

Über die Dynamik von Tetramethylammonium in sodalith-artigen Strukturen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt am
Institut für Geowissenschaften – Mineralogie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

von
Diplom-Mineraloge
Carsten Griewatsch

Kiel, 1998

Referent:	Prof. Dr. W. Depmeier
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr. B. Winkler
Tag der mündlichen Prüfung:	5.2.99
Zum Druck genehmigt:	5.2.99

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	vi
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Nomenklatur, Abkürzungen und Symbole	3
3 Aus der Literatur	7
3.1 TMA in der silikatischen Sodalith-Struktur (TMASOD)	7
3.1.1 Synthetischer Tetramethylammoniumsodalith	8
3.1.2 Das Mineral Tsaregorodtsevit	9
3.1.3 Untersuchungsmethoden	11
3.2 TMA in Hydroxid-Hydraten	12
3.2.1 Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat (TMAHPH)	12
3.3 Dynamik von TMA	16
3.3.1 Die interne TMA-Dynamik	16
3.3.1.1 Die Eigenschwingungen von TMA	16
3.3.1.2 Die Reorientierung von Methylgruppen in TMA	17
3.3.2 Die externe TMA-Dynamik	18
4 Synthese	21
4.1 TMASOD	21
4.2 TMAHPH	23
5 Die Normalschwingungen von TMA	25
5.1 Die Konformation von TMA	25
5.2 Gruppentheoretische Ableitung	25
5.3 Klassifikation von Normalschwingungen	29
5.4 Zuordnung der 45 Normalschwingungen	30
5.4.1 Die vier Schwingungstypen des NC_4 -Grundgerüsts	30
5.4.2 Die 15 allgemeinen Schwingungstypen	32
6 Experimente und Ergebnisse	33
6.1 Mikrosondenanalyse von TMASOD	33
6.2 Hochaufgelöste Synchrotron-Pulverbeugung	34
6.2.1 Experimentelle Details	34

6.2.2	Ergebnisse	34
6.3	Druckabhängige Pulverdiffraktometrie mit einer DAC	35
6.3.1	Einführung	35
6.3.2	Experimentelle Details	36
6.3.2.1	Aufbau und Funktionsweise einer Diamantstempelzelle	36
6.3.2.2	Aufbau und Funktionsweise des Bildplattensystems	37
6.3.2.3	Präparation und Versuchsdurchführung	37
6.3.3	Ergebnisse	39
6.4	Temperaturabhängige quasielastische Neutronenstreuung	42
6.4.1	Theoretische Grundlagen	43
6.4.1.1	Allgemeine Eigenschaften von Neutronen	43
6.4.1.2	Energie- und Impulsübertrag	43
6.4.1.3	Wechselwirkung von Neutronen mit Atomkernen	44
6.4.1.3.1	Betrachtung von einzelnen Atomkernen	44
6.4.1.3.2	Spin-Inkohärenz	45
6.4.1.3.3	Isotopen-Inkohärenz	45
6.4.1.4	Streufunktionen	45
6.4.2	Experimentelle Details	49
6.4.3	Ergebnisse	51
6.5	Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)	55
6.5.1	Theoretische Grundlagen	55
6.5.2	²⁹ Si-MAS-NMR	59
6.5.2.1	Experimentelle Details	60
6.5.2.2	Ergebnisse	60
6.5.3	¹ H-MAS-NMR und ¹³ C-CP-MAS-NMR	62
6.5.3.1	Experimentelle Details	62
6.5.3.2	Ergebnisse	62
6.5.3.2.1	Chemische Verschiebung	63
6.5.3.2.2	Longitudinale Relaxationszeit (T_1)	65
6.6	Raman-Spektroskopie	66
6.6.1	Theorie	66
6.6.1.1	Polarisation der Raman-Linien	68
6.6.1.2	Fermi-Resonanz	68
6.6.2	Experimentelle Details	69
6.6.3	Ergebnisse	70
6.6.3.1	TMASOD	70
6.6.3.2	TMAHPH	70
6.6.3.3	Diskussion	71
7	Computer-Experimente	73
7.1	Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie	73
7.1.1	Die Schrödinger-Gleichung eines Vielelektronen-Systems	73
7.1.2	Ansätze zur Lösung der Schrödinger-Gleichung	75
7.1.2.1	Hartree-Methode	75
7.1.2.2	Hartree-Fock-Methode (HF)	76
7.1.2.3	Dichte-Funktional-Theorie (DFT)	76
7.1.3	Hohenberg-Kohn-Theorem	76
7.1.4	Kohn-Sham-Gleichungen	77

7.1.5	Näherungen für die Austausch-Korrelations-Energie	78
7.1.5.1	Lokale Dichtenäherung (LDA)	78
7.1.5.2	Generalisierte Gradientennäherung (GGA)	79
7.1.6	Programmtechnische Aspekte zur Implementation der DFT	79
7.1.6.1	Periodische Randbedingungen („periodic boundary conditions“)	79
7.1.6.2	Abrastern des reziproken Raumes („ \mathbf{k} -point sampling“)	80
7.1.6.3	Basisfunktionen und „cutoff“-Energie	80
7.1.6.4	Kohn-Sham-Gleichungen mit ebenen Wellen	81
7.1.6.5	Pseudopotential-Theorie	81
7.1.6.6	Direkte Minimierung des Kohn-Sham-Funktional	82
7.1.6.7	Konstruktion einer selbstkonsistenten Lösung („SCF“-Zyklus)	82
7.1.6.8	Ewald-Summation	82
7.1.6.9	Ionische Relaxation / Geometrieoptimierung	83
7.1.6.10	Pulay-Kräfte und Pulay-Druck	83
7.1.7	Beschreibung der verwendeten Programme	84
7.1.7.1	CASTEP	84
7.1.7.2	CETEP	84
7.1.7.3	ADF	84
7.2	Rechnungen zum Hochdruckverhalten von CsHSO ₃	85
7.2.1	Motivation	86
7.2.2	Details zur Durchführung der Computer-Experimente	86
7.2.3	Ergebnisse	87
7.2.3.1	Rechnungen bei 0 GPa	87
7.2.3.2	Rechnungen bei Drücken bis zu 60 GPa	87
7.3	Berechnung der Eigenschwingungen von TMA	94
7.3.1	Motivation	94
7.3.2	Details zur Durchführung der Computer-Experimente	94
7.3.3	Ergebnisse	95
7.3.3.1	Berechnungen an freiem Ethan	95
7.3.3.2	Vergleich der ekliptischen und gestaffelten Konformation von TMA	97
7.3.3.3	Die Methylgruppen-Rotationspotentiale in TMA	97
7.3.3.4	Die Eigenschwingungen von TMA	100
7.4	Geometrieoptimierung von TMASOD	101
7.4.1	Motivation	101
7.4.2	Details zur Durchführung der Computer-Experimente	101
7.4.3	Ergebnisse	102
7.4.3.1	Die Volumenabhängigkeit der totale Energie von TMASOD	102
7.4.3.2	Kompressionsmechanismus von TMASOD	104
7.4.3.2.1	Allgemeine Einführung	104
7.4.3.2.2	Mechanismen zur Volumenreduktion der Sodalith-Struktur	105
7.4.3.2.3	Verzerrung der TO ₄ -Tetraeder	105
7.4.3.2.4	Ergebnisse der Geometrieanalyse	106
8	Zusammenfassung und Diskussion	111
A	Vergleich von α, β-TMAHPH und β-TMAOH \cdot 4,6 H₂O	115

B	Isotherme Zustandsgleichungen	121
C	Erste Variation eines Funktionals	125
D	CsHSO₃-Strukturparameter zwischen 0 und 60 GPa	127
E	Verfeinerte Parameter der T_1-„Inversion-Recovery“-NMR-Spektren	129
	Literaturverzeichnis	131
	Index	145

Abbildungsverzeichnis

3.1	4er- und 6er-Ringe in der Sodalith-Struktur	7
3.2	Die Kristallstruktur des Minerals Sodalith	8
3.3	Aluminium/Silizium-Verteilung in TMASOD und Tsaregorodtsevit	10
3.4	Hochtemperatur-Phasensequenz von Tsaregorodtsevit	11
3.5	Phasendiagramm des binären Systems TMAOH–H ₂ O	13
3.6	Die Kristallstruktur von α , β -TMAHPH und β -TMAOH · 4,6 H ₂ O	15
3.7	Phasensequenz von TMAHPH	16
3.8	Übersicht über Schwingungsspektren von TMA-Verbindungen aus der Literatur	17
4.1	Syntheseprodukte mit TMASOD und Fremdphasen	22
5.1	TMA — ekliptische und gestaffelte Konformation	25
5.2	Die vier Schwingungstypen des NC ₄ -Grundgerüsts	32
6.1	Aluminiumgehalt in TMASOD / Mikrosondenanalyse	33
6.2	Isotrope Linienverbreiterung im Pulverdiffraktogramm von TMASOD	34
6.3	Aufbauskitze einer DAC (modifizierter Merrill-Bassett-Typ)	36
6.4	Experimenteller Aufbau des Bildplattensystems	38
6.5	Hochdruck-Pulverdiffraktogramm von TMASOD	39
6.6	Druckabhängige Reflexlagenverschiebung von TMASOD und NaCl	40
6.7	Experimentelle Druckabhängigkeit des Volumens von TMASOD	41
6.8	Aufbauskitze des MIBEMOL-Spektrometers am LLB	50
6.9	Streugeometrie des MIBEMOL-Spektrometers im reziproken Raum	50
6.10	Zusammenhang zwischen Energieübertrag und Streuvektor für das MIBEMOL-Spektrometer	51
6.11	Quasielastische Streuung von TMASOD bei 268 K	52
6.12	Quasielastische Verbreiterung von TMASOD bei 293 K	53
6.13	Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienverbreiterung von TMAHPH	53
6.14	Aktivierungsenergien für die TMA-Bewegung in TMASOD und TMAHPH aus QENS	54
6.15	Zeitlicher Verlauf der longitudinalen und transversalen Relaxation	57
6.16	Idealisierte Pulsfolge bei der „Inversion-Recovery“-Technik	58
6.17	Typischer Verlauf der Relaxationszeit nach der BPP-Gleichung	59
6.18	²⁹ Si-MAS-NMR-Spektrum von TMASOD	60
6.19	¹ H- <i>T</i> ₁ -„Inversion-Recovery“-Spektrum von TMASOD bei 360 K	63
6.20	¹³ C- <i>T</i> ₁ -„Inversion-Recovery“-Spektrum von TMASOD bei 240 K	64
6.21	¹³ C- <i>T</i> ₁ -„Inversion-Recovery“-Spektrum von TMAHPH bei 170 K	64
6.22	Temperaturabhängigkeit der ¹ H- und ¹³ C- <i>T</i> ₁ -Relaxationszeit in TMASOD und TMAHPH	65
6.23	Aufbauprinzip des verwendeten FT-Raman-Spektrometers	69

6.24	Raman-Spektren von TMASOD zwischen 9 und 300 K	70
6.25	Raman-Spektren von TMAHPH zwischen 10 und 300 K	71
6.26	Linienaufspaltungen im C–H-Streckschwingungsbereich von TMA	72
7.1	Schematischer Vergleich — Pseudopotential und reales Kernpotential	81
7.2	Die berechnete Struktur von CsHSO ₃ bei 0 GPa	87
7.3	Druckabhängigkeit des berechneten CsHSO ₃ -Elementarzellenvolumens	88
7.4	Anisotropie der Kompressibilität von CsHSO ₃	89
7.5	Elektronendichte von CsHSO ₃ bei 0 und 60 GPa	90
7.6	Druckabhängigkeit vom Cs–O- und S–O-Abstand in CsHSO ₃	90
7.7	Druckabhängigkeit des S–H- und S–H···O-Abstandes in CsHSO ₃	91
7.8	Druckabhängigkeit des inter- und intramolekularen O–H-Abstandes in CsHSO ₃	91
7.9	S–H-Bindungspotential bei verschiedenen Drücken	92
7.10	Druckabhängigkeit der S–H-Streckschwingungsfrequenz ν_{SH} von 0 bis 60 GPa	93
7.11	Berechnetes Methylgruppen-Rotationspotential von Ethan	95
7.12	C–C-Abstand und C–C–H-Winkel in der gestaffelten und ekliptischen Konformation von Ethan	96
7.13	Potentialverlauf beim Übergang von gestaffelter zu ekliptischer Konformation in TMA	99
7.14	Einfluß der Geometrierelaxation auf die Rotationspotentiale in TMA	100
7.15	N–C-Abstand und N–C–H-Winkel in der gestaffelten und teil-ekliptischen Konformation von TMA	100
7.16	TMA-Orientierungen in TMASOD in der Schmidtschen Projektion	102
7.17	Berechnete totale Energie von TMASOD für verschiedene TMA-Orientierungen	103
7.18	Mechanismen der Gerüst-Verzerrung in Sodalithen	105
7.19	Gitterkonstanten-Abhängigkeit der Tilt-Winkel für TMASOD	106
7.20	Gitterkonstanten-Abhängigkeit der Tetraeder-Volumina für TMASOD	107
7.21	Gitterkonstanten-Abhängigkeit der T–O–T-Winkel für TMASOD	108
7.22	Gitterkonstanten-Abhängigkeit der longitudinalen Tetraeder-Verzerrung für TMASOD	108
7.23	Gitterkonstanten-Abhängigkeit der Winkel-Verzerrung für TO ₄ -Tetraeder in TMASOD	109
A.1	Vergleich α , β -TMAHPH und β -TMAOH · 4,6 H ₂ O / Blick parallel [100]	116
A.2	” ” ” ” ” / ” ” [010]	117
A.3	” ” ” ” ” / ” ” [001]	118
A.4	” ” ” ” ” / ” ” [110]	119
A.5	” ” ” ” ” / ” ” [1 $\bar{1}$ 0]	120
B.1	Graphischer Vergleich verschiedener Zustandsgleichungen	124

Tabellenverzeichnis

3.1	Atomkoordinaten von TMASOD nach Bärlocher und Meier (1969)	9
3.2	Atomkoordinaten von Tsaregorodtsevit nach Sokolova et al. (1991a)	11
3.3	Stabilitätsbereiche der TMAOH-Hydrate nach Stäben (1993)	13
3.4	Experimentelle Rotationsbarrieren für TMA	19
5.1	Charaktertafel für $\bar{4}3m$, T_d	26
5.2	Experimentell bestimmte und berechnete Schwingungsfrequenzen von TMA	31
6.1	Experimentelle Druckabhängigkeit der Gitterkonstante von TMASOD	41
6.2	Der Kompressionsmodul K_0 von verschiedenen Sodalithen	42
6.3	Streulängen und Streuquerschnitte einiger Elemente und Isotope	46
6.4	Verfeinerte $Q^4(nAl)$ -Anteile für das ^{29}Si -MAS-NMR-Multiplett von TMASOD	61
6.5	Mit T_1 -NMR bestimmte Aktivierungsenergien für TMASOD und TMAHPH	65
7.1	CsHSO ₃ -Strukturparameter / Vergleich von Experiment und Rechnung	88
7.2	S–H-Streckschwingungsfrequenz in CsHSO ₃ zwischen 0 und 60 GPa	93
7.3	Berechnete Bindungslängen und Winkel von Ethan	96
7.4	Berechnete Bindungslängen und Winkel von TMA	98
7.5	Rotationsbarrieren für Methylgruppen-Rotation in TMA	99
7.6	Berechnetes E_0 , a_0 und K_0 für verschiedene TMA-Orientierungen in TMASOD	103
A.1	Die Beziehungen der Achsen in α , β -TMAHPH und β -TMAOH · 4,6 H ₂ O	115
B.1	Der Kompressionsmodul einiger ausgewählter Minerale	123
D.1	Atomkoordinaten von CsHSO ₃ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ für 0 GPa	127
D.2	CsHSO ₃ -Strukturparameter zwischen 0 und 60 GPa	128
E.1	Verfeinerte Parameter der 1H - T_1 -Spektren von TMASOD	129
E.2	Verfeinerte Parameter der ^{13}C - T_1 -Spektren von TMASOD	130
E.3	Verfeinerte Parameter der ^{13}C - T_1 -Spektren von TMAHPH	130

Kapitel 1

Einleitung

Nanoporöse Zeolithe besitzen eine sehr große Bedeutung für katalytische Prozesse in der chemischen Industrie. Falls die gewünschten Reaktionen mit ausreichender Geschwindigkeit und Ausbeute ablaufen, liegt das unter anderem daran, daß sich die Edukte innerhalb der Poren im Zusammenspiel mit der sehr großen freien Oberfläche sehr leicht zu den gewünschten Produkten umsetzen lassen. Offensichtlich spielen hierbei die Wechselwirkungen der Edukt-Moleküle mit der Gerüststruktur der Zeolithe die zentrale Rolle. Um Voraussagen über die Wirksamkeit eines katalytischen Prozesses machen zu können, müssen diese Wechselwirkungen sehr gut verstanden sein. Da die eigentlichen Zeolithe aufgrund der großen Anzahl an Atomen in ihren Elementarzellen für detaillierte Untersuchungen ungeeignet sind, wählt man üblicherweise kleinere Modellsysteme, in denen vergleichbare Wechselwirkungen zwischen einem Gast und der zugehörigen Wirtstruktur vorliegen. Diese Modellsysteme sind somit experimentell leichter zugänglich und erlauben es dennoch, relevante Informationen zu gewinnen. Zudem sind selbst einfache Modellsysteme in der Regel komplex genug, um wissenschaftlich interessante Fragen aufzuwerfen.

„Everything should be made as simple as possible, but not simpler“ (A. Einstein)

Für das zu untersuchende Modellsystem wurde der Gast Tetramethylammonium, $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, (TMA) ausgewählt. Dieses Kation mit seinen Methylgruppen sollte sich einem Wirt gegenüber ähnlich einem organischen Molekül, z.B. einem Alkan, verhalten. Als Kation läßt es sich zudem leichter handhaben. Als Wirt wurde die Sodalith-Struktur

ausgewählt, dies ist der einfachste denkbare Zeolith. Tetramethylammonium-Sodalith, $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]$, (TMASOD) stellt somit das zu untersuchende Modellsystem dar. Im Vergleich mit dem Clathrathydrat Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, (TMAHPH) sollte der Einfluß der Wirtstruktur auf die Wechselwirkungen identifiziert werden. Der Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht im wesentlichen im Chemismus des Gerüsts. TMASOD besitzt ein kovalent gebundenes Aluminosilikatgerüst, wohingegen in TMAHPH über Wasserstoffbrücken verbundene OH^- -Anionen und H_2O die Struktur aufbauen. Die räumliche Anordnung der Poren, in denen sich das TMA befindet, ist in beiden Strukturen vergleichbar.

Die Natur der Wechselwirkungen in Gast-Wirt-Systemen läßt sich grundsätzlich auf unterschiedliche Art und Weise untersuchen. Die Methoden lassen sich z.B. danach unterteilen, ob statische oder dynamische Phänomene im Vordergrund stehen. Allerdings läßt sich keine strikte Trennung vollziehen, denn eine Verzerrung der Molekülgeometrie eines Gastes

kann sowohl mit „statischen“-Methoden wie z.B. spezielle Anwendungen der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) oder mit „dynamischen“-Methoden wie z.B. der Schwingungsspektroskopie untersucht werden. Unterschiedliche Ansätze bestehen allerdings darin, zum einen indirekt über Verzerrungen auf eine starke Wechselwirkung zu schließen, oder zum anderen direkt über z.B. Relaxationszeitmessungen Aktivierungsenergien zu bestimmen. Mit auf „ab initio“-Methoden basierenden Strukturberechnungen stehen heutzutage zusätzlich wertvolle Methoden zur Verfügung, die ergänzende, fast komplementäre Informationen liefern können. So lassen sich in sogenannten Computer-Experimenten Systeme definieren, die experimentell nicht zugänglich sind und dennoch einen Einblick in die zugrundeliegenden Wechselwirkungen liefern.

In dieser Arbeit wurde versucht, mit einem möglichst breit angelegten Satz an Methoden Informationen über die Systeme TMASOD und TMAHPH zu gewinnen. Hierbei stand, neben strukturellen Aspekten der Wirtstrukturen, die Dynamik des eingebauten TMA-Kations im Vordergrund. Die eingesetzten Methoden waren Raman-Spektroskopie, quasielastische Neutronenstreuung (QENS), ^1H - und ^{13}C - T_1 -Relaxationszeitmessungen, „ab initio“-Computer-Experimente, hochauflösende Synchrotronbeugung und Hochdruck-Pulverdiffraktometrie.

- In Kapitel 2 werden zunächst Akronyme, Abkürzungen und Symbole erklärt.
- Kapitel 3 gibt eine ausführliche Literaturübersicht über TMASOD, TMAHPH sowie weiteren Arbeiten, in denen die Dynamik des TMA-Kations untersucht wurde.
- Die Präparation der verwendeten Substanzen ist in Kapitel 4 beschrieben.
- In Kapitel 5 werden die Eigenschwingungen von TMA detailliert mit gruppentheoretischen Methoden hergeleitet. Im Anschluß daran wird eine Zuordnung der Schwingungstypen zu den experimentell bestimmten Banden sowie zu dem berechneten Schwingungsspektrum durchgeführt.
- In den einzelnen Abschnitten des 6. Kapitels werden zunächst die experimentellen Methoden beschrieben, technische Details zu den Experimenten beschrieben und schließlich die Ergebnisse diskutiert.
- Das Kapitel 7 ist den Computer-Experimenten gewidmet. Zunächst wird eine Einführung in die zugrundeliegende Theorie der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) gegeben, danach werden in drei Abschnitten Ergebnisse vorgestellt.
- Eine Zusammenfassung und die abschließende Diskussion ist in Kapitel 8 zu finden.

Kapitel 2

Nomenklatur, Abkürzungen und Symbole

Nomenklatur der verwendeten Substanzen

In dieser Arbeit werden einige Substanzen mit einem Akronym bezeichnet. Diese sind im folgenden aufgelistet:

CAM	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{MoO}_4$	Calciummolybdat-Aluminatsodalith
CAW	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{WO}_4$	Calciumwolframat-Aluminatsodalith
EASOD	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{Si}_6\text{O}_{12}$	Ethanolamin-Silicasodalith
EGSOD	$(\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{12}$	Ethylenglykol-Silicasodalith
SACr	$\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{CrO}_4$	Strontiumchromat-Aluminatsodalith
TGC	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{GeCl}_3$	Tetramethylammonium-Trichlorogermanat(II)
TMA	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	Tetramethylammonium-Kation
TMAHPH	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat
TMAOH	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	Tetramethylammoniumhydroxid
TMASOD	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{AlSi}_5\text{O}_{12}$	Tetramethylammonium-Sodalith
TRSS	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{12}$	Trioxan-Silicasodalith

Verwendete Symbole

ν	Streckschwingung	} Meckesche Symbole (Abschn. 5.3 S. 30)
ν_s	symmetrische Streckschwingung	
ν_{as}	anti- bzw. asymmetrische Streckschwingung	
δ	Biegeschwingung	
τ	Torsionsschwingung	
ρ	„rocking“-Mode	
ν_n	Schwingungstyp n (Abschn. 5.4 S. 30)	
Γ	Darstellung einer Gruppe (Abschn. 5.1 S. 27)	
40	voll-gestaffelte Konformation von TMA (Abschn. 7.3 S. 94)	
31	TMA mit einer ekliptischen Methylgruppe	
22	TMA mit zwei ekliptischen Methylgruppen	
13	TMA mit drei ekliptischen Methylgruppen	
04	voll-ekliptische Konformation von TMA	
111, 101a, 110a, 110b	TMA-Orientierungen bezüglich einer geordneten Si/Al-Verteilung (Abschn. 7.16 S. 102)	
Si ₀ , Si _I	Si ohne, bzw. mit einem benachbarten AlO ₄ -Tetraeder (Abschn. 7.4 S. 101)	
Q ⁴ (n Al)	dreidimensional vernetztes SiO ₄ -Tetraeder mit n benachbarten AlO ₄ -Tetraedern (Abschn. 3.1.3 S. 11)	
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit (Abschn. 6.55 S. 56)	
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit (Abschn. 6.55 S. 56)	

Akronyme und Abkürzungen

ADF	„Amsterdam Density Functional“ (Abschn. 7.1.7.3 S. 84)
β -Käfig	Baueinheit der Sodalith-Struktur (Abschn. 3.1 S. 7)
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-Algorithmus (Abschn. 7.1.6.9 S. 83)
BM-EOS	Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (Abschn. B S. 121)
BPP	Bloembergen et al. (1948) (Abschn. 6.5.1 S. 55)
CASTEP	„Cambridge Serial Total Energy Package“ (Abschn. 7.1.7.1 S. 84)
CETEP	„Cambridge Edinburgh Total Energy Package“ (Abschn. 7.1.7.2 S. 84)
CEA	„Commissariat à l’Energie Atomique“ (Abschn. 6.4.2 S. 49)
CG	„Conjugate Gradient“ (Abschn. 7.1.6.6 S. 82)
CNRS	„Centre National de la Recherche Scientific“ (Abschn. 6.4.2 S. 49)
CP	„Cross Polarization“ (Abschn. 6.5.1 S. 55)
CPU	„Central Processing Unit“ (Abschn. 7.4.2 S. 101)
DAC	„Diamond Anvil Cell“ (Abschn. 6.3 S. 35)
DFG	„Deutsche Forschungsgemeinschaft“ (Abschn. 6.5.2.1 S. 60)
DFT	Dichte-Funktional-Theorie (Abschn. 7.1 S. 73)
DTA	„Differential Thermal Analysis“ (Abschn. 6.5.3.2.2 S. 66)

E_H	Hartree-Energie (Abschn. 7.18 S. 77)
E_{XC}	Austausch-Korrelations-Energie (Abschn. 7.18 S. 77)
EISF	„Elastic Incoherent Structure Factor“ (Abschn. 6.4.1.4 S. 45)
EOS	„Equation of State“ (Abschn. B S. 121)
F	freie Energie (Helmholtz Free Energy) (Abschn. B S. 121)
FID	„Free Induction Decay“ (Abschn. 6.5.1 S. 55)
FT	Fouriertransformation (Abschn. 6.5.1 S. 55) (Abschn. 6.6.2 S. 69)
FWHM	„Full Width at Half Maximum“ (Abschn. 6.2.2 S. 34)
GGA	„Generalized Gradient Approximation“ (Abschn. 7.1.5.2 S. 79)
HF	Hartree-Fock (Abschn. 7.1.2.2 S. 76)
HLRS	Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart (Abschn. 7.4.2 S. 101)
INS	„Inelastic Neutron Scattering“ (Abschn. 6.4 S. 42)
IP	„Image Plate“ (Abschn. 6.3.2.2 S. 37)
IR	Infrarot (Abschn. 6.6 S. 66)
LDA	„Local Density Approximation“ (Abschn. 7.1.5.1 S. 78)
LLB	„Laboratoire Léon Brillouin“ (Abschn. 6.4.2 S. 49)
MAS	„Magic Angle Spinning“ (Abschn. 6.5.1 S. 55)
M-EOS	Murnaghan-Zustandsgleichung (Abschn. B S. 121)
MP	„Möller-Plesset“ (Abschn. 7.3.3.2 S. 97)
MSI	„Molecular Simulations Inc.“ (Abschn. 7.1.7.1 S. 84)
NMR	magnetische Kernresonanz (Abschn. 6.5 S. 55)
PBC	„Periodic Boundary Conditions“ (Abschn. 7.1.6.1 S. 79)
PDF	„Powder Diffraction File“ (Abschn. 6.3.2.3 S. 37)
ppm	„Parts per Million“ (Abschn. 6.5.1 S. 55)
QENS	„Quasielastic Neutron Scattering“ (Abschn. 6.4 S. 42)
RUM	„Rigid Unit Mode“ (Abschn. 7.4.3.2.1 S. 104)
SCF	„Self Consistent Field“ (Abschn. 7.1.6.7 S. 82)
SGI	„Silicon Graphics Inc.“ (Abschn. 7.4.2 S. 101)
STO	„Slater-Type Orbitals“ (Abschn. 7.1.7.3 S. 84)
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat (Abschn. 6.6.2 S. 69)

Kapitel 3

Aus der Literatur

In den beiden folgenden Abschnitten werden zunächst Literaturübersichten über die Verbindungen TMASOD und TMAHPH gegeben. Im dritten Abschnitt werden dann zusätzlich Arbeiten vorgestellt, die sich speziell mit der Dynamik von TMA in beliebigen Systemen beschäftigen haben.

3.1 TMA in der silikatischen Sodalith-Struktur (TMASOD)

Das Mineral Sodalith ist namensgebend für die Sodalithfamilie, die neben vielen natürlichen Substanzen auch eine Vielzahl synthetischer Verbindungen enthält. Die Kristallstruktur des Minerals Sodalith, $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$, wurde erstmals 1930 von Pauling beschrieben (Pauling, 1930). Natürliche Sodalithe sind Aluminosilikat-Sodalithe im Sinne von Henderson und Taylor (1977), bei denen eckenverknüpfte SiO_4 und AlO_4 Tetraeder eine Gerüststruktur bilden. Das Gerüst enthält nur eine Sorte von Käfigen, die durch sechs 4er-Ringe sowie acht 6er-Ringe aufgebaut werden und somit symbolisch mit dem Schläfli-Symbol 4^66^8 (Smith, 1982) klassifiziert werden können (Abb. 3.1). Diesen Käfig nennt man „Sodalith-Käfig“ oder auch „ β -Käfig“.

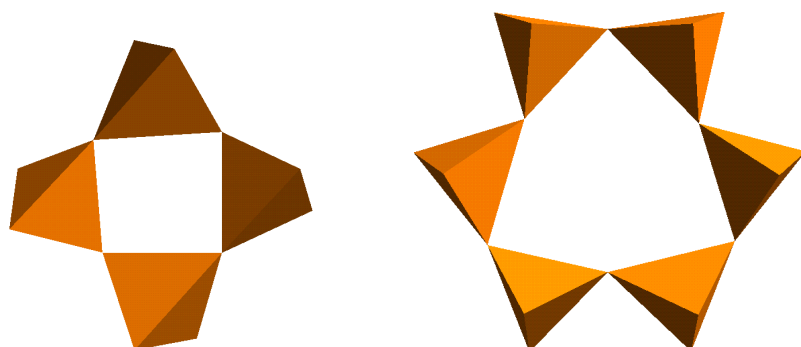


Abbildung 3.1: 4er- und 6er-Ringe sind die Baueinheiten des Sodalith-Käfigs.

Die 3-dimensionale Kristallstruktur wird durch eine kubisch-innenzentrierte Packung dieser Käfige gebildet. In der idealisierten Sodalith-Struktur gibt es im wesentlichen zwei wichtige Positionen, die durch zusätzliche Anionen oder Kationen besetzt werden können. Dies ist zum einen das Zentrum des Käfigs, und zum anderen die Mitte der 6er-Ringe. Durch die Innenzentrierung gibt es die erste Position zweimal, die zweite achtmal pro Elementarzelle. Bei einem idealen natürlichen Sodalith besetzt ein Cl^- das Zentrum des β -Käfigs. In einer innenzentrierten Struktur ergeben die Ladungen dieser Anionen und des sechsfach negativ geladenen

Aluminosilikatgerüstes insgesamt eine achtfach negative Ladung. Der Ladungsausgleich wird dadurch erreicht, daß acht Na-Kationen die Mitten der 6er-Ringe besetzen (Abb. 3.2). Die

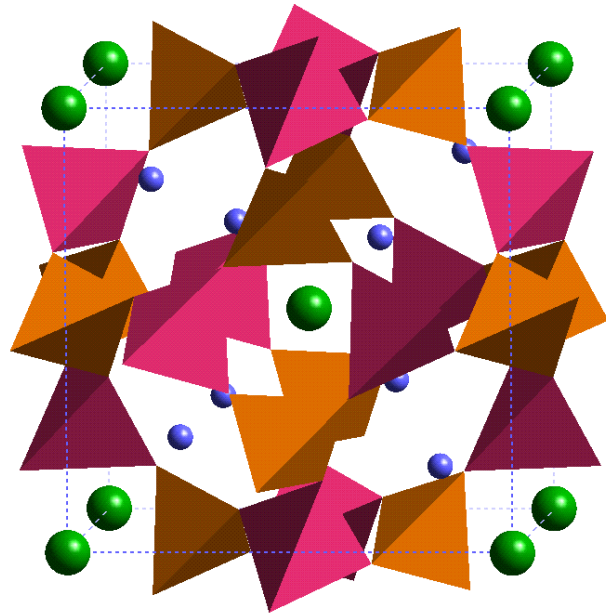


Abbildung 3.2: Die Kristallstruktur des Minerals Sodalith. Die kleineren Kugeln stellen Na^+ in der Mitte der 6er-Ringe dar, die großen Kugeln sind Cl^- im Zentrum des β -Käfigs.

Sodalith-Struktur läßt einen sehr variablen Chemismus sowohl für das Gerüst als auch für die ladungskompensierenden Ionen zu. So kann im Gerüst einerseits das gesamte Aluminium durch Silizium ersetzt werden, wobei sogenannte Silica-Sodalithe mit einem neutralen Gerüst entstehen (Bibby und Dale, 1985), andererseits das gesamte Silizium durch Aluminium, unter Bildung sogenannter Aluminat-Sodalithe (z.B. Depmeier, 1984). Weiterhin können ebenfalls Ge^{4+} (Löns, 1969), Ga^{+3} (Lortz und Schön, 1987), B^{3+} (Henderson und Taylor, 1977) und Be^{2+} (Pauling, 1930; Kudoh und Takéuchi, 1985; Werner und Plech, 1995) als Zentralatome der TO_4 -Tetraeder auftreten. In Tabelle 6.2 auf Seite 42 sieht man einige Beispiele für die große Variabilität der Kationen, Anionen und Moleküle, die in die Sodalith-Struktur eingebaut werden können.

3.1.1 Synthetischer Tetramethylammoniumsodalith

1969 wurde von Bärlocher und Meier zum ersten Mal die Verbindung Tetramethylammonium-Sodalith, $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]$, beschrieben (Bärlocher und Meier, 1969). TMA-SOD wurde unter hydrothermalen Bedingungen als Pulver synthetisiert und mittels Röntgenbeugung strukturell charakterisiert. In der Raumgruppe $I23$ wird die Gitterkonstante mit $8,975(1)$ Å angegeben. Bei diesem Sodalith wird das Zentrum des β -Käfigs mit einem Kation, dem TMA, besetzt, wohingegen die Mitten der 6er-Ringe unbesetzt bleiben. In der Literatur wurde kein Hinweis auf weitere Verbindungen in der Sodalith-Struktur mit Kationen im Zentrum des β -Käfigs gefunden. Eine wichtige strukturelle Information ist die Orientierung des TMA-Kations innerhalb des β -Käfigs. Bärlocher und Meier (1969) beschreiben eine Orientierungsfehlordnung des TMA mit Hilfe zweier gekoppelter Atompositionen C1 und C2 für den Kohlenstoff in der Raumgruppe $I23$ (Tab. 3.1 auf der Nachbarseite). Eine Analyse der Koordinaten zeigt jedoch, daß sich die gleiche Struktur in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ aufstellen läßt, mit nur einer allgemeinen Position für den Kohlenstoff. Der hohen Symmetrie des Gerüstes wird ebenfalls erst in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ Rechnung getragen. So ist die x -Koordinate des Tetraeder-Atoms in der Raumgruppe $I23$ nur zufällig 0,25, in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ ist sie aufgrund der Sym-

metrie $1/4$. In Tabelle 3.1 sind die Atomkoordinaten in beiden Raumgruppen angegeben. In der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ werden durch die hohe Punktlagensymmetrie der Stickstoff-Position von $\bar{4}3m$ und der allgemeinen Position des Kohlenstoffes 48 äquivalente Kohlenstofflagen um jedes der beiden Stickstoffatom erzeugt. Die Besetzung dieser allgemeinen Position für den Kohlenstoff kann demnach nur ein Zwölftel betragen, damit sich der korrekte Chemismus ergibt. Die 48 äquivalenten Kohlenstofflagen lassen sich auf zwölf Gruppen zu je vier Atomen verteilen, die jeweils zusammen mit dem zentralen Stickstoff geometrisch ein deutlich verzerrtes Tetraeder bilden. Dieses Modell gibt die dynamische Fehlordnung also nur in einer groben Näherung wieder.

Tabelle 3.1: Atomkoordinaten von TMASOD nach Bärlocher und Meier (1969). Es sind zwei Aufstellungen in den Raumgruppen $I23$ und $I\bar{4}3m$ angegeben. Die Methylprotonen konnten nicht lokalisiert werden.

Raumgruppe $I23$ / $a = 8,975(1)$ Å						
Atom	Wyckoff- Position	Lage- symmetrie	Besetzung	x	y	z
T	$12e$	$2..$	1	0,250	$1/2$	0
O	$24f$	1	1	0,145	0,145	0,480
N	$2a$	$23..$	1	0	0	0
C1	$24f$	1	$1/6$	0,095	0,134	0,99
C2	$24f$	1	$1/6$	0,134	0,095	0,99

Raumgruppe $I\bar{4}3m$						
Atom	Wyckoff- Position	Lage- symmetrie	Besetzung	x	y	z
T	$12d$	$\bar{4}..$	1	$1/4$	$1/2$	0
O	$24g$	$..m$	1	0,145	0,145	0,480
N	$2a$	$\bar{4}3m$	1	0	0	0
C	$48h$	1	$1/12$	0,095	0,134	0,99

3.1.2 Das Mineral Tsaregorodtsevit

Obwohl das synthetische TMASOD mit TMA ein organisches Templat enthält, wurde TMASOD auch in der Natur nachgewiesen. Das Mineral Tsaregorodtsevit wurde 1991 zum ersten Mal beschrieben (Sokolova et al., 1991b,a; Pautov et al., 1993; Sokolova et al., 1993a,b; Sokolova, 1994; Sherriff et al., 1997). In der mineralogischen Sammlung von S. V. Tsaregorodtsev (1953–1986) wurde ein Mineral entdeckt, das ursprünglich als Sodalith katalogisiert war, dessen Chemismus jedoch dem von TMASOD entsprach. Es scheint die erste Beschreibung eines TMA-Einbaus in einer natürlichen Substanz zu sein. Der Fundort von Tsaregorodtsevit liegt im Ural in einer tektonischen Schwächezone (Pautov et al., 1993). In Klüften eines Muskovit-Chlorit-Schiefers finden sich neben aufgeblättern Chlorit-Kristallen, Quarz, Anatas, Brookit, Rutil, Monazit, Albit und Phillipsit. Zusätzlich gibt es auf den inneren Oberflächen von kleinen Rissen Rasen von Tsaregorodtsevit und in größeren Klüften sowohl

frei- als auch aufgewachsene idiomorphe Tsaregorodsevit-Einkristalle mit einem Durchmesser von bis zu 10 mm. Diese wurden wahrscheinlich sehr spät gebildet, denn sie sind auf den übrigen Kristallen aufgewachsen. Es wurde nur ein Quarz-Kristall gefunden, der mit Tsaregorodtsevit verwachsen war, dessen Fluideinschlüsse homogenisieren bei 185 °C. Dies deutet auf hydrothermale Entstehungsbedingungen des Minerals.

