

Kapitel 6

Theoretische Grundlagen zur Kernresonanz

6.1 Grundlagen der Kernquadrupolresonanz

Das Ziel der Arbeit war es die Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren von Hg-1223-Hoch- T_c -Supraleitern im Temperaturbereich von 4,2 K bis oberhalb von $T_c = 134$ K zu verfolgen. Es handelt sich dabei um eine reine Cu-NQR-Studie eines $I = 3/2$ -Kernes ohne externe magnetische Felder. Die gefundene Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren zeigt, daß die Wechselwirkungen des Kernspins mit der Umgebung nicht nur rein elektrischer Natur sein können. Dieses System zeigt ein Verhalten, was die gefundene Anzahl von Linien als auch das Relaxationsverhalten anbelangt, das sich nur konsistent mit der Wechselwirkung des Cu-Kernes mit einem schwachen, magnetischen Feld erklären läßt. Im Folgenden seien daher die Grundlagen der Kernquadrupolresonanz sowie die Wechselwirkung eines Quadrupol-Kernes mit einem schwachen, magnetischen Feld dargestellt, wobei sich der Begriff schwaches magnetisches Feld darauf bezieht, daß die Zeemanenergie des Spins klein ist gegen die Energie des Quadrupolmomentes in dem elektrischen Gradientenfeld des Kristalls. Ein solches elektrisches Gradientenfeld entsteht zum einen durch die Ladungsverteilung in der Umgebung des Atom und zum anderen durch die Ladungsverteilung im Atom selbst.

Nach der Quantenmechanik sind die Erwartungswerte m eines Spins hinsichtlich einer ausgezeichneten Raumrichtung quantisiert. Voraussetzung ist dabei, daß der Spin durch eine Wechselwirkung diese ausgezeichnete Raumrichtung "sieht".

Kerne mit einem Kernspin $I \geq 1$ besitzen eine von der Kugelform abweichende Ladungsverteilung des Kernes. Die Wechselwirkung des Kernes mit seiner Umgebung ist dadurch nicht nur eine magnetische über den Kernspin, sondern es kommt eine elektrische Wechselwirkung über die nicht sphärische Ladungsverteilung des Kernes mit der Umgebung hinzu. Maßgeblich für die orientierungsabhängige Energie des Kernspins ist dabei die Wechselwirkung des Quadrupolmomentes des Kernes mit dem Gradienten des elek-

trischen Feldes (EFG). Es sei dazu die Energie eines Kernes in einem elektrischen Feld mit Axialsymmetrie, mit der Symmetrieachse in z-Richtung, betrachtet.

Die Energie W der Ladung q eines Kernes in einem elektrischen Potential ϕ hat die klassische Form

$$W = \int q(r)\phi(r)d\tau. \quad (6.1)$$

Eine Reihenentwicklung des Potentials $\phi(r)$ um den Ursprung ergibt

$$\phi(r) = \phi(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \frac{\delta\phi}{\delta x_{\alpha}} \Big|_{r=0} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} x_{\alpha}x_{\beta} \frac{\delta^2\phi}{\delta x_{\alpha}\delta x_{\beta}} \Big|_{r=0} + \dots \quad (6.2)$$

mit α als 1,2,3 für x,y und z Koordinaten. Mit den Definitionen

$$\phi_{\alpha} \equiv \frac{\delta\phi}{\delta x_{\alpha}} \Big|_{r=0} \text{ und } \phi_{\alpha\beta} \equiv \frac{\delta^2\phi}{\delta x_{\alpha}\delta x_{\beta}} \Big|_{r=0} \text{ erh\u00e4lt man aus 6.1 und 6.2}$$

$$W = \phi(0) \int qd\tau + \sum_{\alpha} \phi_{\alpha} \int x_{\alpha}qd\tau + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} \phi_{\alpha\beta} \int x_{\alpha}x_{\beta}qd\tau, \dots \quad (6.3)$$

Der erste Term in 6.3 ist die Energie einer Punktladung im Potential ϕ , der zweite Term die Energie eines Dipols. Der erste Term ist eine Konstante und der zweite Term, der Dipolterm verschwindet, da der Schwerpunkt des Kernes und das Zentrum der Ladungsverteilung zusammenfallen. Der dritte Term ist der sogenannte elektrische Quadrupolterm und liefert eine orientierungsabh\u00e4ngige Energie des Kernes.

Das Integral $\int x_{\alpha}x_{\beta}qd\tau$ definiert die Komponenten eines Tensors $eQ_{x_{\alpha}x_{\beta}}$ dessen gemischte Terme aufgrund der Symmetrie des Kernes verschwinden [31]. Der Tensor enth\u00e4lt somit nur axiale Komponenten $eQ_{x_{\alpha}x_{\alpha}}$ wobei aus der Axialsymmetrie des Kernes folgt das $eQ_{x_{\alpha}x_{\alpha}} = eQ_{x_{\beta}x_{\beta}}$ gilt. Der Ausdruck $\phi_{xx} = \frac{d^2\phi}{dx^2}$ definiert den elektrischen Feldgradienten EFG. F\u00fcr die Quadrupolenergie ergibt sich damit aufgrund der vorausgesetzten Axialsymmetrie des EFG [31]

$$W_Q = \frac{1}{2}e\phi_{zz}(Q_{zz} - Q_{xx}).$$

Damit l\u00e4\u00dft sich die Energie eines Kernes in einem elektrischen Gradientenfeld schreiben als [31]

$$W_Q = \frac{1}{4}\phi_{zz} \int q(3z^2 - r^2)d\tau.$$

Das Integral $\int q(3z^2 - r^2)d\tau$ bezeichnet das Quadrupolmoment der Ladungsverteilung des Kernes und wird als eQ abgek\u00fcrzt.

