INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

 der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

> der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von Dipl.-Phys. Maximilian Brandt aus Fulda

Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.2004

Einfluss von Kernquadrupolmomenten auf die Amplitude von Polarisationsechos in amorphen Festkörpern

> Gutachter: Prof. Dr. Christian Enss Prof. Dr. Heinz Horner

Einfluss von Kernquadrupolmomenten auf die Amplitude von Polarisationsechos in amorphen Festkörpern

Die physikalischen Eigenschaften von amorphen Festkörpern werden unterhalb einiger Kelvin durch atomare Tunnelsysteme bestimmt. In diesem Temperaturbereich zeigen einige isolierende Multikomponentengläser magnetfeldabhängige Eigenschaften. Zur Erklärung dieser unerwarteten Magnetfeldeffekte in nominell unmagnetischen amorphen Systemen wurden in den letzten Jahren verschiedene Modelle entwickelt. Eines dieser Modelle setzt voraus, dass die Atomkerne der tunnelnden Teilchen ein elektrisches Kernquadrupolmoment besitzen. Mit dielektrischen Polarisationsechoexperimenten haben wir an amorphem Glycerin den Zerfall der Echoamplitude in Abhängigkeit des Magnetfelds untersucht. Durch partielles Deuterieren wurden gezielt Atome mit Kernquadrupolmoment und bekannter Quadrupolfrequenz in das System eingebracht. Der beobachtete Isotopeneffekt stützt die Erklärung der Magnetfeldeffekte basierend auf einem Kernquadrupolmoment. Auch die erstmals in Glycerin beobachtete Quantenschwebung im Zerfall von Zweipulsechos kann im Rahmen dieses Modells quantitativ erkärt werden.

Influence of nuclear quadrupole moments on the amplitude of polarisation echos in amorphous solids

The physical properties of amorphous solids below a few Kelvin are governed by atomic tunneling systems. At temperatures below 100 mK, it was found that the dielectric properties of several multicomponent glasses depend strongly on applied magnetic fields. This effect is indeed very surprising, since in first order the dielectric properties of non-magnetic insulating glasses should be insensitive to magnetic fields. Several models have been developed in an attempt to explain this unusual behaviour. One model includes the modifications of the tunneling process due to the nuclear electric quadrupole moment carried by the tunneling particle. We have studied the decay of the amplitude of spontaneous polarisation echoes of amorphous glycerol as a function of an applied magnetic field. Studying partially deuterated as well as natural glycerol, we have been able to investigate samples with and without quadrupole moments of a known quadrupole frequency. The experiments confirm the necessity of quadrupole moments for the magnetic field effects and give strong evidence in favour of a quadrupole based theory. Additionally, the model is able to explain the quantum-beating observed in the decay of the two-pulse-echo in deuterated glycerol.

Inhalt

1	Einleitung						
2	Tieftemperatureigenschaften von Gläsern						
	2.1	Die Gl	lasstruktur	3			
	2.2	Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit		3			
2.3		Das Standardtunnelmodell		4			
	2.4	Dielek	trische Dispersion von Gläsern	6			
	2.5	Magnetfeldabhängige Effekte					
3	Theoretische Modelle 11						
	3.1	Tunne	ln in mehrdimensionalen Potentialen	11			
	3.2	Paartu	ınneln	12			
	3.3	Tunne	ln entlang verschiedener Wege	13			
	3.4	Quadr	upolmodell	13			
		3.4.1	Zweipulspolarisationsechos im Zweiniveausystem	15			
		3.4.2	Zweipulspolarisationsechos unter Berücksichtigung der Quadrupol-				
			wechselwirkung	19			
		3.4.3	Hamiltonian der Quadrupolwechselwirkung	20			
		3.4.4	Erweiterter Hamiltonoperator des Tunnelmodells	21			
		3.4.5	Spezialfall: Asymmetriefaktor $\eta = 0$, Kernspin $I = 1$, Nullfeld	22			
		3.4.6	Schwaches Magnetfeld	30			
		3.4.7	Starkes Magnetfeld	32			
		3.4.8	Tunnelsysteme mit mehreren Quadrupolmomenten	34			
4	Experiment 37						
	4.1	Zweip	ulspolarisationsechos	37			
	4.2	Messung der dielektrischen Dispersion					
	4.3	Thermometrie		41			
	4.4	Chara	kterisierung der verwendeten Proben	41			
		4.4.1	Glycerin	41			
		4.4.2	Metafluoranilin	44			
5	Gly	cerin		47			
	5.1	Dielektrische Dispersion					
	5.2	Echoa	mplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand	48			

INHALT

		521	Glycerin-d-	48			
		5.2.1 5.2.2	Glycerin-d ₂	53			
		523	Clycerin-d ₂	55			
		5.2.5	Vergleich der Echemodulationen	50			
		5.2.4		57			
		5.2.5	Vergleich der Zerfallskurven	59			
		5.2.6	Einfluss von Wasser auf die Echoamplitude	60			
	5.3 Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld						
		5.3.1	Isotopenabhängiger Magnetfeldeffekt	62			
		5.3.2	Echomodulation von Glycerin-d $_3$ bei verschiedenen Magnetfeldern	66			
		5.3.3	Magnetfeldabhängigkeit von Glycerin- d_5	69			
	5.4	Messungen in der Obermode					
	5.5	Disper	sion in Abhängigkeit vom Magnetfeld	74			
	5.6	Mikros	skopische Analyse	76			
6 Metafluoranilin				81			
6.1 Dielektrische Dispersion							
	6.2	Feboor	mplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand	82			
	0.2	Echoar		04			
	6.3	Echom	odulation in Abhangigkeit vom Magnetfeld	86			
7	7 Zusammenfassung						
Li	Literaturverzeichnis						

1 Einleitung

Vor etwa 40 Jahren stellten Zeller und Pohl in Messungen der spezifischen Wärme und in Wärmeleitfähigkeitsexperimenten an dielektrischen Gläsern fest, dass sich Glas und Kristall in ihren Tieftemperatureigenschaften stark unterscheiden [Zel71]. Gläser besitzen im Gegensatz zu Kristallen zusätzliche niederenergetische Anregungszustände, die bei genügend tiefen Temperaturen das physikalische Verhalten der amorphen Festkörper bestimmen. Es setzte sich die Vorstellung durch, dass diese niederenergetischen Anregungszustände auf Atomen oder Atomgruppen beruhen, die sich durch Tunnelprozesse zwischen zwei oder mehreren energetisch gleichwertigen Positionen hin- und herbewegen können. Dass für ein Atom (oder eine Gruppe von Atomen) mehrere energetisch gleichwertige Positionen existieren, setzt eine metastabile Struktur des Festkörpers voraus. Deswegen ist es verständlich, dass diese niederenergetischen Zustände im Kristall nicht zu beobachten sind.

Ein allgemein akzeptiertes Modell zur Beschreibung dieser niederenergetischen Anregunszustände ist das Standardtunnelmodell von Anderson et al. und Phillips [And72, Phi72]. In diesem Modell werden die tunnelnden Atome (oder Atomgruppen) auf Quasiteilchen reduziert. Die komplizierte Potentiallandschaft, in der sich die Atome befinden, wird durch ein Doppelmuldenpotential angenähert. Trotz dieser starken Vereinfachungen ist das Tunnelmodell in der Lage, das Verhalten vieler physikalischer Eigenschaften wie z.B. spezifische Wärmekapazität, dielektrische Suszeptibilität und Schallgeschwindigkeit von Gläsern bei tiefen Temperaturen korrekt zu beschreiben. Allerdings wurden in einigen Gläsern auch Effekte beobachtet, die sich nicht mit dem Standardtunnelmodell beschreiben lassen. Zu diesen gehört der Magnetfeldeffekt in dielektrischen Gläsern.

Über viele Jahre hinweg war man der Meinung, dass die physikalischen Eigenschaften dielektrischer Gläser unabhängig von einem von aussen angelegten Magnetfeld sind. Messungen am Quarzglas Suprasil schienen dieses Bild zu bestätigen [Rei86]. Umso überraschender war es, als Strehlow et al. in einem Experiment nachweisen konnten, dass diese bisher vorherrschende Meinung falsch ist [Str98]. Niederfrequente Messungen der dielektrischen Suszeptibilität am Multikomponentenglas BaO-Al₂O₃-SiO₂ (BAS) zeigten eine eindeutige Abhängigkeit von einem von aussen angelegten Magnetfeld. Nachfolgende Experimente bewiesen, dass auch in anderen dielektrischen Gläsern, wie z.B. dem Borosilikatglas BK7, ein Magnetfeldeffekt auftritt [Wol01]. Dabei beschränkt sich der Effekt nicht nur auf niederfrequente Experimente. Auch in hochfrequenten Zweipulspolarisationsechomessungen konnte man in verschieden Gläsern wie BAS, DURAN und BK7 einen deutlichen Magnetfeldeffekt nachweisen [Lud03]. Interessanterweise verschwindet dieser Magnetfeldeffekt oberhalb von einigen hundert Millikelvin. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Magnetfeldeffekt mit den niederenergetischen Anregungszuständen des Glases, d.h., mit den Tunnelsystemen, verknüpft ist.

Im Standardtunnelmodell wird der Magnetfeldeffekt nicht berücksichtigt. In verschiedenen Modellen wurde deswegen versucht, das Tunnelmodell entsprechend zu erweitern [Ket99, Coc02, Wue02].

Ein Grundgedanke beruht auf der Tatsache, dass ein äusseres Magnetfeld die Phase des Tunnelteilchens beeinflusst (Aharonov-Bohm-Effekt). Für Tunnelwege, die eine Fläche vollständig einschliessen, darf diese Phasenänderung nur ein Vielfaches von 2π sein. Dies hat zur Folge, dass ein äusseres Magnetfeld eine periodische Änderung der Tunnelaufspaltung hervorruft. Obwohl bei den magnetfeldabhängigen Messungen der dielektrischen Suszeptibilität ein nicht-monotones Verhalten gefunden wurde, zeigt ein genauerer Vergleich der Theorie mit den experimentellen Daten, dass es erhebliche quantitative als auch qualitative Abweichungen gibt.

Eine weitere, erst vor kurzem entwickelte Theorie, geht davon aus, dass der Magnetfeldeffekt mit der Existenz eines elektrischen Kernquadrupolmoments des Tunnelteilchens verbunden ist [Wue02b, Par04]. Das Vorhandensein von Kernquadrupolmomenten führt zu einer Kopplung der Kernspinniveaus mit den Niveaus des Tunnelsystems. Diese Kopplung wird durch ein äusseres Magnetfeld über den Zeemaneffekt beeinflusst, was letztlich zu der beobachteten Magnetfeldabhängigkeit führt. Entwickelt wurde dieser Ansatz zur Beschreibung von Polarisationsechoexperimenten im Magnetfeld.

In der vorliegenden Arbeit wurden gezielt Experimente durchgeführt, die die Aussagen dieser Theorie überprüfen. Insbesondere wurden mit Hilfe des Isotopeneffekts Experimente an chemisch identischen Substanzen mit und ohne Kernquadrupolmoment durchgeführt. Hierbei zeigte sich nicht nur klar, dass die Magnetfeldabhängigkeit das Vorhandensein von Kernquadrupolmomenten in der Probe voraussetzt, sondern es wurde erstmals im Nullfeld eine Quantenschwebung beobachtet, die, wie gezeigt wird, ebenfalls durch eine Kopplung der Kernspinniveaus mit den Niveaus des Tunnelsystems erklärt werden kann.

Eines der untersuchten Materialien, Glycerin, erlaubt das selektive Dotieren mit Deuterium. Durch den Vergleich von Experimenten an unterschiedlich deuterierten Proben ergibt sich die Möglichkeit, Aussagen über die mikroskopische Struktur der Tunnelsysteme zu machen.

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 2 und 3) steht die theoretische Beschreibung von Tunnelsystemen mit Kernquadrupolmoment im Vordergrund. Der zweite Teil der Arbeit (Kapitel 4, 5 und 6) umfasst die Beschreibung der Experimente und die Diskussion der Ergebnisse.

2 Tieftemperatureigenschaften von Gläsern

2.1 Die Glasstruktur

Wird eine Schmelze hinreichend langsam abgekühlt, so kann sich am Erstarrungspunkt $T_{\rm f}$ eine atomare Fernordnung ausbilden, die charakteristisch für Kristalle ist. Durch schnelleres Ändern der Temperatur am Erstarrungspunkt lässt sich die Ausbildung einer Fernordnung unterdrücken, die Schmelze ist unterkühlt. Nach Erreichen der Glasübergangstemperatur $T_{\rm g}$ erfolgen strukturelle Umbildungen so langsam, dass die Atome in ihren Positionen praktisch eingefroren sind: Der Festkörper befindet sich in einem metastabilen Zustand. Man bezeichnet diese Art von Festkörpern als amorphe Festkörper oder als Glas. Charakterisiert werden diese u.a. über ihre Dichte, die von der Wahl der Kühlrate abhängt.

2.2 Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit

Die Tieftemperatureigenschaften von Gläsern unterscheiden sich deutlich von denen der entsprechenden Kristalle, wie die Beispiele in Bild 2.1 und Bild 2.2 zeigen. Dargestellt sind Messungen der spezifischen Wärmekapazität bzw. Wärmeleitfähigkeit von kristallinem Quarz und Quarzglas in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Wärmekapazität des Quarzkristalls ist proportional zur dritten Potenz der Temperatur, ein Verhalten, das typisch für geordnete dielektrische Festköper ist und durch die Debye-Theorie gut beschrieben werden kann. Die Wärmekapazität von Quarzglas ist in dem betrachteten Temperaturbereich deutlich größer als die des entsprechenden Kristalls. Sie zeigt eine etwa lineare Temperaturabhängigkeit. Vergleicht man Glas und Kristall bezüglich der Wärmeleitfähigkeit, siehe Bild 2.2, fällt auf, dass die Wärmeleitfähigkeit des Glases bei allen Temperaturen deutlich niedriger ist als die des Kristalls.

Man würde eigentlich annehmen, dass, wie im Kristall, die Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit eines Glases durch Phononen bestimmt sind. Bei genügend tiefen Temperaturen gewinnen Phononen mit im Vergleich zu den Gitterabständen grossen Wellenlängen immer mehr an Bedeutung. Die für ein Glas charakteristische "Unordnung" müsste demnach an Einfluss verlieren, Kristall und Glas sollten sich in ihren Eigenschaften immer weiter angleichen.

Dass dem nicht so ist, zeigen obige Messungen. Die im Vergleich zum Kristall erheblich niedrigere Wärmeleitfähigkeit des Glases deutet darauf hin, dass es im Glas, im Gegensatz zum Kristall, zusätzliche Streuzentren gibt, die die Weglänge der Phononen begrenzen. Aufgrund der linearen Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität ist anzunehmen, dass





Bild 2.1: Spezifische Wärme von Quarzglas und kristallinem Quarz als Funktion der Temperatur [Hun77].

Bild 2.2: Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas und kristallinem Quarz als Funktion der Temperatur [Zel71].

die Zustandsdichte dieser Streuzentren konstant ist.

Die Streuzentren sind für das Glas typische niederenergetische lokalisierte Anregungszustände. Ihre Ursache liegt in dem metastabilen Zustand des Festkörpers, ein befriedigendes mikroskopisches Bild existiert allerdings bisher noch nicht. Ein Modell zur Beschreibung dieser Anregungszustände ist das Tunnelmodell. Dieses wird im folgendem Kapitel vorgestellt.

2.3 Das Standardtunnelmodell

In einem amorphen Festkörper nehmen die Atome nicht die energetisch günstigsten Positionen ein, der Zustand ist metastabil (siehe Abschnitt 2.1). Es ist vorstellbar, dass es für einzelne Atome oder Atomgruppen mehrere, energetisch ähnliche Positionen gibt, die durch Potentialbarrieren getrennt sind. Bei genügend hohen Temperaturen kann diese Barriere thermisch aktiviert übersprungen werden. Bei tiefen Temperaturen sind nur noch Tunnelprozesse möglich.

Im Tunnelmodell [And72, Phi72] beschränkt man sich auf zwei mögliche Positionen. Des weiteren geht man davon aus, dass aufgrund der tiefen Temperatur nur der jeweils energetisch niedrigste Zustand besetzt ist. Den Potentialverlauf beschreibt man mit dem zweier gekoppelter harmonischer Oszillatoren. Es ergibt sich ein Doppelmuldenpotential, welches in Bild 2.3 skizziert ist.



Bild 2.3: Schematische Darstellung eines Doppelmuldenpotentials. Die Erklärung der Parameter erfolgt im Text.

Die tunnelnden Atome (oder Atomgruppen) werden durch ein Teilchen mit der effektiven Masse m dargestellt. Die Grundzustandsenergie der isolierten Mulden beträgt $\hbar\Omega/2$ bzw. $\hbar\Omega/2 + \Delta$. Die Größe Δ gibt die Energiedifferenz der beiden ungekoppelten Grundzustände an und wird "Asymmetrieenergie" genannt. Der Parameter V beschreibt die Höhe der Potentialbarriere. Es wird $V \gg kT$ vorausgesetzt, um den thermisch aktivierten Übergang auszuschließen. Der räumliche Abstand der Potentialtöpfe wird durch den Parameter d bezeichnet. Die Wellenfunktionen des Grundzustands für die jeweilige Mulde sind durch $\psi_{\rm a}$ und $\psi_{\rm b}$ gegeben.

Der Hamiltonian dieses Systems ist

$$\hat{\mathcal{H}}_{\rm TS} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} , \qquad (2.1)$$

wobei der Parameter Δ_0 die Kopplung der beiden Zustände ψ_a und ψ_b beschreibt und als "Tunnelaufspaltung" bezeichnet wird. Mittels Störungstheorie [Sus64] erhält man

$$\Delta_0 \approx \hbar \Omega e^{-\lambda} . \tag{2.2}$$

Die Größe λ wird "Tunnelparameter" genannt und errechnet sich mit Hilfe der WKB-Methode näherungsweise zu

$$\lambda \approx \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV} \ . \tag{2.3}$$

Die Eigenzustände dieses Systems sind eine symmetrische und eine antisymmetrische Linearkombination von ψ_a und ψ_b mit den Eigenwerten

$$E = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2} .$$
 (2.4)

Aufgrund der irregulären Struktur des amorphen Festkörpers erwartet man eine breite Verteilung der Parameter Δ und λ . Im Tunnelmodell werden Δ und λ als gleich verteilt angenommen:

$$P(\Delta, \lambda) \mathrm{d}\Delta \mathrm{d}\lambda = \overline{P} \mathrm{d}\Delta \mathrm{d}\lambda . \tag{2.5}$$

Diese Annahme ist mit den Resultaten vieler Messungen verträglich.

Um aus der Verteilungsfunktion $P(\lambda, \Delta)$ die Zustandsdichte D(E) zu errechnen, ersetzt man mit Hilfe von (2.4) Δ durch E und integriert dann $P(E, \lambda)$ über λ . Für λ muss man allerdings eine obere Grenze festlegen, um eine Divergenz des Intergrals zu verhindern. Physikalisch entspricht diese Grenze einem oberen Limit für die Tunnelaufspaltung. Die so errechnete Zustandsdichte führt zu einer proportionalen Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, die für tiefe Temperaturen auch experimentell in etwa bestätigt wurde (vgl. Abschnitt 2.2).

2.4 Dielektrische Dispersion von Gläsern

Ist der Übergang des Tunnelteilchens von einer Mulde zur anderen mit einem sich ändernden Dipolmoment verknüpft, so gibt es die Möglichkeit, mit einem äusseren elektrischen Wechselfeld der Frequenz $\omega_{\rm EF}$ an das Tunnelsystem anzukoppeln. Der Hamiltonian des Zweiniveautunnelsystems (2.1) erweitert sich um den Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_{\rm EF} \cos(\omega_{\rm EF} t)$ zu

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{p} \cdot \vec{F} \cos(\omega_{\text{EF}} t) .$$
(2.6)

Hier bezeichnet \vec{p} die Änderung des Dipolmoments des Teilchens beim Wechsel zwischen den Mulden, \vec{F} die Amplitude des elektrischen Feldes und $\omega_{\rm EF}$ die zugehörige Frequenz. Das elektrische Feld moduliert nur die Asymmetrieenergie Δ des Tunnelsystems. Ein Einfluss auf die Kopplung Δ_0 soll hier vernachlässigt werden.

Bei Übereinstimmung von Energieaufspaltung des Tunnelsystems und Energie des Photons kann das Tunnelsystem mit dem elektrischen Feld resonant wechselwirken. Es nimmt direkt die Energie des Photons auf oder sendet selbst ein Photon mit derselben Energie aus, je nachdem, ob sich das Tunnelsystem in einem nichtangeregten oder angeregten Zustand befindet. Stimmen Energieaufspaltung und Photonenenergie nicht überein, kann eine Wechselwirkung zwischen Tunnelsystem und elektrischem Feld nur unter Beteiligung von einem oder mehreren Phononen stattfinden. Dieser Prozess wird als "Relaxation" bezeichnet. Relaxationsprozesse sind aufgrund der Phononenbeteiligung direkt von der Temperatur abhängig. Näheres dazu findet man in [Ens00].

In Bild 2.4 wird der Verlauf der relativen Änderung der dielektrischen Dispersion vom Quarzglas Suprasil I in einem Temperaturbereich von 10 mK bis zu 100 K dargestellt. Gemessen wurde die Kurve bei einer Frequenz von 700 MHz.



Bild 2.4: Dielektrische Dispersion von Suprasil I in Abhängigkeit von der Temperatur [Lud96]. Die Messfrequenz war 700 MHz.

Bild 2.5: Tieftemperaturbereich der dielektrischen Dispersion von Suprasil I. Mit eingezeichnet ist ein Fit, der sich aus der Theorie des Tunnelmodells ergibt [Hun76].

Die relative Änderung der dielektrischen Dispersion wird mit fallender Temperatur geringer, durchläuft bei einigen Kelvin ein Minimum und geht bei tiefer werdenden Temperaturen in ein Plateau über.

Dieses Verhalten ist typisch für dielektrische Gläser. Die Lage des Minimums und die Grösse der Änderung der Dispersion werden allerdings durch die Messfrequenz und Materialeigenschaften bestimmt.

Das Minimum der dielektrischen Dispersion, das bei den hier gezeigten Messungen bei etwa 5 K liegt, trennt die Kurve in zwei Temperaturbereiche. Im Bereich der hohen Temperaturen dominieren die Relaxationsprozesse, im Bereich der tiefen Temperaturen die resonanten Prozesse. Beschränkt man sich ausschliesslich auf die resonanten Prozesse, lässt sich im Rahmen des Tunnelmodells der Kurvenverlauf der dielektrischen Dispersion berechnen. Analytische Lösungen existieren unter den Bedingungen $2k_{\rm B}T \gg \hbar\omega_{\rm EF}$ und $2k_{\rm B}T \ll \hbar\omega_{\rm EF}$. Für die dielektrische Dispersion erhält man folgende Abhängigkeiten [Hun76, Bac80, Hun86]:

$$\frac{\delta\epsilon}{\epsilon} = -B\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) , \ 2k_{\rm B}T \gg \hbar\omega_{\rm EF} \tag{2.7}$$

bzw.

$$\frac{\delta\epsilon}{\epsilon} = -B\ln\left(\frac{\omega_{\rm EF}}{\omega_{\rm M}}\right) , \ 2k_{\rm B}T \ll \hbar\omega_{\rm EF} . \tag{2.8}$$

Die Frequenz $\omega_{\rm M}$ ist durch $\hbar\omega_{\rm M} = k_{\rm B}T_{\rm M}$ definiert, wobei $T_{\rm M}$ grob den Schmelzpunkt des Systems wiedergibt. Der Parameter *B* berücksichtigt Dipolmoment und Dichte der Tunnelsysteme. Die Gleichungen sind u.a. unter der Bedingung abgeleitet, dass $\omega_{\rm EF} \gg \tau_2^{-1}$ gilt, wobei τ_2 die transversale Relaxationszeit, in der NMR auch Spin-Spin-Relaxationszeit genannt, ist. Für Frequenzen im Bereich von 1 GHz ist diese Bedingung gut erfüllt.

In Bild 2.5 ist der Tieftemperaturbereich der dielektrischen Dispersion dargestellt. Mit eingezeichnet ist eine numerische Berechnung für den resonanten Anteil der Tunnelsysteme. Zusätzlich zu obigen Überlegungen wird hier auch der Übergangsbereich $2k_{\rm B}T \approx \hbar\omega_{\rm EF}$ berücksichtigt [Hun76]. Man erwartet bei einer Temperatur von $T_{\rm m} \simeq \hbar\omega_{\rm EF}/2$, $2k_{\rm B}$ ein lokales Maximum.

Die Berechnung gibt korrekt die in den Messdaten auftretende Flanke unterhalb einiger Kelvin wieder. Das bei etwa 20 mK liegende lokale Maximum, was nach der Rechnung erwartet wird, tritt allerdings in der Messung nicht auf.



Bild 2.6: Realteil der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit vom Magnetfeld für BAS und BK7 [Wol01].

Bild 2.7: Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit vom Magnetfeld für BAS und BK7 [Wol01].

2.5 Magnetfeldabhängige Effekte

Bis vor einigen Jahren war die allgemeine Meinung, dass die physikalischen Eigenschaften von nicht-magnetischen, isolierenden Gläsern höchstens in zweiter Ordnung von einem äusseren Magnetfeld abhängen können. Man dachte deshalb lange Zeit, dass in dielektrischen Gläsern, die frei von magnetischen Verunreinigungen sind, nur schwache Ma-

2.5. MAGNETFELDABHÄNGIGE EFFEKTE

gnetfeldabhängigkeiten auftreten. Niederfrequente magnetfeldabhängige Messungen der dielektrischen Suszeptibilität von amorphem Suprasil schienen diese Annahme zu bestätigen [Rei86].

Umso überraschender waren folglich die Ergebnisse der Experimente am Multikomponentenglas BAS (a-BaO-Al₂O₃-SiO₂) [Str98]: Die niederfrequente dielektrische Dispersion von BAS zeigte bei Temperaturen unterhalb von etwa 6 mK eine Änderung der Grössenordnung 10^{-7} bei einer Magnetfeldvariation von nur $10 \,\mu$ T. Dieser Effekt ist nicht auf ultratiefe Temperaturen beschränkt. Bei einer Magnetfeldvariation von 100 mT ist bis zu einer Temperatur von etwa 80 mK eine Änderung der dielektrischen Dispersion der Grössenordnung 10^{-4} zu beobachten [Str00].

Neben BAS tritt auch in BK7 eine Magnetfeldabhängigkeit in der dielektrischen Suszeptibilität auf [Wol01]. Eine Auswahl der Messergebnisse zeigen Bild 2.6 und Bild 2.7. Dargestellt ist die Änderung des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Suszeptibilität von BK7 und BAS in Abhängigkeit von einem äusseren Magnetfeld. Die kapazitive Messung fand bei einer Temperatur von 10 mK statt. Die Messfrequenz war 1 kHz und die elektrische Feldstärke betrug 7,5 kV/m.



Bild 2.8: Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude verschiedener Gläser [Lud03] und eines dotierten Kristalls [Nag03].

Bild 2.9: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld in Suprasil. Messfrequenz war 1199 MHz, die Temperatur 13 mK [Lud03].

Die Kurven von BK7 und die Kurven von BAS zeigen alle ein nichtmonotones Verhalten in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die Grössenordnung des Magnetfeldeffekts ist in BK7 und BAS offensichtlich näherungsweise gleich, der Kurvenverlauf der BK7- und BAS- Kurven unterscheidet sich aber sichtbar. Nur das Auftreten einer der Kurve überlagerten groben Oszillation lässt Gemeinsamkeiten der beiden Substanzen erahnen.

Auch in hochfrequenten Zweipulspolarisationsechomessungen wurde ein Magnetfeldeffekt in verschiedenen Gläsern beobachtet [Ens02, Lud03, Nag03]. Selbst dotierte Kristalle, die als Modellsystem für Tunnelsysteme in Glas untersucht wurden, zeigen eine Magnetfeldabhängigkeit. In Bild 2.8 werden einige der Messungen aus obigen Veröffentlichungen dargestellt. Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude gegen das äussere Magnetfeld. Die Messungen fanden bei Temperaturen um etwa 10 mK statt, Messfrequenz war ungefähr 1 GHz.

Im Gegensatz zu den niederfrequenten Experimenten zeigen die Messkurven in Bild 2.8 deutliche qualitative Gemeinsamkeiten. Bei kleinen Magnetfeldern sieht man ein oszillatorisches Verhalten in Abhängigkeit von dem Magnetfeld. Für hohe Magnetfelder verschwinden diese Oszillationen, die Echoamplitude nähert sich asymptotisch einem konstanten Wert an. Des weiteren sind alle Kurven unabhängig vom Vorzeichen des Magnetfelds.

Wie am Anfang des Abschnitts erwähnt, zeigten niederfrequente Dispersionsmessungen an Suprasil keine Magnetfeldabhängigkeit. Auch in den Zweipulspolarisationsechomessungen ist keine Abhängigkeit beobachtbar, wie in Bild 2.9 erkennbar.

Sämtliche bisherigen Messungen, unabhängig davon, ob niederfrequente Messungen der dielektrischen Suszeptibilität oder Polarisationsechomessungen, zeigen, dass der Magnetfeldeffekt nur unterhalb von etwa 100 mK auftritt. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass Tunnelsysteme die Ursache dieses Effekts sind.

3 Theoretische Modelle zur Erklärung der Magnetfeldabhängigkeit

Im Standardtunnelmodell, das in Abschnitt 2.3 beschrieben wurde, finden Magnetfelder keine Berücksichtigung. Folglich muss man dieses Modell erweitern oder sogar ein neues Modell aufstellen, um den Gegebenheiten gerecht zu werden. Die folgenden Abschnitte stellen einige Theorien vor, die entwickelt wurden, um den Magnetfeldeffekt zu beschreiben.

3.1 Tunneln in mehrdimensionalen Potentialen

In diesem Modell, das von Ketteman, Fulde und Strehlow entwickelt wurde [Ket99], wird das Tunnelsystem durch ein Teilchen mit der Ladung q repräsentiert, das sich in einem dreidimensionalen Potential bewegt. In Anlehnung an das Doppelmuldenpotential kann man sich das Potential als "Mexikanerhut" vorstellen, der an zwei Stellen des Randes leicht abgesenkt ist.

Das Teilchen hat in diesem Potential die Möglichkeit, rechts oder links um die Mitte des Hutes herumzutunneln (im Gegensatz zum Tunnelmodell aus Abschnitt 2.3, in dem nur ein Weg möglich ist). Dies entspricht einer Rotation im Uhrzeigersinn und einer Rotation gegen den Uhrzeigersinn.

Das Anlegen eines Magnetfelds beeinflusst die Phase der Wellenfunktion des tunnelnden Teilchens (Aharonov-Bohm-Effekt [Aha59]). Tunnelt es rechts um die Hutmitte herum, ändert sich die Phase um einen Faktor $e^{i\pi\phi/\phi_0}$, tunnelt das Teilchen links herum, ändert sich die Phase entsprechend um $e^{-i\pi\phi/\phi_0}$. Hier ist ϕ der magnetische Fluss durch die von beiden Wegen eingeschlossene Fläche und ϕ_0 das Flussquant, definiert durch $\phi_0 = h/q$. Da beide Wege gleichwahrscheinlich sind, ist das Tunnelmatrixelement, hier mit t bezeichnet, gleich der Summe der beiden Wege rechts und links

$$t(\phi) = \Delta_0 (e^{i\pi\phi/\phi_0} + e^{-i\pi\phi/\phi_0})/2 = \Delta_0 \cos(\pi\phi/\phi_0) .$$
(3.1)

Der Hamiltonian des Tunnelsystems bei Anwesenheit eines Magnetfelds ist folglich

$$\hat{\mathcal{H}}_0(\phi) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & t(\phi) \\ t(\phi) & -\Delta \end{pmatrix} .$$
(3.2)

Beim Vergleich mit den experimentellen Daten aus [Str00] stellt sich allerdings heraus, dass die Ladung q mit $q = 10^5$ e angenommen werden muss, um die Grösse des beobachteten Effekts erklären zu können. Ein einzelnes Tunnelsystem kann eine solch hohe Ladung

nicht besitzen. Dies führte zu der Überlegung, dass ein kohärentes Verhalten vieler Tunnelsysteme auftritt. Eine derartige Kohärenz setzt aber eine ausreichende Wechselwirkung unter den Tunnelsystemen voraus. Diese Problematik wird in [Lan02] diskutiert. In dieser Arbeit wird auch ein erweitertes Modell vorgestellt, das auf der Annahme beruht, dass die Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen von der relativen Orientierung der Tunnel-Dipolmomente abhängig ist. Die Stärke der Wechselwirkung J lässt sich demnach auf einen Bereich 1 mK<J<100 mK abschätzen. Dies liegt im Rahmen der experimentellen Ergebnisse.