Um der geordneten Aluminium/Silizium-Verteilung (Abb. 3.3) Rechnung zu tragen, wird als chemische Formel $N(\text{CH}_3)_4[\text{Si}_2(\text{Si}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_6]_2$ angegeben. Da bei den früheren Synthesen

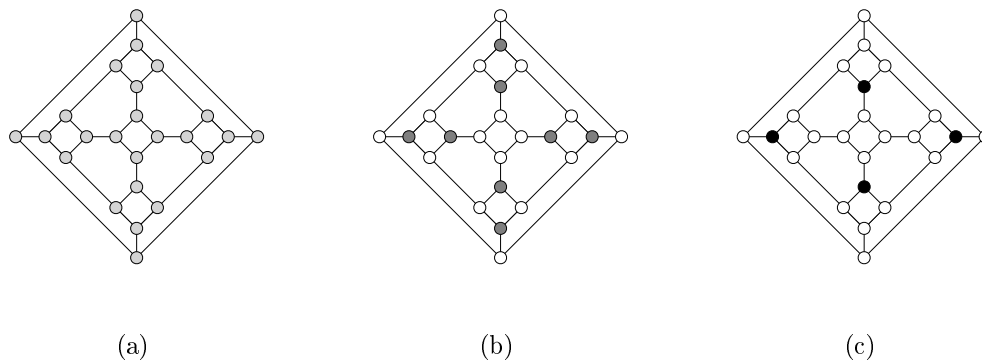


Abbildung 3.3: Schlegeldiagramme des Sodalith-Käfigs für die Aluminium/Silizium-Verteilung in TMASOD, Tsaregorodtsevit und einer hypothetischen vollgeordneten Struktur (Smith, 1982). Die Knotenpunkte repräsentieren die Tetraeder in der Sodalith-Struktur, wobei der Grauton den Grad der Besetzung mit Aluminium angibt (weiß: 0, hellgrau: 1/6, dunkelgrau: 1/2, schwarz: 1). Deutlich erkennbar sind die 4er-Ringe und 6er-Ringe des β -Käfigs. (a) In dem synthetischen TMASOD ist das Aluminium auf alle Tetraederpositionen gleichverteilt. (b) Tsaregorodtsevit zeigt eine Ordnung des Aluminiums auf acht Positionen, die allerdings zur Hälfte auch mit Silizium besetzt sind. (c) Im Rahmen der Computer-Experimente, die in Abschnitt 7.4 ab Seite 101 beschrieben werden, wurde eine vollgeordnete Struktur angenommen.

unter hydrothermalen Bedingungen nur Pulverproben synthetisiert werden konnten, bot dieses Mineral erstmals die Möglichkeit, Untersuchungen an Einkristallen von TMASOD durchzuführen. Die Struktur wurde in $I222$ verfeinert, mit den Gitterkonstanten $a = 8,984(3)$, $b = 8,937(2)$ und $c = 8,927(2)$ Å. Aluminium und Silizium sind deutlich geordnet, wobei sich das Aluminium eine von drei unterschiedlichen Tetraeder-Positionen mit Silizium teilt (Abb. 3.3). In Tabelle 3.2 auf der gegenüberliegenden Seite sind die aus Sokolova et al. (1991a) entnommenen Atomkoordinaten aufgeführt. Es zeigt sich auch hier, daß trotz Verwendung dreier Kohlenstoffpositionen C1, C2 und C3, die Beschreibung der Orientierungsfehlordnung des TMA nur unzureichend ist. Es ergeben sich nämlich mit den angegebenen Koordinaten unrealistische C–N–C Winkel von 93,0 bis 119,4°. Hochtemperaturuntersuchungen an Tsaregorodtsevit (Sokolova et al., 1993b; Sherriff et al., 1997) haben gezeigt, daß sich das TMA oberhalb 960 K vollständig zersetzt. In diesen Arbeiten werden außerdem zwei Phasenumwandlungen bei hohen Temperaturen beschrieben (Abb. 3.4 auf der Nachbarseite). Oberhalb 1140 K entsteht eine intermediäre Phase mit der Raumgruppe $I422$ und $a = 8,908(1)$, $c = 8,925(1)$ Å. Oberhalb 1240 K bildet sich eine kubische Phase mit der Raumgruppe $I432$ und $a = 8,817(2)$ Å. Als Ursache der Symmetriehöhung wird in diesen Arbeiten eine Zunahme der Aluminium/Silizium-Unordnung mit steigender Temperatur genannt. Durch die Bildung einer amorphen Nebenphase soll zusätzlich Aluminium in geringen Ma-

ßen der Sodalith-Struktur entzogen werden. Die signifikanten Volumenabnahmen, die mit den Phasenumwandlungen verbunden sind, werden mit dem thermischen Abbau der organischen Template erklärt (Abb. 3.4).

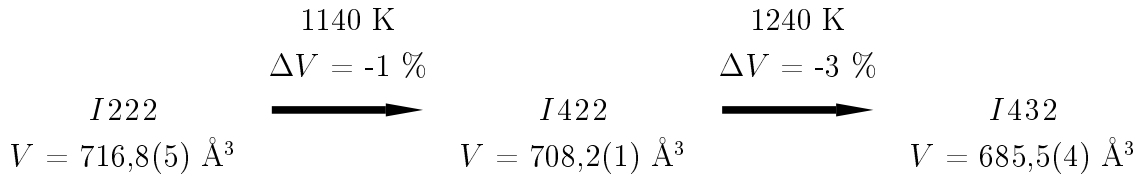


Abbildung 3.4: Irreversible Hochtemperatur-Phasensequenz von Tsaregorodtsevit. Oberhalb 960 K wird TMA thermisch zersetzt. Die starke Abnahme der Volumina mit steigender Temperatur ist auffallend.

3.1.3 Untersuchungsmethoden

Sodalithe gehören strukturell zu den industriell wichtigen Zeolithen, die sehr intensiv studiert worden sind. Da Sodalithe meist eine relativ kleine Elementarzelle besitzen, werden sie als Modellsysteme verwendet, z.B. um die Aluminium/Silizium-Verteilung in solchen Gerüstsilikaten zu untersuchen. Im folgenden wird die übliche Q^n Notation für die Silizium-Atome in Gerüstsilikaten verwendet (Engelhardt und Michel, 1987, S. 76). Q stellt hierbei ein Silizium-Atom dar, das kovalent an vier Sauerstoff-Atome gebunden ist und somit ein SiO_4 -Tetraeder bildet. Der hochgestellte Index n gibt die Anzahl der benachbarten TO_4 -Tetraeder an, wobei T sowohl Silizium als auch Aluminium sein kann. Q^4 -Einheiten sind somit dreidimensional vernetzt. In Klammern wird zusätzlich die Anzahl der benachbarten AlO_4 -Tetraeder angegeben. Jarman hat 1983 ^{29}Si -NMR-Untersuchungen an TMASOD zu diesem Zweck durchgeführt (Jarman, 1983). Trotz des hohen Silizium-Gehaltes konnten neben einem sehr starken Übergewicht an

Tabelle 3.2: Atomkoordinaten von Tsaregorodtsevit nach Sokolova et al. (1991a). Die Methylprotonen konnten nicht lokalisiert werden.

Raumgruppe $I222$ / $a = 8,984(3)$, $b = 8,937(2)$ und $c = 8,927(2)$ \AA						
Atom	Wyckoff- Position	Lage- symmetrie	Besetzung	x	y	z
Si1	$4h$.2.	1	0	0,2511(2)	1/2
Si2	$4j$..2	1	1/2	0	0,2491(2)
(Si _{0,5} Al _{0,5})	$4f$	2..	1	0,2502(1)	0	1/2
O1	$8k$	1	1	0,8537(4)	0,1499(5)	0,497(3)
O2	$8k$	1	1	0,1456(4)	0,499(2)	0,1491(6)
O3	$8k$	1	1	0,007(2)	0,3540(6)	0,3531(6)
N	$2a$	222	1	0	0	0
C1	$8k$	1	1/3	0,384(3)	0,373(3)	0,501(1)
C2	$8k$	1	1/3	0,381(3)	0,507(1)	0,374(3)
C3	$8k$	1	1/3	0,001(1)	0,117(4)	0,121(4)

$Q^4(1Al)$ - und $Q^4(0Al)$ -Einheiten auch $Q^4(2Al)$ -Einheiten festgestellt werden. Dies zeigt, daß das Aluminium nicht gleichverteilt in der Struktur vorliegt, sondern lokale Cluster bilden kann. Die ^{29}Si -NMR-Spektren von Tsaregorodtsevit (Sherriff et al., 1997) zeigen nur ein sehr schwaches $Q^4(2Al)$ -Signal. Dies deutet darauf hin, daß trotz der Verfeinerung des Aluminiums in einer geordneten Verteilung, nur sehr wenige 4er-Ringe mit zwei AlO_4 -Tetraedern existieren (Abb. 3.3 auf Seite 10). Neben den bereits erwähnten Arbeiten über die Aluminium/Silizium-Verteilung in TMASOD, bzw. Tsaregorodtsevit, gibt es auch einige Untersuchungen, die sich schwerpunktmäßig mit dem TMA im β -Käfig befassen. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß es sowohl im TMASOD (Jarman und Melchior, 1984) als auch im Tsaregorodtsevit (Sherriff et al., 1997) nur ein scharfes Kohlenstoffsignal gibt. Offensichtlich bleibt die hohe tetraedrische Symmetrie des TMA im β -Käfig erhalten. Die chemische Verschiebung des ^{13}C -Signals vom TMA ist im übrigen sehr gut mit der Größe des Käfigs korreliert, in dem sich das TMA befindet (Jarman und Melchior, 1984; Hayashi et al., 1985), und zeigt für den β -Käfig einen maximalen Wert verglichen mit dem freien TMA, oder anderen größeren Käfigen. Der Grad der Wechselwirkung zwischen TMA und einem Wirtsgerüst ist offensichtlich in dem System TMA/ β -Käfig maximal. Dennoch ist die chemische Verschiebung unabhängig vom Chemismus der Tetraeder-Atome, die den jeweiligen Käfig aufbauen (Derouane und Nagy, 1987; Engelhardt und Michel, 1987). Aus der chemischen Verschiebung des ^{13}C -Signals von TMA in unbekanntenen Zeolithen läßt sich also direkt die Größe der besetzten Käfige ableiten. Der homologe Gallium-Sodalith, $(CH_3)_4N[GaSi_5O_{12}]$, wurde 1987 von Lortz und Schön beschrieben. Er besitzt mit 8,925 Å eine etwas kleinere Gitterkonstante als TMASOD.

3.2 TMA in Hydroxid-Hydraten

Neben der bemerkenswerten Eigenschaft von TMA, in wäßriger Lösung silikatische Komplexe zu stabilisieren¹ und somit strukturdirigierend zu wirken (Hoebbel et al., 1982; Dutta und Shieh, 1985; Hasegawa et al., 1989; Mortlock et al., 1991; Hendricks et al., 1991; Valtchev und Mintova, 1994), besitzt es die Fähigkeit, komplexe Hydrathüllen aufzubauen und in festen Phasen zu stabilisieren (z.B. Harmon und Gennick, 1975). Eine Reihe von Arbeiten hat sich mit den Phasenbeziehungen in den Systemen TMAOH– H_2O und TMAOD– D_2O beschäftigt (Seidel, 1988; Stäben, 1989; Hesse, 1990; Mootz und Seidel, 1990; Hesse und Jansen, 1991; Mootz und Stäben, 1992; Stäben, 1993). Da die Hydrat-Phasen in diesen Systemen sehr hygroskopisch sind und beim Mörsern unter verminderten Druck eines Schutzgases leicht Wasser abgeben, ist es sehr schwierig, den Chemismus einer Probe exakt zu kontrollieren. Dies hat in der Literatur häufiger zu Unstimmigkeiten bezüglich der Phasenstabilitäten geführt. In Abbildung 3.5 auf der Nachbarseite ist das Phasendiagramm für das System TMAOH– H_2O dargestellt (Stäben, 1993). Das Phasendiagramm für das O-deutериerte System TMAOD– D_2O unterscheidet sich, abgesehen von den absoluten Temperaturen, nur durch die Tieftemperaturstabilitätsgrenze des TMAOD · 10 D_2O (Stäben, 1989).

3.2.1 Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat (TMAHPH)

Neben einer Vielzahl von Hydroxid-Hydraten verschiedenster Zusammensetzung bildet das TMA auch ein Hydroxid-Pentahydrat, TMAOH · 5 H_2O . Dessen Synthese wurde erstmals von Walker und Johnston (1905) beschrieben. 1966 wurde die Struktur mit Hilfe von Röntgen-Einkristallbeugung von McMullan et al. gelöst (McMullan et al., 1966) (Tab. 3.3).

¹Es bildet sich vor allem das Anion $Si_8O_{20}^{8-}$.

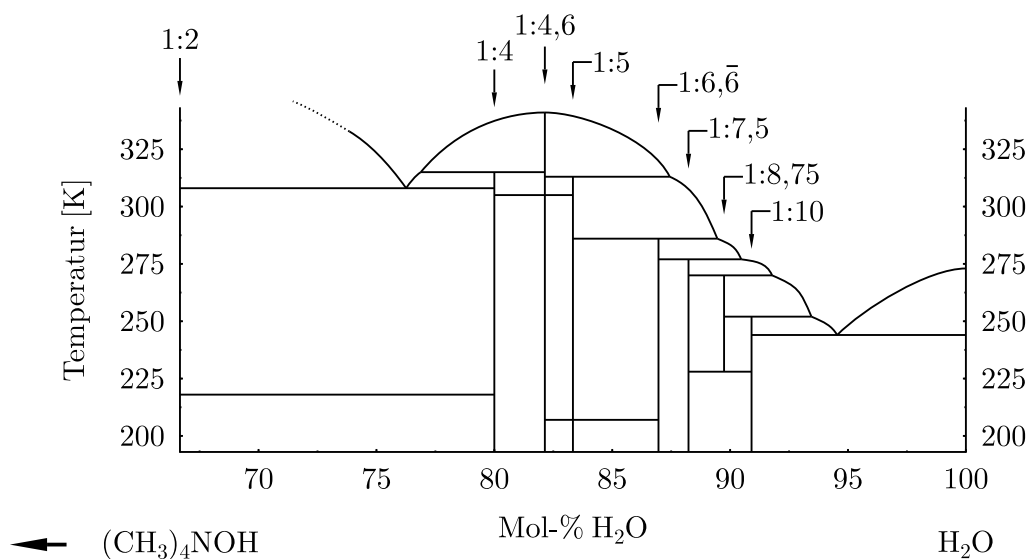


Abbildung 3.5: Phasendiagramm im binären System TMAOH–H₂O nach Stäben (1993). Die chemische Zusammensetzung der acht stabilen Phasen sind mit kleinen Pfeilen markiert. Es gibt keine erkennbare Mischkristallbildung. Die Angaben beziehen sich auf das Verhältnis TMAOH zu H₂O. Die exakten Stabilitätsbereiche sind in Tabelle 3.3 angegeben. Das Phasendiagramm für das O-deuterierte System TMAOD–D₂O unterscheidet sich abgesehen von den absoluten Temperaturen nur durch die Tieftemperaturstabilitätsgrenze des TMAOD · 10 D₂O (Stäben, 1989).

Tabelle 3.3: Stabilitätsbereiche der TMAOH-Hydrate TMAOH · *x* H₂O und TMAOD · *x* D₂O nach Stäben (1993) (Abb. 3.5).

<i>x</i>		Stabilitätsbereich (K)		Raumgruppe	Z	Strukturbestimmung
O-deuteriert						
2	α	< 218 ^a	< 203	<i>Pnma</i>	4	Mootz und Seidel (1990)
2	β	218 ^a bis \approx 373	203 bis \approx 373	<i>Cmcm</i>	4	Mootz und Seidel (1990)
4		< 315	< 317	<i>P3₁</i>	3	Mootz und Seidel (1990)
4,6	α	< 305	< 303	<i>Pa$\bar{3}$</i>	40	Stäben (1993)
4,6	β	305 bis 341	303 bis 341	<i>Im$\bar{3}m$</i>	2	Stäben (1993)
5	α	< 207	< 231	<i>P$\bar{1}$</i>	6	Hesse und Jansen (1991)
5	β	207 bis 313	231 bis 311	<i>Cmcm</i>	4	McMullan et al. (1966)
6, $\bar{6}$	α	< 286	< 285	<i>P2₁/m</i>	6	Stäben (1989)
7,5		< 277	< 276	<i>I4/mcm</i>	8	Mootz und Seidel (1990)
7,5		metastabil	–	<i>P$\bar{1}$</i>	4	Mootz und Seidel (1990)
8,75		228 bis 270	228 bis 258	<i>I$\bar{4}3d$</i>	16	Stäben (1993)
10		< 252	236 bis 249	<i>Pnma</i>	4	Mootz und Seidel (1990)

^aMootz und Seidel (1990) geben die Phasenumwandlungstemperatur mit 188 K an.

Um den strukturellen Zusammenhang mit der Sodalith-Struktur besonders gut zu erkennen, ist es sinnvoll, zuerst die Hochtemperaturphase des 4,6-Hydrats zu betrachten. Diese Phase β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O besitzt nämlich eine kubische Sodalith-Struktur mit der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ und $a = 8,146(3)$ Å (Mootz und Seidel, 1990). Allerdings nimmt hier der Sauerstoff die Position der Tetraeder an den Ecken der β -Käfige ein, während die Protonen zwischen je zwei Sauerstoffen auf den Kanten der β -Käfige liegen.

Das TMA liegt wie bei TMASOD im Zentrum des β -Käfigs. In Abbildung 3.6(a) auf der gegenüberliegenden Seite ist diese Struktur in einer Projektion parallel [001] dargestellt. Die chemische Zusammensetzung von β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O ergibt eine Unterbesetzung des Hydratgerüsts mit H₂O, wobei zudem das Sauerstoff/Wasserstoff-Verhältnis mit 5,6:10,2 \approx 1:1,82 ebenfalls von dem idealen Verhältnis 1:2 in einem Gerüst abweicht. Im Mittel fehlen also 0,4 Sauerstoffatome und 1,8 Wasserstoffatome pro β -Käfig, um alle Ecken und Kanten vollständig zu besetzen. Durch diese Unterbesetzung ist die Möglichkeit einer Protonenleitung durch Diffusion bzw. durch Reorientierungssprünge von H₂O-Molekülen gegeben (Kuriyama et al., 1990).

Die Hochtemperatur-Phase von TMAHPH, β -TMAOH \cdot 5 H₂O, ist bei deutlich tieferen Temperaturen stabil. Da sie allerdings einen höheren Wassergehalt besitzt als β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O, ist eine Umwandlung nur unter „Vermeidung“ eines exakten Chemismus möglich. Dennoch gibt es sehr große strukturelle Gemeinsamkeiten zwischen diesen beiden Phasen, die es durchaus rechtfertigen, eine hypothetische Phasenumwandlung zu diskutieren. In Abbildung 3.6(b) sieht man die Struktur in einer Projektion parallel der pseudokubischen [001]-Richtung. Man erkennt im Vergleich mit Abbildung 3.6(a) eine Verzerrung der β -Käfige, die durch das „Öffnen“ einiger Kanten hervorgerufen wird. Es ergibt sich die Raumgruppe $Cmcm$ mit $a = 12,483(5)$, $b = 10,900(4)$ und $c = 7,862(4)$ Å (McMullan et al., 1966; Hesse und Jansen, 1991). Wir haben es hier mit einem Ordnungsphänomen der Protonen zu tun, die in β -TMAHPH entsprechend dem Chemismus TMAOH \cdot 5 H₂O nur 33 der 36 Kanten des β -Käfigs voll besetzen. Dies bedeutet, daß pro β -Käfig drei Kanten unbesetzt sind. Daher ist der β -Käfig an diesen Stellen aufgeweitet. Gleichzeitig ordnen sich auch die TMA-Kationen mit einer ausgezeichneten C-N-Bindung entlang einer pseudokubischen [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung. Dies kann man auch mit einem geordneten Einfrieren der ursprünglich isotropen Rotationsdiffusion des TMA beschreiben. Um diese eine Achse, [1 $\bar{1}$ 0] pseudokubisch bzw. [100] in der orthorhombischen Aufstellung, bleibt die dynamische Fehlordnung erhalten. Man muß in diesem Zusammenhang für die Dynamik des TMA zwei Hauptkomponenten unterscheiden: die interne Methylgruppenrotation² und die externe Bewegung des TMA, die einen Rotations- und einen Translationsanteil besitzen kann. In β -TMAHPH ist demnach die externe Bewegung bereits teilweise eingefroren, während die interne Methylgruppensdynamik unbeeinflusst bleibt.

Bei noch tieferen Temperaturen friert die externe Dynamik des TMA vollends ein, die Kohlenstoffatome sind im Raum fixiert. Die Struktur paßt sich den TMA-Kationen noch besser an und verzerrt in eine triklinische Struktur. Die Raumgruppe ist $P\bar{1}$ mit $a = 8,206(2)$, $b = 11,352(5)$, $c = 17,640(5)$ Å, $\alpha = 105,49(3)$, $\beta = 93,66(2)$ und $\gamma = 95,52(3)^\circ$. In Abbildung 3.6(c) auf der gegenüberliegenden Seite sieht man die Struktur in einer Projektion entlang der pseudokubischen [001]-Richtung. Um die Beziehungen der beiden TMAHPH-Phasen mit der kubischen Phase TMAOH \cdot 4,6 H₂O zu zeigen, sind in Anhang A jeweils die drei Strukturen in verschiedenen Projektionen dargestellt. In Abbildung 3.7 auf Seite 16 sieht man die Phasensequenz von TMAHPH und der verwandten Struktur β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O, wobei es sich bei der Phasenumwandlung bei 313 K um inkongruentes Schmelzen handelt.

²Eine genauere Analyse zeigt, daß die Dynamik eher aus 120°-Sprüngen besteht (Abschn. 7.3 auf Seite 94).

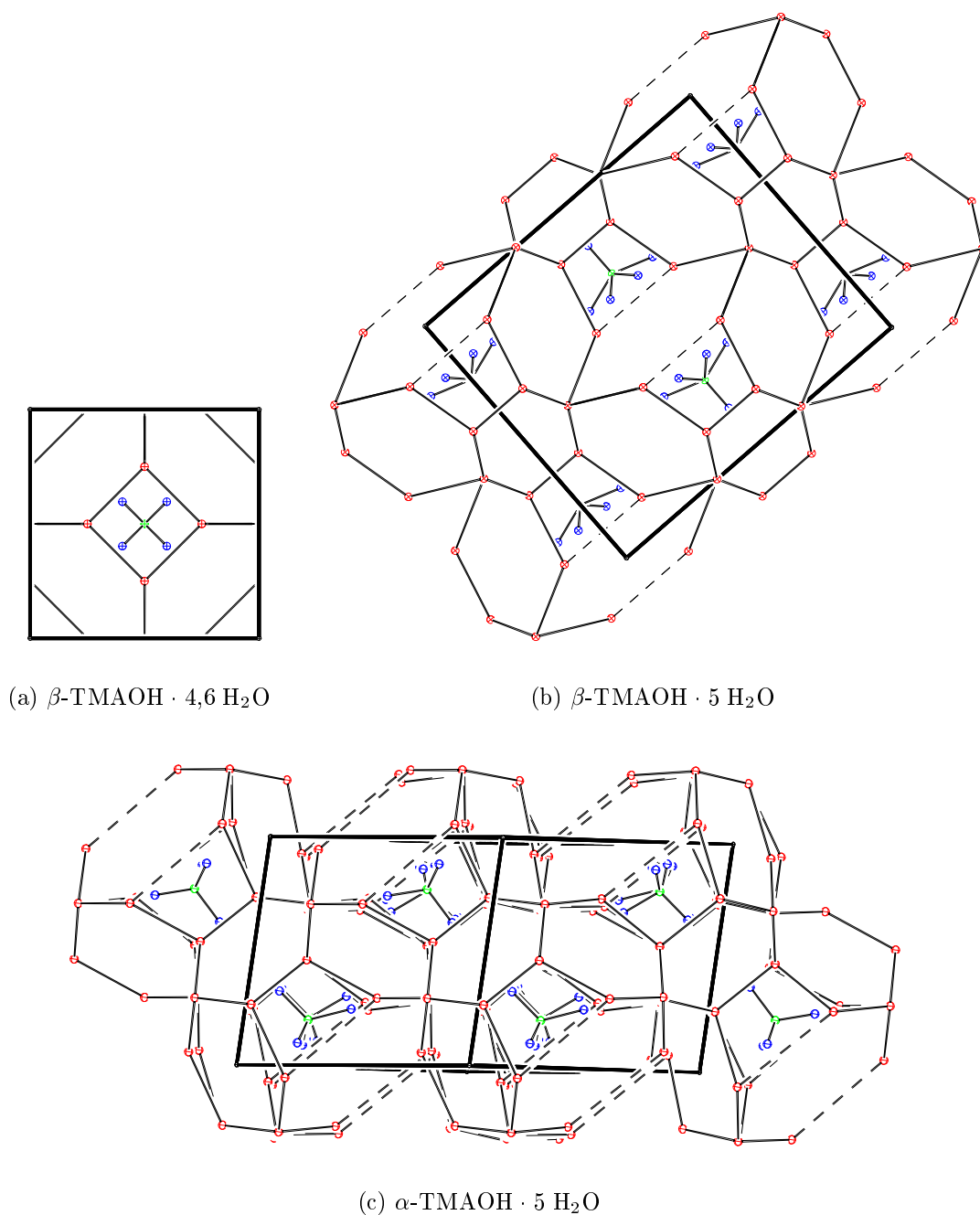


Abbildung 3.6: Die Kristallstrukturen von β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O und den beiden TMAHPH-Phasen in einer Projektion parallel der pseudokubischen [001]-Richtung. Die dynamische Fehlordnung in (a) und (b) wird durch eine Überlagerung mehrerer TMA-Kationen veranschaulicht, die unbesetzten Kanten in (b) und (c) sind gestrichelt dargestellt. Es sind keine Protonen eingezeichnet.

Die Eigenschaft der Protonenleitung wurde im übrigen bereits dazu genutzt, TMAHPH als Festkörper-Elektrolyt bei dem Bau von Nickel-Metallhydrid-Batterien einzusetzen (Kuriyama et al., 1990, 1992). Neuere Arbeiten haben gezeigt, daß Röntgenstrahlung bei tiefen Temperaturen (77 K) freie Radikale in TMAHPH erzeugt (Bednarek et al., 1996). Es werden CH₃· und (CH₃)₃N⁺CH₂· gebildet. Diese Radikale zerfallen erst oberhalb \approx 150 K, so daß eine dauer-

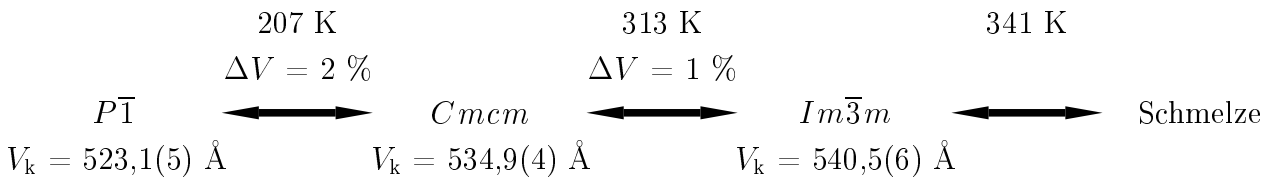


Abbildung 3.7: Reversible Phasensequenz von TMAHPH und der verwandten Struktur β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O. Bei 313 K schmilzt β -TMAOH \cdot 5 H₂O inkongruent unter Bildung von β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O und Schmelze. Mit steigender Temperatur nimmt der Platzbedarf des dynamisch fehlgeordneten TMA zu. Das zeigt sich in der Zunahme von V_k , dem Volumen der pseudokubischen Elementarzelle.

hafte Strahlenschädigung der Probe bei tieferen Temperaturen unter Umständen die Struktur zerstören könnte.

3.3 Dynamik von TMA

In den Gast-Wirt-Systemen der Gerüstsilikate und der Clathrathydrate spielt die Dynamik des Gastes oft eine große Rolle. Die Rotations- oder Translationsbewegung des Gastes, z.B. TMA, innerhalb der Wirtskäfige hängt sehr stark von der Wechselwirkung mit der Wirtstruktur ab. Andererseits ergeben Untersuchungen zur Dynamik wertvolle Hinweise auf die Wechselwirkungen in dem jeweiligen System. Zusätzlich wird auch die interne Dynamik des Gastes, falls es sich um ein komplexes Molekül oder Kation wie TMA handelt, von dem Potential beeinflusst, in dem sich der Gast befindet. So kann z.B. die Entartung von Banden in einem Schwingungsspektrum aufgehoben werden, wenn die Wechselwirkung groß genug und eine zeitliche Mittelung nicht mehr möglich ist (Albert und Jansen, 1995). Im folgenden wird eine Literaturübersicht über Arbeiten gegeben, die sich mit der Dynamik von TMA beschäftigen. Zuerst werden Arbeiten vorgestellt, die sich mit der internen Dynamik von TMA auseinandergesetzt haben, später werden Beiträge über die externe TMA-Dynamik erwähnt.

3.3.1 Die interne TMA-Dynamik

Die interne Dynamik eines TMA-Kations setzt sich im wesentlichen aus zwei Komponenten zusammen. Zum einen gibt es die Eigenschwingungen, die üblicherweise mit schwingungsspektroskopischen Methoden untersucht werden, zum anderen gibt es die Reorientierungsdynamik der Methylgruppen. Aufgrund der gehinderten Rotation der Methylgruppen (Abschn. 7.3 auf Seite 94) friert der zweite Beitrag bei tiefen Temperaturen ein.

3.3.1.1 Die Eigenschwingungen von TMA

Wie in Abschnitt 5 auf Seite 25 hergeleitet wird, gibt es insgesamt 19 Schwingungstypen für das TMA-Kation. Von diesen sind sieben IR- und 14 Raman-aktiv. Die Raman-Spektroskopie scheint sich daher besonders zu eignen, um die Eigenschwingungen von TMA zu untersuchen (Edsall, 1937; Anhouse und Tobin, 1972; Berg, 1978; Dutta et al., 1986; Albert und Jansen, 1995; Kaiser, 1996). Es gibt jedoch auch eine Vielzahl von IR-spektroskopischen Arbeiten, die ihren Beitrag zur Zuordnung der Linien im Schwingungsspektrum von TMA geleistet haben (Ebsworth und Sheppard, 1959; Bottger und Geddes, 1965; Berg, 1978; Winnett, 1990; Albert und Jansen, 1995). Die niedrigfrequenten Torsionsmoden wurden zusätzlich von Ratcliffe und

Waddington (1976); Brun et al. (1987) mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht und von Brun et al. (1987) mit der Hartree-Fock-Methode berechnet. In Abbildung 3.8 sind einige Daten aus diesen Arbeiten graphisch dargestellt. Falls in der jeweiligen Arbeit eine Zuordnung der Linien zu Eigenschwingungen gemacht wurde, ist dies mit der fortlaufenden Nummer aus Tabelle 5.2 auf Seite 31 angegeben. Bei der Zuordnung der Linien wurde die Information aus

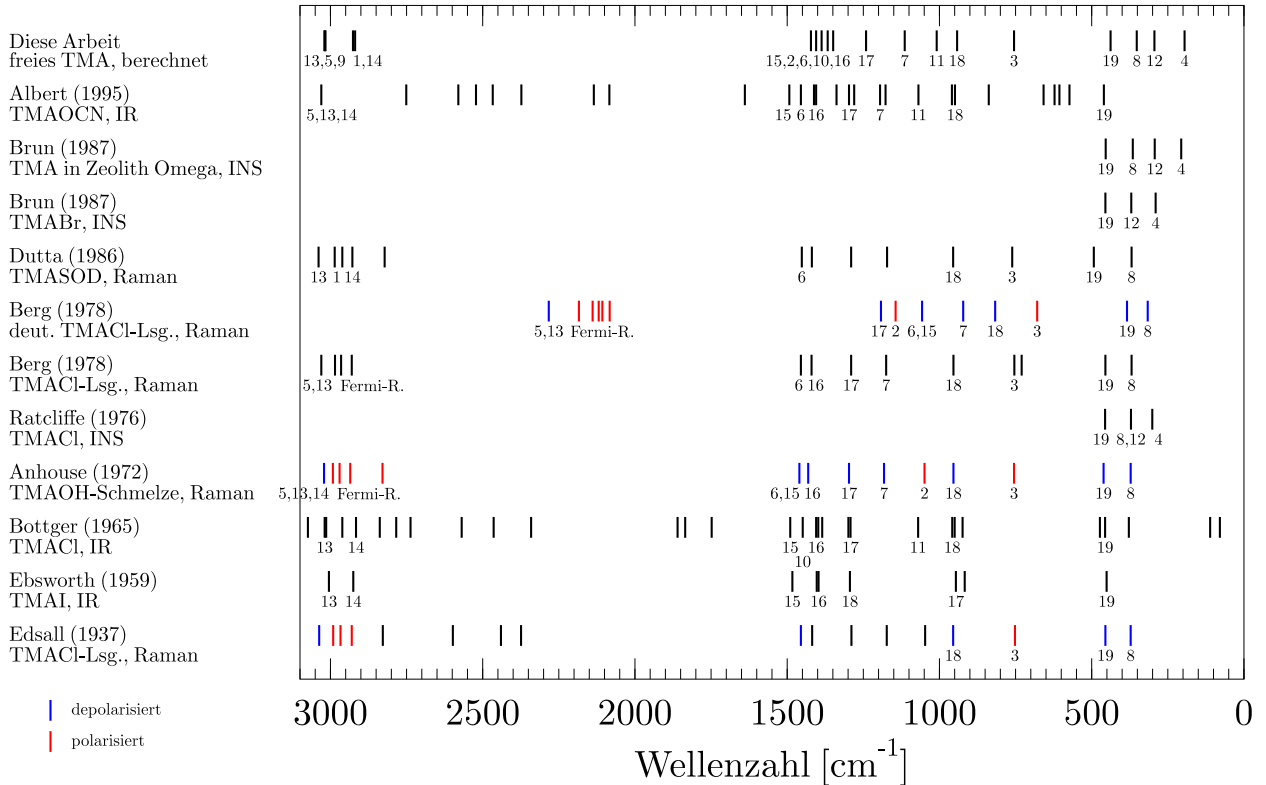


Abbildung 3.8: Schematische graphische Darstellung der Schwingungsspektren von TMA in verschiedenen Phasen aus der Literatur im Vergleich mit den berechneten Eigenfrequenzen (Tab. 5.2 S. 31). Soweit in den einzelnen Arbeiten angegeben, wurde eine Zuordnung mit der laufenden Nummer aus obiger Tabelle gemacht. Entsprechend der Legende sind polarisierte und depolarisierte Raman-Linien falls in der jeweiligen Arbeit angegeben gekennzeichnet.

diesen Arbeiten mitberücksichtigt. Dies gilt insbesondere für den Polarisierungsgrad der einzelnen Linien, da diesbezüglich keine eigenen Messungen durchgeführt worden sind. Es zeigt sich eindeutig, daß vier der fünf experimentell beobachteten Linien bei knapp 3000 Wellenzahlen stark polarisiert und somit nicht mit den dort zu erwartenden Eigenschwingungen zu vereinbaren sind (Tab. 5.2). Während Graham (1970) versucht, diese Linien mit Obertönen und Kombinationsschwingungen zu erklären, diskutieren Anhouse und Tobin (1972); Bürger und Biedermann (1972); McKean (1973); Berg (1978) in diesem Zusammenhang den Effekt der Fermi-Resonanz zwischen der totalsymmetrischen C–H-Streckschwingung ν_1 und einigen Deformationsschwingungen (Abschn. 6.6.1.2 auf Seite 68). Im Detail läßt sich nach Anhouse und Tobin (1972) eine vierfache Fermi-Resonanz aus der Grundschwingung ν_1 und den drei Kombinationsschwingungen $\nu_2 + \nu_{15} + \nu_{19}$, $2\nu_6$ und $\nu_{15} + \nu_{16}$ bilden.

3.3.1.2 Die Reorientierung von Methylgruppen in TMA

Die Reorientierung von Methylgruppen in TMA ist eine Dynamik, die nur die Wasserstoffatome der betreffenden Methylgruppen betrifft und die je nach Höhe der Energiebarriere

zwischen einer reinen Rotation und einer Sprungdynamik mit 120° -Sprüngen variieren kann (Abschn. 7.3 auf Seite 94). Um diese Dynamik experimentell zu untersuchen, werden für Wasserstoff sensitive Methoden benötigt. Das ist zum einen die quasielastische Neutronenstreuung (QENS) (z.B. Urban et al., 1992; Kaiser, 1996) (Abschn. 6.4 auf Seite 42) und zum anderen die ^1H -Spin-Gitter-Relaxationszeitmessung (T_1 -NMR) als spezielle Anwendung der Kernresonanz-Spektroskopie (Abschn. 6.5.3 auf Seite 62). Eine Gemeinsamkeit dieser beiden Methoden ist, daß man nicht ohne weiteres unterscheiden kann, ob man die Dynamik der Methylgruppen oder des gesamten Moleküls beobachtet. Dieses Problem kann man natürlich dadurch umgehen, daß man Substanzen untersucht, die in dem jeweiligen Temperaturbereich eine gehinderte externe Dynamik besitzen. Historisch besitzt die kalorimetrische Methode eine große Bedeutung, da aus der über die Wärmekapazität bestimmten Entropie eines Gases auf die Barrierenhöhe geschlossen werden kann. Mit dieser Methode hat Pitzer (1937a) die Barrierenhöhe für die gehinderte Rotation der Methylgruppen in Neopentan ($\text{C}(\text{CH}_3)_4$) erstmals bestimmt. Eine weitere indirekte Methode besteht darin, die Torsionsmoden aus dem Schwingungsspektrum zu untersuchen, und daraus auf das zugehörige Rotationspotential zu schließen (Weiss und Leroi, 1969; Ratcliffe und Waddington, 1976). In neuerer Zeit ist zusätzlich die Möglichkeit der Berechnung der Energiehyperfläche auf quantenmechanischer Basis hinzugekommen. In Tabelle 3.4 auf der Nachbarseite sind einige Angaben aus der Literatur über die Barrierenhöhe V_3 der Methylgruppenrotation in TMA bzw. Neopentan zusammengefaßt. Auffallend ist, daß die schwingungsspektroskopischen Methoden stets einen Wert für V_3 von über 0,18 eV liefern, während einige Experimente mit der T_1 -NMR-Methode deutlich geringere Werte ergeben. Da die T_1 -NMR-Methode keine direkten Ergebnisse liefert, sondern stets Modelle angepaßt werden müssen, gehe ich in dieser Arbeit davon aus, daß in diesen Fällen ein ungeeignetes Modell verwendet wurde, und es sich eigentlich um die Rotationsbarriere der externen TMA-Reorientierung handelt.

3.3.2 Die externe TMA-Dynamik

Wie bereits im letzten Abschnitt beschrieben, gibt es mehrere Methoden, um die Reorientierung von TMA-Kationen, ihre externe Dynamik, zu bestimmen. Diese ist noch stärker von den Wechselwirkungen in der jeweiligen Struktur abhängig als die Methylgruppenrotation. In Strukturen mit einem schwach gebundenen TMA sollte man eine Aktivierungsenergie für die TMA-Reorientierung erwarten, die noch kleiner ist, als die der Methylgruppenrotation. Dies hat man bereits in Tabelle 3.4 gesehen. Je stärker die Wechselwirkung wird, desto mehr nähert man sich dem Modell einer eingefrorenen externen Bewegung. Es ist daher in dem Bereich zwischen den beiden Extremen oftmals schwierig zu entscheiden, welche Dynamik gerade beobachtet wird. Da wie bereits erwähnt bei der Methylgruppen-Dynamik nur die Wasserstoffatome in Bewegung sind, kann man jedoch z.B. anhand der ^{13}C -NMR-Signalverbreiterung Hinweise über die externe Dynamik des TMA-Kations bekommen. So interpretierten den Ouden et al. (1991) Messungen an TMA-SOD mit einem „sehr schnellen“ Sprungmodell auf der Millisekundenzeitskala für die Reorientierung des TMA-Kations im β -Käfig. Guillaume et al. (1992) und Rodriguez et al. (1996) haben mit der quasielastischen Neutronenstreuung (QENS) $\text{TMA}(\text{MnCl}_3)$ untersucht, und finden mehrere diskrete Rotationsmechanismen um mehrere Achsen, allerdings ohne eine ausgeprägte Sprungdynamik. Im Detail gibt es in ihrem Modell 24 Positionen, die von den Methylgruppen eingenommen werden können.

Tabelle 3.4: Experimentelle Rotationsbarrieren V_3 der Methylgruppenrotation in TMA und Neopentan. Wahrscheinlich sind die experimentellen Werte deutlich niedriger als $\approx 0,18$ eV aufgrund einer falschen Interpretation entstanden und beziehen sich eigentlich auf die Reorientierung des gesamten TMA-Kations. Mit dieser Interpretation wird in dieser Arbeit von einer Rotationsbarriere von mindestens $\approx 0,18$ eV ausgegangen.