Der Hamiltonoperator f\u00fcr einen Kern mit einem elektrischen Quadrupolmoment lautet mit eQ und ϕ_{zz} f\u00fcr einen axialsymmetrischen Feldgradienten

$$H = \frac{eQ\phi_{zz}}{4I(2I-1)}(3I_z^2 - I^2). \quad (6.4)$$

Mit der vorausgesetzten Axialsymmetrie des EFG ergeben sich für den Spin die Energieniveaus [31]

$$E_m = \frac{eQ\varphi_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)].$$

Für einen $I = 3/2$ -Kern ergeben sich damit die zweifach entarteten Energieniveaus

$$E_{m\pm 1/2} = -\frac{eQ\varphi_{zz}}{4} \quad (6.5)$$

$$E_{m\pm 3/2} = +\frac{eQ\varphi_{zz}}{4} \quad (6.6)$$

mit der Quadrupolfrequenz

$$\nu_Q = \left| \frac{eQ\varphi_{zz}}{2h} \right|.$$

Die Vorzeichen der Energieeigenwerte berücksichtigen die entgegengesetzte Präzession der Spins in den entsprechenden Niveaus.

Weicht die Symmetrie des EFG von der Axialsymmetrie ab, so enthalten die Ausdrücke 6.5 und 6.6 noch einen Faktor $(1 + \eta^2/3)^{1/2}$

$$E_{m\pm 1/2} = -\frac{eQ\varphi_{zz}}{4} \cdot (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

$$E_{m\pm 3/2} = +\frac{eQ\varphi_{zz}}{4} \cdot (1 + \eta^2/3)^{1/2},$$

mit $\eta = (\varphi_{xx} - \varphi_{yy})/\varphi_{zz}$ als dem Asymmetrieparameter des EFG.

Für Kerne mit ganzzahligem Spin $I \geq 1$ bewirkt eine Abweichung von der Axialsymmetrie eine Aufspaltung der $m = \pm 1$ Niveaus, während alle anderen Niveaus verschoben werden, *ohne* aufzuspalten. Bei halbzahligem Spin bleibt die Entartung *aller* $\pm m$ Niveaus *bestehen*. Für Kerne mit $I \geq 5/2$ erfolgt eine Verschiebung der entarteten $\pm m$ Eigenwerte [31]. Eine Ausnahme bilden Kerne mit $I = 3/2$, bei denen sich eine Abweichung des EFG von der Axialsymmetrie im Spektrum weder durch eine Linienaufspaltung, noch durch eine Verschiebung der Übergangsfrequenz bemerkbar macht. Linienaufspaltungen einer NQR-Linie können für $I = 3/2$ Kerne nur durch räumliche Variationen des EFG innerhalb des Kristalls oder durch Aufhebung der Entartung mittels eines magnetischen Feldes bewirkt werden. In Hg-Kupraten ist zudem η fast Null und wird im Allgemeinen [9, 32] vernachlässigt.

EFG und Kristallgitter

Der EFG und damit die Quadrupolfrequenz setzt sich aus zwei Anteilen zusammen

$$\nu_Q = \nu_{\text{on-site}} + \nu_{\text{ion}}(1 - \gamma_\infty),$$

wobei $\nu_{\text{on-site}}$ den Anteil bezeichnet, der durch die Ladungsverteilung im Atom selbst hervorgerufen wird und ν_{ion} den Anteil, der aus der Ladungsverteilung in der Umgebung des Atoms stammt. γ_∞ ist der sogenannte ‘‘Sternheimer Antishielding’’ Faktor, der die Einflüsse des Gitteranteils auf die Ladungsverteilung in der Atomhülle berücksichtigt.

Was die Kernquadrupolresonanz nun für eine Strukturuntersuchung geeignet macht, ist die außerordentlich hohe Empfindlichkeit der Resonanzfrequenz auf Abstandsänderungen der das Atom umgebenden Ladungen. Der Feldgradient einer Punktladung zeigt eine Abstandsabhängigkeit der Form

$$\varphi_{zz} \propto e/r^{-3}$$

und reagiert damit sehr empfindlich auf Änderungen der Gitterkonstanten. Eine detaillierte Behandlung der elektrischen Feldgradienten in Hoch- T_C -Supraleitern findet sich in [32].

Ein magnetisches Wechselfeld mit einer Polarisationsrichtung senkrecht zur Symmetrieachse des EFG kann über das magnetische Moment des Kernspins ankoppeln und so Übergänge in diesem Spinsystem induzieren. Voraussetzung für die Induzierung eines Überganges ist dabei, daß die Frequenz des magnetischen Wechselfeldes gleich der Quadrupolfrequenz ν_Q ist [33].

Das wichtige Resultat dieser Betrachtung ist, daß für einen $I = 3/2$ Kern, ohne Wechselwirkung mit einem magnetischen Feld, aufgrund der zweifachen Entartung der Niveaus, nur *eine* Übergangsfrequenz ν_Q zu erwarten ist.

