver bestimmten Werte übernommen.

Die Anpassung auf Basis der Tensororientierung der XRD - Struktur liefert nahezu identische Werte zum regulären Pulver und zeigt somit gleichermaßen geringe Abweichung zur QM - Rechnung. Auf Grundlage der VASP - Struktur werden erheblich abweichende Parameter erhalten. Die Gründe für die signifikant verschiedenen Wechselwirkungsparameter werden durch den Vergleich der resultierenden simulierten Signallinienformen mit den gemessenen NMR - Spektren verständlich und in den folgenden Abschnitten ausführlich diskutiert. Die Ergebnisse der Anpassung werden in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Tab. 5.7: Experimentell bestimmte Signalverschiebungsparameter sowie Vergleich der am orientierten Pulver bestimmten und QM - berechneten Quadrupolkopplungsparameter. XRD und VASP beschreiben Anpassungen und Berechnungen auf Basis der XRD - bzw. VASP - Struktur. η_Δ (XRD) wurde festgelegt und nicht weiter optimiert.

	Experiment		QM - Rechnung	
	XRD	VASP	XRD	VASP
$V_{ZZ} / 10^{21} Vm^{-2}$	5.1	5.0	-4.73	5.58
η_Q	0.80	0.99	0.80	0.96
Δ_{iso} / ppm	2123	2204	-	-
Δ_{aniso} / ppm	70	754	-	-
η_Δ	0.80*	0	-	-

* festgelegt und nicht Teil der Optimierung.

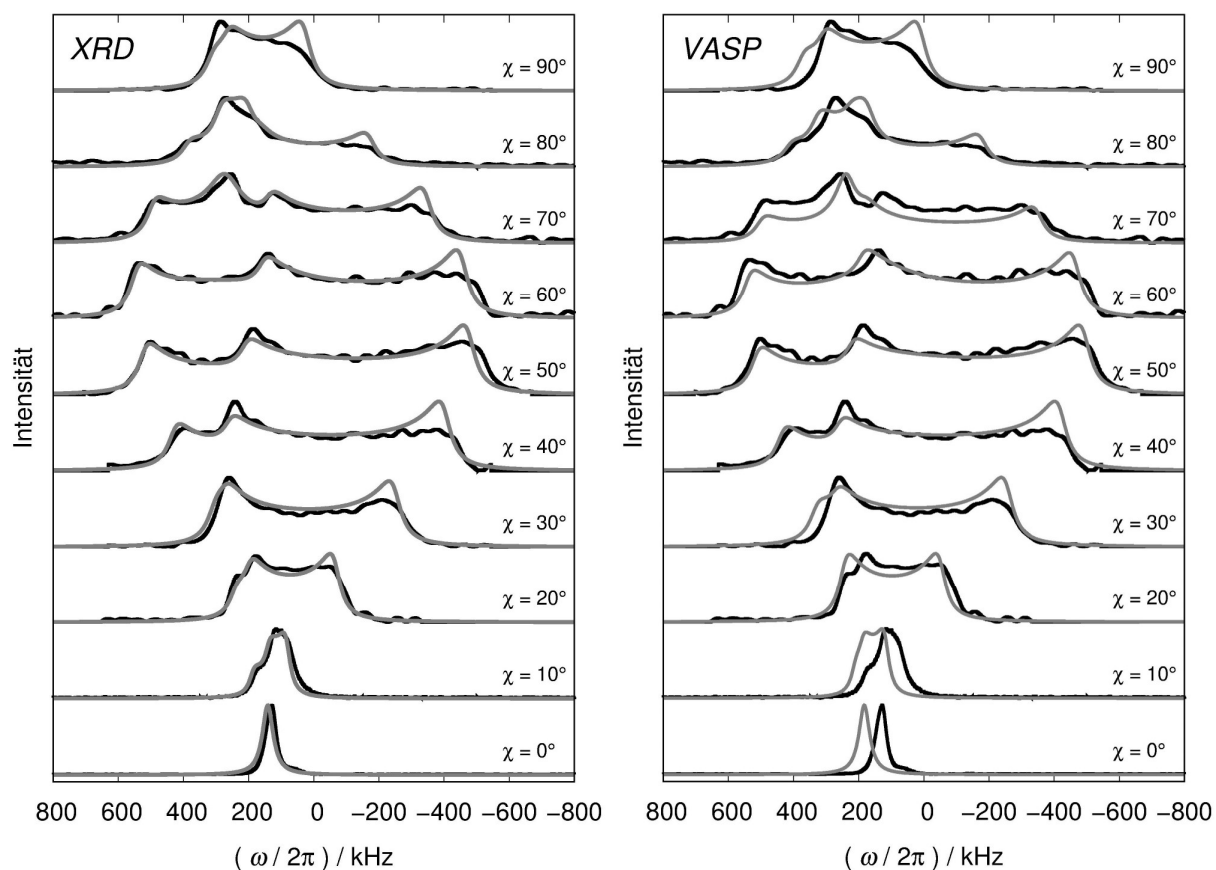


Abb. 5.7: Vergleich der Anpassung der orientierungsabhängigen ^{69}Ga - Messungen am orientierten Pulver auf Grundlage der XRD - Struktur (links) und der VASP - Struktur (rechts). Schwarze Linien zeigen die NMR - Spektren für verschiedene Winkel χ zwischen dem Orientierungsvektor und der Richtung des externen Magnetfeldes. Graue Linien zeigen Simulationen auf Basis der in Tabelle 5.7 beschriebenen NMR - Parameter.

Anpassungen auf Basis der XRD - Struktur

Die in Abbildung 5.7, links dargestellten Anpassungen auf Basis der röntgenographisch bestimmten Struktur zeigen gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren. Mit Ausnahme der zu niedrigen Frequenzen verschobenen Bereiche, analog zu den Messungen der regulären Pulverprobe, zeigen die Simulationen sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten und geben die charakteristischen Stellen in den Spektren sehr genau wieder. Neben der Entwicklung der Signallinienform zeigen die Simulationen ebenfalls sehr gute Übereinstimmung in Bezug auf die Entwicklung der spektralen Breiten und der Signalverschiebungen. Darüber hinaus liefern die Anpassungen nahezu identische Quadrupolkopplungsparameter und isotrope Signalverschiebung zu den Untersuchungen am regulären Pulver. Die große Abweichung der anisotropen Signalverschiebung von 70 *ppm* im Vergleich zu ca. 140 *ppm* am regulären Pulver ist mit dem geringen Einfluss des Parameters in dieser Größenordnung auf die Signallinienform zu erklären. Die beschriebenen Abweichungen von Simulation und Experiment im Bereich hoher Frequenzen negativer Signalverschiebungen fallen für kleinere anisotrope Signalverschiebungen marginal geringer aus. Da die least - squares Routine die gesamte spektrale Breite des Signals berücksichtigt und diese Abweichung im Großteil aller Winkeleinstellungen beobachtet wird, führt eine entsprechende Anpassung unweigerlich zu geringen Werten für Δ_{aniso} .

Anpassungen auf Basis der VASP - Struktur

Die in VASP optimierte Struktur führt durch Vertauschung der Hauptachsen V_{XX} und V_{ZZ} zu teils erheblich verschiedenen Wechselwirkungsparametern gegenüber dem regulären Pulver. Für die Analyse der regulären Pulversignale waren die berechneten Quadrupolkopplungsparameter als Startwerte noch hinreichend genau, um die Simulationen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Spektren anpassen zu können. Zudem ist die Ausrichtung des EFG - Tensors in der Elementarzelle auf Grund der regellosen Verteilung der Kristallite in regulären Pulverproben irrelevant. Die Größen der für das orientierte Pulver bestimmten Wechselwirkungsparameter werden an dieser Stelle nicht im Detail diskutiert, da die Simulationen auch auf Basis der abweichenden Werte die Gesamtheit der gemessenen Spektren nicht zufriedenstellend widerspiegeln können.

Abbildung 5.8 zeigt den Vergleich der Signallinienformen, die auf Basis der jeweiligen Tensororientierung der entsprechenden Struktur, jedoch auf Grundlage identischer Wechselwirkungsparameter simuliert wurden. Die entsprechenden NMR - Parameter sind Tabelle 5.8 zu entnehmen und entsprechen annähernd den Werten, die auf Basis der QM - Rechnungen beider Strukturen bei der Anpassung der regulären Pulverspektren einheitlich bestimmt wurden. Die vergleichsweise erheblichen Abweichungen von Simulation und Experiment auf Basis der Tensororientierung der VASP - (rechts) gegenüber der XRD - Struktur (links) belegen, dass die

unterschiedlichen NMR - Wechselwirkungsparameter nicht falscher Startparameter, sondern offensichtlich der falschen EFG - Tensororientierung geschuldet sind. Die gemessenen Signallinienformen der orientierten Pulverprobe können folglich nicht auf Basis der EFG - Tensororientierung der VASP - Struktur beschrieben werden.

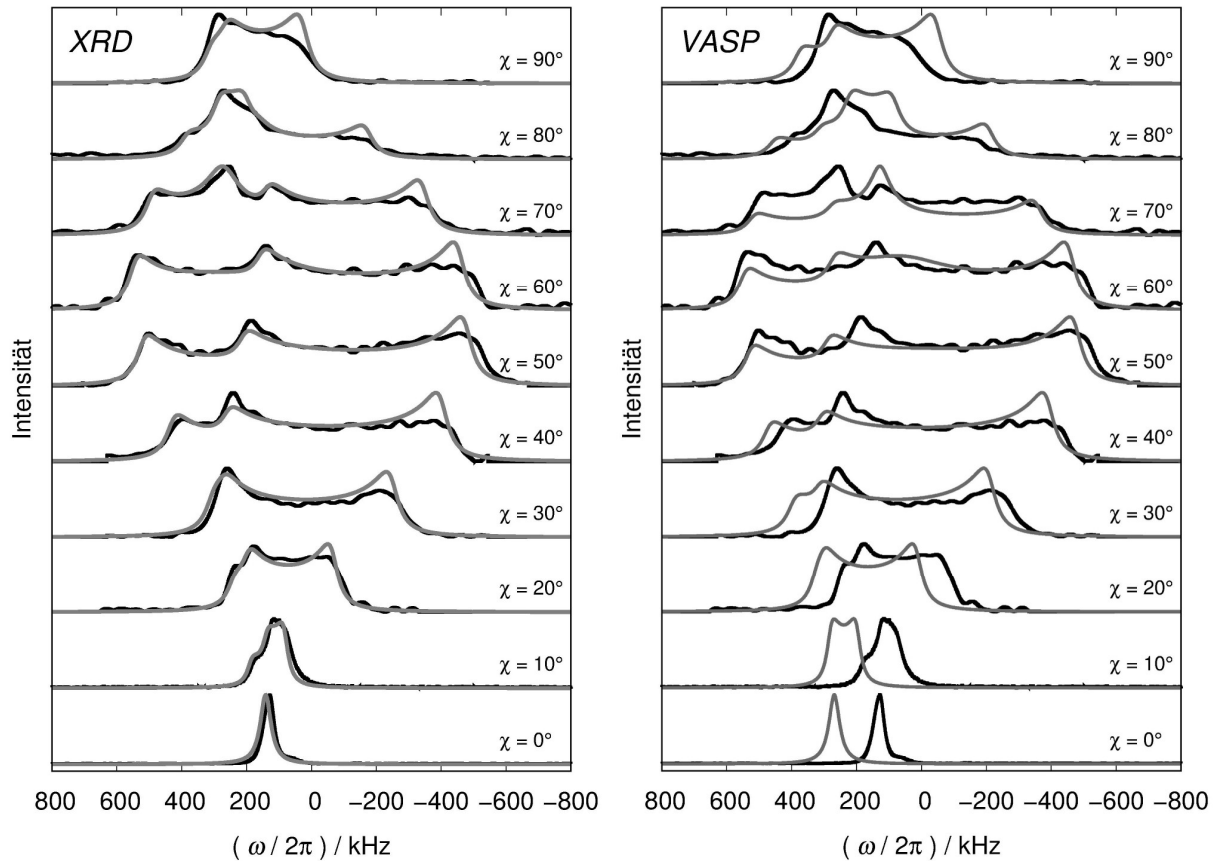


Abb. 5.8: Vergleich der Simulation (grau) der orientierungsabhängigen ^{69}Ga - Messungen am orientierten Pulver auf Grundlage der Tensororientierung der XRD - Struktur (links) und der VASP - Struktur (rechts). Alle Simulationen wurden auf Basis der gleichen Wechselwirkungsparameter gemäß Tabelle 5.8 durchgeführt. Schwarze Linien zeigen die NMR - Spektren für verschiedene Winkel χ zwischen dem Orientierungsvektor und der Richtung des externen Magnetfeldes.

Tab. 5.8: NMR - Wechselwirkungsparameter und 0° - Orientierung des Orientierungsvektors, auf Basis derer die in Abbildung 5.8 dargestellten Simulationen durchgeführt wurden.

Parameter	$V_{zz} / 10^{21} \text{Vm}^{-2}$	η_Q	$\Delta_{iso} / \text{ppm}$	$\Delta_{aniso} / \text{ppm}$	η_Δ
	5.1	0.80	2123	70	0.80
0° - Orientierung von OV			XRD	VASP	
	$\theta / ^\circ$		31.76	90	
	$\varphi / ^\circ$		90	31.14	

Abweichungen der Simulationen

Obwohl die gezeigten Simulationen die experimentellen Spektren zum Großteil sehr detailliert widerspiegeln, so können die äußeren, zu niedrigen Frequenzen verschobenen Bereiche der NMR - Spektren nicht zufriedenstellend simuliert werden. Mit Hinblick auf die Präparation, Messung und Simulation der Spektren orientierter Pulverproben kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht.

Falsch berechnete Tensororientierungen, eine nicht perfekte Ausrichtung der Kristallite, die fehlerhafte Annahme der Vorzugsorientierung entlang der kristallographischen c - Achse oder ein Fehler bei der Berechnung der 0° - Orientierung von OV im PAS bzw. der winkelabhängigen Entwicklung der Orientierungen sind mögliche Gründe für die beschriebenen Abweichungen. All diese orientierungsabhängigen Fehlerquellen können jedoch im Hinblick auf die NMR - Spektren der regulären Pulverprobe ausgeschlossen werden, da die Abweichungen dort ebenfalls beobachtet werden.

Die Anwesenheit einer Nebenphase wäre ebenfalls möglich, jedoch ist auch diese Erklärung sehr unwahrscheinlich. Die Nebenphase müsste sich gleichermaßen im Magnetfeld ausrichten und dieselbe winkelabhängige Entwicklung der spektralen Breite aufweisen. Da die Simulation an den beschriebenen Stellen zu intensive Signalbeiträge zeigt, müsste die Nebenphasen einen gleichmäßig intensiven Signalbeitrag an allen anderen Stellen des Spektrums erzeugen, da die übrigen Frequenzbereiche sehr gut durch die Simulation abgebildet werden. Diese Möglichkeit kann daher ebenfalls ausgeschlossen werden.

Die Messungen der regulären Pulverprobe sind ein deutliches Indiz dafür, dass der Fehler nicht in der entwickelten Methode oder generell in der Theorie zur Orientierung der Kristallite im Magnetfeld begründet liegt.

Weitere potentielle Fehlerquellen sind zum einen die Ungenauigkeit der Frequenz - Sweep - Methode sowie zum anderen die mechanische Einwirkung beim Verreiben der Kristallite. Frequenz - Sweep - Experimente sind in ihrer spektralen Auflösung durch die Schrittweite limitiert und können nie den Detailgrad von Wideline - Experimenten erreichen. Eine Wideline - Messung des ^{71}Ga - Signals des regulären Pulvers wurde zur Überprüfung durchgeführt und zeigte optisch keine Abweichungen zur Frequenz - Sweep - Methode. Größere spektrale Bereiche könnten alternativ mit der VOCS - Methode erfasst werden. Eine mechanische Deformation der Kristallite und die damit verbundene Fehlstellenbildung würde das Auftreten der Abweichungen bei den Messungen beider Probenbeschaffenheiten erklären.^[42] Jedoch ist der Effekt beider Fehlerquellen nicht lokal an einer Stelle zu erwarten, sondern würde sich vielmehr über den gesamten Frequenzbereich erstrecken.

Eine naheliegende Erklärung für die beobachteten Abweichungen liegt in der getroffenen Annahme, dass die Hauptachsensysteme der Quadrupolkopplungs- und Signalverschiebungswechselwirkung eine identische Orientierung in der Elementarzelle aufweisen. Aufschluss über die relativen Lagen könnten QM - Berechnungen beider Wechselwirkungen geben. Die Variation der relativen Orientierungen im Rahmen einer least - squares Anpassung ist mit immensen Zeitaufwand verbunden und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Unter der Annahme, dass die Orientierungen der Hauptachsensysteme deckungsgleich sind, die Hauptachsen untereinander aber durchaus vertauscht vorliegen können, wurden die fünf weiteren möglichen Orientierungen erfolglos überprüft.

Die letzte verbleibende und wahrscheinlichste Fehlerquelle liegt in der lokalen Ordnung der vorliegenden Probe. Die Beschreibung der gemessenen NMR - Spektren mit nur einem Satz von NMR - Parametern ist nur dann valide, wenn die Struktur perfekt geordnet vorliegt. Die chemische Umgebung aller Ga - Atome müsste somit vollkommen identisch sein. Da keine zusätzlichen Signalbeiträge beobachtet werden konnten, liegt kein Hinweis der Präsenz von lokaler Punktfehlordnung als Ursache der beobachteten Abweichungen vor. Mit Blick auf die Au - „Spiralen“ entlang der kristallographischen c - Achse liefern minimale Auslenkungen der Au - Atome von ihrer idealen Position eine plausible Möglichkeit, marginal abweichende Ga - Umgebungen zu erzeugen. Dies würde zu einer breiteren Frequenzverteilung, einem „Verschmieren“ der Signale, führen. Ein Ansatz zur Untersuchung dieser Hypothese wäre das systematische, alternierende thermische Nachbehandeln und Messen der Probe.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden durch Kombination von QM - Rechnungen und Festkörper - NMR - Spektroskopie die folgenden drei Punkte untersucht:

Zum einen wurden die NMR - Wechselwirkungsparameter des Strukturmotivs der Ga_3 - Einheiten bestimmt. An Hand der Quadrupolkopplungsparameter konnte eine asymmetrische Umgebung der Ga - Atome nachgewiesen werden. Die große isotrope Signalverschiebung lässt zudem auf die Präsenz von Knight - Verschiebung und somit elektrischer Leitfähigkeit schließen. Darüber hinaus wurde die Orientierung des EFG - Tensors in Bezug zur chemischen Umgebung der Ga - Atome bestimmt, wobei eine Hauptachse des EFG entlang der Kanten der Elementarzelle in rhomboedrischer Zentrierung deutet.