Substanz	Methode	V_3 (eV/TMA)	Literatur
$C(CH_3)_4$	Kalorimetrie	0,18	Pitzer (1937a)
$C(CH_3)_4$	IR	0,20(1)	Weiss und Leroi (1969)
TMACl	T_1 -NMR	0,29(2)	Albert et al. (1972)
TMABr	T_1 -NMR	0,28(2)	Albert et al. (1972)
TMAJ	T_1 -NMR	0,24(2)	Albert et al. (1972)
TMACdCl ₃	T_1 -NMR	0,03(1)-0,09(1)	Tsang und Utton (1976)
TMACl	INS	0,32	Ratcliffe und Waddington (1976)
TMABr	INS	0,30	Ratcliffe und Waddington (1976)
TMAJ	INS	0,27	Ratcliffe und Waddington (1976)
TMA ₂ PtBr ₆	IR, Raman	0,18	Berg (1979)
TMA ₂ PtCl ₆	IR, Raman	0,20	Berg (1979)
TMANiCl ₃	IR, Raman	0,25	Berg (1979)
TMA ₂ PtCl ₆	T_1 -NMR	0,16(1)-0,24(1)	Prabhumirashi et al. (1981)
TMA ₂ TeCl ₆	T_1 -NMR	0,13(1)-0,21(1)	Prabhumirashi et al. (1981)
TMA ₂ SnCl ₆	T_1 -NMR	0,20(1)	Prabhumirashi et al. (1981)
TMA ₂ PtBr ₆	T_1 -NMR	0,19	Sato et al. (1982)
TMA ₂ TeBr ₆	T_1 -NMR	0,18	Sato et al. (1982)
TMA ₂ SnBr ₆	T_1 -NMR	0,16	Sato et al. (1982)
$C(CH_3)_4$	T_1 -NMR	0,08	Takeda et al. (1982)
TMAF · 4 H ₂ O	T_1 -NMR	0,18	Sato et al. (1986a)
TMA ₂ CdCl ₄	T_1 -NMR	0,08-0,18	Sato et al. (1986b)
TMA ₂ CdBr ₄	T_1 -NMR	0,05-0,15	Sato et al. (1986b)
TMAGeCl ₃	QENS	0,18(2)	Kaiser (1996)

Kapitel 4

Synthese

4.1 TMASOD

Die Synthese von TMASOD erfolgte leicht abgewandelt nach den Vorschriften aus Bärlocher und Meier (1969); Lortz und Schön (1987). Es handelt sich hierbei um eine hydrothermale Synthese in einem Stahl-Autoklaven mit Teflon-Einsatz bei etwa 450 K. Es wurden folgende Chemikalien verwendet:

- wäßrige $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ -Lösung (25 %), Aldrich
- Aluminiumpulver (purum), Fluka AG
- Aluminiumpellets (99,999 %), Aldrich
- destilliertes Wasser
- Tetramethoxysilan ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) (>98 %), Fluka AG

Die Synthesen wurden folgendermaßen durchgeführt (Die Gewichtsmengen sind beispielhaft für einen von mehreren Syntheseansätzen):

- 0,975 g Aluminiumpulver wird in einem Becherglas mit 249 ml wäßriger $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ -Lösung (25 %) versetzt. Unter anfänglichen Schäumen löst sich das Aluminium auf. Bei den Synthesen mit dem Aluminiumpulver hat sich stets feinverteiltes Eisenpulver an dem mit Teflon beschichteten Magnetrührstäbchen abgeschieden. Aus diesem Grund wurden spätere Synthese mit den hochreinen Aluminiumpellets durchgeführt. Eisen konnte laut Mikrosondenanalyse in keiner TMASOD-Probe nachgewiesen werden.
- 53,1 g $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (Tetramethoxysilan) wird tröpfchenweise unter starker Erwärmung zu der klaren Lösung gegeben.
- Die fertige Lösung wird mit H_2O auf etwa 450 ml aufgefüllt und anschließend etwa eine Stunde knapp unterhalb des Siedepunktes erhitzt.
- Die klare Lösung wird in die Tefloneinsätze der Autoklaven abgefüllt. Bei diesem Ansatz waren es sieben 50 ml-Einsätze, die bis etwa 5 mm unterhalb des oberen Randes gefüllt wurden, und ein 100 ml-Einsatz, der nur halb gefüllt wurde.
- Die verschlossenen Autoklaven werden für fünf Tage in einem Trockenschrank auf etwa 370 K gehalten.

- Für weitere fünf Tage wird die Temperatur auf etwa 450 K erhöht.
- Die Autoklaven werden nach insgesamt zehn Tagen im Trockenschrank entnommen und mit Leitungswasser abgeschreckt.
- Das Syntheseprodukt besteht aus einem festen weißen Bodensatz mit einer darüberstehenden milchig-weißen Lösung. Die filtrierbaren Bestandteile des Bodensatzes wurden gewaschen und im Trockenschrank bei etwa 370 K getrocknet.
- Das so gewonnene Pulver ist sehr fein, enthält aber einzelne grobe Aggregate, die im Lichtmikroskop nicht in Einkristallite aufgelöst werden können. Für spätere Experimente wurde das Pulver stets im Achatmörser fein zerrieben.
- Zur Identifikation der Produkte wurden Pulverdiffraktogramme im Bereich von 5 bis 70° 2θ für $\text{CuK}\alpha$ mit einem Pulverdiffraktometer der Firma Siemens, Typ D5000, aufgenommen.

Es wurden auf diesem Wege insgesamt 18 Proben hergestellt, die allerdings fast alle bisher noch nicht identifizierte Fremdphasen enthalten. In Abbildung 4.1 ist der charakteristische Winkelbereich 18-26° 2θ ($\text{CuK}\alpha$) für verschiedene Syntheseansätze gezeigt. Nur die drei An-

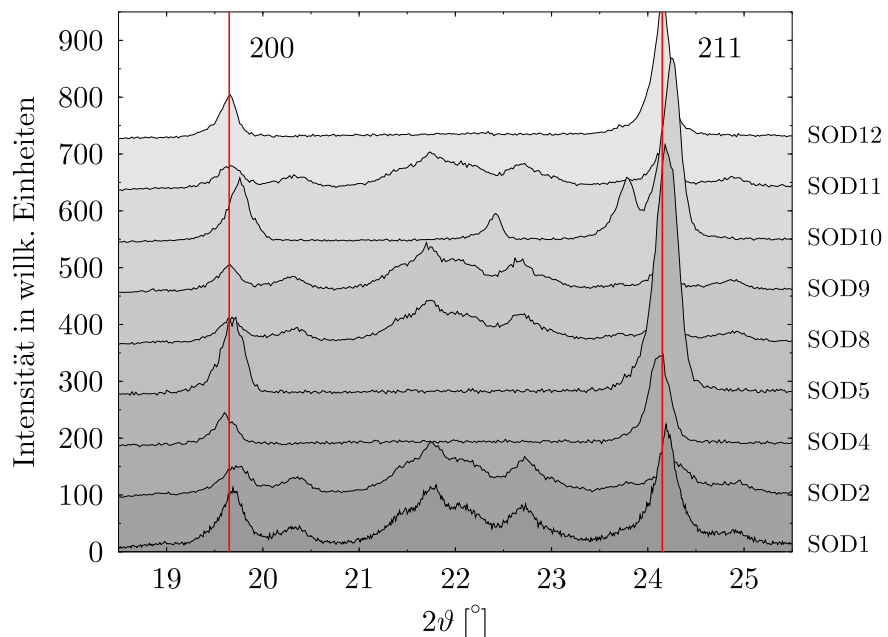


Abbildung 4.1: Pulverdiffraktogramme von verschiedenen Syntheseansätzen. Mit senkrechten Strichen sind die beiden TMA-SOD-Reflexlagen 200 und 211 eingetragen, so daß man erkennt, daß nur die Produkte SOD4, SOD5 und SOD12 phasenrein sind.

sätze SOD4, SOD5 und SOD12 sind überwiegend fremdphasenfrei und wurden für weitere Experimente verwendet. Um für die QENS-Experimente genügend Probenmaterial zur Verfügung zu haben, wurden die Proben SOD4 und SOD5 vermischt, dieses Gemisch wird im folgenden mit SOD45 bezeichnet. Obwohl offensichtlich unterschiedliche Fremdphasen auftreten, konnte kein Zusammenhang mit eventuell variierenden Synthesenbedingungen gefunden werden.

Der Versuch mit C-deutertem TMA-Cl zuerst TMAOD in D_2O herzustellen und dieses Zwischenprodukt über den oben beschriebenen Weg zu TMA-SOD umzusetzen, schlug fehl, so daß keine Experimente mit C-deutertem TMA-SOD durchgeführt werden konnten.

4.2 TMAHPH

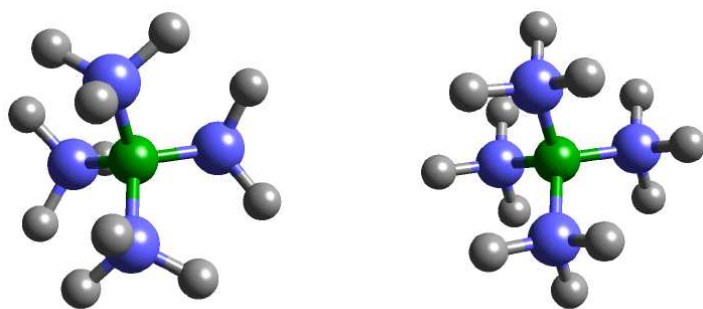
Für die Experimente mit Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat wurde kommerzielles TMAHPH von Aldrich bzw Fluka AG (>98 %) verwendet. Wie bereits in dem Literaturabschnitt beschrieben, ist der Umgang mit TMAHPH sehr schwierig (S. 12). So ist es z.B. nicht möglich, das relativ grobe kommerzielle TMAHPH beliebig fein zu mörsern, ohne Phasenumwandlungen zu induzieren. Aus diesem Grund konnte trotz einer N₂-Atmosphäre und vorsichtigem Mörsern bei der Probenpräparation für das B2-Diffraktometer am HASYLAB eine Fremdphasenbildung nicht verhindert werden. Dies ist natürlich relativ kritisch, da bei Methoden, die keine Kontrolle der Phasenzusammensetzung erlauben, z.B. NMR oder QENS, eine gewisse Unsicherheit über die tatsächlich untersuchte Substanz bleibt. Deshalb wurde bei diesen Experimenten auf ein Mörsern verzichtet.

Kapitel 5

Die Normalschwingungen von TMA

5.1 Die Konformation von TMA

Das Tetramethylammoniumkation, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, besitzt zwei hochsymmetrische Rotationsisomere, in denen es die Symmetrie der Punktgruppe $\bar{4}3m$, T_d nach Schoenflies, besitzt. Während Silver 1940 noch nicht entscheiden konnte, welche der beiden die energetisch günstigere Konformation ist, haben eigene „ab initio“-Rechnungen am freien TMA bestätigt, daß die gestaffelte Konformation (staggered) um etwa 1 eV/Molekül stabiler als die ekliptische (eclipsed) ist (Abschn. 7.3 auf Seite 94). In Abbildung 5.1 sieht man beide Konformationen im Vergleich. In der gestaffelten Konformation sind die Protonen aller Methylgruppen versetzt zu den jeweils übrigen Methylgruppen angeordnet. Im Gegensatz dazu sind in der ekliptischen Konformation alle Methylgruppen um 60° gedreht, so daß die Protonen in Richtung auf die übrigen Methylgruppen zeigen. Werden nur einzelne Methylgruppen aus der gestaffelten Konformation in die ekliptische überführt, so entstehen Übergangskonformere mit niedrigerer Symmetrie und einer Energie, die zwischen den beiden Extremen liegt (Abb. 7.13 auf Seite 99).



(a) ekliptisch

(b) gestaffelt

Abbildung 5.1: Vergleich der ekliptischen (a) und der energetisch begünstigten gestaffelten (b) Konformation von TMA in der Punktgruppe $\bar{4}3m$.

5.2 Gruppentheoretische Ableitung

Die Dynamik eines Moleküls hängt eng mit seiner Symmetrie zusammen. Um die Eigenschwingungen zu beschreiben, wendet man zweckmäßigerweise gruppentheoretische Methoden an. Die

enge Verknüpfung zwischen der Symmetrie und den Schwingungen eines Moleküls wird durch folgenden Satz ausgedrückt (Hargittai und Hargittai, 1986):

Satz 1 *Jede Normalschwingung eines Moleküls bildet eine Basis für eine irreduzible Darstellung der Punktgruppe des Moleküls.*

Unter einer Basis für eine irreduzible Darstellung versteht man eine Funktion, die sich wie diese irreduzible Darstellung unter den Symmetrieelementen dieser Punktgruppe transformiert. In Tabelle 5.1 ist die vollständige Charaktertafel der Punktgruppe $\bar{4}3m$, T_d , dargestellt (Altmann und Herzog, 1994; Hall, 1969). In der ersten Spalte sind unter dem Schoenflies Symbol der

Tabelle 5.1: Vollständige Charaktertafel für $\bar{4}3m$, T_d (Hall, 1969). Die Symmetrieelemente wurden mit der Schoenflies-Notation geschrieben, um eine Verwechslung mit der Ordnung der Klasse auszuschließen.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
F_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

Punktgruppe die sogenannten Mulliken Symbole der irreduziblen Darstellungen angegeben (Mulliken, 1933)¹. Jede dieser irreduziblen Darstellung entspricht einer Schwingungsrasse, kurz Rasse, die die Symmetrie der Normalschwingung widerspiegelt. In den darauffolgenden Spalten sind unter der jeweiligen Klasse die Charaktere der irreduziblen Darstellungen angegeben. Der Charakter unter der Identität E gibt die jeweilige Dimension der Darstellung und damit den Grad der Entartung der jeweiligen Rasse an. Die Indizes 1 und 2 der Mulliken Symbole geben hier an, ob die jeweilige Darstellung symmetrisch oder antisymmetrisch bezogen auf S_4 ist. In den beiden letzten Spalten sind wichtige Basisfunktionen angegeben. x, y , und z sind kartesische Koordinaten, R_x, R_y , und R_z Drehungen um x, y , bzw. z . Ausdrücke in Klammern zeigen an, daß die jeweiligen Basisfunktionen im Laufe der Transformation, entsprechend der irreduziblen Darstellung, ineinander überführt werden. Sie sind also nicht trennbar, sie sind entartet. Die Auswahlregeln für IR- und Raman-Linien lassen sich unter dem Gesichtspunkt dieser Basisfunktionen folgendermaßen ausdrücken (Hargittai und Hargittai, 1986):

Satz 2 *Eine Normalschwingung ist IR-aktiv, wenn sie sich wie die irreduzible Darstellung einer oder mehrerer kartesischer Koordinaten transformiert (z.B. x, y).*

Satz 3 *Eine Normalschwingung ist Raman-aktiv, wenn sie sich wie die irreduzible Darstellung von Linearkombinationen binärer Produkte kartesischer Koordinaten transformiert (z.B. $x^2, xy - xz$).*

Satz 3 wird verständlicher, wenn man bedenkt, daß die Polarisierbarkeit ein Tensor 2. Stufe ist, für dessen Transformation binäre Produkte nötig sind. Es zeigt sich weiterhin, daß Raman-aktive Normalschwingungen der totalsymmetrischen Darstellung polarisiert sind, die übrigen

¹In der Literatur wird diese Notation auch auf Placzek (1934) zurückgeführt.

sind depolarisiert (Hall, 1969). Der Begriff des polarisierten Raman-Streulichtes wird in Abschnitt 6.6.1.1 auf Seite 68 näher ausgeführt. Mit Hilfe der Charaktertafel kann eine Analyse der Eigenschwingungen von TMA in der Punktgruppe $\bar{4}3m$ durchgeführt werden (s. z.B. Hargittai und Hargittai, 1986). Diese Art der Betrachtung geht auf Wigner (1930)² zurück und wird im folgenden vorgestellt.

1. TMA besitzt mit 17 Atomen einen Satz von $3 \cdot 17 = 51$ kartesischen Koordinaten, der als Basissatz für das gesamte Molekül benutzt werden kann.
2. Werden die Symmetrieelemente der verschiedenen Klassen der Punktgruppe $\bar{4}3m$ auf diesen Basissatz angewendet, so ergibt sich folgende reduzible Darstellung.

$$\begin{array}{cccccc} & E & C_3 & C_2 & S_4 & \sigma_d \\ \Gamma^{\text{tot}} & 51 & 0 & -1 & -1 & 5 \end{array} \quad (5.1)$$

Der Index tot gibt an, daß sich die Darstellung auf das gesamte Molekül bezieht. Es sei bemerkt, daß nur die Atome, die ihre Position während einer Transformation beibehalten, zum Charakter beitragen und somit bei der Berechnung berücksichtigt zu werden brauchen. Der erste Charakter in der Darstellung 5.1 bedeutet anschaulich, daß die Anwendung einer Symmetrieoperation der ersten Klasse, dies ist immer die Identität E , alle 51 Koordinaten unverändert läßt. Die Spur, bzw. der Charakter, der Transformationsmatrix, die die Koordinaten ineinander überführt, beträgt also 51. Bei der Ableitung des zweiten Charakters müssen nur zwei Atome berücksichtigt werden, die auf einer der dreizähligen Drehachsen C_3 liegen. Bei beiden Atomen, Stickstoff und Kohlenstoff, werden die Koordinaten permutiert, die Spur beträgt folglich 0. Die zweizähligen Drehachsen C_2 lassen nur die Position des Stickstoffatoms invariant. Bei einer Drehung z.B. entlang der x -Achse kehren sich die Vorzeichen der y - und z -Koordinaten um. Die Spur ist demnach $1 - 1 - 1 = -1$. Die Drehinversionsachsen S_4 entlang der Hauptachsen drehen das Vorzeichen einer Koordinate des Stickstoffes um, die beiden übrigen Koordinaten werden vertauscht. Es ergibt sich also wiederum eine -1 . Der fünfte und letzte Charakter ergibt sich daraus, daß sich jeweils fünf Atome auf einer der diagonalen Spiegelebenen σ_d befinden (N, 2 C, 2 H). Nur die Koordinaten, die innerhalb dieser Ebene liegen, bleiben unverändert, die übrigen werden vertauscht. Als Spur ergibt sich demnach eine 5. Völlig analog läßt sich diese Berechnung mit jeweils nur einer der drei Atomsorten durchführen. Es ergeben sich

$$\begin{array}{cccccc} \Gamma^{\text{N}} & 3 & 0 & -1 & -1 & 1 \\ \Gamma^{\text{C}} & 12 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ \Gamma^{\text{H}} & 36 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{array} \quad (5.2)$$

Offensichtlich gilt

$$\Gamma^{\text{tot}} = \Gamma^{\text{N}} + \Gamma^{\text{C}} + \Gamma^{\text{H}}. \quad (5.3)$$

Es soll angemerkt werden, daß in diesem Zusammenhang mit + die „direkte Summe“ im Sinne der Gruppentheorie gemeint ist (z.B. Hall, 1969, S. 112). Die anschaulich abgeleiteten Darstellungen 5.1 und 5.2 lassen sich ebenfalls analytisch berechnen (z.B. Rosenthal und Murphy, 1936). Der zu verwendende Ausdruck wird im folgenden angegeben: Sei R

²Eine englische Übersetzung dieses Artikels zusammen mit einer Vielzahl weiterer grundlegender Beiträge zu kristallographischen Aspekten der Gruppentheorie findet man in Cracknell (1968).

eine Symmetrieoperation der Klasse \mathfrak{C} , u die Anzahl der durch R in ihrer Lage unveränderten Atome, ϕ der Drehwinkel von R^3 und $\chi(\mathfrak{C})$ der Charakter von \mathfrak{C} . Dann gilt für eigentliche Drehungen

$$\begin{aligned}\chi(\mathfrak{C}) &= u(1 + 2 \cos \phi) - \overbrace{(1 + 2 \cos \phi)}^{\text{Translation}} - \overbrace{(1 + 2 \cos(\phi))}^{\text{Rotation}} \\ &= (u - 2)(1 + 2 \cos \phi)\end{aligned}\quad (5.4)$$

und für uneigentliche Drehungen

$$\begin{aligned}\chi(\mathfrak{C}) &= u(-1 + 2 \cos \phi) - \overbrace{(-1 + 2 \cos \phi)}^{\text{Translation}} - \overbrace{(1 - 2 \cos(\phi))}^{\text{Rotation}}. \\ \chi(\mathfrak{C}) &= u(-1 + 2 \cos \phi).\end{aligned}\quad (5.5)$$

Die angegebenen Beiträge der Translation bzw. Rotation können je nach Wunsch direkt abgezogen werden.

3. Sei im folgenden $a^{(i)}$ die Anzahl der in der reduziblen Darstellung enthaltenen i -ten irreduziblen Darstellungen, h die Ordnung der Gruppe, r die Anzahl der Klassen der Gruppe, \mathfrak{C}_j eine Klasse dieser Gruppe, h_j die Ordnung dieser Klasse, $\chi(\mathfrak{C}_j)$ der Charakter von \mathfrak{C}_j in der reduziblen Darstellung und $\bar{\chi}^{(i)}(\mathfrak{C}_j)$ der konjugiert komplexe Charakter von \mathfrak{C}_j in der i -ten irreduziblen Darstellung. Mit Hilfe der Reduktionsformel

$$a^{(i)} = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^r h_j \chi(\mathfrak{C}_j) \bar{\chi}^{(i)}(\mathfrak{C}_j) \quad (5.6)$$

können die reduziblen Darstellungen zerlegt werden. Es ergeben sich folgende Ausdrücke.

$$\begin{array}{r} \Gamma_{\text{tot}} = 3A_1 + A_2 + 4E + 5F_1 + 8F_2 \\ \hline \Gamma^{\text{N}} = + F_2 \\ \Gamma^{\text{C}} = A_1 + E + F_1 + 2F_2 \\ \Gamma^{\text{H}} = 2A_1 + A_2 + 3E + 4F_1 + 5F_2 \end{array} \quad (5.7)$$

4. Sechs der 51 Freiheitsgrade sind die trivialen drei Rotations- und drei Translationsfreiheitsgrade, die ein nichtlineares Molekül immer hat. Die Rotationsbewegungen gehören zu den irreduziblen Darstellungen, die R_x , R_y , und R_z als Basisfunktion besitzen, also F_1 . Es läßt sich zeigen, daß sie zum Unterraum der Kohlenstoff-Atomkoordinaten gehören. Die Translationsbewegungen transformieren wie x , y , und z , somit ist F_2 die zugehörige irreduzible Darstellung. Sie gehören zu dem Unterraum der Stickstoff-Atomkoordinaten. Werden diese Beiträge abgezogen, so ergeben sich folgende Darstellungen für die 45 Normalschwingungen im TMA. Die Indizes rot, trans und vib beziehen sich auf Rotation,

³Uneigentliche Drehungen werden als Drehspiegelungen aufgefaßt, also gilt z.B. $\phi_\sigma = 360^\circ$.

Translation bzw. Normalschwingungen.

$$\begin{array}{r}
 \Gamma_{\text{tot}} = 3A_1 + A_2 + 4E + 5F_1 + 8F_2 \\
 -(\Gamma_{\text{rot}} = F_1) \\
 -(\Gamma_{\text{trans}} = F_2) \\
 \hline
 \Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + A_2 + 4E + 4F_1 + 7F_2 \\
 \hline
 \Gamma_{\text{vib}}^{\text{C}} = A_1 E + 2F_2 \\
 \Gamma_{\text{vib}}^{\text{H}} = 2A_1 + A_2 + 3E + 4F_1 + 5F_2
 \end{array} \tag{5.8}$$

5. Zusammengefaßt kann man also folgendes sagen:

- Es gibt insgesamt 45 Normalschwingungen.
- Diese verteilen sich aufgrund von Entartungen auf 19 Schwingungstypen. Drei gehören der Rasse A_1 an, eine der Rasse A_2 , vier der zweifach entarteten Rasse E , vier der dreifach entarteten Rasse F_1 und sieben der dreifach entarteten Rasse F_2 .
- Die sieben Schwingungstypen der Rasse F_2 sind IR-aktiv.
- Die drei Schwingungstypen der Rasse A_1 sind Raman-aktiv (polarisiert). Die vier der Rasse E und die sieben der Rasse F_2 sind ebenfalls Raman-aktiv (depolarisiert).
- Vier der 19 Schwingungstypen gehören zum Unterraum der Kohlenstoffatome, d.h. nur diese vier Schwingungstypen sind mit einer Verzerrung des NC_4 -Grundgerüsts verbunden (Abschn. 5.4.1 auf der nächsten Seite). Insbesondere entsprechen diese vier Schwingungstypen daher denen eines Methan-Moleküls. Die übrigen 15 Schwingungstypen sind mit einer Verzerrung der Methylgruppen verbunden.

5.3 Klassifikation von Normalschwingungen

Es ist in der Schwingungsspektroskopie üblich, anstatt der gemessenen Frequenzen die sogenannten Wellenzahlen anzugeben. Es gilt hierbei

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}, \tag{5.9}$$

mit

$$\tilde{\nu} = \text{Wellenzahl,}$$

$$\nu = \text{Frequenz,}$$

$$c = \text{Lichtgeschwindigkeit} = 299792458 \text{ ms}^{-1},$$

$$\lambda = \text{Wellenlänge.}$$

Die gebräuchliche Einheit für Wellenzahlen ist cm^{-1} , die Wellenzahl gibt also an, wieviele Wellenzüge auf einen Zentimeter kommen. Da offensichtlich die Wellenzahl proportional zur Frequenz ist, wird auch im folgenden ν als Symbol verwendet, von „Frequenzen“ gesprochen,

aber die Lage im Spektrum mit Wellenzahlen angegeben. Normalschwingungen lassen sich klassifizieren, wobei bewußt bleiben sollte, daß reine Schwingungsarten selten sind und meistens Mischformen vorliegen. Die einzelnen Schwingungsarten haben aufgrund der unterschiedlichen „Feder“-Typen typische Frequenzbereiche. Insbesondere haben bestimmte chemische Gruppen, z.B. CH_3 , charakteristische Frequenzbereiche, in denen die jeweiligen angeregten Schwingungen zu finden sind (z.B. Weidlein et al., 1982, S. 55 ff.). Die von Mecke und Langenbucher (1970) eingeführte Terminologie wird im folgenden erklärt.

- Bei Valenzschwingungen, auch Streckschwingung genannt (stretching), verändert sich der Bindungsabstand zwischen den Atomen periodisch. Bei dieser Schwingungsart, die mit dem Buchstaben ν bezeichnet wird, treten die höchsten Frequenzen auf, denn kovalente Bindungen sind starre Streckfedern. Bei chemischen Gruppen mit hoher Eigensymmetrie, z.B. CH_2 oder CH_3 , können sich die symmetrieäquivalenten Atome während der Schwingung meist entweder „symmetrisch“ oder „antisymmetrisch“ verhalten. Diese beiden Fälle werden durch die Indizes s bzw. as^4 unterschieden. Üblicherweise folgt zusätzlich das chemische Symbol für die chemische Gruppe. Charakteristische Frequenzen sind $\nu\text{CH} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu\text{NC} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$.
- Deformationsschwingungen bzw. Biegeschwingungen (bending) sind dadurch gekennzeichnet, daß sich Bindungswinkel periodisch ändern. Sie werden mit dem Buchstaben δ gekennzeichnet. Auch bei dieser Schwingungsart gibt es die Unterscheidung zwischen δ_s und δ_{as} . Beispiele sind $\delta\text{CH}_3 \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta\text{NC}_4 \approx 400 \text{ cm}^{-1}$.
- Bei Torsionsschwingungen (twisting) ändert sich der Torsionswinkel ganzer Atomgruppen. Sie werden mit τ gekennzeichnet. Aufgrund der meist schwachen Torsionsfederkräfte besitzen diese Schwingungen nur geringe Frequenzen. Für die Torsion um eine C–C-Einfachbindung liegt τCH_3 bei $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$.
- Bei komplexeren Normalschwingungen führen einzelne Atomgruppen Bewegungen gegen den Rest des Moleküls aus, wobei man zwischen „rocking“, ρ , und „wagging“, ω , unterscheiden kann (z.B. Hesse et al., 1987, S. 33).

5.4 Zuordnung der 45 Normalschwingungen

Die Normalschwingungen werden üblicherweise in Schwingungstypen zusammengefaßt und mit ν_1 bis ν_n durchnummeriert (s. Weidlein et al., 1982, S. 71). n ist hierbei die Anzahl der Schwingungstypen, bei TMA sind dies 19. Man beginnt mit den Schwingungstypen der totalsymmetrischen Darstellung und dort mit der höchsten Frequenz. Dieser Schwingungstyp wird mit ν_1 bezeichnet. ν_{19} ist dann die Schwingung mit der niedrigsten Frequenz in der Darstellung mit der niedrigsten Symmetrie. Bei dieser Nomenklatur ist zu beachten, daß ν_n nicht mit den Meckeschen Symbole verwechselt werden darf. In Tabelle 5.2 auf der gegenüberliegenden Seite sind alle Schwingungstypen zusammen mit den Frequenzen aufgelistet.

5.4.1 Die vier Schwingungstypen des NC_4 -Grundgerüsts

Es gibt vier Schwingungstypen des NC_4 -Grundgerüsts (skeletal modes). Die totalsymmetrische N–C-Streckschwingung $\nu_s\text{NC}_4$ gehört der Rasse A_1 an, die symmetrische Biegeschwingung

⁴Der Index as ist bei entarteten Schwingungen als „asymmetrisch“ zu lesen, im Gegensatz zu „antisymmetrisch“ bei nicht entarteten Schwingungen (Weidlein et al., 1982, S. 43).

Tabelle 5.2: Zuordnung der 19 Schwingungstypen von TMA. Mit dem Mecke-Symbols ist eine Zuordnung zur Schwingungsart gegeben, sofern eine eindeutige Klassifizierung möglich ist. In der vierten und fünften Spalte ist die jeweilige Aktivität des Schwingungstyps für IR- bzw. Raman-Spektroskopie angegeben. Es bedeutet im folgenden: a IR-aktiv, p totalpolarisierte Raman-Linie, dp depolarisierte Raman-Linie (Abschn. 6.6.1.1 auf Seite 68). In den nächsten vier Spalten sind experimentelle Werte für Raumtemperatur-Spektren aufgelistet mit einer Unsicherheit von etwa 2 Wellenzahlen (Abschn. 6.6.3 auf Seite 70), in der letzten Spalte folgen auf „ab initio“-Basis berechnete Frequenzen (Abschn. 7.3.3.4 auf Seite 100).

Nr.	Rasse	Mecke-Symbol	Aktivität		TMAOH ^a	TMASOD	TMAHPH	TGC ^b	TMA „ab initio“
			IR	R					
ν_1^c	A_1	$\nu_s\text{CH}_3$	–	p	2904	2904	2906	2894	2926
ν_2	A_1	$\delta_s\text{CH}_3$	–	p	–	–	–	–	1405
ν_3	A_1	$\nu_s\text{NC}_4$	–	p	756	766	758	754	755
ν_4	A_2	τCH_3	–	–	–	–	–	–	195
ν_5	E	$\nu_{as}\text{CH}_3$	–	dp	3037	3037	3036	3032	3017
ν_6	E	$\delta_{as}\text{CH}_3$	–	dp	1456	1451	1453	1454	1387
ν_7	E	ρCH_3	–	dp	1174	1175	1174	1170	1114
ν_8	E	$\delta_s\text{NC}_4$	–	dp	371	371	370	369	352
ν_9	F_1	$\nu_{as}\text{CH}_3$	–	–	–	–	–	–	3017
ν_{10}	F_1	$\delta_{as}\text{CH}_3$	–	–	–	–	–	–	1367
ν_{11}	F_1	ρCH_3	–	–	–	–	–	–	1009
ν_{12}	F_1	τCH_3	–	–	–	–	–	–	294
ν_{13}^d	F_2	$\nu_{as}\text{CH}_3$	a	dp	3037	3037	3036	3032	3020
ν_{14}	F_2	$\nu_s\text{CH}_3$	a	dp	–	–	–	–	2919
ν_{15}^e	F_2	$\delta_{as}\text{CH}_3$	a	dp	1456	1451	1453	1454	1422
ν_{16}	F_2	$\delta_s\text{CH}_3$	a	dp	1420	1419	1420	1413	1349
ν_{17}	F_2	ρCH_3^f	a	dp	–	–	1293	1289	1241
ν_{18}	F_2	$\nu_{as}\text{NC}_4$	a	dp	953	959	955	950	942
ν_{19}	F_2	$\delta_{as}\text{NC}_4$	a	dp	460	–	459	456	438

^aTMAOH in wässriger Lösung.

^bMessdaten aus Kaiser (1996).

^cExperimentell findet man vier sehr starke polarisierte Linien, die sich in einem Bereich von ca. ± 80 Wellenzahlen um den angegebenen Wert verteilen und offensichtlich als Fermi-Resonanzen zu interpretieren sind (Abschn. 3.3.1.1 auf Seite 16).

^d ν_5 ist experimentell im Raman-Spektrum nicht von ν_{13} zu unterscheiden.

^e ν_6 ist experimentell im Raman-Spektrum nicht von ν_{15} zu unterscheiden.

^fEs handelt sich nicht um eine reine „rocking“-Mode, es ist auch eine νCN -Komponente vorhanden.

δ_s der Rasse E , die asymmetrische Streckschwingung ν_{as} und die asymmetrische Biegeschwingung δ_{as} gehören der Rasse F_2 an. Alle vier sind Raman-aktiv. In Abbildung 5.2 sind diese Schwingungstypen skizziert (Ferraro und Ziomek, 1975). In der fortlaufenden Numerierung bekommen diese vier Schwingungstypen die Bezeichnungen ν_3 , ν_8 , ν_{18} und ν_{19} (Tab. 5.2).

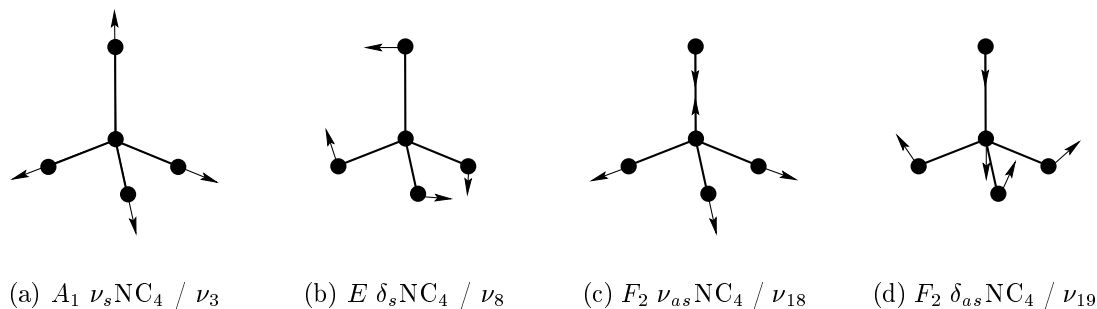


Abbildung 5.2: Die vier Schwingungstypen des NC_4 -Grundgerüsts nach Ferraro und Ziomek (1975). Neben den Mulliken Symbolen sind auch die fortlaufenden Nummern aus Tabelle 5.2 angegeben.

5.4.2 Die 15 allgemeinen Schwingungstypen

Die restlichen 15 Schwingungstypen sind mit einer Auslenkung der Wasserstoffatome aus ihren Ruhepositionen verknüpft. Auf eine graphische Darstellung wird verzichtet, da nur die totalsymmetrischen Normalschwingungen einfach zu beschreiben wären.

Kapitel 6

Experimente und Ergebnisse

6.1 Mikrosondenanalyse von TMASOD

Um die chemische Zusammensetzung der synthetischen TMASOD-Proben SOD45 und SOD12 zu verifizieren, wurden von Fr. Mader Mikrosondenanalysen am Institut für Geowissenschaften mit dem Gerät „Camebax microbeam“ der Firma Cameca durchgeführt. Die Proben wurden als Streupräparate auf eine Folie geklebt. Anschließend wurde eine etwa 100 Å dicke Schicht Kohlenstoff aufgedampft, um eine Leitfähigkeit der Oberfläche zu erreichen. Es sollte bei diesen Messungen vor allem das Verhältnis Silizium zu Aluminium überprüft und die Abwesenheit von weiteren Elementen verifiziert werden. Die Anlage in Kiel kann Elemente ab der Ordnungszahl neun, also Fluor, detektieren. Da man üblicherweise plane homogene Oberflächen für einen Brennfleck von etwa 1 µm Durchmesser benötigt, um optimale Ergebnisse zu erhalten, konnte für diese Streupräparate mit Korngrößen deutlich unter 10 µm keine gute Datenqualität erwartet werden.

In Abbildung 6.1 ist das Ergebnis zweier Meßreihen für SOD45 und SOD12 zu sehen. Es konnte in diesem Streupräparat neben Silizium nur Aluminium nachgewiesen werden, al-

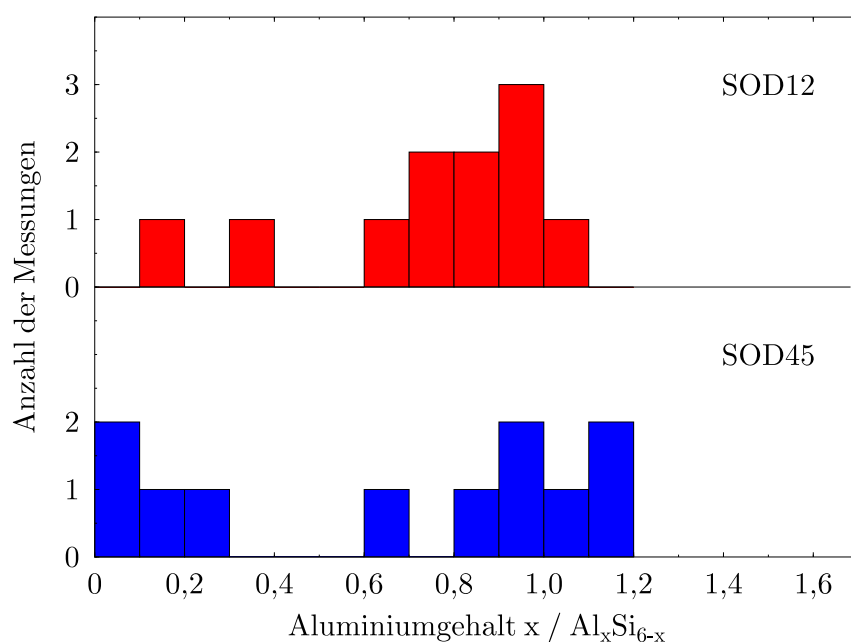


Abbildung 6.1: Ergebnis der Mikrosondenanalyse von TMASOD für die beiden Proben SOD45 und SOD12. Für jede Probe ist die Anzahl von Meßpunkten angegeben, bei denen der berechnete Aluminiumgehalt x in ein bestimmtes Intervall fällt. Die chemische Zusammensetzung der meßbaren Elemente ergibt sich zu Al_xSi_{6-x} . Für $x = 1$ ist das ideale Si/Al-Verhältnis in TMASOD erreicht.

lerdings mit einem deutlich schwankenden Verhältnis. Insbesondere kann man zwei Gruppen von Körnern unterscheiden, von denen die erste Aluminium nur in Spuren enthält und als

Kontamination von den verwendeten Achat-Mörsern gedeutet wird. Eine rein siliziumhaltige Sodalith-Phase kommt nicht in Betracht, da dies aufgrund der zu erwartenden Gitterkonstantenabweichung im Vergleich zu TMASOD in einem Beugungsexperiment zu Reflexaufspaltungen führen würde. Die zweite Gruppe zeigt einen Aluminiumgehalt x um 1, wobei x über die chemische Zusammensetzung des Sodalith-Gerüsts $\text{Al}_x\text{Si}_{6-x}$ definiert ist. Für eine ideale Zusammensetzung sollte man $x = 1$ erwarten. Da insgesamt nur 22 Meßpunkte für diese Analyse verwendet wurden, ist die statistische Aussagekraft begrenzt, dennoch ist offensichtlich eine deutliche Abweichung von der idealen Zusammensetzung nicht vorhanden. Da keine weiteren Elemente nachgewiesen werden konnten, ist zudem sicher, daß neben TMA keine weiteren Kationen im Gerüst eingebaut wurden.