3.2 Paartunneln

Ebenso wie die Theorie von Ketteman, Fulde und Strehlow beruht diese Theorie von Würger [Wue02] auf dem Aharonov-Bohm-Effekt. Im Gegensatz zu einem kohärenten Tunneln von vielen Teilchen werden in dieser Theorie Paare von Tunnelsystemen betrachtet, zwischen denen eine Wechselwirkung besteht. Diese Wechselwirkung ist so geartet, dass der Weg des jeweiligen tunnelnden Teilchens durch die Lage des anderen Teilchens beeinflusst ist (Bild 3.1).



Bild 3.1: Der Zustand von Tunnelsystem 1 und Tunnelsystem 2 beeinflusst den Weg des jeweiligen Tunnelteilchens.

Die für jedes der beiden Teilchen i = 1,2 möglichen Wege umschliessen eine Fläche von a_1 und a_2 . Damit verknüpft ist eine Änderung der Phase der Wellenfunktion des die Schleife entlangtunnelnden Teilchens

$$e^{i2\pi\gamma_1 + i2\pi\gamma_2} , \qquad (3.3)$$

 mit

$$\gamma_i = \frac{\phi_i}{\phi_{0i}} = \frac{a_i B}{h/q_i} \ . \tag{3.4}$$

Der Parameter B steht für das Magnetfeld, q_i beschreibt die Ladung des jeweiligen Teilchens.

Dem Paar der Tunnelteilchen entspricht ein 4-Niveau-System. Aufgrund der verschiedenen Tunnelwege und der damit verbundenen Phasenänderung sind auch die Energieniveaus der vier Zustände phasenabhängig. Man errechnet $E_1 = \xi \cos \pi \gamma$, $E_2 = -\xi \cos \pi \gamma$ und $E_{3,4} = \mp \xi \sin \pi \gamma$. Da $\gamma \propto B$ zeigen die Energieniveaus eine oszillatorische Verschiebung in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

Im Falle der niederfrequenten dielektrischen Eigenschaften erhält man mit diesem Ansatz einen Effekt, der in derselben Grössenordnung wie das Experiment liegt und, nach Meinung des Autors, qualitativ gut mit den Messdaten übereinstimmt.

3.3 Tunneln entlang verschiedener Wege

Die Theorie von LeCochec [Coc02] orientiert sich an dem Modell der sog. Anderson-Widerstände. Anderson-Widerstände sind leicht dotierte Halbleiter, in denen die Zustände der Elektronen aufgrund struktureller Unordnung lokalisiert sind. Der Ladungstransport in diesen Widerständen wird in dieser Theorie beschrieben durch Sprünge der Elektronen zwischen den einzelnen lokalisierten Zuständen. Legt man ein elektrisches Wechselfeld an, springen die Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen hin und her, sie bilden im übertragenen Sinn ein Tunnelsystem. Die Wahrscheinlichkeit dieser Sprünge, d.h., die Kopplung zwischen den verschiedenen Zuständen, ist ebenfalls durch die strukturelle Unordnung bestimmt [Her92, Spe95]. Aufgrund der strukturellen Unordnung gibt es nicht nur einen, sondern mehrere Wege, auf denen das Teilchen von einem zum anderen lokalisierten Zustand gelangen kann. Liegt ein äusseres Magnetfeld an, ist mit jedem Weg eine Phasenänderung des Zustands des Tunnelteilchens verbunden. Da verschiedene Tunnelwege eine Fläche umschliessen, muss der Aharonov-Bohm-Effekt berücksichtigt werden. In Folge dessen ist in diesem System die Tunnelwahrscheinlichkeit abhängig vom Magnetfeld, es gilt $\Delta_0 = \Delta_0(B)$. Rechnungen an einem Modell zeigen, dass der Tunnelparameter mit wachsendem Magnetfeld ansteigt [Med92], was dem Modell von Ketteman et. al, siehe Abschnitt 3.1, widerspricht.

Trotz der mit dem Modell verbundenen starken Vereinfachung des Tunnelsystems kann die in niederfrequenten Messungen gemessene absolute Grösse der Änderung der dielektrischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von einem äusseren Magnetfeld erklärt werden. Das Modell ist allerdings nicht in der Lage, den beobachteten nicht-monotonen Kurvenverlauf der Suszeptibilität korrekt wiederzugeben.

3.4 Theoretische Beschreibung von Polarisationsechoexperimenten unter der Berücksichtigung von Tunnelsystemen mit Kernquadrupolmomenten

Im Gegensatz zu den bislang diskutierten Theorien, die den Magnetfeldeffekt der niederfrequenten dielektrischen Messungen zu erklären versuchen, bezieht sich die in diesem Abschnitt diskutierte Theorie, die im folgenden als "Quadrupolmodell" bezeichnet wird, auf die Magnetfeldeffekte, die in hochfrequenten Zweipulspolarisationsechomessungen beobachtet wurden. Die bisherigen Theorien begründeten den Magnetfeldeffekt mit einem geschlossenen Tunnelweg und dem damit verbunden Aharonov-Bohm-Effekt. Das Quadrupolmodell versucht, den Magnetfeldeffekt durch die Berücksichtigung der Kerneigenschaften der tunnelnden Teilchen zu beschreiben. Grundgedanke dieser Theorie ist, dass Tunnelsysteme, die ein elektrisches Kernquadrupolmoment besitzen, eine Magnetfeldabhängigkeit zeigen. Dieser Ansatz wurde von Würger, Fleischmann und Enss vorgeschlagen [Wue02b], eine ausführliche theoretische Behandlung findet man in [Wue04] und in [Par04].

Das Quadrupolmodell beruht auf dem Standardtunnelmodell, das in Abschnitt 2.3 vorgestellt wurde. Zusätzlich zum Tunnelmodell werden die Eigenschaften der Kerne der tunnelnden Teilchen mit einbezogen: Zum einen wird die Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit einem äusseren Magnetfeld berücksichtigt, zum anderen die Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmoments mit dem durch die Umgebung erzeugten elektrischen Feldgradienten.

Bedingung dafür, dass ein elektrisches Kernquadrupolmoment existiert, ist ein Kernspin $I \ge 1$. Die Kopplung des Kerns an den elektrischen Feldgradienten führt dazu, dass die Entartung bezüglich der Kerneigenzustände zumindest teilweise aufgehoben wird. Für das Zweiniveautunnelsystem mit elektrischem Kernquadrupolmoment bedeutet dies, dass sich die beiden Tunnelniveaus in bis zu 2I + 1 Unterniveaus aufspalten. Dies ist in Bild 3.2 für ein System mit Kernspin I = 1 dargestellt.



Bild 3.2: Aufspaltung des Zweiniveausystems durch die Quadrupolwechselwirkung. Die Quadrupolfrequenz $E_{\rm Q}$ ist mit Werten von 100 kHz bis zu einigen MHz im Vergleich zur Tunnelaufspaltung von $E \approx 1$ GHz der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Tunnelsysteme sehr klein.

Die Wechselwirkung zwischen Kernquadrupolmoment und dem muldenabhängigen elektrischen Feldgradienten führt zu einer Kopplung zwischen den Kernzuständen und dem Zweiniveautunnelsystem. Diese Kopplung hat zur Folge, dass das Polarisationsecho aus Anteilen besteht, die verschiedene Phasen besitzen. Sichtbar werden diese Phasenunterschiede in der Zerfallskurve des Polarisationsechos: Der erwartete ungefähr exponentielle Zerfall ist durch Schwebungen moduliert. Die Schwebungsfrequenzen spiegeln die Quadrupolfrequenzen wider.

Beim Anlegen eines Magnetfelds muss die Wechselwirkung mit dem magnetischen Kernmoment berücksichtigt werden. Diese Wechselwirkung bewirkt zum einen eine Verschiebung der Energieniveaus, zum anderen eine Reduzierung der durch die Quadrupolwechselwirkung hervorgerufenen Kopplung zwischen dem Zweiniveautunnelsystem und den Kernzuständen. Bei einem genügend grossen Magnetfeld dominiert der Zeeman-Effekt die Quadrupolwechselwirkung. Die Kopplung zwischen dem Tunnelsystem und den Kernzuständen ist in diesem Fall vollständig aufgehoben. In der Zerfallskurve eines Polarisationsechos drückt sich, wie wir sehen werden, diese Tatsache so aus, dass das Schwebungsverhalten gänzlich verschwunden ist.

In den folgenden Abschnitten wird die den obigen Aussagen zugrundeliegende Theorie behandelt. Die dargestellten Rechnungen laufen in vielen Teilen parallel zu denen in [Par04]. Es sei hier erwähnt, dass auch in bestimmten Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen (ESR) eine Modulation der Echoamplitude, d.h., eine Schwebung, beobachtet wird. Im Falle der ESR führt allerdings nicht eine Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmoments zur Aufspaltung des Zweiniveausystems, sondern die Wechselwirkung von Kernspin und Elektronenspin. Eine grundlegende experimentelle Arbeit ist [Row64], eine theoretische Behandlung der Echomodulation findet man in [Mim72]. In [Meh69] wurde der Einfluss der Pulshöhe, in [Nar76] der Einfluss des Pulsabstands auf die Echoamplitude überprüft. Obwohl die Ergebnisse der ESR qualitativ ähnlich denen der Polarisationsechomessungen an Gläsern sind, besteht aufgrund der unterschiedlichen Ursache des Modulationseffekts ein wesentlicher Unterschied im Hamiltonoperator der beiden Systeme. Für die theoretische Behandlung des Problems kann man somit nur bedingt auf die ESR-Ergebnisse zurückgreifen.

3.4.1 Zweipulspolarisationsechos im Zweiniveausystem

Dieses Kapitel behandelt zunächst den Formalismus zur Beschreibung der Amplitude von hochfrequenten Zweipulspolarisationsechos anhand des "klassischen" Zweiniveautunnelsystems aus Abschnitt 2.3. Die Beschränkung auf ein Zweiniveausystem ist keine wesentliche Einschränkung. Der Formalismus lässt sich, wie später gezeigt wird, ohne grosse Probleme auf ein Mehrniveausystem übertragen.

In einer Zweipulsechosequenz wird die Probe zu Beginn kurzzeitig einem hochfrequenten elektrischen Feld ausgesetzt (1. Puls). Dadurch wird eine makroskopische Polarisation der Dipolmomente der Tunnelsysteme erzeugt. Aufgrund der unterschiedlichen Tunnelfrequenzen E zerfällt diese in kurzer Zeit. Nach einer Zeit τ_{12} , die als Pulsabstand bezeichnet wird, wird das Hochfrequenzfeld erneut eingeschaltet (2. Puls). Zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$ beobachtet man wieder eine makroskopische Polarisation der Dipolmomente, die "Echo" genannt wird. Bild 3.3 skizziert diesen Verlauf.



Bild 3.3: Skizze der Zweipulsechosequenz. Aufgetragen ist die Intensität Pder Pulse bzw. des Echos gegen die Zeit t. Es ist nur die Einhüllende gezeigt.

Die maximale Amplitude des Echos ist durch die Höhe und Länge der Anregungspulse vorgegeben. Treten während der Pulssequenz phasenzerstörende Prozesse auf, nimmt die Amplitude als Funktion des Pulsabstands ab. Die Messung der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand gibt somit Aufschluss über die Stärke dieser phasenzerstörenden Prozesse. Im Formalismus des Tunnelmodells wird das Zweiniveausystem während des ersten und zweiten Pulses durch den Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_{TS} + \hat{\mathcal{H}}_{EF} \cos(\omega_{EF} t)$, siehe (2.6), beschrieben. Den Zeitraum zwischen und nach den Pulsen beschreibt der ungestörte Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_{TS}$, siehe (2.1). Die Echoamplitude erhält man durch Bilden des Erwartungswerts des Polarisationsoperators $\hat{\mathcal{P}}_z$, für den in der Ortsdarstellung $\hat{\mathcal{P}}_z \propto \hat{\sigma}_z$ gilt. In folgender Rechnung wird dieser Erwartungswert für einen beliebigen Zeitpunkt $t > \tau_{12}$ bestimmt.

Erster Schritt der Rechnung ist der Übergang in die Basis der Eigenzustände von $\hat{\mathcal{H}}_{TS}$. Die Transformation ergibt

$$\hat{\mathcal{H}'}_{\rm TS} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0\\ 0 & -E \end{pmatrix}, \ \hat{\mathcal{H}'}_{\rm EF} = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0\\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \vec{p} \cdot \vec{F} \ . \tag{3.5}$$

In dieser Darstellung wird deutlich, dass $\hat{\mathcal{H}'}_{EF}$ die beiden Eigenzustände des Systems miteinander koppelt: Die Pulse führen zu Übergängen zwischen den beiden Zuständen. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt von der Feldamplitude \vec{F} und von der Änderung des Dipolmoments \vec{p} beim Wechsel zwischen den Mulden ab. Ebenso gehen die Länge der Pulse, der Tunnelparameter Δ_0 und die Frequenz des eingestrahlten Feldes ω_{EF} in die Übergangswahrscheinlichkeit ein.

Die Entwicklung der Zustände in der Basis der Eigenzustände ist für die Zweipulsechosequenz in Bild 3.4 dargestellt.



 Bild 3.4: Entwicklung der Zustände während der Zweipulsechosequenz. Während des ersten und zweiten Pulses werden oberer und unterer Zustand
 teilweise gemischt. Das Mischen ist durch die Aufspaltung der verschiedenen Linien angedeutet.

Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass zu Beginn der Pulssequenz nur das energetisch niedrigste Niveau besetzt ist. Während des ersten Pulses werden Zustand $|0\rangle$ und Zustand $|1\rangle$ gemischt. Das Mischen der Zustände ist in Bild 3.4 durch die Aufspaltung der Linien dargestellt. Während des zweiten Pulses findet erneut eine Mischung der beiden Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ statt, welche, wie während des ersten Pulses, durch die Aufspaltung der Pfeile repräsentiert wird. Zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$ entsteht eine makroskopische dielektrische Polarisation, das Echo.

Der Gesamtzustand des Systems wird durch

$$\psi(t) = c_0(t)|0\rangle + c_1(t)|1\rangle$$
(3.6)

beschrieben. Die Zustände $|0\rangle$ bzw. $|1\rangle$ sind die Eigenvektoren von $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{TS}}$. Als Anfangsbedingung soll $c_0(t=0) = 1$ und $c_1(t=0) = 0$ gelten, d.h., alle Tunnelsysteme befinden

3.4. QUADRUPOLMODELL

sich im Grundzustand. Zum Zeitpunkt t = 0 setzt der erste Puls ein. Es finden Übergänge vom Zustand $|0\rangle$ in den Zustand $|1\rangle$ statt.

Um das Mischen der Zustände während der Pulse zu beschreiben, bietet es sich an, den Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}'}_{\text{ges}} \equiv \hat{\mathcal{H}'}_{\text{TS}} + \hat{\mathcal{H}'}_{\text{EF}} \cos(\omega_{\text{EF}} t)$, siehe (3.5), mit

$$\hat{\mathcal{H}}''_{\text{ges}} = e^{i\omega_{\text{EF}}t\hat{\sigma}_z}\hat{\mathcal{H}}'_{\text{ges}}e^{-i\omega_{\text{EF}}t\hat{\sigma}_z} - \omega_{\text{EF}}\hat{\sigma}_z \tag{3.7}$$

zu transformieren, d.h., man geht in ein mit der Frequenz ω_{EF} rotierendes Bezugssystem über. Die Zeitentwicklung des Gesamtzustands während des Pulses beschreibt dann der Propagator

$$e^{-i\Omega_{\rm R}t_1\hat{\sigma}_x} = \hat{1}\cos\frac{\Omega_{\rm R}t_1}{2} - 2i\hat{\sigma}_x\sin\frac{\Omega_{\rm R}t_1}{2} , \qquad (3.8)$$

wobei $\Omega_{\rm R}$ als Rabi-Frequenz bezeichnet wird und mit $\Omega_{\rm R} \equiv \frac{\vec{p} \cdot \vec{F}}{\hbar} \frac{\Delta_0}{E}$ definiert ist [Ens00]. Die Zeit t_1 gibt die Dauer des ersten Pulses an.

Nach dem Puls befindet sich das System in einer Überlagerung aus Grundzustand und angeregtem Zustand mit den Koeffizienten

$$\begin{array}{rcl} c_0(t=0_+) &=& \cos\frac{\Omega_{\rm R}t_1}{2} \\ c_1(t=0_+) &=& -i\sin\frac{\Omega_{\rm R}t_1}{2} \end{array} \tag{3.9}$$

Zwischen den beiden Pulsen entwickelt sich der Zustand gemäss des Propagators $e^{-i\omega_d t \hat{\sigma}_z}$, wobei $\omega_d \equiv \omega - \omega_{\rm EF}$ die Differenz zwischen der Lamorfrequenz ω und der Frequenz des Anregungspulses ist. Vor dem Einsetzen des zweiten Pulses gilt dann

$$c_0(t = \tau_{12,-}) = \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} e^{-i\omega_d \tau_{12}/2} c_1(t = \tau_{12,-}) = -i \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} e^{i\omega_d \tau_{12}/2} .$$
(3.10)

Der zweite Puls wird analog zum ersten Puls durch den Propagator $e^{-i\Omega_{\rm R}t_2\hat{\sigma}_x}$ beschrieben. Direkt nach dem zweiten Puls gilt

$$c_0(t = \tau_{12,+}) = \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_2}{2} \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} e^{-i\omega_d \tau_{12}/2} - \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_2}{2} e^{i\omega_d \tau_{12}/2} c_1(t = \tau_{12,+}) = -i \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_2}{2} \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} e^{-i\omega_d \tau_{12}/2} - i \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_2}{2} e^{i\omega_d \tau_{12}/2} ,$$

$$(3.11)$$

und folglich für einen beliebigen Zeitpunkt nach dem zweiten Puls

$$c_0(t > \tau_{12}) = \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_2}{2} \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} e^{-i\omega_d t/2} - \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_2}{2} e^{-i\omega_d (t-2\tau_{12})/2} c_1(t > \tau_{12}) = -i \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_2}{2} \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} e^{i\omega_d (t-2\tau_{12})/2} - i \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_2}{2} e^{i\omega_d t/2} .$$

$$(3.12)$$

Jeder Zustand besteht jetzt aus zwei Anteilen mit unterschiedlicher Phase. Dies wird in Bild 3.4 durch die vier Pfeile repräsentiert. Die Echoamplitude erhält man durch Bilden des Erwartungswerts des Polarisationsoperators \hat{P}_z . Da allerdings die Basis gewechselt wurde, transformiert \hat{P}_z sich analog zu $\hat{\mathcal{H}}_{\rm EF}$ zu

$$\hat{P}_{z}^{\prime\prime} \propto \frac{1}{E} \left(\begin{array}{cc} \Delta & \Delta_{0} \\ \Delta_{0} & -\Delta \end{array} \right) . \tag{3.13}$$

Beim Bilden des Erwartungswerts führen die diagonalen Terme des Operators zu Beiträgen, die nicht mehr von der Zeit t abhängig sind. Physikalisch würde dies eine zeitunabhängige makroskopische Polarisation bedeuten. Aufgrund der Glasstruktur ist die Anzahl der Tunnelsysteme mit positiver Asymmetrieenergie Δ und negativer Asymmetrieenergie $-\Delta$ gleich. Die Beiträge heben sich auf, die Diagonaleinträge sind deswegen vernachlässigbar.

Die nichtdiagonalen Elemente führen im Erwartungswert von \hat{P}''_z zu Beiträgen mit den Phasenfaktoren $e^{\pm i\omega_d t}$, $e^{\pm i\omega_d (t-\tau_{12})}$ und $e^{\pm i\omega_d (t-2\tau_{12})}$ (beachte $t > \tau_{12}$). Die Frequenz ω_d ist aufgrund der Verteilung der Tunnelaufspaltung $\hbar\omega$ auch verteilt. Unter Berücksichtigung dieser Verteilung erzeugen die Beiträge mit den Phasenfaktoren $e^{\pm i\omega_d t}$ und $e^{\pm i\omega_d (t-\tau_{12})}$ nur beim ersten bzw. beim zweiten Puls eine makroskopische Polarisation, da dort die Phase auch bei unterschiedlicher Aufspaltung jeweils Null ist. Unter der Bedingung $t > \tau_{12}$ kann man diese Beiträge vernachlässigen. Der Erwartungswert berechnet sich zu

$$\hat{P}_{z}''(t > \tau_{12}) \propto \sin \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} \cos \frac{\Omega_{\rm R} t_1}{2} \sin^2 \frac{\Omega_{\rm R} t_2}{2} \left[e^{-i\omega_d (t - 2\tau_{12})} + e^{+i\omega_d (t - 2\tau_{12})} \right] . \tag{3.14}$$

Exakt beim doppelten Pulsabstand $t = 2\tau_{12}$ wird hier die Phase Null, unabhängig von der Verteilung von ω_d . Die Polarisation hat zu diesem Zeitpunkt ein lokales Maximum, das als "Echo" bezeichnet wird. Im Limes schwacher und kurzer Anregungspulse, das heisst, $\Omega_{\rm R}t_i$ ist genügend klein, ist die Echoamplitude linear abhängig von der Pulsfläche¹ des ersten Pulses und quadratisch abhängig von der Pulsfläche des zweiten Pulses.

Die bisherigen Rechnungen gelten nur unter der Bedingung $\omega \approx \omega_{\text{EF}}$, das heisst, die Resonanzbedingung muss in guter Näherung erfüllt sein. Allerdings wird es in einem Glas auch Tunnelsysteme geben, die diese Bedingung nicht erfüllen.

Für Übergänge, die durch die (kleine) harmonische Störung \mathcal{H}'_{EF} hervorgerufen werden, gilt allgemein für die Übergangswahrscheinlichkeit [Coh77]

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{|\langle i|\hat{\mathcal{H}'}_{\rm EF}|f\rangle|^2}{4\hbar^2} \left[\frac{\sin((\omega_{fi} - \omega_{\rm EF})t/2)}{(\omega_{fi} - \omega_{\rm EF})/2}\right]^2 .$$
(3.15)

Die Indizes *i* und *f* bezeichnen die Niveaus, zwischen denen ein Übergang stattfindet, $|i\rangle$ und $|f\rangle$ sind die dazugehörigen Eigenzustände. Die Frequenz ω_{fi} ist definiert mit

$$\omega_{fi} \equiv \frac{E_f - E_i}{\hbar} , \qquad (3.16)$$

wobei E_f und E_i die Energie der beiden beteiligten Niveaus bezeichnet.

Im Falle des Zweiniveausystems gilt $\omega_{fi} = \omega$. Nach (3.15) folgt, dass ein elektrisches Wechselfeld nur Tunnelsysteme beeinflusst, deren Aufspaltungen im Bereich der Frequenz des Wechselfelds liegen.

¹Die Pulsfläche ist das Produkt von Pulsdauer und Feldstärke.

3.4. QUADRUPOLMODELL

3.4.2 Zweipulspolarisationsechos unter Berücksichtigung der Quadrupolwechselwirkung

Im Folgendem soll untersucht werden, inwieweit die Quadrupolwechselwirkung und die durch sie verursachte Aufspaltung der Zweiniveausysteme die Echoamplitude bei Polarisationsechomessungen beeinflusst.

Im Falle der Quadrupolwechselwirkung müssen die Kernspinzustände berücksichtigt werden, und die Niveaustruktur verkompliziert sich (siehe Bild 3.2). Das Multilevelsystem besteht aus zwei Gruppen aus 2I + 1 Zuständen, die um die Energieaufspaltung des Zweiniveautunnelsystems gegeneinander verschoben sind.

Bis auf die zusätzlichen Niveaus und die dementsprechend grössere Zahl möglicher Übergänge ist die Argumentation aus Abschnitt 3.4.1 direkt auf die neue Situation übertragbar. In Analogie zu Bild 3.4 stellt Bild 3.5 eine mögliche Entwicklung des Gesamtzustands des Tunnelsystems während der Pulssequenz dar. Der Übersicht wegen beschränkt sich die Skizze exemplarisch auf zwei Anteile der Zustandsfunktion.



Bild 3.5: Schematische Darstellung der Zeitentwicklung des Zustands eines Tunnelsystems während einer Zweipulsechosequenz im Falle eines Tunnelteilchens mit Kernspin I = 1 und einer nichtverschwindenden Quadrupolwechselwirkung.

Im Allgemeinen gilt für den Gesamtzustand $|\psi\rangle$ eines Tunnelsystems nach dem zweiten Puls

$$|\psi\rangle(t > \tau_{12}) = \sum_{l,m,n=1,2} \sum_{i,j,k=1,\dots,2I+1} n_{i,l} \cdot \alpha_{ij}^{lm} e^{-iE_{jm}\tau_{12}} \cdot \alpha_{jk}^{mn} e^{-iE_{kn}(t-\tau_{12})} |k,n\rangle .$$
(3.17)

Die Indizes l, m, n bezeichnen die untere bzw. die obere Gruppe der Eigenzustände. Die Indizes i, j, k bezeichnen den Zustand innerhalb der Gruppe. Die Variable n_{il} ist die Besetzung des Eigenzustandes $|i, l\rangle$ zum Zeitpunkt t = 0, E_{il} ist die Energie des Eigenzustandes $|i, l\rangle$. Die Übergänge zwischen den Eigenzuständen $|i, l\rangle$ und $|j, m\rangle$ beschreibt α_{ij}^{lm} . Neben der Kopplung der Zustände ist α_{ij}^{mn} auch von der Feldstärke und der Dauer der Anregungspulse abhängig. Hier wurde angenommen, dass die Pulsdauer von ersten und zweiten Puls gleich ist, was für folgende Überlegungen keine Einschränkung ist.

Unter der Voraussetzung, dass die Tunnelaufspaltung wesentlich grösser ist als die Quadrupolfrequenzen, $E \gg E_Q$, gilt, in Analogie zum Propagator (3.8) des Zweiniveau-

systems, für die Übergangsmatrixelemente α_{ij}^{mn}

$$\alpha_{ij}^{11} = \alpha_{ij}^{22} = \cos \frac{\Omega_{\rm R} t}{2} t_{ij}^{11}$$

$$\alpha_{ij}^{12} = \alpha_{ij}^{(21)} = -i \sin \frac{\Omega_{\rm R} t}{2} t_{ij}^{12} .$$
(3.18)

Die Elemente t_{ij}^{11} bzw. t_{ij}^{12} berücksichtigen, dass das Zweiniveausystem durch die Quadrupolwechselwirkung in 2I + 1 Unterniveaus aufgespaltet ist. Wie wir später sehen werden, werden die Elemente t_{ij}^{mn} durch die Matrix des elektrischen Wechselfelds $\hat{\mathcal{H}}'_{\rm EF}$ bestimmt.

In Analogie zum Zweiniveausystem bestimmt der Erwartungswert des (allerdings um den Kernraum erweiterten) Polarisationsoperators $\langle \psi | \hat{P}_z'' | \psi \rangle$ die Echoamplitude zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$. Nach [Par04] berechnet man für die Echoamplitude

$$A(t = 2\tau_{12}) \propto \sum_{i,k} e^{i(E_{i1} - E_{k1})\tau_{12}} \left| \sum_{j} t_{ij}^{12} t_{kj}^{12} e^{iE_{j1}\tau_{12}} \right|^2 .$$
(3.19)

Im Gegensatz zu dem Ergebnis für die Echoamplitude des Zweiniveausystems, siehe (3.14), setzt sich die Echoamplitude zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$ aus Anteilen mit unterschiedlichen Phasen zusammen. Diese Phasen sind abhängig von den Energien E_{l1} , die durch die Aufspaltung des Zweiniveausystems durch die Quadrupolwechselwirkung hervorgerufen wurden. Aufgrund der Existenz dieser Phasen ist zu erwarten, dass die Echoamplitude Interferenzeffekte zeigt.

3.4.3 Hamiltonian der Quadrupolwechselwirkung

Da im Gesamthamiltonian des Tunnelsystems die Kerneigenschaften des Tunnelteilchens mitberücksichtigt werden sollen, wird in diesem Abschnitt der Hamiltonian der Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten der Umgebung diskutiert. Nach [Das58, Abr60] ist dieser für einen Kern mit Kernspin I durch

$$\hat{\mathcal{H}}_{Q} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta (I_+^2 + I_-^2) \right]$$
(3.20)

gegeben, wobei hier die Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten als Basis gewählt sind. Das Produkt eQ ist das skalare Quadrupolmoment des Kerns, das Produkt eq beschreibt die Stärke des Feldgradienten. Der Parameter η wird als "Asymmetriefaktor" bezeichnet. Dieser berücksichtigt die Anteile des elektrischen Feldgradienten, die von der Hauptachse abweichen. Es gilt

$$0 \le \eta \le 1 . \tag{3.21}$$

Des weiteren ist I_Z die z-Komponente des Kernspins, I_+ und I_- ist der Aufsteige-bzw. Absteigeoperator. Der Term

$$QKK \equiv e^2 q Q \tag{3.22}$$

3.4. QUADRUPOLMODELL

wird als "Quadrupolkopplungskonstante" bezeichnet.

Mit den Eigenzuständen des Kerndrehimpulses lassen sich aus (3.20) die Übergangsfrequenzen ω_{m_1,m_2} zwischen den Quadrupolniveaus errechnen. Für ein Atom mit Kernspin I = 1 und Quantenzahl $m_i = 0, \pm 1$ erhält man

$$\omega_{+1,0} = \frac{3}{4} \frac{e^2 q Q}{\hbar} \left(1 + \frac{1}{3} \eta \right) , \quad \omega_{-1,0} = \frac{3}{4} \frac{e^2 q Q}{\hbar} \left(1 - \frac{1}{3} \eta \right) , \quad \omega_{+1,-1} = \frac{e^2 q Q}{\hbar} \frac{1}{2} \eta . \tag{3.23}$$

Für spätere Rechnungen ist es notwendig, den Hamiltonian in einem Orthogonalsystem darzustellen, das um den Winkel θ gegenüber dem nach den Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten gewählten Orthogonalsystems verkippt ist. Mit der Transformation

$$I_Z = I_z \cos\theta + I_x \sin\theta \tag{3.24}$$

und mit der Einschränkung auf einen axialsymmetrischen Feldgradienten ($\eta = 0$) folgt

$$\hat{\mathcal{H}}_{Q}(\theta) = \frac{e^{2}qQ}{4I(2I-1)} \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(3\cos\theta^{2}-1)(3I_{z}^{2}-I(I+1)) \\ +\frac{3}{2}\cos\theta\sin\theta[I_{z}(I_{+}+I_{-})+(I_{+}+I_{-})I_{z}] \\ +\frac{3}{4}\sin\theta^{2}(I_{+}^{2}+I_{-}^{2}) \end{bmatrix} .$$
(3.25)

Die Matrixelemente von $\hat{\mathcal{H}}_{Q}$ sind gegeben durch $\langle m_i | \hat{\mathcal{H}}_{Q} | m_j \rangle$, wobei $| m_i \rangle$ die Eigenfunktionen der z-Komponente des Drehimpulsoperators \hat{I}_z sind. Für den Fall eines Kerns mit Kernspin I = 1 folgt

$$\hat{\mathcal{H}}_{Q}(\theta) = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) & -\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta & \frac{3}{4}\sin^2\theta \\ -\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta & -(3\cos^2\theta - 1) & \frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta \\ \frac{3}{4}\sin^2\theta & \frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta & \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \end{pmatrix}.$$
 (3.26)

3.4.4 Erweiterter Hamiltonoperator des Tunnelmodells

In Abschnitt 3.4.2 wurde beschrieben, wie die Quadrupolwechselwirkung die Echoamplitude im Falle einer Zweipulsechosequenz beeinflussen kann. Annahme war ein elektrisches Kernquadrupolmoment des Tunnelsystems, das mit einem nicht-verschwindenden elektrischen Feldgradienten der Umgebung wechselwirkt und so zu einer Aufspaltung des Zweiniveausystems führt. Dadurch, dass der elektrische Feldgradient davon abhängig ist, in welcher Mulde sich das Tunnelteilchen befindet, besteht eine Kopplung zwischen der Tunnelbewegung und den Kernspinzuständen. Im Folgenden wird ein Hamiltonian des Systems aufgestellt, der obige Annahmen berücksichtigt.