Des Weiteren wurde die Vorgehensweise zur Berechnung der Quadrupolkopplungsparameter mit dem Programm *WIEN2k* untersucht. Die auf Basis der röntgenographisch bestimmten Struktur berechneten Parameter spiegeln die gemessenen NMR - Signalverläufe erheblich besser wider, als die vorab in *VASP*

optimierte Struktur. In den durchgeführten Rechnungen führen beide Ansätze in jedem Fall zu signifikant verschiedenen Wechselwirkungsparametern. Die Signalentwicklung der orientierten Pulverprobe liefert zudem einen eindeutigen experimentellen Beweis für die korrekte Berechnung der EFG - Tensororientierung auf Basis der XRD - Struktur. Die ausgeprägte Asymmetrie des EFG - Tensors führt in der vorliegenden Verbindung zu einem Tausch der Ausrichtung zweier Hauptachsen. Abgesehen vom Tausch der Achsen werden jedoch identische Tensororientierungen erhalten. Es ist somit nicht auszuschließen, dass in symmetrischeren Umgebungen auch auf Basis optimierter Strukturen Tensororientierungen adäquat berechnet werden können. Durch den Vergleich analoger Rechnungen in verschiedenen Raumgruppen wurde darüber hinaus gezeigt, dass die Symmetrie der Raumgruppe keinen Einfluss auf die Qualität von NMR - Parametern und EFG - Tensororientierungen nimmt.

Zu guter Letzt wurde ein experimenteller Nachweis über die Funktionalität der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode zur Simulation orientierungsabhängiger Spektren orientierter Pulver auf Basis QM - Rechnungen erbracht. Die Orientierung des EFG - Tensors ist in der vorliegenden Verbindung durch die niedrige Punktlagensymmetrie der betrachteten kristallographischen Position nicht eindeutig vorgegeben. Es wurde gezeigt, dass die räumliche Ausrichtung des Tensors dennoch sehr genau berechnet und die Entwicklung der Orientierungsachse auf Basis der in Kapitel 3 beschriebenen Methode präzise vorhergesagt werden kann. Die vorgestellten Simulationen auf Basis verschiedener Orientierungen des EFG - Tensors belegen die Empfindlichkeit der Messungen gegenüber den berechneten Eigenschaften des Quadrupolkopplungstensors. Die gute Übereinstimmung der Simulationen mit den orientierten Pulverspektren unterstreicht die Präzision der mit *WIEN2k* berechneten Orientierung und Eigenwerte des EFG - Tensors.

6. Untersuchungen zu $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$

Das binäre System Cu - Al wurde in der Vergangenheit auf Grund seiner Bedeutung für die industrielle Härtung von Al - Werkstoffen intensiv erforscht.^[42,85,91-105] Ein detailliertes Phasendiagramm wurde 1985 von *Murray* publiziert.^[98] Als eine der ersten bekannten Phasen war $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$, zunächst als CuAl_2 formuliert, bereits in den zwanziger Jahren Grundlage verschiedener röntgenographischer Untersuchungen.^[91-93] Nur wenige Jahre später berichtete *Stockdale* über die Präsenz eines Cu - Defizits sowie die Existenz eines Homogenitätsbereichs für CuAl_2 .^[101]

2007 wurden umfangreiche $^{63,65}\text{Cu}$ - und ^{27}Al - NMR - spektroskopische Untersuchungen an regulären und orientierten Pulverproben von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ durchgeführt.^[42] An Hand der Arbeit von *Haarmann et al.* wurden Cu - Fehlstellen als Ursache für die Abweichung vom idealen stöchiometrischen Verhältnis von Cu und Al identifiziert. Im Rahmen seiner Dissertation konnte *Mausolf* 2017 die Ergebnisse der oben genannten NMR - Experimente bestätigen. Darüber hinaus wurden die Quadrupolkopplungsparameter sowie die EFG - Tensororientierungen der Cu - und Al - Atome in der Umgebung einer isolierten Cu - Fehlstelle QM bestimmt.^[85]

Die beschriebenen Größen sollen im Folgenden dazu verwendet werden, um gemäß Kapitel 3 die orientierungsabhängige Signallinienformentwicklung eines Einkristalls der fehlgeordneten intermetallischen Phase $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ auf Basis QM - Rechnungen zu beschreiben. An Hand des Vergleichs der entsprechenden Simulationen mit experimentellen Daten soll insbesondere die Präzision der berechneten Tensororientierungen beurteilt werden. Die diskreten, hochaufgelösten Einkristall - NMR - Signale reagieren extrem empfindlich auf die Orientierung der Probe gegenüber dem externen Magnetfeld. Insbesondere in Bezug auf die Satellitensignale werden erheblich geringere Frequenzverteilungen gegenüber orientierten Pulverproben erwartet. Folglich erlauben Einkristalle eine sehr präzise Bestimmung der den Signalen zugrundeliegenden EFG - Tensororientierungen.

6.1 Kristallstruktur von CuAl_2

CuAl_2 wird im idealen stöchiometrischen Verhältnis in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mcm$ beschrieben. Die Cu - Atome bilden Stränge entlang der kristallographischen c - Achse und werden jeweils quadratisch - antiprismatisch von acht Al - Atomen koordiniert. Unter Berücksichtigung der kürzesten Al - Al - Abstände bilden die Al - Atome senkrecht zur ab - Ebene um 90° verdrehte, zweidimensionale, interpenetrierende, Graphit - ähnliche Netze aus.^[100] Die Struktur sowie die beschriebene Al - Koordinationssphäre der Cu - Atome sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die relevanten Strukturparameter werden in Tabelle 6.1 aufgeführt.

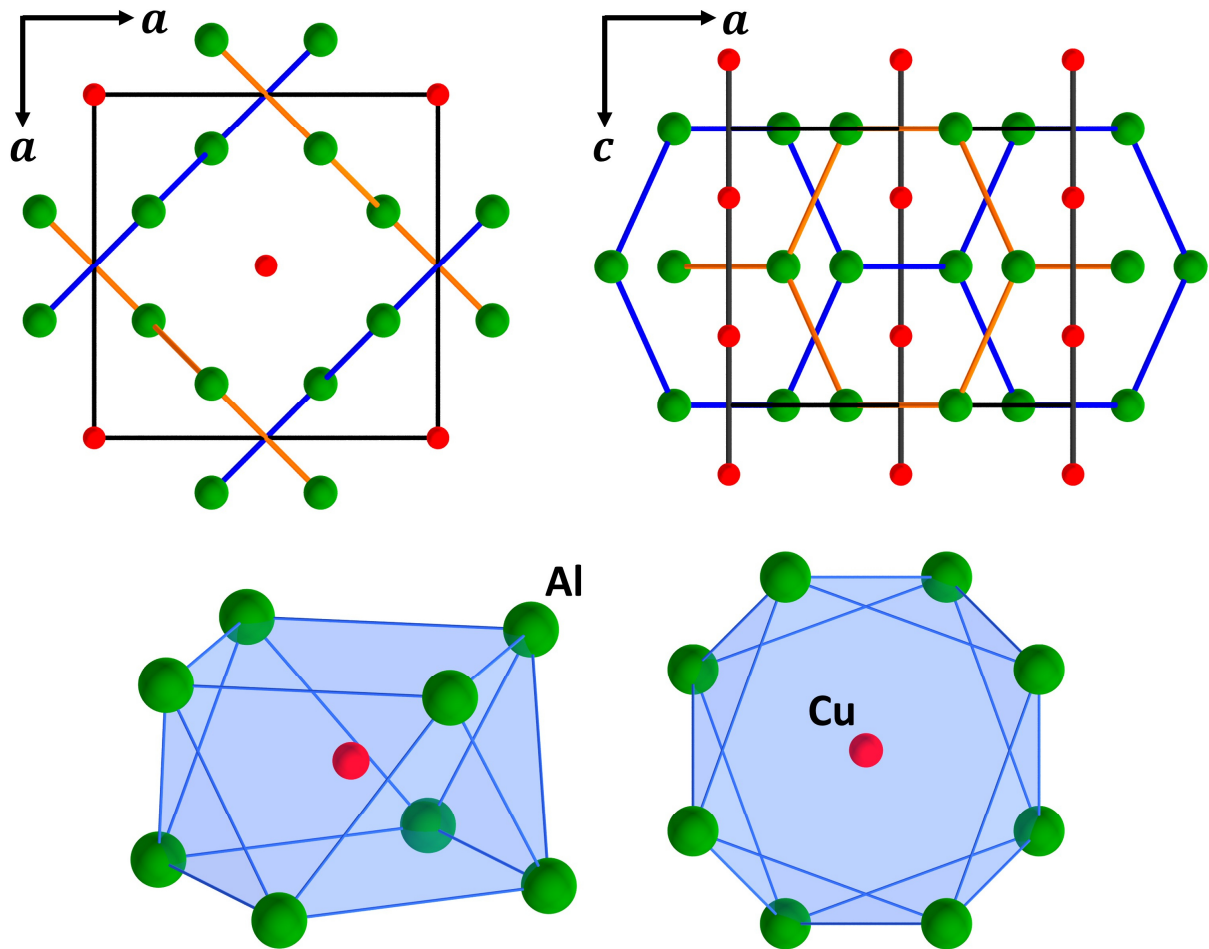


Abb. 6.1: Oben: Kristallstruktur von CuAl_2 mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse (links) und Blick auf die ac -Ebene (rechts). Cu-Atome sind in rot, Al-Atome in grün dargestellt. Orange und blaue Linien veranschaulichen interpenetrierende, Graphit-ähnliche Netzwerke. Unten: Darstellung der quadratisch-antiprismatischen Al-Koordinationssphäre der Cu-Atome. Links: Übersicht. Rechts: Blick entlang der c -Achse.

Tab. 6.1: Gitterparameter, Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen und Punktlagensymmetrie von CuAl_2 in der Raumgruppe $I4/mcm$. Die Gitterparameter wurden mittels XRD am polykristallinen Pulver bestimmt.^[105]

	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$			
Gitterparameter	6.0637(2)	4.8736(3)			
Atomkoordinaten	x/a	y/b	z/c	Wyckoff-Pos.	Symmetrie
Cu	0	0	0.25	$4a$	422
Al	0.1586(1)	$x + 0.5$	0	$8h$	$m.2m$

Während die Cu-Atome vollständige Besetzung der Wyckoff-Position $4a$ zeigen, sind die Al-Atome entsprechend auf der Wyckoff-Position $8h$ lokalisiert. Aus den korrespondierenden Punktlagensymmetrien resultieren die folgenden Symmetriestriktionen für die Orientierungen der EFG-Tensoren. Die Punktlagensymmetrie 422 der Cu-Position definiert auf Grund der vierzähligen

Drehachse entlang der kristallographischen c - Achse sowohl die Richtung der Hauptkomponente V_{ZZ} , als auch die Axialsymmetrie des Tensors. V_{ZZ} verläuft dementsprechend parallel zur c - Achse, während V_{XX} und V_{YY} in der ab - Ebene der Elementarzelle liegen. Gemäß den zweizähligen Drehachsen entlang der kristallographischen a - Achse sowie der Flächendiagonalen $[110]$ bilden letztere formal jeweils 45° - Winkel zur a - Achse.

Die Punktlagensymmetrie $m.2m$ der Al - Position schreibt hingegen lediglich drei Richtungen vor, entlang derer jeweils eine der drei Hauptachsen orientiert sein muss. Dies schränkt zwar die absolute räumliche Ausrichtung des EFG - Tensors auf sechs verschiedene Orientierungen ein, lässt jedoch keine Rückschlüsse auf die relativen Größen der Eigenwerte und auf die Symmetrie des Tensors zu. Die Hauptachsen der Cu - und Al - EFG - Tensoren verlaufen parallel zueinander und sind in Abbildung 6.2 dargestellt:

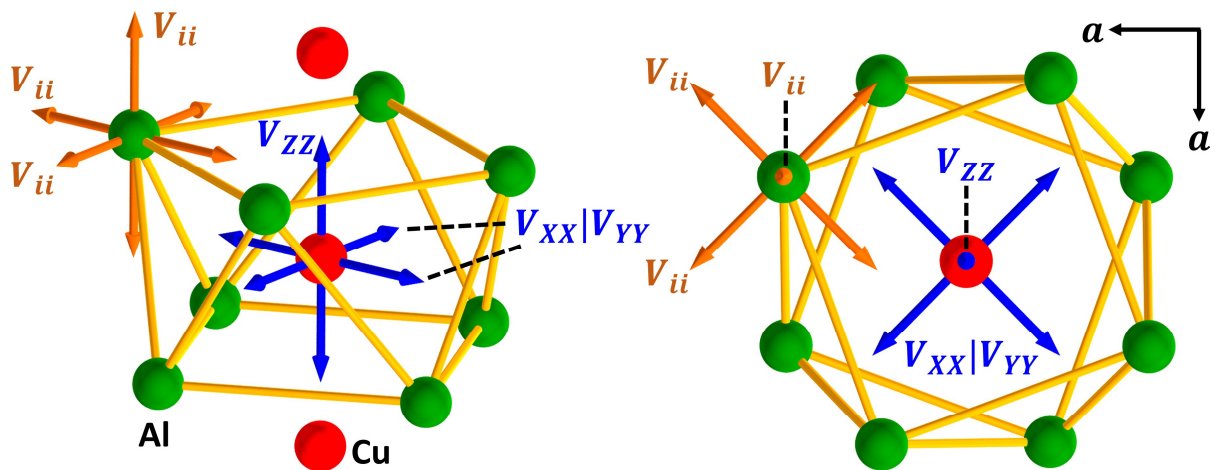


Abb. 6.2: Darstellung der Hauptachsen des EFG gemäß den Symmetriestriktionen der von Cu (rot) und Al (grün) besetzten Wyckoff - Positionen in der Raumgruppe $I4/mcm$. Links: Übersicht. Rechts: Blick entlang der kristallographischen c - Achse. Die Orientierungen der Hauptachsen des Cu - EFG - Tensors (blau) sind eindeutig, jedoch sind V_{XX} und V_{YY} auf Grund der Axialsymmetrie des Tensors ununterscheidbar. Die Orientierung des Al - EFG - Tensors (orange) entspricht dem Cu - Tensor. Die Zuordnung der Hauptachsen V_{ii} ist auf Grundlage der Punktlagensymmetrie jedoch nicht möglich. Gelbe Linien veranschaulichen die quadratisch - antiprismatische Koordinationssphäre der Cu - Atome.

6.2 Die Cu - defizitäre Phase $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$

Die im vorigen Abschnitt vorgestellte Struktur wurde am Beispiel von CuAl_2 beschrieben, jedoch wird die Verbindung im idealen Stoffmengenverhältnis von 1 : 2 für Cu und Al in der Realität nicht beobachtet.^[98] Stattdessen wurde bereits 1933 die Existenz eines Homogenitätsbereichs für leicht erhöhte Aluminiumanteile zwischen 67.07 % und 68.08 % bei 548°C nachgewiesen.^[106] 2006 wurde dieser für die mittlerweile als $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ verstandene Phase für Substitutionsgrade von $0.012 \leq x \leq 0.059$ bei 500°C bestätigt.^[101]

In der Vergangenheit wurden verschiedene Modelle zur Erklärung der Abweichung von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung diskutiert.^[101-103] Neben dem Modell der Cu - Leerstellen wurde unter anderem die Substitution von Cu durch Al - Atome diskutiert. Darüber hinaus wurde auch der umgekehrte Fall postuliert, in dem Cu - Atome die Al - Position besetzen. Letzterer widerspricht jedoch dem vielfach experimentell beobachteten Al - Überschuss in $Cu_{1-x}Al_2$.

Im Rahmen einer Kombination aus Spin - Echo Double Resonance (SEDOR) - NMR - Experimenten und der Berechnung der zweiten Momente konnten Cu - Fehlstellen eindeutig als Ursache für das Cu - Defizit identifizieren.^[42] Auf Basis von Überstrukturmodellen wurden die Bildungsenergien der verschiedenen vorgeschlagenen lokalen Ordnungsvarianten zudem von *Mausolf* QM berechnet und die Präsenz von Cu - Fehlstellen als energetisch günstigste Anordnung identifiziert.^[85]

6.3 QM - Rechnungen

Im Rahmen seiner Dissertation wurde von *Mausolf* eine $2x2x3$ Überstruktur zur Modellierung einer isolierten Cu - Fehlstelle in der vorgestellten Struktur von $CuAl_2$ erzeugt. Diese beinhaltet insgesamt 143 Atome und wird in der Raumgruppe $P1$ beschrieben. Dies entspricht einem Substitutionsgrad von $x = 0.021$ und liegt somit im Homogenitätsbereich von $Cu_{1-x}Al_2$ mit $0.012 \leq x \leq 0.059$.^[100] Die Überstruktur wurde zunächst einer Strukturoptimierung mit dem Programm *VASP* unterzogen, bevor im Anschluss die relevanten Quadrupolkopplungsparameter sowie die Orientierungen der EFG - Tensoren mit dem Programm *WIEN2k* QM - berechnet wurden. Der Symmetrieabstieg in die Raumgruppe $P1$ hat den Vorteil, dass die während der Strukturoptimierung durchgeführten Atompositionsverschiebungen und Anpassungen der Gitterparameter frei von jeglichen Symmetrierestriktionen erfolgen. Auf diese Weise kann unter anderem der Einfluss der Cu - Leerstelle auf die Position der umliegenden Atome ohne Symmetrievorgaben untersucht werden. Ebenso werden die NMR - Wechselwirkungsparameter und EFG - Tensororientierungen für alle Atome individuell und unabhängig von der Raumgruppensymmetrie berechnet.