6.2 Hocho aufgelöste Synchrotron-Pulverbeugung

6.2.1 Experimentelle Details

Es wurden Diffraktogramme von TMASOD, Probe SOD45, am Pulverdiffraktometer (Arnold et al., 1989) des Meßplatzes B2 am HASYLAB/DESY (HASYLAB, 1998) bei 293 K und bei 11 K gemessen. Dabei wurde ein Heliumkryostat verwendet (Ihringer, 1993), der flache Probenträger wurde hierfür mit einer Folie abgedeckt. Das Tieftemperatur-(Raumtemperatur)-Diffraktogramm wurde mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ ($0,006^\circ$) zwischen 13 (8) und 106° 2ϑ (75°) aufgenommen. Die Wellenlänge von $1,555(1)$ Å ($1,297(1)$ Å) wurde mit einem Silizium-Standard bestimmt.

6.2.2 Ergebnisse

Eine Analyse der Pulverdiffraktogramme zeigt eine isotrope temperaturunabhängige Linienverbreiterung verglichen mit der Geräteauflösung, die mit einem Siliziumstandard bestimmt wurde. In Abbildung 6.2 ist die Beugungswinkelabhängigkeit dieser Linienbreiten (Full Width at Half Maximum / FWHM) angegeben. Man erkennt deutlich, daß die Winkelabhängigkeit

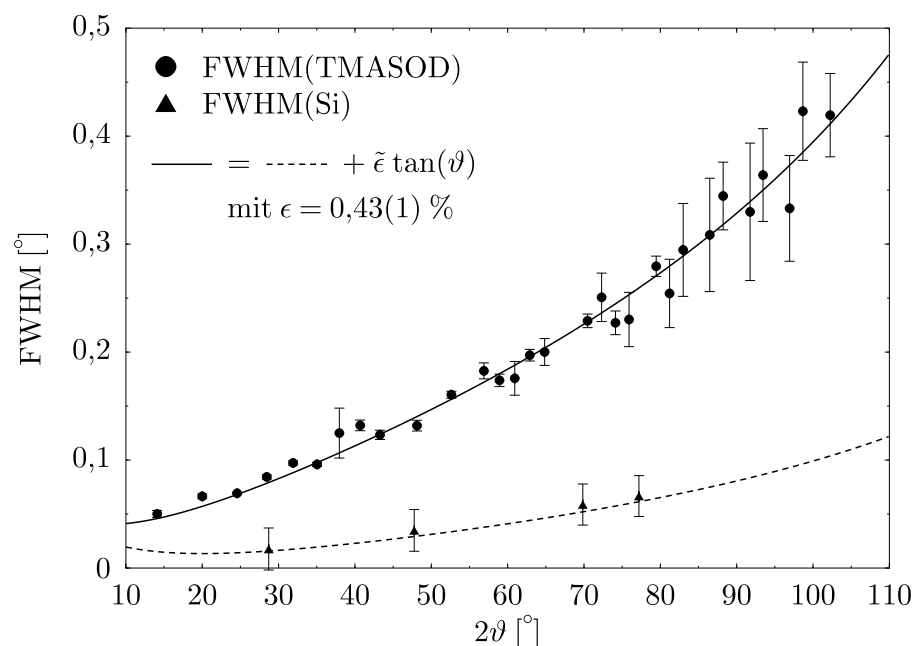


Abbildung 6.2: Isotrope Linienverbreiterung im Pulverdiffraktogramm von TMASOD bei 11 K. Dargestellt sind die Beugungswinkelabhängigkeiten der Halbwertsbreiten (FWHM) der TMASOD- und Si-Pulverlinien für eine Wellenlänge von $1,555(1)$ Å. Die Differenz läßt sich sehr gut mit $\tilde{\epsilon} \tan(\vartheta)$ beschreiben.

der Verbreiterung innerhalb der Meßgenauigkeit für alle TMASOD-Reflexe gleich ist. Es handelt sich somit um einen isotropen Effekt. Die Differenz der Linienbreiten von TMASOD und Silizium läßt sich sehr gut mit

$$\text{FWHM(TMASOD)} = \text{FWHM(Si)} + \tilde{\epsilon} \tan \vartheta \quad (6.1)$$

beschreiben. Dies ist gleichbedeutend mit einem linearen Verlauf bezogen auf d^* und entspricht daher dem Verhalten einer Linienverbreiterung, die auf „Strain“ im weiteren Sinne zurückzuführen ist (Langford und Louër, 1996). Die Ursachen können Deformationen in der Struktur aufgrund von Spannungsfeldern sein, dies nennt man „Microstrain“, oder Inhomogenitäten in der chemischen Zusammensetzung. Nach Young (1995) läßt sich aus $\tilde{\epsilon}$ für eine gaußförmige Verteilung über

$$\tilde{\epsilon} = \frac{1}{2}(2\pi)^{1/2} \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \quad (6.2)$$

ein mittlerer „Strain“ ϵ berechnen. Eine Anpassung an die experimentellen Daten ergibt $\epsilon = 0,43(1) \%$. Dies wird im weiteren Verlauf als Standard-Abweichung der Verteilung der Gitterkonstanten aufgrund von unvollständig besetzten β -Käfigen interpretiert. Dies ist nur eine Näherung, da die wahre Verteilung der Gitterkonstanten sicherlich nicht gaußförmig sein wird. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Verteilung von einem Maximalwert, der einem vollständig besetzten TMASOD entspricht, in Richtung zu kleineren Gitterkonstanten, d.h. stärker kollabierten β -Käfigen, abfallen wird. In der Tat zeigen die Linien im TMASOD-Pulverdiffraktogramm im Gegensatz zu den Silizium-Linien ein stark asymmetrisches Profil mit einem gaußförmigen Abfall in beiden Richtungen¹, wobei der steilere Abfall auf der Seite der größeren Gitterkonstante (kleinere 2ϑ -Werte) liegt.

Eine Verfeinerung der Gitterkonstante mit dem Verfahren des „Profile Matching“, bei dem das komplette Diffraktogramm modelliert und mit den experimentellen Daten verglichen wird, wurde mit dem Programm FullProf durchgeführt (FULLPROF, 1997). Es konnte im untersuchten Temperaturbereich keine Veränderung der Metrik festgestellt werden. Für 293 K (11 K) ergibt sich in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ eine Gitterkonstante a von 8,9691(5) Å (8,9311(5) Å) mit einem Wert für χ^2 (Goodness of Fit) von 1,65 (1,57). Dies entspricht mit

$$a = a_0(1 + \alpha T) \quad (6.3)$$

einer mittleren thermischen Ausdehnung α von $1,51(3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

6.3 Druckabhängige Pulverdiffraktometrie mit einer DAC

6.3.1 Einführung

Pulverbeugungsexperimente stellen eine elegante Methode dar, Zustandsgleichungen von Substanzen unter extremen Bedingungen zu bestimmen. Mit modernen experimentellen Methoden läßt sich trotz der Probenumgebung, mit der die gewünschten Drücke und Temperaturen eingestellt werden, die Metrik von Substanzen schnell, wenn auch indirekt über ein Diffraktogramm messen. Das eigentliche Problem besteht letztlich darin, das Diffraktogramm zu indizieren, um so das Volumen der Probe für den jeweiligen Druck oder die jeweilige Temperatur berechnen zu

¹Die Halbwertsbreiten der Linien wurden mit dem Programm GNUPLOT (GNU PLOT, 1998) unter Verwendung von Split-Gauß-Funktionen bestimmt.

können. Für niedrigsymmetrische Substanzen benötigt man demnach viele² Beugungsreflexe bei gleichzeitiger guter Auflösung. Hier bieten sich Strahlungsquellen mit einer geringen Divergenz an, z.B. Synchrotronquellen (Piltz et al., 1992; Nelmes et al., 1992). Im Rahmen dieser Arbeit wurden druckabhängige Beugungsexperimente mit TMASOD-Pulver in einer Diamantstempelzelle (DAC) durchgeführt. Da TMASOD eine kubische Metrik besitzt, mußten keine großen Anforderungen an das Auflösungsvermögen des Diffraktometers gestellt werden. Im folgenden wird der experimentelle Aufbau beschrieben.

6.3.2 Experimentelle Details

Die druckabhängigen Pulverbeugungsuntersuchungen an TMASOD wurden mit einer DAC (modifizierter Merrill-Bassett-Typ (Merrill und Bassett, 1974)) auf einem Bildplattensystem der Firma MarResearch, Hamburg, durchgeführt.

6.3.2.1 Aufbau und Funktionsweise einer Diamantstempelzelle

In Abbildung 6.3 ist die in dieser Arbeit verwendete Diamantstempelzelle (DAC) in Aufsicht und im Querschnitt dargestellt. Zwischen den beiden Diamanten³ befindet sich ein Metallplätt-

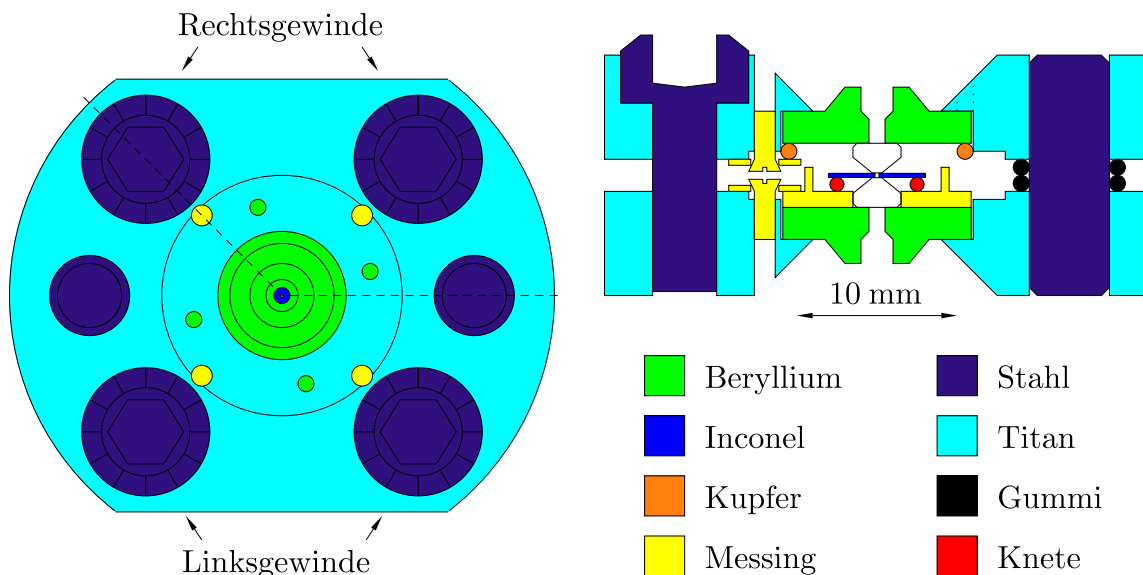


Abbildung 6.3: Aufbauskeizze der in dieser Arbeit verwendeten Merrill-Bassett-Diamantstempelzelle. Zwischen den Diamanten befindet sich das Gasket, ein Inconel-Blech von $250 \mu\text{m}$ Dicke, in dem sich als Bohrung von etwa $300 \mu\text{m}$ Durchmesser das Probenvolumen befindet.

chen, üblicherweise aus einem $250 \mu\text{m}$ dicken Blech aus dem zähen Nickel-Stahl Inconel 718, das mit einer Bohrung von etwa $300 \mu\text{m}$ Durchmesser, dem Probenvolumen, versehen ist. Dieses Blech wird „Gasket“ genannt und dient letztlich als Dichtung, um den durch das Zusammendrücken der Diamanten im Probenvolumen aufgebauten Druck zur Atmosphäre hin abzubauen. Um innerhalb des Probenvolumens einen hydrostatischen Druck zu erhalten, wird dieses mit der Probe, einem Druckstandard, NaCl oder CaF_2 , und einem Druckübertragungsmedium gefüllt. Es wurde hierfür eine Ethanol-Methanol-Wasser-Mischung (Verhältnis der

²Während für eine kubische Substanz im Prinzip ein einiger Reflex genügt, werden für eine triklinische Substanz mindestens sechs unabhängige Reflexe benötigt, um die Metrik zu berechnen.

³Der Durchmesser der Diamantflächen beträgt etwa $600 \mu\text{m}$.

Gewichtsanteile 80:20:2) verwendet. Die DAC ist mit einem Adapter versehen, mit dessen Hilfe sie an einem herkömmlichen Goniometerkopf befestigt werden kann (z.B. Griewatsch, 1995). Auf diese Weise kann die Probe, die sich im Probenvolumen befindet, in den Strahlengang eines Diffraktometers gebracht werden und dort fixiert werden. Der Druck wird durch Drehen der vier Schrauben, je zwei mit Links- bzw. Rechtsgewinde, aufgebaut, wobei durch Messung des Abstandes zwischen den beiden äußeren Diamantflächen der Verlauf des Experimentes kontrolliert werden kann.

6.3.2.2 Aufbau und Funktionsweise des Bildplattensystems

Die Bildplatte besteht aus einem Trägermaterial⁴, das mit europiumdotiertem Bariumfluoridbromid (BaFBr:Eu²⁺) beschichtet ist. Die Funktionsweise der Bildplatte beruht darauf, daß die Belichtung der BaFBr:Eu²⁺-Kristalle Farbzentren erzeugt, die durch Photolumineszenz „ausgelesen“ werden können. Hierfür wird die belichtete Bildplatte punktweise mit einem Helium-Neon-Laser abgetastet. Farbzentren werden auf diese Weise zu der Aussendung von blauem Licht stimuliert, das von dem roten Laser-Licht diskriminiert und registriert werden kann. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise dieser Bildplatte findet man z.B. bei Chall (1996) und Bischke (1996).

Bildplattendetektoren (Image Plate, IP) sind Flächendetektoren, die analog zu herkömmlichen Filmen verwendet werden können, um z.B. in einer Debye-Scherrer-Geometrie die Pulverringe einer Pulverprobe zu detektieren. Der Vorteil der IP gegenüber Röntgenfilmen besteht zum einen in dem großen dynamischen Bereich, der über etwa fünf Größenordnungen geht und es erlaubt, ohne zu sättigen, neben schwachen Signalen auch sehr starke Intensitäten zu messen. Ein zweiter Vorteil besteht darin, daß die gemessenen Intensitäten direkt an einen Computer zur Auswertung weitergeleitet werden können. Auf diese Weise kann die Messung eines Diffraktogramms bei einem eingestellten Druck in etwa 15 Minuten durchgeführt werden. Die Daten stehen dann sofort für eine Auswertung zur Verfügung. In Abbildung 6.4 auf der nachfolgenden Seite ist der experimentelle Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Bildplattensystems dargestellt. Als Strahlungsquelle dient eine 2,5 kW Molybdänröhre, die mit 50 kV und 40 mA betrieben wird. Mit einem Graphitmonochromator wird die Bremsstrahlung sowie die MoK β -Linie ausgefiltert. In einem Kollimatorsystem, bestehend aus zwei Paaren horizontaler und vertikaler Schlitzblenden, wird ein paralleler Strahl ausgeblendet, der senkrecht auf die DAC fällt. Durch Beugung an der Probe, dem Druckstandard und dem Gasket werden Strahlungskegel erzeugt, die sich auf der Bildplatte als Pulverringe messen lassen. Zusätzlich kommt es je nach Orientierung der DAC zu Beugung an den Diamanten. Dies führt zu sehr starken Reflexen, die dem Pulverdiffraktogramm überlagert sind. In Abbildung 6.5 auf Seite 39 ist das typische Pulverdiffraktogramm einer solchen Messung zu sehen.

6.3.2.3 Präparation und Versuchsdurchführung

Als Gasket wurde ein 250 μm dickes Inconel-Blech verwendet und folgendermaßen vorbereitet: Zuerst wurde ein Loch mit 250 μm Durchmesser gebohrt, anschließend das Gasket mit dem zentrierten Loch auf etwa 150 μm Dicke vorgepreßt. Dies verringert das Ausgangsprobenvolumen und erhöht den maximal erreichbaren Druck. In einem Achatmörser wurde TMASOD (SOD45) und NaCl getrennt fein gemörsert und anschließend zu gleichen Teilen vermischt und mit einem Ethanol-Methanol-Wasser-Gemisch (80:20:2 Gewichtsanteile) angefeuchtet. Diese Mischung wurde in das Probenvolumen gestopft, während das Gasket bereits

⁴Die verwendete Bildplatte hat einen effektiven Durchmesser von 30 cm.

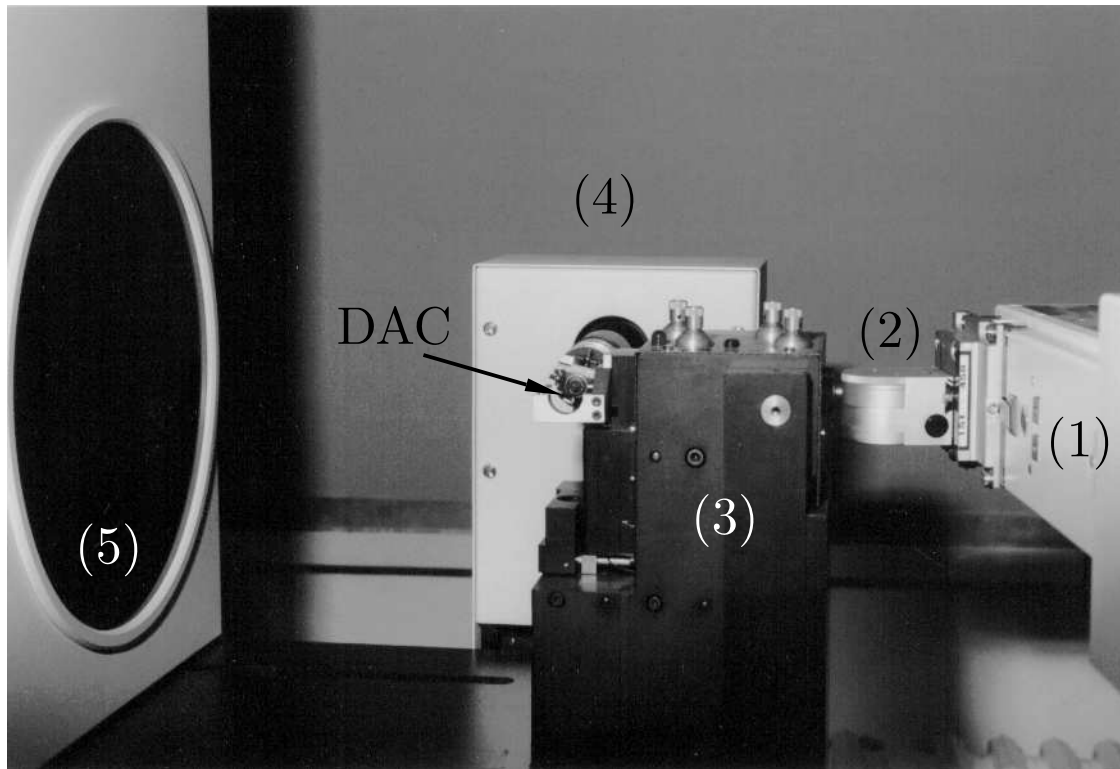


Abbildung 6.4: Experimenteller Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Bildplattensystems bestehend aus einer Röntgenröhre (1), einem Graphitmonochromator (2), einem Kollimationssystem (3) bestehend aus zwei Paaren horizontaler und vertikaler Schlitze, einer parallel zum Primärstrahl verschiebbaren horizontalen Drehachse (4) mit Anschluß für einen Goniometerkopf und der Bildplatte (5) in einem vor Lichteinfall schützenden Gehäuse, das ebenfalls parallel zum Primärstrahl verfahren werden kann. Die DAC wird mit einem Goniometerkopf an der Drehachse befestigt und das Probenvolumen mit deren Hilfe im Primärstrahl zentriert.

auf einer Diamantfläche auflag. Nach sorgfältiger Reinigung der Gasketoberfläche unter besonderer Berücksichtigung des oberen Diamanteindrucks wurde der innere Bereich der DAC mit der Druckübertragungsflüssigkeit gefüllt und die Zelle geschlossen. An einem Goniometerkopf befestigt, wurde die gefüllte DAC schließlich optisch auf den Primärstrahl justiert. Nach einigen Testmessungen wurden folgende Parameter für das eigentliche Experiment eingestellt: Der Abstand Detektor-Probe betrug 175 mm, die Meßzeit 300 s. Im Laufe von 33 einzelnen Messungen wurde das Probenvolumen von 150 auf 50 μm zusammengedrückt und dabei ein maximaler Druck von etwa 5 GPa erzeugt. Zum Schluß wurde die Zelle vorsichtig druckentlastet und eine weitere Messung unter Normaldruck durchgeführt, um den exakten Abstand Probenvolumen-Bildplatte bestimmen zu können. Hierfür wird dieses Beugungsbild für verschiedene Abstände integriert und die Verschiebung eines bestimmten NaCl-Reflexes als Funktion dieses Abstandes mit einer Ausgleichsgeraden bestimmt. Mit dem Literaturwert von 5,6402 Å für die Gitterkonstante von NaCl (Nr. 5-0628 in der PDF-Datenbank) läßt sich somit der „wahre“ Abstand berechnen und für die folgenden übrigen Integrationen zugrundelegen. Bei einem voreingestellten Wert von 175 mm ergab sich mit dieser Methode ein korrigierter Abstand von 173,3(1) mm. Um den Einfluß der Zelle mit dem Gasket auf das Beugungsbild zu untersuchen, wurde zum Schluß die Zelle geöffnet, das Gasket gesäubert, die Zelle mit dem Gasket wieder zusammengesetzt und ein letztes Beugungsbild aufgenommen. Das zugehörige Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 6.6 auf Seite 40 als dickere Linie dargestellt.

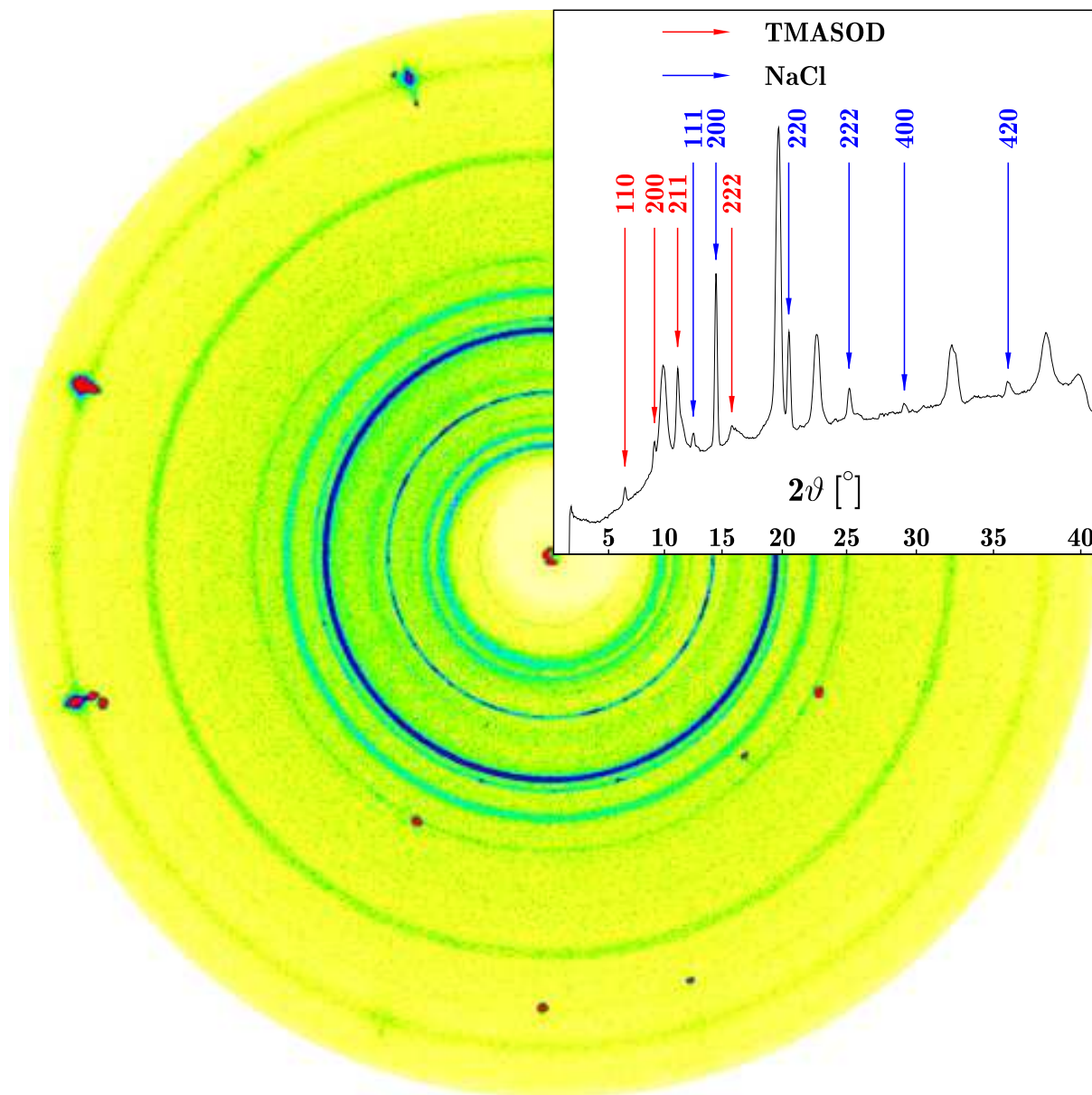


Abbildung 6.5: Hochdruck-Pulverdiffraktogramm von TMASOD aufgenommen mit einer DAC auf einem Bildplattensystem. Die einzelnen starken Reflexe sind auf Beugung der Diamanten zurückzuführen und müssen vor der Auswertung ausgeschnitten werden. Eine Integration des zweidimensionalen Diffraktograms liefert ein eindimensionales Pulverdiffraktogramm, das mit den üblichen Methoden indiziert werden kann. Die Pulverringe weichen nur schwach, optisch kaum sichtbar, von einer idealen Kreisform ab, es ist aber sehr wichtig, dies bei der Integration zu berücksichtigen.

6.3.3 Ergebnisse

Nach einer Vorbehandlung der Rohdaten mit dem freien graphischen Programmpaket FIT2D (Hammersley, 1997), bei der Diamantreflexe und sonstige kontaminierte Bereiche entfernt werden⁵, wird die Dejustage des Primärstrahls durch Anpassung von Ellipsen an die gemessenen

⁵Zuweilen erzeugen starke Diamantreflexe „eigene“ Strahlenkegel durch erneute Beugung an dem Pulver und erzeugen somit zusätzliche Pulverringe, die konzentrisch um den jeweiligen Diamantreflex angeordnet sind.

Intensitätsverteilungen bestimmt und im weiteren Verlauf die zweidimensionalen Diffraktogramme durch Integration in eindimensionale Pulverdiffraktogramme überführt (Hammersley et al., 1996). In Abbildung 6.5 ist oben rechts das Ergebnisse solch einer Integration über dem zugehörigen Beugungsbild zu sehen. In Abbildung 6.6 sind alle Diffraktogramme graphisch dargestellt, die vertikale Verschiebung wurde proportional zum jeweiligen Druck gewählt. Die Bestimmung der Reflexlagen wurde mit dem Programm MFIT (Hammersley und

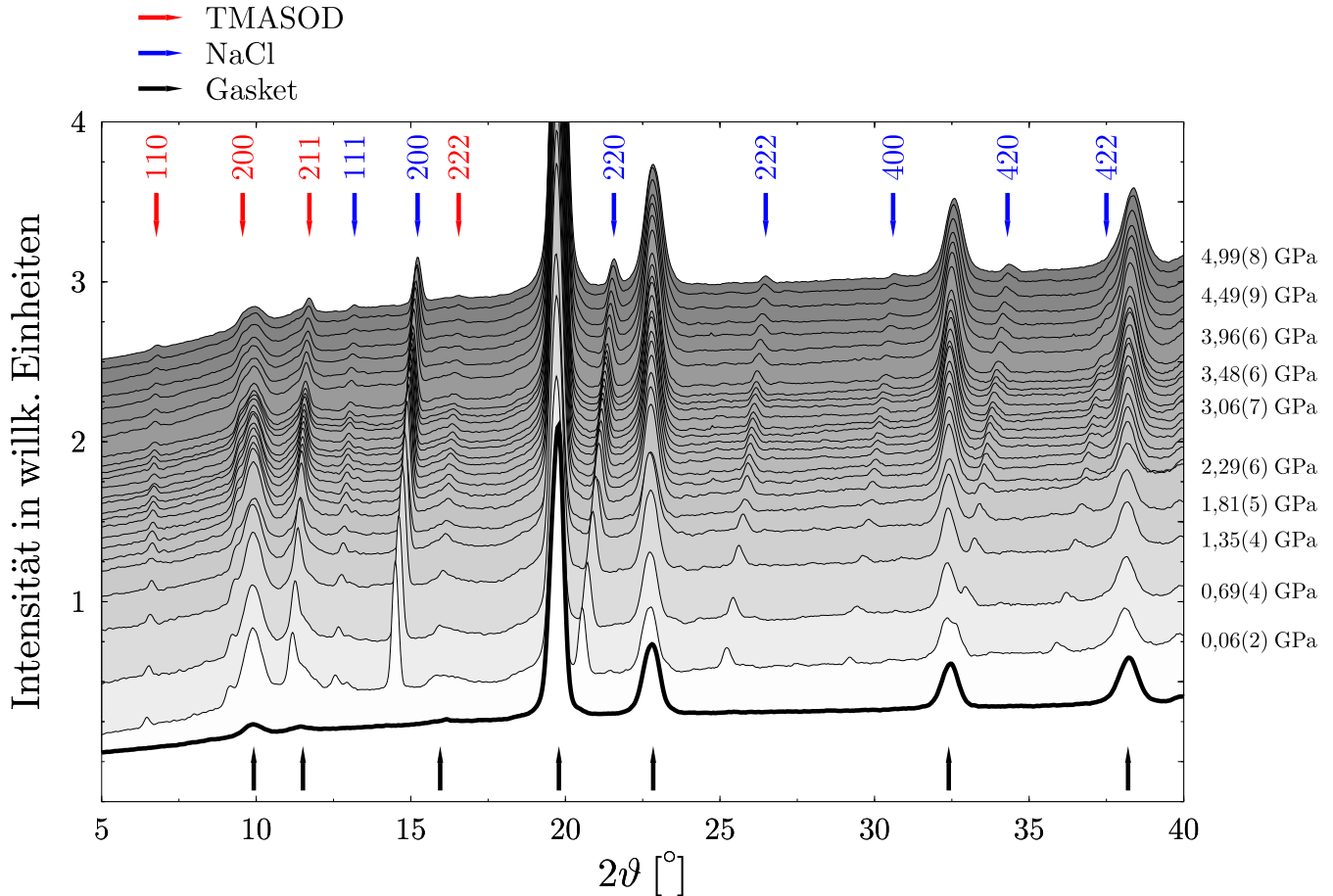


Abbildung 6.6: Druckabhängige Reflexlagenverschiebung von TMASOD und NaCl zwischen 0 und 5 GPa. Die Pulverdiffraktogramme wurden durch Integration von zweidimensionalen Beugungsbildern ($\text{MoK}\alpha$) synthetisch hergestellt. Mit Pfeilen sind oben die indizierten Reflexe für TMASOD und NaCl markiert. Im unteren Teil ist als dickere Linie das Diffraktogramm einer leeren Zelle mit Gasket zu sehen. Die stets vorhandenen Reflexe, die durch das Gasket verursacht werden, sind dort ebenfalls mit Pfeilen markiert.

Riekel, 1989), das ebenfalls unter der graphischen Oberfläche FIT2D zu benutzen ist, durchgeführt. Im Rahmen der Indizierung konnten vier Reflexe dem TMASOD und sieben dem NaCl zugeordnet werden, wobei wegen der deutlichen α_1 - α_2 -Aufspaltung bei hohen Beugungswinkeln nur die ersten vier Reflexe für NaCl verwendet wurden. Für jede einzelne Messung wurde mit dem freien Programm REFCEL (REFCEL, 1995) die Gitterkonstante von TMASOD und NaCl verfeinert. Mit der NaCl-Zustandsgleichung nach Decker (1971) konnte der zugehörige Druck bestimmt werden. In Abbildung 6.7 auf der gegenüberliegenden Seite ist die Druckabhängigkeit des Elementarzellenvolumens von TMASOD zusammen mit einer angepaßten Birch-Murnaghan-Zustandsfunktion dritter Ordnung graphisch dargestellt (Abschn. B auf Seite 121). In Tabelle 6.1 auf der gegenüberliegenden Seite sind die verfeinerten Gitterkonstanten für TMASOD und NaCl sowie der jeweilige berechnete Druck aufgelistet.

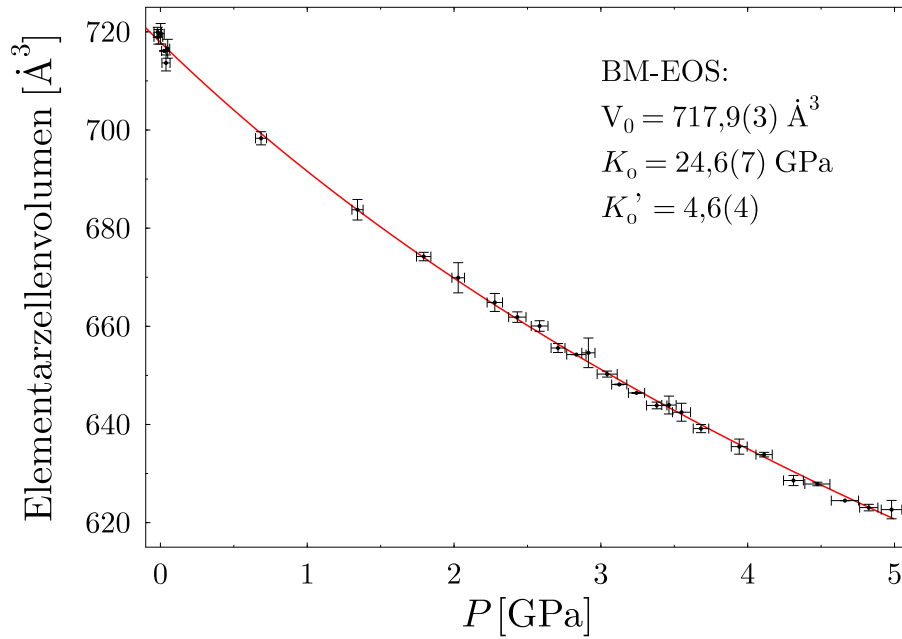


Abbildung 6.7: Experimentelle Druckabhängigkeit des Elementarzellenvolumens von TMASOD zwischen 0 und 5 GPa. Mit einer durchgezogenen Linie ist eine angepasste Birch-Murnaghan-EOS dritter Ordnung mit $V_0 = 717,9(3) \text{ \AA}^3$, $K_0 = 24,6(7) \text{ GPa}$ und $K'_0 = 4,6(4)$ eingezeichnet. Man erkennt deutlich die sehr gute Beschreibung der Datenpunkte.

P (GPa)	a (TMASOD) (Å)	a (NaCl) (Å)
-0,02(3)	8,962(4)	5,641(2)
0,00(2)	8,961(9)	5,640(2)
0,03(2)	8,9467(4)	5,638(1)
-0,01(3)	8,959(6)	5,641(2)
0,05(1)	8,948(8)	5,6359(2)
0,69(4)	8,872(6)	5,590(2)
1,34(4)	8,810(9)	5,547(2)
1,79(5)	8,769(4)	5,520(3)
2,03(4)	8,750(1)	5,507(2)
2,28(5)	8,728(8)	5,493(3)
2,43(6)	8,715(5)	5,485(3)
2,58(6)	8,707(5)	5,477(3)
2,71(5)	8,687(4)	5,471(2)
2,83(7)	8,681(1)	5,465(3)
2,92(4)	8,68(1)	5,461(2)
3,04(7)	8,664(3)	5,454(3)
3,13(5)	8,654(1)	5,451(2)
3,24(6)	8,646(1)	5,445(2)
3,38(7)	8,635(3)	5,439(3)
3,46(5)	8,635(8)	5,435(2)
3,55(6)	8,629(8)	5,431(3)
3,68(5)	8,614(4)	5,425(2)
3,94(5)	8,597(7)	5,414(2)
4,11(6)	8,590(2)	5,406(2)
4,31(7)	8,566(5)	5,398(2)
4,47(9)	8,563(2)	5,391(3)
4,66(9)	8,548(1)	5,384(3)
4,82(6)	8,541(3)	5,377(2)
4,98(7)	8,539(9)	5,371(2)
0,04(3)	8,936(7)	5,637(2)

Tabelle 6.1: Experimentelle Druckabhängigkeit der Gitterkonstante von TMASOD und NaCl zwischen 0 und 5 GPa. Der Druck wurde mit der Zustandsgleichung für NaCl von Decker (1971) berechnet.

Ein Vergleich des experimentell bestimmten Kompressionsmoduls von TMASOD mit Literaturwerten für andere Sodalithe zeigt, daß TMASOD eine der höchsten bisher beschriebenen Kompressibilitäten von Sodalithen besitzt. In Tabelle 6.2 sind diese Literaturangaben zusammengefaßt. Man erkennt weiterhin, daß bisher nur wenige Untersuchungen zur Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls in Sodalithen beschrieben wurden. Mit der hier beschriebenen Technik bekommt man sehr schnell hinreichend viele Datenpunkte, um diesbezüglich genaue Aussagen treffen zu können. Während Einkristalluntersuchungen zwar Einblicke in die strukturellen Änderungen bei der Kompression geben, sind Pulverbeugungsuntersuchungen viel effektiver, um sich einen Überblick über die Druckabhängigkeit zu verschaffen.

Tabelle 6.2: Der Kompressionsmodul K von verschiedenen Sodalithen. Die allgemeine Formel von Sodalithen ist $M_4[T_6O_{12}]X$. Die Kationen M besetzen die Mitte der 6er-Ringe, X liegt im Zentrum des β -Käfigs, wobei diese Angaben für die idealisierten Strukturen gelten. In der vorletzten Spalte ist der Typ der verwendeten Zustandsgleichung angegeben. „BM“ steht für Birch-Murnaghan, „const“ und „lin“ sind im Anhang B auf Seite 121 erklärt. Ein „–“ zeigt an, daß die Information nicht aus der jeweiligen Arbeit zu entnehmen ist.

Name	M_4	T_6O_{12}	X	K_0 (GPa)	K'_0	EOS	Literatur
EGSOD		$[Si_6O_{12}]$	$(CH_2OH)_2$	8,3(5)	8(1)	BM	Oeckler (1996); Werner (1997)
EASOD		$[Si_6O_{12}]$	$NH_2C_2H_4OH$	9,7(7)	3,8(7)	BM	Oeckler (1996); Werner (1997)
TMASOD		$[AlSi_5O_{12}]^-$	$N(CH_3)_4^+$	24,6(7)	4,6(4)	BM	diese Arbeit
CAM	Ca_4^{8+}	$[Al_6O_{12}]^{6-}$	MoO_4^{2-}	41(2)	–	const	Többens (1995)
TRSS		$[Si_6O_{12}]$	$C_3H_6O_3$	44(2)	–	lin	Fütterer et al. (1994)
Sodalith	Na_4^{4+}	$[Al_3Si_3O_{12}]^{3-}$	Cl^-	49(6) ^a	–	–	Werner et al. (1996)
Sodalith	Na_4^{4+}	$[Al_3Si_3O_{12}]^{3-}$	Cl^-	52(8)	4	BM	Hazen und Sharp (1988)
CAW	Ca_4^{8+}	$[Al_6O_{12}]^{6-}$	WO_4^{2-}	59(6)	–	const	Többens (1995)
Tugtupit	Na_4^{4+}	$[AlBeSi_4O_{12}]^{3-}$	Cl^-	62 ^b	–	–	Werner und Plech (1995)
SACr	Sr_4^{8+}	$[Al_6O_{12}]^{6-}$	CrO_4^{2-}	78	–	–	Melzer et al. (1995)
Helvin	Mn_4^{8+}	$[Be_3Si_3O_{12}]^{6-}$	S^{2-}	111 ^c	–	lin	Kudoh und Takéuchi (1985)

^aDiskontinuität bei 3 GPa.