6.2 NQR Spektren und Kristallstruktur

Die Abbildung 5.3 zeigt für das Kupfer in den CuO-Ebenen der Hg-1223-Verbindung zwei inäquivalente Gitterplätze. Es ergeben sich pro Einheitszelle zwei CuO-Pyramiden, die durch eine innere CuO-Ebene getrennt sind. Das Cu in den inneren CuO-Ebenen ist von 4 Sauerstoffatomen umgeben, das Cu der äußeren CuO-Ebenen hingegen von 5 Sauerstoffatomen. Die unterschiedliche Anzahl der Sauerstoffatome sollte sich auf die elektronische Konfiguration in der Umgebung des Kupfers auswirken und zu Unterschieden im EFG führen. Die innere CuO-Ebene stellt eine Symmetrieebene dar, weshalb der EFG am Cu-Kern in den beiden äußeren CuO-Ebenen gleich sein sollte. Es sind pro Einheitszelle doppelt soviel Cu-Plätze der äußeren CuO-Ebenen vorhanden wie der inneren CuO-Ebenen. Das NQR-Spektrum sollte also entsprechend den obigen Erwägungen aus zwei Linien pro Isotop bestehen, die im Verhältnis 1:2 stehen. NMR-Untersuchungen an Hg-1223 [34] haben dieses Bild auch bestätigt. Aus der Quadrupolaufspaltung der Cu-Linie in ausgerichteten Hg-1223 Einkristallen ließ sich schließen, daß zwei Gitterplätze im Verhältnis 1:2 vorhanden sein müssen, die sich im EFG unterscheiden. Der EFG der inneren CuO-Ebenen zeigte sich dabei etwas klei-

ner als der EFG der äußeren CuO-Ebenen [34]. Auf die Struktur der Cu-NQR-Spektren und insbesondere auf deren spektrale Breite kann aus diesen NMR-Untersuchungen jedoch nicht geschlossen werden. Die Cu-NMR-Linien von Hoch- T_C -Kupraten zeigen aufgrund bisher noch weitgehend unverstandener Mechanismen eine Linienbreite, die eine Verbreiterung der NMR-Linie aufgrund der Verbreiterung der Quadrupolwechselwirkung verdeckt und somit keine Rückschlüsse auf die spektrale Breite der Quadrupolspektren erlauben. Weiterhin können die hohen magnetischen Felder der NMR-Spektroskopie vorhandene Effekte aufgrund schwacher, interner, magnetischer Felder in der Probe völlig verdecken.

Der EFG setzt sich aus dem Anteil der Ladungsverteilung in der Atomhülle selbst und der Ladungsverteilung der umgebenden Ionen zusammen. Abgeschlossene Schalen oder s Orbitale tragen aufgrund ihrer Kugelsymmetrie nicht zum EFG bei. Für Cu kommen daher als Beitrag der Elektronenverteilung am Atom nur die offene d Schale in betracht [32].

Die Ladungsverteilung ist nun, was die Verteilung im Atom selbst, als auch den ionischen Anteil der umgebenden Ionen anbelangt, symmetrisch zur c-Achse, so daß sich ergibt

$$q_{xx} = q_{yy}$$

und damit

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} = 0.$$

Der EFG besitzt daher Axialsymmetrie mit der c-Achse des Kristalls als Symmetrieachse. Für die Komponente q_{zz}^{val} des EFG ergibt sich mit A als konstante und $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ des mittleren Abstandes der Ladungsdichte im entsprechenden Orbital

$$q_{zz}^{val} = A \langle r^{-3} \rangle_{3d} \left[n_h(3d_{3z^2-r^2}) - n_h(3d_{3x^2-y^2}) - n_h(3d_{3xy}) + \frac{1}{2}n_h(3d_{3xz}) - \frac{1}{2}n_h(3d_{3yz}) \right].$$

Die Orbitale $3d_{3xy}$, $3d_{3xz}$, $3d_{3yz}$ liegen unterhalb des Fermi Niveaus und tragen nichts zum EFG bei [35]. Die theoretisch und experimentell bestimmten Werte zeigen, daß der Beitrag des Gitters nur mit einigen MHz zum EFG beiträgt, während die Beiträge der Elektronendichte im Atom selbst mit Beiträgen von 50 MHz bis 100 MHz pro Loch zum EFG beitragen. Eine Ladungsänderung in den umgebenden Ionen wirkt sich also nur sehr schwach auf den EFG aus, während eine Änderung der formalen Valenz des Kupfers sich im Bereich von einigen 10 MHz bemerkbar macht. Eine detaillierte Studie der EFG in YBCO findet sich in [32]. Eine Berechnung der einzelnen Ladungsdichten in den Orbitalen und deren Beiträge zum EFG in Hg-1201 findet sich in [9].

6.3 NQR in einem schwachen magnetischen Feld

In einem magnetischen Feld erhält der Hamiltonoperator 6.4 noch den Zusatzterm der Zeemanenergie des Spins. Die Richtung des magnetischen Feldes B_0 sei mit z' bezeichnet und ist im Allgemeinen nicht mit der Symmetrieachse des EFG identisch. Der Hamiltonoperator hat jetzt die Form [33]

$$H = -\gamma\hbar B_0 I_z' + \frac{eQ\Phi_{zz}}{4I(2I-1)}(3I_z'^2 - I^2),$$

mit γ als dem gyromagnetischem Verhältnis des Kernes.