In Tabelle 6.2 sind die Gitterparameter der vorliegenden Überstruktur nach durchgeführter Strukturoptimierung aufgeführt. Abbildung 6.3 zeigt die zugehörige Struktur. Die Elementarzelle weist

Tab. 6.2: Gitterparameter von $CuAl_2$ in der $2x2x3$ Überstruktur in der Raumgruppe $P1$.^[85]

Gitterparameter	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
	12.1478	14.5062

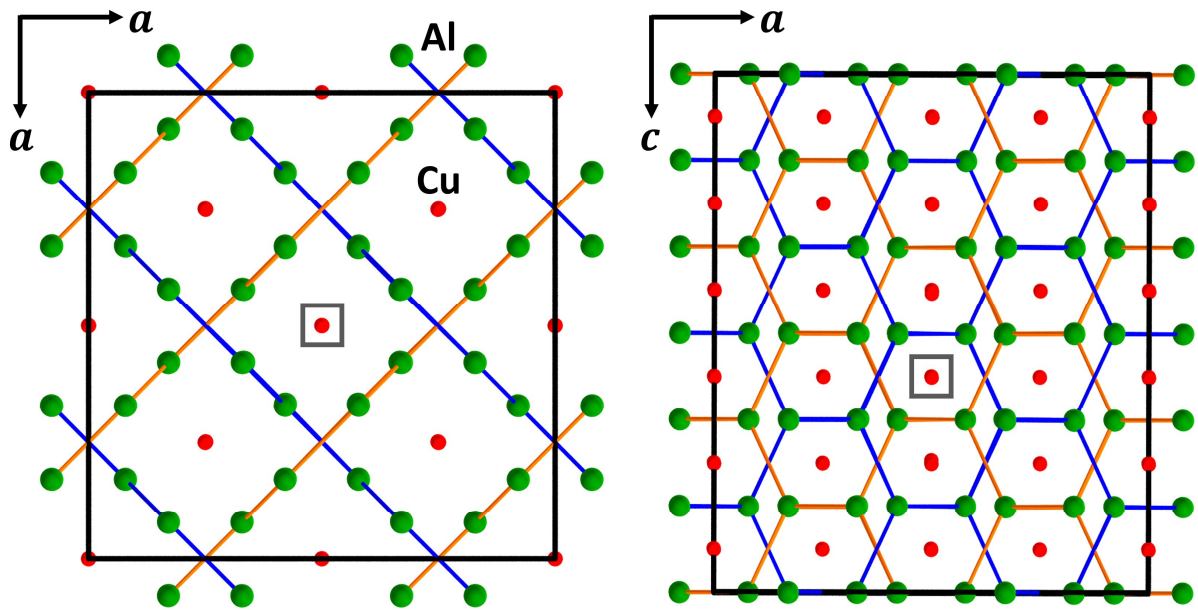


Abb. 6.3: Elementarzelle der $2 \times 2 \times 3$ Überstruktur von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ aus verschiedenen Perspektiven.^[85] Cu - Atome sind in rot, Al - Atome in grün dargestellt. Orange und blaue Linien veranschaulichen die interpenetrierenden, Graphit - ähnlichen Netzwerke. Links: Blickrichtung entlang der c - Achse. Rechts: Blick auf die ac - Ebene. Das graue Quadrat deutet die Position der Cu - Fehlstelle an.

nunmehr Stränge zu je sechs Cu - Atomen entlang der kristallographischen c - Achse auf. Die Cu - Fehlstelle ist aus den gezeigten Blickwinkeln nicht zu erkennen und ist im zentralen Cu - Strang lokalisiert. Die Position wird durch graue Quadrate angedeutet.

Neben der Überstruktur wurden die beschriebenen Größen zudem auf Grundlage der vorgestellten CuAl_2 - Struktur in der Raumgruppe $I4/mcm$ bestimmt.^[85] Der Vergleich der verschiedenen Strukturen erlaubt eine Analyse der Reichweite des Einflusses der Leerstelle auf die Kopplungsparameter und EFG - Tensororientierungen der umliegenden Atome.

Zudem lässt ein Vergleich der resultierenden NMR - Signale mit experimentellen Daten eine Aussage über die Strategie zur Anpassung von NMR - Spektren fehlgeordneter Verbindungen auf Basis QM - Rechnungen zu. Auf diese Weise kann die Anzahl der Koordinationssphären der Fehlstelle identifiziert werden, die erheblich verschiedene Werte gegenüber der geordneten Struktur aufweisen und gleichzeitig experimentell beobachtet werden können.

Im Folgenden werden die signifikant verschiedenen Quadropolkopplungsparameter und EFG - Tensororientierungen auf Basis der vorliegenden Überstrukturrechnung vorgestellt und diskutiert. Eine detaillierte Analyse des Einflusses der Fehlstelle auf die Atompositionen wird im Rahmen der Dissertation von *Mausolf* durchgeführt und wird daher nicht näher betrachtet.^[85]

6.3.1 Cu - Atome in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$

An Hand der theoretischen Berechnungen von *Mausolf* werden insgesamt drei signifikant verschiedene chemische Umgebungen der Cu - Atome beobachtet. Für die folgenden Diskussionen wurden alle Cu - Atome der vorliegenden Überstruktur einer dieser Umgebungen zugeordnet.

Alle außerhalb des Cu - Strangs der Fehlstelle lokalisierten Cu - Atome werden nachfolgend als Cu(1) bzw. Bulk - Position bezeichnet. Cu(2) beschreibt die beiden in direkter Nachbarschaft zur Leerstelle lokalisierten Atome. Die verbliebenen drei Atome innerhalb des betroffenen Cu - Strangs werden zu Cu(3) zusammengefasst. Die Mittelwerte der verschiedenen Quadrupolkopplungsparameter werden zusammen mit den entsprechenden Werten der geordneten Verbindung CuAl_2 in Tabelle 6.3 aufgeführt. Ein Vergleich von Größe und Ausrichtung der beschriebenen EFG - Tensoren ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

Die beschriebenen Atome der Überstruktur weisen untereinander signifikant abweichende Hauptkomponenten des EFG auf. Für Cu(1) werden ca. 14 % größere V_{ZZ} - Werte gegenüber der geordneten Struktur von CuAl_2 berechnet. Im Vergleich zu Cu(1) werden für Cu(2) hingegen um den Faktor drei verringerte Beträge von V_{ZZ} beobachtet. Cu(3) weist um ca. 15 % geringere Werte gegenüber der Bulk - Position Cu(1) auf und zeigt sehr gute Übereinstimmung mit der Cu - Position in der Raumgruppe $I4/mcm$ von CuAl_2 .

Der Asymmetrieparameter η_Q zeigt keine systematische Varianz als Funktion des Abstandes zur Cu - Leerstelle. Während innerhalb des fehlgeordneten Cu - Strangs für Cu(2) und Cu(3) identische Werte zu CuAl_2 beobachtet werden, weisen die Cu(1) - Tensoren marginale Abweichungen von der Axialsymmetrie auf (Tab. 6.3).

Die Ausrichtung der EFG - Tensoren ist für alle Cu - Atome nahezu identisch. Mit vernachlässigbaren Abweichungen von maximal 2.5° sind die Hauptkomponenten der Tensoren entlang der kristallo -

Tab. 6.3: Vergleich der auf Grundlage der Überstruktur QM - berechneten Quadrupolkopplungsparameter der Cu - Atome in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ sowie der entsprechenden Parameter für Cu in CuAl_2 .^[85] Cu(1) beschreibt alle Cu - Atome außerhalb des Cu - Strangs der Fehlstelle. Cu(2) stellt die beiden benachbarten Atome der Leerstelle entlang der kristallographischen c - Achse dar. Die verbliebenen drei Atome im fehlgeordneten Cu - Strang werden als Cu(3) zusammengefasst. Die aufgeführten Wechselwirkungsparameter beschreiben den Mittelwert. Standardabweichungen werden gegebenenfalls in Klammern angegeben.

	$V_{ZZ} / 10^{21} \text{Vm}^{-2}$	η_Q
Cu(1)	-3.06(6)	0.04(3)
Cu(2)	-0.96	0.00
Cu(3)	-2.59(6)	0.00
Cu in CuAl_2	-2,68	0

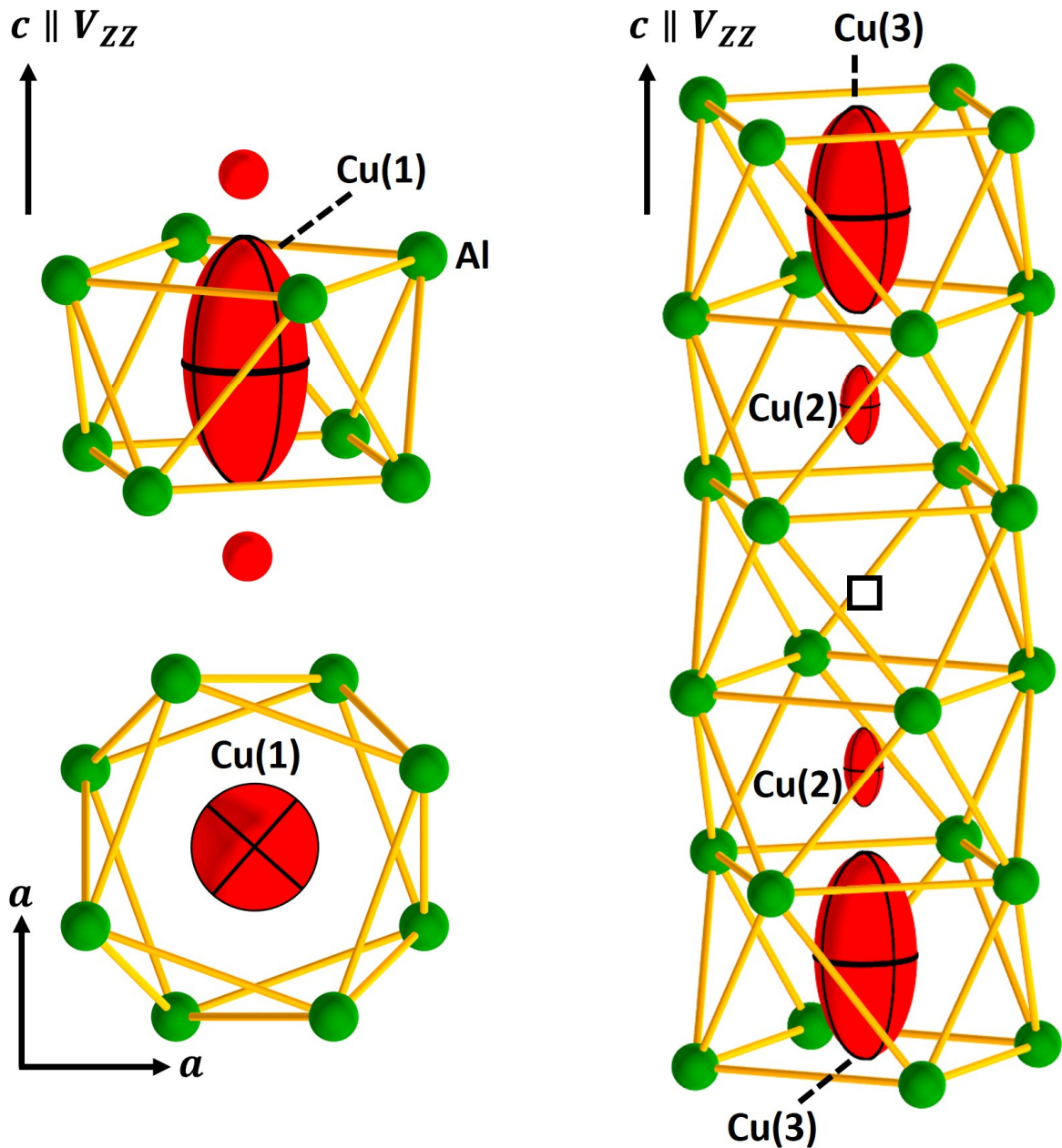


Abb. 6.4: Vergleich der EFG - Tensoren der Cu - Atome im geordneten Cu - Strang (links) und im fehlgeordneten Cu - Strang (rechts). Cu(1) ist sowohl als Übersicht (oben links) als auch in Blickrichtung der kristallographischen c - Achse dargestellt (unten links). Die relativen Größen der Cu(1) -, Cu(2) - und Cu(3) - Tensoren entsprechen den in Tabelle 6.3 aufgeführten Größen. Die Cu - Atome bzw. - Tensoren sind rot, die Al - Atome grün und die Position der Leerstelle wird durch ein schwarzes Quadrat dargestellt. Orange Linien veranschaulichen die quadratisch - antiprismatische Koordinationssphäre der Cu - Atome.

graphischen c - Achse orientiert. Dementsprechend verlaufen die übrigen Hauptachsen annähernd parallel zur ab - Ebene der Elementarzelle. Letztere weisen für verschiedene Cu - Atome eine Verdrehung um V_{ZZ} innerhalb der ab - Ebene auf. Mit zunehmendem Abstand zur Fehlstelle nehmen V_{XX} und V_{YY} nahezu identische Winkel von 45° gegenüber der a - bzw. b - Achse der Elementarzelle ein. Obwohl die Tensoren in der vorliegenden Raumgruppe $P1$ keinen Symmetrierestriktionen

unterliegen, werden in großer Entfernung zur Cu - Leerstelle Tensororientierungen beobachtet, die der Punktlagensymmetrie der Wyckoff - Position $4a$ in der Raumgruppe $I4/mcm$ entsprechen. Für die Anpassung orientierungsabhängiger NMR - Signale ist die beschriebene Verdrehung um V_{ZZ} auf Grund der Axialsymmetrie der Tensoren irrelevant.

6.3.2 Al - Atome in $Cu_{1-x}Al_2$

Die von *Mausolf* durchgeführte Analyse der Entwicklung von V_{ZZ} als Funktion des Abstandes zur Cu - Fehlstelle zeigt, dass nur die erste Al - Koordinationssphäre signifikant verschiedene Werte gegenüber der übrigen Al - Atome der Überstruktur aufweisen.^[85] Auf Grund dessen beschränken sich die folgenden Untersuchungen der berechneten Quadrupolkopplungsparameter sowie der EFG - Tensororientierungen auf die erste Koordinationssphäre sowie auf die weit von der Leerstelle entfernten Al - Atome.

Für die nachfolgenden Diskussionen werden die Al - Atome, welche die am weitesten zur Leerstelle entfernten Cu - Atome koordinieren, als Al(1) bzw. Bulk - Position bezeichnet. Al(2) beschreibt die acht Al - Atome, die die erste Koordinationssphäre der Cu - Fehlstelle bilden. Die Quadrupolkopplungsparameter für die beschriebenen Al - Umgebungen werden in Tabelle 6.4 unter Angabe der Standardabweichung zusammengefasst. Zudem werden die entsprechenden Parameter der geordneten $CuAl_2$ - Struktur aufgeführt.

Al(1) zeigt durchschnittlich 10 % geringere Beträge für V_{ZZ} und 23 % höhere Werte für η_Q im Vergleich zu den entsprechenden Größen in $CuAl_2$, die in der Raumgruppe $I4/mcm$ berechnet wurden. Zudem werden innerhalb der betrachteten Koordinationssphäre Abweichungen von bis zu 10 % für V_{ZZ} beobachtet. Dies kann zum einen darauf hindeuten, dass die Vergrößerung der Elementarzelle nicht ausreicht, um den Einfluss einer isolierten Fehlstelle hinreichend genau abbilden zu können. Dies würde sowohl den zuvor vorgestellten Untersuchungen der Cu - Atome widersprechen und wäre zudem bei Abständen von bis zu 10 Å äußerst unwahrscheinlich. Der wahrscheinlichere Grund ist die

Tab. 6.4: QM - berechnete Quadrupolkopplungsparameter der Al - Atome in $CuAl_2$ und der Umgebungen Al(1) und Al(2) in $Cu_{1-x}Al_2$.^[85] Für die Berechnungen auf Basis der $2x2x3$ - Überstruktur werden jeweils Mittelwerte aufgeführt. Die Standardabweichung wird gegebenenfalls in Klammern angegeben.

	$V_{ZZ} / 10^{21}Vm^{-2}$	η_Q
Al(1)	-0.75(4)	0.53(1)
Al(2)	-0.98	0.97
Al in $CuAl_2$	-0.83	0.43

durchgeführte Strukturoptimierung der Überstruktur in *VASP*, die auf Grund der Abwesenheit jeglicher Symmetrieelemente selbst für die weit zur Leerstelle entfernten Al - Atome zu signifikant verschiedenen Verschiebungen der Atompositionen geführt hat.^[85]

Im Gegensatz zu Al(1) zeigen die acht Al(2) - Atome identische Werte für V_{ZZ} bzw. η_Q . Gegenüber der geordneten Verbindung CuAl_2 sind V_{ZZ} und η_Q mit Abweichungen von 18 % bzw. 126 % erheblich verschieden.

Abbildung 6.5 zeigt die Orientierungen der EFG - Tensoren für die vorgestellten Al - Umgebungen:

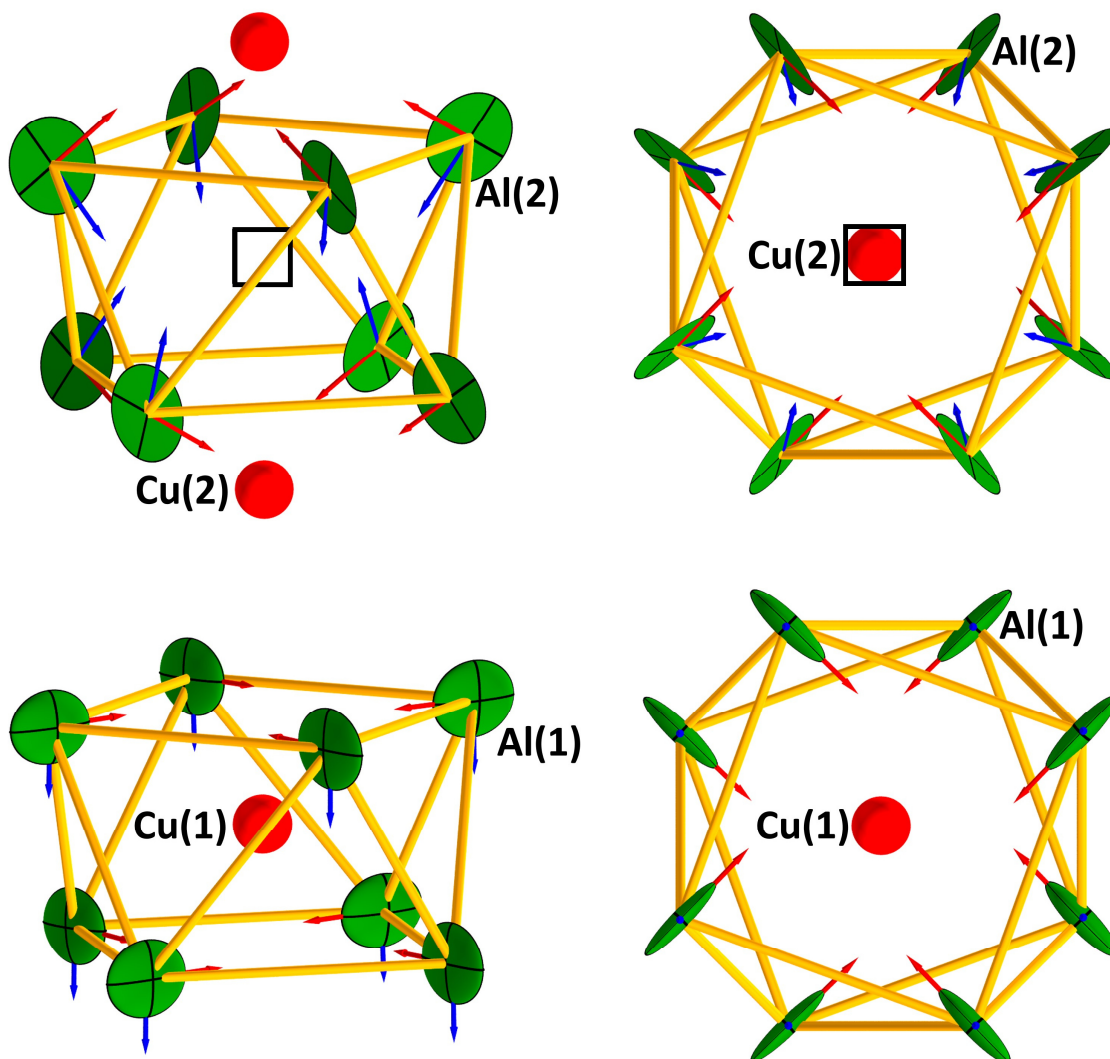


Abb. 6.5: Vergleich der QM - berechneten EFG - Tensororientierungen der Al - Atome (grün) für Al(1) in größtmöglicher Entfernung zur Cu - Fehlstelle (unten) sowie für Al(2) in der Umgebung der Leerstelle (oben). Die Position der Leerstelle wird durch ein schwarzes Quadrat dargestellt. Links: Übersicht. Rechts: Blick entlang der kristallographischen c - Achse. Orange Linien veranschaulichen die quadratisch - antiprismatische Koordinationssphäre der Cu - Atome. Rote und blaue Vektoren deuten die Orientierung von V_{ZZ} bzw. V_{XX} an.