Ausgangspunkt ist der Hamiltonian des Zweiniveausystems in Ortsdarstellung mit einem zeitabhängigen elektrischen Wechselfeld

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{p} \cdot \vec{F} \cos(\omega_{\rm EF} t) , \qquad (3.27)$$

wie in Abschnitt 2.4 schon vorgestellt. Der Hamiltonian, der die Kerneigenschaften eines Tunnelteilchens mit Kernspin $I \geq 1$ beschreibt, ist durch $\hat{\mathcal{H}}_Q$ nach (3.20) gegeben. Da im Allgemeinen der elektrische Feldgradient muldenabhängig ist, muss man zwischen $\hat{\mathcal{H}}_{Q_1}$ (Mulde 1) und $\hat{\mathcal{H}}_{Q_2}$ (Mulde 2) unterscheiden. Der Hamiltonian des Tunnelsystems mit Quadrupolwechselwirkung des Kerns lautet dann

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \otimes \hat{1}_{\text{Q}} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \hat{\mathcal{H}}_{\text{Q}_1} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \hat{\mathcal{H}}_{\text{Q}_2} \\
+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{p} \cdot \vec{F} \cos(\omega_{\text{EF}} t) \otimes \hat{1}_{\text{Q}}.$$
(3.28)

Im Falle eines äusseren Magnetfelds müsste zusätzlich die Zeemanwechselwirkung des magnetischen Kernmoments $\hat{\mathcal{H}}_{M}$ berücksichtigt werden. Dieser Fall wird später an geeigneter Stelle ergänzt.

Aus (3.28) lässt sich schon eine interessante Folgerung ziehen. Nehmen wir an, dass sich $\hat{\mathcal{H}}_{Q_1}$ und $\hat{\mathcal{H}}_{Q_2}$ durch eine gemeinsame Transformationsmatrix diagonalisieren lassen. Anhand des Hamiltonians erkennt man sofort, dass in diesem Fall keine Kopplung innerhalb der Quadrupolniveaus besteht. Es würden keine Phaseneffekte und kein Magnetfeldeffekt sichtbar sein. Genau dieser Fall tritt ein, wenn nur die Quadrupolkopplungskonstante QKK muldenabhängig ist. Eine reine Änderung der Quadrupolkopplungskonstante QKK bewirkt keine Schwebung und keinen Magnetfeldeffekt.

3.4.5 Spezialfall: Asymmetriefaktor $\eta = 0$, Kernspin I = 1, Nullfeld

In diesem Abschnitt wird für den Fall eines Tunnelteilchens mit Kernspin I = 1, Asymmetriefaktor $\eta = 0$ und Magnetfeld H = 0 explizit ausgerechnet, welchen Einfluss die Quadrupolwechselwirkung auf die Amplitude des Zweipulspolarisationsechos hat. Dieser Speziallfall trifft z.B. auf die untersuchte Probe Glycerin-d₅ und bedingt auch auf die Probe Glycerin-d₃ zu.

Ausgangspunkt der Rechnung ist der Hamiltonian (3.28). In dieser Darstellung ist aber noch nicht geklärt, in welcher Basis die Operatoren $\hat{\mathcal{H}}_{Q_1}$ und $\hat{\mathcal{H}}_{Q_2}$ ausgedrückt werden. Bei der Wahl der Basis muss berücksichtigt werden, dass die elektrischen Feldgradienten in linker und rechter Mulde verschieden sind. Für die folgende Rechnung wird angenommen, dass sich die beiden elektrischen Feldgradienten nur in ihrer Orientierung unterscheiden. Die unterschiedliche Orientierung wird durch einen Winkel 2θ zwischen den beiden Hauptachsen der Feldgradienten beschrieben.

Das Achsensystem des Kernraums sei so gewählt, dass z genau parallel zur Winkelhalbierenden der Hauptachsen der beiden Feldgradienten liegt (siehe Bild 3.6).

Die z-Komponente des Kernspins I_z ist somit gegenüber dem Feldgradienten der ersten Mulde um den Winkel $+\theta$ verkippt, gegenüber dem Feldgradienten der zweiten Mulde um den Winkel $-\theta$.



Bild 3.6: Orientierung der elektrischen Feldgradienten und der z-Komponente des Kernspins \hat{I}_z .

Den Hamiltonian der Quadrupolwechselwirkung im Falle einer um einen Winkel θ gegenüber der Hauptachse verkippten z-Komponente des Kernspins beschreibt $\hat{\mathcal{H}}_{Q}(\theta)$ aus (3.26). In dieser Basis gilt somit $\hat{\mathcal{H}}_{Q_1} = \hat{\mathcal{H}}_{Q}(+\theta)$ und $\hat{\mathcal{H}}_{Q_2} = \hat{\mathcal{H}}_{Q}(-\theta)$.

Die Ausdrücke für $\hat{\mathcal{H}}_{Q_1}$ und $\hat{\mathcal{H}}_{Q_2}$ lassen sich weiter vereinfachen. Die Matrix $\hat{\mathcal{H}}_Q(\theta)$ kann in zwei Anteile $\hat{\mathcal{H}}_Q(\theta) = \hat{W}_Q(\theta) + \hat{V}_Q(\theta)$ mit

$$\hat{W}_{Q}(\theta) \equiv \frac{e^{2}qQ}{4} \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(3\cos^{2}\theta - 1) & 0 & \frac{3}{4}\sin^{2}\theta \\ 0 & -(3\cos^{2}\theta - 1) & 0 \\ \frac{3}{4}\sin^{2}\theta & 0 & \frac{1}{2}(3\cos^{2}\theta - 1) \end{pmatrix}$$
(3.29)

und

$$\hat{V}_{Q}(\theta) \equiv \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta & 0\\ -\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta & 0 & \frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta \\ 0 & \frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta & 0 \end{pmatrix}$$
(3.30)

zerlegt werden. Es ist nicht schwer zu erkennen, dass für die Matrizen \hat{W}_{Q} und \hat{V}_{Q} die Gleichungen $\hat{W}_{Q}(\theta) = \hat{W}_{Q}(-\theta)$ und $\hat{V}_{Q}(\theta) = -\hat{V}_{Q}(-\theta)$ gelten. Ersetzt man auf diese Weise $\hat{\mathcal{H}}_{Q}(\theta)$, so gilt für die Operatoren $\hat{\mathcal{H}}_{Q_{1}}$ und $\hat{\mathcal{H}}_{Q_{2}}$ die Gleichung $\hat{\mathcal{H}}_{Q_{1}} = \hat{W}_{Q}(+\theta) + \hat{V}_{Q}(+\theta)$ und $\hat{\mathcal{H}}_{Q_{2}} = \hat{W}_{Q}(+\theta) - \hat{V}_{Q}(+\theta)$. Eingesetzt in (3.28) führt dies zu einem Gesamthamiltonian

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \otimes \hat{1}_{\text{Q}} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \hat{W}_{\text{Q}} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \hat{V}_{\text{Q}} \\
+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{p} \cdot \vec{F} \cos(\omega_{\text{EF}} t) \otimes \hat{1}_{\text{Q}} ,$$
(3.31)

wobei $\hat{W}_{\rm Q} \equiv \hat{W}_{\rm Q}(+\theta)$ und $\hat{V}_{\rm Q} \equiv \hat{V}_{\rm Q}(+\theta)$ gesetzt wurde.

Der nächste Schritt der Rechnung ist der Basiswechsel von der Ortsdarstellung in die Basis der Eigenzustände der Matrix $\hat{\mathcal{H}}_{TS}$, dem ersten Term des Hamiltonians (3.31). Man

erhält

$$\hat{\mathcal{H}'}_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \otimes \hat{1}_{\text{Q}} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \hat{W}_{\text{Q}} + \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \otimes \hat{V}_{\text{Q}} \\
+ \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \vec{p} \cdot \vec{F} \cos(\omega_{\text{EF}} t) \otimes \hat{1}_{\text{Q}} .$$
(3.32)

Auch der Operator $\hat{W}_{\mathbf{Q}}$ wird diagonalisiert. Die Eigenzustände von $\hat{W}_{\mathbf{Q}}$ sind

$$|\xi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle - |-1\rangle) , \quad |\xi_2\rangle = |0\rangle , \quad |\xi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle + |-1\rangle) , \quad (3.33)$$

wobei die Zustände $|m\rangle$ die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators \hat{I}_z sind. Der Wechsel in die Basis der Eigenzustände ergibt

$$\hat{W}_{Q} = \frac{e^{2}qQ}{4} \begin{pmatrix} \frac{3}{4}\cos^{2}\theta + \frac{1}{4} & 0 & 0\\ 0 & -(3\cos^{2}\theta - 1) & 0\\ 0 & 0 & \frac{9}{4}\cos^{2}\theta - \frac{5}{4} \end{pmatrix} .$$
 (3.34)

Die Transformation muss auch auf $\hat{V}_{\mathbf{Q}}$ angewendet werden. Man erhält

$$\hat{V}_{\rm Q} = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} 0 & \frac{3}{2} \sin 2\theta & 0\\ \frac{3}{2} \sin 2\theta & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} .$$
(3.35)

Die Struktur von \hat{V}_Q ist verständlich, da die Änderung von θ eine Drehung um die y-Achse ist, siehe Bild 3.6.

Interessanterweise werden durch \hat{V}_Q nur die Zustände $|\xi_1\rangle$ und $|\xi_2\rangle$ miteinander gemischt, der Zustand $|\xi_3\rangle$ bleibt unbeteiligt. Dieses Ergebnis bedeutet, dass im Falle $\eta = 0$ nicht alle Quadrupolniveaus am Schwebungseffekt beteiligt sind: Im Falle eines Kernspins I = 1 nur zwei anstatt drei.

Für den Gesamthamiltonian eines Tunnelsystems mit Kernspin I = 1 und Asymmetriefaktor $\eta = 0$ gilt somit (ohne Berücksichtigung des elektrischen Wechselfelds)

$$\hat{\mathcal{H}'}_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0\\ 0 & -E \end{pmatrix} \otimes \hat{1}_Q + \hat{1}_\sigma \otimes \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} \frac{3}{4} \cos^2 \theta + \frac{1}{4} & 0 & 0\\ 0 & -(3 \cos^2 \theta - 1) & 0\\ 0 & 0 & \frac{9}{4} \cos^2 \theta - \frac{5}{4} \end{pmatrix} + \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0\\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \otimes \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} 0 & \frac{3}{2} \sin 2\theta & 0\\ \frac{3}{2} \sin 2\theta & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} .$$
(3.36)

Die Annahme, dass die Änderung der Orientierung des elektrischen Feldgradienten von Mulde zu Mulde klein ist (d.h., der Kippwinkel θ ist genügend klein), erlaubt eine störungstheoretische Behandlung des Problems. In diesem Fall wird \hat{V}_Q , in (3.36) der letzte Term,

3.4. QUADRUPOLMODELL

als Störung von W_Q betrachtet. In Näherung kleiner Kippwinkel θ sind die Matrixelemente von \hat{V}_Q klein gegenüber den Elementen der anderen Terme des Hamiltonians (Matrixeinträge des Störterms sind kleiner als die Differenz der Eigenwerte der ungestörten Matrix). Das rechtfertigt die Anwendung der Störungstheorie.

Energiekorrekturen gibt es erst in 2.Ordnung, es ist

$$\Delta E_{1,1} = \Delta E_{1,2} = \left(\frac{\Delta^2 E_Q}{4E^2} - \frac{\Delta_0^2 E_Q^2}{4E^2(E - E_Q)}\right) \sin^2 2\theta$$

$$\Delta E_{2,1} = \Delta E_{2,2} = \left(-\frac{\Delta^2 E_Q}{4E^2} - \frac{\Delta_0^2 E_Q^2}{4E^2(E + E_Q)}\right) \sin^2 2\theta$$

$$\Delta E_{3,1} = \Delta E_{3,2} = 0$$
(3.37)

mit $E_Q \equiv \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3}{4} (5 \cos^2 \theta - 1) \approx \frac{3}{4} e^2 q Q$. Diese Korrekturen können wegen $E \gg E_Q$ und der Näherung kleiner Winkel θ ohne Bedenken vernachlässigt werden.

Die in 1. Ordnung korrigierten Eigenzustände $|\xi_i, m\rangle$ sind

$$\begin{aligned} |1,1\rangle' &= \left(1, \frac{\Delta}{E} \frac{1}{2} \sin 2\theta, 0, 0, -\frac{\Delta_0}{E} \frac{E_Q}{2(E-E_Q)} \sin 2\theta, 0\right) \\ |2,1\rangle' &= \left(-\frac{\Delta}{E} \frac{1}{2} \sin 2\theta, 1, 0, -\frac{\Delta_0}{E} \frac{E_Q}{2(E+E_Q)} \sin 2\theta, 0, 0\right) \\ |3,1\rangle' &= |3,1\rangle \\ |1,2\rangle' &= \left(0, -\frac{\Delta_0}{E} \frac{E_Q}{2(E-E_Q)} \sin 2\theta, 0, 1, -\frac{\Delta}{E} \frac{1}{2} \sin 2\theta, 0\right) \\ |2,2\rangle' &= \left(-\frac{\Delta_0}{E} \frac{E_Q}{2(E+E_Q)} \sin 2\theta, 0, 0, \frac{\Delta}{E} \frac{1}{2} \sin 2\theta, 1, 0\right) \\ |3,2\rangle' &= |3,2\rangle , \end{aligned}$$
(3.38)

wobei die Notation

$$|i,m\rangle = \left(\begin{array}{c} \overbrace{0,...,1}^{m=1},...,0, \overbrace{0,...,0}^{m=2} \right)$$
(3.39)

verwendet wird. Die Störung führt dazu, dass die Eigenzustände des ungestörten Hamiltonians mit Beiträgen der anderen Eigenzustände gemischt werden. Die Beiträge, in denen ein Faktor $\frac{\Delta_0}{E}$ vorkommt, sind aufgrund der Beziehung $E \gg E_{\rm Q}$ nur sehr klein. Diese werden in den folgenden Rechnungen vernachlässigt.

Beim Anlegen des hochfrequenten Wechselfeldes werden die Zustände miteinander gemischt. Welche Übergänge auftreten können, bestimmt die Matrix $\hat{\mathcal{H}'}_{EF} \equiv \langle i, l | \hat{\mathcal{H}'}_{EF} | j, m \rangle'$. Die Matrix $\hat{\mathcal{H}'}_{EF}$ ist in (3.32) angegeben. Die Zustände $|i, l\rangle'$ und $|j, m\rangle'$ sind die korrigierten Eigenzustände aus (3.38). Die Matrix $\hat{\mathcal{H}''}_{EF}$ berechnet sich zu

$$\hat{\mathcal{H}}''_{\rm EF} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{E} \hat{T}^{11} & \frac{\Delta_0}{E} \hat{T}^{21} \\ \frac{\Delta_0}{E} \hat{T}^{12} & -\frac{\Delta}{E} \hat{T}^{11} \end{pmatrix} \vec{p} \cdot \vec{F}$$
(3.40)

mit

$$\hat{T}^{12} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\Delta^2}{4E^2} \sin^2 2\theta & -\frac{\Delta}{E} \sin 2\theta & 0\\ \frac{\Delta}{E} \sin 2\theta & 1 - \frac{\Delta^2}{4E^2} \sin^2 2\theta & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} .$$
(3.41)

In die Bestimmung der Echoamplitude mit (3.19) geht nur die Matrix \hat{T}^{12} ein. Auf die anderen Matrizen \hat{T}^{11} und \hat{T}^{22} wird deswegen nicht weiter eingegangen.

Setzt man das Ergebnis für die Matrix \hat{T}^{12} in (3.19) ein, erhält man für die Amplitude des Echos die Beziehung

$$A(t = 2\tau_{12}) \propto \left[1 - A_{\text{mod}} \sin^4(E_{\text{Q}}\tau_{12}/2)\right] ,$$
 (3.42)

wobei die Amplitude der Modulation A_{mod} mit

$$A_{\rm mod} \equiv \frac{16}{3} \left(\frac{\Delta}{E} \sin 2\theta\right)^2 \tag{3.43}$$

definiert ist.

Im Gegensatz zu dem Ergebnis für die Echoamplitude des Zweiniveausystems, siehe (3.14), ist im dem hier behandelten Fall eines Multilevelsystems die Echoamplitude durch eine Funktion mit der Periode $1/E_{\rm Q}$ moduliert. Die Energie $E_{\rm Q}$ ist die in obigen Rechnungen eingeführte Quadrupolfrequenz. Für diese gilt $E_{\rm Q} \approx \frac{3}{4}e^2qQ$. Die Amplitude der Modulation $A_{\rm mod}$ wird durch das Matrixelement $t_{12}^{12} = \frac{\Delta}{E} \sin 2\theta$ bestimmt. Ist die Asymmetrieenergie Δ des Tunnelsystems Null, verschwindet die Echomodulation. Ebenso tritt keine Modulation auf, wenn der Winkel θ , der die Verkippung der elektrischen Feldgradienten in rechter und linker Mulde des Tunnelsystems beschreibt, Null ist.

Ebenso kann man an (3.43) erkennen, dass die Amplitude der Modulation A_{mod} , wenn man für die Asymmetrieenergie Δ einen festen Wert wählt, für den Winkel $\theta = \pi/4$ maximal ist. Dies entspricht dem Fall, dass die elektrischen Feldgradienten in den beiden Mulden senkrecht aufeinander stehen.

Dass eine Echomodulation aufgrund der Quadrupolwechselwirkung nur dann auftritt, wenn die Asymmetrieenergie ungleich Null ist und die elektrischen Feldgradienten in den beiden Mulden gegeneinander verkippt sind, ist eine allgemein gültige Aussage und unabhängig von dem hier behandelten Spezialfall eines Kernspins von I = 1 und Asymmetriefaktor $\eta = 0$. Dies erkennt man mit einem Blick auf (3.36). Der letzte Term in dieser Gleichung führt zu den Nicht-Diagonalelementen $t_{ij}^{12}, i \neq j$ und somit zu der Echomodulation. Ist der Feldgradient in beiden Mulden gleich, ist diese Matrix Null, da in diesem Falle \hat{V}_Q Null wäre. Eine verschwindende Asymmetrieenergie Δ führt ebenfalls dazu, dass der letzte Term in (3.36) vernachlässigbar ist, da neben den Matrixelementen mit einem Faktor Δ/E auch die Matrixelemente mit einem Faktor Δ_0/E wegen $E \gg E_Q$ vernachlässigbar sind.

Obige Betrachtungen lassen sich dazu benutzen, Messungen der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand zu simulieren und mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Für das folgende Beispiel wurden Messergebnisse von der Substanz Glycerin- d_5 gewählt (siehe Bild 5.4). Diesen Fall beschreibt (3.42), es tritt genau eine Schwebungsfrequenz auf. Die Simulation und die Messdaten sind in Bild 3.7 dargestellt.



Bild 3.7: Gemessene und berechnete Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand τ_{12} für die Substanz Glycerin-d₅. Die verwendeten Parameter für die Simulation befinden sich in Abschnitt 5.2, Tabelle 5.1. Eine Verteilung der Quadrupolfrequenz wurde allerdings noch nicht berücksichtigt.

Die Daten der Simulation wurden zusätzlich mit einer Funktion $e^{-\tau_{12}/\tau}$ multipliziert, um den im Experiment auftretenden Zerfallsprozessen Rechnung zu tragen. Während der ersten Schwingungsperiode stimmen Messung und Simulation gut überein. In der zweiten Schwingungsperiode ist allerdings die Schwebung der Messkurve schon erheblich kleiner als die der Simulation. Eine mögliche Interpretation ist, dass die Quadrupolfrequenz $E_{\rm Q}$ verteilt ist, was in der Simulation noch nicht berücksichtigt ist.

Als ein einfacher Ansatz wird die Verteilung der Quadrupolfrequenz in dieser Arbeit als Gauss-Verteilung berücksichtigt. Für die Amplitude des Echos gilt dann

$$A(t = 2\tau_{12}) \propto \left[1 - A_{\text{mod}} \frac{1}{b\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(E - E_{\text{Q}})^2}{b^2}} \sin^4(E\tau_{12}/2) dE \right] , \qquad (3.44)$$

wobei der Parameter b die Breite der Verteilung charakterisiert. Führt man die Integration aus, erhält man die Beziehung

$$A(t = 2\tau_{12}) \propto \left[1 - A_{\text{mod}} \left(\frac{3}{8} - \frac{4}{8} e^{-\frac{b^2 \tau_{12}^2}{4}} \cos(E_{\text{Q}} \tau_{12}) + \frac{1}{8} e^{-b^2 \tau_{12}^2} \cos(2E_{\text{Q}} \tau_{12}) \right) \right] . \quad (3.45)$$

Die Modulation der Echoamplitude besteht aus drei Anteilen. Der erste Anteil ist ein konstanter Faktor, die anderen beiden Anteile sind vom Pulsabstand τ_{12} abhängige harmonische Funktionen mit den Frequenzen $E_{\rm Q}$ und $2E_{\rm Q}$, die ausserdem exponentiell quadratisch mit τ_{12} zerfallen. Im Experiment würde man demnach einen exponentiell quadratischen Zerfall der Echomodulation in Abhängigkeit vom Pulsabstand erwarten. Im Falle grosser Pulsabstände wären keine Schwebungen mehr sichtbar, allerdings würde die Gesamtamplitude um einen Faktor $\frac{3}{8}A_{\rm mod}$ reduziert sein. Mit dem Vergleich zwischen (3.42) und den experimentellen Daten lässt sich die Amplitude der Echomodulation A_{mod} bestimmen. Da nach (3.43) die Schwebungsamplitude abhängig von den Parametern Δ_0 bzw. Δ und dem Verkippungswinkel θ ist, kann man über den Vergleich mit den experimentellen Daten eine Aussage über die eben genannten Grössen machen. Insbesondere ist eine Information über den Winkel θ von Interesse, da dieser die Verkippung des elektrischen Feldgradienten von linker und rechter Mulde angibt².

Dies soll an einem Beispiel demonstriert werden. Für die Schwebungsamplitude A_{mod} des Echos besteht nach (3.43) die Beziehung

$$A_{\rm mod} = \frac{16}{3} \left(\frac{\Delta}{E}\sin 2\theta\right)^2 \,. \tag{3.46}$$

Diese Gleichung lässt sich nach dem Kippwinkel auflösen. Man erhält

$$\theta = \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{E}{\Delta}\sqrt{\frac{3}{16}A_{\text{mod}}}\right) .$$
(3.47)

Um diese Kurve darzustellen, wird erneut auf die Messdaten von Glycerin- d_5 aus Abschnitt 5.2.1 zurückgegriffen. Aus dieser Messung ermittelt man, wie in Abschnitt 5.2.1 gezeigt wird, eine Modulationsamplitude von $A_{\text{mod}} \approx 0.3$. Bild 3.8 zeigt den Kippwinkel θ als Funktion der Asymmetrieenergie Δ , mit dem die beobachtete Modulationskurve erklärt werden könnte. Dabei wurde stark vereinfachend angenommen, dass die untersuchten Tunnelsysteme jeweils nur ein Kernquadrupolmoment mit identischen Eigenschaften besitzen.

Betrachtet man den Kurvenverlauf von rechts nach links, beginnt die Kurve bei einem endlichen Wert, steigt leicht an und geht ab $\Delta/E \leq 0.5$ in einen starken Anstieg über. Die Graphik zeigt, dass für stark asymmetrische Tunnelsysteme eine kleine Verkippung des elektrischen Feldgradienten ausreicht, um einen grossen Schwebungseffekt zu erzielen. Je weniger asymmetrisch die Tunnelsysteme sind, desto stärker muss die Verkippung sein, um einen Schwebungseffekt gleicher Amplitude zu erhalten. Rein symmetrische Tunnelsysteme können keine Schwebung zeigen.

Auffallend in Bild 3.8 ist die Tatsache, dass unterhalb einer bestimmten Asymmetrieenergie Δ keine Lösungen für den Winkel θ mehr existieren. Diese Lücke beschreibt die Tunnelsysteme, deren Echomodulation auch im Falle einer maximalen Verkippung der beiden elektrischen Feldgradienten aufgrund einer zu kleinen Asymmetrieenergie Δ nicht mehr den oben festgelegten Wert von $A_{\text{mod}} = 0,3$ erreichen kann.

Um eine eindeutige Aussage über die Grösse der Verkippung des elektrischen Feldgradienten machen zu können, ist es offensichtlich notwendig, die Asymmetrie
energie Δ zu

 $^{^{2}}$ Der Winkel könnte unter gewissen Einschränkungen als Kippwinkel eines Moleküls interpretiert werden, man hätte somit eine Information über die mikroskopischen Eigenschaften des Tunnelsystems.


Bild 3.8: Kippwinkel θ aufgetragen gegen Δ/E nach (3.47). Für die relative Amplitude der Echomodulation wurde der Wert $A_{\text{mod}} = 0,3$ gewählt, der sich aus den Glycerin-d₅-Daten ermittelte.

kennen. In Glas ist dieser Parameter in der Regel breit verteilt. Man könnte unter dieser Annahme einer breiten Verteilung über die Asymmetrieenergie Δ mitteln und mit der so erhaltenen gemittelten Asymmetrieenergie Δ_{av} und mit dem im Experiment bestimmten A_{mod} einen mittleren Kippwinkel θ_{av} berechnen. Allerdings ist nicht auszuschliessen, dass die Asymmetrieenergie Δ und der Kippwinkel θ korreliert sind. Dies würde die Interpretation des mittleren Kippwinkels θ_{av} verändern. Man muss auch beachten, dass die hochfrequenten Anregungspulse der Zweipulsechosequenz vorzugsweise an Systeme mit einer hohen Rabifrequenz $\Omega_{\rm R} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{F}}{\hbar} \frac{\Delta_0}{E}$ koppeln, siehe Abschnitt 3.4.1. Aufgrund der Beziehung $E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$ beeinflusst dies die Verteilung der Asymmetrieenergie der untersuchten Tunnelsysteme und muss ebenfalls berücksichtigt werden. An späteren Stellen in dieser Arbeit wird vereinfachend angenommen, dass Asymmetrieenergie Δ und Tunnelparameter Δ_0 gleich sind, d.h., $\Delta = \Delta_0$.

Bei Gläsern muss man des weiteren prinzipiell davon ausgehen, dass mehrere Arten von Tunnelsystemen auftreten. Unter Umständen besitzen diese Tunnelsysteme ein oder mehrere Atome mit elektrischem Kernquadrupolmoment. Echoamplitude und Schwebungsamplitude lassen sich nicht mehr eindeutig einer Sorte von Tunnelsystemen zuordnen. In Bild 3.9 wird dieser Sachverhalt anhand einer fiktiven Aufteilung der Glycerin- d_5 -Echoamplitude demonstriert.

In diesem Beispiel gibt es neben einer Sorte von Tunnelsystemen mit elektrischem Kernquadrupolmoment zwei weitere Sorten von Tunnelsystemen ohne Kernquadrupolmoment. Nach Bild 3.9 lässt eine Messung der Echoamplitude keinen Schluss zu, welches Tunnelsystem wie stark in die Echoamplitude eingeht. Ohne die Kenntnis dieser



Bild 3.9: Schematische Darstellung der Echoamplitude als Funktion vom Pulsabstand für eine willkürlich angenommene Zusammensetzung der Tunnelsysteme in einer Glycerin- d_5 -Probe. In diesem Fall besitzt eine Sorte von Tunnelsystemen (1) ein elektrisches Quadrupolmoment, zwei weitere Sorten von Tunnelsystemen (2,3) haben kein Quadrupolmoment.

Aufteilung ist es nicht möglich, eine Aussage über das Verhältnis der Schwebungsamplitude zur Gesamtamplitude des einzelnen Tunnelsystems zu machen. Dieses Verhältnis bestimmt aber die Übergangselemente aus (3.19). Die Information über die Grösse der Übergangselemente geht somit verloren. Die Bestimmung der Schwebungsfrequenzen und der Schwebungsamplitude, deren zeitlicher Verlauf unter anderem die Verteilung der Quadrupolfrequenz wiedergibt, bleibt aber unbeeinflusst von einem möglichen Untergrund in der Echoamplitude.

3.4.6 Schwaches Magnetfeld

Wird ein äusseres Magnetfeld angelegt, muss die Zeeman-Aufspaltung des Kernspins berücksichtigt werden. Der Hamiltonian aus (3.28) erweitert sich um den Zeeman-Hamiltonian

$$\hat{\mathcal{H}}_{\rm M} = -\gamma \hbar \vec{H} \cdot \vec{I} . \tag{3.48}$$

Hier bezeichnet γ das gyromagnetische Verhältnis, \vec{H} das Magnetfeld und \vec{I} den Kernspin.

In diesem Abschnitt wird der Einfluss eines kleinen Magnetfelds, d.h., $E_{\text{Zee}} \ll E_{\text{Q}}$, auf das Modulationsverhalten der Echoamplitude untersucht. Die Rechnungen beschränken sich wie im letzten Abschnitt auf ein Tunnelteilchen mit Kernspin I = 1 und Asymmetriefaktor $\eta = 0$. Da das Magnetfeld als Störung betrachtet werden soll, wird die Basis des Kernspinraums wie in Abschnitt 3.4.5 gewählt. Das Magnetfeld ist in dieser Basis um einen willkürlichen Winkel verkippt. In Bild 3.10 ist diese Situation skizziert.



Bild 3.10: Orientierung der elektrischen Feldgradienten, der z-Komponente des Kernspins \hat{I}_z und des Magnetfelds \vec{H} .

Der Hamiltonoperator \mathcal{H}_{M} nimmt in der oben dargestellten Basis die Form

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{M}} = -\gamma \hbar H (\hat{I}_Z \cos \phi + \hat{I}_X \sin \phi \cos \varphi + \hat{I}_Y \sin \phi \sin \varphi)$$
(3.49)

an. Der Hamiltonian des Tunnelsystems unter der Berücksichtigung der Quadrupolwechselwirkung und der Wechselwirkung mit dem Magnetfeld lautet (auf den Term des elektrischen Wechselfelds wird verzichtet)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \otimes \hat{1}_{\text{Q}} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \hat{W}_{\text{Q}} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \hat{V}_{\text{Q}} \\
+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \hat{H}_{\text{M}}.$$
(3.50)

Das Schwebungsverhalten der Echoamplitude ist durch die Matrixelemente von \hat{V}_{Q} gegeben, wie in Abschnitt 3.4.5 explizit gezeigt wurde. Um zu erkennen, welche Zustände durch \hat{V}_{Q} gemischt werden, wurde in Abschnitt 3.4.5 im Raum des Kernspins ein Wechsel in die Basis der Eigenzustände $|\xi_i\rangle$ von \hat{W}_{Q} durchgeführt. Aufgrund der hohen Symmetrie von \hat{W}_{Q} und \hat{V}_{Q} ergab sich durch den Basiswechsel für \hat{V}_{Q} eine äusserst einfache Matrix. Nur zwei der drei Eigenzustände von \hat{W}_{Q} , die Zustände $|\xi_1\rangle$ und $|\xi_2\rangle$, wurden durch \hat{V}_{Q} miteinander gemischt, der dritte Zustand $|\xi_3\rangle$ blieb unbeeinflusst, siehe (3.35). In Folge dessen war von den nicht-diagonalen Elementen t_{ij}^{12} der Übergangsmatrix nur das Element t_{12}^{12} ungleich Null. Dies führte nach (3.19) dazu, dass die Echoamplitude mit genau einem frequenzabhängigen Beitrag moduliert wurde.