In einem schwachen, magnetischen Feld wird aufgrund der Wechselwirkung des magnetischen Moments des Spins mit dem magnetischen Feld die Entartung der Quadrupolniveaus aufgehoben und es können aufgrund der energetischen Aufspaltung der Quadrupolniveaus bis zu vier Linien im Cu-NQR-Spektrum erscheinen [31].

Es sei im Folgenden wieder nur der Fall $I = 3/2$ und $\eta = 0$ behandelt. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [36, 33, 37, 38].

Es seien als erstes die Niveaus $m \neq 1/2$ betrachtet. Für $m = 3/2$ ergibt sich in erster Ordnung eine Zusatzenergie der Quadrupolniveaus von

$$E_m = -\gamma\hbar B m \cos\theta$$

mit θ als dem Eulerschen Winkel zwischen dem Magnetfeld \vec{B} und der Symmetrieachse des EFG. Entsprechend spaltet dieses Niveau in zwei Niveaus auf, wobei die Wellenfunktion $|3/2\rangle$ des Zustandes rein bleibt.

Der Fall $m = 1/2$ ist etwas komplexer, da das magnetische Feld nicht nur zu einer Aufspaltung dieser Niveaus führt, sondern die Zustände $|+1/2\rangle$ und $|-1/2\rangle$ miteinander mischt [37]. Es ergeben sich damit die Zustände

$$|+\rangle = |1/2\rangle \cos\delta + |-1/2\rangle \sin\delta,$$

$$|-\rangle = -|1/2\rangle \sin\delta + |-1/2\rangle \cos\delta,$$

$$\tan\delta = \sqrt{\frac{f-1}{f+1}} \text{ und } f = \left[1 + (I + 1/2)^2 \tan^2\theta\right]^{1/2}.$$

Die Mischung der Zustände $|+1/2\rangle$ und $|-1/2\rangle$ hat jetzt die Konsequenz, daß Übergänge von den Niveaus $|\pm 3/2\rangle$ in die Niveaus $|+\rangle$ und $|-\rangle$ erfolgen können, woraus eine Anzahl von 4 Linien resultiert.

Die Übergänge $|3/2\rangle \rightarrow |+\rangle$, $|-3/2\rangle \rightarrow |-\rangle$ werden als α -Linien, die Übergänge $|3/2\rangle \rightarrow |-\rangle$ und $|-3/2\rangle \rightarrow |+\rangle$ als β -Linien bezeichnet.

Die Frequenzen der Linien ergeben sich zu [37]

$$\omega_{\alpha} = \frac{6A}{\hbar} - \frac{3-f}{2}\gamma B \cos \theta,$$

$$\omega_{\beta} = \frac{6A}{\hbar} - \frac{3+f}{2}\gamma B \cos \theta,$$

$$\omega_{\alpha'} = \frac{6A}{\hbar} + \frac{3-f}{2}\gamma B \cos \theta,$$

$$\omega_{\beta'} = \frac{6A}{\hbar} + \frac{3+f}{2}\gamma B \cos \theta,$$

$$\text{mit } A = \frac{e\Phi_{zz}Q}{4(2I-1)}.$$

Von diesem allgemeinen Fall sind die Spezialfälle $\theta = 0$ und $\theta = \pi/2$ zu unterscheiden. Für $\theta = 0$ verschwindet die Mischung Zustände $|+1/2\rangle$ und $|-1/2\rangle$ und damit die β Linien und es ist nur ein Linienpaar zu beobachten. Für $\theta = \pi/2$ verschwindet die Aufspaltung der $|\pm 3/2\rangle$ Niveaus und wiederum ist nur ein Linienpaar zu beobachten [37].

Für den Fall $I = 3/2$ und $\theta = 0$ läßt sich das Magnetfeld aus der Linienaufspaltung aus dem Ausdruck

$$B = \frac{\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'}}{2\gamma} \quad (6.7)$$

errechnen [37].

6.4 Relaxation

In einem Spinsystem, das keine Vorzugsrichtung sieht, ergibt sich eine völlig isotrope Orientierung der Spins in alle Raumrichtungen. Nach dem Anlegen eines Magnetfeldes existiert für die Spins eine Raumrichtung, die energetisch bevorzugt ist, d. h. für die Spins ist eine antiparallele Ausrichtung zur Feldrichtung energetisch günstig. Für die Spins ergeben sich die Energieniveaus E_{α} mit $\alpha = I, I-1, \dots, -I$. Die Verteilung der Spins auf die einzelnen Energieniveaus E_{α} entspricht im thermischen Gleichgewicht der Boltzmann-Verteilung d. h. das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten ρ der Energieniveaus E_{α} ist gegeben durch [33]

$$\frac{\rho(E_1)}{\rho(E_2)} = \frac{e^{-E_1/k_B T}}{e^{-E_2/k_B T}}.$$

Damit sich eine Magnetisierung M_z in Richtung des Feldes einstellen kann, muß das Spinsystem Kontakt zu einem Reservoir zum Energieaustausch besitzen. Rein phänomenologisch wird sich die Magnetisie-

zung M_z nach der Gleichung

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

einstellen, mit der charakteristischen Zeit T_1 [33].