Obwohl die QM - Rechnungen in der Raumgruppe $P1$ durchgeführt wurden, folgen die Orientierungen der EFG - Tensoren für Al(1), analog zu Cu(1), unter Vernachlässigung marginaler Abweichungen der

Punktlagensymmetrie der Al - Position in der Raumgruppe $I4/mcm$. V_{XX} verläuft entlang der kristallographischen c - Achse, während V_{YY} und V_{ZZ} annähernd 45° - Winkel zur a - bzw. b - Achse in der ab - Ebene bilden. Der maximal beobachtete Winkel von V_{XX} gegenüber der c - Achse beträgt 2.5° . Innerhalb der in Abbildung 6.5 dargestellten Al - Quadrate ober - und unterhalb der Cu - Atome bzw. der Leerstelle liegen die Tensoren entlang der c - Achse um 90° verdreht vor.

Die beschriebene Verdrehung wird ebenfalls für die Al(2) - Umgebung beobachtet, jedoch liegen die Al(2) - EFG - Tensoren willkürlich in Bezug zur Elementarzelle orientiert vor. V_{ZZ} nimmt für die Al(2) - Atome Winkel von ca. 60° gegenüber der kristallographischen c - Achse und ca. 29° bzw. 61° zur a - Achse ein.

6.4 NMR - spektroskopische Untersuchungen am $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ - Einkristall

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene orientierungsabhängige NMR - Untersuchungen an einem Einkristall der Verbindung $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ durchgeführt. Die experimentelle Durchführung der nachfolgend vorgestellten ^{65}Cu - und ^{27}Al - NMR - Experimente erfolgte durch *Frank Haarmann* an der RWTH Aachen University. Für die ^{65}Cu - Untersuchungen wurde der Einkristall in 10° - Schritten um die kristallographische a - Achse senkrecht zum Magnetfeld gedreht. Die Drehung des Einkristalls im Rahmen der ^{27}Al - NMR - Experimente erfolgte um jeweils 22.5° um die senkrecht zum externen Magnetfeld ausgerichtete kristallographische c - Achse.

Im folgenden Kapitel wird zunächst die Synthese und Charakterisierung des vorliegenden Einkristalls erläutert. Im Anschluss werden theoretische Überlegungen in Bezug auf die erwarteten NMR - Signale und Intensitätsverhältnisse auf Grundlage der Ergebnisse der QM - Rechnungen vorgestellt. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die experimentellen NMR - Signale auf Basis der berechneten EFG - Tensororientierungen und Quadrupolkopplungsparameter angepasst. Des Weiteren wird die Qualität der QM - Rechnungen hinsichtlich der Orientierung der EFG - Tensoren sowie der Wechselwirkungsparameter diskutiert. Zum Ende des Kapitels wird ein Ausblick für weitere Untersuchungen der vorliegenden Verbindung gegeben.

6.4.1 Synthese und Charakterisierung

Der vorliegende Einkristall wurde gemeinschaftlich von *Dr. Marcus Schmidt* und *Dr. Andreas Leithe - Jasper* am Max - Planck - Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden synthetisiert. Zunächst wurden ca. 10 g der eingewogenen Elemente im Lichtbogenofen aufgeschmolzen und anschließend im wassergekühlten Hukin - Tiegel im Hochfrequenzofen homogenisiert. Die Schmelze

wurde in Cu - Gussformen zu einem zylindrischen Barren gegossen, welcher im Anschluss nach einem modifizierten Bridgman - Verfahren kristallisiert wurde.^[105]

Der Kristall wurde hinsichtlich Güte und Wachstumsrichtung im Röntgenographischen Speziallabor des Instituts für Werkstoffwissenschaft der Technischen Universität Dresden untersucht. Bruchstücke des einkristallinen Bereichs wurden darüber hinaus einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen, während die Bestimmung der Gitterparameter mittels Röntgenpulverdiffraktometrie mit dem internen Standard Germanium erfolgte. Die Zusammensetzung entspricht $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ mit $x = 0.025(8)$.^[105]

Der vorliegende Einkristall wurde von *Dr. Ulrich Burkhardt* entlang der kristallographischen Achsen zurechtgeschnitten und unmittelbar vor den NMR - spektroskopischen Untersuchungen von *Frank Haarmann* an der RWTH Aachen University für 48 Stunden bei 400 °C thermisch nachbehandelt.

6.4.2 Intensitäten und Signalverläufe

Da die für die QM - Berechnungen gewählte Überstruktur mit $x = 0.021$ und der untersuchte Einkristall mit $x = 0.025(8)$ ähnliche Substitutionsgrade aufweisen, werden die folgenden Überlegungen an Hand der Elementarzelle der Überstruktur vorgenommen.

Auf Grundlage der QM - Rechnungen an der vorgestellten Überstruktur wurden gemäß Tabelle 6.3 auf S. 80 sowie Abbildung 6.4 auf S. 81 drei signifikant verschiedene Cu - Umgebungen identifiziert. Von den 47 Cu - Atomen werden 42 Atome der Cu(1) -, zwei Atome der Cu(2) - und drei Atome der Cu(3) - Umgebung zugeordnet. Unter Vernachlässigung der marginalen Abweichungen der Asymmetrieparameter η_Q sowie der relativen Tensororientierungen resultiert eine Drehung des Einkristalls um die senkrecht zum Magnetfeld orientierte kristallographische a - Achse in jeweils einem Signal für jede Umgebung. Die beschriebene Verdrehung der EFG - Tensoren um V_{ZZ} ist auf Grund der Axialsymmetrie der EFG - Tensoren für orientierungsabhängige NMR - Untersuchungen irrelevant. Demzufolge wird ein Intensitätsverhältnis von 42 : 2 : 3 für Cu(1) : Cu(2) : Cu(3) unter der Voraussetzung erwartet, dass die verschiedenen Signalbeiträge experimentell aufgelöst werden können. Auf Grund der Ähnlichkeit der Quadrupolkopplungsparameter für Cu(1) und Cu(3) sowie der identischen Orientierung der entsprechenden EFG - Tensoren besteht die Möglichkeit, dass die resultierenden Signale experimentell nicht unterschieden werden können. In diesem Fall würde ein Intensitätsverhältnis von 45 : 2 für Cu(1+3) : Cu(2) erwartet.

Im Hinblick auf die relevanten Al - Umgebungen werden für Al(2) insgesamt acht der 96 Atome in erster Koordinationssphäre der Leerstelle signifikant beeinflusst. Die 88 verbleibenden Al - Atome werden der Bulk - Umgebung Al(1) zugeordnet. Für eine perfekte Orientierung der a - Achse des Einkristalls entlang der externen Magnetfeldachse würde nur ein NMR - Signal für Al(1) erwartet. Diese

Erwartung gilt nur unter Vernachlässigung der beschriebenen Abweichungen der Orientierung der EFG - Tensoren gegenüber den Symmetrievorgaben der geordneten Struktur in der Raumgruppe $I4/mcm$. Des Weiteren werden identische Quadrupolkopplungsparameter aller 88 Bulk - Atome vorausgesetzt. Eine Drehung des Einkristalls um die kristallographische c - Achse resultiert sowohl in der fehlgeordneten als auch in der geordneten Struktur in zwei unabhängigen Signalverläufen. In $CuAl_2$ existiert zwar nur eine kristallographische Al - Position, jedoch sind die Al - Atome für die beschriebenen Orientierungen des Einkristalls nicht magnetisch äquivalent.

Für die signifikant verschiedene Orientierung des Al(2) - EFG - Tensors in Bezug zur Elementarzelle werden, unter Voraussetzung der oben beschriebenen Näherungen und der perfekten Ausrichtung der kristallographischen a - Achse des Einkristalls entlang der externen Magnetfeldachse, zwei Signalkomponenten erwartet. Eine Drehung des Einkristalls um die c - Achse resultiert entsprechend in vier individuellen Signalentwicklungen. Abbildung 6.6 zeigt das beschriebene Verhalten an Hand von Simulationen der Umgebungen Al(1) und Al(2) für $\chi = 0^\circ$ und einer zu 0° verschiedenen Orientierung.

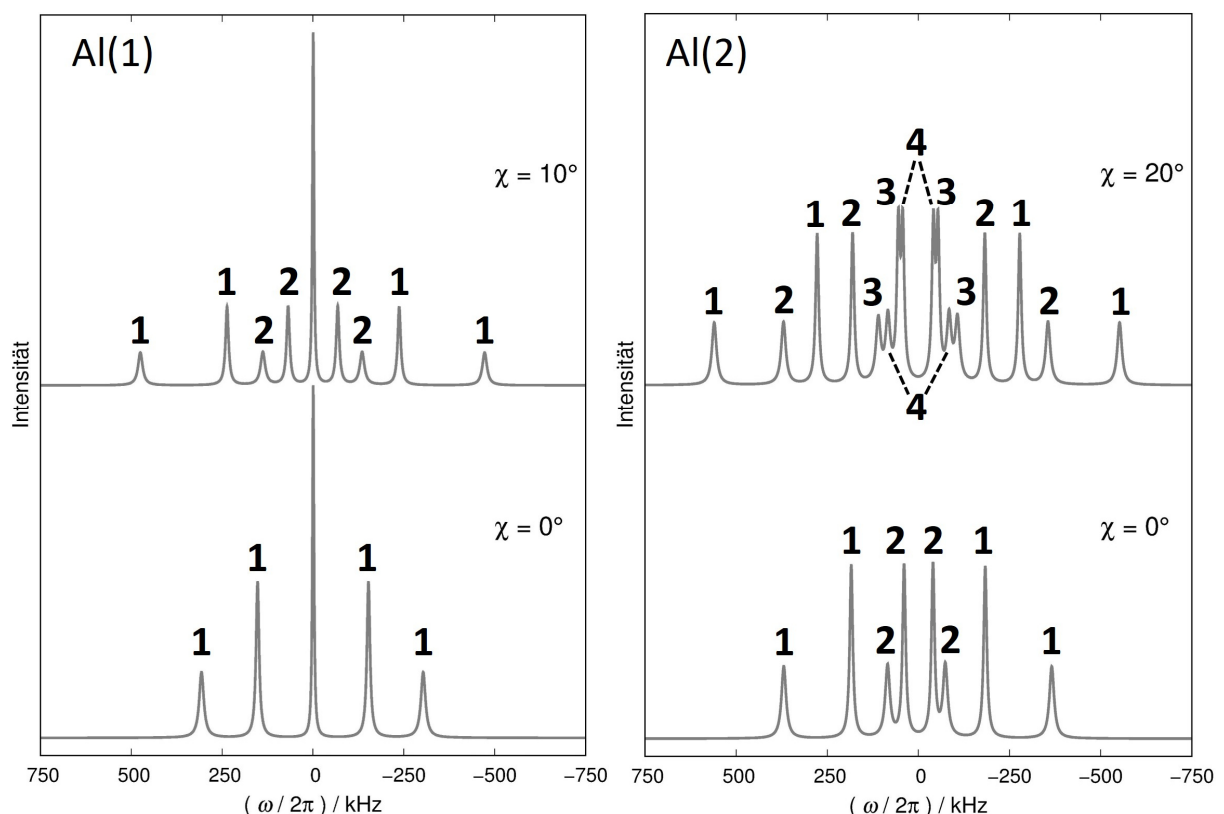


Abb. 6.6: Simulation der ^{27}Al - NMR - Signale der Umgebungen Al(1) (links) und Al(2) (rechts) für $\chi = 0^\circ$ (unten) und einer von 0° verschiedenen Orientierung (oben) der kristallographischen a - Achse gegenüber der externen Magnetfeldachse. Die c - Achse ist senkrecht zum externen Magnetfeld orientiert. Der Anschaulichkeit halber werden für Al(2) nur die Satellitensignale gezeigt. Die relativen Intensitäten der Al(1) - und Al(2) - Signale wurden willkürlich gewählt. Identische Zahlen gehören der gleichen Signalkomponente an.

Das Intensitätsverhältnis von 88 : 8 bzw. 11 : 1 für Al(1) : Al(2) verändert sich somit auf Grund der doppelten Anzahl von Al(2) - gegenüber Al(1) - Signalen zu 22 : 1. Folglich werden für die durchgeführten Messungen der verschiedenen Isotope ähnliche Intensitätsverhältnisse der Majoritäts - zur Minoritätskomponente erwartet.

6.4.3 ^{65}Cu - NMR - Untersuchungen

Im Rahmen der 2007 von *Haarmann, Armbrüster* und *Grin* durchgeführten Analyse der lokalen Ordnungsvarianten in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ wurden diverse NMR - Messungen an regulären und orientierten Pulverproben durchgeführt. Auf Basis verschiedener $^{63,65}\text{Cu}$ - NMR - Experimente konnten zwei verschiedene Signalbeiträge beobachtet und die entsprechenden Quadrupolkopplungsparameter bestimmt werden.^[42] Das beobachtete Intensitätsverhältnisses von 24 : 1 liegt in derselben Größenordnung wie die vorab diskutierten Erwartungen auf Basis der von *Mausolf* durchgeführten Berechnungen. Ein Vergleich der von *Haarmann et al.* bestimmten, der QM - berechneten und der im Folgenden am Einkristall bestimmten Quadrupolkopplungsparameter wird in Tabelle 6.5 auf Seite 89 angeführt.

Im Zuge der ^{65}Cu - Untersuchungen wurden insgesamt 18 verschiedene NMR - Spektren in verschiedenen Winkeleinstellungen des Einkristalls gegenüber dem externen Magnetfeld gemessen. Zwischen den einzelnen Experimenten wurde der Einkristall um jeweils 10° um die kristallographische a - Achse senkrecht zum Magnetfeld gedreht. Auf Grund der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Hysterese, die beim Wechsel der Drehrichtung des Goniometers beobachtet wird, wurde der Drehwinkel zwischen den ersten beiden Messungen von 10° auf 8° korrigiert. Im Anschluss wurde die Drehrichtung des Goniometers beibehalten.

Abbildung 6.7 zeigt die beschriebenen ^{65}Cu - NMR - Spektren und die auf Basis der vorliegenden Überstruktur durchgeführten Anpassungen der Signale. χ beschreibt den Winkel zwischen der kristallographischen c - Achse und der externen Magnetfeldachse. Der Startwinkel von 16.5° wurde an Hand der beobachteten Signalverläufe bestimmt.

Analog zu den 2007 von *Haarmann et al.* durchgeführten NMR - Untersuchungen wurden am vorliegenden Einkristall ebenfalls zwei verschiedene Signalkomponenten beobachtet.^[42] Die Signale weisen ähnlich verschiedene Intensitäten im ungefähren Verhältnis von 20 : 1 auf. Der charakteristische Verlauf der relativen Frequenzverschiebung in Abhängigkeit des Drehwinkels ist für beide Signalkomponenten identisch. Die absolute Signalverschiebung des intensiveren Signals ist jedoch erheblich stärker ausgeprägt. Auf Grund der offensichtlich deutlich verschiedenen Größen der Hauptkomponenten des EFG und des Ausbleibens einer dritten Signalkomponente wurden die in

Tabelle 6.3 auf Seite 80 aufgeführten Quadrupolkopplungsparameter der Atome Cu(1) und Cu(2) als Startwerte für die simultane least - squares Anpassung der Signale verwendet.

Die Simulationen auf Grundlage der in Tabelle 6.5 aufgeführten Wechselwirkungsparameter zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen NMR - Spektren. Die Entwicklung der Signalverschiebung wird über den gesamten Winkelbereich von 170° sehr präzise wiedergegeben. Die Quadrupolkopplungsparameter der beobachteten Signalkomponenten stimmen zudem sehr gut sowohl mit den 2007 experimentell bestimmten als auch mit den von *Mausolf* QM - berechneten Werten überein.^[42,85]

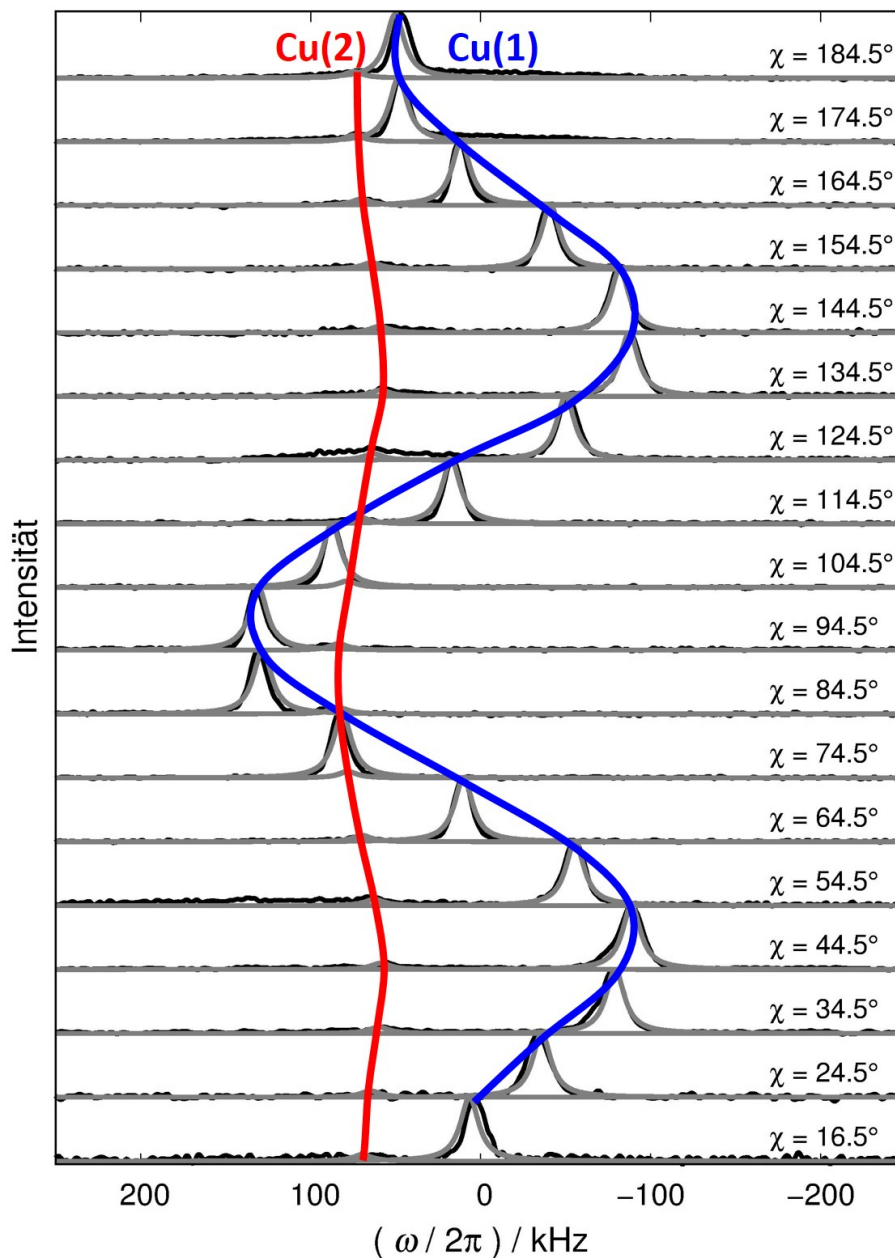


Abb. 6.7: Darstellung der experimentellen ^{65}Cu - NMR - Signale des Zentralübergangs (schwarz) und Simulationen (grau) auf Basis der in Tabelle 6.5 aufgeführten Wechselwirkungsparameter in Abhängigkeit des Drehwinkels χ . Der Einkristall wurde um die kristallographische a - Achse senkrecht zum Magnetfeld gedreht. Blaue und rote Linien zeigen den Verlauf der Signalmaxima von Cu(1) bzw. Cu(2).