Diese Situation ändert sich, wenn ein kleines Magnetfeld angelegt wird. Aufgrund der beliebigen Orientierung des Magnetfelds bezüglich der Achsen der elektrischen Feldgradienten ist davon auszugehen, dass sämtliche Matrixeinträge von $\hat{H}_{\rm M}$ ungleich Null sind. Um zu berechnen, welche Zustände die Matrix $\hat{V}_{\rm Q}$ miteinander mischt, muss die Matrix $\hat{H}_{\rm M}$ berücksichtigt werden. In diesem Fall geht man in die Basis der Eigenzustände von $\hat{W}_{\rm Q} + \hat{H}_{\rm M}$ über. Aufgrund der komplizierten Struktur von $\hat{H}_{\rm M}$ wird die Matrix $\hat{W}_{\rm Q} + \hat{H}_{\rm M}$ nicht mehr die hohe Symmetrie der Matrix $\hat{W}_{\rm Q}$ besitzen. Die Eigenzustände $|\xi_i\rangle'$ von $\hat{W}_{Q} + \hat{H}_{M}$ werden demnach wesentlich komplexer sein als die Eigenzustände $|\xi_{i}\rangle$ von \hat{W}_{Q} . Wechselt man in die Basis der Eigenzustände von $\hat{W}_{Q} + \hat{H}_{M}$ heisst dies aber auch, dass die transformierte Matrix \hat{V}'_{q} wesentlich komplizierter sein wird. Es wird nicht mehr der Fall sein, dass, wie im Falle des Nullfelds, nur zwei Einträge von Null verschieden sind. Auch der Zustand $|\xi_{3}\rangle$, der im Nullfeld von $|\xi_{2}\rangle$ und $|\xi_{1}\rangle$ entkoppelt war, wird in diesem Fall mit den anderen Eigenzuständen mischen. Es werden nicht nur zwei, sondern alle drei Zustände miteinander gemischt. Daraus folgt, dass alle nicht-diagonalen Elemente t_{ij}^{12} der Übergangsmatrix ungleich Null sind. Die Echoamplitude würde demnach nicht nur aus einem, sondern aus mehreren Modulationsbeiträgen bestehen. Da das Magnetfeld auch die Energieeigenwerte der Zustände beeinflusst, werden nun statt einer Schwebungsfrequenz im Allgemeinen bis zu drei unterschiedliche Schwebungsfrequenzen auftreten.

3.4.7 Starkes Magnetfeld

Befindet sich das Tunnelsystem mit elektrischem Kernquadrupolmoment in einem hohen Magnetfeld, das heisst, die Zeemanwechselwirkung ist viel grösser als die Quadrupolwechselwirkung, so orientiert sich der Kernspin des Tunnelsystems hauptsächlich an der Richtung des Magnetfelds. Der Einfluss der Quadrupolwechselwirkung kann in diesem Fall als Störung behandelt werden.

Es bietet sich an, die Basis so zu wählen, dass die Richtung des Magnetfelds und die z-Achse der Basis übereinstimmen (siehe Bild 3.11).



Bild 3.11: Orientierung der elektrischen Feldgradienten und des Magnetfeldes \vec{H} im hohen Magnetfeld.

Für den Zeeman-Hamiltonian gilt dann

$$\hat{\mathcal{H}}_{\rm M} = -\gamma \hbar H \hat{I}_z \ . \tag{3.51}$$

3.4. QUADRUPOLMODELL

Der Hamiltonian für das gesamte System lautet folglich

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = \overbrace{\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix}}^{\equiv \hat{\mathcal{H}}_0} \otimes \hat{1}_{\text{Q}} - \hat{1}_{\sigma} \otimes \gamma \hbar H \hat{I}_z} \\
+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \hat{\mathcal{H}}_{\text{Q}_1} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \hat{\mathcal{H}}_{\text{Q}_2} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{p} \cdot \vec{F} \cos(\omega_{\text{EF}} t) \otimes \hat{1}_{\text{Q}} .$$

$$(3.52)$$

$$= \hat{\mathcal{H}}_{\text{Q}}$$

Die auftretenden Grössen wurden bereits bei der Beschreibung von Gleichung (3.28) definiert. Für die Quadrupolwechselwirkung des Teilchens ist der Hamiltonian nach (3.25) in der jeweiligen Potentialmulde n = 1, 2 durch $\hat{\mathcal{H}}_{Q_n} \equiv \hat{\mathcal{H}}_Q(\theta_n)$ gegeben. Ohne äusseres Magnetfeld wurde die Basis so gewählt, dass $\theta_1 = \theta_2$ und $\varphi = 180^\circ$ galt. Da jetzt aber die Basis durch das Magnetfeld vorgegeben ist, gilt im Allgemeinen $\theta_1 \neq \theta_2$ und $\varphi \neq 180^\circ$. Eine Aufspaltung des Quadrupolhamiltonians wie in (3.31) ist zwar auch hier noch möglich, allerdings nehmen die Matrizen eine komplizierte Form an.

Falls die Quadrupolwechselwirkung \mathcal{H}_Q vernachlässigt werden könnte, würde sich der Kernspin des tunnelnden Teilchens aussschliesslich am Magnetfeld orientieren. Die Wechselwirkung zwischen Kernspin und Magnetfeld ist in beiden Mulden des Tunnelsystems gleich. Dies bedeutet, dass die Kopplung zwischen Tunnelbewegung und Kernspin aufgehoben ist. In diesem Falle würde man keine Modulation der Echoamplitude beobachten.

Wir beginnen daher unsere Überlegungen mit dem Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_{TS} + \hat{\mathcal{H}}_M$, der die Tunnelbewegung und die Wechselwirkung des Kerns mit dem äusseren Magnetfeld beschreibt. Die Operatoren $\hat{\mathcal{H}}_{TS}$ und $\hat{\mathcal{H}}_M$ vertauschen miteinander, daher sind die Eigenzustände $|i, n\rangle$ ein Produkt aus den Eigenzuständen der Tunnelbewegung $|n\rangle$ und den Eigenzuständen $|i\rangle$ des Drehimpulsoperators \hat{I}_z mit den Eigenwerten $E_{in} = nE - \gamma \hbar H i$.

Bei genügend grossem Magnetfeld lässt sich die Quadrupolwechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_Q$ als Störung von $\hat{\mathcal{H}}_0$ betrachten. Die Eigenvektoren mit den Korrekturen 1.Ordnung Störungsrechnung berechnen sich zu

$$|i,n\rangle' = |i,n\rangle + \sum_{l=1,2} \sum_{j \neq i} \frac{\langle j,l|\hat{V}|i,n\rangle}{E_{in} - E_{jl}} |j,l\rangle .$$

$$(3.53)$$

Die Korrekturbeiträge mit $m \neq n$ können vernachlässigt werden, da unter dieser Bedingung $|E_{in} - E_{jl}| \approx E \gg E_Q$ gilt. Die Aufspaltung E_Q ist hier eine obere Grenze für die Differenz der Matrixelemente von $\hat{\mathcal{H}}_Q$ und entspricht demnach in etwa der maximalen Quadrupolfrequenz von $\hat{\mathcal{H}}_{Q_1}$ und $\hat{\mathcal{H}}_{Q_2}$.

Für die Übergangsmatrixelemente t_{ij}^{12} , die die Echoamplitude bestimmen, gilt $t_{ij}^{12} \propto \langle i, 1 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{EF}} | j, 2 \rangle'$. Nach (3.53) sind die Korrekturbeiträge der Eigenzustände $|i, m\rangle$ für genügend grosse Magnetfelder H wegen $E_{in} - E_{jl} \approx const. \cdot H$ inversproportional zum

Magnetfeld. Das heisst, dass auch die Übergangsmatrixelemente t_{ij}^{12} für $i \neq j$ ebenfalls inversproportional zum Magnetfeld sind (höhere Ordnungen werden vernachlässigt)

$$t_{ij}^{12} \propto H^{-1} , i \neq j$$
 (3.54)

Die nichtdiagonalen Elemente t_{ij}^{12} , $i \neq j$, bestimmen nach (3.19) die Grösse der Echomodulation. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Modulationsamplitude von den Elementen t_{ij}^{12} , $i \neq j$, (höhere Ordnungen werden wieder vernachlässigt) folgt, dass sich die Modulationsamplitude inversproportional zum Quadrat des Magnetfelds verhält

$$A_{\rm mod} \propto H^{-2} . \tag{3.55}$$

Tritt in der Echoamplitude im Nullfeld eine Modulation auf, wird diese bei einem hohen Magnetfeld inversproportional zum Quadrat des Magnetfelds abnehmen. Bei genügend hohem Magnetfeld ist die Modulation vollständig unterdrückt.

In diesem Abschnitt wurde sich bisher auf den Fall von Tunnelsystemen mit nur einem elektrischen Kernquadrupolmoment beschränkt. Aus der Rechnung ist aber ersichtlich, dass auch im Falle mehrerer Kernquadrupolmomente pro Tunnelsystem die nichtdiagonalen Übergangsmatrixelemente $t_{ij}^{12}, i \neq j$, also die Elemente, die die Schwebung verursachen, mindestens inversproportional zum Magnetfeld sind. Auch bei einem Tunnelsystem mit mehreren Kernquadrupolmomenten verschwindet deshalb im Limes hoher Magnetfelder die Schwebung mindestens proportional zu H^{-2} .

3.4.8 Tunnelsysteme mit mehreren Quadrupolmomenten

Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Tunnelsystemen muss man zwischen Tunnelsystemen mit und Tunnelsystemen ohne elektrischem Kernquadrupolmoment unterscheiden, wie die Überlegungen in Abschnitt 3.4.5 zeigten. Da ein Tunnelsystem aus mehreren Atomen bestehen kann, ist es prinzipiell möglich, dass das Tunnelsystem auch mehrere Atome enthält, die ein elektrisches Kernquadrupolmoment besitzen.

In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, wie sich die Modulation der Echoamplitude ändert, wenn ein Tunnelsystem mehrere Kernquadrupolmomente besitzt. Begonnen wird mit dem Fall, dass das Tunnelsystem aus zwei Atomen besteht, die beide ein Kernquadrupolmoment besitzen. Der Hamiltonian des einatomigen Tunnelsytems (3.28) erweitert sich zu

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = \hat{H}_{\text{TS}} \otimes \hat{1}_{Q_1} \otimes \hat{1}_{Q_2} + \hat{1}_{\sigma} \otimes \hat{W}_{Q_1} \otimes \hat{1}_{Q_2} + \hat{1}_{\sigma} \otimes \hat{1}_{Q_1} \otimes \hat{W}_{Q_2} + \hat{\sigma}_z \otimes \hat{V}_{Q_1} \otimes \hat{1}_{Q_2} + \hat{\sigma}_z \otimes \hat{1}_{Q_1} \otimes \hat{V}_{Q_2} + \hat{1}_{\sigma} \otimes \hat{I}_{Q_1,Q_2} + \hat{H}_{\text{EF}} \otimes \hat{1}_{Q_1} \otimes \hat{1}_{Q_2} .$$

$$(3.56)$$

Der Operator \hat{I}_{Q_1,Q_2} beschreibt eine mögliche Wechselwirkung zwischen den beiden beteiligten Atomkernen. Die Kern-Kern-Wechselwirkung wird aber im Allgemeinen relativ klein sein, der Operator \hat{I}_{Q_1,Q_2} wird deshalb in den folgenden Rechnungen vernachlässigt.

3.4. QUADRUPOLMODELL

Die Berechnung der Eigenwerte erfolgt für das jeweilige Atom analog zum Fall eines Tunnelsystems mit nur einem Teilchen. Die neuen Eigenwerte sind die Summe von den Eigenwerten der Zweiniveautunnelsystemmatrix und von den Eigenwerten der die Quadrupolwechselwirkung beschreibenden Matrizen der beiden Tunnelteilchen.

Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass die beiden Atome des Tunnelsystems identische Teilchen mit Kernspin I = 1 und Asymmetriefaktor $\eta = 0$ sind. Des weiteren wollen wir annehmen, dass der Kippwinkel θ des elektrischen Feldgradienten beim Wechsel zwischen den beiden Mulden für beide Atome gleich ist. Das Niveauschema dieses Systems ist in Bild 3.12 graphisch dargestellt.



Bild 3.12: Niveauschema für ein reines Zweiniveautunnelsystem, für ein Tunnelsystem mit einem Kernquadrupolmoment und für ein Tunnelsystem mit zwei Kernquadrupolmomenten.

In Abschnitt 3.4.5 wurde gezeigt, dass die Echoamplitude für ein Tunnelsystem mit einem Kerspin I = 1 und Asymmetriefaktor $\eta = 0$ mit einer vom Pulsabstand abhängigen Funktion moduliert ist, siehe (3.42). Der Eigenzustand $|\xi_3\rangle$ der Quadrupolwechselwirkung wird durch die Störung \hat{V}_Q , siehe (3.35), nicht mit den anderen beiden Eigenzuständen $|\xi_2\rangle$ und $|\xi_1\rangle$ gemischt. Aufgrund dessen ergibt sich für die maximale Modulation der Echoamplitude relativ zur Gesamtamplitude des Echos ein Wert von $A_{\text{mod,max}} = 1 - 1/3$.

Im Fall des oben beschriebenen Tunnelsystems mit zwei Atomen muss man beachten, dass die Eigenzustände der Quadrupolwechselwirkung durch die Produktzustände $|\xi_i\rangle|\xi_j\rangle$ gegeben sind. Da die Wechselwirkung zwischen den beiden Kernen vernachlässigt wurde, sind die beiden Funktionen des Produktzustands voneinander entkoppelt, sie entsprechen exakt den Eigenzuständen der Quadrupolwechselwirkung des eben diskutierten Falls eines Tunnelsystems mit einem Kernquadrupolmoment. Um die Grösse der Modulation der Echoamplitude abzuschätzen, geht man in Analogie zum Fall eines Tunnelsystems mit einem Kernquadrupolmoment vor. Nur der Zustand $|\xi_3\rangle|\xi_3\rangle$ wird durch die Störung \hat{V}_{Q_1,Q_2} nicht gemischt. Demnach erhält man für die Modulation einen maximalen Wert von $A_{\text{mod,max}} = 1 - (1/3)^2$. Entsprechend erhält man für ein System mit N identischen Teilchen für die obere Grenze der Modulation den Wert $A_{\text{mod,max}} = 1 - (1/3)^N$.

Diese Rechnung für den Fall maximaler Modulationsamplitude kann man zu den Fall von Modulationen mit beliebiger Amplitude verallgemeinern. Die Gesamtamplitude des Echos für Tunnelsysteme aus N identischen Atomen mit Kernquadrupolmoment und glei-

chen Kippwinkeln berechnet sich nach [Wue04] zu

$$A_{\rm N}(t=2\tau_{12}) \propto A(t=2\tau_{12})^N$$
 (3.57)

Ein störungstheoretisches Ergebnis für $A(2\tau_{12})$ wurde für den Fall I = 1 und $\eta = 0$ schon angegeben, siehe (3.42). Setzt man diese Funktion in (3.57) ein, erhält man für die Echoamplitude eines Tunnelsystems mit N identischen Atomen

$$A(t = 2\tau_{12}) \propto \left[1 - A_{\text{mod}} \sin^4(E_{\text{Q}}\tau_{12}/2)\right]^N .$$
(3.58)

Die Modulation der Echoamplitude ist somit stark abhängig von der Anzahl der Kernquadrupolmomente, die im Tunnelsystem enthalten sind. Je mehr Kernquadrupolmomente ein Tunnelsystem enthält, desto grösser ist die Echomodulation.

Besitzt ein Tunnelsystem mehrere Kernquadrupolmomente, führt dies nach (3.58) auch zu Modulationsbeiträgen mit Frequenzen höherer Ordnung. Diese Beiträge werden aber im Allgemeinen klein sein, da die Modulationsamplituden höchstens von einer Grössenordnung A_{mod}^2 sind. Des weiteren wird aufgrund der Verteilung der Quadrupolfrequenz der Verlauf der Echoamplitude als Funktion vom Pulsabstand verschmiert sein. Man muss davon ausgehen, dass man diese Beiträge im Experiment nicht beobachten wird.

4 Experiment

Der experimentelle Teil der Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der dielektrischen Tieftemperatureigenschaften der Glasbildner Glycerin bzw. Metafluoranilin. Mit einem Verdünnungskryostaten war es möglich, einen Temperaturbereich bis 8 mK abzudecken (zum Aufbau eines Verdünnungskryostaten siehe z.B. [Pob96, Ens02]). Mit Zweipulspolarisationsechomessungen und Messungen der dielektrischen Dispersion wurden zwei Arten von Experimenten durchgeführt.

4.1 Zweipulspolarisationsechos

Theoretisch wurden Zweipulspolarisationsechos in Abschnitt 3.4.1 behandelt. Um ein grosses Signal, d.h., ein klar erkennbares Echo, zu erhalten, ist es zum einen wichtig, dass die Besetzungszahlunterschiede zwischen oberen und unteren Niveaus der beteiligten Tunnelsysteme möglichst gross sind, zum anderen ist es wichtig, dass die Relaxationsprozesse, die die Echoamplitude reduzieren, möglichst schwach sind.

Diese Verteilung der Besetzungszahlen ist festgelegt durch die Badtemperatur und die Tunnelaufspaltung E. Mit der Annahme, dass die Besetzungszahlen einer Boltzmann-Verteilung unterliegen, erhält man für den Unterschied der Besetzung des oberen und des unteren Niveaus $\Delta N = \tanh(E/2k_{\rm B}T)$. Folglich muss $E > k_{\rm B}T$ gelten, um einen signifikanten Unterschied in der Besetzungszahl und somit auch ein möglichst grosses Echosignal zu erhalten.

Die Aufspaltung $E_{\rm TS}$ ist über die Frequenz des anregenden elektrischen Feldes festgelegt. Bei den hier vorgestellten Messungen lag diese Frequenz im Bereich von 1 GHz. Dem entspricht eine Temperatur von etwa 50 mK. Fast sämtliche Polarisationsechomessungen wurden deswegen bei Temperaturen um 10 mK durchgeführt. Bei diesen Temperaturen sind auch die Relaxationsprozesse der Tunnelsysteme über die Wechselwirkung mit dem Phononenbad genügend schwach.

Die hochfrequenten elektrischen Felder werden in einem Resonator erzeugt, der mit einem Mikrowellengenerator angeregt wird. Eine Skizze des Resonators zeigt Bild 4.1. Diese Art wird auch als "Topfkreis" bezeichnet.

Aufgrund des sich in der Mitte befinden Stempels ist die Grundmode dieses Resonators eine $\lambda/4$ -Welle. Die maximale elektrische Feldstärke wird zwischen Stempelende und Resonatorboden erzeugt, die Feldverteilung ist an dieser Stelle unter der Bedingung Stempeldurchmesser \gg Spaltbreite homogen (weitere Informationen über Topfkreise in [Zin90]). In diesen Spalt wird die Probe eingesetzt.

Mit einer den Resonator umgebenden Spule kann man ein magnetisches Feld am Ort





der Probe erzeugen. In diesem Fall sind Resonantor und Spule so konstruiert, dass die Probe sich in einem möglichst homogenen Magnetfeld befindet.

Einige technischen Daten zum Aufbau: Der Resonator ist aus massivem Kupfer und zwecks höherer Güte mit einer Goldschicht galvanisiert. Der Resonator hat eine Höhe von etwa 70 mm, einen Innenradius von 18 mm, einen Stempeldurchmesser von 8 mm und eine Spaltbreite von $\leq 0,3$ mm. Eine Leermessung bei Raumtemperatur ergab eine Resonanzfrequenz von $f_{\rm res} \approx 1350$ MHz und eine Güte von $Q \approx 90$.

Die Spule besteht aus einem um einen Edelstahlrohrzylinder ($h = 64 \text{ mm}, \emptyset = 24 \text{ mm}$) gewickelten 1 km langen Niob-Titan-Draht (Sprungtemperatur $T_c = 9.8 \text{ K}$), die Induktivität ist L = 1.36 H [Lay00]. Der maximale Strom, bei dem die Spule betrieben werden kann, ist $I \approx 1 \text{ A}$, was einem Magnetfeld von B = 230 mT entspricht.

Einen Überblick über den gesamten Aufbau des Experiments gibt Bild 4.2.

Ein Frequenzgenerator (Rohde&Schwarz, Modell SMT06) gibt eine kontinuierliche Hochfrequenzschwingung (im Experiment etwa 1 GHz) aus. Ein Leistungsteiler spaltet diese in zwei Teile auf. Der Teil auf der Anregungsseite trifft auf einen Phasenschieber, dann auf zwei Schalter (MITEQ, Modell S113BNU1). Die Schalter werden über einen Pulsgenerator (Stanford Research Systems, Modell DG535, in der Skizze nicht berücksichtigt) so gesteuert, dass sie nur zu den gewünschten Zeiten öffnen. Über das folgende variable Dämpfungsglied kann das Signal zusätzlich abgeschwächt werden, bevor es letztendlich in den Resonator über eine Koppelschleife induktiv eingekoppelt wird. Ausgekoppelt wird über eine zweite Koppelschleife. Das ausgekoppelte Signal wird von einem rauscharmen



Bild 4.2: Skizze des Aufbaus der Echoexperimente.

Tieftemperaturverstärker (MITEQ, Modell AMF-5F-020060-10-10P-CRYO-L) verstärkt und trifft ausserhalb des Kryostaten auf einen Mischer (MITEQ, Modell DM0052LA2). Hier wird das Signal mit dem zweiten Hochfrequenzanteil des Leistungsteilers gemischt und dann mit Hilfe eines Oszilloskops (LeCroy, Modell 9350A) detektiert. Für den Betrieb der Spule wurde eine Stromquelle (Keithley, Modell 2420) benutzt, auf die allerdings in der Skizze verzichtet wurde. Frequenzgenerator, Pulsgenerator, Oszilloskop und Stromquelle wurden zwecks Automatisierung der Messung mit einem Rechner verbunden. Das Messprogramm wurde grösstenteils in LABVIEW geschrieben.

4.2 Messung der dielektrischen Dispersion

Dielektrische Messungen bei tiefen Temperaturen wurden kurz in Abschnitt 2.4 behandelt. Demnach bestimmen nach dem Tunnelmodell zwei Prozesse die dielektrische Dispersion: Bei hohen Temperaturen die Relaxationsprozesse, bei tiefen Temperaturen die resonanten Prozesse. Getrennt werden diese Bereiche durch die von der Messfrequenz und von den Materialeigenschaften abhängige Lage eines charakteristischen Minimums. Im Falle von Suprasil I und einer Messfrequenz von 700 MHz lag dieses Minimum bei etwa 5 K, siehe Bild 2.4.

Im Gegensatz zu den Relaxationsprozessen sind die resonanten Prozesse abhängig von der Besetzungzahl der Tunnelniveaus. Diese Tatsache ist für das Experiment problematisch: Eine zu hohe Leistung des Eingangssignals führt zu einer Gleichbesetzung der Niveaus, man beobachtet nur das Sättigungsverhalten. Ein geeignetes niedriges Signal bedeutet meistens ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Der gesamte resonante Anteil ist deshalb im Experiment nur schwer detektierbar.

Für die Messung der dielektrischen Dispersion muss der in Bild 4.2 gezeigte Aufbau nur bezüglich der Elektronik modifiziert werden, die sich ausserhalb des Kryostaten befindet. Eine Skizze des zur Messung der dielektrischen Dispersion verwendeten Aufbaus zeigt Bild 4.3.



Bild 4.3: Skizze des Aufbaus zur Messung der dielektrischen Eigenschaften.

Ein Frequenzgenerator (s.o.) generiert eine kontinuierliche (harmonische) Hochfrequenzschwingung, die zusätzlich mit einer Frequenz von 15 kHz amplituden- bzw. frequenzmoduliert ist. Dieses Signal wird direkt zum Resonator weitergeleitet und dort mit einer Koppelschleife induktiv eingekoppelt.

Ausgekoppelt wird das Signal mit einer zweiten Koppelschleife. Mit einem rauscharmen Tieftemperaturverstärker (s.o.) wird das Ausgangssignal verstärkt und dann mit einem aktiven Mischer (SMD-Bauteil, Avantek, Modell IAM-81008) der hochfrequente Anteil des Signals gleichgerichtet. Das gleichgerichtete Signal, das allerdings niederfrequent noch moduliert ist, wird dem Lock-In-Verstärker (Stanford Research, Modell SR830) übergeben. Als Referenzsignal wird das reine niederfrequente Modulationssignal des Frequenzgenerators benutzt.

Steuerung der Geräte, Messung und Datenaufnahme übernimmt ein Rechner, das Programm wurde von R. Weis geschrieben. Eine gelungene Beschreibung der prinzipiellen Messtechnik findet sich in [Wei92].

4.3 Thermometrie

Die Temperatur im Bereich Raumtemperatur bis einige Kelvin wurde über die Widerstandsänderung eines RhFe-Thermometers (Oxford-Instruments) bestimmt. Den Bereich unterhalb von einigen Kelvin bis zu den tiefst möglichen Temperaturen von etwa 6 mK deckte ein Kohlewiderstandsthermometer ab. Im Temperaturbereich von 4 K bis 18 mK wurde das Kohlethermometer von C. Neumaier (München) geeicht. Später wurde dieser Bereich durch die Kalibrierung mit einem Kernspinorientierungsthermometer auf etwa 6 mK erweitert. Für den Temperaturbereich unterhalb von etwa 300 mK stand zusätzlich ein (in der Gruppe gebautes) Suszeptibilitätsthermometer zur Verfügung, das gegen das Kohlethermometer kalibriert wurde.

Im Gegensatz zu den Widerstandsthermometern beruht beim Suszeptibilitätsthermometer das Funktionsprinzip, wie der Name schon vermuten lässt, auf der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität eines geeigneten Materials. In unserem Falle wird als Material mit 300 ppm Erbium dotiertes Gold verwendet. Das Gold-Erbium bildet den Kern der einen Hälfte einer gradiometrisch aufgebauten Spule. Die Änderung der Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur wird über den Abgleich mit einer Referenzinduktivität einer induktiven Brücke (Linear Research, Modell LR-700) bestimmt.

Gegenüber dem Kohlethermometer zeichnet sich das Suszeptibilitätsthermometer durch sein relativ geringes Rauschen aus: Bei einer Temperatur von 10 mK ist die Auflösung des Kohlethermometers ca. 0,1 mK, die des Suszeptibilitätsthermometers 0,001 mK. Zusätzlich wurde das Suszeptibilitätsthermometer mit einem Niob-Zylinder (Sprungtemperatur $T_c = 9,46$ K) magnetisch abgeschirmt.

Sämtliche im Ergebnisteil gezeigten Messungen, die im Temperaturbereich unterhalb 300 mK stattfanden, wurden mit dem Suszeptibilitätsthermometer durchgeführt. Ausnahme sind die Messungen der dielektrischen Suszeptibilität im Nullfeld, die sich oberhalb des Temperaturbereiches von 300 mK erstrecken. Für diese Messungen wurden das oben schon erwähnte Kohle- und RhFe-Widerstandsthermometer verwendet.

4.4 Charakterisierung der verwendeten Proben

4.4.1 Glycerin

Der Name Glycerin stammt aus dem Griechischen und bedeutet "süss". Die chemische Zusammensetzung von Glycerin ist $C_3O_3H_8$. Es ist durchsichtig, geruchlos und bei Zimmertemperatur leicht zähflüssig, die Dichte von Glycerin ist bei Raumtemperatur 1, 261 g/cm³.

Ein Verschlucken kleinerer Mengen bis zu 50 ml ist harmlos, grössere Mengen verursachen allerdings einen Rauschzustand und Kopf- und Nierenschmerzen. Reines Glycerin kann Hautreizungen verursachen.

Aufgrund der drei O–H-Verbindungen gehört Glycerin zu der Gruppe der dreiwertigen Alkohole. Das Glycerin-Molekül ist stark polar und gut in Wasser oder Ethanol lösbar.

Bild 4.4: Strukturformel von natürlichem Glycerin.

Natürliche Vorkommen sind tierische und pflanzliche Fette und Öle.

Verschiedene Argumente sprechen dafür, Glycerin als Probe für die Untersuchung des Magnetfeldeffekts in dielektrischen Gläsern zu verwenden. Glycerin ist von der Zusammensetzung, wenn man diese z.B. mit den Multikomponentengläsern BK7 und BAS vergleicht, eine relativ einfache Substanz. Glycerin ist ein "guter" Glasbildner, d.h., dass auch bei relativ kleinen Kühlraten kein Kristallisationsprozess beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase einsetzt.

Im Glycerinmolekül gibt es kein Atom, das einen Kernspin $I \ge 1$ hat. Glycerin besitzt somit kein elektrisches Kernquadrupolmoment. Es ist aber möglich, die Wasserstoffe teilweise oder sogar völlig durch Deuterium zu ersetzen. Deuterium hat einen Kernspin I = 1 und demnach ein elektrisches Kernquadrupolmoment. Folglich besitzt auch deuteriertes Glycerin ein elektrisches Kernquadrupolmoment. Vernachlässigt man, dass die Bindungslänge von O–D gegenüber der Bindungslänge O–H minimal verkürzt ist, sollten sich reines Glycerin und deuteriertes Glycerin in ihrer Glasstruktur nicht unterscheiden. Das heisst aber auch, dass, abgesehen von dem Massenunterschied von Wasserstoff und Deuterium, die Tunnelsysteme in beiden Gläsern gleich sind. Reines Glycerin und deuteriertes Glycerin bieten sich somit als Proben an, um den Einfluss des elektrischen Kernquadrupolmoments auf das Tunnelverhalten zu untersuchen, insbesondere um zu überprüfen, ob das Kernquadrupolmoment eine Ursache für den in verschiedenen Gläsern beobachteten Magnetfeldeffekt ist.

Neben Messungen an reinem Glycerin- d_0 (d_x bezeichnet die Anzahl der Deuterium-Atome pro Molekül) werden in dieser Arbeit Messungen an Glycerin- d_3 , Glycerin- d_5 und Glycerin- d_8 gezeigt. In Glycerin- d_3 sind die an die drei Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ersetzt, in Glycerin- d_5 die an die Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome, in Glycerin- d_8 sind sämtliche Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ausgetauscht.

Die Proben wurden von der Firma Sigma-Aldrich bezogen, die Reinheitsangaben zeigt Tabelle 4.1.

In der Tabelle ist der Wassergehalt der jeweiligen Glycerinprobe mit angegeben. Wasser ist eine stark polare Flüssigkeit. Da mit den dielektrischen Zweipulspolarisationsechomessungen Tunnelsysteme mit einem Dipolmoment angeregt werden, wird man auch Tunnelsysteme beobachten, an denen H₂O-Moleküle beteiligt sind. Dies würde sich auf die Höhe der Echoamplitude auswirken. Aufgrund seiner Polarität werden die Wassermoleküle auch die Gitterstruktur des Glycerins beeinflussen, welches, wie oben schon erwähnt, selbst stark polar ist.

Probe	chemische Reinheit	Wassergehalt
Glycerin-d ₀	99.9%	
$Glycerin-d_3$	99%	$\leq 1,5\% {\rm H_2O}$
$Glycerin-d_5$	98%	0,11% H ₂ O
$Glycerin-d_8$	98%	keine Angabe

Tabelle 4.1: Reinheitsangaben und Wassergehalt der verwendeten Glycerinproben.

Uber Glycerin gibt es einige interessante Veröffentlichungen: In [Daw96] werden Messungen an amorphen Glycerin-d₈ mit inelastischer Neutronenstreuung unter dynamischen und strukturellen Gesichtspunkten diskutiert. Messungen mit Ramanstreuung an kristallinem Glycerin findet man in [Ber96]. In dieser Veröffentlichung wird auch das Ergebnis einer Computersimulation der Kristallstruktur von Glycerin gezeigt. Demnach ist kristallines Glycerin ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen den O-H-Verbindungen der jeweiligen Glycerinmoleküle ausbilden. In [Fuj91] werden Messungen von Glycerin-d₃ und Glycerin-d₅ mit Neutronenstreuung und NMR vorgestellt. Diese Arbeit gibt auch Werte für die Quadrupolkopplungskonstanten und Asymmetriefaktoren an: QKK_{d5} = 166 ± 3 kHz, QKK_{d3} = 212 ± 4 kHz und $\eta_{d5} < 0,03$, $\eta_{d3} = 0,08 \pm 0,2$. Ergebnisse niederfrequenter dielektrischer Messungen an amorphem Glycerin findet man in [Kud99]. Hochfrequente dielektrische Messungen an amorphem Glycerin werden in [Bac80] gezeigt. Aus ihren Messergebnissen folgern die Autoren, dass die Dichte der Tunnelsysteme unterhalb von 4 K (oder 10^{11} Hz) konstant ist. Untersuchungen der spezifischen Wärmekapazität von Glycerin in amorpher und kristalliner Phase sind in [Tal01] veröffentlicht.