^bDiskontinuität bei 3 GPa.

^cIn der Arbeit von Kudoh und Takéuchi (1985) ist kein Kompressionsmodul angegeben, dieser Wert ist der Diskussion in Fütterer et al. (1994) entnommen. Diskontinuität bei 3 GPa.

6.4 Temperaturabhängige quasielastische Neutronenstreuung

Als spezielle Anwendung der inelastischen Neutronenstreuung (INS) ist die quasielastische Neutronenstreuung (QENS) eine spektroskopische Methode, mit deren Hilfe man insbesondere Informationen über die Diffusion von Atomen oder die Reorientierungsdynamik von Molekülen bekommen kann (Bée, 1988). Im folgenden wird eine kurze Einführung in die Technik der Neutronenspektroskopie gegeben.

6.4.1 Theoretische Grundlagen

6.4.1.1 Allgemeine Eigenschaften von Neutronen

Die Verwendung von Neutronen für spektroskopische Untersuchungen wird durch ihre Eigenschaften begünstigt. Es sind ungeladene Teilchen mit einem Spin von $1/2$ und einer Ruhemasse m von $1,674929(1) \cdot 10^{-27}$ kg. Ihre kinetische Energie läßt sich unter Vernachlässigung relativistischer Effekte über

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6.4)$$

aus der Geschwindigkeit \mathbf{v} berechnen. Durch Einführung des Wellenvektors \mathbf{k} über

$$\mathbf{k} = \frac{m}{\hbar}\mathbf{v} \quad (6.5)$$

mit der Planckschen Konstanten h und $\hbar = h/2\pi$, und der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{mv}, \quad (6.6)$$

läßt sich Gleichung 6.4 umformulieren:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}. \quad (6.7)$$

Ein Neutronengas besitzt im thermischen Gleichgewicht nach dem Äquipartitionstheorem eine mittlere kinetische Energie von

$$E = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T, \quad (6.8)$$

mit der Boltzmann Konstante k_{B} . Bei Raumtemperatur ergibt dies einen Wert von etwa 39 meV, dies entspricht 310 cm^{-1} oder einer Wellenlänge von etwa 1,5 Å. Während also die Energie dieser Neutronen in der Größenordnung von Gitterschwingungen, Molekülrotationen oder Moleküllibrationen liegt, liegt die Wellenlänge in der Größenordnung der atomaren Abstände in der Probe. Aus diesem Grund eignen sich Neutronen besonders gut, um zum einen Spektroskopie zu betreiben, da die relativen Energieänderungen in der Regel sehr groß sind, und zum anderen Beugungsexperimente durchzuführen.

6.4.1.2 Energie- und Impulsübertrag

Für die meisten Experimente mit Neutronen sind im wesentlichen zwei Größen besonders wichtig (Bée, 1988): Der Energieübertrag ΔE

$$\Delta E = E_0 - E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k_1^2) \quad (6.9)$$

und der Impulsübertrag $\hbar\mathbf{Q}$

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0), \quad (6.10)$$

mit dem Streuvektor \mathbf{Q} . E_0 (E_1) sei hierbei die Energie der einfallenden (gestreuten) Neutronen mit einem Wellenvektor \mathbf{k}_0 (\mathbf{k}_1). Der Energieübertrag ist willkürlich so definiert, daß ein positiver Wert einem Neutronen-Energieverlust bzw. einem Proben-Energiegewinn entspricht. Über die Wellenvektoren \mathbf{k} der beteiligten Neutronen sind diese beiden Größen miteinander verknüpft, wobei sich die jeweilige Beziehung aus der Geometrie des Experimentes ergibt.

6.4.1.3 Wechselwirkung von Neutronen mit Atomkernen

Es ist wichtig zu bemerken, daß die Wechselwirkung der Neutronen mit der Probe über die starke Kernkraft stattfindet⁶. Da diese nur eine sehr kurze Reichweite besitzt, ist die Absorption der Neutronen durch die Probe in der Regel sehr gering, so daß im Vergleich mit Röntgen- oder Synchrotronbeugung sehr große Probenvolumina verwendet werden können, bzw. müssen.

Um die Intensität von gestreuten Neutronen quantitativ beschreiben zu können, werden im folgenden einige Größen eingeführt (Bée, 1988). In einem Neutronen-Streuexperiment lassen sich mit einem vorgegebenen Strahl von Neutronen mit einem Fluß I_0 , der die Dimension von Neutronen pro Zeiteinheit und Flächeneinheit haben möge, über die Anzahl der gestreuten Neutronen I_s und der Absorptionsereignisse I_a ein Streuquerschnitt σ_s

$$I_s = I_0 \sigma_s, \quad (6.11)$$

und ein Absorptionsquerschnitt σ_a

$$I_a = I_0 \sigma_a \quad (6.12)$$

definieren. Diese Größen besitzen die Dimension einer Fläche und werden üblicherweise in barn = 10^{-26} m angegeben. Für eine detailliertere Beschreibung des Streuvorganges wird der doppelt-differentielle Streuquerschnitt

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \quad (6.13)$$

benötigt, der die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein einfallendes Neutron mit der Energie E_0 unter dem Winkel Ω in dem Raumwinkelement $d\Omega$ mit einer Energie zwischen E und $E + dE$ gestreut wird. Es soll weiterhin $\hbar\omega = E_0 - E_1$ gelten. Die Integration über alle Richtungen und Energien ergibt die bereits erwähnten Streuquerschnitte.

6.4.1.3.1 Betrachtung von einzelnen Atomkernen Da die Reichweite der starken Kernkraft verglichen mit der Ausdehnung von Atomen sehr gering ist und die Streuung von Neutronen an Atomkernen isotrop ist, kann über

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (6.14)$$

das Fermi-Pseudopotential $V(\mathbf{r})$ für einen Atomkern am Ort \mathbf{R} definiert werden (Bée, 1988). \mathbf{r} ist hierbei der Ort des Neutrons, die Streulänge b beschreibt als komplexe Zahl über seinen Realteil den anziehenden (positiv) bzw. abstoßenden (negativ) Charakter der Wechselwirkung und über den Imaginärteil die Absorption. b wird üblicherweise in fm = 10^{-15} m angegeben. Im Gegensatz zur Streuung von elektromagnetischer Strahlung an ausgedehnten Elektronenhüllen von Atomen und der damit verbundenen Winkelabhängigkeit des Atomformfaktors, ist b streuwinkelunabhängig. Da es bisher noch nicht möglich ist, numerische Werte für die Streulänge einzelner Atomkerne theoretisch herzuleiten, werden diese experimentell bestimmt und tabelliert (z.B. Wilson, 1992). Es zeigt sich hierbei, daß neben starken Unterschieden für Atomkerne verschiedener Kernladungszahlen selbst für verschiedene Isotope zum Teil extreme Unterschiede bestehen können (Tab. 6.3 auf Seite 46).

⁶Magnetische Wechselwirkungen sind ebenfalls vorhanden, werden hier aber nicht berücksichtigt.

6.4.1.3.2 Spin-Inkohärenz Um in der Praxis die Streuung von Neutronen an makroskopischen Proben mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Atomkernen beschreiben zu können, werden zusätzlich weitere Größen definiert. Mit einem spinabhängigen Ansatz für die Streulänge b läßt sich über eine Mittelung aller Spinzustände eines Isotops die kohärente Streulänge b_k

$$b_k = \langle b \rangle, \quad (6.15)$$

und die inkohärente Streulänge b_i

$$b_i = \sqrt{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2} \quad (6.16)$$

definieren. Hiermit lassen sich der kohärente Streuquerschnitt σ_k

$$\sigma_k = 4\pi |b_k|^2, \quad (6.17)$$

der inkohärente Streuquerschnitt σ_i

$$\sigma_i = 4\pi |b_i|^2, \quad (6.18)$$

der Gesamt-Streuquerschnitt σ_s

$$\sigma_s = \sigma_k + \sigma_i \quad (6.19)$$

und der Absorptionsquerschnitt σ_a

$$\sigma_a = 4\pi \Im(b_k)/k \quad (6.20)$$

berechnen, wobei $\Im(b_k)$ der Imaginärteil der kohärenten Streulänge und k der Wellenvektor des Neutrons ist. Der so berechnete inkohärente Beitrag ist auf die Spin-Inkohärenz zurückzuführen.

6.4.1.3.3 Isotopen-Inkohärenz Neben der oben beschriebenen Spin-Inkohärenz, die für alle Kerne mit Spin ungleich 0 vorhanden ist, wohlgemerkt als Mittelung über eine große Anzahl an Kernen eines Isotops, gibt es ebenfalls einen Beitrag der Isotopen-Inkohärenz, der stets vorhanden ist, wenn in der Probe mehr als eine Isotopensorte eines Elementes vorhanden ist. In diesem allgemeinsten Fall werden die kohärenten Streulängen, die Gesamt-Streuquerschnitte und die Absorptionsquerschnitte gewichtet aufsummiert. Der kohärente Streuquerschnitt wird anschließend über Gleichung 6.17 berechnet, der inkohärente Streuquerschnitt ergibt sich als Differenz des Gesamt- und des kohärenten Streuquerschnittes

$$\sigma_i = \sigma_s - \sigma_k, \quad (6.21)$$

und enthält die Beiträge der Spin- und der Isotopen-Inkohärenz. Beispiele für numerische Werte der hier vorgestellten Streulängen und Streuquerschnitte sind in Tabelle 6.3 auf der nächsten Seite aufgeführt.

6.4.1.4 Streufunktionen

Eine quantenmechanische Herleitung des doppelt-differentiellen Streuquerschnittes, die z.B. bei Bée (1988) zu finden ist, ergibt

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi} \sum_j \sum_l \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{N} \langle b_j b_l e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_l(0)} \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (6.22)$$

Tabelle 6.3: Streulängen und Streuquerschnitte einiger Elemente (Wilson, 1992). Neben der Kernladungszahl Z ist die Massenzahl A und die natürliche Häufigkeit einiger Isotope angegeben. Der Absorptionsquerschnitt ist für $k = 3,4942 \text{ \AA}^{-1}$ angegeben. Es sind Elemente aufgeführt, die in TMASOD und TMAHPH enthalten sind, sowie zusätzlich exemplarisch Vanadium und Gadolinium. Beim Wasserstoff ist vor allem der hohe inkohärente Streuquerschnitt, der offensichtlich auf die Spin-Inkohärenz des ^1H -Isotops zurückzuführen ist, bemerkenswert. Durch Deuterierung läßt sich das Streuverhalten einer Probe drastisch verändern, insbesondere wird der inkohärente Untergrund stark herabgesetzt. Aluminium eignet sich aufgrund der geringen Absorption dazu, Probenumgebungen, die durchstrahlt werden müssen, herzustellen. Die Besonderheit beim Vanadium ist der verschwindend geringe Anteil an kohärenter Streuung, so daß sich z.B. Probenbehälter für Beugungsexperimente herstellen lassen. Gadolinium wird wegen seines immens hohen Absorptionsquerschnittes z.B. für die Beschichtung von Chopper-Scheiben verwendet.

Z	A	Spin	Häuf. (%)	b_k (fm)	b_i (fm)	σ_k (barn)	σ_i (barn)	σ_s (barn)	σ_a (barn)	
H	1			-3,739(1)		1,757(1)	79,90(4)	81,66(4)	0,3326(7)	
	1	1/2	9,985	-3,741(1)	25,217(6)	1,758(1)	79,91(4)	81,67(4)	0,3326(7)	
	2	1	0,015	6,671(4)	4,03(3)	5,592(7)	2,04(3)	7,63(3)	0,000519(7)	
C	6			6,646(1)		5,551(2)	0,000(4)	5,551(3)	0,00350(7)	
N	7			9,36(2)		11,01(5)	0,5(1)	11,50(9)	1,90(3)	
O	8			5,803(4)		4,232(6)	0,000(9)	4,232(6)	0,00019(2)	
Al	13	27	5/2	100	3,449(5)	0,27(1)	1,495(4)	0,0092(7)	1,504(4)	0,231(3)
Si	14			4,149(1)		2,163(1)	0,015(2)	2,178(2)	0,171(3)	
V	23			-0,382(1)		0,0184(1)	5,19(2)	5,21(2)	5,08(2)	
Gd	64			9,5(2)		34,5(5)	158(4)	192(4)	48890(104)	

N ist hierbei die Anzahl der Atome in der Probe, b_j ist die Streulänge des Atomkerns j am Ort \mathbf{R}_j . Dieser Ausdruck ist im wesentlichen die zeitliche Fouriertransformierte der Zweiteilchen-Korrelationsfunktion, die mit den spitzen Klammern

dargestellt ist. Sei n die Anzahl der Atomarten in der Probe und N^α die Anzahl der Atome vom Typ α . Gleichung 6.22 auf der vorangehenden Seite läßt sich mit Hilfe der Gleichungen 6.15 und 6.16 in zwei Teile zerlegen:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_k + \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_i, \quad (6.23)$$

einem Anteil für den kohärenten Streuquerschnitt

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_k = \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n b_k^\alpha b_k^\beta \sqrt{N^\alpha N^\beta} S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (6.24)$$

und einem Anteil für den inkohärenten Streuquerschnitt

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_i = \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \sum_{\alpha=1}^n (b_i^\alpha)^2 N^\alpha S_i^\alpha(\mathbf{Q}, \omega). \quad (6.25)$$

$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$ ist die Streufunktion für die Atome α und β , und läßt sich über

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (6.26)$$

aus der intermediären Streufunktion

$$I^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N^\alpha N^\beta}} \sum_{i^\alpha=1}^{N^\alpha} \sum_{j^\beta=1}^{N^\beta} \left\langle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i^\alpha}(t)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j^\beta}(0)} \right\rangle \quad (6.27)$$

für die Atome α und β berechnen. Analog ist S_i^α die inkohärente Streufunktion für die Atomsorte α und kann über

$$S_i^\alpha = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_i^\alpha(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (6.28)$$

aus der zugehörigen inkohärenten intermediären Streufunktion

$$I_i^\alpha(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N^\alpha} \sum_{i^\alpha=1}^{N^\alpha} \left\langle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i^\alpha}(t)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{i^\alpha}(0)} \right\rangle \quad (6.29)$$

berechnet werden. Durch den sehr hohen inkohärenten Streuquerschnitt vom Wasserstoff läßt sich der Ausdruck für den doppelt-differentiellen Streuquerschnitt in Gleichung 6.23 für Streuvorgänge an wasserstoffhaltigen Proben vereinfachen. Zunächst wird die Anzahl der Atome auf ein Isotop reduziert. Somit ergibt sich

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{1}{4\pi N} \frac{k_1}{k_0} (\sigma_k S(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_i S_i(\mathbf{Q}, \omega)), \quad (6.30)$$

mit den Streufunktionen

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (6.31)$$

und

$$S_i(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_i(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt, \quad (6.32)$$

sowie den intermediären Streufunktionen

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \left\langle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} \right\rangle \quad (6.33)$$

und

$$I_i(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \left\langle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(0)} \right\rangle. \quad (6.34)$$

Man erkennt, daß die intermediären Streufunktionen Korrelationsfunktionen darstellen. Für ein ausführliche Diskussion dieser Funktionen wird auf die Literatur verwiesen (z.B. Bée,

1988). Wichtig ist zu bemerken, daß die intermediäre Streufunktion $I(\mathbf{Q}, t)$ die Korrelation zweier unterschiedlicher Teilchen beschreibt, während die inkohärente intermediäre Streufunktion $I_i(\mathbf{Q}, t)$ die zeitliche Korrelation der Position eines Teilchens, und somit seine Bewegung beschreibt. Insbesondere läßt sich die inkohärente intermediäre Streufunktion als Orts-Fouriertransformierte der Selbstkorrelationsfunktion darstellen. Aus diesem Grund läßt sich über die Messung inkohärent gestreuter Neutronen Information über die Dynamik einzelner Teilchen gewinnen. Im folgenden wird nur noch die inkohärente intermediäre Streufunktion betrachtet. Da sich der Ausdruck in Gleichung 6.34 auf der vorherigen Seite nur sehr schwierig berechnen läßt, wird üblicherweise die Annahme gemacht, daß die internen und externen Schwingungen von den Reorientierungen eines Moleküls entkoppelt sind. Diese Annahme wird dadurch gerechtfertigt, daß die Schwingungen in der Regel viel höhere Energien enthalten, als die Energieüberträge der quasielastischen Neutronenstreuung. Es wird demnach folgende Separierung durchgeführt:

$$I_i(\mathbf{Q}, t) = I_i^V(\mathbf{Q}, t) + I_i^G(\mathbf{Q}, t) + I_i^R(\mathbf{Q}, t), \quad (6.35)$$

wobei die Indices V, G und R für interne Molekülschwingung, externe Gitterschwingungen und Molekülreorientierung stehen. Es zeigt sich hierbei, daß die Beiträge der internen Gitterschwingungen bei relativ hohen Energieüberträgen zu finden sind, und somit keinen Einfluß auf die quasielastische Streuung haben. Der inelastisch-inkohärente Anteil, hervorgerufen durch Gitterschwingungen, ist zwar auch in unmittelbarer Nähe der quasielastischen Linie vorhanden, stellt aber in der Praxis nur eine Erhöhung des Untergrundes dar (Bée, 1988). Es genügt also, den Anteil der Reorientierung an der Streufunktion zu untersuchen. Im folgenden sei mit $G_i(\mathbf{r}, t)$ eine Selbstkorrelationsfunktion gegeben, die nur die Beiträge der Molekülreorientierung berücksichtigen möge (Bée, 1988):

$$G_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \int \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}_i(0)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i(t)) \rangle d\mathbf{r}'. \quad (6.36)$$

Für den Grenzfall von $t \rightarrow \infty$ verschwindet jede Korrelation und man kann die Gleichung vereinfachen:

$$G_i(\mathbf{r}, \infty) = \frac{1}{N} \sum_i \int \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}_i(0)) \rangle \langle \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i(0)) \rangle d\mathbf{r}' \quad (6.37)$$

Eine Fouriertransformation im Ortsraum ergibt hieraus die inkohärente intermediäre Streufunktion

$$I_i(\mathbf{Q}, \infty) = \frac{1}{2\pi} \int G_i(\mathbf{r}, \infty) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (6.38)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_i \left| \langle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i} \rangle \right|^2. \quad (6.39)$$

Eine Aufspaltung der intermediären Streufunktion unter Berücksichtigung dieses Terms ergibt

$$I_i(\mathbf{Q}, t) = I_i(\mathbf{Q}, \infty) + I_i^{\text{Rest}}(\mathbf{Q}, t). \quad (6.40)$$

Über die zeitliche Fouriertransformation ergibt sich die gewünschte Streufunktion

$$S_i(\mathbf{Q}, \omega) = I_i(\mathbf{Q}, \infty) \delta(\omega) + S_i^{\text{quasi}}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (6.41)$$

Der erste Term ergibt einen rein elastischen Anteil, der zweite stellt im allgemeinen eine Verbreiterung des elastischen Signals dar. Die Halbwertsbreite gibt eine Information über die Zeitskala, auf der die Bewegung stattfindet. Der Faktor $I_1(\mathbf{Q}, \infty)$ gibt zusätzlich als elastisch inkohärenter Strukturfaktor (EISF) über seine Q -Abhängigkeit Informationen über die Art der Bewegung. Er läßt sich experimentell als Verhältnis zwischen integrierter elastisch gestreuter Intensität und gesamter Intensität bestimmen. Es zeigt sich weiterhin, daß ein elastisches Signal charakteristisch dafür ist, daß der Streuer eine lokalisierte Bewegung durchführt (Bée, 1988). Eine exakte Berechnung der Form der Linienverbreiterung für eine bestimmte Dynamik eines Teilchens und der damit verbundenen Selbstkorrelationsfunktion ist schwierig und wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Im Rahmen der Vielzahl der möglichen Bewegungsmodelle lassen sich zwei Grenzfälle qualitativ betrachten (Bée, 1988). Der Ansatz für eine gaußförmige Selbstkorrelationsfunktion z.B. eines Diffusionsvorganges, führt über eine zweifache Fouriertransformation über eine exponentiell abfallende intermediäre Streufunktion zu einer lorentzförmigen Streufunktion ohne elastisches Signal. Typisch für Translationsdiffusion ist die DQ^2 -Abhängigkeit der Halbwertsbreite dieser Verbreiterung, D ist hierbei die Diffusionskonstante. Auf der anderen Seite ergibt sich für ein Modell einer isotropen Rotationsdiffusion eine Streufunktion, die aus dem bereits erwähnten elastischen Anteil und einer Summe unendlich vieler Lorentzfunktionen, der Linienverbreiterung, besteht. Die Halbwertsbreite dieser Lorentzfunktionen ist in diesem Fall umgekehrt proportional zur Korrelationszeit der Bewegung, und ist somit nicht abhängig von Q . Im Rahmen dieser Arbeit wurde qualitativ die Linienverbreiterung mit einer einzigen Lorentzfunktion beschrieben. Aus der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite Γ , dessen Kehrwert proportional zur Korrelationszeit τ ist, läßt sich über das Arrhenius-Gesetz

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (6.42)$$

die Aktivierungsenergie E_a für die Rotationsdiffusion bestimmen.

6.4.2 Experimentelle Details

Es wurden Experimente zur quasielastischen Neutronenstreuung am Flugzeit-Spektrometer MIBEMOL in Saclay, Frankreich, durchgeführt (LLB, 1998). Das Spektrometer mit der Nummer G6-2 befindet sich am Ende des Neutronenleiters G6 des Reaktors ORPHÉE im „Laboratoire Léon Brillouin“ (LLB) des „Commissariat à l’Energie Atomique“ im „Centre National de la Recherche Scientifique“ (CEA-CNRS) in Saclay. Es handelt sich um einen Schwimmbad-Typ-Reaktor mit 14 MW Leistung. Der Neutronenleiter G6 sitzt an einer kalten Quelle, die aus flüssigem Wasserstoff besteht, und stellt Neutronen mit einer Wellenlänge zwischen 2 (20 meV) und 10 Å (0,8 meV) zur Verfügung. In Abbildung 6.8 auf der nachfolgenden Seite ist der prinzipielle Aufbau des Spektrometers dargestellt. Der weiße Neutronenstrahl durchläuft ein Chopper-System⁷, das nur Neutronen einer bestimmten vorgegebenen Geschwindigkeit und somit einer bestimmten Wellenlänge passieren läßt. Auf diese Weise wird ein monochromatischer Neutronenpuls erzeugt, dessen Zeitstruktur in einem Flugzeitexperiment mit den gestreuten und registrierten Neutronen korreliert werden kann. Es sind 300 ³He-Detektoren in einem Winkelbereich von 35 bis 147° auf 50 Positionen, sowie weitere 32 zwischen 12 und 32° auf 4 Positionen verteilt. Die Anzahl der registrierten Neutronen wird für jeden Detektor zeitaufgelöst für die weitere Auswertung an einen Rechner weitergeleitet. Über die Flugzeit der

⁷Für die technische Realisierung solch eines Monochromators, dessen Chopper-Scheiben mit sehr hoher Geschwindigkeit rotieren, ist der extrem hohe Absorptionsquerschnitt von Gadolinium von sehr großer Bedeutung.

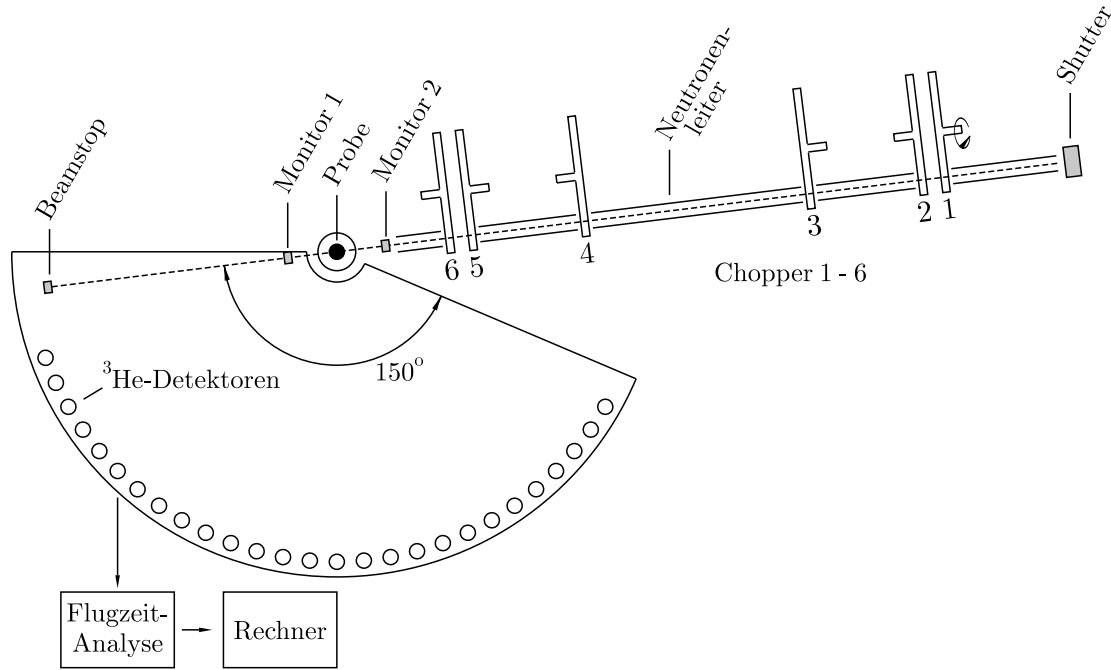
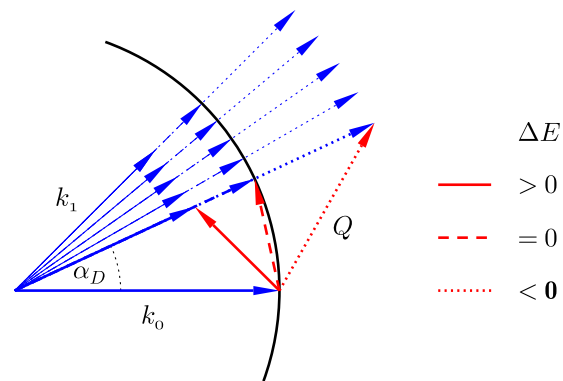


Abbildung 6.8: Aufbauskeizze des MIBEMOL-Spektrometers am LLB in Saclay (modifiziert aus Kaiser (1996)). Der weiße Neutronenstrahl wird durch das Chopper-System monochromatisiert, bekommt eine Zeitstruktur aufgeprägt und trifft auf die Probe. Unter festen Winkeln wird in einer Vielzahl von Detektoren die gestreute Intensität zeitaufgelöst gemessen.

Neutronen zwischen der Probe und den Detektoren und der bekannten Streckenlänge (3,58 m) können die Zeitkanäle in Energien umgerechnet werden. Die Energieauflösung des Gerätes liegt zwischen 1 und 8 %. In Abbildung 6.9 ist die Streugeometrie für das MIBEMOL-Spektrometer im reziproken Raum dargestellt. Der Wellenvektor der einfallenden Neutronen \mathbf{k}_0 ist unver-

Abbildung 6.9: Prinzipskizze der Streugeometrie des MIBEMOL-Spektrometers im reziproken Raum analog zur Ewald-Konstruktion. Der monochromatische einfallende Strahl \mathbf{k}_0 wird als \mathbf{k}_1 gestreut und unter einem bestimmten Detektorwinkel zeit- und somit energieaufgelöst detektiert. Für einen festen Detektorwinkel ergibt sich eine spezielle Beziehung zwischen dem Energieübertrag ΔE und dem zugehörigen Streuvektor \mathbf{Q} (Abb. 6.10).



änderlich, während für einen bestimmten Detektor mit einem Detektorwinkel α_D der Betrag des Wellenvektors der gestreuten Neutronen k_1 , bei fest vorgegebener Richtung \mathbf{k}_1/k_1 , als Funktion der Flugzeit und somit der Energie der Neutronen variiert. Über

$$Q^2 = k_0^2 + k_1^2 - 2k_0k_1 \cos \alpha_D \quad (6.43)$$

und Gleichung 6.6 sowie 6.7 auf Seite 43 ergibt sich folgende Beziehung zwischen dem Energieübertrag ΔE und dem Betrag des Streuvektors Q :

$$Q = 2\pi \sqrt{\frac{2}{\lambda_0^2} - \frac{2m\Delta E}{h^2} - \frac{2}{\lambda_0} \sqrt{\frac{1}{\lambda_0} - \frac{2m\Delta E}{h^2}} \cos \alpha_D}. \quad (6.44)$$

Mit der Energie E_1 der gestreuten Neutronen läßt sich die Gleichung noch weiter vereinfachen:

$$Q = k_0 \sqrt{1 + \frac{E_1}{E_0} - 2\sqrt{\frac{E_1}{E_0}} \cos \alpha_D}. \quad (6.45)$$

In Abbildung 6.10 ist dieser Zusammenhang für die Wellenlänge $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$ graphisch dargestellt. Man erkennt zunächst, daß der maximale Energieübertrag durch die Energie der einfallenden

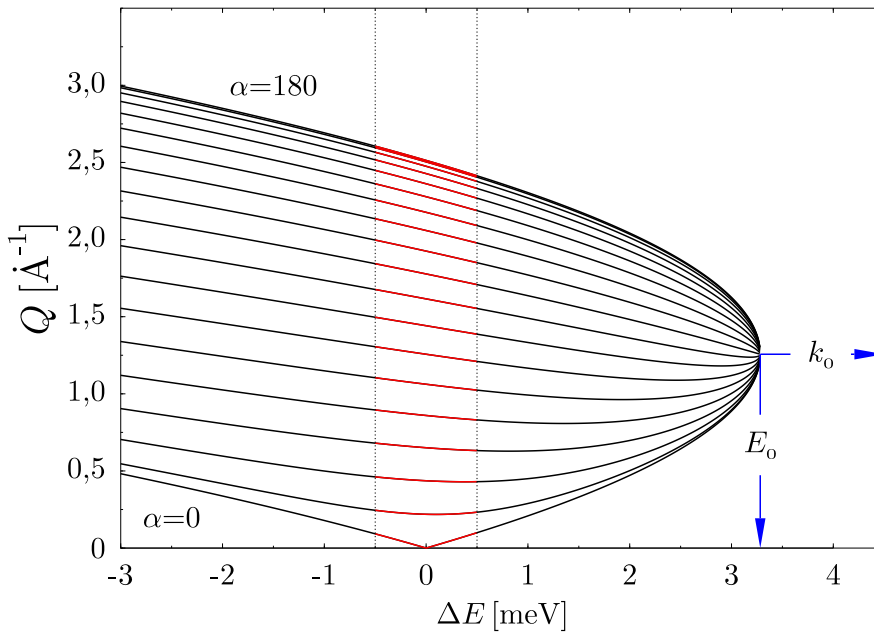


Abbildung 6.10: Zusammenhang zwischen ΔE und Q für die Geometrie des MIBEMOL-Spektrometers ($\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$). α ist der Detektorwinkel. Der maximale Energiegewinn beträgt $\hbar^2 k_0^2 / 2m$, der Energie der einfallenden Neutronen mit einem Wellenvektor \mathbf{k}_0 . Mit den gestrichelten Linien ist das Energiefenster angedeutet, das für die quasielastische Streuung verwendet wird.

Neutronen bestimmt wird. Im Gegensatz dazu können die gestreuten Neutronen beliebig viel Energie aufnehmen, d.h. die Kurven sind auf der Neutronen-Energiegewinn-Seite (links) unbegrenzt. Den maximalen Impulsübertrag, bei vorgegebenen Energieübertrag, erreicht man bei den größten Detektorwinkeln. Mit zwei gestrichelten Linien ist das Energiefenster angedeutet, das typischerweise für die quasielastische Streuung von Bedeutung ist.

Mit einem Helium-Kryostaten wurden Experimente im Temperaturbereich zwischen 4 und 293 K mit verschiedenen Wellenlängen zwischen 4 und 8 \AA durchgeführt. Die Wellenlängen 4 bis 8 \AA ergeben hierbei Auflösungsfunktionen mit Halbwertsbreiten von 0,16 bis 0,02 meV. Pulverproben von TMASOD (SOD45) und TMAHPH wurden hierfür in einem Aluminium-Probenhalter als 0,2 mm dicke Schicht präpariert. Um die Auflösung des Spektrometers zu bestimmen, wurden zusätzlich Spektren mit einer Vanadium-Probe gemessen. Die Datenauswertung wurde sowohl mit dem Programm FITMIB, das vor Ort hierfür zur Verfügung gestellt wurde, als auch mit GNU PLOT (GNU PLOT, 1998) durchgeführt.

6.4.3 Ergebnisse

In Abbildung 6.11 auf der nachfolgenden Seite sieht man die Spektren von Vanadium und TMASOD für eine Wellenlänge λ_0 von 5 \AA und einer Temperatur von 268 K. Man erkennt

zunächst im Vanadium-Spektrum die Auflösungsfunktion des Spektrometers für diese Wellenlänge mit einer Halbwertsbreite von etwa 0,16 meV. Die Energieabhängigkeit des Signals ist in guter Näherung gaußförmig, zeigt aber im Detail z.T. asymmetrische Abweichungen. Für geringe Q -Werte erkennt man einen Abschattungseffekt durch den Probenhalter. Im TMASOD-Spektrum erkennt man neben der elastischen Linie, die anzeigt, daß die Bewegung des Wasserstoffs lokalisiert ist, zusätzlich die Intensität der quasielastischen Verbreiterung. Auch in diesem Spektrum ist die in den vorderen Detektoren gemessene Intensität durch die Abschattung stark verringert. Aus diesem Grunde erkennt man dort in dieser Darstellung die Linienverbreiterung nicht. Es zeigt sich jedoch, daß die Halbwertsbreite unabhängig vom Q -Wert ist, in Übereinstimmung mit der Annahme, daß in beiden Proben eine lokalisierte Rotationsdiffusion vorliegt. Für die Auswertung mit FITMIB wurden die Teilspektren der einzelnen Detektoren zusammengefaßt, so daß sich die Zählstatistik deutlich erhöht. Man erkennt weiterhin im TMASOD-Spektrum, daß einige Detektoren sehr stark durch den Bragg-Reflex 211 kontaminiert wurden. Diese Detektoren dürfen bei der Auswertung nicht verwendet werden. Zusammenfassend erkennt man also in dieser Darstellung a) die elastisch-inkohärente Streuung

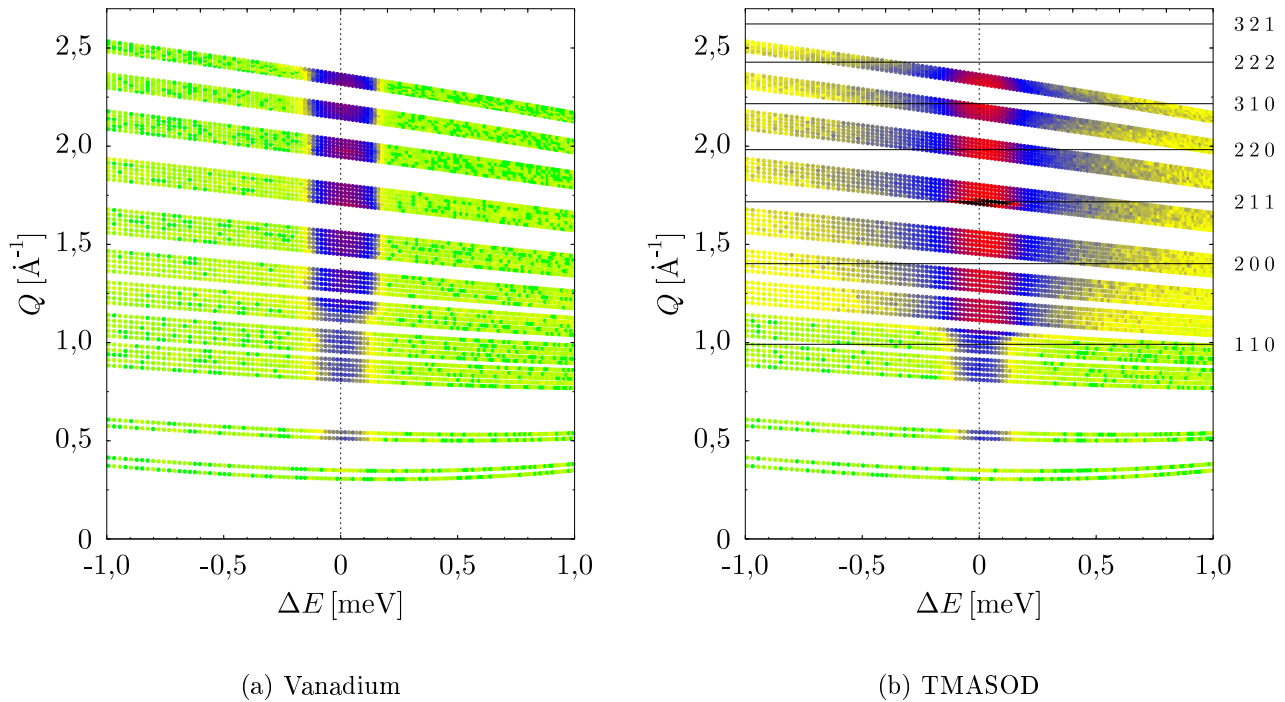


Abbildung 6.11: Experimentelle Streuintensität von (a) Vanadium und (b) TMASOD bei 268 K in Abhängigkeit von ΔE und Q für eine Wellenlänge λ_0 von 5 Å. (a) Mit Hilfe der elastisch-inkohärenten Streuung von Vanadium läßt sich die Energieauflösung des Gerätes bestimmen ($\approx 0,16$ meV). (b) TMASOD zeigt zusätzlich eine deutliche quasielastische Linienverbreiterung, die auf quasielastisch-inkohärente Streuung zurückzuführen ist. Mit horizontalen Linien sind die Q -Werte der TMASOD-Reflexe eingezeichnet. Man erkennt hier deutlich die Kontamination einiger Detektoren durch die elastisch-kohärente Streuung des sehr starken 211-Reflexes. Bei höheren Energieüberträgen auf der linken Seite (Neutronen-Energiegewinn) finden sich z.B. üblicherweise die inelastisch-kohärenten Streubeiträge von Gitterschwingungen. Man erkennt bei beiden Spektren eine Abschwächung der Intensität für Q unterhalb etwa 1 \AA^{-1} . Dies ist auf Abschattungseffekte durch den Probenhalter zurückzuführen.

als gaußförmiges Signal, b) die quasielastisch-inkohärente Streuung als lorentzförmige Verbreiterung von a) und c) die elastisch-kohärente Streuung als Bragg-Reflex. In Abbildung 6.12 sieht man das Ergebnis der Anpassung eines elastischen und eines quasielastischen Signals an das aufaddierte Spektrum von TMASOD bei 293 K. In Abbildung 6.13 sieht man die Tempe-

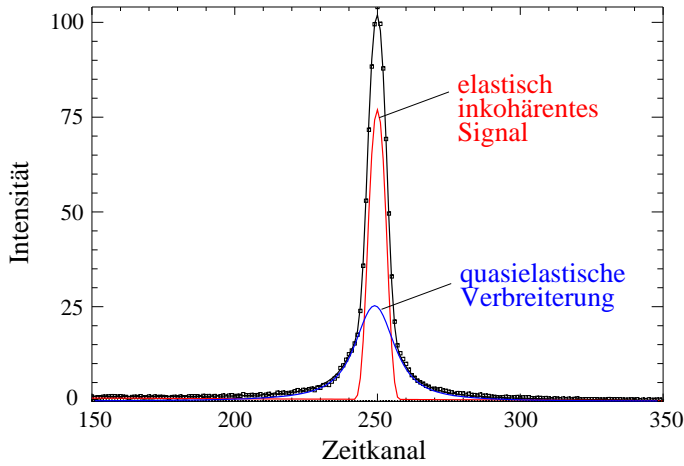


Abbildung 6.12: Quasielastische Verbreiterung von TMASOD bei 293 K. Die Wellenlänge betrug $6,5 \text{ \AA}$. Die Anpassung wurde mit dem Programm FITMIB durchgeführt. Das elastische Signal ist in guter Näherung gaußförmig, während die Verbreiterung mit einer Lorentzfunktion modelliert wurde. Anstatt der Energie sind hier die Zeitkanäle aufgetragen.

raturabhängigkeit der quasielastischen Linienverbreiterung von TMAHPH zwischen 60 und 293 K. Man erkennt deutlich die Zunahme der Intensität und der Halbwertsbreite der quasielastischen Verbreiterung mit steigender Temperatur. Unterhalb ca. 150 K unterscheidet sich das Spektrum kaum noch von der Auflösungsfunktion, doch bereits ab ca. 200 K bekommt man numerische Probleme, die Halbwertsbreite der Verbreiterung quantitativ mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Deshalb konnten die Messungen unterhalb etwa 200 K nicht für die Bestimmung der Verbreiterung verwendet werden. Die Auflösungsfunktion besitzt, wie man in dem Spektrum bei 60 K deutlich erkennen kann, eine asymmetrische Schulter. Dadurch wurde die Auswertung der Tieftemperatur-Spektren erschwert. Diese Schulter wurde ebenfalls in den Vanadium-Spektren beobachtet und ist somit kein Artefakt der TMAHPH-Messung, sondern ist durch das Gerät (Chopper) bedingt. Eine detaillierte Analyse zeigt obendrein, daß die Schulter nur für Q -Werte grösser $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ zu beobachten ist.