Tab. 6.5: Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Einkristall bestimmten Wechselwirkungsparameter sowie der von *Mausolf* QM - berechneten und der 2007 experimentell bestimmten Quadrupolkopplungsparameter der Cu - Atome in $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$. Cu(2) beschreibt die Cu - Atome in Nachbarschaft der Fehlstelle. Cu(1) stellt die weiter entfernten Cu - Atome außerhalb des Cu - Strangs der Fehlstelle dar. Für die QM - berechneten Wechselwirkungsparameter wurde jeweils der Mittelwert berechnet. Standardabweichungen werden gegebenenfalls in Klammern angegeben.

	Einkristall		Exp. 2007 ^[42]		QM - Rechnung ^[85]	
	Cu(1)	Cu(2)	Cu(1)	Cu(2)	Cu(1)	Cu(2)
$ V_{ZZ} / 10^{21} \text{Vm}^{-2}$	2.85	0.95	2.84	1.02	3.06(6)	0.96
η_Q	0.00	0.00	0	0	0.04(3)	0.00
$\Delta_{iso} / \text{ppm}$	480	660	-	-	-	-
$\Delta_{aniso} / \text{ppm}$	0*	0*	-	-	-	-
η_Δ	0*	0*	-	-	-	-

* festgelegt und nicht Teil der Optimierung.

Die Abweichungen der experimentell bestimmten Parameter von den QM - berechneten Größen sind deutlich geringer als die üblicherweise erwarteten Diskrepanzen von bis zu 15 % für V_{ZZ} sowie ± 0.1 für η_Q .^[17] Entgegen der QM - Berechnungen auf Basis der vorgestellten Überstruktur, die gemäß Tabelle 6.3 auf Seite 80 drei signifikant verschiedene chemische Umgebungen der Cu - Atome aufzeigt, werden im Experiment lediglich die zahlenmäßig häufigste und seltenste Umgebung beobachtet. Die Abwesenheit der dritten Signalkomponente kann verschiedene Erklärungen haben. Auf Grundlage der vorliegenden Rechnung und experimentell bestimmten Signale kann die Ursache jedoch nicht eindeutig identifiziert werden.

Die QM - berechneten Hauptkomponenten des EFG zeigen für die Cu(1) - und Cu(3) - Umgebungen Abweichungen von +7.4 % bzw. -8.8 % gegenüber dem im Rahmen der Anpassung des Cu(1) - Signals bestimmten Wert für V_{ZZ} . Beide berechneten Werte liegen somit deutlich innerhalb des beschriebenen Vertrauensintervalls von 15 %. Im Hinblick auf die spektrale Breite der Cu(1) - Signale erscheint diese mit ca. 40 kHz verhältnismäßig groß im Vergleich zu entsprechenden Einkristallsignalen geordneter Strukturen. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die Signalbeiträge der Cu(3) - Atome Teil der beobachteten Cu(1) - Signale sind.

In Bezug auf die experimentellen Untersuchungen besteht zudem die Möglichkeit, dass die Cu(3) - Atome im Vergleich zu den anderen Atomen signifikant verschiedene Pulslängen bzw. -leistungen zur optimalen Anregung aufweisen und die verwendeten Parameter somit schlicht ungeeignet sind.^[107] Angesichts der ähnlichen Größen der Hauptkomponente des EFG für Cu(1) und Cu(3) ist dieser Fall jedoch eher unwahrscheinlich.

Im Hinblick auf die QM - Berechnungen sind verschiedene Szenarien denkbar. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die Quadrupolkopplungsparameter, z.B. durch Verwendung einer zu geringeren Anzahl von k - Punkten, nicht hinreichend genau berechnet worden sind. Gemäß der Dissertation von *Mausolf* wurde die Konvergenz der k - Punkte jedoch überprüft.^[85] Zum anderen könnte die Vergrößerung der Elementarzelle von CuAl_2 entlang der kristallographischen c - Achse nicht ausreichend sein, um eine isolierte Fehlstelle zufriedenstellend abzubilden. Diese Möglichkeit wird durch die Tatsache gestützt, dass selbst die am weitesten entfernten Cu - Atome innerhalb des betroffenen Cu - Strangs erheblich verschiedene V_{ZZ} - Werte gegenüber der Cu(1) - Position aufweisen. Darüber hinaus wäre eine lokale Ansammlung von Cu - Leerstellen innerhalb eines Cu - Strangs mit beispielsweise jeweils zwei Zwischenatomen denkbar. Eine weitere mögliche Ursache ist die vorab durchgeführte Strukturoptimierung in *VASP*, die für $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ gegenüber den experimentell bestimmten Werten größere Abweichungen im Vergleich zur röntgenographisch bestimmten Struktur gezeigt hat.

6.4.4 ^{27}Al - NMR - Untersuchungen

Vorangegangene ^{27}Al - NMR - Untersuchungen an $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ resultierten in deutlich verschiedenen Quadrupolkopplungsparametern der Al - Atome. 1975 führten *Torgeson* und *Barnes* ^{27}Al - NMR - Messungen an einer regulären Pulverprobe durch und bestimmten die Wechselwirkungsparameter $V_{ZZ} \cong 0.8 \times 10^{21} \text{Vm}^{-2}$ und $\eta_Q = 0.41$.^[104] Ähnliche Untersuchungen von *Bastow* und *Celotto* resultierten 2003 in den erheblich abweichenden Größen $V_{ZZ} \cong 1.4 \times 10^{21} \text{Vm}^{-2}$ und $\eta_Q \cong 0.2$.^[103] Die zu Beginn dieses Kapitels vorgestellten Untersuchungen von *Haarmann et al.* bestätigen die von *Torgeson* und *Barnes* beschriebenen Werte. Darüber hinaus wurden im Rahmen von ^{27}Al - Magic - Angle - Spinning (MAS) - Experimenten mindestens vier verschiedene Al - Signalbeiträge identifiziert.^[42] Eine genauere Analyse war auf Grund überlagernder Signale jedoch nicht möglich. Ein Vergleich der beschriebenen Literaturwerte, der QM - berechneten und der im Folgenden am Einkristall durch eine simultane least - squares Anpassung aller Messungen bestimmten Quadrupolkopplungsparameter wird in Tabelle 6.6 auf Seite 92 angeführt.

Im Rahmen der ^{27}Al - NMR - Experimente wurden drei verschiedene Orientierungen des Einkristalls gegenüber dem externen Magnetfeld untersucht. Zwischen den einzelnen Messungen erfolgte eine Drehung um die senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtete kristallographische c - Achse um einen Winkel von 22.5° . Die a - Achse des Einkristalls wurde vorab bestmöglich entlang der externen Magnetfeldachse orientiert. Abbildung 6.8 zeigt die experimentell gemessenen ^{27}Al - NMR - Spektren und die auf Basis der vorliegenden Überstruktur durchgeführten Anpassungen der Signale. Es wurden insgesamt zwei ^{27}Al - Signale vergleichbarer Intensität beobachtet. Die Aufspaltung der

Satellitensignale für die 0° - Orientierung der Probe zeigt, dass die a - Achse des Einkristalls zwar nahezu, aber nicht perfekt parallel zum externen Magnetfeld ausgerichtet vorliegt. Der Drehwinkel χ wurde daher für alle vorgenommenen Winkeleinstellungen um ein Grad korrigiert.

Der Zentralübergang zeigt über den gemessenen Winkelbereich keinen charakteristischen, durch die Quadrupolkopplung zweiter Ordnung hervorgerufenen Verlauf der Signalverschiebung. Stattdessen wird eine Aufspaltung des Zentralübergangs in Abhängigkeit des Drehwinkels beobachtet, die nur durch die Präsenz von anisotroper Signalverschiebung hervorgerufen werden kann. Die Analyse der Aufspaltung des Zentralübergangs erlaubt somit die Bestimmung der anisotropen Signalverschiebung an Hand der vorliegenden experimentellen Daten.

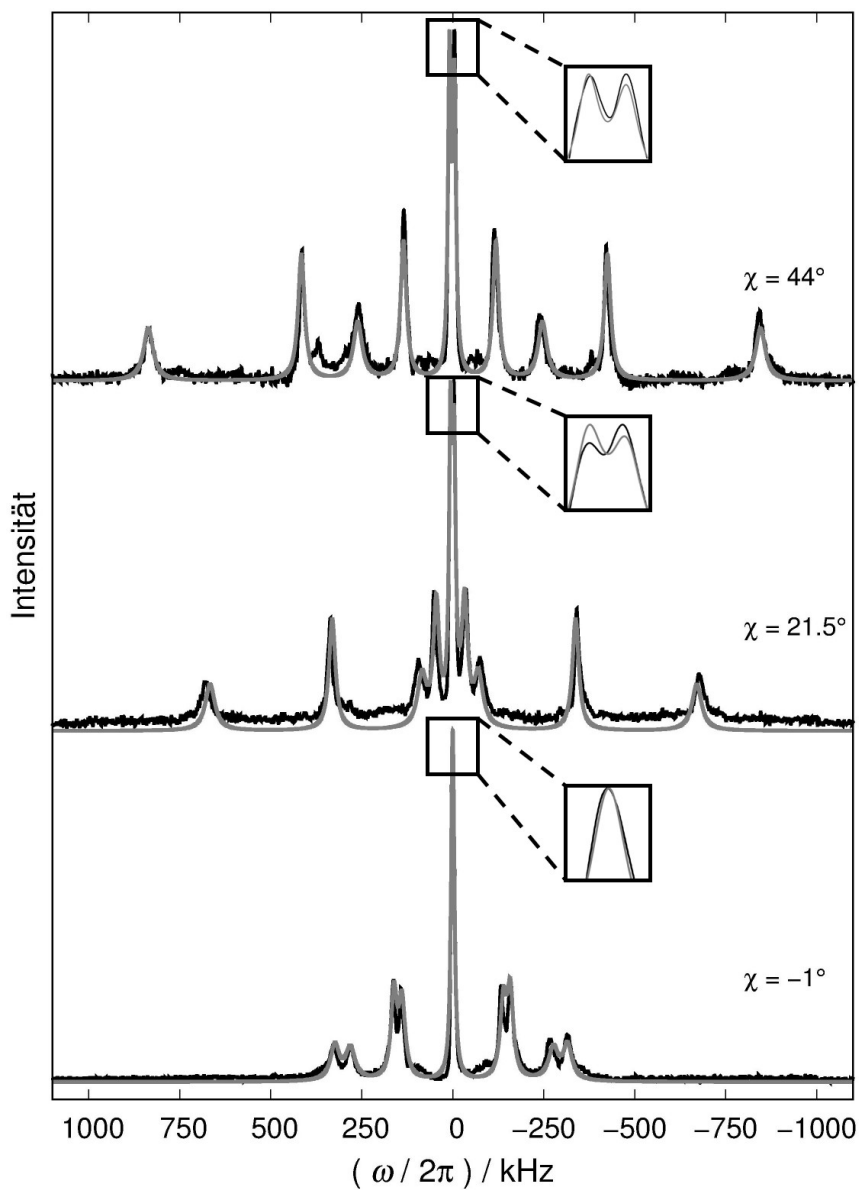


Abb. 6.8: Experimentelle ^{27}Al - NMR - Spektren (schwarz) und Simulationen (grau) auf Basis der in Tabelle 6.6 aufgeführten Wechselwirkungsparameter in Abhängigkeit des Drehwinkels χ . Der Einkristall wurde um die kristallographische c - Achse senkrecht zum Magnetfeld gedreht. Schwarze Quadrate zeigen die Anpassungen der Feinstruktur des Zentralübergangs.

Die Entwicklung der Satellitensignale wird hingegen maßgeblich durch die Quadrupolkopplung bestimmt und ist somit charakteristisch für die dem Signal zugrundeliegenden Quadrupolkopplungsparameter und EFG - Tensororientierungen. Auf Grund der vergleichbaren Intensitäten der beobachteten Signale werden diese auf die in Kapitel 6.4.2 beschriebene magnetisch inäquivalenten Al(1) - Umgebungen zurückgeführt (Abb. 6.6, S. 86). Folglich wurden die Signale auf Grundlage der QM - berechneten EFG - Tensororientierungen der Al(1) - Atome angepasst. Die Al(2) - Umgebung der Cu - Fehlstelle wird im Anschluss an die Diskussion der Al(1) - Signale ab Seite 93 durchgeführt.

Die Simulationen auf Grundlage der in Tabelle 6.6 aufgeführten Parameter zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Signalen. Die winkelabhängige Signalverschiebung der Satelliten wird durch die korrespondierenden Quadrupolkopplungsparameter und die QM - berechneten EFG - Tensororientierungen sehr präzise wiedergegeben. Ebenso wird die systematische Aufspaltung des Zentralübergangs, die maßgeblich auf die Signalverschiebungsparameter zurückzuführen ist, sehr genau abgebildet. Die Wechselwirkungsparameter der verschiedenen Signalkomponenten zeigen untereinander ebenfalls gute Übereinstimmung.

Die im Rahmen der vorgestellten Anpassung bestimmten Quadrupolkopplungsparameter bestätigen die von *Haarmann et al.*^[42] und die von *Torgeson und Barnes*^[104] beschriebenen Werte aus Tabelle 6.6. Die von *Bastow und Celotto*^[103] publizierten Wechselwirkungsparameter können an Hand der experimentellen Daten nicht nachvollzogen werden. Die ermittelten Größen zeigen zudem sehr gute Übereinstimmung mit den QM - berechneten Parametern für $CuAl_2$ in der Raumgruppe $I4/mcm$.

Tab. 6.6: Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Einkristall bestimmten Al(1) - Wechselwirkungsparameter, der von *Mausolf* für $CuAl_2$ sowie für die Überstruktur berechneten^[85] (ÜS-Al(1)) und der in der Literatur beschriebenen Al - Quadrupolkopplungsparameter. „Torgeson“ beschreibt die Arbeiten von *Torgeson und Barnes*^[104], „Haarmann“ die von *Haarmann et al.*^[42] und „Bastow Celotto“ die von *Bastow und Celotto*^[103] bestimmten Parameter. Standardabweichungen werden gegebenenfalls in Klammern angegeben.

	Einkristall	Literatur		QM	
		Torgeson Haarmann	Bastow Celotto	$CuAl_2$	ÜS-Al(1)
$ V_{ZZ} / 10^{21}Vm^{-2}$	0.80(1)	0.8	1.4	0.83	0.75(4)
η_Q	0.42(1)	0.41	0.2	0.43	0.53(1)
Δ_{iso} / ppm	1473(12)	-	-	-	-
Δ_{aniso} / ppm	-65(8)	-	-	-	-
η_Δ	0.00	-	-	-	-

Im Rahmen der Standardabweichung der für die Überstruktur berechneten Quadrupolkopplungsparameter stimmt V_{ZZ} ebenfalls näherungsweise überein. Mögliche Gründe für die deutliche Abweichung des Asymmetrieparameters η_Q wurden im Hinblick auf die Größe der Elementarzelle und die vorab durchgeführte Strukturoptimierung bereits in Kapitel 6.3 auf Seite 82 diskutiert.

Neben den vorgestellten Quadrupolkopplungsparametern konnten *Torgeson* und *Barnes* zudem die Knight - Shift - Parameter $K_x = 0.159(1)\%$, $K_y = 0.153(2)\%$ und $K_z = 0.148(10)\%$ bestimmen. Gemäß der in Kapitel 2.2 auf Seite 15 vorgestellten Formel zur Berechnung der Anisotropie der Signalverschiebung folgt $\Delta_{aniso} = 53 \text{ ppm}$. Im Rahmen der Standardabweichung ist dieser Wert mit den experimentell bestimmten Größen identisch.

Signalbeiträge der Al(2) - Umgebung der Cu - Leerstelle

Im Gegensatz zu den vorgestellten ^{65}Cu - NMR - Signalen wird der Signalbeitrag der zur Fehlstelle benachbarten Al(2) - Atome in den vorliegenden Messungen nicht beobachtet. Die auf Basis der QM - Rechnungen erwarteten Signale sind für die experimentell untersuchten Winkeleinstellungen in Abbildung 6.9 dargestellt. Der Anschaulichkeit halber wurden willkürliche Intensitäten gegenüber den experimentellen Messung gewählt. Die relativen Intensitätsverhältnisse der vier signifikant verschiedenen Signalbeiträge wurden hingegen beibehalten.

Die Satellitensignale der betrachteten Atome weisen erheblich verschiedene Signalverschiebungen gegenüber den weit von der Fehlstelle entfernt lokalisierten Al(1) - Atomen auf. Für jede untersuchte Winkeleinstellung werden Signalverschiebungen für Al(2) berechnet, die nicht von den Signalen der Al(1) - Umgebung überlagert, aber dennoch experimentell nicht beobachtet werden.