Zeemanaufspaltung des Deuterons

Nach Abschnitt 3.4 trennt das Verhältnis Zeemanwechselwirkung zur Quadrupolwechselwirkung des Tunnelteilchens die Bereiche "starkes Magnetfeld" und "schwaches Magnetfeld". Die Quadrupolfrequenz für Deuterium ist aufgrund des kleinen Asymmetriefaktors η ungefähr dreiviertel der Quadrupolkopplungskonstanten. Für Glycerin-d₃ bzw. Glycerind₅ ist die Quadrupolfrequenz $E_{Q,d_5} = 123,5 \text{ kHz}$ bzw. $E_{Q,d_3} = 159 \text{ kHz}$ [Fuj91].

Die Zeemanaufspaltung des Deuterons ist $E_{\text{Zee}} = \mu_{\text{D}} \cdot B$, wobei *B* das äussere Magnetfeld und $\mu_{\text{D}} = 2,66 \cdot 10^{-14} \,\text{MeV/T}$ das magnetische Kernmoment ist. Mit der Gleichung $hf_{\text{Zee}} = \mu_{\text{D}}B$ lässt sich die Aufspaltung in eine Frequenz umrechnen. Man erhält

$$f_{\rm Zee} = 6,41 \,\mathrm{kHz} \frac{B}{\mathrm{mT}} \,. \tag{4.1}$$

Im Falle von Glycerin-d₃ gilt $E_{\rm Q} = E_{\rm Zee}$ bei einem Magnetfeld von $B \approx 25 \,\mathrm{mT}$, im Falle von Glycerin-d₅ bei einem Magnetfeld von $B \approx 20 \,\mathrm{mT}$.

4.4.2 Metafluoranilin

Metafluoranilin ($FC_6H_4NH_2$) gehört wie Glycerin zur Gruppe der organischen Substanzen. Grundgerüst ist ein Benzolring, an dem jeweils ein Wasserstoff durch ein Fluor bzw. durch eine NH_2 -Gruppe substituiert sind. Die Strukturformel des Moleküls zeigt Bild 4.5.



Bild 4.5: Strukturformel von Metafluoranilin (mFA).

Die (kalorimetrische) Glasübergangstemperatur von Glycerin liegt bei $T_{\rm g} = 173 \,\rm K$. Metafluoranilin besitzt die besondere Eigenschaft, unter Normalbedingungen nicht zu kristallisieren. Einen Kristallisationsprozess kann man erst unter genügend hohen Drücken beobachten [Alb94]. Auch ein mehrmaliges langsames Überfahren der Glasübergangstemperatur $T_{\rm g}$ kann Kristallisationsprozesse auslösen [Rei01].

Das in mFA enthaltene Stickstoffatom (¹⁴N) hat einen Kernspin I = 1, ein magnetisches Moment von $\mu_{^{14}N} = 1,25 \cdot 10^{-14} \text{MeV/T}$ und ein Quadrupolmoment von Q = 0,020 Barn. Neben der Eigenschaft, eine guter Glasbildner zu sein, besitzt mFA aufgrund des enthaltenen Stickstoffatoms die weitere Eigenschaft, ein elektrisches Kernquadrupolmoment zu haben.

Aufgrund dieser Eigenschaften bietet sich mFA als weitere Substanz an, um das Quadrupolmodell zu überprüfen.

Daten zur Grösse der Quadrupolkopplungskonstanten lagen leider nicht vor. Für ähnliche Substanzen findet man folgende Werte [Fuj04]: Für BrC₆H₄NH₂ QKK= $3,95\pm0,2$ MHz und $\eta = 0,29\pm0,3$, für IC₆H₄NH₂ QKK= $3,8\pm0,1$ MHz und $\eta = 0,32\pm0,1$, und für ClC₆H₄NH₂ QKK= $3,7\pm0,1$ MHz und $\eta = 0,30\pm0,3$, gemessen jeweils bei einer Temperatur von 77 K.

Die Quadrupoleigenschaften von mFA (Stickstoff) und Glycerin (Deuterium) sind bis auf die Tatsache, dass Deuterium und Stickstoff beide einen Kernspin I = 1 besitzen, extrem unterschiedlich. Auch dies macht mFA als Probe interessant.

Metafluoranilin spielt als Typ-B Glasbildner und aufgrund seiner simplen Molekülstruktur besonders in Untersuchungen des dynamischen Glasübergangs eine Rolle. Unter diesem Thema findet man die meisten Informationen: Dielektrische Messungen an mFA findet man in [Kud99, Kud03, Cut95, Fuj02, Rei04], Ultraschallmessungen in [Cut94], NMR-Messungen in [Kir99], kalorimetrische Messungen in [Alb94] und Neutronenstreudaten in [Mor98]. Über die Struktur von amorphen mFA gibt es nur vage Vermutungen: Verantwortlich für die Bindung unter den Molekülen sind Wasserstoffbrückenbindungen. Nach [Mor98] wird aber aufgrund der räumlichen Struktur des Moleküls ein kontinuierliches Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen verhindert, es bilden sich nur Cluster von 2 bis 10 Molekülen (Ergebnis aus Monte-Carlo-Simulation).

Über die Kristallstruktur von mFA lagen ebenfalls keine Informationen vor. Es wurden allerdings an kristallinem Anilin Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt [Fuk81]. Demnach sind die Anilinmoleküle über N-H···N-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzt. Den in dieser Veröffentlichung diskutierte Gitteraufbau von Anilin sollte man aber höchstens als eine "Idee" für die Struktur von mFA betrachten.

Bezogen wurde die Probe von der Firma Sigma-Aldrich, die Reinheit wurde mit > 99% angegeben.

Zeemanaufspaltung des Stickstoffisotops ¹⁴N

In Analogie zur Zeemanaufspaltung des Deuteriums, siehe Abschnitt 4.4.1, wird in diesem Abschnitt für das Stickstoffatom in Metafluoranilin ausgerechnet, bei welchem Magnetfeld die Zeemanaufspaltung gleich der Quadrupolfrequenz ist. Da für die Quadrupolfrequenzen keine Literaturwerte vorlagen, werden die Werte verwendet, die sich aus den Zweipulspolarisationsechomessungen ergaben, siehe Abschnitt 6.2. Aus dem Experiment folgt $f_{Q,max} = 3,26$ MHz.

Das magnetische Kernmoment des Stickstoffis
otops $^{14}\rm N$ ist $\mu_{^{14}\rm N}=1,25\cdot10^{-14}\rm MeV/T.$ Mit der Gleichung

$$hf_{\text{Zee}} = \mu_{^{14}\text{N}}B , \qquad (4.2)$$

wobe
iBdas äussere Magnetfeld ist, lässt sich die Aufspaltung in eine Frequenz umrechnen. Man erhält

$$f_{\text{Zee}} = 3,02 \,\text{kHz} \frac{B}{\text{mT}} \,. \tag{4.3}$$

Daraus folgt, dass erst bei einem Magnetfeld von 1,1 Tesla die Zeemanaufspaltung gleich der Quadrupolfrequenz ist.

5 Glycerin

Die folgenden Abschnitte zeigen die Ergebnisse der Messungen der dielektrischen Dispersion und der Zweipulspolarisationsechomessungen an deuteriertem und nichtdeuteriertem Glycerin. Die Zweipulspolarisationsechomessungen werden mit den Aussagen des Quadrupolmodells verglichen.

5.1 Dielektrische Dispersion

Die dielektrische Dispersion eines Glases bei tiefen Temperaturen wurde in Abschnitt 2.4 behandelt. In dem jetzigen Abschnitt soll geklärt werden, ob sich Glycerin hinsichtlich der dielektrischen Suszeptibilität wie ein Glas verhält.

In Bild 5.1 ist die relative Änderung der dielektrischen Dispersion von Glycerin- d_3 in einem Temperaturbereich von einigen Millikelvin bis zu 100 Kelvin dargestellt. Durchgeführt wurde die Messung bei einer Frequenz von etwa 863 MHz.





Bild 5.1: Relative Änderung der dielektrischen Dispersion in Abhängigkeit von der Temperatur von Glycerin- d_3 . Die Messfrequenz lag bei etwa 863 MHz.

Bild 5.2: Tieftemperaturbereich der dielektrischen Dispersion von Glycerin- d_3 . Mit eingezeichnet wurde ein Fit, der die dielektrische Dispersion im Rahmen des Standardtunnelmodells beschreibt [Hun76].

Die relative Änderung der dielektrischen Dispersion sinkt mit fallender Temperatur, durchläuft bei einigen Kelvin ein Minimum und geht bei tiefer werdenden Temperaturen in ein Plateau über. Vergleicht man diesen Verlauf mit dem Ergebnis der Messung an dem Quarzglas Suprasil, welches in Bild 2.4 gezeigt wurde, fällt die gute Übereinstimmung der beiden Messkurven auf. Dies zeigt, dass Glycerin, wenigstens was die dielektrischen Tieftemperatureigenschaften betrifft, sich wie ein Glas verhält.

In Bild 5.2 ist der Bereich der dielektrischen Dispersion unterhalb von 1 K dargestellt. Mit eingezeichnet ist eine Fitkurve, die den resonanten Anteil beschreibt und deren Verlauf durch die Theorie des Standardtunnelmodells bestimmt ist [Hun76]. Fitkurve und Messdaten stimmen gut überein. Bei der Glycerin-d₃ Messung tritt auch das von der Theorie bei der Temperatur $\hbar\omega_{\rm EF} = 2, 2k_{\rm B}T$ geforderte Maximum auf.

Neben Glycerin-d₃ wurden auch die anderen Glycerinkonfigurationen Glycerin-d₅, Glycerin-d₈ und Glycerin-d₀ gemessen. Alle Messungen gleichen der oben dargestellten Glycerin-d₃-Kurve. Die dielektrische Dispersion in Glycerin ist somit unabhängig von der Deuterierung.

Eine weitere Messung der dielektrischen Dispersion an undeuteriertem Glycerin findet man in [Bac80]. In diesem Experiment wurde die dielektrische Dispersion bei einer Frequenz von 11 GHz gemessen. Aus der Analyse der Daten kamen die Autoren zu dem interessanten Schluss, dass die Zustandsdichte der Tunnelsysteme für Tunnelsysteme, deren Energieaufspaltung kleiner als 10^{11} Hz ist, nahezu konstant ist.

5.2 Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Messungen der Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands an der nichtdeuterierten Probe Glycerin- d_0 und den deuterierten Proben Glycerin- d_3 , Glycerin- d_5 und Glycerin- d_8 vorgestellt und im Rahmen des Quadrupolmodells, siehe Abschnitt 3.4, diskutiert.

5.2.1 Glycerin- d_5

Bild 5.3 zeigt eine Messung der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand von Glycerin- d_0 und von Glycerin- d_5 . Beide Kurven wurden ohne äusseres Magnetfeld gemessen. Die Messfrequenz war 870 MHz bzw. 847 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Die Echoamplitude der Glycerin-d₀-Kurve zerfällt in guter Näherung exponentiell. Dies ist ein Verhalten, welches in vielen Gläsern beobachtet wurde [Lud01, Bai88, Gol81].

Für den Zerfall sind Relaxationsprozesse verantwortlich. Zu diesen Prozessen gehört die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit dem Phononenbad, zusätzlich kann aber auch z.B. eine Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen zu einem weiteren Beitrag führen. Relaxationsprozesse werden in den Arbeiten [Gol81, Ens00] diskutiert, auf die hier verwiesen wird.



Bild 5.3: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand für Glycerin- d_0 und Glycerin- d_5 . Beide Kurven wurden im Nullfeld gemessen. Messfrequenz war 870 MHz bzw. 847 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Wie das Glycerin- d_0 -Echo zerfällt auch das Glycerin- d_5 -Echo exponentiell mit zunehmenden Pulsabstand. Zusätzlich ist aber dem Zerfall eine Oszillation überlagert. Diese Oszillation ist deutlich bis zum Ende der zweiten Periode sichtbar, ab dann dominiert der exponentielle Abfall.

Glycerin- d_5 und Glycerin- d_0 unterscheiden sich dadurch, dass Glycerin- d_5 Atome mit elektrischem Kernquadrupolmoment besitzt, Glycerin- d_0 aber nicht. Im Quadrupolmodell wurde der Fall eines Tunnelteilchens mit elektrischem Kernquadrupolmoment in einem erweiterten Tunnelmodell behandelt, siehe Abschnitt 3.4. Ein Ergebnis dieser Rechnungen ist, dass im Falle eines Tunnelteilchens mit elektrischem Kernquadrupolmoment die Echoamplitude im Nullfeld ein oszillatorisches Verhalten in Abhängigkeit vom Pulsabstand zeigt, siehe Abschnitt 3.4.2.

Die deuterierte Probe Glycerin- d_5 zeigt eindeutig eine Oszillation, die undeuterierte Probe Glycerin- d_0 nicht. Dies ist eine klare Bestätigung des Quadrupolmodells.

In Bild 5.4 ist die Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand für Glycerin- d_5 im Nullfeld und bei einem Magnetfeld von 57,5 mT dargestellt. Die Temperatur lag bei 13,5 mK, die Messfrequenz war 847 MHz.

Die Glycerin- d_5 -Messung im Nullfeld wurde schon in Bild 5.3 gezeigt. Auffallend an dieser Kurve ist die Oszillation, die dem Zerfall überlagert ist.

Legt man ein genügend starkes Magnetfeld an, so verschwindet die im Nullfeld existierende Oszillation, wie die Messung bei einem Magnetfeld von 57 mT zeigt. Der Zerfall ist nun in guter Näherung exponentiell. Die bei hohem Magnetfeld gemessene Kurve liegt über der im Nullfeld gemessenen Kurve, fast scheint es, dass diese die Einhüllende der



Bild 5.4: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand für Glycerind₅. Die obere Kurve wurde bei einem Magnetfeld von 57,5 mT gemessen, die untere im Nullfeld. Messfrequenz war 847 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Schwebung ist.

Theoretisch wurde das Verhalten der Echoamplitude in Abhängigkeit eines äusseren Magnetfelds für den Spezialfall eines Tunnelteilchens mit elektrischem Kernquadrupolmoment und axialsymmetrischem elektrischem Feldgradienten in Abschnitt 3.4.7 behandelt. Ergebnis dieser Rechnung ist, dass die Schwebungsamplitude bei hohen Magnetfeldern mit dem Quadrat des Magnetfelds abnimmt, $A_{\rm mod} \propto H^{-2}$. Im Grenzfall verhält sich das Tunnelsystem wie ein Zweiniveausystem.

Die Glycerin- d_5 -Messung im hohen Magnetfeld stellt offensichtlich solch einen Grenzfall dar. Auch hier ist durch das Anlegen eines hohen Magnetfelds die Schwebung, die im Nullfeld deutlich sichtbar ist, unterdrückt. Auch dieses Verhalten entspricht dem Quadrupolmodell.

In Glycerin-d₅ ist das Deuterium ausschliesslich an den Kohlenstoff gebunden. Aufgrund dessen gibt es in diesem System nur eine Quadrupolkopplungskonstante. Nach [Fuj91] ist der Asymmetriefaktor des elektrischen Feldgradienten mit $\eta < 0.03$ sehr klein, der Feldgradient ist nahezu axialsymmetrisch. Nimmt man zusätzlich noch an, dass das Tunnelteilchen nur ein Atom mit Kernquadrupolmoment besitzt, lassen sich die Messergebnisse im Rahmen des in Abschnitt 3.4 behandelten Quadrupolmodells diskutieren.

Für ein Tunnelteilchen mit Kernspin I = 1 und axialsymmetrischen Feldgradienten gibt es nach Abschnitt 3.4.5 genau eine Schwebungsfrequenz. In diesem Fall ist die Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands durch (3.42) bestimmt. Eine Gauss-Verteilung der Quadrupolfrequenz berücksichtigt (3.45). Unter diesen Annahmen erhält man eine Funktion

$$A_{Fit}(\tau_{12}) = A_0 - A_1 \frac{1}{b\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(E-E_Q)^2}{b^2}} \sin^4(E\tau_{12}/2) dE , \qquad (5.1)$$

mit der man die Messkurve über ein numerisches Verfahren anpassen kann. Der Parameter A_0 gibt den Offset der Kurve an, A_1 die Schwebungsamplitude, $f \equiv E_Q$ die Schwebungsfrequenz und b die Breite der Verteilung der Schwebungsfrequenz.

Die Funktion $A_{Fit}(\tau_{12})$ berücksichtigt noch nicht die Prozesse, die zum Zerfall der Gesamtechoamplitude führen. Eine Möglichkeit wäre, die Fitfunktion mit einer den Zerfall beschreibenden Funktion, z.B. einer Exponentialfunktion, zu ergänzen. Der Nachteil dieses Verfahrens ist aber, dass die Funktion, die diesen Zerfall beschreibt, in der Regel eine komplexere Darstellung als eine reine Exponentialfunktion besitzt. Die Folge wäre eine erhöhte Anzahl von Parametern, die angepasst werden müssten.

Die Relaxationsprozesse lassen sich dadurch eleminieren, dass man den Quotienten der Nullfeld- und der Hochfeldkurve bildet. Die entsprechende Funktion ist in Bild 5.5 dargestellt.



Bild 5.5: Quotient von der Nullfeldkurve von Glycerind₅, siehe Bild 5.4. Mit eingezeichnet ist eine Fitfunktion, die aus dem Quadrupolmodell folgt.

Die Quotientenbildung ist dadurch gerechtfertigt, dass die Relaxationsprozesse nicht magnetfeldabhängig sind. Mit der Bildung des Quotienten erspart man sich eine komplexere Fitfunktion und damit verbundene weitere freie Parameter. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass das Rauschen beider Kurven in den Quotienten eingeht. Dies ist aber dadurch reduzierbar, dass man die Hochfeldkurve, die nur eine schwache Variation mit dem Pulsabstand aufweist, glättet, d.h., starke Schwankungen auf einer kleinen Zeitskala werden unterdrückt. Dieses Verfahren wurde auch auf der in Bild 5.5 dargestellten Kurve angewendet.

Ein weiterer Nachteil der Quotientenbildung ist, dass die sich so ergebende Schwebungsamplitude durch die Absolutwerte der beiden Ausgangskurven bestimmt ist. Da die Aufnahme einer Messkurve eine Zeitdauer von ungefähr drei Stunden benötigt, ist es durchaus vorstellbar, dass sich experimentelle Gegebenheiten verändern und das Messergebnis beeinflussen. So kann in diesem Experiment die Änderung des Heliumspiegels über einen Zeitraum von 12 Stunden zu einer Änderung der Echoamplitude um einige Prozent führen. Da die hier beobachteten Schwebungseffekte aber sehr gross sind, kann man solche Einflüsse weitgehend vernachlässigen. Auch ein unterschiedlicher Offset zwischen der Nullfeld- und Hochfeldkurve beeinflusst den Kurvenverlauf der Quotientenfunktion. Dieser Effekt spielt umso mehr eine Rolle, je kleiner die Echoamplitude wird, ist also bei kleinen Pulsabständen vernachlässigbar, kommt aber bei grossen Pulsabständen zum Tragen.

An die Glycerin- d_5 -Daten, die in Bild 5.5 dargestellt sind, wurde die Funktion (5.1) angepasst. Die entsprechende Kurve ist in Bild 5.5 mit eingezeichnet. Die Fitkurve stimmt trotz der wenigen Parameter gut mit den Messdaten überein. Die Abweichungen bei grossen Pulsabständen liessen sich noch weiter reduzieren, indem einer der Ausgangskurven ein Offset addiert wird (daraus lässt sich folgern, dass die Ausgangskurven einen leicht unterschiedlichen Offset haben könnten).

Variable	Wert	σ
A_0	0,98	0,01
A_1	0,31	0,01
$f (\mathrm{kHz})$	123,6	$0,\!3$
$b(\mathrm{kHz})$	18	1

Die von der Fitroutine für die Funktion $A_{Fit}(\tau_{12})$ ermittelten Parameter werden in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Fitparameter nach (5.1) für die Glycerin-d₅-Messung, siehe Bild 5.5.

Für die Quadrupolkopplungskonstante erhält man mit der ermittelten Frequenz f den Wert QKK = $\frac{4}{3}$ f = 164,8 ± 0,4 kHz. Dieser liegt erstaunlich nahe an dem Wert QKK = 166±3 kHz, der mit einem NMR-Experiment von [Fuj91] ermittelt wurde. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass die Frequenz der Schwebung der Quadrupolfrequenz entspricht, wie das Quadrupolmodell in (3.42) behauptet.

Die Breite der Verteilung der Schwebungs- bzw. Quadrupolfrequenz wurde mit b = 18 kHz bestimmt. Diese breite Verteilung der Quadrupolfrequenz ist nicht erstaunlich, da hier das Glycerin in amorpher Phase vorliegt, die Umgebung des Deuterons also von Ort zu Ort unterschiedlich sein sollte.

Ein anderer Ansatz, den Zerfall der Schwebungsamplitude zu erklären, beruht auf

der Annahme, dass der elektrische Feldgradient nicht axialsymmetrisch ist, d.h., für den Asymmetriefaktor gilt $\eta \neq 0$. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass es bei einem beliebig gewählten festen η nicht möglich ist, die sich aus diesem Ansatz ergebende Fitfunktion an die Daten mit obiger Genauigkeit anzupassen. Ein Ausweg aus dieser Situation ist, η als verteilt anzunehmen, was wiederum zu einer Verteilung der Quadrupolfrequenz führt. Aber auch eine Verteilung der Quadrupolkopplungskonstanten führt zu einer Verteilung der Quadrupolfrequenz, unabhängig davon, ob $\eta \neq 0$ gilt. Prinzipiell ist es somit auf diesem Wege nicht möglich, die Verteilung der Quadrupolfrequenz einer Verteilung der Quadrupolkopplungskonstanten oder einer Verteilung des Asymmetriefaktors zuzuordnen.

Über die Bestimmung der Schwebungsamplitude der in Bild 5.5 dargestellten Kurve erhält man nach (3.43) eine Beziehung zwischen dem Kippwinkel θ und der Asymmetrieenergie Δ . Die Gleichung (3.43) gilt für den Fall, dass ein Tunnelsystem ein Deuterium enthält. Dieser Speziallfall wurde ausführlich in Abschnitt 3.4.5 diskutiert, auf den hier verwiesen sei.

5.2.2 Glycerin- d_3

Bild 5.6 zeigt eine Messung der Probe Glycerin- d_3 . Dargestellt ist die Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand im Nullfeld und in einem Magnetfeld von 100 mT. Messfrequenz war 887 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK.



Bild 5.6: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand für Glycerin d_3 . Die obere Kurve wurde bei einem Magnetfeld von 100 mT gemessen, die untere im Nullfeld. Messfrequenz war 887 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Die im Nullfeld gemessene Kurve zeigt einen in etwa exponentiellen Zerfall, dem eine deutliche Oszillation überlagert ist. Bei der im hohen Magnetfeld gemessenen Kurve ist diese Oszillation verschwunden, nur noch der exponentielle Zerfall ist sichtbar. Qualitativ stimmt dieses Verhalten mit der Glycerin- d_5 -Kurve, welche in Bild 5.4 gezeigt wurde, überein. Quantitativ gibt es bei der Glycerin- d_3 -Nullfeldkurve im Vergleich zur Glycerin- d_5 -Kurve Abweichungen im Schwebungsverhalten.

In Glycerin-d₃ befindet sich das Deuterium ausschliesslich an den Sauerstoffatomen des Glycerinmoleküls. Die Quadrupolkopplungskonstante wird in [Fuj91] mit QKK = 212 ± 4 kHz angegeben, der Asymmetriefaktor ist $\eta_{d_3} = 0.08\pm0.02$. Der Asymmetriefaktor führt dazu, dass die Entartung der Quadrupolniveaus mit den Kernspinquantenzahlen $m = \pm 1$ aufgehoben wird, siehe Abschnitt 3.4.3. Dementsprechend gibt es innerhalb des Kerntripletts drei Übergänge. Nach (3.23) erhält man mit $\eta_{d_3} = 0.08$ die Frequenzen $\omega_{+1,0} = 163.24$ kHz, $\omega_{-1,0} = 154.76$ kHz und $\omega_{+1,-1} = 8.48$ kHz. Näherungsweise soll hier aber der elektrische Feldgradient als axialsymmetrisch betrachtet werden.

In Analogie zu der Analyse der Glycerin- d_5 -Zerfallskurven bildet man den Quotienten von Nullfeld- und Hochfeldkurve. Diese Kurve kann dann mit (5.1) angepasst werden. Der Quotient der beiden Kurven und die Fitfunktion sind in Bild 5.7 dargestellt.



Bild 5.7: Quotient der Hochfeldkurve zur Nullfeldkurve von Glycerin- d_3 , siehe Bild 5.6. Mit eingezeichnet ist eine Fitfunktion, die sich mit dem Quadrupolmodell berechnet.

Auch im Falle von Glycerin- d_3 stimmen Messdaten und Fitkurve sehr gut überein. Die freien Parameter der Fitfunktion (5.1) werden in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Für die Quadrupolkopplungskonstante erhält man den Wert QKK = $\frac{4}{3}f = 209,3 \pm 1,3$ kHz, was mit dem NMR-Ergebnis von QKK = 212 ± 4 kHz sehr gut übereinstimmt.

Die Breite der Verteilung der Quadrupolfrequenz von Glycerin-d₃ ist mit b = 30 kHzetwas grösser als der Wert von Glycerin-d₅, für den der Fit b = 18 kHz ergab. Da b sich aber auf die Quadrupolfrequenz bezieht, die für Glycerin-d₃ etwas grösser ist als für

Variable	Wert	σ
A_0	0,98	$0,\!01$
A_1	0,55	$0,\!03$
f (kHz)	157	1
$b(\mathrm{kHz})$	30	2

Tabelle 5.2: Fitparameter für Glycerin- d_3 , die sich aus der Anpassung von (5.1) an die Messdaten ergaben.

Glycerin- d_5 , beträgt dieser Unterschied nur 15%.

Nach allgemeiner Vorstellung sind die Glycerinmoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen der Art O–H···O miteinander verbunden [Ber96]. Im Falle von Glycerin-d₃ ist der an das Sauerstoff gebundene Wasserstoff durch Deuterium ersetzt, die Wasserstoffbrücken sind in diesem Falle O–D···O. Die im Experiment bestimmte Breite der Verteilung der Quadrupolfrequenz zeigt, dass diese Wasserstoffbrückenbindungen von Ort zu Ort stark variieren. Dies ist aufgrund der amorphen Struktur des Festkörpers nicht verwunderlich. In Glycerin-d₅ wurde eine ähnlich breite Verteilung der Quadrupolfrequenz gemessen, der Unterschied zu dem Glycerin-d₅-Wert beträgt nur 15%. Das heisst aber, dass die amorphe Umgebung das an den Kohlenstoff gebundene Deuterium fast genausostark beeinflusst wie das Deuterium, das an das Sauerstoffatom gebunden ist. Dieses Ergebnis legt nahe, dass auch das an den Kohlenstoff gebundene Deuterium an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein muss. Vorstellbar wären Wasserstoffbrückenbindungen der Art C–D···O.

5.2.3 Glycerin- d_8

Bild 5.8 zeigt eine Messung der Zerfallskurve von Glycerin-d₈. Aufgetragen ist die Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand, gemessen einmal im Nullfeld und einmal in einem Magnetfeld von 46 mT. Beide Messungen wurden bei einer Temperatur von 13,5 mK durchgeführt.

Vergleicht man die Glycerin- d_8 -Messung mit der Glycerin- d_5 -Messung aus Bild 5.4 und mit der Glycerin- d_5 -Messung aus Bild 5.6, stellt man qualitativ eine gute Übereinstimmung fest. Auch das vollständig deuterierte Glycerin zeigt eine Echomodulation im Nullfeld, die im Hochfeld verschwindet.

Die Frequenz der Oszillation ist nach Abschnitt 3.4.2 mit der Quadrupolkopplungskonstanten verbunden. Für die Glycerin-d₈-Kurve ist allerdings solch eine eindeutige Zuordnung nicht möglich: Bei Glycerin-d₈ sind sämtliche Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt, d.h., es gibt drei O–D und fünf C–D Bindungen. Die Quadrupolkopplungskonstante ist in beiden dieser Bindungen sehr unterschiedlich: Für die O–D-Bindung ist $QKK_{d3} = 212 \pm 4 \text{ kHz}$, für die C–D-Bindung ist $QKK_{d5} = 166 \pm 3 \text{ kHz}$ [Fuj91]. Für Glycerin-d₈ bestimmt man aus der Schwebungsfrequenz eine Kopplungskonstante von $QKK_{d8} \approx 200 \text{ kHz}$, offensichtlich sind beide Bindungstypen in den Tunnelsystemen vetre-





Bild 5.8: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand für Glycerin-d₈ [Nag04]. Die obere Kurve wurde bei einem Magnetfeld von 46 mT gemessen, die untere im Nullfeld. Die Temperatur lag bei 13,5 mK, Messfrequenz war 865 MHz.

Bild 5.9: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand für Glycerin- d_0 und Glycerin- d_8 [Nag04]. Beide Kurven wurden im Nullfeld gemessen. Messfrequenz war 865 Mhz, die Temperatur lag bei 21,2 mK.

ten, die Glycerin-d₈-Kurve stellt einen Mischzustand dar.

Bild 5.9 zeigt eine Messung der Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands von Glycerin- d_8 im Nullfeld. Die Messfrequenz war 865 MHz, die Temperatur lag bei 21,2 mK. Mit eingezeichnet ist eine Glycerin- d_0 -Kurve, ebenfalls gemessen bei 865 MHz und 21,2 mK.

Die Glycerin- d_8 -Messkurve zeigt einen ungefähr exponentiellen Zerfall, dem eine Schwebung überlagert ist. Im Vergleich mit der Glycerin- d_8 -Messkurve bei 13,5 mK, siehe Bild 5.8, fällt auf, dass bezüglich der Schwebung die Oszillationsfrequenz dieselbe ist, dass aber die Amplitude der Schwebung erheblich schneller abnimmt. Auch ist der Zerfall insgesamt wesentlich schneller als in der Glycerin- d_8 -Messung bei 13,5 mK.

Dass in Bild 5.9 die Echoamplitude schneller zerfällt, liegt an den unterschiedlichen Temperaturen, bei denen die beiden Glycerin- d_8 -Kurven aufgenommen wurden. Die Temperaturabhängigkeit des Zerfalls bei tiefen Temperaturen wurde intensiv für das Quarzglas Suprasil untersucht. Die Experimente zeigten, dass die Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten auch davon abhängig ist, bei welchem Pulsabstand gemessen wurde. Im Bereich kleiner Pulsabstände¹ wurde eine Temperaturabhängigkeit der Zerfallskon-

¹Im Falle der Suprasil-Messung bei 1,2 GHz und 13 mK erstreckt sich der Bereich bis zu einem Puls-

stanten von $\tau \propto T^{-2}$ nachgewiesen [Ens96]. Allerdings konnten bisher noch keine klaren Aussagen darüber gemacht werden, durch welche Prozesse τ bestimmt ist. Ein Ansatz zur Klärung dieser offenen Frage ist die Theorie der spektralen Diffusion, die, abhängig vom Zeitbereich, für die Zerfallskonstante τ ein Verhalten $\tau \propto T^{-x}$, x = 1-2, berechnet [Bla77, Hu78, Lai85].

Bemerkenswert ist, dass auch die Oszillation bei tiefen Temperaturen langsamer zerfällt als bei hohen Temperaturen. Berechnet man nach (5.1) für die Glycerin-d₈-Messungen die Breite der Verteilung b, erhält man für die Glycerin-d₈-Messung bei 13,5 mK den Wert $b = 36 \pm 4$ kHz und für die Glycerin-d₈-Messung bei 21 mK den Wert $b = 49 \pm 5$ kHz. Diese Zahlen unterstützen die Beobachtung. Offensichtlich gibt es einen temperaturabhängigen Zerfallsprozess, der die (relative) Amplitude der Schwebung beeinflusst.

Nach bisheriger Argumentation ist der Zerfall der Schwebung durch die Verteilung der Quadrupolfrequenz bestimmt. Aus den eben vorgestellten Ergebnissen der Messungen müsste man demnach folgern, dass die Verteilung der Quadrupolfrequenz temperaturabhängig ist. Eine Vermutung, durch welchen Prozess die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolfrequenz verursacht wird, kann allerdings noch nicht gegeben werden.