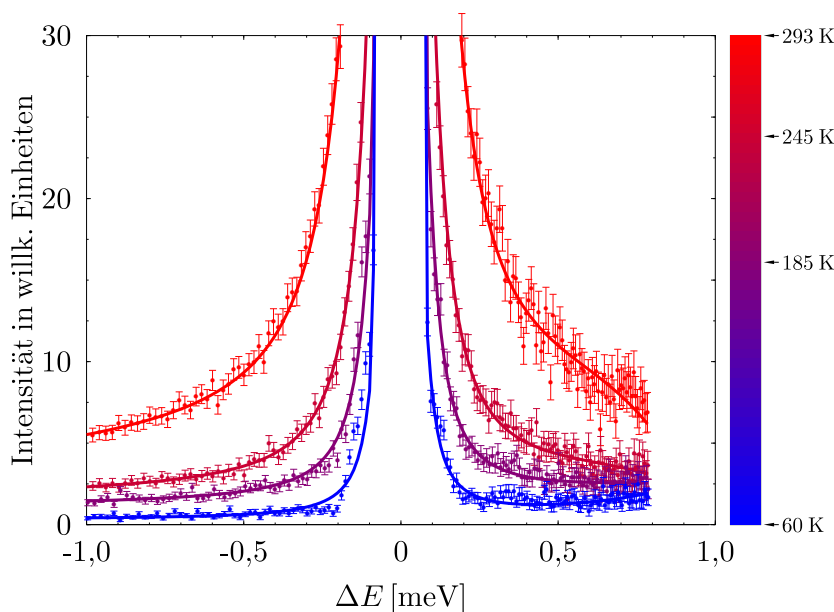
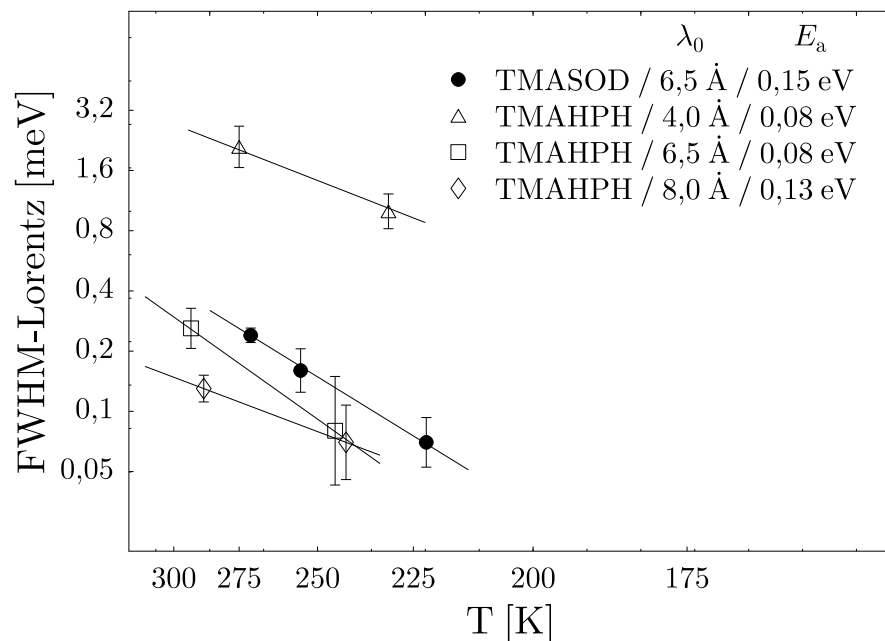


Abbildung 6.13: Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienverbreiterung von TMAHPH zwischen 60 und 293 K. Die Wellenlänge betrug $6,5 \text{ \AA}$. Ab ca. 150 K ist bei dieser Energieauflösung ($0,038 \text{ meV}$) kaum ein Unterschied zu der Auflösungsfunktion festzustellen.

Obwohl die quasielastische Verbreiterung qualitativ sehr einfach zu beschreiben ist und auch durchaus bis zu tiefen Temperaturen verfolgt werden kann, ist eine quantitative Auswertung sehr schwierig. Insbesondere ist offensichtlich ein Modell mit nur einer Lorentzfunktion nicht geeignet, die Meßdaten adäquat zu beschreiben. Eventuell wäre es auch günstiger, die Meßdaten unter Verwendung der experimentellen Auflösungsfunktion zu entfalten, um die Daten im Anschluß auszuwerten. Dies wurde in dieser Arbeit nicht explizit getan, auch wenn das Auswerteprogramm FITMIB die Auflösungsfunktion verwendet, um zumindest das elastische Signal im Rahmen der Anpassung einer Lorentzfunktion zu beschreiben. Neben diesen Problemen mit der Numerik, sind die bereits erwähnten experimentellen Probleme aufgetreten. So konnte erst nach Abschluß der Messungen festgestellt werden, daß der Temperaturbereich zu niedrig gewählt worden war, und somit die Auflösung des Spektrometers bei einigen tiefen Temperaturen nicht ausreichend war. Unterhalb etwa 200 K ist keine quantitative Auswertung der Daten möglich gewesen. Dies hat dazu geführt, daß für mehrere verschiedene Wellenlängen jeweils nur 2 brauchbare verlässliche Meßpunkte gewonnen werden konnten. Auf diese Weise ist eine Anpassung einer Arrhenius-Gleichung nicht möglich. Man bekommt durch Verbinden dieser Punkte lediglich Richtwerte, für die man einen Fehler bzw. eine Unsicherheit abschätzen muß. Für eine sinnvolle Auswertung wäre eine deutlich grössere Anzahl an Messpunkten, insbesondere auch bei höherer Temperatur nötig. In Abbildung 6.14 sieht man die aus den Experimenten gewonnenen Aktivierungsenergien für TMASOD und TMAHPH für den Temperaturbereich zwischen 200 und 300 K. Es wurden Aktivierungsenergien in der

Abbildung 6.14: Aktivierungsenergien für die TMA-Reorientierung in TMASOD und TMAHPH. Die Halbwertsbreiten der Lorentzverbreiterung ist logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Steigung des linearen Arrhenius-Verlaufs ergibt die Aktivierungsenergie E_a .



Größenordnung von 0,1 eV berechnet. In TGC (TMAGeCl_3), einer perowskitartigen Struktur, hat Kaiser (1996) eine Aktivierungsenergie von 0,18(2) eV bestimmt. Der Unterschied scheint signifikant zu sein, zumindest sind in der Struktur von TGC aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen zwischen dem Chlor und dem TMA größere Aktivierungsenergien für die externe Reorientierung des TMA-Kations zu erwarten. Es sollte noch erwähnt werden, daß die Untersuchungen von Kaiser (1996) oberhalb der Raumtemperatur stattgefunden haben. Es könnte somit auch sein, daß bei den hier durchgeführten Messungen eine vergleichbare Dynamik noch nicht hinreichend angeregt war.

6.5 Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance / NMR) und ihre spezielle Anwendung auf Festkörpern ist eine wichtige Methode, um, komplementär zu den Beugungstechniken, die bekanntermaßen Informationen über die gemittelte Struktur geben, die lokale Umgebung der Atome in dem Festkörper zu untersuchen. Im folgenden wird eine kurze Einführung mit den wichtigsten Grundlagen der NMR-Technik gegeben. Für detailliertere Informationen wird auf die umfangreiche Fachliteratur verwiesen (z.B. Engelhardt und Michel, 1987; Canet, 1991; Cowan, 1997)

6.5.1 Theoretische Grundlagen

Die magnetische Kernresonanz-Spektroskopie beruht, wie sehr viele experimentelle Methoden, auf der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung. Der NMR liegt die Tatsache zugrunde, daß in einem magnetischen Feld \vec{B}_0 die magnetischen Momente $\vec{\mu}$ der Kerne entsprechend ihrem Kernspin I wohldefinierte Orientierungen und somit Energiezustände annehmen. Die Energie dieser Zustände beträgt

$$E_m = -\gamma m \hbar B_0, \quad (6.46)$$

m läuft in ganzen Schritten von $-I$ bis I . γ , das gyromagnetische Verhältnis, ist als Materialkonstante charakteristisch für den Kern jedes Isotops. Die Energiedifferenz ΔE dieser Zustände beträgt folglich

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0. \quad (6.47)$$

Mit

$$E = \hbar \omega \quad (6.48)$$

ergibt sich für die Resonanzfrequenz ω_0 , bei der ein Übergang stattfindet

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (6.49)$$

Für experimentell realisierbare Magnetfelder liegen die Resonanzfrequenzen typischerweise im Bereich von Radiowellen. Für die Wechselwirkung ist das magnetische Feld verantwortlich, dies führt zu deutlich schwächeren Effekten als dies üblicherweise der Fall ist, wenn das elektrische Feld der elektromagnetischen Strahlung eine Rolle spielt (Cowan, 1997). Einer der wichtigsten Effekte, der die NMR so wertvoll macht, ist die sogenannte chemische Verschiebung⁸ δ dieser Resonanzfrequenz. Der experimentelle Befund zeigt, daß ein bestimmter Kern, z.B. ^1H , in einer bestimmten chemischen Umgebung, z.B. einer Methyl- oder Hydroxidgruppe, eine charakteristische Resonanzfrequenz besitzt, die geeignet ist, um diese Gruppe zu identifizieren. Die Ursachen liegen in der Abschirmung des jeweiligen Kerns durch die ihn umgebenden Atome, so daß sich ein effektives Magnetfeld ergibt, das sich von dem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 unterscheidet. Üblicherweise wird diese Verschiebung in ppm als relative Differenz zu einer Referenzfrequenz angegeben. Diese wird mit einer Standardsubstanz, die ebenfalls den jeweiligen Kern enthält, gemessen. Es ergibt sich somit für die chemische Verschiebung δ

$$\delta = \frac{\omega_0 - \omega_{\text{Referenz}}}{\omega_{\text{Referenz}}} 10^6. \quad (6.50)$$

⁸Für isotrope Flüssigkeiten ist die chemische Verschiebung δ ein skalare Größe, für anisotrope Festkörper grundsätzlich ein Tensor zweiter Stufe. Durch geeignete Mittelungstechniken, z.B. der MAS-NMR, bekommt man jedoch auch für Pulver eine effektive isotrope chemische Verschiebung.

Im Gegensatz zu Flüssigkeiten, für die die Umgebung eines Kernes aufgrund der Bewegung der Atome zeitlich gemittelt und somit isotrop ist, besitzen die Kerne in einem Kristallverband stets eine anisotrope Umgebung. Dies führt dazu, daß die Stärke der lokalen Abschirmfelder abhängig von der Orientierung zum äußeren Magnetfeld wird. Da in einem Pulverpräparat diese Orientierungen statistisch verteilt sind, bekommt man eine Verteilung der Resonanzfrequenzen und somit eine Linienverbreiterung, die eine genaue Interpretation der Spektren meist unmöglich machen. Mit einem technischen Trick, der schnellen Rotation der Probe (meist einige kHz) um eine um den „magischen Winkel“ ($\theta_{\text{MAS}} = 54,7^\circ$)⁹ gegen das Magnetfeld \vec{B}_0 geneigte Achse, werden diese anisotropen Effekte ausgemittelt, so daß sich eine deutlich erhöhte Auflösung der Spektren ergibt. Diese Technik wird „Magic Angle Spinning“ (MAS) genannt. Um das Signal von seltenen Kernen zu stärken, ^{13}C besitzt eine natürliche Häufigkeit von etwa 1 %, kann eine Übertragung der Polarisation der häufigen Kerne, ^1H besitzt eine natürliche Häufigkeit von 99,98 %, durchgeführt werden. Zusammen mit der MAS ergibt sich somit die CP-MAS (Cross Polarization) für z.B. ^{13}C .

Eine genauere Analyse zeigt weiterhin, daß das magnetische Moment eines Kernes in einem Magnetfeld nicht statisch orientiert sind, sondern wegen

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B}_0 \quad (6.51)$$

unter der Annahme, daß \vec{B}_0 parallel zur z -Achse orientiert sei, den Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \mu_x(t) &= \mu_\perp \cos(\omega_0 t) \\ \mu_y(t) &= -\mu_\perp \sin(\omega_0 t) \\ \mu_z(t) &= \mu_\parallel \end{aligned} \quad (6.52)$$

gehört. $\vec{\mu}$ präzessiert also mit der Frequenz ω_0 , der Larmor-Frequenz, um die z -Achse.

Im Experiment wird nicht das mikroskopische magnetische Moment der einzelnen Kerne, sondern die makroskopische Magnetisierung \vec{M} , das magnetische Moment pro Volumeneinheit, gemessen. Es stellt sich hierbei heraus, daß die Bewegungsgleichungen 6.52, die den Gleichgewichtszustand eines Kernes mit Spin in einem statischen Magnetfeld beschreiben, nicht geeignet sind, die experimentellen Befunde zu deuten. Empirisch müssen zu Gleichung 6.51 zwei Relaxationsbeiträge mit den Relaxationszeiten T_1 und T_2 addiert werden. Es ergeben sich die Blochschen-Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x(t)}{dt} &= \gamma|\vec{M} \times \vec{B}_0|_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y(t)}{dt} &= \gamma|\vec{M} \times \vec{B}_0|_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z(t)}{dt} &= \gamma|\vec{M} \times \vec{B}_0|_z + \frac{(M_0 - M_z)}{T_1}. \end{aligned} \quad (6.53)$$

M_0 ist hierbei die Gleichgewichtsmagnetisierung parallel z . Die zugehörigen Bewegungsgleichungen lauten

$$M_x(t) = M_x(0) \cos(\omega_0 t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (6.54)$$

und

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_z(0)) e^{-\frac{t}{T_1}}. \quad (6.55)$$

⁹Dies ist im übrigen exakt der halbe Tetraederwinkel, das heißt in einem kartesischen Koordinatensystem der Winkel zwischen der z -Achse und der Raumdiagonalen.

T_1 beschreibt die longitudinale, T_2 die transversale Relaxation der Magnetisierung bezogen auf des Magnetfeld \vec{B}_0 . In Abbildung 6.15 sind typische Verläufe der beiden Magnetisierungsbeiträge graphisch dargestellt. Für die beiden Relaxationsbeiträge werden üblicherweise folgende

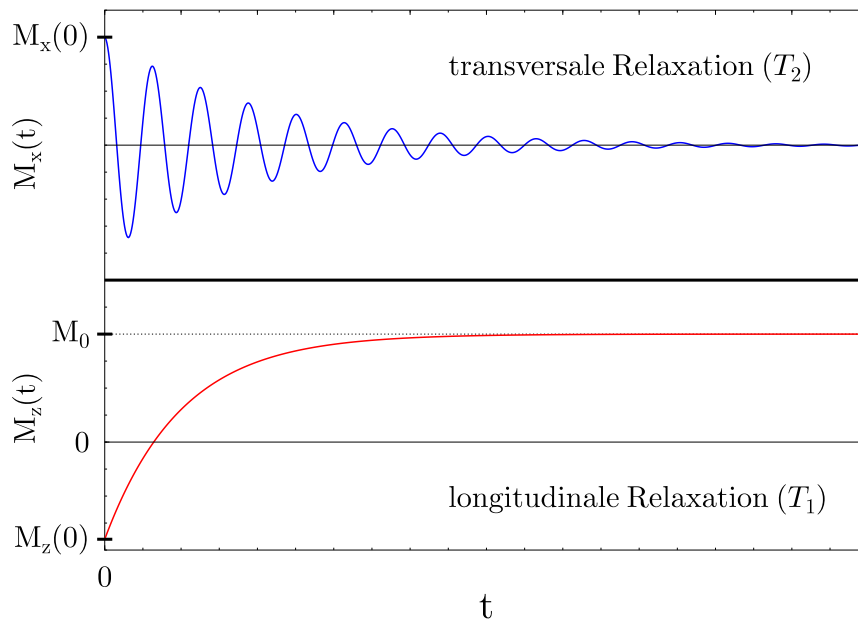


Abbildung 6.15: Idealisierter zeitlicher Verlauf der transversalen und longitudinalen Relaxation der Magnetisierung eines Festkörpers in einem Magnetfeld. Während sich die longitudinale Magnetisierung mit der Zeit einem Sättigungswert M_0 nähert, relaxiert der transversale Beitrag zu null. Die beiden Relaxationen sind unabhängig und es gilt $T_2 \leq T_1$ (Canet, 1991).

Mechanismen angenommen (Cowan, 1997). Die longitudinale Relaxation bewirkt eine Abnahme der Energie des Spinsystems, so daß wegen der Energieerhaltung gleichzeitig Energie an die Umgebung, das mit dem Begriff „Gitter“ zusammengefaßt wird, angegeben werden muß. Aus diesem Grund nennt man diese Relaxation auch Spin-Gitter-Relaxation. Im Gegensatz dazu kommt es bei der transversalen Relaxation zu keiner Änderung der Energie des Spinsystems, die Relaxation entsteht durch ein Auflösen der Kohärenz in der Bewegung der magnetischen Momente der Kerne. Man nennt diese Relaxation deswegen Spin-Spin-Relaxation. Die Ursachen liegen allgemein darin, daß das effektive Magnetfeld im mikroskopischen Maßstab nicht homogen verteilt ist. Neben der Nichtidealität und somit Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes \vec{B}_0 gibt es zusätzlich lokale Beiträge zu diesem Magnetfeld, die z.B. durch die magnetischen Momente selber verursacht werden. Beide Mechanismen sind zudem eng mit der Dynamik der Kerne in dem Festkörper verknüpft, so daß sich über die temperaturabhängige Messung der longitudinalen oder der transversalen Relaxationszeiten T_1 bzw. T_2 Aussagen über die Dynamik der Atome treffen lassen. Berücksichtigt man bei der transversalen Relaxation den Einfluß der räumlichen Inhomogenität von \vec{B}_0 , so läßt sich eine effektive Relaxationszeit T_2^* einführen, die kürzer als T_2 ist, so daß T_2 nur noch den substanzspezifischen Anteil der Relaxation enthält.

Im Gegensatz zu den ersten NMR-Experimenten, bei denen mit festen Einstrahlfrequenzen gearbeitet wurde, wird heute praktisch nur noch die Fouriertransform-NMR verwendet, die ein deutlich besseres Signal/Rausch-Verhältnis besitzt und deutlich kürzere Meßzeiten benötigt. Bei der Fouriertransform-NMR wird bei einem stationären homogenen äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 mit einer Spule als Sender ein kurzer Hochfrequenzimpuls geeigneter Frequenz in die Probe gesendet. Dieser Impuls, der durch seine endliche Länge effektiv eine breite Verteilung von Frequenzen besitzt¹⁰, regt gleichzeitig die möglichen Übergänge mit den jeweiligen

¹⁰Die Frequenzverteilung ergibt sich aus der Fouriertransformierten der Impulsfunktion und ist für eine Deltafunktion $\delta(t)$ eine Konstante (Cowan, 1997).

Resonanzfrequenzen an. In diesen angeregten Zuständen kommt es zur oben beschriebenen Larmor-Präzession mit der Frequenz ω_0 , wobei diese als Signal in der nun als Empfänger wirkenden Spule detektiert werden kann. Vorher wird die Trägerfrequenz mit einem Tiefpaßfilter entfernt (Canet, 1991). Um das Signal/Rausch-Verhältnis zu optimieren, wird diese Sequenz mehrfach im Pulsbetrieb wiederholt, wobei die jeweiligen Signale aufaddiert werden. Es ist wichtig zu bemerken, daß nur die transversale Magnetisierung bzw. die zugehörige Präzession gemessen werden kann. Diese fällt, wie in Abbildung 6.15 auf der vorherigen Seite zu sehen ist, mit der Zeit auf null, so daß für das Signal ein analoges Verhalten zu finden ist. Solch ein Signal nennt man FID (Free Induction Decay). Bei der Rücktransformation ergeben sich dann Lorentz-Linien für die jeweiligen Resonanzfrequenzen mit einer Halbwertsbreite von

$$\frac{1}{\pi T_2^*}. \quad (6.56)$$

Für die praktische Untersuchung der Relaxationszeitmessungen sind in der Regel komplizierte Puls-Folgen nötig. Für die Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit wurde in dieser Arbeit die „Inversion Recovery“-Methode verwendet, die hier kurz beschrieben werden soll. Wie bereits oben erwähnt, kann mit einem hochfrequenten Puls die Magnetisierung einer Probe durch Energiezuführung aus der Gleichgewichtslage herausgekippt werden. Nach einer anfängliche Aufbauphase läßt sich der Kippwinkel der Magnetisierung als lineare Funktion von der Pulsdauer beliebig einstellen. Insbesondere nennt man einen Puls, der die Magnetisierung exakt senkrecht zum Magnetfeld \vec{B}_0 stellt, einen 90° -Puls. Analog ist die Wirkung eines 180° -Pulses zu verstehen. Die für die Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 verwendete Puls-Folge (z.B. Canet, 1991) ist in Abbildung 6.16 skizziert. Mit einem 180° -Puls wird die Ma-

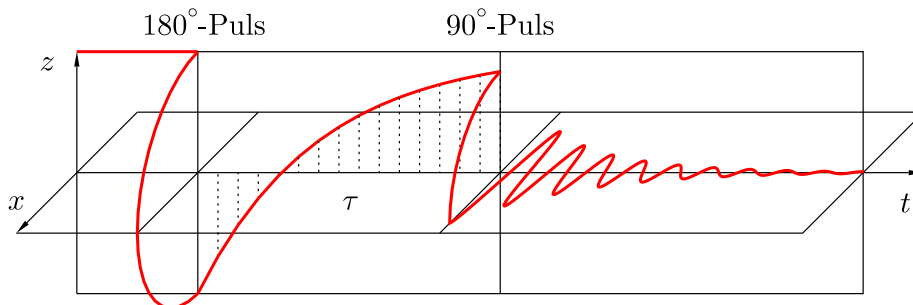


Abbildung 6.16: Vereinfachte Darstellung der Pulsfolge und des Verhaltens der Magnetisierung bei der „Inversion-Recovery“-Technik. Das äußere Magnetfeld \vec{B}_0 möge parallel z verlaufen. Mit einem 180° -Puls wird die Magnetisierung maximal aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt. Im Laufe einer vorgegebenen Zeit τ relaxiert das System mit der Relaxationszeit T_1 . Die aufgebaute Magnetisierung wird mit einem 90° -Puls in die x - y -Ebene gebracht und kann dort mit der Relaxationszeit T_2^* als FID ausgelesen werden.

gnetisierung maximal aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt, sie bleibt longitudinal. Im Laufe der Zeit baut sich die Magnetisierung aufgrund der Spin-Gitter-Relaxation wieder auf. Nach Ablauf einer vorgegebenen Zeit τ wird die longitudinale Magnetisierung in eine transversale überführt und kann somit als FID mit der Relaxationszeit T_2^* ausgelesen werden. Die Fouriertransformation ergibt im einfachsten Fall eine Lorentzlinie mit einer Intensität entsprechend der nach Ablauf der Zeit τ aufgebauten Magnetisierung. Insbesondere kann diese für kurze Impulsabstände durchaus negativ sein. Um die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 zu bestimmen, wird nun solch eine Messung mit mehreren unterschiedlichen Werten für den Impulsabstand τ

durchgeführt. Durch numerische Anpassung einer Kurve (Gl. 6.55) an die Meßdaten kann die Relaxationszeit T_1 bestimmt werden. Für eine vollständige Analyse der Dynamik werden diese Messungen üblicherweise bei mehreren Temperaturen durchgeführt. Für die weitere Auswertung ist es sinnvoll, eine Korrelationszeit τ_c einzuführen, die die Größenordnung der Zeitskala angibt, auf der der untersuchte dynamische Prozeß abläuft. Bloembergen et al. (1948) haben folgende Beziehung zwischen der longitudinalen Relaxationszeit T_1 und der Korrelationszeit τ_c gefunden:

$$\frac{1}{T_1} = C \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (6.57)$$

die BPP-Gleichung. C ist ein Maß für die Stärke der Dipolwechselwirkungen, ω_0 ist die bereits beschriebene Resonanzfrequenz. In Abbildung 6.17 ist der typische Verlauf der Relaxationszeit entsprechend der BPP-Gleichung zu sehen.

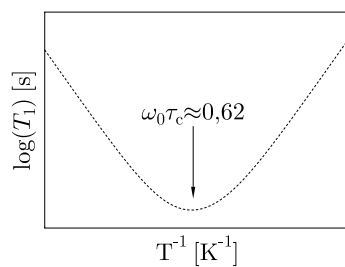


Abbildung 6.17: Typischer Verlauf der T_1 -Relaxationszeit entsprechend der BPP-Gleichung. Die Kurve ist symmetrisch. Die Steigung ist für sehr hohe (links) und sehr niedrige (rechts) Temperaturen konstant und dem Betrage nach identisch.

Es gilt zwei Grenzfälle zu betrachten: Für $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ (hohe Temperatur) ergibt sich näherungsweise

$$\frac{1}{T_1} = 5C\tau_c, \quad (6.58)$$

für $\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$ (tiefe Temperatur) ergibt sich näherungsweise

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2C}{\omega_0^2 \tau_c}. \quad (6.59)$$

Die minimale Relaxationszeit findet sich bei der Temperatur für die $\omega_0 \tau_c \approx 0,62$ gilt. Diese Temperatur ist somit über τ_c von dem jeweiligen Prozeß abhängig, aber über ω_0 auch von den jeweiligen experimentellen Bedingungen.

Handelt es sich um eine thermisch aktivierte Bewegung, so läßt sich die Temperaturabhängigkeit mit einem Arrhenius-Gesetz beschreiben:

$$\tau_c = \tilde{\tau}_c e^{\frac{E_a}{kT}}. \quad (6.60)$$

$\tilde{\tau}_c$ ist der Grenzwert der Korrelationszeit τ_c für sehr hohe Temperaturen T . E_a ist die Aktivierungsenergie des Prozesses, z.B. die Höhe einer Rotationsbarriere.

6.5.2 ²⁹Si-MAS-NMR

Zur Verifizierung der chemischen Zusammensetzung von TMASOD wurden ²⁹Si-MAS-NMR-Messungen durchgeführt. Wie bereits im Abschnitt 3.1.3 auf Seite 11 angedeutet wurde, ist es mit dieser Technik möglich, detaillierte Aussagen über die Aluminiumnachbarschaft von SiO₄-Tetraedern zu machen. Insbesondere lassen sich die fünf unterschiedlichen Q⁴(nAl)-Einheiten unterscheiden. Eine Q⁴(nAl)-Einheit ist ein dreidimensional mit vier TO₄-Tetraedern vernetztes SiO₄-Tetraeder, das direkt mit n AlO₄-Tetraedern und somit mit $4 - n$ SiO₄-Tetraedern verknüpft ist. Eine ausführliche Beschreibung findet man bei Engelhardt und Michel (1987).

6.5.2.1 Experimentelle Details

Die Messungen wurden an einem FT-NMR-Spektrometer ASX 400 der Firma BRUKER am Institut für Mineralogie der Universität Bochum im Rahmen des von der DFG geförderten Projektes „Geowissenschaftliches NMR“ durchgeführt. Das Spektrometer ist mit einem 9,4 T-Magneten ausgestattet, dies ergibt für den Kern ^1H eine Resonanzfrequenz von etwa 400 MHz. Für den Kern ^{29}Si wurde eine Resonanzfrequenz von 79,49 MHz verwendet. MAS-NMR-Spektren wurden unter Verwendung eines Standard-MAS-Probenkopfes mit ZrO_2 -Rotoren von 7 mm Durchmesser bei einer Rotationsfrequenz von 3,5 kHz (SOD45) bzw. 5 kHz (SOD12) gemessen. Die Anregung erfolgte durch Einzelpulse mit einer Länge von 7,8 μs (SOD45) bzw. 10 μs (SOD12). Die Einstrahlung dieser Pulse erfolgte in einem Abstand von 240 s (SOD45) bzw. 60 s (SOD12), dies führte entsprechend der jeweiligen Gesamtmeßzeit zu einer Gesamtzahl von etwa 230 (SOD45) bzw. 3500 (SOD12) aufaddierten Einzelspektren. Als Referenzsubstanz wurde Tetramethylsilan verwendet.

6.5.2.2 Ergebnisse

In Abbildung 6.18 sieht man das ^{29}Si -MAS-Spektrum von SOD12. Die Probe SOD45 zeigt ein

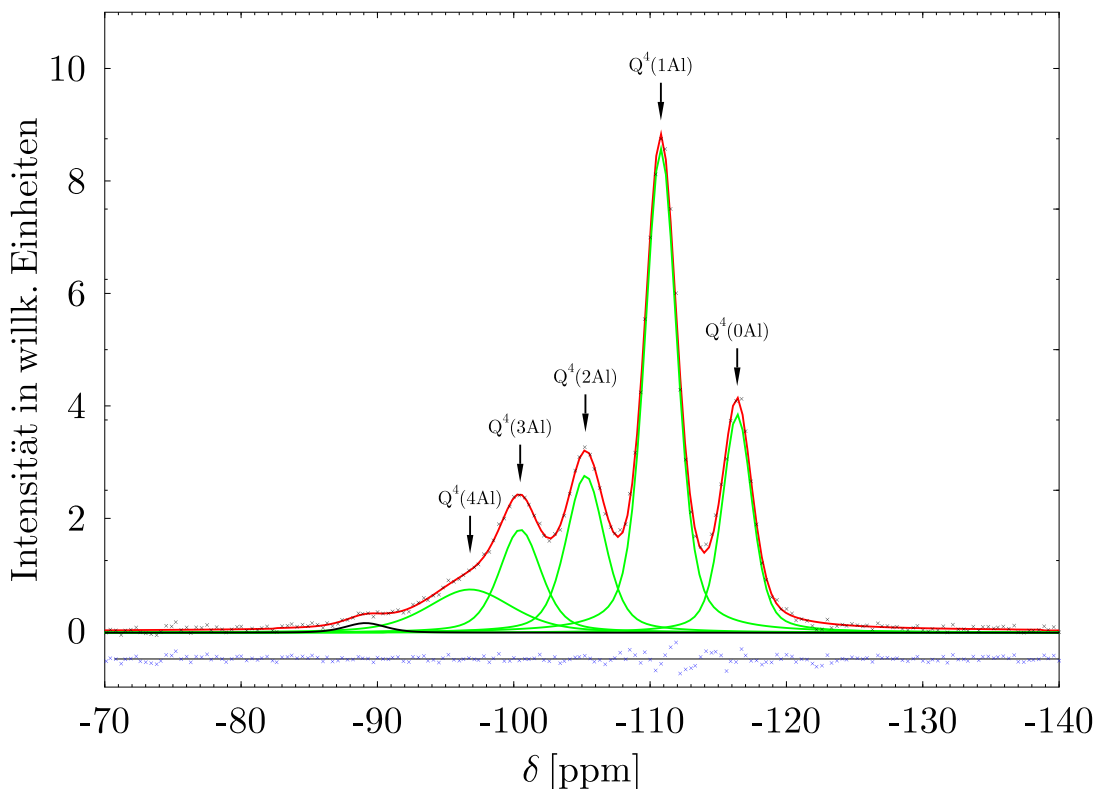


Abbildung 6.18: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von TMASOD (SOD12). Die gemessene Intensität ist über der chemischen Verschiebung δ aufgetragen. Zusätzlich ist eine berechnete Kurve mit sechs Pseudo-Voigt-Funktionen (mit jeweils gleichem Gaußkurven-Anteil) und einem konstanten Untergrund dargestellt. Diese Funktion wurde mit einer nichtlinearen Optimierung an das Linienmultiplett angepaßt. Unter dem Spektrum ist die geringe Abweichung des Modells in einem verschobenen Differenzplot zu sehen. Die jeweiligen Resonanzlinien wurden den fünf möglichen $\text{Q}^4(n\text{Al})$ -Einheiten zugeordnet. Die schwache Intensität im Bereich von -90 ppm konnte nicht gedeutet werden und wurde aus technischen Gründen in das Modell einbezogen.

Spektrum, das sich kaum von dem hier dargestellten unterscheidet. Für die quantitative Auswertung der Spektren wurde jeweils ein Modell bestehend aus einem konstanten Untergrund und fünf Pseudo-Voigt-Funktionen¹¹ an die Linienmultipletts mit dem Fit-Modul des Programms GNUPLOT (GNUPLOT, 1998) angepaßt, wobei für SOD12 aus technischen Gründen zusätzlich eine weitere sehr schwache Linie ins Modell eingebaut wurde. Da sich die Halbwertsbreiten der einzelnen Linien signifikant unterscheiden, wurde nur der Gaußkurven-Anteil der fünf Pseudo-Voigt-Funktionen als Randbedingung gleichgesetzt. In Tabelle 6.4 sind die angepaßten Parameter aufgelistet. Unter der Annahme, daß sich in den Proben nur Q⁴-Einheiten

Tabelle 6.4: Liste der Fit-Parameter für die Linienanpassung an die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren von SOD45 und SOD12. Neben der chemischen Verschiebung δ ist die Intensität (Fläche) der einzelnen Linien und die volle Linienbreite (Full Width at Half Maximum / FWHM) angegeben. Bei beiden Spektren wurde während der Anpassung ein Profilparameter x verfeinert, der den Gaußkurven-Anteil einer Pseudo-Voigt-Funktion darstellt.

Q ⁴ (nAl)	SOD45			SOD12		
	δ (ppm)	Intensität (%)	FWHM (ppm)	δ (ppm)	Intensität (%)	FWHM (ppm)
0	-116,15(2)	38(1)	2,50(6)	-116,39(1)	42(1)	2,59(5)
1	-110,70(1)	100(2)	2,96(3)	-110,79(1)	100(1)	2,82(2)
2	-105,29(5)	43(2)	3,9(2)	-105,26(3)	39(1)	3,34(9)
3	-100,38(7)	26(5)	3,4(4)	-100,47(8)	27(6)	3,6(4)
4	-97(1)	25(6)	8(2)	-97(1)	23(8)	7(2)
.....						
x (%)		63(4)			57(3)	

befinden, läßt sich aus der Angabe der Intensitäten das Verhältnis Silizium zu Aluminium mit

$$\text{Si/Al} = 4 \frac{\sum_{m=0}^4 I_m}{\sum_{m=1}^4 m I_m} \quad (6.61)$$

berechnen (Engelhardt und Michel, 1987). I_m sei hierbei die Intensität der Linie, die sich dem Q⁴(m Al) zuordnen läßt. Dieser Gleichung liegt die Tatsache zugrunde, daß in Abwesenheit von direkten AlO₄-AlO₄-Verknüpfungen, entsprechend der Löwensteinschen Regel (Löwenstein, 1954), jedem Silizium-Tetraeder und somit jeder Q⁴(n Al)-Einheit n Aluminium-Atome zugewiesen werden können. Voraussetzung ist eine exakte Zuordnung der Linien. Dies ist durch Vergleich mit chemisch verwandten Substanzen meist möglich. Mit den Zahlenwerten aus Tabelle 6.4 ergibt sich für beide Proben das Si/Al-Verhältnis 2,6(1). Für die chemische Zusammensetzung des Gerüsts Al _{x} Si_{6- x} ergibt sich nach kurzer Umrechnung ein Wert von $x = 1,67(5)$. Dies steht im deutlichen Widerspruch zu dem Ergebnis der Mikrosonden-Analysen (Abschn. 6.1 auf Seite 33), das im Einklang mit der idealen Zusammensetzung von TMASOD mit $x = 1$ steht. Die Zuordnung der Linien wird durch die Arbeit von Jarman (1983) bestätigt, der allerdings im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von TMASOD nur drei Linien bei -104,6,

¹¹Als Pseudo-Voigt-Funktion wurde eine Linearkombination einer Gauß- und einer Lorentzfunktion mit gleicher Halbwertsbreite verwendet.

-110,5 und -116,2 ppm beobachtet. Die Linie mit der maximalen Verschiebung wird stets dem $Q^4(0Al)$ zugeordnet, so daß eine falsche Zuordnung in dieser Arbeit unwahrscheinlich erscheint. Berücksichtigt man zum einen, daß verglichen mit anderen Zeolithen in TMASOD sehr große Verschiebungen δ auftreten (Engelhardt und Michel, 1987, S. 215–217), und zum anderen, daß Jarman (1983) keine $Q^4(3Al)$ - und $Q^4(4Al)$ -Einheiten beobachtet, so könnte man vermuten, daß die Probe mit einer weiteren Phase kontaminiert ist, die die zusätzlichen Linien im Bereich der zu erwartenden $Q^4(3Al)$ - und $Q^4(4Al)$ -Einheiten hervorruft. Im Einklang mit den Mikrosonden-Analysen, bei denen einige Meßpunkte praktisch nur Silizium enthielten, müßte dies eine Phase sein, die sehr wenig Aluminium eingebaut hat. Der Mittelwert aller Mikrosonden-Meßpunkte ergibt im übrigen ein Si/Al-Verhältnis von etwa 3. Da sie sich zudem nicht in den Beugungsdiagrammen beobachten läßt, könnte man vermuten, daß amorphes Siliziumdioxid in den Proben enthalten ist. Die deutliche Zunahme der Linienverbreiterung mit Abnahme der chemischen Verschiebung ließe sich auf diese Weise ebenfalls erklären. Es ist ebenfalls wichtig zu bemerken, daß ein Aluminiumgehalt von $x < 1$ in TMASOD nicht möglich ist, da für die Ladungskompensation mehr als ein Kation pro β -Käfig benötigt würde. Da weder mit der Mikrosonde weitere Elemente beobachtet wurden, noch ein Ladungsausgleich mit Protonen aufgrund des stark alkalischen Milieus während der Synthese denkbar ist, bleibt als bisher einzige brauchbare Hypothese die Existenz einer amorphen Silica-Phase.

6.5.3 1H -MAS-NMR und ^{13}C -CP-MAS-NMR

Um die Dynamik des TMA-Kations in TMASOD und TMAHPH zu untersuchen, wurden Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen an TMASOD (1H und ^{13}C) und TMAHPH (^{13}C) durchgeführt. Neben der Probe SOD45 wurde kommerzielles TMAHPH der Firma Fluka verwendet.