Analog zur Diskussion der vorgestellten Cu - Untersuchungen besteht auch für Al die Möglichkeit, dass die für Al(1) optimierte Pulslänge bzw. -leistung zur Anregung der Al(2) - Atome ungeeignet ist. Darüber hinaus könnte die geringe Intensität der Signale dazu führen, dass die Signalbeiträge der Al(2) - Umgebung für die verwendete Messzeit in der Größenordnung des thermischen Rauschens liegen.

Angesichts der vergleichbaren Intensitäten für Cu und Al und der experimentell beobachteten Cu - Minoritätskomponente sollte die Detektion der Al(2) - Signale ebenfalls möglich sein. Im Gegensatz zu den Al - Signalen, die auf Grund der überlagernden Zentralübergänge nur an Hand der Satellitensignale identifiziert werden können, wurde das intensitätsschwache Cu(2) - Signal jedoch am Zentralübergang beobachtet. In der Praxis nimmt die spektrale Signalbreite vom Zentralübergang zu den äußeren Satelliten deutlich zu. Dies ist lokaler Magnetfeldinhomogenitäten sowie der Unschärfe

der Orientierung des Magnetfeldvektors im PAS geschuldet. Gemäß der in Kapitel 2.2 vorgestellten Formel zur Berechnung des Einflusses starker Quadrupolkopplung werden für zahlenmäßig größere Magnetquantenzahlen $|m_l|$ erheblich größere Frequenzverteilungen beobachtet. Dieser Effekt erschwert zusätzlich die Beobachtung der Satellitenübergänge intensitätsschwacher Signale.

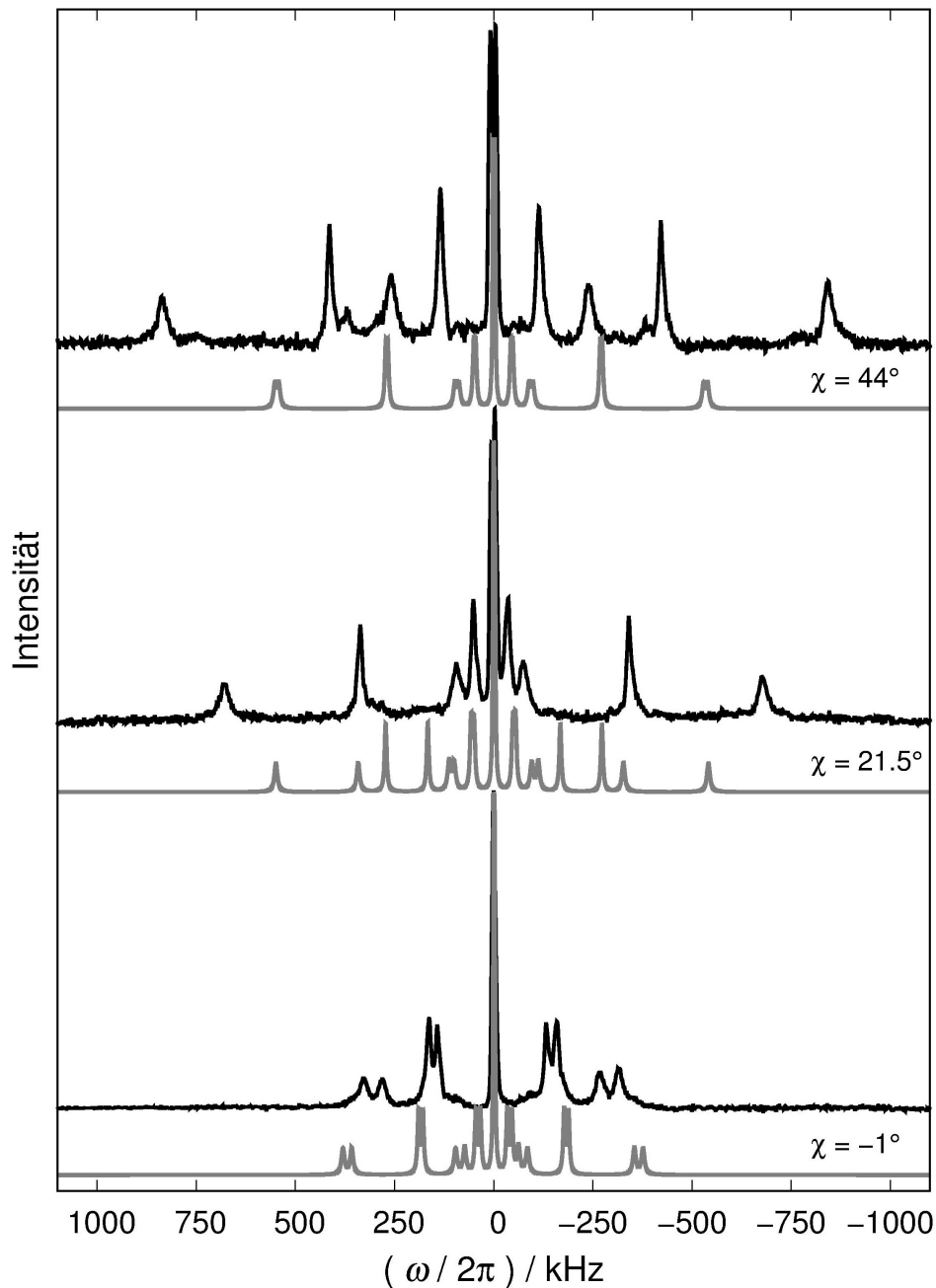


Abb. 6.9: Experimentelle ^{27}Al -NMR-Spektren (schwarz) und Simulationen (grau) der erwarteten Signale der acht in der Umgebung der Cu-Fehlstelle lokalisierten Al(2)-Atome in Abhängigkeit des Drehwinkels χ . Der Einkristall wurde um die kristallographische c -Achse senkrecht zum Magnetfeld gedreht.

6.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die NMR - Signale der weit von der Cu - Fehlstelle entfernten Bulk - Positionen Cu(1) und Al(1) konnten auf Basis der von *Mausolf* berechneten $2 \times 2 \times 3$ - Überstruktur von $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ sehr präzise angepasst werden. Die Simulationen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den vorgestellten ^{65}Cu - und ^{27}Al - NMR - Untersuchungen am vorliegenden Einkristall. Die Genauigkeit der orientierungsabhängigen Signalentwicklung unterstreicht die Qualität der resultierenden Wechselwirkungsparameter und der QM - bestimmten EFG - Tensororientierungen. Die Anisotropie der Signalverschiebung für Al(1) konnte sehr präzise an Hand der orientierungsabhängigen Aufspaltung des Zentralübergangs bestimmt werden und zeigt gute Übereinstimmung mit der Literatur.^[104]

Die experimentell beobachtete Orientierungsabhängigkeit sowie die relevanten Quadrupolkopplungs - parameter der intensitätsschwachen Cu(2) - Position bekräftigen das Modell der Cu - Fehlstellen und bestätigen die von *Haarmann et al.* im Jahre 2007 durchgeführten NMR - Untersuchungen.^[42] Darüber hinaus belegen die entsprechenden Anpassungen die Genauigkeit der QM - berechneten EFG - Tensororientierungen in der Umgebung der Leerstelle.

Die im Rahmen der Anpassung der gemessenen Al - Signale ermittelten Quadrupolkopplungs - parameter stimmen sehr gut mit den von *Haarmann et al.*^[42] sowie von *Torgeson und Barnes*^[104] bestimmten Größen überein. Die auf Grund der Fehlstelle erwarteten zusätzlichen Al - Signalbeiträge konnten an Hand der experimentellen NMR - Signale hingegen nicht beobachtet werden.

Die Abwesenheit der Al(2) - Signale ist höchstwahrscheinlich einer Kombination aus verschiedenen Faktoren geschuldet. Der geringen Leerstellenkonzentration entsprechend werden zum einen Signale sehr geringer Intensität analog zur Cu(2) - Position erwartet. Zum anderen können die Signalbeiträge der Al(2) - Atome auf Grund von Signalüberlagerungen nicht an Hand des Zentralübergangs identifiziert werden. Die Beobachtung der entsprechenden Satellitensignale wird durch die typische vergrößerte Frequenzverteilung der Satelliten erschwert.

Da die Möglichkeit zur Ausrichtung polykristalliner Pulverproben der vorliegenden Verbindung entlang der kristallographischen c - Achse im Magnetfeld bekannt ist,^[42] sollten analoge ^{27}Al - NMR - Untersuchungen ebenfalls am orientierten Pulver durchgeführt werden. Im Vergleich zum Einkristall wird für orientierte Pulverproben angesichts des nahezu nicht vorhandenen Skin - Effekts ein erheblich besseres Signal - zu - Rausch Verhältnis erwartet. Abbildung 6.10 zeigt exemplarisch die Simulation der Satellitensignale der verschiedenen Al - Umgebungen für verschiedene Orientierungen einer orientierten Pulverprobe auf Grundlage der QM - Rechnungen der Überstruktur. Das Intensitätsverhältnis wurde willkürlich gewählt, da zunächst lediglich geeignete Orientierungen und Frequenzbereiche identifiziert werden sollen, für die keine Überlagerung der verschiedenen Signale

erwartet wird. Die Zentralübergänge der verschiedenen Positionen überlagern, zeigen näherungsweise keine Winkelabhängigkeit der Signalverschiebung und wurden daher der Übersicht halber nicht dargestellt.

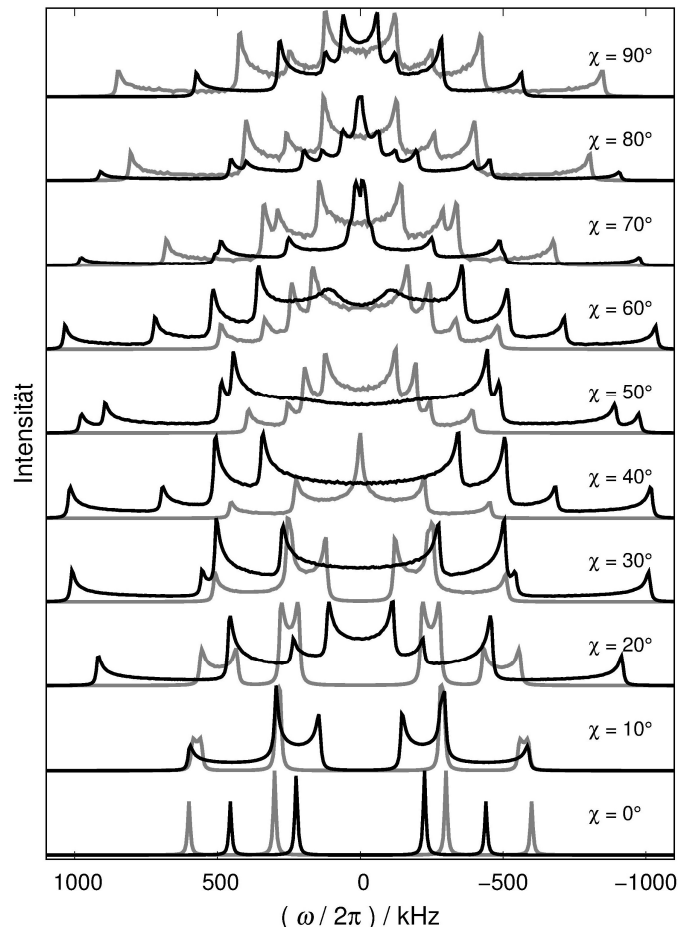


Abb. 6.10: Vergleich der Simulationen von ^{27}Al -NMR-Satellitensignalen einer orientierten Pulverprobe für verschiedene Drehwinkel χ . Die Orientierung erfolgt entlang der kristallographischen c -Achse.^[42] Al(1) bzw. Al(2) sind in grau- bzw. schwarz dargestellt. Das Intensitätsverhältnis wurde der Anschaulichkeit halber willkürlich gewählt.

Die Entwicklung der Satelliten ist für beide Umgebungen, analog zum Einkristall, signifikant verschieden, jedoch erstrecken sich die Signale über einen erheblich größeren Frequenzbereich. Die geringste spektrale Breite der Satellitensignale beider betrachteter Positionen wird für die 0° -Orientierung der Probe erwartet. Da die Signale zudem weder untereinander noch mit dem (nicht dargestellten) Zentralübergang überlagern, ist die Wahrscheinlichkeit am größten, die Minoritätskomponente in dieser Probenorientierung zu beobachten. Entsprechende Simulationen der Al(1)- und Al(2)-Signale für die 0° -Orientierung der orientierten Pulverprobe sind in Abbildung 6.11 im erwarteten Intensitätsverhältnis dargestellt. Die Al(2)-Signale sind gegenüber den Bulk-Signalen

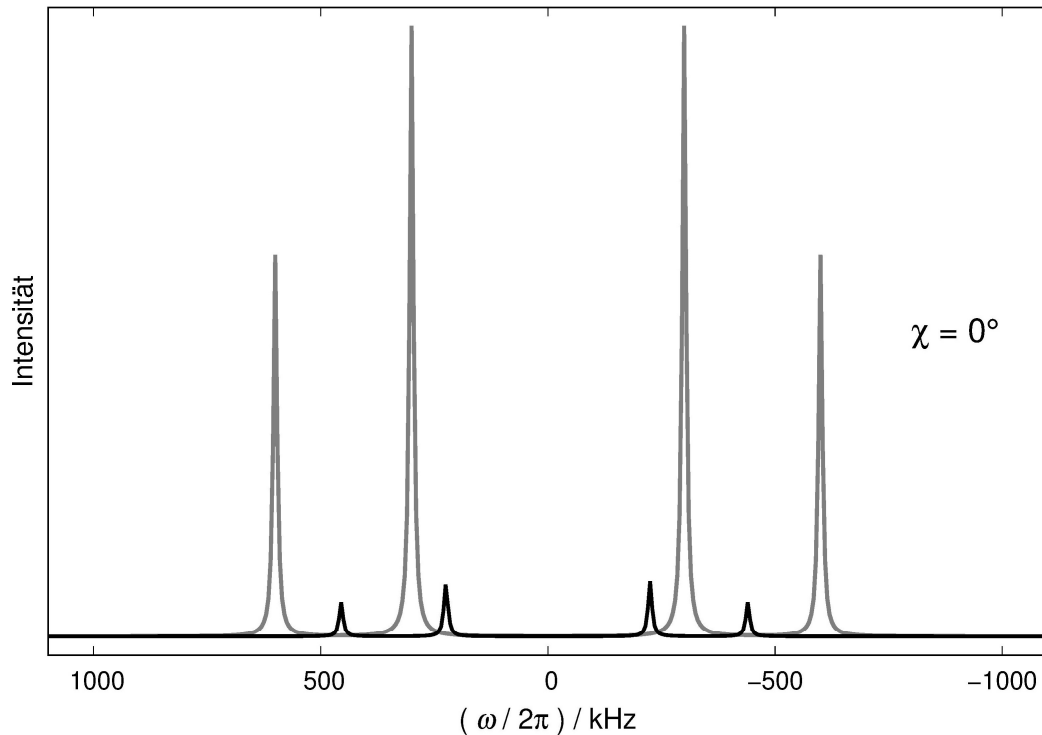


Abb. 6.11: Vergleich der Simulationen der ^{27}Al - NMR - Satellitensignale einer orientierten Pulverprobe für die 0° - Orientierung. Die Orientierung erfolgt entlang der kristallographischen c - Achse.^[42] Al(1) bzw. Al(2) sind in grau - bzw. schwarz dargestellt. Die Signale sind im erwarteten Intensitätsverhältnis von 11 : 1 für Al(1) : Al(2) dargestellt.

zwar immer noch vergleichsweise schwach, resultieren jedoch angesichts der Orientierung der kristallographischen c - Achse entlang des externen Magnetfeldes ebenfalls in nur einer Signalkomponente. Auf Grund des erwarteten Intensitätsverhältnisses von 11 : 1 für Al(1) : Al(2) wird die relative Intensität des Al(2) - Signals um 100 % gegenüber der durchgeführten Einkristall - Messungen gesteigert.

Trotz der vergleichsweise geringen Signalintensität ist es für zukünftige ^{27}Al - NMR - Experimente ebenfalls empfehlenswert, die vorgestellten Einkristall - Untersuchungen mit längeren Messzeiten zu wiederholen. Angesichts des am Beispiel des orientierten Pulvers vorgestellten, günstigeren Intensitätsverhältnis sollten entsprechende Untersuchungen zudem für eine Orientierung der kristallographischen c - Achse entlang des externen Magnetfeldes durchgeführt werden. Darüber hinaus ist es ratsam, neben der Quadrupolkopplungsparameter vorab auch die Signalverschiebungsparameter mit QM - Methoden zu berechnen.^[58] Dies ermöglicht eine noch präzisere Voraussage der erwarteten Resonanzfrequenzen der Satellitensignale. Auf diese Weise kann ausgeschlossen werden, dass die verschiedenen Al - Umgebungen signifikant verschiedene isotrope Signalverschiebungen aufweisen und die Signalkomponenten der Al(2) - Umgebung an gänzlich falschen Stellen im NMR - Spektrum gesucht werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde ein Beitrag zur Methodik der Untersuchung intermetallischer Phasen durch Kombination von Festkörper - NMR - Spektroskopie, Diffraktion und QM - Berechnungen erarbeitet.

Nach aktuellem Stand der Forschung können die für die NMR - Spektroskopie relevanten Quadrupolkopplungs - und Signalverschiebungsparameter mit dem Programm *WIEN2k* auf Grundlage röntgenographisch bestimmter Strukturen QM - berechnet werden.^[44,57,58,84] Ein Vergleich der auf Basis der berechneten Größen simulierten Signale mit experimentellen NMR - Spektren erlaubt Rückschlüsse auf die Qualität des verwendeten Strukturmodells. Im Zuge dessen liefern Abweichungen zwischen Simulation und Experiment wertvolle Hinweise auf zusätzliche Signalbeiträge, die beispielsweise durch lokale Ordnungsvarianten bzw. Fehlordnung hervorgerufen werden. Lokale Ordnung kann wiederum durch Erstellung von Überstrukturmodellen in hochsymmetrische Strukturen eingeführt werden.^[85] Der Vergleich der berechneten Quadrupolkopplungsparameter und EFG - Tensororientierungen lässt Rückschlüsse auf die veränderte elektronische Struktur und somit auf die Bindungssituation zu.^[22]

Der experimentelle Nachweis lokaler Ordnungsphänomene an Hand häufig untersuchter regulärer Pulverproben wird durch zwei Faktoren maßgeblich erschwert: Zum einen können die relevanten Signalbeiträge auf Grund ihrer geringen Intensität und überlagernder Signale in der Regel experimentell nicht aufgelöst werden.^[18,42] Daher sind zusätzliche Informationen zur Entfaltung der Signale notwendig. Diese können durch QM - Methoden generiert werden und als Startparameter für eine quantitative least - squares Analyse verwendet werden. Zum anderen lassen derartige Untersuchungen angesichts der regellos im Raum ausgerichteten Kristallite keine Rückschlüsse auf die Orientierung der EFG - Tensoren zu. Im Hinblick auf die beschriebenen Probleme sind Einkristalle bzw. im Magnetfeld orientierte Pulverproben anisotrop elektrisch leitfähiger Verbindungen daher deutlich besser zur Untersuchung lokaler Ordnung mittels Festkörper - NMR - Spektroskopie geeignet.