5.2.4 Vergleich der Echomodulationen

In diesem Abschnitt wird der Versuch unternommen, über den Vergleich der in den vorherigen Abschnitten gezeigten Echomodulationskurven der drei Glycerinkonfigurationen Glycerin- d_3 , Glycerin- d_5 und Glycerin- d_8 eine Aussage darüber zu machen, wieviele elektrische Kernquadrupolmomente ein Tunnelsystem in Glycerin besitzt. Bild 5.11 stellt die drei schon in Bild 5.5, Bild 5.7 und Bild 5.8 gezeigten Messkurven in einer Graphik dar.

In dieser Auftragung wird der Unterschied zwischen der Glycerin-d₃- und Glycerind₅-Messung besonders deutlich: Die Schwebungsamplitude ist in Glycerin-d₃ mit $A_{\text{mod}} \approx 0,55$ wesentlich höher als in Glycerin-d₅, wo die Schwebungsamplitude den Wert $A_{\text{mod}} \approx 0,31$ besitzt. Auch der Unterschied in der Schwebungsfrequenz von 157 kHz (Glycerin-d₃) im Vergleich zu 124 kHz (Glycerin-d₅) ist in der Graphik anhand der verschobenen Extrema gut erkennbar. Betrachtet man die Glycerin-d₈-Kurve, fällt auf, dass diese eine qualitative Ähnlichkeit zur Glycerin-d₃-Kurve besitzt: Der Unterschied in Echoamplitude und Schwebungsfrequenz ist erstaunlich klein.

In Glycerin- d_8 sind sämtliche Wasserstoffe durch Deuteriumatome ersetzt, in Glycerind₃ nur die an die Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffe und in Glycerin- d_5 nur die an die Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffe. Grundgedanke der folgenden Überlegungen ist, dass die Modulationskurve von Glycerin- d_8 als eine Kombination der Glycerin- d_3 und der Glycerin- d_5 -Kurve darstellbar ist. Dies setzt voraus, dass die Tunnelsysteme in allen drei Systemen gleich sind, die Tunnelsysteme bleiben durch den Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium unverändert. Aufgrund des Masseunterschieds von Deute-

abstand von $\tau_{12} \approx 30 \, \mu s$





Bild 5.10: Quotient der Hochfeldkurve zur Nullfeldkurve für Glycerin- d_3 , Glycerin- d_5 und Glycerin- d_8 . Messfrequenz war 900 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Bild 5.11: Gezeigt ist die Glycerin- d_8 -Kurve und die nach den Überlegungen im Text kombinierte Glycerin- d_3 - d_5 -Kurve.

rium und Wasserstoff ist dies eine recht spekulative Annahme, die hier aber trotzdem gelten soll.

Als erstes wird angenommen, dass die Tunnelsysteme aus nur einem Atom bestehen. Der gemessene Schwebungseffekt an Glycerin- d_3 und Glycerin- d_5 zeigt, dass es mindestens ein an ein Sauerstoffatom gebundenes Deuterium und mindestens ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes Deuterium gibt, das ein Tunnelsystem bildet. In Glycerin- d_8 müssten sich die Modulationseffekte, da die jeweiligen Tunnelsysteme unabhängig voneinander sind, addieren. Dass dem nicht so ist, zeigt ein Blick auf Bild 5.11, in dem die Summe der beiden Modulationen dargestellt ist. Ein Tunnelsystem besteht somit nicht nur aus einem Atom.

Mit dem gleichen Argument folgt auch, dass ein Tunnelsystem in Glycerin nicht aus einer reinen Kombination von an die Kohlenstoffatome gebundenen Deuteriumatomen bestehen kann und ebenso nicht aus einer reinen Kombination von an die Sauerstoffatome gebundenen Deuteriumatomen. Das heisst aber, dass ein Tunnelsystem aus mindestens einem an ein Sauerstoff gebundenen Deuterium und mindestens einem an einen Kohlenstoff gebundenen Deuterium besteht. Ein Tunnelsystem wird demnach eine Kombination mehrerer Atome sein.

Hier stösst allerdings der Gedankengang an seine Grenzen. Eine konkretere Aussage, wieviele Deuteriumatome in einem Tunnelsystem enthalten sind, ist auf diese Weise nicht möglich.

5.2.5 Vergleich der Zerfallskurven

Glycerin wurde als Substanz ausgewählt, weil man sich erhofft hatte, mit den Konfigurationen Glycerin- d_0 , Glycerin- d_3 , Glycerin- d_5 und Glycerin- d_8 Proben untersuchen zu können, die sich im wesentlichen nur in der Eigenschaft unterscheiden, keine oder eine bestimmte Anzahl von Kernquadrupolmomenten zu besitzen. In Abschnitt 5.1 wurde erwähnt, dass im Falle der dielektrischen Dispersion zwischen den einzelnen Glycerinkonfigurationen kein Unterschied besteht. Ob dies auch für den Zerfall gilt, wird in diesem Abschnitt diskutiert.

Bild 5.12 zeigt in einer halblogarithmischen Darstellung die Zerfallskurven aller vier Glycerinkonfigurationen. Die Glycerin- d_0 -, Glycerin- d_5 - und Glycerin- d_8 -Daten wurden mit einem Faktor multipliziert und so mit den Glycerin- d_3 -Daten zur Deckung gebracht. Dieser Faktor ändert zwar die Höhe der Echoamplitude, beeinflusst aber nicht das Zerfallsverhalten, welches hier untersucht werden soll.

Die Proben Glycerin- d_3 , Glycerin- d_5 und Glycerin- d_8 wurden, um die Echomodulation zu unterdrücken, in einem hohen Magnetfeld gemessen. Die Glycerin- d_0 -Probe dagegen wurde im Nullfeld gemessen. Die Messfrequenz war bei diesen Messungen etwa 850 MHz, die Temperatur 13,5 mK.



Bild 5.12: Zerfallskurven von Glycerin. Die Frequenz war etwa 850 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK. Die Glycerin-d₀-, Glycerin-d₅- und Glycerind₈-Kurve wurden durch Multiplikation eines entsprechenden Faktors auf die Höhe der Glycerin-d₃-Kurve verschoben.

Offensichtlich sind die Zerfallskurven der verschiedenen Glycerinkonfigurationen nahezu deckungsgleich. Der Zerfall der deuterierten Proben bei genügend grossem Magnetfeld verhält sich genau so, wie der Zerfall der Glycerin-d₀-Probe im Nullfeld.

Eine wichtige Aussage dieses Ergebnisses ist, dass sich bei genügend hohem Magnetfeld der Einfluss der Quadrupolwechselwirkung völlig unterdrücken lässt. Ein hohes Magnetfeld führt dazu, dass sich das Multileveltunnelsystem (das deuterierte Glycerin) wie ein Zweiniveausystem (das undeuterierte Glycerin) verhält. Dies behauptet auch das Quadrupolmodell.

Eine weitere Aussage dieser Messung ist, dass die Deuterierung des Glycerinmoleküls nicht das Zerfallsverhalten der Echoamplitude beeinflusst. Die Deuterierung des Glycerinmoleküls hat keinen Einfluss auf die den Zerfall bestimmenden Relaxationsprozesse.

Die Echoamplitude zerfällt, abgesehen von dem Zeitbereich kleiner etwa 5 μ s, rein exponentiell. Mit einem linearen Fit erhält man für die Zerfallskonstante τ_0 den Wert $\tau_0 = 17.5 \pm 0.1 \,\mu$ s. Zum Vergleich: Im Quarzglas Suprasil I hat die Zerfallskonstante bei einer Temperatur von etwa 15 mK und einer Messfrequenz von 1200 MHz den Wert $\tau_0 = 13 \,\mu$ s [Ens96].

Unterhalb von einem Pulsabstand von 5 μ s weicht der Zerfall der Echoamplitude von einer reinen Exponentialfunktion deutlich ab. Betrachtet man die bisherigen an Gläsern gemessenen Zerfallskurven, wird man feststellen, dass es eher untypisch ist, dass ein Glas einen über einen so weiten Zeitbereich rein exponentiellen Zerfall zeigt wie Glycerin. Abweichungen von diesem Verhalten wurden z.B. bei akustischen Echos in Suprasil von Golding et al. beobachtet, ein Übersichtsartikel befindet sich in [Phi81]. Der Zerfall von dielektrischen Polarisationsechos an Suprasil I wird unter anderem in [Bai88] und [Ens96] diskutiert. In der letzteren der beiden Veröffentlichungen werden die Daten mit der Theorie der spektralen Diffusion aus [Hu74] verglichen.

5.2.6 Einfluss von Wasser auf die Echoamplitude

Glycerin ist aufgrund seiner Polarität stark hygroskopisch. Wenn man eine Glycerinprobe der Luft aussetzt, wird diese aufgrund der Luftfeuchtigkeit Wasser aufnehmen. Auch bei der Vorbereitung des Experiments lässt sich nicht verhindern, dass die Glycerinprobe zeitweise der Luft ausgesetzt ist und Wasser absorbiert.

Um zu untersuchen, ob das Wasser in Glycerin einen Einfluss auf die Messdaten hat, wurde eine "neue", d.h., noch orginalverpackte, Glycerin-d₅- bzw. Glycerin-d₃-Probe gemessen und mit einer Messung von einer Glycerin-d₅- bzw. Glycerin-d₃-Probe verglichen, die sich mehrere Tage an der Luft befunden hatte. Das Ergebnis dieser Messungen wird in Bild 5.13 und Bild 5.14 gezeigt. Aufgetragen ist jeweils das Verhältnis der Echoamplituden im Null- und Hochfeld gegen den Pulsabstand. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 13,5 mK durchgeführt, die Messfrequenz lag bei 850 MHz bzw. 890 MHz. Mit "neu" ist die Messung der Glycerin-Probe nach der ersten Entnahme aus dem Vorratsgefäss gekennzeichnet, mit "alt" die Messung, nachdem die Probe einige Tage der Luft ausgesetzt war.

Im Falle der Glycerin-d₅-Messung, in Bild 5.13 dargestellt, ist ein kleiner Unterschied zwischen den "neuen" und "alten" Messdaten sichtbar. Mit einem Fit nach (5.1) erhält man für die Messung "alt" für die Schwebungsamplitude den Wert $A_{\text{mod}} = 0.24 \pm 0.02$ und für die Verteilung der Quadrupolfrequenz den Wert $b = 20 \pm 2 \text{ kHz}$. Im Vergleich mit





Bild 5.13: Verhältnis der Echoamplituden in Abhängigkeit vom Pulsabstand für Glycerin-d₅. Die Probe "alt" war mehrere Tage der Luft ausgesetzt. Messfrequenz war 850 MHz, die Temperatur 13,5 mK.

Bild 5.14: Verhältnis der Echoamplituden in Abhängigkeit vom Pulsabstand für Glycerin-d₃. Die Probe "alt" war mehrere Tage der Luft ausgesetzt. Die Temperatur war 13,5 mK, die Messfrequenz lag bei 890 MHz.

der Messung "neu" , deren Fitwerte in Tabelle 5.1 angegeben sind, ist die Schwebungsamplitude um etwa22%reduziert, die Breite der Verteilung hat um etwa11%zugenommen.

Im Falle der Glycerin-d₃-Messung, die in Bild 5.13 dargestellt ist, ist der Unterschied zwischen den "neuen" und "alten" Messdaten erheblich. Mit einem Fit nach (5.1) erhält man für die Messung "alt" für die Schwebungsamplitude den Wert $A_{\rm mod} = 0.22 \pm 0.02$ und für die Verteilung der Quadrupolfrequenz den Wert $b = 26 \pm 3$ kHz. Im Vergleich mit der Messung "neu(1)", deren Fitwerte in Tabelle 5.2 angegeben sind, ist Schwebungsamplitude um etwa 53% reduziert, die Breite der Verteilung hat um etwa 13% abgenommen. In einem weiteren Versuch wurde nochmals eine frische Probe verwendet, die zugehörige Messkurve ist mit "neu(2)" gekennzeichnet. Diese ist abgesehen von kleinen Abweichungen identisch zu der Messkurve "neu(1)".

Das Ergebnis der Messungen zeigt, dass die Amplitude der Echomodulation von Glycerin- d_3 stark davon abhängig ist, ob die Probe längere Zeit der Luft ausgesetzt wurde. Auch in Glycerin- d_5 ist der Effekt beobachtbar, obwohl er mit einem Faktor zwei wesentlich kleiner ist als der in Glycerin- d_3 . Die Breite der Verteilung der Quadrupolaufspaltung b blieb (im Rahmen des Fehlers) in beiden Proben unbeeinflusst.

Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von Glycerin ist es wahrscheinlich, dass die Aufnahme von Wasser aus der Luft der entscheidende Grund für das sich ändernde Verhalten der Glycerinproben ist. Die Glycerinmoleküle sind hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindungen der Art O–H···O miteinander vernetzt [Ber96]. Im Falle von Glycerin-d₃ bestehen diese Wasserstoffbrückenbindungen aus O–D-Bindungen. Wasser selbst ist stark polar und bildet starke Wasserstoffbrückenbindungen aus. Eine mögliche Vorstellung ist, dass das in die Glycerin-Matrix eingelagerte Wasser auf die dortigen O–D-Bindungen Einfluss nimmt. Nach obigen Ergebnissen führt dies dazu, dass die Schwebungsamplitude kleiner wird. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, dass der Anteil der beteiligten Tunnelsysteme mit Deuteriumatomen gegenüber den Tunnelsystemen ohne Deuteriumatome kleiner geworden ist.

Eine Reduzierung des Anteils der Tunnelsysteme mit Deuteriumatome könnte man damit erklären, dass das Wasser die Tunnelsysteme mit Deuteriumatomen vollständig blockiert. Das Wasser wird aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen vorzugsweise an die O–D-Bindungen koppeln, die C–D-Bindungen werden weniger beeinflusst. Dies würde erklären, warum Glycerin-d₃ eine starke und Glycerin-d₅ eine schwache Abhängigkeit vom Wassergehalt zeigen.

Eine andere Möglichkeit ist, dass die Wasseratome selber Tunnelsysteme bilden. Dies hat zur Folge, dass der relative Anteil der Tunnelsysteme mit Deuteriumatomen kleiner wird und somit die Schwebungsamplitude, die ein relativer Effekt ist, reduziert ist. Derselbe Effekt müsste aber auch in gleicher Stärke in Glycerin- d_5 auftreten. Da dies nicht der Fall ist, erscheint diese Interpretation als recht unwahrscheinlich.

Leider erlauben die Messdaten keine befriedigendere Interpretation des beobachteten Effekts. Um den Einfluss des Wassers auf die dielektrischen Polarisationsechomessungen besser verstehen zu können, müsste man den genauen Wassergehalt der jeweiligen Probe kennen. Sigma-Aldrich konnte allerdings keine genauen Angaben über den ursprünglichen Wassergehalt der verschiedenen Glycerinproben machen. Notwendig wären weitere Experimente, mit denen man den exakten Wassergehalt der Proben bestimmt. Die Durchführung dieser Experimente steht noch aus.

5.3 Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld

Die folgenden Kapitel behandeln die Ergebnisse der Zweipulspolarisationsechomessungen an Glycerin- d_3 und Glycerin- d_5 in Abhängigkeit von einem äusseren Magnetfeld. Die Daten werden mit dem Quadrupolmodell, siehe Abschnitt 3.4, verglichen.

5.3.1 Isotopenabhängiger Magnetfeldeffekt

Nach Abschnitt 4.4.1 besitzt undeuteriertes Glycerin kein elektrisches Kernquadrupolmoment, während deuteriertes Glycerin ein elektrisches Kernquadrupolmoment besitzt. Eine magnetfeldabhängige Messung der Echoamplitude beider Proben sollte zeigen, ob das elektrische Kernquadrupolmoment für den in Abschnitt 2.5 diskutierten Magnetfeldeffekt verantwortlich ist oder nicht. In Bild 5.15 ist die Messung der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld von Glycerin-d₃ und Glycerin-d₀ dargestellt. Die Messfrequenz war 887 MHz (Glycerin-d₃) bzw. 875 MHz (Glycerin-d₀), die Temperatur lag bei 13,5 mK (Glycerin-d₃) bzw. 18 mK (Glycerin-d₀). Der Pulsabstand war in beiden Messungen $\tau_{12} = 3.5 \,\mu$ s.



Bild 5.15: Dargestellt ist die Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld für die Proben Glycerin- d_0 und Glycerin- d_3 . Die Messdaten von Glycerin- d_0 auf der negativen Seite des Magnetfelds sind gespiegelt. Die Parameter der Messung werden im Text aufgelistet.

1.05 (III) (IIII) (IIII) (IIII) (III) (IIII) (IIII) (IIII) (IIII) (II

Bild 5.16: Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude von Glycerin- d_0 . Die Graphik zeigt eine Vergrösserung des Nullfeldbereichs aus Bild 5.15.

Die Glycerin- d_3 Kurve zeigt im Nullfeld ein klares Minimum. Beim Erhöhen des Magnetfelds beginnt sie stark zu steigen. Ab 50 mT verflacht die Kurve, sie nähert sich mehr und mehr einem konstanten Wert an. Im Kurvenverlauf sind auch kleine Oszillationen erkennbar. Diese verschwinden bei hohem Magnetfeld. Die Glycerin- d_0 -Kurve dagegen ist nahezu konstant. Sie zeigt, bis auf einen kleinen Effekt um das Nullfeld, keine Abhängigkeit vom Magnetfeld.

Die Echoamplitude der deuterierten Probe ist deutlich magnetfeldabhängig, während bei der nichtdeuterierten Probe kein nennenswerter Effekt auftritt. Da sich deuteriertes und nichtdeuteriertes Glycerin im wesentlichen nur in ihren Kerneigenschaften unterscheiden, ist dieses Ergebnis ein Beleg dafür, dass die Existenz eines elektrischen Kernquadrupolmoments zu einer Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude führt.

Für die Messung der Glycerin-d₃-Kurve wurde der Pulsabstand mit $\tau_{12} = 3.5 \,\mu s$ gewählt. Bei diesem Wert überlagert sich die Schwebung maximal destruktiv, was an

dem lokalen Minimum der Zerfallskurve, siehe Bild 5.6, sichtbar ist. Folglich zeigt auch die Glycerin- d_3 -Kurve in Bild 5.15 im Nullfeld ein Minimum.

Beim Erhöhen des Magnetfelds velässt die Glycerin-d₃-Kurve ihr Minimum und nähert sich asymptotisch der Glycerin-d₀-Kurve an. Neben dem asymptotischen Verhalten sind Schwingungen in der Kurve erkennbar. Dies kennzeichnet den Bereich, in dem die Zeemanwechselwirkung zwar stärker und stärker das Verhalten des Kerns des Tunnelteilchens beeinflusst, die Quadrupolwechselwirkung aber noch nicht vernachlässigbar ist. In Abschnitt 3.4.7 wurde dieses Verhalten in der Näherung grosser Magnetfelder theoretisch behandelt. Insbesondere ergab die Rechnung, dass die durch die Quadrupolwechselwirkung hervorgerufene Echomodulation quadratisch mit wachsendem Magnetfeld abfällt. Eine in Bild 5.15 eingezeichnete Fitfunktion verdeutlicht dies. Im Limes hoher Magnetfelder sollte demnach die Echomodulation vollständig unterdrückt sein. In Bild 5.15 sieht man, dass schon bei 75 mT, d.h., die Zeemanaufspaltung ist ungefähr dreimal so gross wie die Quadrupolfrequenz, die Echomodulation nahezu verschwunden ist.

Auch die Glycerin- d_0 -Kurve zeigt einen Magnetfeldeffekt, der aber wesentlich kleiner ist als der von Glycerin- d_3 und sich nur im Bereich des Nullfelds bemerkbar macht. Dieser Bereich ist in Bild 5.16 vergrössert dargestellt. Der Kurvenverlauf mit dem oszillatorischen Verhalten im Nullfeld und das asymptotische Verhalten bei wachsendem Magnetfeld gleichen aufgrund der vorhergehenden Beobachtungen dem Effekt der Quadrupolwechselwirkung. Qualitativ ist der Kurvenverlauf aber von Bild 5.15 verschieden. So besitzt diese Kurve im Nullfeld ein kleines lokales Maximum. Auch ist der Effekt schon bei einem Magnetfeld von 10 mT verschwunden, im Gegensatz zu den 75 mT bei Glycerin- d_3 .

Aufgrund der Grösse des Effekts ist es naheliegend, Verunreinigungen dafür verantwortlich zu machen. Eine Vermutung wäre, dass im Glycerin ein geringer Anteil schweren Wassers enthalten ist, in [Nag04] wird dieser Anteil mit 125 ppm angegeben. Ist das schwere Wasser, insbesondere das dort enthaltene Deuterium, in Tunnelsystemen enthalten, so müsste ein Schwebungseffekt bzw. ein Magnetfeldeffekt auftreten. Allerdings wird auch im schwerem Wasser die Quadrupolkopplungskonstante des Deuteriums wie auch im Glycerin-d₃ im wesentlichen durch die O–D-Bindung bestimmt sein, man erwartet, dass die beiden sehr ähnlich sind. Daraus würde aber auch folgen, dass, abgesehen von der Amplitude, der Magnetfeldeffekt ähnlich sein müsste, insbesondere, dass auch für das schwere Wasser der Magnetfeldeffekt erst bei 75 mK verschwindet. Da dies offensichtlich nicht der Fall ist, kann man annehmen, dass schweres Wasser als Ursache des Magnetfeldeffekts in Glycerin-d₀ nicht in Frage kommt.

Es ist ebenfalls in [Nag04] erwähnt, dass in Glycerin ein natürlicher Anteil von etwa 500 ppm des Sauerstoffisotops ¹⁷O vorkommt. Das Sauerstoffisotop ¹⁷O hat einen Kernspin von I = 5/2 und ein magnetisches Moment von $\mu_{17O} \approx -2\mu_D$. Damit das Sauerstoffisotop als Ursache des Magnetfeldeffekts in Frage kommt, müsste aufgrund obiger Zahlen die Quadrupolkopplungskonstante etwa die gleiche Grösse wie die Quadrupolkopplungskonstanten von ¹⁷O in verschiedenen organischen Verbindungen
im Bereich von 5–12 MHz, was weitaus grösser als die Quadrupolkopplungskonstante von Glycerin ist. Das Sauerstoffisotop kommt als Ursache des Magnetfeldeffekts in Glycerin- d_0 ebenfalls nicht in Frage.

Eine weitere Verunreinigung, die in Glycerin auftritt, ist das Kohlenstoffisotop ¹³C. Dessen natürlicher Anteil beträgt etwa 1,1%. Der Kernspin von ¹³C-Atom ist I = 1/2. Aufgrund der C–H-Verbindungen muss die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung berücksichtigt werden [Kel88]. Dadurch, dass der Dipol-Dipol-Kopplungstensor ortsabhängig ist, koppeln aufgrund dieser Wechselwirkung die Atomkerne in ähnlicher Weise an die Bewegung des Tunnelsystems wie im Falle der Quadrupolwechselwirkung.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff-¹³C-Kern und Wasserstoffkern führt im Nullfeld zu einer Aufspaltung der Kernenergieniveaus von etwa 44 kHz [Hae04]. Das magnetische Moment des ¹³C-Kerns ist etwas grösser als das magnetische Moment des Deuteriums, es gilt $\mu_{^{13}C} \approx 5/3\mu_D$. Analog zu (4.1) ergibt sich daraus eine Zeemanaufspaltung von $f_{\text{Zee}} = 10.7 \text{ kHz} \frac{B}{\text{mT}}$. Folglich wären Dipol-Dipol-Aufspaltung und Zeemanaufspaltung bei einem Magnetfeld von 4 mT gleich.

In Bild 5.15 erkennt man, dass die Glycerin- d_3 -Kurve ab einem Magnetfeld von 50 mT nahezu konstant ist. An diesem Punkt ist die Zeemanaufspaltung genau doppelt so gross wie die Quadrupolfrequenz im Nullfeld, siehe Abschnitt 4.4.1. Im Falle von ¹³C wäre die Zeemanaufspaltung bei 8 mT doppelt so gross wie die Dipol-Dipol-Aufspaltung im Nullfeld. In Bild 5.16 sieht man, dass ab diesem Wert die Kurve nahezu konstant ist.

Offensichtlich ist der in Glycerin- d_0 beobachtete Magnetfeldeffekt auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung des ¹³C-Kerns mit dem Wasserstoffproton zurückzuführen. Dies würde interessanterweise aber heissen, dass es neben der Quadrupolwechselwirkung einen weiteren Effekt gibt, der zu einer Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude führt.

Bild 5.17 zeigt eine Messung der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld von Glycerin-d₃ bei einem Pulsabstand von $\tau_{12} = 6.2 \,\mu s$. Die Messfrequenz war 863 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Die Kurve besitzt im Nullfeld ein lokales Maximum. Mit wachsendem Magnetfeld fällt sie ab und durchläuft bei etwa 15 mK ein Minimum. Im Bereich hoher Magnetfelder nähert sich die Kurve asymptotisch einem konstanten Wert an. Dem Verlauf sind kleine Oszillationen überlagert, die aber bei genügend grossen Magnetfeldern verschwinden.

Dass die Glycerin-d₃-Messdaten im Nullfeld ein lokales Maximum besitzen, wird durch einen Blick auf Bild 5.6 verständlich. Dieses Bild zeigt die im Nullfeld gemessene Zerfallskurve der Echoamplitude von Glycerin-d₃. Bei einem Pulsabstand von $6,2 \mu$ s überlagert sich die Schwebung maximal konstruktiv, die Zerfallskurve besitzt an dieser Stelle ein lokales Maximum. Ein wachsendes Magnetfeld führt zu einer Veränderung der Niveauabstände des Kerns. Da diese Abstände aber auch nach (3.19) die Modulationsfrequenz bestimmen, werden sich die Extrema der Zerfallskurve entsprechend verschieben. Wenn die Zerfallskurve bei einem Pulsabstand von $6, 2 \mu$ s im Nullfeld ein lokales Maximum hat, wird dies bei einem leicht erhöhten Magnetfeld nicht mehr der Fall sein. Erhöht man das Magnetfeld weiter, werden an dieser Stelle Minima und Maxima durchlaufen.





Bild 5.17: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld von Glycerin-d₃. Der Pulsabstand war $\tau_{12} = 6.2 \,\mu$ s, die Messfrequenz 863 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Bild 5.18: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld von Glycerin- d_3 . Der Bereich beschränkt sich hier auf die Umgebung des Nullfelds.

Die Oszillationen, die in der in Bild 5.17 dargestellten Kurve auftreten, spiegeln dieses eben beschriebene Verhalten der Zerfallskurve wider. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass ein wachsendes Magnetfeld zu einer Reduzierung der Schwebungsamplitude führt, siehe Abschnitt 3.4.7. Nach Aussage der Theorie verhält sich die Schwebungsamplitude im Bereich hoher Magnetfelder inversproportional zum Quadrat des Magnetfelds. Die entsprechende Fitfunktion wurde in Bild 5.17 mit eingezeichnet.

Insoweit zeigen auch hier Theorie und Experiment Übereinstimmung. Allerdings zeigt die Messkurve im Nullfeld ein kleines lokales Minimum, siehe Bild 5.18. Da auch in den Glycerin- d_5 -Daten dieses lokale Minimum auftritt, wird die Diskussion dieses Effekts auf Abschnitt 5.3.3 verschoben.

5.3.2 Echomodulation von Glycerin-d₃ bei verschiedenen Magnetfeldern

Den Einfluss eines Magnetfelds auf die Modulation der Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands zeigt Bild 5.19 bzw. Bild 5.20. Dargestellt ist das Verhältnis aus Nullfeldkurve zur Hochfeldkurve, siehe z.B. Bild 5.7, für verschiedene konstante Magnetfelder von 0 mT bis 35 mT. Mit steigendem Magnetfeld wurde wegen der Übersicht pro Kurve ein Offset von 0,1 addiert.

Untersucht man zuerst den Einfluss des Magnetfelds auf die Grösse der Schwebungsamplitude, erkennt man unschwer, dass diese mit wachsendem Magnetfeld kontinuierlich





Bild 5.19: Quotient von Nullfeldkurve zu Hochfeldkurve bei verschiedenen Magnetfeldern für Glycerin- d_3 . Pro Kurve wurde jeweils ein Offset 0,1 addiert. Die Messfrequenz war 887 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK. Die einzelnen Linien sollen den Verlauf der Daten verdeutlichen.

Bild 5.20: Quotient von Nullfeldkurve zu Hochfeldkurve bei verschiedenen Magnetfeldern für Glycerin- d_3 .

abnimmt. Setzt man sich nun auf ein lokales Maximum der Nullfelddaten und betrachtet nacheinander die beim nächst höheren Magnetfeld liegende Kurve, sieht man, dass die Maxima beginnend mit der dritten Kurve nach links wandern. Das Magnetfeld ändert die Schwebungsfrequenz.

Die ersten Kurven lassen sich dem Bereich Quadrupolfrequenz \gg Zeemanaufspaltung zuordnen, siehe Abschnitt 3.4.6. Eine Änderung des Magnetfelds hat in diesem Bereich keinen merklichen Einfluss auf das Schwebungsverhalten. Bei etwas höheren Magnetfeldern beginnen die Maxima nach links zu wandern. Die Zeemanaufspaltung führt zu einer Verschiebung der Kernspinniveaus, was sich nach (3.19) in einer Änderung der Schwebungsfrequenz ausdrückt. Das Abnehmen der Schwebungsamplitude mit grösser werden-

dem Magnetfeld liegt nach Abschnitt 3.4.7 an der Aufhebung der Kopplung zwischen unterschiedlichen Kernspinniveaus.

Diese Diskussion ähnelt der Diskussion der in Abschnitt 5.3.1 gezeigten Messungen der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da diese Messungen mit obiger Messung direkt in Verbindung stehen: Wählt man einen festen Pulsabstand in Bild 5.19 aus und beobachtet an dieser Stelle das Verhalten der Echomodulation mit wachsendem Magnetfeld, erhält man auf diese Weise bis auf einen Faktor die in Bild 5.15 oder Bild 5.17 dargestellten (magnetfeldabhängigen) Kurven.

Mit einer Fourieranalyse der in Bild 5.19 und Bild 5.20 dargestellten Messdaten kann man versuchen, eine direkte Beziehung zwischen Magnetfeld und Schwebungsfrequenzen zu ermitteln. Aufgrund des beschränkten Zeitfensters ist man allerdings auf Frequenzanteile oberhalb von 50 kHz eingeschränkt. Das Ergebnis der Fourieranalyse wird in Bild 5.21 gezeigt. Aufgetragen ist die spektrale Dichte gegen die Frequenz, alle Datensätze sind im selben Bild dargestellt. Das absolute Maximum des jeweiligen Datensatzes, das die Frequenz des Hauptanteils der Schwebung kennzeichnet, ist mit einem Punkt gekennzeichnet. Deutlich ist die Zunahme der Frequenz von Datensatz zu Datensatz erkennbar.



Bild 5.21: Spektrale Dichte der Kurven von Glycerin- d_3 . Die Punkte kennzeichnen die lokalen Maxima im Bereich hoher Frequenzen.



Bild 5.22: Magnetfeldabhängigkeit der Schwebungsfrequenz von Glycerin- d_3 . Mit eingezeichnet ist ein linearer Fit der Messdaten. Die Dreiecke kennzeichnen die im Zeitbereich bestimmten Schwebungsfrequenzen.

In Bild 5.22 sind die durch Fourietransformation ermittelten Frequenzmaxima gegen das jeweilige Magnetfeld dargestellt. Im Groben ist der Zusammenhang zwischen Schwebungsfrequenz und Magnetfeld linear. Mit einem linearen Fit ergibt sich eine Steigung von $9 \,\mathrm{kHz/mT}$, der Schnittpunkt mit der *y*-Achse liegt bei 134 kHz. Der Wert der Steigung liegt erstaunlicherweise erheblich über dem Wert der Zeemanaufspaltung des Deuterons, der in Abschnitt 4.4.1 mit 6,4 kHz/mT errechnet wurde. Um die Fourieranalyse zu überprüfen, wurde deswegen auch im Zeitbereich bei ausgewählten Magnetfeldern die Schwebungsfrequenz mit einem Fit bestimmt. Das Ergebnis ist ebenfalls in Bild 5.22 eingetragen, die Analyse im Zeitbereich und die im Frequenzbereich stimmen innerhalb der Messfehler überein.