Die Magnetisierungen senkrecht zur Feldrichtung des angelegten magnetischen Feldes, M_x und M_y , müssen im Gleichgewicht verschwinden. Diese Magnetisierungen sollten also nach den Gleichungen

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$$

und

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

verschwinden, mit der charakteristischen Zeit T_2 . Die Magnetisierungen kommen damit jeweils mit dem Gitter ins Gleichgewicht entsprechend des zeitlichen Verlaufs einer Exponentialfunktion mit den charakteristischen Zeiten T_1 bzw. T_2 , die als longitudinale Relaxationszeit und transversale Relaxationszeit bezeichnet werden. Weiterhin sind die Bezeichnungen Spin-Gitter-Relaxationszeit für T_1 und Spin-Spin-Relaxationszeit für T_2 gebräuchlich. Die gleichen Verhältnisse stellen sich ein, wenn das Spinsystem durch ein angelegtes magnetisches Wechselfeld gesättigt wird, wobei unter Sättigung das Herbeiführen einer Gleichheit der Besetzungszahlen der Energieniveaus verstanden wird.

Aus den Relaxationszeiten, insbesondere deren Temperaturabhängigkeit, lassen sich wichtige Aufschlüsse über die Dynamik des gesamten Systems, Spinsystem und Umgebung, gewinnen. Dies sei am Beispiel der Bloch-Wangsness-Redfield-Theorie kurz erläutert. Eine detaillierte Darstellung dieser Theorie findet sich in [33].

Diese Theorie behandelt ein Spinsystem isolierter Spins in einem Magnetfeld mit einer statischen Komponente in z -Richtung H_z , sowie fluktuierenden Komponenten in x -, y - und z -Richtung der Stärke $\overline{H_x}$, $\overline{H_y}$, $\overline{H_z}$ und τ als deren Korrelationszeit. Als Ergebnis liefert die Redfield-Theorie eine Abhängigkeit der Relaxationszeiten von den fluktuierenden Komponenten des Feldes der Form

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 (\overline{H_x^2} + \overline{H_y^2}) \frac{\tau}{1 + \nu_0^2 \tau^2}$$

$$\frac{1}{T_{2x}} = \gamma^2 (\overline{H_z^2} + \overline{H_y^2}) \frac{\tau}{1 + \nu_0^2 \tau^2}$$

$$\frac{1}{T_{2y}} = \gamma^2 (\overline{H_z^2} + \overline{H_x^2}) \frac{\tau}{1 + \nu_0^2 \tau^2}$$

Die T_1 -Zeit hängt nur von den fluktuierenden Komponenten senkrecht zur Feldrichtung ab, während für

die T_2 -Zeit die Komponenten in Richtung des Feldes und senkrecht dazu bestimmend sind. Bezogen auf die Cu-NQR in Kupratsupraleitern lassen sich aus den Relaxationszeiten Informationen über die Art der fluktuierenden Felder sowie deren Richtung gewinnen. In Kupratsupraleitern ist die Richtung der c -Achse als Richtung des EFG ausgezeichnet. Der Kernspin präzidiert aufgrund der Quadrupolwechselwirkung um die c -Achse. Findet man bei tiefen Temperaturen sehr kurze Relaxationszeiten im Bereich von $T_1 \approx 100$ ms und $T_2 \approx 50 \mu\text{s}$ so müssen die Feldfluktuationen eine relativ hohe Stärke aufweisen. Die die Relaxation bestimmenden Feldfluktuationen können nun elektrischer Natur sein, als Fluktuationen des EFG und über das Quadrupolmoment ankoppeln, oder aber magnetischer Natur und über den Spin ankoppeln. Als Fluktuationen des EFG kämen Schwingungen des Gitters (Phononen) oder aber Ladungsfluktuationen in Betracht. Bei tiefen Temperaturen von 4,2 K sind nun allerdings kaum Phononen angeregt was eine Relaxation über eine Phononwechselwirkung unwahrscheinlich erscheinen läßt. Es kommen also nur Ladungsfluktuationen oder magnetische Fluktuationen in Betracht. Welcher der beiden Mechanismen in Betracht kommt muß durch weitere Untersuchungen wie z. B. kernmagnetische Resonanzuntersuchungen an der gleichen Substanz geklärt werden. Treten hier ebenfalls relativ kurze Relaxationszeiten auf und deutet deren Temperaturverlauf auf magnetische Fluktuationen, wie im vorliegendem Fall der Hg-1223 Verbindung [34], läßt sich daraus folgern, daß die Relaxation in der Kernquadrupolresonanz ebenfalls von magnetischen Feldfluktuationen dominiert wird. Die sehr kurze T_2 -Zeit, relativ zu einem T_1 von 100 ms betrachtet, deutet dann darauf hin, daß die Feldfluktuationen keineswegs isotrop sein können, sondern eine Vorzugsrichtung in c -Richtung besitzen.

6.5 Kreuzrelaxation

Kreuzrelaxation bezeichnet im Allgemeinen einen Relaxationsprozeß bei dem die Relaxation über mehrere Niveaus erfolgt, die nicht unbedingt zum gleichen Spinsystem gehören müssen, d. h. Spins gleicher Kerne auf äquivalenten Positionen im Kristallgitter sein müssen. Im Folgendem sei unter Kreuzrelaxation ein Relaxationsprozeß verstanden, bei dem in den Relaxationsprozeß mehrere Niveaus eingebunden sind, die untereinander und mit dem Gitter innerhalb verschiedener Zeitkonstanten ins Gleichgewicht kommen.