6.5.3.1 Experimentelle Details

Die Messungen wurden ebenfalls am FT-NMR-Spektrometer ASX 400 der Firma BRUKER am Institut für Mineralogie der Universität Bochum durchgeführt. Für den Kern 1H (^{13}C) wurde eine Resonanzfrequenz von 400,13 MHz (100,62 MHz) verwendet. MAS-NMR-Spektren wurden unter Verwendung eines Standard-MAS-Probenkopfes mit ZrO_2 -Rotoren von 4 mm Durchmesser bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz und einer Pulsfolge entsprechend der „Inversion-Recovery“-Technik gemessen (Abb. 6.16 auf Seite 58). Für die ^{13}C - T_1 -Relaxationszeit von SOD45 (TMAHPH) wurden Messungen bei 17 (8) unterschiedlichen Temperaturen zwischen 170 und 330 K (325 K) vorgenommen, mit jeweils acht verschiedenen Impulsabständen τ zwischen 20 μs und 2,5 s (25 s). Für die 1H - T_1 -Relaxationszeit von SOD45 wurden 19 Messungen zwischen 170 und 360 K mit jeweils 16 unterschiedlichen Impulsabständen zwischen 20 μs und 3 s durchgeführt. Als Standard für 1H und ^{13}C wurde Tetramethylsilan verwendet.

6.5.3.2 Ergebnisse

Um bei der Datenauswertung eines T_1 -„Inversion-Recovery“-Spektrums, das bei einer bestimmten Temperatur mit mehreren Impulsabständen τ gemessen wurde, einen konsistenten Satz an Parametern zu bekommen, wurde eine Anpassung eines zweidimensionalen Modells

$$I(\tau, \delta) = PV(\delta) \cdot M_z(\tau) + U(\tau, \delta) \quad (6.62)$$

an die Meßdaten durchgeführt. I ist hierbei die gemessene Intensität, PV eine Pseudo-Voigt-Funktion, die im Prinzip das Signal eines einzelnen MAS-Spektrums beschreibt und deren Lage

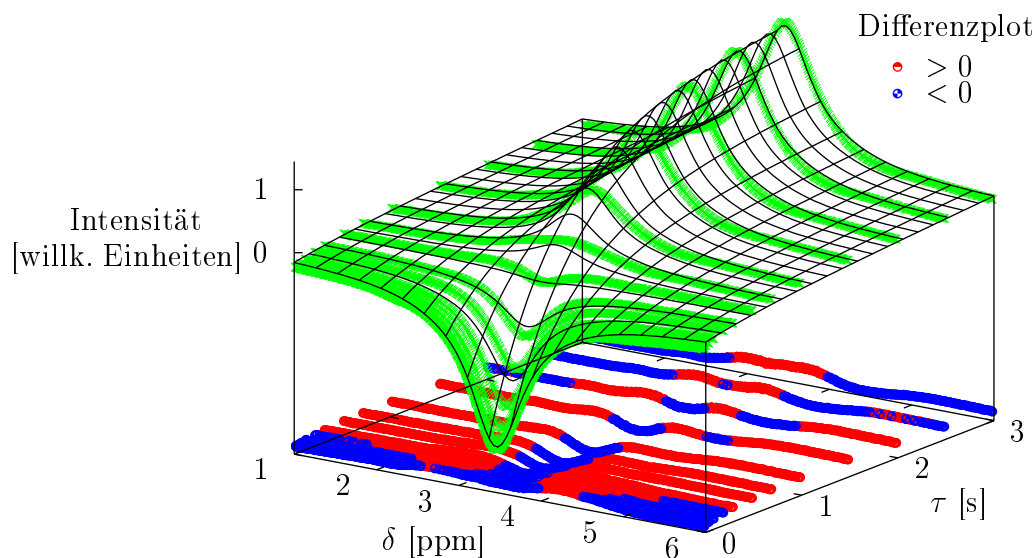


Abbildung 6.19: Zweidimensionale Darstellung des ^1H - T_1 -„Inversion-Recovery“-Spektrums von TMASOD bei 360 K. Es sind 16 Einzelspektren mit einem Impulsabstand τ zwischen $20 \mu\text{s}$ und 3 s eingezeichnet. Die chemische Verschiebung δ wurde mit Tetramethylsilan als Referenzsubstanz berechnet. An die Daten wurde mit einem nichtlinearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus eine zweidimensionale Funktion entsprechend Gleichung 6.62 angepaßt (Press et al., 1992). Im unteren Teil ist ein in z -Richtung verschobener Differenzplot dargestellt, mit dem sich die Güte der Anpassung überprüfen läßt.

und Halbwertsbreite unabhängig von τ ist, M_z ist die Funktion, die den exponentiellen Aufbau der longitudinalen Magnetisierung beschreibt (Gl. 6.55 auf Seite 56), und U ist eine empirische Beschreibung des Untergrundes. In Abbildung 6.19 ist das Ergebnis der Auswertung des ^1H - T_1 -„Inversion-Recovery“-Spektrums von TMASOD bei 360 K zu sehen. Aufgrund der hohen Intensität der ^1H -Signale bekommt man eine sehr gute Zählstatistik, das heißt eine sehr „glatte“ Meßkurve. Aus diesem Grund läßt sich eine Abweichung zwischen Meßdaten und Modell, die ihre Ursache in der realen Linienform besitzt, kaum vermeiden. Dennoch ist die Anpassung sehr gut und typisch für die ^1H -Spektren. In Tabelle E.1 auf Seite 129 sind die angepaßten Parameter für 19 verschiedene Temperaturen zwischen 170 und 360 K aufgelistet. Man erkennt eine deutliche Temperaturabhängigkeit der drei Parameter chemische Verschiebung δ , Halbwertsbreite des ^1H -Signals und longitudinale Relaxationszeit T_1 . In Abbildung 6.20 und 6.21 auf der nächsten Seite sind ^{13}C -CP-MAS-„Inversion-Recovery“-Spektren von TMASOD und TMAHPH dargestellt. Die zugehörigen verfeinerten Parameter sind im Anhang E auf Seite 129 in den Tabellen E.2 und E.3 aufgelistet. Man erkennt bei den ^{13}C -CP-MAS-Spektren deutlich die stärkere statistische Streuung des Untergrundes, hervorgerufen durch das geringere Signal/Untergrund-Verhältnis verglichen mit dem ^1H -Spektrum.

6.5.3.2.1 Chemische Verschiebung Das ^1H -MAS-Spektrum von TMASOD bei 300 K zeigt ein einziges Signal mit einer chemischen Verschiebung von $3,285(1)$ ppm. Dies steht in einer guten Übereinstimmung mit Ergebnissen von Sherriff et al. (1997), die für Tsaregorodtsevit ein Signal bei 3,3 ppm gefunden haben. Dies ist ein typischer Wert für Wasserstoff in Methylgruppen (Canet, 1991).

In den ^{13}C -CP-MAS-Spektren von TMASOD bei 300 K findet man ebenfalls nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $58,17(2)$. Dies ist vergleichbar mit den Werten

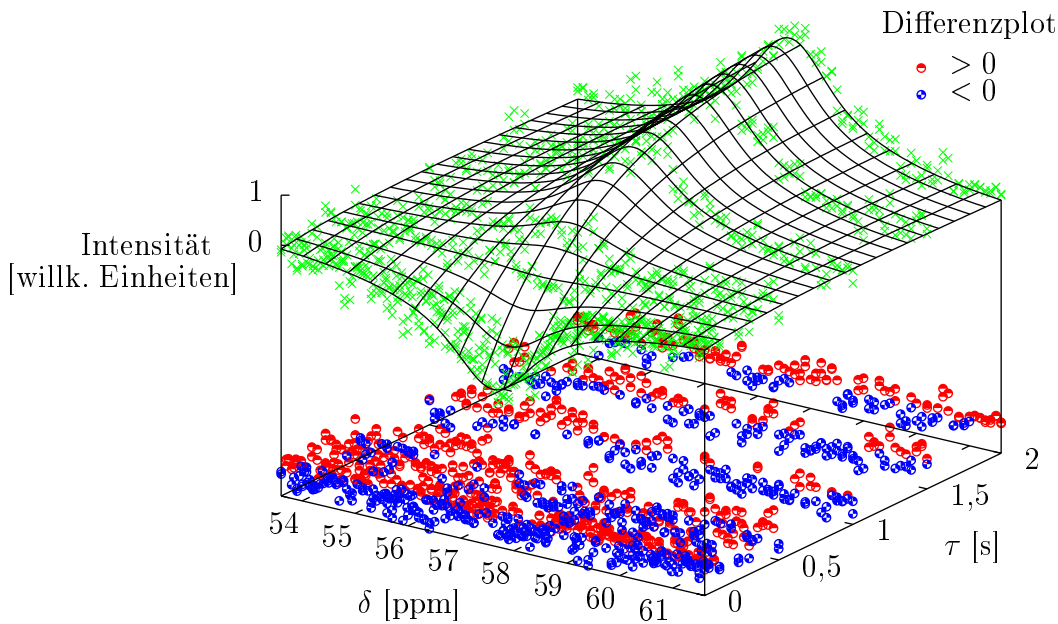


Abbildung 6.20: Zweidimensionale Darstellung des ^{13}C - T_1 -„Inversion-Recovery“-Spektrums von TMASOD bei 240 K. Es sind acht Einzelspektren mit einem Impulsabstand τ zwischen $20\ \mu\text{s}$ und 2 s eingezeichnet. Die chemische Verschiebung δ wurde mit Tetramethylsilan als Referenzsubstanz berechnet. An die Daten wurde mit einem nichtlinearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus eine zweidimensionale Funktion entsprechend Gleichung 6.62 angepaßt (Press et al., 1992). Im unteren Teil ist ein in z -Richtung verschobener Differenzplot dargestellt, mit dem sich die Güte der Anpassung überprüfen läßt.

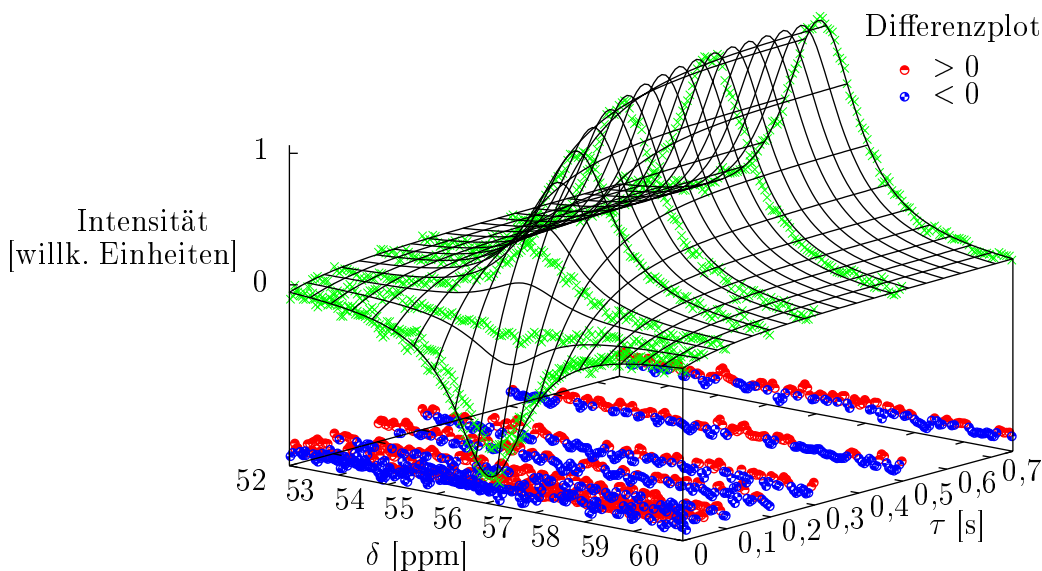


Abbildung 6.21: Zweidimensionale Darstellung des ^{13}C - T_1 -„Inversion-Recovery“-Spektrums von TMAHPH bei 170 K. Es sind acht Einzelspektren mit einem Impulsabstand τ zwischen $20\ \mu\text{s}$ und 0,75 s eingezeichnet. Die chemische Verschiebung δ wurde mit Tetramethylsilan als Referenzsubstanz berechnet. An die Daten wurde mit einem nichtlinearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus eine zweidimensionale Funktion entsprechend Gleichung 6.62 angepaßt (Press et al., 1992). Im unteren Teil ist ein in z -Richtung verschobener Differenzplot dargestellt, mit dem sich die Güte der Anpassung überprüfen läßt.

58,4 ppm für Tsaregorodtsevit (Sherriff et al., 1997) und 58,84(8) ppm für TMASOD (Jarman und Melchior, 1984). Die relativ große Abweichung von dem typischen Wert für TMA in einem β -Käfig von 58,8 ppm (Engelhardt und Michel, 1987), könnte auf einen systematischen Fehler hindeuten. Das ^{13}C -CP-MAS-Spektrum von TMAHPH bei 300 K zeigt ein Signal bei 57,256(6) ppm. Der Abschirmungseffekt für das TMA im Clathrathydrat ist somit deutlich geringer als in TMASOD und ist größenordnungsmäßig vergleichbar mit der Abschirmung in einem der kleineren Zeolithkäfige (z.B. γ -Käfig).

6.5.3.2.2 Longitudinale Relaxationszeit (T_1) Im Rahmen der Auswertung wurde jeweils nur ein Bewegungsmechanismus mit einer zugehörigen BPP-Gleichung (Gl. 6.57 S. 59) zugrundegelegt. In Abbildung 6.22 sind die T_1 -Relaxationszeiten der ^1H - und ^{13}C -Untersuchungen zusammen mit der jeweilig angepaßten BPP-Gleichung dargestellt. Die nied-

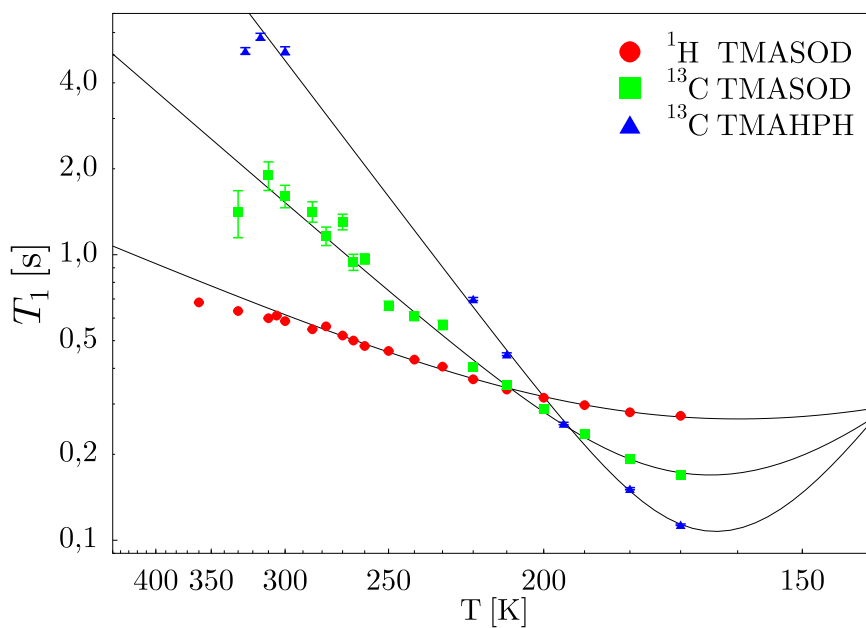


Abbildung 6.22: T_1 -Relaxationszeiten für ^1H und ^{13}C in TMASOD und TMAHPH. Zu jedem Datensatz ist eine angepaßte BPP-Kurve eingezeichnet. Die zugehörigen verfeinerten Parameter sind der Tabelle 6.5 zu entnehmen.

Substanz	Kern	E_a (eV)	$\tilde{\tau}_c$ (10^{-11}s)	C (10^9s^{-2})
TMASOD	^1H	0,046(2)	5,5(4)	1,06(3)
TMASOD	^{13}C	0,093(4)	0,22(4)	1,66(9)
TMAHPH	^{13}C	0,142(4)	0,007(1)	2,6(1)

Tabelle 6.5: Mit Hilfe der T_1 -„Inversion-Recovery“-Methode bestimmte Aktivierungsenergien für die TMA-Dynamik in TMASOD und TMAHPH. Die zugehörigen BPP-Kurven sind in Abbildung 6.22 zu sehen.

rigste Aktivierungsenergie findet sich mit 0,046(2) eV für die ^1H -Dynamik in TMASOD. Dieser Wert ergibt bei 300 K zusammen mit $\tilde{\tau}_c$ eine Korrelationszeit von etwa $3 \cdot 10^{-10}\text{s}$. Die Aktivierungsenergien der ^{13}C -Dynamik sind sowohl in TMASOD als auch in TMAHPH signifikant größer. Insbesondere ergeben sich für Temperaturen oberhalb 170 K geringere Korrelationszeiten verglichen mit der ^1H -Dynamik in TMASOD. Dies ist recht verwunderlich, da man üblicherweise annehmen sollte, daß der Prozeß mit der geringsten Aktivierungsenergie die kürzeren Korrelationszeiten annimmt. Bei einer Temperatur von etwa 170 K zeigt sich in den drei BPP-Kurven in Abbildung 6.22 das zu erwartende Minimum der Relaxationszeit. Aus der BPP-Gleichung folgt hiermit sofort, daß auch die Korrelationszeiten für diese drei Messungen bei dieser Temperatur zusammenfallen. Somit bekommt man für den Temperaturbereich

unterhalb 170 K das anschaulich „korrekte“ Verhalten: Die ^1H -Dynamik mit der geringen Aktivierungsenergie zeigt die kürzesten Korrelationszeiten. Eine Erklärung, warum sich dieses Verhalten bei etwa 170 K ändert, konnte nicht gefunden werden. Um diese Frage zu beantworten, wäre es sicherlich sinnvoll, zusätzlich auch den Tieftemperaturbereich unterhalb 170 K experimentell zu untersuchen. Dies war aus technischen Gründen bei den bisherigen Messungen nicht möglich. Vergleicht man die Aktivierungsenergien der ^1H - und ^{13}C -Dynamik in TMA-SOD, so scheint man aufgrund des deutlichen Unterschiedes zwei verschiedene Mechanismen annehmen zu müssen. Unterscheidet man nur zwischen einer internen Methylgruppen-Rotation und einer externen TMA-Reorientierung, so müßte man zudem folglich die beobachtete ^1H -Dynamik der Methylgruppen-Rotation zusprechen, da nur diese ohne Mitwirkung der Kohlenstoffatome stattfindet. Allerdings ist hierfür die Aktivierungsenergie mit 0,046(2) eV deutlich zu niedrig, verglichen mit den Ergebnissen der Computer-Experimente (Abschn. 7.3 auf Seite 94). Möglicherweise sind die Bewegungen bei diesen Temperaturen gekoppelt, so daß solch eine einfache Betrachtungsweise nicht erlaubt ist.

In diesem Zusammenhang soll nicht unerwähnt bleiben, daß Sato et al. (1986a) ebenfalls ^1H -NMR-Untersuchungen an TMAHPH durchgeführt hat. Aufgrund technischer Probleme konnten die Daten in dieser Arbeit jedoch nur qualitativ ausgewertet werden. Die dort beschriebenen Ergebnisse von chemischen Untersuchungen sowie DTA-Messungen zeigen jedoch, daß unter Berücksichtigung der neuesten Untersuchungen in dem System TMAOH– H_2O (Abschn. 3.2 auf Seite 12) von ihnen offensichtlich irrtümlicherweise die Substanz TMAOH \cdot 4,6 H_2O mit TMAHPH verwechselt wurde. Zusätzlich wurden von Sato et al. (1986a) ebenfalls die beiden Strukturen TMAF \cdot 4 H_2O und TMAOD \cdot 3 D_2O mit den gleichen Methoden untersucht. In dem Bereich zwischen Raumtemperatur und etwa 90 K lassen sich bei beiden Substanzen mehrere dynamische Prozesse unterscheiden, mit einem jeweils deutlich erkennbaren Minimum der T_1 -Relaxationszeit für jeden Prozeß. Die bestimmten Aktivierungsenergien liegen bei beiden Substanzen zwischen 0,07 und etwa 0,18 eV, die Korrelationszeiten $\tilde{\tau}_c$ entsprechend zwischen $2,5 \cdot 10^{-10}$ und $2,2 \cdot 10^{-13}$ s. Erwartungsgemäß stimmen diese Werte mit denen der chemisch verwandten Verbindung TMAHPH größenordnungsmäßig überein.

6.6 Raman-Spektroskopie

6.6.1 Theorie

Die Anregungsenergie eines Moleküls kann in sehr guter Näherung als Summe von Teilanregungen, wie Rotationen, Schwingungen und Elektronenanregungen, dargestellt werden (Haken und Wolf, 1994). Man kann also schreiben

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (6.63)$$

mit den Indizes el, vib und rot für Elektronenanregungen, Schwingung und Rotation. Die Übergänge zwischen den verschiedenen Rotationsniveaus eines bestimmten Schwingungsniveaus in einer bestimmten Elektronenanregung ergeben die Rotationsspektren. Sie liegen im Bereich der Mikrowellen und können im Prinzip auch mit der Raman-Spektroskopie beobachtet werden. Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus in einer bestimmten Elektronenanregung ergeben sogenannte Rotationsschwingungsspektren, die im Bereich des Infraroten liegen. Sie können mit der Infrarot- und Raman-Spektroskopie untersucht werden. Elektronenspektren sind Übergänge zwischen unterschiedlichen Elektronenzuständen und liegen meist im Bereich des Sichtbaren bis zum Ultravioletten.

Der Raman-Effekt wurde 1921 von dem indischen Physiker C. V. Raman experimentell im Streulicht einer mit monochromatischem Licht bestrahlten Flüssigkeit „entdeckt“. Da er seine Ergebnisse nicht veröffentlicht hatte, dauerte es noch weitere zwei Jahre, bis der Effekt 1923 von Smekal aufgrund quantenmechanischer Überlegungen theoretisch vorhergesagt wurde. In den darauf folgenden Jahren war der Raman-Effekt Gegenstand vieler theoretischer Arbeiten. Jedoch erst nach weiteren fünf Jahren publizierte 1928 C. V. Raman seinen experimentellen Befund und gab somit dem Effekt seinen Namen (Moore et al., 1986). Neben der elastisch kohärenten Rayleigh-Linie findet man im gestreuten Licht auch spektral verschobene Linien. Diese zusätzlichen Linien sind inelastisch inkohärent gestreut. Der Frequenzabstand entspricht hierbei den Schwingungs- und Rotationsfrequenzen der streuenden Moleküle und ist unabhängig von der Frequenz des eingestrahlten Lichtes. Linien mit einer Frequenz-Verschiebung nach kleineren (größeren) Energien werden Stokes-Linien (Antistokes-Linien) genannt. Klassisch läßt sich der Schwingungs-Raman-Effekt deuten, indem man von der Erklärung der Rayleigh-Streuung ausgeht (Haken und Wolf, 1994). Ein *nicht* schwingendes Molekül wird vom Primärlicht der Frequenz ν_0 und der Feldstärke $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ beleuchtet. In der Elektronenhülle des Moleküls wird ein Dipolmoment p induziert, das ebenfalls mit ν_0 schwingt. Mit der Polarisierbarkeit α des Moleküls ergibt sich

$$p(t) = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (6.64)$$

Das Dipolmoment der Elektronenhülle schwingt wie ein Hertzscher Oszillator und somit wird eine Lichtwelle mit der unveränderten Frequenz ν_0 ausgestrahlt. Ist nun jedoch ein Schwingungszustand mit der Frequenz ν_{vib} angeregt, so ist der Abstand R der Atome zeitabhängig mit

$$R = R_0 + q \cos(2\pi\nu_{\text{vib}} t), \quad (6.65)$$

wobei q die Amplitude der Schwingung ist. Die Polarisierbarkeit α läßt sich als Funktion des Abstandes der Atome R von ihrer Gleichgewichtslage, somit als Funktion der Schwingungsamplitude, entwickeln. Es gilt

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \frac{d\alpha}{dR}(R - R_0) + \dots \quad (6.66)$$

Wird Gleichung 6.66 in 6.64 eingesetzt, so ergibt sich in erster Näherung

$$p(t) = \left[\alpha(R_0) + \frac{d\alpha}{dR} q \cos(2\pi\nu_{\text{vib}} t) \right] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (6.67)$$

Dies läßt sich umformen zu

$$p(t) = \underbrace{\alpha(R_0) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{d\alpha}{dR} E_0 q \left[\underbrace{\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{vib}}) t)}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{vib}}) t)}_{\text{Antistokes}} \right]. \quad (6.68)$$

Wird also die Polarisierbarkeit α des Moleküls bei der Schwingung verändert, $d\alpha/dR \neq 0$, so wird das induzierte Dipolmoment p amplitudenmoduliert. Es treten im Streulicht Seitenbänder mit den Frequenzen $\nu_0 \pm \nu_{\text{vib}}$ auf. Obwohl diese klassische Theorie des Raman-Effektes die Lage der Linien gut beschreibt, werden die Intensitäten der Stokes- und Antistokes-Linien falsch beschrieben. Sie sollten beide nach dieser klassischen Herleitung gleich sein, experimentell zeigt sich jedoch, daß die Stokes-Linien viel intensiver sind. In erster Näherung läßt sich dieser experimentelle Befund durch das Prinzip vom detaillierten Gleichgewicht (Detailed Balance

Condition) beschreiben, das besagt, daß im kinetischen Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit für einen Elementarprozeß mit der Wahrscheinlichkeit des zugehörigen Umkehrprozesses übereinstimmt (Lenk, 1989). Gleichzeitig ist aber die Wahrscheinlichkeit, daß eine Schwingung mit der Frequenz ν in einem Molekül bei einer Temperatur T angeregt ist, proportional zum Boltzmannfaktor

$$e^{\frac{-h\nu}{RT}}. \quad (6.69)$$

Somit ist in erster Näherung das Verhältnis der Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokeslinien durch den Boltzmannfaktor bestimmt. Für inelastische Neutronenstreuung, mit der niedrigfrequente Torsionsschwingungen oder Gitterschwingungen untersucht werden können, gilt diese Regel exakt, so daß sie direkt für die Temperaturbestimmung verwendet werden kann (Bée, 1988).

Da die Voraussetzung für das Auftreten von IR-Banden die Änderung des Dipolmomentes ist (Haken und Wolf, 1994), ergänzen sich diese beiden Methoden sehr gut, um das Schwingungsverhalten von Molekülen zu untersuchen.

6.6.1.1 Polarisation der Raman-Linien

Bei dem oben beschriebenen Streuvorgang des Raman-Effektes kommt es zu einer Polarisation der gestreuten elektromagnetischen Wellen (Weidlein et al., 1982). Dieser Effekt ist maximal, wenn man den Raman-Effekt senkrecht zur Richtung des einstrahlendes Lichtes beobachtet. Im folgenden sei in einem kartesischen Koordinatensystem x die Richtung des einfallenden Lichtes und y die Richtung des gestreuten beobachteten Lichtes. Ist weiterhin mit I_x (I_z) die Intensität des Streulichtes mit einer Polarisationsrichtung parallel zu x (parallel zu z) gemeint, so läßt sich ein Depolarisationsfaktor ρ definieren:

$$\rho = \frac{I_x}{I_z}. \quad (6.70)$$

Mit diesem Faktor lassen sich folgende Fälle unterscheiden (Weidlein et al., 1982):

- Totalsymmetrische Eigenschwingungen von optisch isotropen Molekülen oder Festkörpern: $\rho = 0$. Man sagt, daß die Linie totalpolarisiert sei, und bezeichnet sie mit p .
- Totalsymmetrische Eigenschwingungen von optisch anisotropen Medien: $0 \leq \rho < 3/4$. Man sagt, daß die Linie polarisiert sei.
- Nicht totalsymmetrische Eigenschwingungen: $\rho = 3/4$. Man sagt, daß die Linie depolarisiert sei, und bezeichnet sie mit dp . Der Grenzwert von $3/4$ gilt nur für polarisiertes Erregerlicht, für nichtpolarisiertes Licht ergibt sich $6/7$.

6.6.1.2 Fermi-Resonanz

Anharmonische Beiträge in den zwischenatomaren Potentialen führen dazu, daß in einem Schwingungsspektrum nicht nur die Grundtöne der Eigenschwingungen zu sehen sind (Weidlein et al., 1982). Es können z.B. Obertöne oder Kombinationsschwingungen auftreten, allerdings meist mit einer deutlich geringeren Intensität als die Grundschwingungen. Wenn allerdings die Frequenz eines Obertons bzw. einer Kombinationsschwingung nahe bei der Frequenz einer Grundschwingung liegt und zugleich beide zur gleichen Symmetrierasse gehören, so erhöht sich die Intensität des Obertons bzw. Kombinationsschwingung auf Kosten der Intensität der Grundschwingung. Es zeigt sich weiterhin, daß die Frequenzen der beiden wechselwirkenden Schwingungen scheinbar auseinanderrücken. In Wirklichkeit kann man die beiden

Schwingungen nicht mehr getrennt betrachten, sondern muß jede der beiden weiter auseinanderliegenden Linien als Kombination zweier Schwingungen betrachten (Herzberg, 1991). Dieses Phänomen wird Fermi-Resonanz genannt, nach E. Fermi, der 1931 erstmals diesen Effekt für CO_2 beschrieben hat (Fermi, 1931).

6.6.2 Experimentelle Details

Im Rahmen dieser Arbeit wurde temperaturabhängige Fouriertransform-Raman-Spektroskopie im Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel mit einem Raman-Modul FRA 106 durchgeführt. Das Modul ist seitlich an ein Bruker FT-IR-Spektrometer IFS 66 angeschlossen. Als Strahlungsquelle diente ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer maximalen Leistung von 300 mW. In Abbildung 6.23 ist das Aufbauprinzip des Spektrometers schematisch dargestellt. Der Strahlengang läßt sich wie

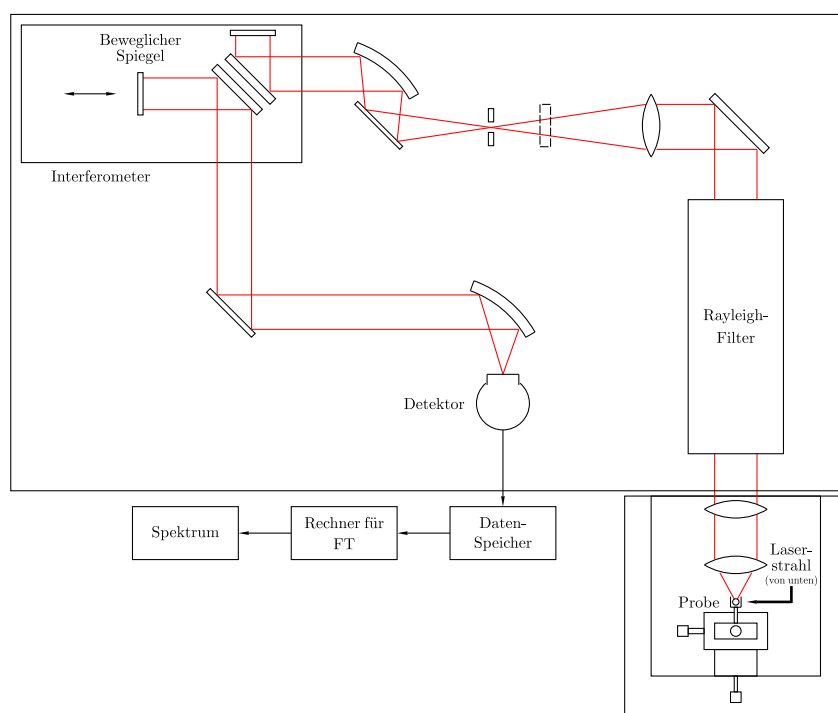


Abbildung 6.23: Aufbauprinzip des verwendeten FT-Raman-Spektrometers aus Kaiser (1996).

folgt beschreiben. Das intensive Laser-Licht fällt auf die Probe und wird dort entsprechend dem Raman-Effekt gestreut. Um die Probe vor Überhitzung zu schützen, liegt sie auf einem Stahlträger und ist mit einem Saphirplättchen, das eine sehr gute thermische Leitfähigkeit besitzt, abgedeckt. So kann die Wärme schnell abgeführt werden. Das unter einem rechten Winkel gestreute Licht wird über ein Linsensystem in die Optik des FT-IR-Spektrometers geleitet. Nachdem zunächst die Rayleigh-Linie herausgefiltert worden ist, gelangt der inelastisch gestreute Anteil über ein Interferometer zum Detektor. Das Interferogramm wird rechnerisch in ein Spektrum rücktransformiert, wobei sich bei diesem Gerät eine Auflösung von etwa zwei Wellenzahlen ergibt. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde ein „closed cycle“-Kryostat verwendet, mit dem Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 10 K erreicht wurden. Die tiefen Temperaturen konnten anhand der fehlenden Anti-Stokeslinien bei 10 K verifiziert werden.

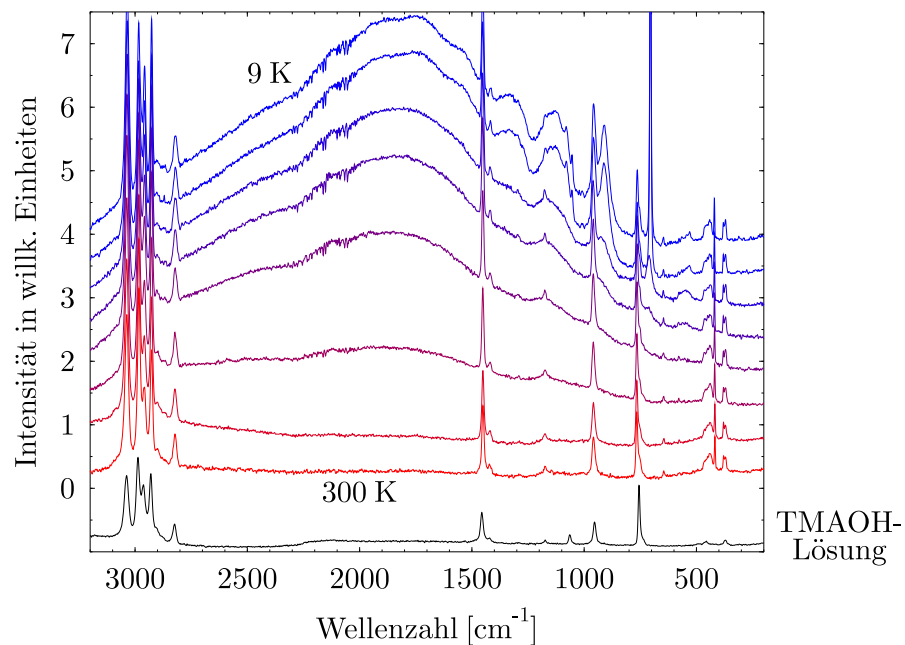
6.6.3 Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde die Ramanspektroskopie benutzt, um die Schwingungsspektren von TMA in den beiden Wirtstrukturen TMASOD und TMAHPH zu untersuchen. Als Referenz wurde zunächst das Spektrum einer etwa einmolaren wäßrigen TMAOH-Lösung bei Raumtemperatur aufgenommen. Im Anschluß daran wurden im Bereich zwischen 10 und 300 K Spektren von TMASOD (Probe SOD45) und TMAHPH aufgenommen. Hierfür wurden sowohl die TMAOH-Lösung als auch TMAHPH in einem Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen präpariert, wobei TMAHPH aus einer überhitzten Lösung im Röhrchen auskristallisiert wurde.

6.6.3.1 TMASOD

In Abbildung 6.24 sieht man eine Übersicht über die TMASOD-Spektren in dem gemessenen Temperaturbereich 9 bis 300 K zusammen mit dem Spektrum der TMAOH-Lösung als Referenz. Man erkennt deutlich, daß der Untergrund mit fallender Temperatur zunimmt. Dies liegt

Abbildung 6.24: Übersicht über die gemessenen, versetzt gezeichneten Raman-Spektren von TMASOD für die Temperaturen 9, 20, 50, 100, 150, 195, 260 und 300 K. Zusätzlich ist als Referenz das Spektrum der TMAOH-Lösung zu sehen. Die starke Zunahme und Strukturierung des Untergrundes mit abnehmender Temperatur ist auf die Streuung des Saphirplättchens zurückzuführen.



an der Streuung des Saphirs. Auch die starken Linien bei etwa 700 und 900 Wellenzahlen sind dem Saphir zuzuordnen. Im Gegensatz dazu verändern sich die Banden, die TMA zuzuordnen sind, so gut wie nicht mit der Temperatur. Die Linienpositionen der TMA-Eigenschwingungen sind für das Raumtemperaturspektrum in Tabelle 5.2 auf Seite 31 angegeben. Es ist anzumerken, daß vier von den fünf starken Banden bei etwa 3000 Wellenzahlen Fermi-Resonanzen zuzuschreiben sind, bei denen die totalsymmetrische C–H-Streckschwingung beteiligt ist. In Abbildung 6.26 auf Seite 72 sind diese fünf Linien für verschiedene Substanzen vergrößert für 9 und 300 K dargestellt. Neben den Raman-Linien, die sich den Eigenschwingungen des TMAs entsprechend Tabelle 5.2 auf Seite 31 zuordnen lassen, und dem strukturierten Untergrund bei tiefen Temperaturen gibt es auch bei Raumtemperatur zwei schwächere scharfe Banden bei 420 und 647 Wellenzahlen, die Gitterschwingungen des Sodalith-Gerüsts zugeordnet werden.

6.6.3.2 TMAHPH

In Abbildung 6.25 auf der Nachbarseite sieht man eine Übersicht über die TMAHPH-Spektren in dem untersuchten Temperaturbereich von 10 bis 300 K zusammen mit dem Spektrum der

TMAOH-Lösung als Referenz. Da TMAHPH in einem Glasröhrchen präpariert wurde, fehlt

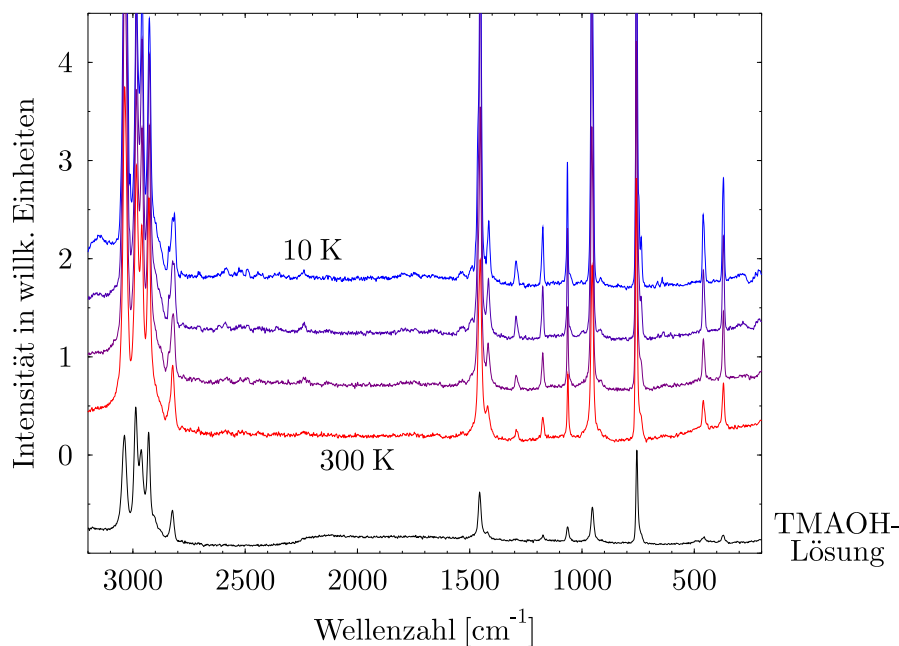


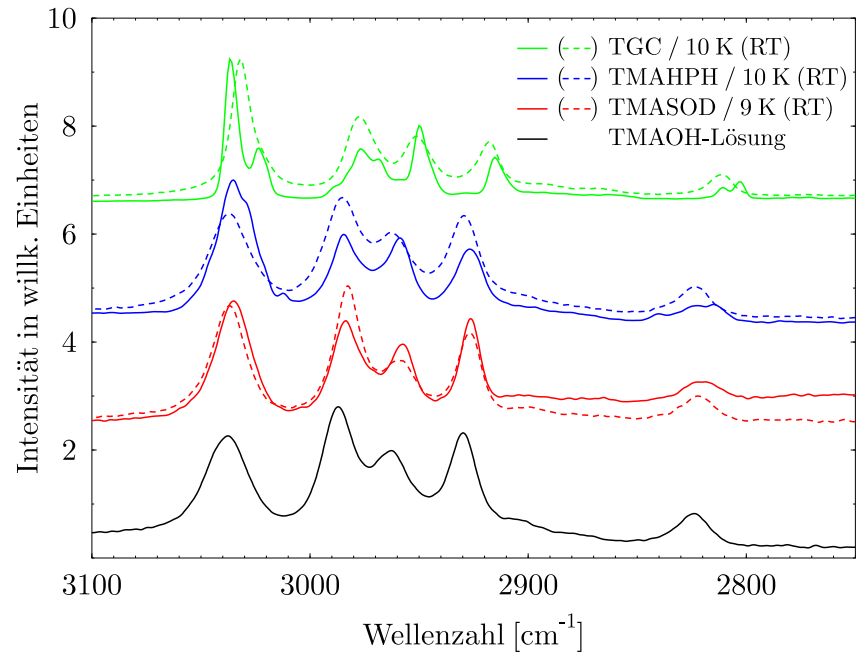
Abbildung 6.25: Übersicht über die gemessenen, versetzt gezeichneten Raman-Spektren von TMAHPH für die Temperaturen 10, 100, 150 und 300 K. Zusätzlich ist als Referenz das Spektrum der TMAOH-Lösung zu sehen.

der starke Untergrund, der durch die Saphirstreuung hervorgerufen würde. Daß dennoch eine Temperatur von 10 K erreicht worden ist, konnte anhand der Intensität der Antistokes-Linien verifiziert werden. Qualitativ fällt auf, daß einige Linien leichte Schulterbildung bei tiefen Temperaturen zeigen, z.T. sind diese Schultern bereits bei Raumtemperatur angedeutet. Eine quantitative Auswertung dieser Aufspaltungen konnte aufgrund der zu geringen Auflösung des Spektrums nicht durchgeführt werden. In Abbildung 6.26 auf der nachfolgenden Seite wird allerdings im Vergleich mit TMASOD und TGC eine qualitative Auswertung der Aufspaltungen der Fermi-Resonanzen bei etwa 3000 Wellenzahlen durchgeführt.