Im Falle eines Tunnelteilchens mit einem Kernquadrupolmoment, Kernspin I = 1 und Asymmetriefaktor $\eta = 0$ gibt nach Abschnitt 3.4.5 die Schwebungsfrequenz die Energiedifferenz zwischen den Kernspinniveaus m = 0 und m = -1 wieder. Ein ansteigendes Magnetfeld würde diese Energiedifferenz vergrössern. Bei kleinen Magnetfeldern würde man aufgrund der zu berücksichtigenden Quadrupolwechselwirkung zunächst eine schwache quadratische Abhängigkeit vom Magnetfeld H erwarten. Bei hohen Magnetfeldern dominiert die Zeemanaufspaltung, in diesem Bereich sollte sich die Energieaufspaltung zunnehmend linear in H verhalten, die Steigung müsste sich dem Wert 6,4 kHz/mT angleichen.

Die Analyse der in Bild 5.19 und Bild 5.20 dargestellten Daten zeigt, dass das eben entworfene Bild recht naiv ist und der Situation nicht gerecht wird. Schon Abschnitt 3.4.8, in dem gezeigt wird, dass ein Tunnelteilchen mit mehreren Kernquadrupolmomenten eine wesentlich komplexere Niveaustruktur hat, deutet an, dass die eigentliche Situation viel komplizierter ist. Zusätzlich müsste man Verteilungen verschiedener Parameter, wie z.B. die Orientierung des Magnetfelds zu den elektrischen Feldgradienten, berücksichtigen. Eine genauere Analyse der Messdaten setzt somit eine erweiterte Theorie voraus.

Mit der Substanz Glycerin-d₃ wurde eine Probe untersucht, bei der der Asymmetriefaktor η mit $\eta_{d_3} = 0.08 \pm 0.02$ zwar klein, aber womöglich doch nicht ohne Einfluss auf das Schwebungsverhalten der Echoamplitude ist. Es wäre deswegen interessant, obige Messungen nochmals mit der Substanz Glycerin-d₅, die einen um einen Faktor fünf kleineren Asymmetriefaktor hat, zu wiederholen.

5.3.3 Magnetfeldabhängigkeit von Glycerin-d₅

Bild 5.23 zeigt die integrierte Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld von Glycerin-d₅. Der Pulsabstand wurde $\tau_{12} = 4 \,\mu s$ gesetzt. Die Messung wurde bei einer Temperatur von 13,5 mK durchgeführt, die Messfrequenz war 847 MHz. In das Bild mit eingezeichnet ist die Glycerin-d₃-Kurve aus Bild 5.15. Der Pulsabstand war in dieser Messung $\tau_{12} = 3,5 \,\mu s$, die Frequenz lag bei 887 MHz.

Die Glycerin-d₅-Kurve beschreibt, wenn man von der Grösse des Effekts absieht, qualitativ den gleichen Verlauf wie die Glycerin-d₃-Daten. Im Bereich des Nullfelds dominiert der Effekt der Quadrupolwechselwirkung, im Hochfeld die Zeemanaufspaltung. Aufgrund der Wahl des Pulsabstands von $\tau_{12} = 4 \,\mu$ s ist im Nullfeld die Echoamplitude durch die





Bild 5.23: Integrierte Echoamplitude gegen Magnetfeld von Glycerin-d₅. Der Pulsabstand ist $\tau_{12} = 4 \,\mu$ s, die Messfrequenz 847 MHz, die Temperatur 13,5 mK. Zum Vergleich ist auch die Glycerin-d₃ Kurve bei $\tau_{12} = 3,5 \,\mu$ s (Bild 5.15) eingezeichnet, die Messdaten wurden auf den Hochfeldwert skaliert.

Bild 5.24: Integrierte Echoamplitude gegen Magnetfeld von Glycerin-d₅. Der Pulsabstand ist $\tau_{12} = 8 \,\mu$ s, die Messfrequenz 847 MHz, die Temperatur 13,5 mK. Zum Vergleich ist die Glycerin-d₃ Kurve bei $\tau_{12} =$ $7 \,\mu$ s eingezeichnet, die Messdaten wurden auf den Hochfeldwert skaliert.

destruktive Überlagerung der Schwebung maximal reduziert, siehe Bild 5.4. Im Hochfeld ist dieser Effekt vollständig aufgehoben. Der Zwischenbereich ist durch ein asymptotisches Verhalten charakterisiert, dem Oszillationen überlagert sind. Dass der Effekt von Glycerin- d_5 wesentlich kleiner ist als von Glycerin- d_3 , entspricht den Messungen der Echoamplitude gegen den Pulsabstand, siehe z.B. Bild 5.10.

In Bild 5.24 ist die integrierte Echoamplitude gegen das Magnetfeld von Glycerind₅ aufgetragen, der Pulsabstand ist hier $\tau_{12} = 8 \,\mu$ s. Die Messfrequenz war 887 MHz, die Temperatur 13,5 mK. Mit in das Bild eingefügt ist die bei einem Pulsabstand von $\tau_{12} = 7 \,\mu$ s gemessene Glycerin-d₃-Kurve. Die Messfrequenz war in diesem Fall 887 Mhz, die Temperatur 13,5 mK.

Die Glycerin- d_5 -Kurve verhält sich, abgesehen von der Grösse des Effekts, qualitativ wie die Glycerin- d_3 -Messung. Die Echoamplitude besitzt im Nullfeld ein lokales Maximum. Dies ist dadurch begründet, dass sich bei dieser Wahl des Pulsabstands die Schwebung konstruktiv überlagert, siehe Bild 5.4. Ein Erhöhen des Magnetfelds führt zu einer Verschiebung der Kernspinniveaus, die Schwebungsfrequenz ändert sich, die Glycerin d_5 -Daten zeigen dementsprechend eine Oszillation der Echoamplitude. Bei weiter wachsendem Magnetfeld nimmt diese Oszillation aufgrund der zunehmenden Dominanz der Zeemanwechselwirkung ab, die Kurve nähert sich asymptotisch einem konstanten Wert an.

Die in Bild 5.23 und Bild 5.24 gezeigten Glycerin- d_5 -Kurven fügen sich passend in den Rahmen bisheriger Beobachtungen ein, auch sie lassen sich qualitativ mit dem in Abschnitt 3.4 behandelten Quadrupolmodell verstehen.

Bei genauerer Betrachtung von Bild 5.24 erkennt man im Nullfeld ein lokales Minimum. In Bild 5.25 ist dieser Bereich um das Nullfeld nochmals in einer höheren Auflösung dargestellt.



Bild 5.25: Integrierte Echoamplitude in Abhängigkeit von einem äusseren Magnetfeld von Glycerin- d_3 und Glycerin d_5 . Der dargestellte Bereich beschränkt sich auf die Umgebung des Nullfelds der in Bild 5.24 gezeigten Messdaten.

Jeweils die Glycerin- d_5 - als auch die Glycerin- d_3 -Daten haben im Nullfeld ein deutlich erkennbares Minimum. Beiden Kurven ist eine Oszillationen überlagert, die stark mit dem Magnetfeld variiert.

Mit der bisherigen Argumentation kann man dieses Verhalten nicht erklären. Vergleicht man aber die Messungen mit der Messung von Glycerin- d_0 , siehe Bild 5.16, erkennt man eindeutig Parallelen im Verlauf der verschiedenen Glycerinkurven. Auch die Grössenordnung des Effekts stimmt überein. Der Magnetfeldeffekt, der in Glycerin- d_0 beobachtet wurde und im dortigen Fall der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ¹³C-Verunreinigungen und den Wasserstoffprotonen zugeordnet werden kann, siehe Abschnitt 5.3.1, findet sich offensichtlich auch in den anderen Glycerinkonfigurationen wieder.

5.4 Messungen in der Obermode

Dieses Kapitel behandelt die Frage, inwieweit die an den deuterierten Proben beobachtete Echomodulation im Nullfeld und der beobachtete Magnetfeldeffekt frequenzabhängig² sind. Dazu werden die Messungen an Glycerin-d₈ bei der Obermode von 4547 MHz mit den Messungen der Grundmode bei 865 MHz verglichen.

In Bild 5.26 ist das Verhältnis der Nullfeldechoamplitude zur Hochfeldechoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand für Glycerin- d_8 dargestellt, gemessen in der Grundmode mit 865 MHz und in der Obermode 4547 MHz. Die Temperatur bei beiden Messungen war 13,5 mK.





Im Gegensatz zu den Messdaten der Grundmode ist die Kurve der Obermode stark verrauscht und dadurch auf den maximalen Pulsabstand von $11\,\mu$ s beschränkt. Klar erkennbar ist aber auch hier das Schwebungsverhalten. Die Schwebungsfrequenz von Grundund Obermode sind offensichtlich gleich.

Auffällig ist der im Vergleich mit der Grundmode erheblich kleinere Wert der Amplitude bei etwa $\tau_{12} = 7 \,\mu$ s, dem Ort des ersten lokalen Maximums. Folgt man der Argumentation aus Abschnitt 5.2.1 bzw. Abschnitt 5.2.2, würde dies heissen, dass die Verteilung der Quadrupolfrequenz in der Obermode um einiges breiter ist als in der Grundmode. Dass die Messdaten der Obermode bei höheren Pulsabständen kleiner werden, passt nicht

²Mit der Frequenz des Anregungspulses wählt man Tunnelsysteme mit einer der Frequenz entsprechenden Energieaufspaltung aus. Mit zwei unterschiedlichen Frequenzen untersucht man somit zwei unterschiedliche Tunnelsysteme.

5.4. MESSUNGEN IN DER OBERMODE

zu den in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Kurven. Dies muss nicht unbedingt eine Eigenschaft der Obermode sein, als Ursache könnten auch messtechnische Probleme in Frage kommen, die aufgrund der geringen Grösse der Signale nicht auszuschliessen sind: Im Gegensatz zu den Messdaten der Grundmode, die in Abschnitt 5.2.3 diskutiert wurden, ist das Messsignal in der Obermode um mehr als einen Faktor 10 reduziert.

Eine Messung der Echoamplitude von Grund- und Obermode von Glycerin-d₈ in Abhängigkeit des Magnetfelds zeigt Bild 5.27. Frequenz der Grundmode war 865 MHz, der Pulsabstand wurde $\tau_{12} = 3.5 \,\mu s$ gesetzt. Die Frequenz der Obermode lag bei 4547 MHz, der Pulsabstand war $\tau_{12} = 4 \,\mu s$. Beide Datensätze wurden bei einer Temperatur von 13,5 mK aufgenommen. Um die beiden Kurven besser vergleichen zu können, wurden diese jeweils auf den Wert 1 im Hochfeldlimes skaliert.



Bild 5.27: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld für Glycerin-d₈ in der Grund(865 MHz)- und Obermode (4547 MHz). Der Pulsabstand war $3,5 \,\mu$ s bzw. 4 μ s, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Bild 5.28: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld für Glycerin-d₈ in der Grund(865 MHz)- und Obermode (4547 MHz). Der Pulsabstand war 7μ s, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Das Verhalten der Kurven zeigt qualitative Übereinstimmung mit dem Verhalten der entsprechenden Messungen an Glycerin- d_3 bzw. Glycerin- d_5 , siehe Bild 5.23. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da Glycerin- d_8 die Eigenschaften von Glycerin- d_3 und Glycerin- d_5 kombiniert. Statt einer Beschreibung des Kurvenverlaufs wird deswegen auf Abschnitt 5.3.3 verwiesen.

Auffallend in Bild 5.27 ist die gute Übereinstimmung der Messdaten von Grund- und Obermode, trotz wesentlich kleinerem Signal und somit stärkerem Rauschen der Obermode.

Die Messung der Grund- als auch die Messung der Obermode wurden bei einem Pulsabstand von $\tau_{12} = 3.5 \,\mu s$ bzw. $\tau_{12} = 4 \,\mu s$ durchgeführt. Nach Bild 5.26 befinden sich dort die Echoamplituden beider Kurven in einem lokalen Minimum. Unter dieser Bedingung scheint die Messfrequenz für den Kurvenverlauf der Echoamplitude in Abhängigkeit des Magnetfelds keine Rolle zu spielen.

In den in Bild 5.28 gezeigten Messungen der Echoamplitude in Abhängigkeit des Magnetfelds in der Grundmode und in der Obermode ist der Pulsabstand jeweils $\tau_{12} = 7 \,\mu s$. Nach Bild 5.26 haben die Kurven Echoamplitude gegen Pulsabstand für die Grund- und auch für die Obermode an dieser Stelle ein lokales Maximum. Die in Bild 5.28 gezeigte Kurve der Grundmode verhält sich ähnlich wie die in Abschnitt 5.2.1 bzw. Abschnitt 5.2.2 schon beschriebenen Messkurven von Glycerin- d_5 bzw. Glycerin- d_3 . Auch die Obermode zeigt qualitativ dasselbe Verhalten. Allerdings fällt im Vergleich mit der Grundmode besonders an den markanten Punkten wie das Maximum im Nullfeld und das Minimum bei einem Magnetfeld von etwa 15 mT der Unterschied zwischen den Amplituden der beiden Kurven auf. Dieser Unterschied ist aber in Übereinstimmung mit den Messungen der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand, siehe Bild 5.26. Die Amplitude der Grundmode ist bei dem Pulsabstand von $\tau_{12} = 7 \,\mu s$ wesentlich grösser als die der Obermode, was in der Messung der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld als Unterschied der Amplitudenwerte im Nullfeld zum Tragen kommt. Dementsprechend liegen in Bild 5.28 auch die Minima der Grundmode über denen der Obermode. Eine Interpretation dieser Abweichung wurde schon weiter oben gegeben: Dem im Vergleich zur Grundmode schnelleren Zerfall der Schwebung der Obermode könnte eine breitere Verteilung der Quadrupolfrequenz zu Grunde liegen.

Die Schwebungsfrequenz und somit auch die Quadrupolkopplungskonstante sind für Grund- und Obermode gleich. Die Abweichungen im Zerfallsverhalten sind allerdings deutlich, Ursache hierfür ist nach bisheriger Interpretation ein Unterschied in der Verteilung der Quadrupolfrequenz. Berechnet man mit der Fitfunktion (5.1) aus den in Bild 5.26 gezeigten Daten die Breite der Verteilung b, erhält man für die Grundmode den Wert $b = 37 \pm 3$ kHz, für die Obermode den Wert $b = 89 \pm 5(?)$ kHz³. Diese Werte unterstützen die Interpretation.

5.5 Dielektrische Dispersion in Abhängigkeit vom Magnetfeld

In niederfrequenten Messungen zeigt die dielektrische Dispersion von BK7 und BAS mit einer Änderung der Grössenordnung $5 \cdot 10^{-5}$ bei Feldern um 100 mT deutliche Abhängigkeit von einem äusseren Magnetfeld, siehe Abschnitt 2.5.

Es war deswegen naheliegend, auch von deuteriertem Glycerin, welches in den dielektrischen Polarisationsechomessungen eine starke Magnetfeldabhängigkeit zeigt, mit einem

³Im Falle der Obermode musste allerdings der Fitbereich wegen der verrauschten Daten auf $\tau_{12} < 7 \,\mu s$ beschränkt werden. Der von der Fitroutine angegebene Fehler wird deswegen viel zu klein sein.

niederfrequenten Experiment die dielektrische Suszeptibilität zu untersuchen. Die Änderung des Realteils der dielektrischen Suszeptibilität wurde bis zu einer Grössenordnung von $< 5 \cdot 10^{-7}$ gemessen, zeigte aber von Magnetfeldern bis zu 0,3 T keine eindeutige Abhängigkeit [Bar04]. Theoretisch wurde die Fragestellung, ob ein elektrisches Quadrupolmoment Grund des niederfrequenten Magnetfeldeffekts ist, von [Bod03] behandelt. Ergebnis der Rechnungen ist, dass der durch ein Quadrupolmoment verursachte Effekt um etwa sechs Grössenordnungen unter den bisher beobachteten Werten liegt und somit keine Rolle spielen sollte. Allerdings wurden diese Rechnungen in der Näherung des statischen Grenzfalls ausgeführt. Es ist noch nicht geklärt, inwieweit diese Näherung auch auf die niederfrequenten Experimente, die in der Regel bei einigen Kilohertz durchgeführt werden, zutrifft.

Ob in der hochfrequenten dielektrischen Dispersion in deuteriertem Glycerin ein Magnetfeldeffekt auftritt, zeigt Bild 5.29. Dargestellt ist eine Messung des Realteils der dielektrischen Suszeptibilität von Glycerin- d_5 in Abhängigkeit von einem äusseren Magnetfeld. Die Messfrequenz war 986 MHz, sie ist somit um etwa einen Faktor 10⁶ höher als die in den niederfrequenten Messungen benutzten Frequenzen.

Die dargestellten Kurven sind ein zusammenhängender Datensatz: Die Messung wurde bei einem Magnetfeld von $-50 \,\mathrm{mT}$ begonnen (dieser Datenbereich ist im Bild gespiegelt) und dann auf $+50 \,\mathrm{mT}$, danach wieder auf $0 \,\mathrm{mT}$ und schliesslich nochmals auf $+50 \,\mathrm{mT}$ schrittweise erhöht bzw. erniedrigt. Im Bild 5.29 ist dieser Ablauf durch die Pfeile gekennzeichnet. Die Messung dauerte insgesamt vier Stunden, d.h, der Bereich von $0 \,\mathrm{mT}$ bis $50 \,\mathrm{mT}$ wurde in einer Stunde abgefahren. Die einzelnen Messabschnitte sind der Übersicht wegen verschoben dargestellt. Die zusätzlich eingezeichneten durchgezogenen Geraden kennzeichnen den Mittelwert der jeweiligen Kurve.



Bild 5.29: Relative Änderung des Realteils der dielektrischen Suszeptibilität in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die Messfrequenz war 986 MHz, die Temperatur 25 mK. Die Kurven entstammen einem Datensatz, bei dem der dargestellte Magnetfeldbereich mehrmals durchlaufen wurde. Die Richtung der Magnetfeldänderung ist durch die Pfeile gekennzeichnet. Die Kurven sind der Übersicht wegen versetzt eingezeichnet.

Alle vier Kurven verhalten sich im Bereich kurzer Zeiten relativ stabil, über einen

längeren Zeitbereich (einige Minuten) treten aber deutliche Schwankungen auf. Diese Schwankungen sind offensichtlich nicht mit dem Magnetfeld korreliert, da alle vier Kurven sich stark unterschiedlich verhalten. Die Schwankungen sind ein rein zeitlich abhängiges Phänomen, fallen somit in den Bereich äusserer Störungen.

Ein Magnetfeldeffekt müsste einen ähnlichen Verlauf aller vier Kurven zur Folge haben. Solch ein Verhalten ist aber in den Messkurven nicht sichtbar. Der Magnetfeldeffekt der dielektrischen Dispersion bei hohen Frequenzen muss also, wenn überhaupt vorhanden, kleiner sein als die der Genauigkeit der Auflösung entsprechenden Ordnung 10^{-6} .

5.6 Mikroskopische Analyse

Das Hauptziel der Untersuchungen von Tunnelsystemen in Gläsern ist, ein Verständnis dafür zu gewinnen, was Tunnelsysteme überhaupt sind, d.h., zu verstehen, aus wievielen Atomen sie sich zusammensetzen und welche strukturellen Veränderungen mit dem Tunnelprozess verbunden sind. Die Frage, die sich nun stellt, ist, ob der in dieser Arbeit untersuchte Quadrupoleffekt sich dazu benutzen lässt, Aussagen über die Natur der Tunnelteilchen zu machen. Diese Frage wird in den nächsten Abschnitten diskutiert.

Die Aussagen, die man über die Tunnelteilchen machen kann, sind begrenzt durch den Rahmen des verwendeten Modells, in diesem Falle durch den Rahmen des Quadrupolmodells. Die in der Theorie vorkommenden und das Tunnelsystem betreffenden Parameter sind die Tunnelaufspaltung Δ_0 bzw. die Asymmetrieenergie Δ , die Quadrupolkopplungskonstante QKK, der Asymmetriefaktor η , der die Verkippung der elektrischen Feldgradienten angebende Winkel θ und der Parameter N, der die Zahl der Atome mit elektrischem Kernquadrupolmoment pro Tunnelsystem angibt. Diese Parameter sind teilweise durch theoretische Folgerungen beschränkt, festgelegt werden diese aber durch den Vergleich mit den experimentellen Daten.

Durch das Experiment bestimmbar sind die Quadrupolkopplungskonstante QKK und der Asymmetriefaktor η . Diese Parameter sind durch das Frequenzspektrum der im Nullfeld beobachteten Echomodulation festgelegt. Für Glycerin-d₃ erhält man QKK = 210 kHz und $\eta \approx 0$, für Glycerin-d₅ QKK = 125 kHz und $\eta \approx 0$.

Nimmt man an, dass die Quadrupolfrequenzen einer gewissen Verteilungsfunktion unterliegen, lässt sich über den Zerfall der Schwebungsamplitude deren Breite berechnen. Im Falle einer Gaussverteilung der Quadrupolfrequenzen berechnet man für die Substanz Glycerin- d_3 eine Breite von etwa 30 kHz und für Glycerin- d_5 eine Breite von 18 kHz.

Nicht bestimmbar mit diesem Experiment sind der Tunnelparameter Δ_0 bzw. die Asymmetrieenergie Δ . Für Δ_0 bzw. Δ liefert allerdings die Theorie eine interessante Einschränkung: Nur Tunnelsysteme mit einer Asymmetrieenergie $\Delta > 0$ können zur Echomodulation beitragen.

Auch über den Parameter N, der die Anzahl der elektrischen Kernquadrupolmomente pro Tunnelsystem angibt, kann man mit dem Experiment keine konkreten Aussagen tref-

fen. Allerdings konnten über den Vergleich der Modulationskurven der drei gemessenen deuterierten Glycerinproben bestimmte Einschränkungen für N abgeleitet werden, siehe Abschnitt 5.2.4. Unter der Voraussetzung, dass die Tunnelsysteme weitgehend unabhängig davon sind, dass Protonen durch Deuteronen ersetzt werden, lässt sich aus den Messungen folgern, dass in Glycerin-d₈ in den beobachteten Tunnelsystemen gemeinsam C–D und O–D Bindungen auftreten müssen. Dies lässt vermuten, dass die hier beobachteten Tunnelsysteme aus einem oder sogar mehreren Molekülen bestehen.

Als letzter Parameter bleibt der Winkel θ , der Winkel zwischen den Hauptachsen der elektrischen Feldgradienten in linker und rechter Mulde, übrig. Der Winkel θ ist in den Matrixelementen der Übergangsmatrix, die die Kopplung der Zustände während des Pulses ausdrückt, enthalten. Der Winkel θ bestimmt neben der Asymmetrieenergie Δ und der Anzahl der elektrischen Kernquadrupolmomente N die Grösse der Schwebungsamplitude relativ zur Gesamtamplitude des Echosignals. Da die Parameter Δ und N i. Allg. nicht bekannt sind, ist θ nicht eindeutig bestimmbar. Nimmt man an, dass das Tunnelsystem nur ein elektrisches Kernquadrupolmoment besitzt, lässt sich der Winkel θ ausrechnen und gegen Δ auftragen. Diese Kurve für die Messdaten von Glycerin-d₅ zeigt Bild 3.8 in Abschnitt 3.4.5. Bleibt man bei den Fall Glycerin-d₅ und nimmt zusätzlich an, dass die Asymmetrieenergie und der Tunnelparameter gleich sind, d.h., $\Delta = \Delta_0$, ergibt sich für den Winkel zwischen den beiden elektrischen Feldgradienten ein Wert von $2\theta = 22^{\circ}$. Unter obigen Annahmen würde somit in Glycerin-d₅ jedes in einem Tunnelsystem enthaltene Deuterium beim Tunnelprozess nach obigen Annahmen einen Sprung um einen Winkel von 22° ausführen.

Nimmt man an, dass in Glycerin-d₅ ein Tunnelsystem aus einem Glycerin-Molekül besteht, gibt es fünf elektrische Kernquadrupolmomente pro Tunnelsystem, es muss N = 5gesetzt werden. Nach (3.58) ist die Schwebungsamplitude abhängig von der Anzahl der im Tunnelsystem enthaltenen Kernquadrupolmomente. Setzt man entsprechende Werte ein, erhält man einen Kippwinkel von $2\theta = 9^{\circ}$.

Diese so errechneten Winkel sind allerdings nicht überzuinterpretieren. Man muss bedenken, dass diese Ergebnisse nur durch zwei recht willkürliche Annahmen zustande kamen: Zum einen wurde eine bestimmte Anzahl von elektrischen Kernquadrupolmomenten pro Tunnelsystem angenommen, zum anderen wurde die Asymmetrieenergie gleich dem Tunnelparameter gesetzt. Eine weitere Komplikation, die bei Tunnelsystemen mit mehreren Kernquadrupolmomenten auftritt, ist, dass der Kippwinkel θ im Allgemeinen verteilt sein wird.

In welcher Richtung kann das Experiment fortgesetzt werden? Als nächster Schritt wäre es interessant, Mischungen von deuterierten und nichtdeuterierten Substanzen zu untersuchen, z.B. Mischungen von Glycerin- d_5 und Glycerin- d_0 . Das Ziel dieser Untersuchungen wäre, mit Hilfe des Effekts der Quadrupolwechselwirkung die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem zu bestimmen. Ausgangspunkt ist die Abhängigkeit der Schwebungsamplitude von der Anzahl der elektrischen Kernquadrupolmomente im Tunnelsystem. Würden die Tunnelsysteme z.B. aus 10 deuterierten Molekülen bestehen, würde die Schwebungsamplitude grösser sein als wenn die Tunnelsysteme aus z.B. 7 deuterierten und 3 nichtdeuterierten Molekülen besteht. Letzteres Verhältnis legt die Mischung fest, mit dem Mischungsverhältnis würde sich somit die Schwebungsamplitude beeinflussen lassen. In Bild 5.30 ist zur Veranschaulichung dieser Idee eine hypothetische Kurve von der relativen Schwebungsamplitude in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis dargestellt.



Bild 5.30: Hypothetischer Verlauf der relativen Schwebungsamplitude in Abhängigkeit von der Konzentration c_1 einer deuterierten Substanz in einer nichtdeuterierten Substanz c_2 . Die gestrichelte Kurve soll andeuten, wie sich die Kurve in Abhängigkeit von der Anzahl von Molekülen pro Tunnelsystem verändert.

Bei hundert Prozent deuterierter Substanz ist die relative Schwebungsamplitude maximal. Bei steigendem Anteil der nichtdeuterierten Substanz bestehen die Tunnelsysteme teilweise aus deuterierten und aus nichtdeuterierten Molekülen, die Schwebungsamplitude nimmt ab. Der Kurvenverlauf ist dadurch bestimmt, wieviel Deuteriumatome bzw. Moleküle die Tunnelsysteme besitzen.

Das Modell, das dieses Verhalten beschreibt, kann auf dem hier vorgestellten Quadrupolmodell beruhen. Zusätzlich muss das Modell berücksichtigen, dass mit zunehmendem Anteil nichtdeuterierter Moleküle auch mehr und mehr Tunnelsysteme entstehen, die zwar zur Gesamtechoamplitude, aber nicht zur Schwebung beitragen.

Ein weitere Möglichkeit, das Experiment fortzusetzen, ist die Untersuchung des Quadrupoleffekts an "einfacheren" Substanzen, d.h., Substanzen, die experimentell und theoretisch besser zugänglich sind als die bisher untersuchten Glycerinproben.

In Glycerin-d₃ und Glycerin-d₅ besitzen die Deuteriumatome ein elektrisches Kernquadrupolmoment. Deuterium hat Kernspin I = 1, der Asymmetriefaktor η des elektrischen Feldgradienten ist in Glycerin-d₃ und insbesondere in Glycerin-d₅ sehr klein, beides für die Theorie vorteilhafte Eigenschaften. Des weiteren liegt die Schwebungsfrequenz mit ca. 150 kHz im experimentell zugänglichen Bereich, ausserdem ist die Schwebungsamplitude mit einer Grösse von 50% der Gesamtamplitude gut beobachtbar. Nachteil von Glycerind₃ und Glycerin-d₅ ist allerdings, dass ein Molekül mehrere Deuteriumatome besitzt, was

5.6. MIKROSKOPISCHE ANALYSE

die theoretische Behandlung des Effekts erheblich verkompliziert.

Interessant wäre es, Glycerin- d_2 und Glycerin- d_1 zu untersuchen. Wenn man in Glycerind₁ gewährleisten könnte, dass in jedem Molekül das Deuterium den selben Bindungspartner hat, hätte man ein nahezu ideales System. Nach [Zim04] ist es durchaus möglich, das Proton einer einzelnen C–H Verbindung durch ein Deuteron zu ersetzen und auf diese Weise solch ein Modellsystem zu erschaffen (Die O–H Verbindung ist ungeeignet, da das Deuterium aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen zu schnell ausgetauscht wird).

6 Metafluoranilin

Die Messungen an deuteriertem bzw. undeuteriertem Glycerin haben sehr deutlich das Quadrupolmodell bestätigt. Dass diese Messungen kein Sonderfall sind, zeigen die folgenden Messergebnisse für Metafluoranilin (mFA). In Metafluoranilin besitzt das im Molekül enthaltene Stickstoffatom ein elektrisches Kernquadrupolmoment, deswegen sollten auch hier Schwebungs- und Magnetfeldeffekte zu beobachten sein.

Deuterium und Stickstoffatom haben beide den gleichen Kernspin, unterscheiden sich aber wesentlich in ihrem magnetischen Kernmoment, ihrem elektrischen Quadrupolmoment und in Stärke und Symmetrie des elektrischen Feldgradienten am Ort des Quadrupolmoments.

6.1 Dielektrische Dispersion

In Abschnitt 2.4 wurde die dielektrische Dispersion von Gläsern bei tiefen Temperaturen diskutiert. Die dielektrische Dispersion in Gläsern lässt sich im Rahmen des Standardtunnelmodells gut erklären, man hat somit ein Kriterium, mit dem sich beurteilen lässt, inwieweit eine Substanz glasartige Tieftemperatureigenschaften zeigt.

Bild 6.1 zeigt die dielektrische Dispersion von Metafluoranilin im Temperaturbereich von 100 K bis zu einigen Millikelvin, die Messfrequenz lag bei etwa 917 MHz.

Die relative Anderung der dielektrischen Dispersion sinkt mit fallender Temperatur, durchläuft bei einigen Kelvin ein Minimum und geht bei tiefer werdenden Temperaturen in ein Plateau über. Dieser Verlauf entspricht qualitativ dem Verlauf der dielektrischen Dispersion von Suprasil, siehe Bild 2.4, und auch dem Verlauf der dielektrischen Dispersion von Glycerin, siehe Bild 5.1. Metafluoranilin zeigt somit typische Eigenschaften eines Glases.

In Bild 6.2 ist der Tieftemperaturbereich der dielektrischen Dispersion von mFA dargestellt. Von hohen Temperaturen kommend steigt die dielektrische Dispersion stark an und geht unterhalb etwa 50 mK in ein Plateau über. Nach der Theorie des Standardtunnelmodells müsste die Kurve bei 20 mK ein lokales Maximum besitzen, was aber nicht der Fall ist. Die in das Bild miteingezeichnete Fitfunktion, die den resonanten Anteil der Dispersion beschreibt und deren Verlauf durch die Theorie des Standardtunnelmodells gegeben ist [Hun76], weicht im Bereich unterhalb von 50 mK ab.

Diese Abweichung der dielektrischen Dispersion vom Standardtunnelmodell tritt auch Suprasil auf, siehe Bild 2.5, erstaunlicherweise aber nicht in Glycerin, siehe Bild 5.2. Bisher gibt es noch keinen Ansatz, wie sich diese Unterschiede erklären lassen. Auch hier wird auf dieses Phänomen nicht weiter eingegangen, da dies das eigentliche Thema der Arbeit,



Bild 6.1: Dielektrische Dispersion von Metafluoranilin im Bereich tiefer Temperaturen. Die Messfrequenz lag bei etwa 917 MHz.



Bild 6.2: Tieftemperaturbereich der dielektrischen Dispersion von Metafluoranilin. Mit eingezeichnet ist ein Fit, der sich aus der Theorie des Standardtunnelmodells ableitet [Hun76].

die Diskussion der Quadrupolwechselwirkung, nicht betrifft.