Der longitudinale Relaxationsprozeß, so wie er in erster Näherung eingeführt wurde, verläuft einfach-exponentiell. Nach dem Konzept der Spintemperatur, d. h. der Annahme einer Besetzungswahrscheinlichkeit der Niveaus des Spinsystems entsprechend einer Boltzmannverteilung, bleibt diese Annahme auch gültig. Allerdings wird hierbei vorausgesetzt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den einzelnen Niveaus sämtlich gleich ist, was unter der Annahme einer Spin-Spin-Wechselwirkung als Austauschmechanismus ein äquidistantes Niveauschema voraussetzt [39].

In einem System mit mehreren Niveaus müssen alle Niveaus untereinander im Gleichgewicht stehen. Der Relaxationsprozeß in einem System mit den Energieniveaus E_n , den Besetzungswahrscheinlichkeiten dieser Niveaus ρ_n und den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Niveaus W_{nm} wird beschrieben durch einen Satz von Ratengleichungen der Form

$$\frac{d\rho_n}{dt} = \sum_m (\rho_m W_{mn} - \rho_n W_{nm}).$$

Unter der Annahme $W_{mn} = W_{nm}$ erhält man die Spin-Gitter Relaxationszeit [33]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{m,n} W_{mn} (E_m - E_n)^2}{\sum E_n^2}.$$

Es ergibt sich damit auch für ein Mehrniveau-System eine einfach-exponentielle Relaxation, gekennzeichnet durch nur eine Relaxationszeit T_1 .

Sind die Energieniveaus nicht äquidistant angeordnet, wie im Falle einer Aufspaltung der Quadrupolniveaus durch ein schwaches, magnetisches Feld, so ist die Spin-Spin Wechselwirkung nicht mehr für alle Spins des Systems gleich stark. Ebenso ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Niveaus nicht mehr identisch für alle m, n . Die einzelnen Niveaus kommen jetzt also untereinander und mit dem Gitter innerhalb verschiedener Zeiten ins Gleichgewicht. Dies hat zur Folge, daß zum einen die Spin-Gitter-Relaxation nicht mehr nur durch eine Relaxationszeit gekennzeichnet ist, also jetzt mehrfach-exponentiell verläuft, und zum anderen von den Anfangsbedingungen abhängt [40]. Als Beispiel sei die Spin-Gitter-Relaxation von Cu in Hg-1201 im NMR Experiment genannt. Die Spin-Gitter Relaxation verläuft hier aufgrund der Aufspaltung der Zeeman-Niveaus durch die Quadrupolwechselwirkung zweifach-exponentiell [41].

Quantitative Berechnungen dieser Spin-Gitter-Relaxationszeiten gestalten sich recht schwierig, da die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Niveaus genau bekannt sein müssen, die wiederum von mehreren Parametern wie z. B. der Stärke der Fourierkomponente des fluktuierenden Feldes bei den Übergangsfrequenzen zwischen den Niveaus abhängen.

Die mehrfach-exponentielle Relaxation und die Abhängigkeit der Relaxation von den Anfangsbedingungen sind jedoch allgemein gültig und seien an folgendem Beispiel erläutert.

Betrachtet wird ein fiktives 3-Niveau-System mit den Niveaus E_n , $n = 1, 2, 3$. Die Besetzung der Niveaus entspreche im Gleichgewicht einer Boltzmannverteilung und die Übergangswahrscheinlichkeiten seien $W_{n,m}$ für Übergänge von den Niveaus E_n nach E_m . Ferner seien nur Übergänge zwischen benachbarten Niveaus zugelassen. Das System besitze nicht äquidistante Abstände der Niveaus, also $W_{1,2} \neq W_{2,3}$ und es sei $W_{1,2} \ll W_{2,3}$.

Anfangsbedingung 1: die Besetzung der Niveaus 1 und 2 wird während einer Zeit $\tau \ll 1/W_{2,3}$ aus der Gleichgewichtsbesetzung gebracht, die Besetzung des Niveaus 3 bleibt dabei unverändert. Die Relaxation verläuft einfach-exponentiell, da die Besetzung des Niveaus 3 nicht geändert wurde.

Anfangsbedingung 2: die Besetzung der Niveaus 1 und 2 wird für eine Zeit $\tau \approx 1/W_{2,3}$ aus der Gleichgewichtslage gebracht. Während dieser Zeit erfolgen nun durch die internen Relaxationsmechanismen Übergänge von dem Niveau 2 in das Niveau 3. Bei der Relaxation kommen die Niveaus 1 und 2 untereinander

in der Zeit $1/W_{1,2}$ ins Gleichgewicht. Da nun aber die Besetzungszahl des Niveaus 3 ebenfalls verändert wurde müssen die Niveaus 2 und 3 mit der wesentlich längeren Relaxationszeit $1/W_{2,3}$ untereinander ins Gleichgewicht kommen. Die Relaxation verläuft nun doppelt exponentiell, da die Relaxation der Niveaus 1 und 2 mit der Relaxationszeit $1/W_{1,2}$ der Relaxation der Niveaus 2 und 3 mit der Relaxationszeit $1/W_{2,3}$ folgen muß.