Aus diesem Grund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Fragestellung, wie die orientierungsabhängige NMR - Signallinienformentwicklung von orientierten Pulvern und Einkristallen vollständig auf Grundlage QM - Rechnungen simuliert werden kann. Der Fokus der erarbeiteten Methode liegt insbesondere auf der Darstellung und Entwicklung der Magnetfeldvektororientierungen im Hauptachsensystem der NMR - Wechselwirkung (PAS). Neben den entsprechenden Wechselwirkungsparemtern sind diese essentiell für die Berechnung der NMR - Signalfrequenzen.

In vorangegangenen Arbeiten konnte die Signalentwicklung orientierter Pulver häufig auf Grundlage zweier Grenzfälle des Magnetfeldvektors gegenüber der Hauptkomponente des EFG, V_{ZZ} ,

zufriedenstellend simuliert werden.^[17,22] Dies war jedoch stets auf die hohe Symmetrie der untersuchten Wyckoff - Positionen zurückzuführen, die eindeutige Rückschlüsse auf die Orientierung des EFG - Tensors erlaubte. Zudem resultierten die der Punktlagensymmetrie entsprechenden Symmetrierestriktionen in axialsymmetrischen Tensoren. Demzufolge konnte die Orientierung des Magnetfeldvektors im Bezug zur xy - Ebene des PAS vernachlässigt werden. Unter dem Einfluss von Fehlstellen sind die beschriebenen Einschränkungen jedoch nicht länger gegeben.^[18]

In Folge dessen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode erarbeitet, die es erlaubt, die kristallographische Orientierungsachse eines orientierten Pulvers bzw. die entlang des Magnetfelds ausgerichtete Achse eines Einkristalls ins QM - berechnete Hauptachsensystem der Wechselwirkung zu konvertieren. Die Methode umfasst alle relevanten Koordinatentransformationen, die benötigt werden, um die Orientierungsachse der Probe im kristallographischen Koordinatensystem und die von *WIEN2k* im Lokalen Koordinatensystem berechneten Orientierungen der Hauptachsen in eine einheitliche Basis zu überführen. Eine im Anschluss durchgeführte Basistransformation erlaubt die Darstellung der Orientierungsachse im PAS. Ausgehend von dieser Orientierung wird die Entwicklung des Orientierungsvektors im PAS in Abhängigkeit des Drehwinkels der Probe entlang einer Achse senkrecht zum Magnetfeld berechnet.

Die Rechenroutine wurde in *MATLAB* programmiert und in zwei verschiedenen graphischen Oberflächen implementiert. Das im Rahmen dieser Arbeit erstellte Programm *Crystal File Creation* erzeugt auf Basis der QM - berechneten Quadrupolkopplungsparameter und EFG - Tensororientierungen alle benötigten Dateien, um eine Reihe orientierungsabhängiger NMR - Experimente an orientierten Pulverproben bzw. Einkristallen mit dem Programm *SIMPSON* zu simulieren.^[108] Darüber hinaus wurde die Routine im Programm *SimGui* von *Volker Peters* implementiert, das eine Echtzeitsimulation und - anpassung experimenteller NMR - Signale erlaubt.^[43]

Im Rahmen der Untersuchungen an der Verbindung $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ fand die vorgestellte Methode erstmals an einer niedersymmetrischen Wyckoff - Position Anwendung. Auf Grundlage der röntgenographisch bestimmten (XRD - Struktur) sowie der in *VASP* optimierten Strukturparameter (*VASP* - Struktur) wurden die relevanten Quadrupolkopplungsparameter und EFG - Tensororientierungen in den Raumgruppen $R\bar{3}c$ und $P1$ berechnet. Zudem wurden sowohl $^{69,71}\text{Ga}$ - NMR - Untersuchungen an einer regulären Pulverprobe als auch orientierungsabhängige $^{69,71}\text{Ga}$ - NMR - Messungen am orientierten Pulver durchgeführt. Die regulären Pulversignale und die ^{69}Ga - Signale der orientierten Pulverprobe wurden auf Grundlage der QM - Rechnungen simuliert und angepasst.

Mit den durchgeführten Analysen wurden die folgenden Ziele verfolgt: Zunächst sollte das beschriebene Verfahren durch Anpassung der orientierungsabhängigen NMR - Signale validiert

werden. Im Zuge dessen sollte die Qualität der berechneten Orientierungen des EFG beurteilt werden. Ein Vergleich der verschiedenen Raumgruppen diene der Analyse des Einflusses von Symmetrie auf die QM - Berechnung der Quadrupolkopplungsparameter und EFG - Tensororientierungen. Darüber hinaus sollte die Notwendigkeit einer vorab durchgeführten Strukturoptimierung erörtert werden.

Die Untersuchungen belegen, dass die Symmetrie der Raumgruppe für die Qualität der berechneten Tensororientierungen irrelevant ist und die QM - Rechnungen unter Vernachlässigung marginaler Abweichungen ebenfalls identische Wechselwirkungsparameter liefern. Diese Beobachtung ist besonders für entsprechenden Untersuchungen fehlgeordneter Verbindungen von großer Relevanz, da die zur Einführung von Fehlordnung in symmetrische Strukturen häufig erforderlichen Überstrukturen mit einer Verringerung der Symmetrie einhergehen.

Für die XRD - Struktur wird eine erheblich bessere Übereinstimmung der berechneten Wechselwirkungsparameter mit den experimentell bestimmten Größen gegenüber der VASP - Struktur beobachtet. Dies wird insbesondere durch Vergleich der Simulationen der orientierungsabhängigen Signalentwicklung auf Basis der verschiedenen Strukturen verdeutlicht.

Die auf Grundlage der XRD - Struktur durchgeführten Simulationen spiegeln die experimentell gemessene Signallinienformentwicklung sehr genau und detailliert wider. Die charakteristischen Stellen der vorgestellten NMR - Signale werden sehr präzise abgebildet. Somit wird gleichermaßen die Funktionalität der beschriebenen Methode als auch die Qualität der QM - berechneten Orientierungen der EFG - Tensoren bestätigt. Die im Rahmen der least - squares Anpassung erhaltenen Quadrupolkopplungsparameter zeigen zudem sehr gute Übereinstimmung mit den am regulären Pulver bestimmten Größen.

Die orientierungsabhängigen NMR - Spektren konnten hingegen nicht zufriedenstellend auf Grundlage der QM - Rechnungen an der VASP - Struktur angepasst werden. Die berechnete räumliche Ausrichtung des EFG - Tensors ist zwar annähernd identisch zur XRD - Struktur, jedoch liegen die beiden Hauptachsen V_{xx} und V_{zz} vertauscht vor. Dies ist angesichts der hohen Asymmetrie des Tensors nicht überzubewerten, jedoch spiegeln die QM - Berechnungen auf Basis der XRD - Struktur die experimentell beobachtete Größe und Ausrichtung des EFG - Tensors eindeutig besser wider. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch VASP - Strukturen für symmetrischere EFG - Tensoren korrekte Tensororientierungen liefern können.

An allen vorgestellten Anpassungen wurde eine systematische Abweichung von Simulation und Experiment am zu negativen Frequenzen verschobenen Rand der Signale beobachtet. Ein Fehler in der vorgestellten Methode zur Simulation orientierungsabhängiger Signale konnte ausgeschlossen werden, da die beobachteten Diskrepanzen ebenfalls bei der Anpassung der regulären Pulverspektren

auftreten. Mögliche Gründe werden in Kapitel 5 ausführlich diskutiert, jedoch kann die Ursache an Hand der vorliegenden Daten nicht eindeutig aufgeklärt werden.

Zu guter Letzt wurde die beschriebene Methode zur Anpassung von ^{65}Cu - und ^{27}Al - NMR - Spektren der intermetallischen Phase $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$ angewendet. Ziel der vorgenommenen Untersuchungen war die Analyse der Genauigkeit QM - berechneter EFG - Tensororientierungen unter dem Einfluss von Fehlordnung. Da sich der Einfluss der Quadrupolkopplung auf die orientierungsabhängige Entwicklung der ^{27}Al - Signale auf die Satelliten beschränkt, wurden die Untersuchungen am Einkristall durchgeführt. Diese versprechen diskrete, hochaufgelöste Signale und zeigen insbesondere in Bezug auf die Satellitensignale eine erheblich geringere Frequenzverteilung gegenüber orientierten Pulverproben.

Die Cu - defizitäre Verbindung wurde von *Mausolf* im Rahmen seiner Dissertation durch Erstellung einer Überstruktur in der Raumgruppe $P1$ QM - untersucht.^[85] Die Simulationen auf Basis der QM - berechneten EFG - Tensororientierungen spiegeln die experimentell bestimmten Signallinienformentwicklungen der verschiedenen Isotope sehr gut wider. Die am Experiment bestimmten Wechselwirkungsparameter zeigen zudem sehr gute Übereinstimmung mit der Literatur.^[42,104]

Gemäß dem Modell der Cu - Leerstellen wurde neben dem Bulk - Signal ein zusätzliches Signal eines Cu - Atoms in direkter Nachbarschaft zur Fehlstelle beobachtet. Beide Signale stehen im Einklang mit den von *Haarmann et al.* durchgeführten Untersuchungen am regulären und orientierten Pulver.^[42] Der orientierungsabhängige Verlauf der beiden ^{65}Cu - NMR - Signale lässt zwei identisch ausgerichtete EFG - Tensoren deutlich unterschiedlicher Größe vermuten. Diese Annahme wird durch die QM - Berechnungen von *Mausolf* bestätigt.^[85]

Im Rahmen der ^{27}Al - Untersuchungen wurden zwei unabhängige Entwicklungen der Satellitensignale beobachtet. Diese konnten beide auf die Bulk - Position in weiter Entfernung zur Leerstelle zurückgeführt werden. Die entsprechenden QM - berechneten Tensororientierungen sind annähernd identisch mit der Al - Position der geordneten Verbindung CuAl_2 in der Raumgruppe $I4/mcm$. Die Anpassung auf Basis der berechneten EFG - Tensoren zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die entsprechenden Signale wurden sehr präzise abgebildet. Die winkelabhängige Feinaufspaltung des Zentralübergangs ist ein experimenteller Nachweis von anisotroper Signalverschiebung. Auf Grundlage der durchgeführten Anpassung konnte diese sehr präzise wiedergegeben werden. Die resultierenden Signalverschiebungsparameter stehen im Einklang mit der Literatur.^[104]

Es wurden keine zusätzlichen Al - Signale aus der ersten Koordinationssphäre der Fehlstelle beobachtet. Das Ausbleiben der erwarteten Signale wird auf die Annahme zurückgeführt, dass der

Zentralübergang auf Grund von Überlagerungen entsprechender Signale anderer Al - Atome nicht beobachtet werden kann, während die korrespondierenden Satelliten - Signalintensitäten in der Größenordnung des thermischen Rauschens liegen. Eine Wiederholung der Experimente unter erheblich längerer Messzeiten, analoge Untersuchungen bei tiefen Temperaturen oder entsprechende Messungen der 0° - Orientierung einer orientierten Pulverprobe erhöhen die Wahrscheinlichkeit zur Beobachtung der berechneten Signale.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Anpassungen experimenteller NMR - Signale auf Grundlage der vorgestellten Methode belegen die Funktionalität des erarbeiteten Ansatzes zur Simulation orientierungsabhängiger NMR - Spektren auf Basis QM - Rechnungen. Darüber hinaus unterstreichen die Ergebnisse die Qualität der in *WIEN2k* berechneten Quadrupolkopplungsparameter und EFG - Tensororientierungen. Die Methode eröffnet für zukünftige Untersuchungen die Möglichkeit der Untersuchung der Linienformentwicklung orientierungsabhängiger NMR - Experimente an fehlgeordneten Substanzen bzw. niedersymmetrischen kristallographischen Positionen in Kombination mit QM - Rechnungen. Auf Grundlage der berechneten Orientierungen der EFG - Tensoren kann durch least - squares Anpassungen experimenteller Signale eine quantitative Analyse der Wechselwirkungsparameter durchgeführt werden. Die QM liefert hierzu geeignete Startparameter.

Orientierte Pulverproben stellen dabei für anisotrop elektrisch leitfähige Verbindungen neben Einkristallen eine zusätzliche, präparativ unkomplizierte Probenbeschaffenheit dar. Diese liefert zwar keine mit Einkristallen vergleichbare, aber ebenfalls eine höhere spektrale Auflösung gegenüber regulären Pulverproben. Zudem bieten orientierte Pulver eine weitere Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Tensororientierung des EFG. Darüber hinaus können verschiedene Signalbeiträge durch die individuelle orientierungsabhängige Signalentwicklung in günstigen Winkeleinstellungen leichter separiert und beobachtet werden. Geeignete Winkel können mit Hilfe der vorgestellten Methode vorab identifiziert werden. Die Präzision der Vorhersage entsprechender NMR - Signale kann durch analoge QM - Berechnungen der Signalverschiebungsparameter und - tensororientierungen zusätzlich gesteigert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Yu. Grin. Chemische Bindung in intermetallischen Phasen. *Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden*, **49**(1), 16 (2000).
- [2] R. Nesper. Chemische Bindungen - intermetallische Verbindungen. *Angew. Chem.*, **103**, 805-834 (1991).
- [3] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke. Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid - State Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**(5), 668-699 (2007).
- [4] J. Scootsman, D. Chung, M. Kanatzidis. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8616-8639 (2009).
- [5] G. S. Nolas. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. Springer, Berlin (2001).
- [6] J. E. Hirsch, M. B. Maple, F. Marsiglio. Superconducting materials classes: Introduction and overview. *Physica C*, **514**, 1-8 (2015).
- [7] G. W. Webb, F. Marsiglio, J. E. Hirsch. Superconductivity in the elements, alloys and simple compounds. *Physica C*, **514**, 17-27 (2015).
- [8] H. Schäfer. On the Problem of Polar Intermetallic Compounds: The Stimulation of E. Zintl's Work for the Modern Chemistry of Intermetallics. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 1-41 (1985).
- [9] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer. *Intermetallic Compounds: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex (1995).
- [10] U. Müller. *Anorganische Strukturchemie*. B. G. Teubner, Wiesbaden (2004).
- [11] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller. Zintl-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbindung. *Angew. Chem.*, **85**(17), 742-760 (1973).
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage. de Gruyter, Berlin (2007).
- [13] A. E. van Arkel. *Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry*. Wiley, Interscience, New York (1956).
- [14] J. A. A. Ketelaar. *Chemical Constitution. An Introduction to the Theory of the Chemical Bond*. Elsevier, Amsterdam (1958).

- [15] T. Meek, L. Garner. Electronegativity and the Bond Triangle. *J. Chem. Educ.*, **82**(2), 325-333 (2005).
- [16] E. Riedel, C. Janiak. *Anorganische Chemie*. 8. Auflage. de Gruyter, Berlin (2011).
- [17] 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**, 1673-1684 (2009).
- [18] O. Pecher. *NMR-Spektroskopie an intermetallischen Phasen in den Systemen EA-Al-Ga mit EA = Ca, Sr und Ba*. Dissertation, RWTH Aachen University (2013).
- [19] 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), 7560-7568 (2011).
- [20] O. Pecher, B. Mausolf, V. Peters, K. Lamberts, A. Korthaus, F. Haarmann. Unravelling Local Atomic Order of the Anionic Sublattice in $M(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ for $M = \text{Sr}$ and Ba by Using NMR Spectroscopy and Quantum-Mechanical Modelling. *Chem. Eur. J.*, **22**(49), 17833-17842 (2016).
- [21] O. Pecher, B. Mausolf, K. Lamberts, D. Oligschläger, C. Niewieszol (née Merkens), 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), 13971-13982 (2015).
- [22] F. Haarmann. *Quadrupolar NMR of Intermetallic Compounds*. In: R. K. Harris und R. E. Wasylishen (Herausgeber), *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2011).
- [23] F. Laves. Eduard Zintl's Arbeiten über die Chemie und Struktur von Legierungen. *Naturwissenschaften*, **29**(17), 244-255 (1941).
- [24] E. Zintl. Salzartige Verbindungen des Natriums und ihr Übergang zu intermetallischen Phasen. *Naturwissenschaften*, **17**(40), 782-783 (1929).
- [25] T. Goebel. *NMR-spektroskopische Charakterisierung atomarer Wechselwirkungen in Siliciden der Alkalimetalle und des Bariums*. Dissertation, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (2011).

- [26] T. Goebel, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann. The Silicides M_4Si_4 with $M = Na, K, Rb, Cs$ and Ba_2Si_4 - NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Calculations. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **638**(10), 1437-1445 (2012).
- [27] M. L. Fornasini, M. Pani. $Ca_{28}Ga_{11}$, a Structure with Three Types of Coordination Polyhedra around the Gallium Atoms. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **42**(4), 394-396 (1986).
- [28] M. L. Fornasini, F. Merlo. *Rev. Chim. Miner.*, **16**, 458 (1979).
- [29] M. L. Fornasini. Structures of Ba_8Ga_7 , Sr_8Ga_7 and Sr_8Al_7 . *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **39**(8), 943-946 (1983).
- [30] B. D. Sharma, J. Donohue. A refinement of the crystal structure of gallium. *Z. Kristallogr.*, **117**(4), 293-300 (1962).
- [31] G. Bruzzone, M. L. Fornasini, F. Merlo. Re-examination of the Ca-Ga system and crystal structure of $CaGa_4$, a monoclinic distortion of the $BaAl_4$ type. *J. Less-Common Met.*, **154**(1), 67-77 (1989).
- [32] W. Hofmann, W. Jäniche. Der Strukturtyp von Aluminiumborid (AlB_2). *Naturwissenschaften*, **23**(50), 851 (1935).
- [33] A. Iandelli. MX_2 -Verbindungen der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit Gallium, Indium und Thallium. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **330**(3-4), 221-232 (1964).
- [34] G. Bruzzone. I sistemi binari Ca-Ga, Sr-Ga, Ba-Ga. *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologn.*, **24**, 113-132 (1966).
- [35] O. Pecher, F. Haarmann. Solid-State NMR of $Ca_{1-x}Ga_{2+3x}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **634**(11), 2069 (2008).
- [36] O. Pecher, H. Borrmann, Yu. Prots, F. Haarmann. Der Ga-reiche Bereich des Phasendiagrammes Ca-Ga, The Ga rich part of the phase diagram Ca-Ga. *Z. Kristallogr.*, **Supp. 29**, 32 (2009).
- [37] F. Haarmann, Yu. Prots. Local order in $Sr_{1-x}Ga_{2+3x}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **632**(12-13), 2135 (2006).
- [38] F. Haarmann, Yu. Prots, S. Göbel, H. G. von Schnering. Crystal structure of tristrontium octagallide, $Sr_{3-x}Ga_{8+3x}$ ($x = 0.15$). *Z. Kristallogr. NCS*, **221**, 257-258 (2006).
- [39] O. Sichevych, R. Raumlau, R. Giedigkeit, M. Schmidt, R. Niewa, Yu. Grin. *Abstracts 13th Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements*, **O-13** (2000).