6.2 Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand

Bild 6.3 zeigt die Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand von mFA. Die Messfrequenz war 917 MHz, die Temperatur 13,5 mK.

Wie das deuterierte Glycerin zeigt auch mFA ein Schwebungsverhalten in der Echoamplitude. Dafür verantwortlich ist das im mFA-Molekül enthaltene Stickstoffatom, das wie das Deuterium einen Kernspin I = 1 hat. Im Vergleich der mFA-Kurve mit den Daten von Glycerin, siehe z.B. Bild 5.4 oder Bild 5.6, werden aber erhebliche Unterschiede sichtbar: Die Amplitude der Schwebung ist wesentlich kleiner als die in deuteriertem Glycerin gemessene Amplitude. Auch ist die Schwebungsfrequenz wesentlich höher. Weiter fällt auf, dass die Schwebung schon nach einem Pulsabstand von 3μ s nicht mehr erkennbar ist. Bei genauerer Betrachtung der Kurve erkennt man, dass am Beginn des Zerfalls die Schwebungsamplitude abnimmt, später aber wieder ansteigt. Dieser Effekt wurde in deuteriertem Glycerin nicht beobachtet.

Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens sind zum einen die recht verschiedenen Kerneigenschaften des Stickstoffatoms und des Deuteriums, zum anderen der Unterschied



Bild 6.3: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand von Metafluoranilin (mFA). Die Messfrequenz war 917 MHz, die Temperatur 13,5 mK. Mit eingezeichnet ist eine Fitfunktion, die sich aus dem Quadrupolmodell ableitet.

der elektrischen Feldgradienten am Ort der jeweiligen Atomkerne. Deutlich wird dies an dem Unterschied der Quadrupolkopplungskonstanten: Die Quadrupolkopplungskonstanten te mFA-ähnlicher Substanzen liegt im Bereich QKK ≈ 3.8 MHz, für Glycerin-d₅ und Glycerin-d₃ ist QKK ≈ 166 kHz bzw. QKK ≈ 214 kHz. Im Gegensatz zu deuteriertem Gylcerin kann man auch bei mFA nicht mehr den Asymmetriefaktor η vernachlässigen.

In Bild 6.3 wurde nur die Kurve im Nullfeld gezeigt. Um eine Kurve im Hochfeld, d.h., Zeemanaufspaltung \gg QKK, aufzunehmen, braucht man nach (4.3) Magnetfelder weit über 1 T. Die benutzte Spule erlaubte nur Felder bis 0,3 T. Im Gegensatz zu den Glycerindaten ist es deswegen nicht möglich, das Verhältnis von Nullfeldkurve zu Hochfeldkurve zu bilden.

Im Falle von mFA muss für die Datenanalyse die Fitfunktion direkt an die Nullfeldkurve angepasst werden, was gewisse Nachteile mit sich bringen kann (siehe Abschnitt 5.2.1). Die Fitfunktion wurde mit

$$A_{Fit}(\tau_{12}) = \left[A_0 - \sum_{i=1}^3 A_i \frac{1}{b_i \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(E - E_{Q_i})^2}{b_i^2}} \sin^4(E\tau_{12}/2) dE\right] e^{-x/\tau}$$
(6.1)

angesetzt. Dieser Ansatz folgt aus (3.19) und (3.45). Der Zerfall der Echoamplitude durch Relaxationsprozesse wurde durch die zusätzliche Multiplikation einer Exponentialfunktion miteinbezogen. Die drei Frequenzanteile E_{Q_i} in (6.1) ergeben sich dadurch, dass der Asymmetriefaktor von Stickstoff $\eta \neq 0$ ist. Aufgrund des Asymmetriefaktors ist (im Gegensatz zum deuterierten Glycerin mit $\eta \approx 0$) die Entartung der Kernspinnviveaus $m = \pm 1$ deutlich aufgehoben. Anstatt nur einer sind in diesem Falle drei Übergänge möglich, die zu berücksichtigen sind. Der Parameter A_i beschreibt die Amplitude des jeweiligen Schwebungsanteils, $f_i \equiv E_{Q_i}$ die Übergangsfrequenzen, τ_{12} ist der Pulsabstand. Der Parameter τ beschreibt den Zerfall der Echoamplitude aufgrund der Relaxationsprozesse, der Parameter b_i nach (3.45) die Breite der Verteilung der Kernspinniveaus.

Die freien Parameter der Fitfunktion wurden den Messdaten angepasst, die entsprechende Funktion ist ebenfalls in Bild 6.3 dargestellt. Fitfunktion und Messdaten stimmen sehr gut überein. Die Schwebungsmaxima und -minima von Fit- und Messdaten liegen genau übereinander. Auch das Ab- und Anschwellen der Schwebungsamplitude wird durch die Fitfunktion korrekt wiedergegeben.

Im Bereich kleiner Pulsabstände weichen allerdings Fit und Messdaten immer weiter voneinander ab. Hier muss man aber bedenken, dass in diesem Bereich die Messdaten durch die Totzeit des Verstärkers nach dem zweiten Anregungspuls stark beeinflusst werden. Auch kann man nicht mehr davon ausgehen, dass der Anregungspuls vollständig abgeklungen ist, was ebenfalls die Messwerte verfälscht.

Variable	Wert	σ
$A_0 (\mathrm{mV} \mu\mathrm{s})$	0,385	$0,\!05$
$A_1 (\mathrm{mV} \mu\mathrm{s})$	0,03	$0,\!01$
$A_2 (\mathrm{mV} \mu\mathrm{s})$	0,04	0,01
$A_3 (\mathrm{mV} \mu\mathrm{s})$	0,08	0,01
$ au\left(\mu \mathrm{s} ight)$	2,74	$0,\!02$
$f_1 (\mathrm{MHz})$	3,26	0,02
$f_2 (\mathrm{MHz})$	2,72	0,02
$f_3(\mathrm{MHz})$	0,54	0,02
$b_1({ m MHz})$	$0,\!18$	0,02
$b_2(\mathrm{MHz})$	0,25	0,02
$b_3(\mathrm{MHz})$	0,21	0,02

Die aus dem Fit erhaltenen Parameter stellt Tabelle 6.1 dar.

Tabelle 6.1: Durch den Fit bestimmte Parameter von Metafluoranilin. Da die theoretische Kurve manuell angepasst wurde, sind die Fehlerwerte nur Orientierungswerte.

Aus den drei ermittelten Frequenzen erhält man nach (3.23) die Quadrupolkopplungskonstante QKK = 3,89 MHz und den Asymmetriefaktor $\eta = 0,27$. Für die Quadrupolkopplungskonstante und den Asymmetriefaktor waren leider für mFA keine Vergleichswerte zu finden. Es wurden ähnliche Substanzen untersucht, für C₆H₆ClN findet man QKK = 3,95 ± 0, 2 MHz und $\eta = 0,29 \pm 0,3$ und für C₆H₆IN QKK = 3,8 ± 0,1 MHz und $\eta = 0,32 \pm 0,1$, gemessen jeweils bei einer Temperatur von 77 K [Fuj04]. Vergleicht man die Ergebnisse von mFA mit diesen Werten, stellt man eine gute Übereinstimmung fest. Auch der zum Glycerin komplexere Schwebungseffekt in Metafluoranilin ist im Einklang mit dem Quadrupolmodell. Die Quadrupolfrequenzen sind, genau wie in Glycerin, breit verteilt. Der Fit ergibt für die Breite der Verteilung Werte von 180 kHz-250 kHz. Als Ursache dieser Verteilung ist der amorphe Zustand des Festkörpers zu nennen: Anilin ist nach [Fuk81] durch Wasserstoffbrückenbindungen der Art N-H···N vernetzt. In Metafluoranilin wird man eine ähnliche Vernetzung haben. Eine amorphe Struktur würde diese Verbindungen stark beeinflussen, was die obigen Werte für die Breite der Verteilung der Quadrupolfrequenzen auch ausdrücken.

Die gemessene Schwebungsamplitude ist relativ zur Höhe der Echoamplitude sehr klein. Aufgrund der theoretischen Überlegungen aus Abschnitt 3.4 heisst dies, dass die Mehrzahl der Tunnelsysteme kein Stickstoffatom enthält, oder dass der Winkel zwischen den elektrischen Feldgradienten in den beiden Tunnelmulden sehr klein ist. Im letzteren Fall muss zusätzlich noch die Asymmetrieenergie Δ berücksichtigt werden.

Nimmt man an, dass jedes Tunnelsystem nur ein Stickstoffatom enthält und dass der Asymmetriefaktor η gleich Null ist, lässt sich nach (3.47) der Kippwinkel der Feldgradienten ausrechnen. Unter der Annahme, dass die Asymmetrieenergie gleich dem Tunnelparameter ist, $\Delta = \Delta_0$, erhält man mit $A_{\text{mod}} \approx A_1/A_0 \approx 0.1$ den Wert $2\theta = 11^{\circ}$. Entsprechend der recht willkürlichen Annahmen ist dieser Wert allerdings nicht besonders aussagekräftig, er deutet aber an, dass das Tunnelsystem nur kleine Verkippungen ausführt.

Einen weiteren interessanten Effekt, der allerdings rein messtechnischer Natur ist, zeigt Bild 6.4. Dargestellt sind zwei Messungen der Echoamplitude gegen den Pulsabstand von mFA. Die Messfrequenz war 917 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK. Die beiden Messungen unterscheiden sich nur dadurch, dass die Länge der Anregungspulse der einen Messung $p_1 = 180$ ns und $p_2 = 250$ ns, die der anderen Messung $p_1 = 250$ ns und $p_2 = 500$ ns waren.

Die Kurven für die beiden verschiedenen Pulsabstände unterscheiden sich erheblich. Im Groben ist der Verlauf der Kurven ähnlich, allerdings ist im Fall kleiner Pulslängen deutlich eine Schwebung sichtbar, während dies im Falle grosser Pulslängen nicht mehr der Fall ist.

Der hochfrequente Anteil der Schwebung von mFA hat eine Frequenz von etwa 3 MHz, woraus sich für die Periodendauer ein Wert von etwa 330 ns ergibt. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Längen der Anregungspulse $p_1 = 250$ ns und $p_2 = 500$ ns, die in dem Experiment mit den grossen Pulslängen benutzt wurden. Für die Messung mit kleinen Pulslängen sind die Pulslängen etwa einen Faktor zwei kleiner als die Periodendauer.

Aussage dieser Messung ist, dass, damit der Schwebungseffekt sichtbar wird, die Pulslängen der Anregungspulse wesentlich kleiner sein müssen als die Periodendauer der Schwebung.

Im Falle der grossen Pulslängen dürfte somit nur der niederfrequente Schwebungsanteil mit f = 0.54 MHz sichtbar sein. Die Kurve müsste demnach an den Zeitpunkten $\tau_{12} = 0.9 \,\mu$ s und $\tau_{12} = 2.7 \,\mu$ s ein Minimum aufweisen, was der Blick auf die Kurve (und etwas guter Wille) auch bestätigt.



Bild 6.4: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand für zwei verschiedene Einstellungen der Pulslänge. Messfrequenz war 917 MHz, die Temperatur 13,5 mK. Die Kurve für lange Pulslängen wurde mit einem Faktor 1/4 skaliert.

6.3 Echomodulation in Abhängigkeit vom Magnetfeld

Bild 6.5 zeigt die Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand von Metafluoranilin, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldern im Bereich von $0 \,\mathrm{mT}$ bis $200 \,\mathrm{mT}$. Die Messfrequenz war 917 MHz, die Temperatur 13,5 mK.



Bild 6.5: Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand bei verschiedenen Magnetfeldern. Messfrequenz war 917 Mhz, Temperatur 13,5 mK. Die Kurven sind wegen der Übersicht um einen Offset von $-0.02 \text{ mV}\mu\text{s}$ gegeneinander verschoben dargestellt.

Im Gegensatz zu deuteriertem Glycerin, dessen Schwebungsverhalten sehr stark vom Magnetfeld abhängig ist (siehe Bild 5.19 bzw. Bild 5.20), passiert bei Metafluoranilin recht wenig. Ein deutliches Verschieben der Maxima, wie bei Glycerin-d₃ beobachtet, sieht man nicht. Den einzig gut zu beobachtenden Effekt, den die Magnetfeldänderung bewirkt, ist das Entstehen und Verschwinden von Schwebungsbäuchen, z.B. bei den Pulsabständen $\tau_{12} = 0.9 \,\mu s$ und $\tau_{12} = 1.6 \,\mu s$.

Der Einfluss des Magnetfelds sollte sich besonders dann bemerkbar machen, wenn die Zeemanaufspaltung die Grösse der Quadrupolkopplungskonstanten erreicht. Bei deuteriertem Glycerin mit einer Quadrupolkopplungskonstanten von etwa QKK = 200 kHz ist diese Bedingung bei einem Magnetfeld von etwa 31 mT erfüllt. In Metafluoranilin ist die Quadrupolkopplungskonstante für den Stickstoffkern QKK = 3,89 MHz. Zusätzlich ist das magnetische Moment um einen Faktor 2,5 kleiner als das des Deuterons. Daraus folgt, dass erst bei einem Magnetfeld von 1,25 T die Zeemanaufspaltung die Grösse der Quadrupolkopplungskonstanten erreicht. Dieser Bereich lag leider ausserhalb des mit dem Experiment Erreichbaren. Das Verschwinden des Schwebungseffekts bei hohen Magnetfeldern konnte folglich nicht untersucht werden.

Wenn überhaupt, sollte sich eine durch eine kleine Zeemanaufspaltung verursachte Verschiebung der Kernspinniveaus am ehesten im niederfrequenten Anteil der Schwebung, der bei mFA eine Frequenz von f = 0.54 MHz hat, auswirken. Der oben beschriebene magnetfeldabhängige Effekt müsste sich auf diese Weise einordnen lassen. Auf die Schwebungsanteile mit hohen Frequenzen, bei mFA die Anteile mit f = 2.7 MHz und f = 3.3 MHz, hat solch eine kleine Änderung des Magnetfelds keinen Einfluss, was in Bild 6.5 an der vom Magnetfeld unabhängigen Lage der Schwebungsmaxima erkennbar ist.

Bild 6.6 zeigt eine Messung der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei einem Pulsabstand von $\tau_{12} = 0.9 \,\mu$ s. Die Messfrequenz war 917 MHz, die Temperatur lag bei 13,5 mK.

Die Abhängigkeit der Echoamplitude vom Magnetfeld ist deutlich sichtbar, obwohl die Grösse des Effekts relativ zur Echoamplitude recht klein ist. Der Verlauf der Kurve ähnelt grob den Kurvenverläufen der Glycerin- d_3 - bzw. Glycerin- d_5 -Messungen. Allerdings muss man bei der mFA-Kurve berücksichtigen, dass man bei einem Magnetfeld von 200 mT noch weit entfernt von dem Bereich ist, in dem das Magnetfeld zu einem asymptotischen Verhalten der Echoamplitude, wie z.B. die Glycerin- d_3 -Messung in Bild 5.15, führt. Die Aussagekraft dieser Messung ist somit sehr beschränkt.

Die Oszillation der mFA-Kurve im Bereich des Nullfelds erinnert an den "Störungseffekt", den die Glycerinproben zeigen, siehe Bild 5.16 und Bild 5.25. Im Falle der Glycerin-Messungen wurde spekuliert, dass die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ¹³C-Isotopen und den Wasserstoffatomen Ursache dieses Effekts ist, siehe Abschnitt 5.3.1. Allerdings verschwindet der Effekt in mFA erst bei einem Feld von etwa 40 mT, im Gegensatz zu Glycerin, in dem der Effekt schon bei 10 mT nicht mehr auftritt.

In Metafluoranilin muss man zusätzlich eine Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Stickstoffatomen und den Protonen in Betracht ziehen. Das magnetische Kernmoment des





Bild 6.6: Echoamplitude in Abhängigkeit von einem äusseren Magnetfeld bei einem Pulsabstand von $\tau_{12} = 0.9 \,\mu s$. Messfrequenz war 917 MHz, die Temperatur 13,5 mK. Gemessen wurde der Bereich von -200 mT bis 0 mT, die am Nullpunkt gespiegelten Daten sind mit eingetragen.

Bild 6.7: Echoamplitude in Abhängigkeit von einem äusseren Magnetfeld bei einem Pulsabstand von $\tau_{12} = 0.9 \,\mu$ s. Die Darstellung beschränkt sich auf den Bereich des Nullfelds von Bild 6.6.

¹⁴N-Isotops ist etwa dreieinhalb mal so klein wie das Kernmoment des ¹³C-Isotops. Geht man davon aus, dass die Dipol-Dipol-Kopplung von ¹⁴N mit dem Proton genau so stark ist wie die ¹³C–H-Kopplung, wäre es aufgrund des kleineren magnetischen Kernmoments des Stickstoffs verständlich, warum der Effekt erst bei ungefähr 40 mT verschwindet und nicht, wie in Glycerin, bei 10 mT.

Da das mFA-Molekül aus einem Benzolring besteht, müsste auch die Dipol-Dipol-Kopplung, die durch die ¹³C-Isotope verursacht wird, in den Messdaten auftauchen. In Bild 6.6 ist diese aber durch den offensichtlich stärkeren Effekt der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ¹⁴N und Protonen verdeckt. In Bild 6.7, das den Bereich um das Nullfeld stärker auflöst, ist aber ansatzweise eine Modulation zu erkennen, die bei 10 mT verschwindet. Auch die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ¹³C-Isotop und Proton ist in der Messung sichtbar.

Aufgrund der nicht gerade üppigen Datenlage ist die obige Argumentation sehr spekulativ. Da aber die Dipol-Dipol-Wechselwirkung offensichtlich eine (wenn auch kleine) Rolle für den Magnetfeldeffekt der Zweipulspolarisationsechomessungen spielt, wäre es sehr spannend, diese Wechselwirkung in zukünftigen Experimenten etwas stärker zu untersuchen.

7 Zusammenfassung

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war, zu klären, ob der in vielen Experimenten beobachtete Magnetfeldeffekt in dielektrischen Gläsern im Falle der hochfrequenten dielektrischen Zweipulspolarisationsechomessungen mit der Existenz eines elektrischen Kernquadrupolmoments des Tunnelsystems begründet werden kann. Um diese Hypothese experimentell zu überprüfen, wurden Messungen an Glycerin-Proben mit unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung durchgeführt.

Normales Glycerin hat nur einen sehr geringfügigen Anteil von Atomen mit elektrischem Kernquadrupolmoment. Gezieltes Deuterieren von Glycerinproben erlaubt es, Atome mit Kernquadrupolmoment einzubringen. Dabei ist es möglich, Proben mit partieller sowie mit vollständiger Deuterierung herzustellen.

Im Rahmen der Arbeit wurde die Echoamplitude in Abhängigkeit von einem äusseren Magnetfeld in der undeuterierten Probe Glycerin- d_0 und in den deuterierten Proben Glycerin- d_3 , Glycerin- d_5 und Glycerin- d_8 gemessen. Die deuterierten Proben zeigen eine eindeutige Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude (30%–55%-Effekt). Im Gegensatz dazu zeigt die nichtdeuterierte Probe keinen Effekt. Experimentell wäre damit obige Annahme, dass ein Kernquadrupolmoment im Falle von hochfrequenten Zweipulspolarisationsechomessungen zu einem Magnetfeldeffekt führt, für die Substanz Glycerin bestätigt.

Neben den Messungen der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld wurden auch Messungen der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand durchgeführt. Im Nullfeld nimmt die Echoamplitude im Falle von Glycerin- d_0 in guter Näherung exponentiell mit dem Pulsabstand ab, ein Verhalten, welches relativ typisch für Gläser ist. Im Falle der deuterierten Glycerinproben nimmt die Echoamplitude ebenfalls exponentiell ab, allerdings ist dem Zerfall eine Schwebung überlagert. Wird das Magnetfeld erhöht, beobachtet man bei der undeuterierten Probe keine Veränderung des Zerfallsverhaltens. Im Falle der deuterierten Proben ist die exponentielle Einhüllende des Zerfalls ebenfalls magnetfeldunabhängig, nicht aber das Schwebungsverhalten: Beim Erhöhen des Magnetfelds verändert sich die Schwebungsfrequenz, auch nimmt die Schwebungsamplitude ab. Bei genügend hohen Magnetfeldern verschwindet der Schwebungseffekt der deuterierten Proben vollständig, das Zerfallsverhalten von deuterierten Proben und der undeuterierten Probe ist dann identisch.

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse lassen sich im Rahmen des Quadrupolmodells erklären. Dieses beruht auf dem Tunnelmodell, berücksichtigt aber zusätzlich die Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten der Umgebung und die Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit einem äusserem Feld. Aufgrund der Theorie lassen sich die Frequenzen der Echomodulation der deuterierten Proben im Nullfeld den Quadrupolfrequenzen zuordnen. Ein Vergleich mit NMR-Daten zeigt sehr gute Übereinstimmung. Im Limes hoher Magnetfelder macht die Theorie die Aussage, dass die Echomodulation mit einem Faktor inversproportional zum Quadrat des Magnetfelds verschwindet. Auch dies ist mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang.

In dieser Arbeit wurde ein vereinfachtes mikroskopisches Modell für die Bewegung des Tunnelsystems vorgeschlagen und im Rahmen des Quadrupolmodells theoretisch ausgearbeitet. In diesem mikroskopischen Modell wird angenommen, dass der Tunnelprozess auf einer Kippbewegung des Tunnelsystems beruht. Die Grösse dieser Verkippung wird durch einen Winkel θ beschrieben. Aufgrund der zu erwartenden breiten Verteilungen der Asymmetrieenergie Δ , der Anzahl N der Kernquadrupolmomente pro Tunnelsystem und auch der Verteilung von θ selbst ist es natürlich nicht möglich, dass das Modell eine eindeutige Aussage über die Grösse von θ liefern kann. Um den Winkel der Verkippung der Tunnelsysteme in der Glycerin-d₅-Probe auszurechnen, wurde die Annahme $\Delta = \Delta_0$ und N = 5 gemacht. Aus der Grösse des gemessenen Modulationseffekts berechnete sich damit der Winkel zu $\theta = 9^{\circ}$, siehe Abschnitt 5.6. Dies deutet an, dass die Tunnelbewegung nur mit einer kleinen Verkippung des Tunnelsystems verbunden ist.

Als weitere Probe wurde der Glasbildner Metafluoranilin (mFA) untersucht. Da mFA Stickstoff enthält, besitzt auch diese Substanz ein elektrisches Kernquadrupolmoment. Wie im deuterierten Glycerin ist ein Magnetfeldeffekt der Echoamplitude beobachtbar, ebenso eine Modulation der Echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand im Nullfeld. Im Gegensatz zum Glycerin besteht allerdings die Schwebung aus drei Frequenzanteilen. Auch die Messdaten von mFA lassen sich im Rahmen des Quadrupolmodells erklären. Mit den Experimenten an Metafluoranilin wurde neben Glycerin der Einfluss des elektrischen Quadrupolmoments an einer weiteren Substanz eindeutig nachgewiesen.

Da das Quadrupolmodell die Ergebnisse der hochfrequenten Zweipulspolarisationsechomessungen sehr gut beschreibt, ist es eine interessante Frage, ob sich das Modell auch auf die niederfrequenten Experimente, von denen einige in Abschnitt 2.5 gezeigt wurden, übertragen lässt. Mit den bisherigen niederfrequenten Experimenten von [Str98, Str00, Wol01, Coc02, Hau02, Bar04] und die theoretische Arbeit [Bod03] ist es allerdings noch nicht möglich, diese Frage zu beantworten. Es bleibt zu hoffen, dass zukünftige Experimente und theoretische Arbeiten eine Klärung bringen werden. Darüber hinaus wäre es interessant, den Magnetfeldeffekt in der Echoamplitude zu nutzen, um mehr über die mikroskopische Natur der Tunnelsysteme zu lernen.

Literaturverzeichnis

- [Abr60] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Press (1961)
- [Alb94] C. Alba-Simionesco, J. of chem. Physics, **100** (1994), 2250
- [Aha59] Y. Aharonov, D. Bohm, Phys. Rev., **115** (1959), 485
- [And72] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma, Philos. Mag. 25 (1972), 1
- [Bac80] A. Bachellerie, P. Legros, J. Physique Lettres 41 (1980), L-603
- [Bai88] G. Baier, M. v. Schickfus, Phys. Rev. B 38 (1988), 9952
- [Bar04] M. Bartkowiak, Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg (2004)
- [Ber96] F. J. Bermejo et al., Phys. Rev. B 53 (1996), 5259
- [Bla77] J. L. Black, B. I. Halperin, Phys. Rev. B 16 (1977), 2879
- [Blo46] F. Bloch, Phys. Rev. **70** (1946), 460
- [Bod03] D. Bodea, A. Würger, zur Veröffentlichung vorgesehen
- [Coc02] J. Le Cochec, F. Ladieu, P. Pari, Phys. Rev. B 66 (2002), 064203
- [Coh77] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Quantum Mechanics 2, John Wiley & Sons (1977)
- [Cut95] M. Cutroni, A. Mandanici, A. Piccolo, J. Phys. Condens. Matter 7 (1995), 6781
- [Cut94] M. Cutroni, P. Migliardo, A. Piccolo, C. Alba-Simionesco, J. Phys. Condens. Matter 6 (1994), 5283
- [Das58] T. P. Das, E. L. Hahn, Solid State Physics, Suppl. 1, Academic Press Inc. (1958)
- [Daw96] J. Dawidowski et al., Phys. Rev. E 53 (1996), 5079
- [Ens96] C. Enss, S. Ludwig, R. Weis, S. Hunklinger, Czech. J. Phys. 46 (1996), 2247
- [Ens00] C. Enss, S. Hunklinger, Tieftemperaturphysik, Springer-Verlag (2002)
- [Ens02] C. Enss, S. Ludwig, Phys. Rev. Lett. 89 (2002)

- [Fuj91] F. Fujara, W. Petry, R. M. Diehl, W. Schnauss, H. Sillescu, Europhys. Lett. 14 (1991), 563
- [Fuj02] T. Fujima, H. Frusawa, K. Ito, Phys. Rev. E 66 (1902), 031503
- [Fuj04] F. Fujara, TU Darmstadt, persönliche Korrepondenz
- [Fuk81] M. Fukuyo, K. Hirotsu, T. Higuchi, Acta Cryst., B38 (1982), 640
- [Gol81] B. Golding, J. E. Gräbner, topics in current physics: amorphous solids, Springer-Verlag (1981), 107ff
- [Hae04] U. Haeberlen, MPI für medizinische Forschung, persönliche Korrespondenz
- [Hau02] R. Haueisen, G. Weiss, Physica (Amsterdam) **316B&317B** (2002), 555
- [Her92] P. Hernandez, M. Sanquer, Phys. Rev. B 68 (1992), 1402
- [Hu74] P. Hu, S. R. Hartmann, Phys. Rev. B 9 (1974), 1
- [Hu78] P. Hu, L. R. Walker, Phys. Rev. B 18 (1978), 1300
- [Hun76] S. Hunklinger, W. Arnold, Progress in Physical Acoustics 12 (1976), Ed.: R. N. Thurston, W. P. Mason, Academic Press, New York, 155
- [Hun77] S. Hunklinger, Adv. Solid State Physics XVII, Ed.: J. Treusch, Vieweg Verlag, Braunschweig (1977), 1
- [Hun86] S. Hunklinger, A. K. Raychausdhuri, Progress in Low Temp. Phys., Ed.: D. F. Brewer, Vol. IX, 265 (1986)
- [Kel88] A. Keller in Advances in Magnetic Resonance 12 (1988), Ed.: J. Waugh, Academic Press, 183
- [Ket99] S. Kettemann, P. Fulde, P.Strehlow, Phys. Rev. Lett. 83 (1999), 4325
- [Kin81] J. P. Kintzinger, NMR, Grundlagen und Fortschritte 17 (1981), 1
- [Kir99] O. Kircher, R. Böhmer, C. Alba-Simionesco, J. Mol. Struct. 479 (1999), 195
- [Kud99] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, E. Rössler, J. Mol. Struct. 479 (1999), 201
- [Kud03] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, E. Rössler, J. Chem. Phys. 118 (2003), 7544
- [Lai85] B. D. Laikhtman, Phys. Rev. B **31** (1985), 490

- [Lan02] A. Langari, Phys. Rev. B 65 (2002), 104201
- [Lay00] M. Layer, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000), 30
- [Lud96] S. Ludwig, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1996)
- [Lud01] Zerfallskurven an verschiedenen Multikomponentengläsern wurden von S. Ludwig während seiner Diplomarbeit bzw. Promotionsarbeit aufgenommen, sind aber nicht veröffentlicht.
- [Lud02] S. Ludwig, C. Enss, P. Strehlow, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. 88 (2002)
- [Lud03] S. Ludwig, P. Nagel, S. Hunklinger, C. Enss, J. of Low-Temp. Phys. **131** (2003), 89
- [Med92] E. Medina, M. Kardar, Phys. Rev. B 46 (1992), 9984
- [Meh69] M. Mehring, O. Kanert, Z. Naturforsch. 24a (1969), 768
- [Mim72] W. B. Mims, Phys. Rev. B 5 (1972), 2409
- [Mor98] D. Morineau, C. Alba-Simionesco, M.-C. Bellissent-Funel, M.-F. Lauthie, europhys. Lett. 43 (1998), 195
- [Nag03] P. Nagel, Universität Heidelberg (2003)
- [Nag04] P. Nagel, A. Fleischmann, C. Enss, S. Hunklinger, zur Veröffentlichung vorgesehen
- [Nar76] P. A. Narayana, L. Kevan, J. of Magnetic Resonance 26 (1976), 437
- [Nau83] M. J. Naughton et al., Rev. Sci. Instrum. 54, 1529 (1983)
- [Par04] D. Parshin, zur Veröffentlichung vorgesehen
- [Phi72] W. A. Phillips, J. Low Temp. Phys, 7 (1972), 351
- [Phi81] W. A. Phillips (Editor), Amorphous Solids, Topics in Current Physics, Springer Verlag (1981), 107
- [Pob96] F. Pobell, 'Matter and Methods at Low Temperatures', 2nd Ed., Springer Verlag, Berlin, (1996)
- [Rei86] P. J. Reintjes, W. van Rijswijk, G. A. Vermeulen, G. Frossati, Rev. Sci. Instrum. 57, 1413 (1986)
- [Rei01] A. Reiser, G. Kasper, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. **92** (2004), 125701-1 (2004)

- [Rei04] A. Reiser, Examensarbeit, Universität Heidelberg (2001)
- [Row64] L. G. Rowan, E. L. Hahn, W. B. Mims, Phys. Rev. 137 (1965), A61
- [Sch92] W. Schnauss, F. Fujara, H. Sillescu, J. of chem. Physics 97 (1992), 1378
- [Spe95] M. Specht, L. P. Levy, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 3902
- [Str98] P. Strehlow, C. Enss, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. 80 (1998), 5361
- [Str00] P. Strehlow, M. Wohlfahrt, A. Jansen, R. Haueisen, G. Weiss, C. Enss, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. 84 (2000), 1938
- [Tal01] C. Talon, Q. W. Zou, M. Ramos, R. Villar, S. Vieira, Phys. Rev. B 65 (2001), 012203
- [Vog01] M. Vogel, E. Rössler, J. of chem. Physics, **114** (2001), 5802
- [Wei92] R. Weis, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1992), 32ff
- [Wol01] M. Wohlfahrt, P. Strehlow, C. Enss, S. Hunklinger, Europhys. Lett. 56 (2001), 690
- [Wue02] A. Würger, Phys. Rev. Lett. 88 (2002), 077502
- [Wue02b] A. Würger, A. Fleischmann, C. Enss, Phys. Rev. Lett. 89 (2002), 237601-1
- [Wue04] A. Würger, zur Veröffentlichung vorgesehen
- [Sch92] W. Schnauss, F. Fujara, H. Sillescu, J. of chem. Physics 97 (1992), 1378
- [Sus64] J. A. Sussman, Phys. Kond. Mat. 2 (1964), 146
- [Zel71] R. C. Zeller, R. O. Pohl, Phys. Rev. B 4 (1971) 2029
- [Zim04] H. Zimmermann, MPI f. Medizinische Forschung Heidelberg, persönliche Mitteilung
- [Zin90] Zinke, Brunswig, Lehrbuch der Hochfrequenztechnik **1**, Springer Verlag (1996), 85