Diese Abhängigkeit der Relaxation von den Anfangsbedingungen ist allgemeingültig für ein System mit nicht äquidistanten Niveaus. Quantitative Betrachtungen finden sich in [40].

Analytisch läßt sich die longitudinale Relaxation über ein System gekoppelter Differentialgleichungen beschreiben. Dazu sei als erstes der relativ einfach zu beschreibende Fall der Quadrupolaufspaltung der Zeeman-Niveaus eines $I = 3/2$ Kernes betrachtet. Die Quadrupolenergie sei klein gegen die Zeemanenergie, so daß die Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergänge zwischen benachbarten Niveaus identisch sind und die Besetzungen der $|1/2|$ Niveaus gleich den $|3/2|$ Niveaus gesetzt werden können. Für Übergänge mit $\Delta m \pm 2$ gelte ebenfalls eine gleiche Übergangswahrscheinlichkeit und es liege nur Quadrupolrelaxation vor. Die Niveaus seien durch $\pm m$ und die Übergänge zwischen den Niveaus durch die Übergangsraten W_m entsprechend Abbildung 6.1 gekennzeichnet.

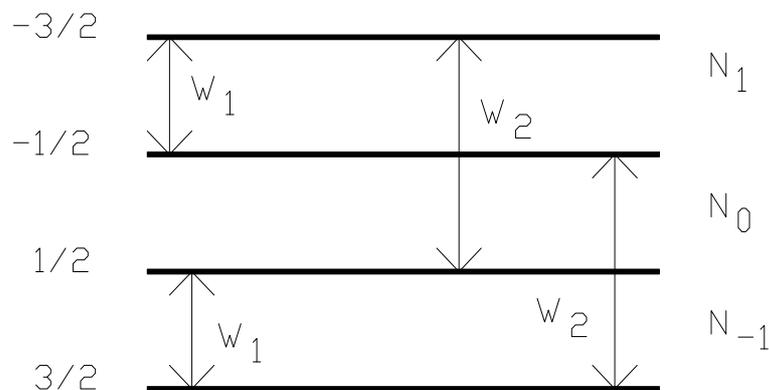


Abbildung 6.1: Quadrupolaufspaltung eines $I = 3/2$ Spinsystems. Die Quadrupolenergie ist klein gegen die Zeemanenergie, so daß gilt $W_1 = W_2$.

Seien ferner die Besetzungszahlen der Niveaus N_m und die Besetzungszahlunterschiede $N_{m+1} - N_m$ benachbarter Niveaus durch $N_{m+1/2}$ gekennzeichnet, so ergibt sich unter der Bedingung symmetrischer Anfangsbedingungen $N_{10} = N_{-10}$ folgender Satz von gekoppelten Differentialgleichungen [40]:

$$\frac{d}{dt}N_1 = -2N_1W_1$$

$$\frac{d}{dt}N_0 = 2N_1(W_1 - W_2) - 2N_0. \quad (6.8)$$

Die allgemeine Lösung dieses Gleichungssystems besteht aus einer Linearkombination von Exponentialfunktionen der Form

$$N_m(t) = \sum_{m=1}^2 a_m \exp(\lambda_m t), \quad (6.9)$$

wobei die Koeffizienten a_m von den Anfangsbedingungen und dem Verhältnis W_1/W_2 Abhängen und sich die λ_m aus den Übergangsraten W_1 und W_2 zusammensetzen. Für die speziellen Fällen $N_1 = N_{-1}$ und $W_1 \neq W_2$ und der Anfangsbedingung $N_{01} = N_{00} = N_{0-1}$ (Anlegen des B-Feldes an das unmagnetisierte System) ergibt sich als Lösung des Gleichungssystems 6.8 für die Relaxation des $\pm 1/2$ Überganges

$$\frac{N_0}{n_0}(t) = 1 + \exp(-2W_1 t) - 2 \cdot \exp(-2W_2 t).$$

Wird als Anfangsbedingung der Übergang $\pm 1/2$ gesättigt, so ergibt sich die Lösung

$$\frac{N_0}{n_0}(t) = 1 - (W_2/(W_1 + W_2)) \cdot \exp(-2W_1 t) - (W_1/(W_1 + W_2)) \cdot \exp(-2W_2 t).$$

Das Relaxationsverhalten ist also, wie weiter oben beschrieben, zweifach-exponentiell und von den Anfangsbedingungen abhängig, wobei die a_m von den Anfangsbedingungen abhängen. Für $W_1 = W_2$ allerdings ergibt sich stets ein einfach-exponentielles Relaxationsverhalten, unabhängig von den Anfangsbedingungen. Ein wesentlich komplexeres Verhalten erhält man für den Fall einer nicht äquidistanten, magnetischen Aufspaltung der Quadrupolniveaus eines $I = 3/2$ Kernes, wenn sowohl elektrische als auch magnetische Relaxationsprozesse beteiligt sind. Abbildung 6.2 zeigt das Niveauschema für diesen Fall mit den Übergangsraten W_1 - W_5 .