- [40] O. Sichevych, Yu. Prots, Yu. Grin. Re-investigation of the crystal structure of trieuropium octagallide, $\text{Eu}_{3-x}\text{Ga}_{8+3x}$ ($x = 0.12$). *Z. Kristallogr. NCS*, **221**, 265-266 (2006).
- [41] S. Ciraci, M. L. Fornasini. Crystal Structure of phases of the Yb-Ga System in the range 20-32 at. % Yb. *J. Less-Common Metals*, **163**(2), 331-338 (1990).
- [42] 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), 1147-1153 (2007).
- [43] V. Peters. *NMR-Spektroskopie an den intermetallischen Verbindungen $\text{Ba}_{21}\text{Al}_{40}$ und BaM_4 mit $M = \text{Al, Ga}$ und In* . Dissertation, RWTH Aachen University (2017).
- [44] 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).
- [45] K. Koch, S. Cottenier. *Analysis of an Electric-Field Gradient (EFG): the EFG-switch in LAPW2*. http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg_user/faq/efg2.pdf (2011). (aufgerufen am 27.06.2017)
- [46] B. Gerke, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen. Zn_3 and Ga_3 Triangles as Building Units in $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Zn}_3$ and $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **639**(14), 2444-2449 (2013).
- [47] J. B. Lambert, E. P. Mazzola. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods*. Pearson Education, New Jersey (2004).
- [48] B. Blümich. *Essential NMR for Scientists and Engineers*. Springer, Berlin, Heidelberg (2005).
- [49] M. H. Levitt. *Spin Dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2008).
- [50] F. Haarmann. *Vorlesung: Festkörper NMR Spektroskopie*. RWTH Aachen University (2015).
- [51] J. Keeler. *Understanding NMR spectroscopy*. 1. Auflage. Wiley, Weinheim (2002).
- [52] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow. Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie. *Angew. Chem.*, **114**(17), 3224-3259 (2002).
- [53] M. J. Duer. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. Blackwell Publishing, Ltd, Oxford (2004).
- [54] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford, New York (1983).
- [55] C. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. 3. Auflage. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1990).

- [56] M. d’Avezac, N. Marzari, F. Mauri. Spin and orbital magnetic response in metals: Susceptibility and NMR shifts. *Phys. Rev. B*, **76**(16), 165122 (2007).
- [57] R. Laskowski, P. Blaha. NMR Shielding in Metals Using the Augmented Plane Wave Method. *J. Phys. Chem. C*, **119**(33), 19390-19396 (2015).
- [58] R. Laskowski, K. H. Khoo, F. Haarmann, P. Blaha. Computational Study of Ga NMR Shielding in Metallic Gallides. *J. Phys. Chem. C*, **121**(1), 753-760 (2017).
- [59] M. Mehring. *Principles of High Resolution NMR in Solids*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1983).
- [60] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen. SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.*, **147**(2), 296-330 (2000).
- [61] P. Jeglič, M. Heggen, M. Feuerbacher, B. Bauer, P. Gille, F. Haarmann. NMR evidence for Co-Al-Co molecular groups trapped in cages of $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$. *J. Alloys Comp.*, **480**(1), 141-143 (2009).
- [62] P. Jeglič, S. Vrtnik, M. Bobnar, M. Klanjšek, B. Bauer, P. Gille, Yu. Grin, F. Haarmann, J. Dolinšek. M-Al-M groups trapped in cages of Al_{13}M_4 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ru}$) complex intermetallic phases as seen via NMR. *Phys. Rev. B*, **82**(10), 104201 (2010).
- [63] E. Kerscher, M. T. Kelemen, K. H. Diefenbach, O. Stockert, H. Lohneysen, E. Dormann. Single-crystal like NMR spectra of CeCu_5Au powder samples. *Eur. Phys. J. B*, **19**(2), 241-247 (2001).
- [64] D. Meschede, H. Vogel. *Gerthsen Physik*. Springer, Berlin (2006).
- [65] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2005).
- [66] J. Diebel. *Representing Attitude: Euler Angles, Quaternions, and Rotation Vectors*. Stanford University (2006).
- [67] M. Bak, N. C. Nielsen. REPULSION, A Novel Approach to Efficient Powder Averaging in Solid-State NMR. *J. Magn. Reson.*, **125**(1), 132-139 (1997).
- [68] A. Ponti. Simulation of Magnetic Resonance Static Powder Lineshapes: A Quantitative Assessment of Spherical Codes. *J. Magn. Reson.*, **138**(2), 288-297 (1999).
- [69] D. W. Alderman, M. S. Solum, D. M. Grant. Methods for analyzing spectroscopic line shapes. NMR solid powder patterns. *J. Chem. Phys.*, **84**(7), 3717-3725 (1986).

- [70] M. J. Mombourquette, J. A. Weil. Simulation of Magnetic Resonance Powder Spectra. *J. Magn. Reson.*, **99**(1), 37-44 (1992).
- [71] L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini. A Fast Algorithm for Magnetic Resonance Lineshapes of Powder Samples. *J. Magn. Reson. A*, **104**(2), 166-171 (1993).
- [72] D. Wang, G. R. Hanson. A New Method for Simulating Randomly Oriented Powder Spectra in Magnetic Resonance: The Sydney Opera House (SOPHE) Method. *J. Magn. Reson.*, **117**(1), 1-8 (1995).
- [73] J. M. Koons, E. Hughes, H. M. Cho, P. D. Ellis. Extracting Multitensor Solid-State NMR Parameters from Lineshapes. *J. Magn. Reson. A*, **114**(1), 12-23 (1995).
- [74] M. Bartelmann, B. Feuerbacher, T. Krüger, D. Lüst, A. Rebhan, A. Wipf. *Theoretische Physik*. Springer Spektrum, Berlin (2015).
- [75] S. Eisenhut. *Untersuchungen an Basislegierungen hoch manganhaltiger Stähle mittels Festkörper NMR-Spektroskopie*. Dissertation, RWTH Aachen University (2017).
- [76] O. Pecher, F. Haarmann. The Automatic Tuning Matching Goniometer (ATMG) probe system - mapping chemical questions using orientation dependent NMR experiments. *Z. Kristallogr., Suppl.* **32**, 24 (2012).
- [77] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger. NMR nomenclature: nuclear spin properties and conventions for chemical shifts. IUPAC Recommendations 2001. *Magn. Reson. Chem.*, **40**(7), 489-505 (2002).
- [78] R. K. Harris. *Nuclear Magnetic Resonance - A Physicochemical View*. Pitman Books Limited, London (1983).
- [79] D. W. Sindorf, V. J. Bartuska. Wide-line NMR spectroscopy in solids using variable frequency pulses. *J. Magn. Reson.*, **85**(3), 581-585 (1989).
- [80] M. A. Kennedy, R. L. Vold, R. R. Vold. Stepped-frequency NMR spectroscopy. *J. Magn. Reson.*, **92**(2), 320-331 (1991).
- [81] D. Massiot, I. Farnan, N. Gautier, D. Trumeau, A. Trokiner, J. P. Coutures. ⁷¹Ga and ⁶⁹Ga nuclear magnetic resonance study of β -Ga₂O₃: resolution of four- and six-fold coordinated Ga sites in static conditions. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **4**(4), 241-248 (1995).
- [82] J. G. Powles, P. Mansfield. Double-pulse nuclear-resonance transients in solids. *Physics Letters*, **2**(2), 58-59 (1962).

- [83] G. Kresse, J. Furthmüller. Vienna ab-initio simulation package (VASP). *Institut für Materialphysik, Vienna* (2004).
- [84] R. Laskowski, P. Blaha. Calculations of NMR chemical shift with APW-based methods. *Phys. Rev. B*, **85**(3), 035132 (2012).
- [85] B. Mausolf. *Über einen Beitrag der Quantenmechanik zur modernen Strukturaufklärung intermetallischer Phasen*. Dissertation, RWTH Aachen University (2017).
- [86] D. Kußmann, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen. $\text{Ca}_3\text{Au}_{6.61}\text{Ga}_{4.39}$ - A New Gallide with a Three-Dimensional Gold-Gallium Network. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**(9), 2053-2056 (2001).
- [87] B. Gerke, A. Korthaus, O. Niehaus, F. Haarmann, R. Pöttgen. Triangular Zn_3 and Ga_3 units in $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Zn}_3$, $\text{Eu}_2\text{Au}_6\text{Zn}_3$, $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$, and $\text{Eu}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ - structure, magnetism, ^{151}Eu Mössbauer and $^{69,71}\text{Ga}$ solid state NMR spectroscopy. *Z. Naturforsch. B*, **71**(5), 567-577 (2016).
- [88] B. Gerke. *Struktur und Eigenschaften intermetallischer Zink- und Aluminiumverbindungen sowie Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen*. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2015).
- [89] R. Dronskowski. *Computational Chemistry of Solid State Materials*. Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [90] J. Mason. *Multinuclear NMR*. Kluwer Academic, Milton Keynes (1987).
- [91] E. A. Owen, G. D. Preston. X-ray analysis of solid solutions. *Proc. Phys. Soc. London.*, **36**, 14-30 (1923-24).
- [92] E. R. Jette, G. Phragmén, A. Westgrén. X-ray studies on the Copper-Aluminium alloys. *J. Inst. Metals*, **31**, 193 (1924).
- [93] J. B. Friauf. The Crystal Structures of Two Intermetallic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **49**(12), 3107-3114 (1927).
- [94] G. Wassermann, J. Weerts. Precipitates and Intermetallic phases in precipitation hardening of Al-Cu-Mg alloy. *Metallwirtschaft*, **14**, 605 (1935).
- [95] A. Guinier. Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys. *Nature*, **142**, 569-570 (1938).
- [96] G. D. Preston. *Nature*, **142**, 570 (1938).
- [97] F. R. Eshelman, J. F. Smith. Single-crystal elastic constants of Al_2Cu . *J. Appl. Phys.*, **49**(6), 3284-3288 (1978).

- [98] J. K. Murray. The aluminium-copper system. *Int. Met. Rev.*, **30**(1), 211-234 (1985).
- [99] T. Gödecke, F. Sommer. Solidification behavior of the Al₂Cu phase. *Z. Metallkd.*, **87**, 581 (1996).
- [100] Yu. Grin, F. R. Wagner, M. Armbrüster, M. Kohout, A. Leithe-Jasper, U. Schwarz, U. Weding, H. G. von Schnering. CuAl₂ revisited: Composition, crystal structure, chemical bonding, compressibility and Raman spectroscopy. *J. Solid State Chem.*, **179**(6), 1707-1719 (2006).
- [101] H. Zogg. Constitutional defect structure of CuAl₂. *J. Appl. Crystallogr.*, **12**(1), 91-94 (1979).
- [102] S. Yamaguchi, F. Wagatsuma, T. Shinohara. Precipitation in an Al-3 wt% Cu alloy studied by nuclear magnetic resonance measurements. *Philos. Mag. Lett.*, **79**(4), 171-180 (1999).
- [103] T. J. Bastow, S. Celotto. Structure evolution in dilute Al(Cu) alloys observed by ⁶³Cu NMR. *Acta Mater.*, **51**(15), 4621-4630 (2003).
- [104] D. R. Torgeson, R. G. Barnes. NMR study of CuAl₂: ²⁷Al, ⁶³Cu, and ⁶⁵Cu quadrupole and anisotropic shift interactions. *J. Chem. Phys.*, **62**(10), 3968-3973 (1975).
- [105] M. Armbrüster. *Bindungsmodelle für intermetallische Verbindungen mit der Struktur des CuAl₂-Typs*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2004).
- [106] D. Stockdale. The Constitution of the Aluminium-rich Aluminium-Copper Alloys above 400 °C. *J. Inst. Met.*, **52**, 111-116 (1933).
- [107] D. Freude, J. Haase. Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. Eds: Diehl, P. et al., *NMR, Basic Principles and Progress: Special Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1993).
- [108] A. Korthaus. Daten-CD, hinterlegt im Arbeitskreis von Frank Haarmann an der RWTH Aachen University (2017).

Abkürzungsverzeichnis

ATMG	Automatic Tuning Matching Goniometer
B_{eff}	effektives Magnetfeld
B_{ind}	induziertes Magnetfeld
B_0	externes Magnetfeld
B	Magnetfeldvektor
CAS	Cristallographic Axis System
CSA	Chemical Shift Anisotropie
C_Q	Quadrupolkopplungskonstante
D	Drehachse
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Zustandsdichte (Density of states)
δ	Chemische Verschiebung
Δ_{aniso}	Anisotropie der Chemischen Verschiebung
Δ_{iso}	Isotropie der Signalverschiebung
$\Delta\nu$	spektrale Breite; Schrittweite
$\Delta_{XX}, \Delta_{YY}, \Delta_{ZZ}$	Eigenwerte des Signalverschiebungstensors
e	Elementarladung
EFG	Elektrischer Feldgradient
η_{Δ}	Asymmetrieparameter der Signalverschiebung
η_Q	Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung
F_L	Lorentzkraft
FID	Free Induction Decay
GAS	Global Axis System
GGA	Generalized Gradient Approximation
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
h	Plancksches Wirkungsquantum
HV	Hilfsvektor
I	Kernspin
K	Knight - Verschiebung
LAPW	Linear Augmented Plane Wave
LAS	Local Axis System
LCS	Laboratory Coordinate System
LDA	Local - Density Approximation

LRM	Lokale Rotationsmatrix
m_l	Magnetquantenzahl
MAS	Magic Angle Spinning
MD	Main Directions
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NCO	Number of Crystallite Orientations
ν_L	Larmorfrequenz
ν_Q	Quadrupolkopplungsfrequenz
ω_L	Larmorfrequenz (als Kreisfrequenz)
OV	Orientierungsvektor
PAS	Principal Axis System
φ	Azimutwinkel
ppm	parts per million
q	Ladung
Q	Kernquadrupolmoment
QM	quantenmechanisch; Quantenmechanik
R	Rotationsmatrix
SEDOR	Spin - Echo Double Resonance
ϕ	Durchmesser
T	Transformationsmatrix
θ	Polarwinkel
ÜM	Übergangsmatrix
V_{XX}, V_{YY}, V_{ZZ}	Hauptachsen bzw. Eigenwerte des EFG - Tensors
VOCS	Variable Offset Cumulative Spectrum
χ	Drehwinkel orientierter Proben
XRD	X - ray diffraction
$2e2z$	Zwei - Elektronen - zwei - Zentren

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Korthaus
Vorname: Alexander
Geburtstag: 26. Mai 1986
Geburtsort: Würselen
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulische Bildung / Studium:

2005 - 2011 RWTH Aachen University: Studium im Fach Chemie (Abschluss: Diplom)
1996 - 2005 Gymnasium Baesweiler (Abschluss: Allgemeine Hochschulreife)

Beruflicher Werdegang:

Seit 03 / 2017 **Mitarbeiter Qualitätssicherung**, Trommsdorff GmbH & Co. KG, Alsdorf
02 / 2016 - 02 / 2017 Drug Safety Case Processing Expert, Data Operations, Grünenthal GmbH, Aachen
09 / 2015 - 01 / 2016 Mitarbeiter Qualitätskontrolle, Trommsdorff GmbH & Co. KG, Alsdorf
06 / 2012 - 05 / 2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University, Aachen (mit dem Ziel der Promotion)
12 / 2011 - 04 / 2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, DWI an der RWTH Aachen eV, Aachen

Anhang

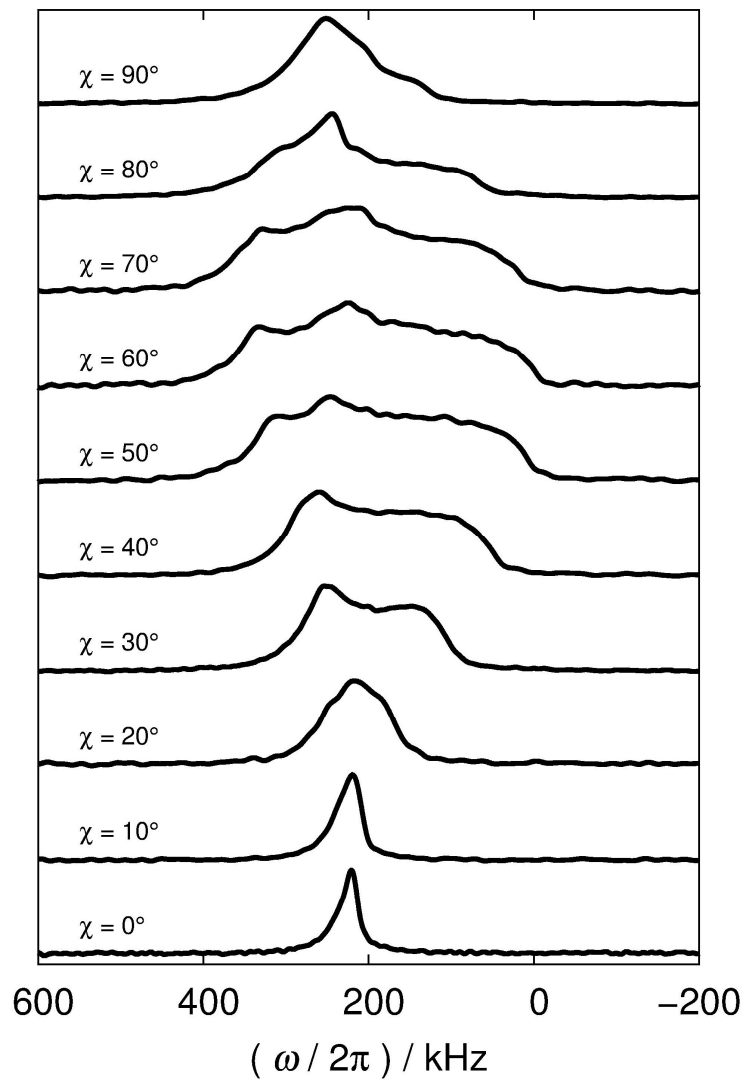
Orientierungsabhängige ^{71}Ga - NMR - Spektren von $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$ 

Abb. A.1: Orientierungsabhängige ^{71}Ga - NMR - Messungen einer orientierten Pulverprobe von $\text{Sr}_2\text{Au}_6\text{Ga}_3$. χ beschreibt den Drehwinkel zwischen dem Orientierungsvektor und der Richtung des externen Magnetfeldes.