Für den Fall einer nicht äquidistanten Niveaufspaltung gilt im Allgemeinen $W_1 \neq W_2 \neq W_3 \neq W_4 \neq W_5$, weswegen der Relaxationsprozeß jetzt durch 5 Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt wird und der Relaxationsprozeß somit nicht einfach-exponentiell ist. Die Änderung der Besetzungszahldifferenz der Niveaus $+3/2$ und $+1/2$ wird jetzt durch das System gekoppelter Differentialgleichungen:

$$\frac{d}{dt}N_1 = -N_1 W_1 + (N_0 - N_1)W_2 + N_0 W_3 + (N_0 + N_{-1})W_4$$

$$\frac{d}{dt}N_0 = N_1 + (N_1 - N_0)W_2 - N_0 W_3 + (N_{-1} - N_0)W_4 + N_{-1} W_5$$

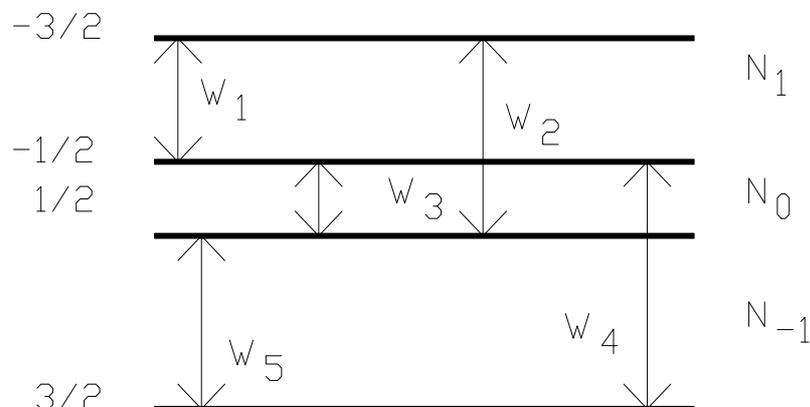


Abbildung 6.2: Zeemanaufspaltung der Quadrupolniveaus eines $I = 3/2$ Kernes. Die Niveaus sind nicht äquidistant und die Relaxation wird durch 5 Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt.

$$\frac{d}{dt}N_{-1} = -N_{-1}W_1 + (N_0 - N_{-1})W_2 + N_0W_3 + (N_0 - N_1)W_4$$

beschrieben.

Die Lösung ist eine Linearkombination aus 3 Exponentialfunktionen, entsprechend 6.9, mit Koeffizienten a_m , die wieder von den Anfangsbedingungen $N_{10} - N_{-10}$ abhängen. Analog des Verhaltens des oben beschriebenen fiktiven drei-Niveau-Systems, lassen sich die Anfangsbedingungen durch unterschiedlich lange Sättigungszeiten variieren. Eine Änderung der Anfangsbedingungen führt über die Änderung der a_m zu einer Änderung des Relaxationsverhaltens von einfach-exponentiell bis dreifach-exponentiell. Ob die einzelnen Exponentialfunktionen in der gemessenen Relaxationskurve aufgelöst werden können, hängt vom Verhältnis der λ_m/λ_{m+1} und davon ab, über welchen Bereich der Relaxationsprozeß verfolgt werden und damit wie gut der Übergang gesättigt werden kann. In Pulverproben besteht hinsichtlich der Übergangsfrequenzen zwar keine Abhängigkeit bezüglich des Winkels zwischen den einzelnen Körnern und der Spulenachse, jedoch besteht eine Abhängigkeit des effektiven B_1 -Feldes von dem Winkel zwischen der Symmetrieachse des EFG und der Achse der Detektorspule. Bei Durchführung eines Relaxationsexperimentes an Pulverproben mit einer spektralen Breite des B_1 -Feldes kleiner als die spektrale Breite des Spektrums ist eine vollständige Sättigung der Linie in der Regel nicht möglich. Eine Auflösung der einzelnen Exponentialfunktionen des Relaxationsprozesses ist unter diesen Bedingungen nicht möglich. Die in der Anpassung erscheinenden Relaxationszeiten stellen bei einer unvollständigen Sättigung des Überganges

von 40 % bis 60 % einen Mittelwert der λ_m s dar. Eine Variation der Anfangsbedingungen führt daher zu einer Variation dieses Mittelwertes und die durch die Anpassung ermittelten Relaxationszeiten zeigen eine Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen.

Relaxationsexperimente, in denen die Sättigungszeiten variiert werden, bieten die Möglichkeit zwischen verschiedenen Arten von Linienaufspaltungen und Relaxationsmechanismen zu unterscheiden. Spaltet ein Quadrupolübergang aufgrund einer räumlichen Variation des EFG in mehrere Linien auf, so bleibt in jeder Region die zweifache Entartung der Quadrupolniveaus erhalten. Die longitudinale Relaxation ist somit gekennzeichnet durch einen einfach-exponentiellen Relaxationsprozeß deren Zeitkonstante λ_m unabhängig ist von den Anfangsbedingungen. Spaltet der Übergang aufgrund der Aufhebung der Entartung auf, so ist der Relaxationsverlauf im Allgemeinen nicht mehr nur durch eine Relaxationszeit gekennzeichnet. Sind weiterhin nicht nur die Koeffizienten a_m , sondern ebenfalls die gemessenen Relaxationszeiten von den Anfangsbedingungen abhängig, so ist dies ein sicherer Hinweis auf eine Niveaufspaltung durch Aufhebung der Entartung der Quadrupolniveaus.