6.6.3.3 Diskussion

Die Ramanspektren der wäßrigen TMAOH-Lösung, von TMASOD und TMAHPH stimmen qualitativ sehr gut mit Raman-Spektren von z.B. TMA-Haliden aus der Literatur überein. Insbesondere ist dies für TMASOD ein guter Nachweis dafür, daß in den β -Käfigen nur TMA und keine niedrigeren Amine, die durchaus bei der Synthese entstehen, eingebaut werden. Während das TMA bei Raumtemperatur aufgrund seiner externen Dynamik das Umgebungspotential nur gemittelt wahrnimmt, spielt bei tiefen Temperaturen die Anisotropie des Umgebungspotentials eine viel größere Rolle. Ist die externe und interne Bewegung vom TMA eingefroren, wie es bei 10 K sicherlich der Fall sein wird, so sind je nach Lagesymmetrie des TMAs und je nach Stärke der Wechselwirkung mit dem Gerüst die einzelnen Methylgruppen und insbesondere die einzelnen Wasserstoffatome nicht mehr äquivalent. Demzufolge sollte bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung von entarteten Banden zu erwarten sein, wenn die Lagesymmetrie des TMAs geringer als $\bar{4}3m$ ist. Eine gute qualitative Übersicht über die Stärke der Gast-Wirt-Wechselwirkungen und die damit verbundenen Verzerrungen des TMAs bekommt man durch einen Vergleich der Spektren von verschiedenen Substanzen bei hohen und tiefen Temperaturen im Bereich der C–H-Streckschwingungsfrequenzen in Abbildung 6.26. Wie bereits erwähnt, sind die starken Linien bei etwa 3000 Wellenzahlen nicht direkt C–H-Streckschwingungen zuzuordnen, sondern sind das Ergebnis einer Fermi-Resonanz, bei der die totalsymmetrische C–H-Streckschwingung und einige Methyl-Deformationsschwingungen

Abbildung 6.26: Linienaufspaltungen im C–H-Streckschwingungsbereich TMA bei tiefen Temperaturen für TGC (aus Kaiser, 1996), TMAHPH, TMASOD. Als Referenz ist ebenfalls das Spektrum für eine wässrige TMAOH-Lösung eingezeichnet. Auffallend sind die Aufspaltungen bei TMAHPH und TGC.



beteiligt sind. Die asymmetrische C–H-Streckschwingungen ν_5 und ν_{13} werden der fünften höchstfrequenten Linie zugewiesen. Somit sieht man in Abbildung 6.26 bei TMAHPH und TGC (aus Kaiser, 1996) eine Aufspaltung der zweifach bzw. dreifach entarteten asymmetrischen C–H-Streckschwingen sowie einiger Fermi-Resonanzen. Da eine quantitative Auswertung dieser Daten nicht möglich ist, bleibt nur eine qualitative Interpretation. Die Computer-Experimente an TMASOD zeigen, daß die höchstsymmetrische Orientierung, die das TMA einnehmen könnte, nicht die energetisch günstigste ist (Abschn. 7.4 auf Seite 101). Da sich das Tieftemperatur-Spektrum von TMASOD kaum von dem der TMAOH-Lösung unterscheidet, wird man davon ausgehen können, daß das TMA bei tiefen Temperaturen in einem quasi-sphärischen Potential einfriert. Die Wechselwirkung der Methylgruppen mit dem Gerüst in der favorisierten niedrigsymmetrischen Orientierung ist also offensichtlich so gering, daß eine zu erwartende Aufspaltung der Linienlagen nicht aufgelöst werden kann. Man kann wohl außerdem ausschließen, daß sich das TMA bei tiefen Temperaturen an die Wandung des β -Käfigs anlagert, da dies wahrscheinlich eine starke Aufspaltung der Linien hervorrufen würde. Solch ein Anlagerungsmechanismus wäre im übrigen auch mit der Coulombanziehung des Gerüsts und der TMA-Kationen nicht vereinbar, denn diese zwingt das TMA ins Zentrum des β -Käfigs. Demgegenüber sieht man recht deutlich bei TMAHPH eine Linienaufspaltung bei tiefen Temperaturen, während sich das Hochtemperatur-Spektrum ebenfalls kaum von dem der Lösung unterscheidet. Dies zeigt, daß nach dem Einfrieren jeglicher externen Dynamik das TMA auf den niedrigsymmetrischen Lagen des triklinen α -TMAOH \cdot 5 H₂O stark verzerrt, während es bei Raumtemperatur im orthorhombischen β -TMAOH \cdot 5 H₂O auf den Lagen mit der Symmetrie $m2m$ offensichtlich durch seine Bewegung die Anisotropie des Potentials noch ausmitteln kann. Bei TGC (Tetramethylammonium-Trichlorogermanat / TMAGeCl₃), einer Substanz mit perowskitartiger Struktur, ist die Wechselwirkung noch größer. Auf Positionen mit orthorhombischer Lagesymmetrie verzerrt das TMA sehr deutlich, so daß die Aufspaltung der Linien sehr gut zu erkennen ist.

Kapitel 7

Computer-Experimente

7.1 Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie

Im folgenden Abschnitt wird eine kurze Einführung in die Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) gegeben. Da eine Einführung naturgemäß nur unvollständig sein kann, wird der interessierte Leser auf zusätzliche detaillierte Literatur verwiesen. In den umfangreichen Büchern von Parr und Yang (1989); Kryachko und Ludeña (1990) wird die DFT ausführlich beschrieben. Insbesondere wird auch der Bezug zu anderen Theorien dargestellt und diskutiert. Die historische Entwicklung, die zu den wichtigen Arbeiten von P. C. Hohenberg, W. Kohn und L. J. Sham geführt hat, wird in der Arbeit von Hohenberg et al. (1990) beschrieben. Die Begriffe der Quantenmechanik sind in jedem Lehrbuch der Quantenmechanik zu finden. Bei der Herleitung der DFT wird die Technik der Variationsrechnung verwendet; auch hierfür muß auf entsprechende Literatur verwiesen werden.

7.1.1 Die Schrödinger-Gleichung eines Vielelektronen-Systems

Im Rahmen dieser Arbeit beschäftige ich mich nur mit Isolatoren. Diese besitzen eine gerade Anzahl an Elektronen und eine große Bandlücke zwischen dem besetzten Valenzband und dem unbesetzten Leitungsband. Im folgenden wird deswegen der Spin der Elektronen nicht berücksichtigt.

Wir betrachten ein isoliertes System von N_K Atomkernen und N Elektronen in der Born-Oppenheimer-Näherung, d.h. die N_K Atomkerne sind an ihren Plätzen fixiert und ergeben ein externes Potential, in dem sich die Elektronen bewegen. Die elektronische Energie E ergibt sich dann aus der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (7.1)$$

mit der Wellenfunktion $\psi = \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ und dem Hamilton-Operator¹

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (7.2)$$

Hierbei ist r_{ij} der Abstand der Elektronen i und j und

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^{N_K} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \quad (7.3)$$

¹Es werden atomare Einheiten verwendet, d.h. $\hbar = 1$ (z.B. Fock, 1930).

das durch die N_K Atomkerne der Ladung Z_α gebildete externe Potential. Die Koordinaten \mathbf{r}_i der N Elektronen und \mathbf{r}_α der N_K Atomkerne sind kontinuierliche räumliche Koordinaten. Wird mit

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (7.4)$$

der Operator der kinetischen Energie, mit

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (7.5)$$

der Operator der Kern-Elektron-Anziehung und mit

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (7.6)$$

der Operator der Elektron-Elektron-Abstoßung bezeichnet, so kann Gleichung 7.2 auf der vorherigen Seite kompakter geschrieben werden:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (7.7)$$

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion² ψ

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi \quad (7.8)$$

ist eine Wahrscheinlichkeitsfunktion in dem Sinne, daß

$$|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (7.9)$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, das System mit den Koordinaten zwischen $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ und $\mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 + d\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N + d\mathbf{x}_N$ anzutreffen³. Da sich das System in irgendeinem Zustand befinden wird, muß also die Normierung gelten:

$$\int \psi^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1. \quad (7.10)$$

Es handelt sich hier, wie auch stets im folgenden, um ein eigentliches Integral mit den Grenzen $-\infty$ und ∞ . Die totale Energie⁴ W des Systems setzt sich aus der elektronischen Energie E , die vollständig durch Gleichung 7.1 auf der vorangehenden Seite bestimmt ist, und der Energie

$$V_{nn} = \sum_{\alpha=1}^{N_K} \sum_{\beta=\alpha+1}^{N_K} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}, \quad (7.11)$$

die durch die Abstoßung der Kerne entsteht, zusammen. $R_{\alpha\beta}$ ist der Abstand der Atomkerne α und β . Es gilt also

$$W = E + V_{nn}. \quad (7.12)$$

² ψ^* ist die konjugiert komplexe Wellenfunktion zu ψ .

³In Kurzform wird auch geschrieben: „zwischen \mathbf{x} und $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ “

⁴Bei dieser Betrachtung bleibt offensichtlich die kinetische Energie der Atomkerne und somit ein Temperatureffekt unberücksichtigt.

Ist die Schrödinger-Gleichung für das elektronische System gelöst, so kann also mit Gleichung 7.12 die totale Energie des Systems berechnet werden. Gleichung 7.1 kann nach Multiplikation von links mit ψ^* nach E aufgelöst werden. Es folgt mit Gleichung 7.10

$$E[\psi] = \int \psi^*(\mathbf{x}) \hat{H} \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (7.13)$$

Die eckigen Klammern deuten an, daß E ein Funktional von ψ ist, d.h. eine beliebige Funktion ψ wird auf eine Zahl E abgebildet. Jeder Eigenzustand ψ , also auch der Grundzustand ψ_0 , liefert ein Extremum des Funktionals 7.13 (Parr und Yang, 1989). Mit Hilfe der Variationsrechnung kann man zeigen, daß ein notwendiges Kriterium für ein Extremum von E an der Stelle ψ_0 das Verschwinden der ersten Variation von E

$$\frac{\partial E}{\partial \psi}[\psi_0] = 0 \quad (7.14)$$

ist. Die Variation eines Funktionals wird im Anhang C ab Seite 125 kurz erläutert. Meist wird einfach kürzer geschrieben

$$\delta E[\psi] = 0. \quad (7.15)$$

Man kann zeigen, daß die Formulierung eines Extremalproblems 7.15 für das Funktional 7.13 äquivalent zu der Eigenwertgleichung 7.1 auf Seite 73 ist.

7.1.2 Ansätze zur Lösung der Schrödinger-Gleichung

Die Schwierigkeiten bei der Lösung von Gleichung 7.1 für Mehrelektronen-Systeme liegen im Operator \hat{V}_{ee} , der für eine Kopplung der Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen sorgt. Es ist also nicht möglich, die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen getrennt voneinander zu bestimmen. Es gibt mehrere Ansätze, diese Probleme zu umgehen, von denen jedoch nur drei erwähnt werden sollen.

7.1.2.1 Hartree-Methode

Hartree entwickelte eine Methode für die Berechnung der Elektronenverteilung in Atomen (Hartree, 1928a,b,c). Er machte die vereinfachende Annahme, daß sich jedes Elektron in einem kugelsymmetrischen Feld bewegt, das aus der Überlagerung des Kernfeldes ($N_K = 1$) und der durch die übrigen Elektronen erzeugten zeitlich gemittelten Feldern entsteht. Die Kugelsymmetrie entsteht durch eine zeitliche Mittelung der Elektronenbewegung. Die Korrelation der Elektronen wird also auf ein effektives Potential abgebildet, wobei das Pauli-Prinzip⁵ vernachlässigt wird. Die Hartreesche Wellenfunktion des Atoms ist ein Produkt aus N Einelektronen-Wellenfunktionen. Für die Lösung der nun separierbaren Schrödinger-Gleichung wurde von Hartree 1928 die Methode des „selbstkonsistenten Feldes“ entwickelt. Unter Vorgabe geeigneter Startwellenfunktionen werden zunächst das effektive Feld berechnet und damit die N Einelektronen-Gleichungen gelöst. Mit den N Wellenfunktionen als Lösung wird eine neues effektives Feld berechnet, mit dem wiederum die Gleichungen gelöst werden. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt, bis die Änderungen in dem effektiven Feld bzw. den Wellenfunktionen unterhalb einer vorgegebenen Schranke fallen. Einen Satz sich auf diese Weise selbstreproduzierender Wellenfunktionen nennt man selbstkonsistent.

⁵Das Pauli-Prinzip besagt, daß sich bei einem Tausch der Koordinaten zweier beliebiger Elektronen das Vorzeichen der Wellenfunktion umkehren muß.

7.1.2.2 Hartree-Fock-Methode (HF)

Fock zeigte dann 1930, daß man das Pauli-Prinzip berücksichtigen kann, indem man Slater-Determinanten verwendet (Fock, 1930; Moore et al., 1986). Auf diese Weise wird automatisch die Austauschwechselwirkung der Elektronen mit gleichem Spin berücksichtigt. Diese Methode, die ebenfalls die Technik des „selbstkonsistenten Feldes“ verwendet, nennt man Hartree-Fock-Methode, die im folgenden mit HF-Methode abgekürzt wird. Durch die Verwendung mehrerer Slater-Determinanten ist es bei dieser Methode durchaus möglich, Korrelationseffekte⁶ der Elektronen approximativ zu berücksichtigen. Für Moleküle hat sich diese sehr erfolgreiche Methode etabliert, allerdings ist der Rechenaufwand für periodische Systeme heutzutage noch zu groß (Hinchliffe, 1996).

7.1.2.3 Dichte-Funktional-Theorie (DFT)

Einen anderen Weg ist man bei der Entwicklung der Dichte-Funktional-Theorie gegangen. Im Ansatz kommt diese Theorie ohne vereinfachende Annahmen aus. Dennoch kann die DFT-Theorie Gleichung 7.1 für N Elektronen ebenfalls auf N Einelektronen-Gleichungen zurückführen. Die Hauptunterschiede zur HF-Methode bestehen darin, daß erstens in der DFT Korrelationseffekte im Prinzip exakt berücksichtigt werden können (Parr und Yang, 1989, S. 147). Zweitens spielen in der DFT die „echten“ Wellenfunktionen der Elektronen keine Rolle, dies mag ein Vorteil sein, da Wellenfunktionen keine Observablen und somit nicht direkt meßtechnisch erfaßbar sind. In den folgenden Abschnitten wird die DFT detaillierter dargestellt.

7.1.3 Hohenberg-Kohn-Theorem

Da die Schrödinger-Gleichung 7.1 für ein N -Elektronen-System analytisch nicht lösbar ist, wurden zuerst Versuche unternommen, mit Hilfe von Vereinfachungen die Gleichung zumindest in guter Näherung zu lösen. Dies führte z.B. zu der oben erwähnten Hartree- bzw. HF-Methode. Einen anderen Weg schlugen Hohenberg und Kohn (1964) ein, indem sie Gleichung 7.1 für nicht entartete Grundzustände exakt umformulierten. Nach ihnen ist das Hohenberg-Kohn-Theorem⁷ benannt, das sich mit den folgenden zwei beweisbaren Aussagen formulieren läßt (z.B. Zeller, 1989, S. 23.5):

Theorem 1 *Das externe Potential $V_{ne}(\mathbf{r})$ ist bis auf eine additive Konstante ein eindeutiges Funktional der Grundzustands-Elektronendichte $\rho_G(\mathbf{r})$.*

Theorem 2 *Für ein gegebenes externes Potential $V_{ne}(\mathbf{r})$ existiert ein eindeutiges Funktional $E[\rho(\mathbf{r})]$ der Elektronendichte, welches unter der Nebenbedingung $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ durch die Grundzustands-Elektronendichte $\rho_G(\mathbf{r})$ minimiert wird und die Grundzustands-Energie $E_G = E[\rho_G(\mathbf{r})]$ liefert.*

Damit sind alle Eigenschaften des N -Elektronen-Systems implizit durch die Grundzustands-Elektronendichte bestimmt. Ausgehend von den beiden Theoremen 1 und 2 kann man also für das Funktional folgendes ansetzen:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ne}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})], \quad (7.16)$$

⁶Unter der Korrelationswechselwirkung versteht man üblicherweise die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die über die Austauschwechselwirkung hinausgehen.

⁷In diesem Zusammenhang soll nicht unerwähnt bleiben, daß Walter Kohn für seine Verdienste um die Entwicklung der DFT der Nobel-Preis für Chemie 1998 verliehen wurde (Nobelpreis Chemie, 1998). Eine gute Übersicht über seine gewürdigte Arbeit ist bei Levi (1998) zu finden.

wobei $F[\rho(\mathbf{r})]$ ein universelles Funktional der Elektronendichte ist. Als Nebenbedingung für die Minimierung des Funktionals 7.16 muß natürlich gelten

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (7.17)$$

Das Funktional $F[\rho(\mathbf{r})]$ ist für beliebige externe Potentiale $V_{ne}(\mathbf{r})$ und eine beliebige Anzahl von Elektronen gültig. Wäre es bekannt, so könnte man sehr einfach für beliebige Strukturen die *exakte* Grundzustands-Energie durch Minimierung von Gleichung 7.16 bestimmen. Da das Funktional $F[\rho(\mathbf{r})]$ bis heute nicht bekannt ist, ist man in der DFT ebenfalls auf Näherungen angewiesen. Üblicherweise werden bei diesen Näherungen die Austausch- und Korrelationsbeiträge zusammengefaßt approximiert.

7.1.4 Kohn-Sham-Gleichungen

Wie im letzten Abschnitt beschrieben wurde, ist es im Prinzip möglich, mit Hilfe der DFT exakte Grundzustands-Energien für beliebige Systeme zu bestimmen. Da das universelle Funktional $F[\rho(\mathbf{r})]$ aus Gleichung 7.16 jedoch unbekannt ist, ist man in der Praxis auf Näherungen angewiesen. Als besonders leistungsfähig hat sich die Näherung nach Kohn und Sham (1965) erwiesen, in der $F[\rho(\mathbf{r})]$ folgendermaßen aufgespalten wird

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7.18)$$

Mit einem Satz von N Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ für ein System von N *nichtwechselwirkenden* Elektronen, aus denen sich die Elektronendichte nach

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (7.19)$$

berechnen läßt, kann man die kinetische Energie $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ folgendermaßen ausdrücken

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7.20)$$

Daß die kinetische Energie ebenfalls ein Funktional der Elektronendichte ist, ist keineswegs selbstverständlich, sondern ergibt sich daraus, daß für ein nicht-wechselwirkendes Elektronengas aus der Elektronendichte zunächst das externe Potential und damit die Wellenfunktionen bestimmt werden können (Hohenberg et al., 1990). Der nächste Term auf der rechten Seite von Gleichung 7.18 ist die Hartree-Energie $E_H[\rho(\mathbf{r})]$. Dies ist die Coulomb-Energie, die durch die Wechselwirkung eines Elektrons i mit der gemittelten Elektronendichte der übrigen Elektronen entsteht. Die Hartree-Energie läßt sich schreiben als

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (7.21)$$

Nun bleibt als letzter noch nicht analytisch dargestellter Ausdruck $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ übrig. Er stellt eine Korrektur zu den zwei analytischen Termen $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ und $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ dar, wobei sich diese Korrektur exakt als Funktional der Elektronendichte beschreiben läßt. Zusammengefaßt ergibt sich also aus Gleichung 7.16 und 7.18 das Kohn-Sham-Funktional

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ne}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7.22)$$

Es ist wichtig zu bemerken, daß nur das Minimum dieses Funktionals eine physikalische Bedeutung hat. Im Minimum nimmt das Kohn-Sham-Funktional den Wert der Grundzustands-Energie des Systems aus N Elektronen und N_K Kernen an, das durch die Schrödinger-Gleichung 7.1 beschrieben wird. Deswegen ist es nötig, den Satz an Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ zu finden, der das Kohn-Sham-Funktional minimiert. Mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \quad (7.23)$$

wird die erste Variation von Gleichung 7.22 auf der vorherigen Seite entsprechend den Regeln der Variationsrechnung, die im Anhang C ab Seite 125 beschrieben sind, berechnet. Nach einer kurzen Rechnung und Umformulierung bekommt man nach Kohn und Sham (1965) folgendes Gleichungssystem

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ne}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (7.24)$$

den sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen, wobei i als Index wie bisher üblich von 1 bis N läuft. Werden diese Gleichungen unter Berücksichtigung von Gleichung 7.19 selbstkonsistent gelöst, so ergibt sich der gewünschte Satz von Wellenfunktionen, der die Grundzustands-Energie bestimmt. $V_H(\mathbf{r})$ ist das Hartree-Potential der Elektronen

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (7.25)$$

V_{XC} ist das Austausch-Korrelations-Potential, das sich formal als Funktionalableitung ergibt

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (7.26)$$

Vergleicht man Gleichung 7.24 mit Gleichung 7.2 auf Seite 73, so erkennt man, daß das ursprüngliche System der N wechselwirkenden Elektronen in einem äußeren Potential $V_{ne}(\mathbf{r})$ auf ein deutlich einfacheres System von N *nichtwechselwirkenden* Elektronen in einem effektiven Potential $V_{ne}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})$ abgebildet werden konnte. Wäre das Funktional $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ analytisch bekannt, so wäre die exakte Bestimmung der Grundzustands-Energie möglich.

7.1.5 Näherungen für die Austausch-Korrelations-Energie

7.1.5.1 Lokale Dichtenäherung (LDA)

Die einfachste Methode, die Austausch-Korrelations-Energie zu beschreiben, ist die „lokale Dichtenäherung“ (local density approximation), die im folgenden kurz LDA genannt wird (Kohn und Sham, 1965). Die Approximation besteht darin, anzunehmen, daß die Austausch-Korrelations-Energie eines Elektrons ϵ_{XC} am Orte \mathbf{r} identisch ist mit der Austausch-Korrelations-Energie eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas mit der Dichte $\rho(\mathbf{r})$. Dies ist der Grenzfall von $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ für ein System mit einer sich langsam verändernden Elektronendichte (Hohenberg und Kohn, 1964). Es ergibt sich

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (7.27)$$

mit $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$, wobei der Index *hom* besagt, daß es sich um ein homogenes Elektronengas handeln soll. Das Austausch-Korrelations-Potential V_{XC} ergibt sich dann mit Gleichung 7.26 auf der linken Seite nach den Regeln der Funktionalrechnung zu

$$V_{XC}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial \{ \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) \}}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (7.28)$$

Die Funktion $\epsilon(\rho(\mathbf{r}))$ kann durch aufwendige Methoden der Computer-Simulation bestimmt werden, z.B. mittels Quanten-Monte-Carlo-Berechnungen (Ceperley und Alder, 1980). Die so empirisch bestimmte Funktion wird interpoliert und analytisch bereitgestellt. Obwohl die Annahme für diese Näherung eine sich langsam verändernde Elektronendichte ist und dies für reale Kristallstrukturen nicht zutrifft, sind die mit dieser Näherung erzielten Ergebnisse sehr gut. Besonders gut werden die Geometrien von Atomanordnungen und Schwingungsfrequenzen wiedergegeben, meist liegen die Abweichungen zu den experimentellen Werten innerhalb weniger Prozent. Größere Abweichungen gibt es vor allem bei schwachen Bindungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, oder Aktivierungsenergien, die bis zu 30 % zu groß ausfallen (z.B. Payne, 1997). Zusammenfassend kann man sagen, daß kernnahe Elektronen eher zu schwach (*underbinding*) und Atome im Atomverband eher zu stark gebunden werden (*overbinding*) (Perdew et al., 1992).

7.1.5.2 Generalisierte Gradientennäherung (GGA)

Um die Fehler, die offensichtlich mit der LDA-Näherung gemacht werden, zu korrigieren, haben Perdew et al. (1992) den Ausdruck für $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ entsprechend Gleichung 7.27 auf der linken Seite um Gradiententerme erweitert. Diese Näherung wird „generalisierte Gradientennäherung“ (GGA) genannt. Die Ausdrücke für die Austausch- und Korrelationsbeiträge wurden getrennt mittels empirischer Funktionen dargestellt. Es gibt inzwischen eine Vielzahl weiterer GGA-Näherungen, z.B. nach White und Bird (1994), die von den meisten DFT-basierten Programmen verwendet werden. Nach anfänglichen Schwierigkeiten mit älteren GGA-Versionen (z.B. Perdew, 1985), die „schlechtere“ Ergebnisse als LDA zur Folge hatten, scheinen diese Näherungen besonders schwache Bindungen besser zu beschreiben. Aus diesem Grund wurden sie in allen Rechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, verwendet.

7.1.6 Programmtechnische Aspekte zur Implementation der DFT

7.1.6.1 Periodische Randbedingungen („periodic boundary conditions“)

Um reale Kristalle mit Computer-Experimenten zu untersuchen, muß im Prinzip die Schrödinger-Gleichung für eine sehr große Anzahl von Elektronen aufgestellt und gelöst werden. Ein würfelförmiger TMASOD-Kristall von $50 \mu m$ Kantenlänge enthält immerhin $\approx 10^{16}$ Atome und eine noch größere Anzahl an Elektronen. Durch die Periodizität der Kristalle ergeben sich jedoch Randbedingungen, die es erlauben, mit einer deutlich kleineren Anzahl an Wellenfunktionen die Eigenschaften adäquat zu beschreiben. Ein realer Kristall besitzt Baufehler, so auch die Oberfläche, die oft nicht der eigentliche Gegenstand der Untersuchungen sind. Aus diesem Grund approximiert man den realen Kristall durch einen idealen Kristall, der sich ohne Baufehler unendlich weit ausdehnt. Dies nennt man periodische Randbedingungen (*periodic boundary conditions*, PBC's) (Makov und Payne, 1995; Makov et al., 1996). Auf diese Weise ergibt sich für die Wellenfunktionen eine spezielle Form, die durch das Bloch-Theorem ausgedrückt wird (z.B. Kittel, 1991).

Theorem 3 *Wellenfunktionen, die die Schrödinger-Gleichung für ein periodisches Potential lösen, lassen sich als Produkt eines periodischen Anteils und einer ebenen Welle darstellen.*

Man kann die Bloch-Funktionen also folgendermaßen schreiben:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (7.29)$$

\mathbf{k} ist der Bloch-Wellenvektor. Der Index i , der die Nummer der Wellenfunktion angibt, darf nicht mit der imaginären Zahl i im Exponenten verwechselt werden. Da der Wellenvektor \mathbf{k} innerhalb der ersten Brillouin-Zone kontinuierlich variierbar ist, bleibt die Anzahl der zu beschreibenden Wellenfunktionen unendlich.

7.1.6.2 Abrastern des reziproken Raumes („ \mathbf{k} -point sampling“)

Da sich Wellenfunktionen mit benachbarten \mathbf{k} -Punkten im reziproken Raum nur wenig unterscheiden, genügt es in der Praxis, nur eine endliche Anzahl von \mathbf{k} -Punkten zu berücksichtigen und die Wellenfunktionen in der jeweiligen Umgebung der \mathbf{k} -Punkte zu mitteln. Es gibt mehrere Ansätze, eine optimale Auswahl der zu verwendeten \mathbf{k} -Punkte durchzuführen (z.B. Monkhorst und Pack, 1976). Es ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß für Isolatoren oder Halbleiter die Anzahl der benötigten \mathbf{k} -Punkte deutlich geringer ist als für Metalle, bei denen die Fermifläche sehr genau bestimmt werden muß, um elektronische Eigenschaften korrekt zu beschreiben.

7.1.6.3 Basisfunktionen und „cutoff“-Energie

Um Wellenfunktionen rechnerisch zu beschreiben, werden sie in fast allen Fällen mit geeigneten Basisfunktionen entwickelt. Das können z.B. atomare Funktionen, wie Kugelflächenfunktionen, für nicht periodische Systeme sein oder ebene Wellen für periodische Systeme. Verwendet man letztere, so kann der periodische Anteil in der Blochfunktion 7.29 als Fourier-Reihe mit diskreten ebenen Wellen entwickelt werden

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (7.30)$$

wobei \mathbf{G} reziproke Gittervektoren darstellen. Gleichung 7.29 und 7.30 ergeben also zusammen

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (7.31)$$

Eigentlich handelt es sich in Gleichung 7.31 um eine unendliche Summe, die zur Darstellung der Wellenfunktionen nötig ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Koeffizienten $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ der ebenen Wellen mit geringer kinetischer Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (7.32)$$

besonders wichtig sind. Es ist somit gerechtfertigt, eine obere Grenze der zugelassenen kinetischen Energie als Parameter, die sogenannte „cutoff“-Energie, einzuführen. Da es sich in Gleichung 7.30 um eine diskrete Summation handelt, ist nun durch die Einführung der „cutoff“-Energie eine endliche Summe entstanden. Durch Erhöhung dieses Parameters können Ungenauigkeiten in der berechneten totalen Energie auf Kosten der Rechenzeit verringert werden.

7.1.6.4 Kohn-Sham-Gleichungen mit ebenen Wellen

Die Kohn-Sham-Gleichungen 7.24 auf Seite 78 können durch die Verwendung von ebenen Wellen als Basisfunktionen umgeformt werden. Zunächst wird Gleichung 7.31 auf der linken Seite in die Kohn-Sham-Gleichungen 7.24 eingesetzt. Anschließend wird eine Fouriertransformation mit dem Kern $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ durchgeführt. Es ergibt sich folgendes neues Gleichungssystem

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \tilde{V}_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \tilde{V}_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{K},\mathbf{G}'}. \quad (7.33)$$

Die Terme \tilde{V} , \tilde{V}_H und \tilde{V}_{XC} stellen die fouriertransformierten Potentiale dar. Die Terme in der eckigen Klammer ergeben eine Matrix (Hamilton-Matrix), die diagonalisiert werden muß. Offensichtlich wird die Größe dieser Matrix durch die Anzahl der \mathbf{G} - bzw. \mathbf{G}' -Vektoren und somit durch die „cutoff“-Energie bestimmt. Daher ist es sehr schwierig, gleichzeitig einen Basissatz mit ebenen Wellen zu verwenden und kernnahe Wellenfunktionen, die einen hohen „cutoff“ benötigen, zu beschreiben. Um dieses Problem zu umgehen, verwendet man Pseudopotentiale. Da der \mathbf{k} -Vektor ebenfalls wie oben beschrieben variiert werden muß, ergibt sich ein recht hoher Rechenaufwand bei der Lösung des Gleichungssystems.

7.1.6.5 Pseudopotential-Theorie

Die Wellenfunktionen der Valenzelektronen zeigen im kernnahen Bereich üblicherweise Knotenflächen, um die Orthogonalität zu den Wellenfunktionen der Rumpfelektronen zu wahren (Abb. 7.1). Dies führt zu hohen kinetischen Energien⁸ in diesem Bereich, die einen hohen „cutoff“ erfordern, um die Wellenfunktion mit einem Satz ebener Wellen zu beschreiben. Pseudopotentiale wurden entwickelt, um das starke Elektron-Ion-Potential im kernnahen Bereich mit einem viel schwächeren und somit „flacheren“ Pseudopotential zu beschreiben (Bachelet et al., 1982). Das Ziel ist es hierbei, außerhalb des kernnahen Bereiches, charakterisiert durch einen zu wählenden Radius r_k , ein ununterscheidbares Potential zu erzeugen. Hierdurch wird es nun leichter, die erforderlichen Wellenfunktionen zu beschreiben, d.h. man kann sie mit weniger Basisfunktionen approximieren. Es gibt viele Methoden, Pseudopotentiale in quan-

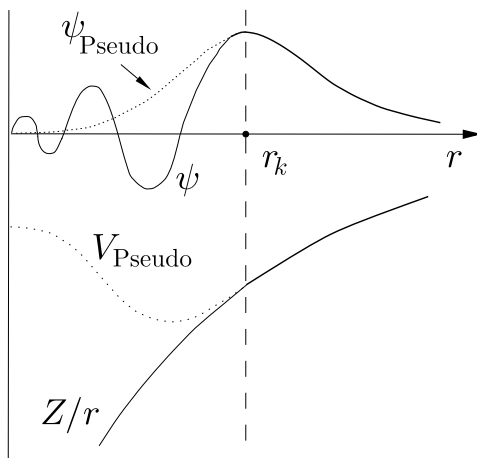


Abbildung 7.1: Schematischer Vergleich eines Pseudopotentials V_{Pseudo} und des zugehörigen realen Kernpotentials Z/r . Für $r > r_k$ sind beide nicht zu unterscheiden. Zusätzlich sind ebenfalls die reale Wellenfunktion ψ sowie die Pseudowellenfunktion ψ_{Pseudo} dargestellt. Man erkennt deutlich die starken Oszillationen von ψ , die in der Pseudowellenfunktion ψ_{Pseudo} nicht mehr vorhanden sind (Abb. aus Payne et al. (1992)).

tenmechanischen Rechnungen zu implementieren. Bei der verwendeten Version von CASTEP und CETEP wurden sogenannte Norm-konservierende (norm conserving) Pseudopotentiale

⁸Je stärker die Krümmung einer Wellenfunktion, desto höher die kinetische Energie.

benutzt (Kleinmann und Bylander, 1982; Shirley et al., 1989). Das Integral der Pseudowellenfunktion stimmt hierbei mit dem der realen Wellenfunktion überein.

7.1.6.6 Direkte Minimierung des Kohn-Sham-Funktional

Die bisher beschriebene Methode zur Minimierung des Kohn-Sham-Funktional besteht darin, die Hamilton-Matrix zu diagonalisieren. Probleme entstehen hierbei vor allem bei großen Systemen mit demzufolge großen Matrizen. Im Gegensatz zu dieser indirekten Methode kann man das Kohn-Sham-Funktional numerisch minimieren, z.B. mit der Technik der konjugierten Gradienten (CG, conjugate gradients) (Teter et al., 1989; Payne et al., 1992; Press et al., 1992). Dadurch, daß es üblicherweise nur ein wohldefiniertes Minimum gibt, treten im Gegensatz zu indirekten Methoden bei einer direkten Minimierung keine Instabilitäten während der Konvergenz auf. Die Methode der Minimierung einer Funktion mit der Methode der konjugierten Gradienten beruht darauf, daß unter Zuhilfenahme des Gradienten der Funktion bei jedem Minimierungsschritt, die bereits vorher durchgeführten Schritte berücksichtigt werden. Es werden sozusagen nur „konjugierte“ Schritte ausgeführt. In der Praxis bedeutet dies, daß das Minimum eines N -dimensionalen harmonischen Potentials exakt nach N Schritten gefunden ist. Ein Nachteil dieser Methode besteht allerdings eben genau darin, daß die Funktion nicht nur lokal auf die Steigung hin untersucht wird, sondern alle bereits ermittelten Gradienten zwischengespeichert werden müssen, um für weitere Schritte verwendet zu werden. Da die Methode jedoch sehr effizient ist und somit nur wenige Schritte zur Konvergenz benötigt, wird dieser Nachteil des erhöhten Speicherbedarfs kompensiert. Es sei noch erwähnt, daß man die Wahl hat, die Wellenfunktionen nacheinander zu optimieren, oder alle gleichzeitig. In der Literatur werden die beiden Techniken „band by band“ bzw. „all bands“ genannt. Erstere wird von Payne et al. (1992), letztere von Gillan (1989) beschrieben. Die „all bands“-Methode ist aufgrund des erhöhten Rechenbedarfes derzeit nur für kleine Systeme anwendbar.

7.1.6.7 Konstruktion einer selbstkonsistenten Lösung („SCF“-Zyklus)

Es genügt nicht, direkt oder indirekt das Kohn-Sham-Funktional zu minimieren. Der Satz an Wellenfunktionen, den man als Lösung bekommt, muß seinerseits mit Gleichung 7.19 eine Elektronendichte produzieren, die sich nicht von der Ausgangsdichte im Funktional unterscheidet. Ist dies dennoch der Fall, so wird die neue Dichte verwendet, um ein neues Funktional aufzustellen, das im Anschluß wieder gelöst werden muß. Diesen Vorgang wiederholt man solange, bis eine sogenannte selbstkonsistente Lösung besitzt. Den gesamte Zyklus nennt man üblicherweise „SCF“-Zyklus (Self Consistent Field).

7.1.6.8 Ewald-Summation

Um die totale Energie W zu berechnen, benötigt man neben der elektronischen Energie E die Coulomb-Energie des ionischen Systems. Da die Coulomb-Wechselwirkung sehr langreichweitig ist, wird üblicherweise die Ewald-Summation verwendet, um effizient den exakten Beitrag zu berechnen (Ewald, 1921; Dove, 1993). Ohne ins Detail gehen zu wollen, sei nur kurz erwähnt, daß es möglich ist, eine Summation über unendlich viele Atome im direkten Raum durch zwei gekoppelte Summen im direkten und reziproken Raum zu ersetzen, die jeweils beide sehr rasch konvergieren.

7.1.6.9 Ionische Relaxation / Geometrieoptimierung

Bisher wurde eine Theorie vorgestellt, bei der die ionische Struktur nur als fixes externes Potential berücksichtigt worden ist. In der Regel ist es im Laufe der Computer-Experimente jedoch erwünscht, daß unter vorgegebenen Rahmenbedingungen, z.B. fixe Gitterkonstanten oder Druck, die geometrische Struktur der Atome optimiert wird. Dies nennt man auch ionische Relaxation oder Geometrieoptimierung. Ist mit der Ausgangsgeometrie eine selbstkonsistente Lösung gefunden, so können die Kräfte auf die Atome berechnet werden. Die Kraft \mathbf{F}_α auf Ion α ist die negative Ableitung der totalen Energie W nach der Position \mathbf{R}_α des Ions α (Payne et al., 1992). Da sich die Wellenfunktionen mit dem externen Potential und damit den Ionenkoordinaten ändern, gilt

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dW}{d\mathbf{R}_\alpha} = -\frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \sum_i \frac{\partial W}{\partial \psi_i} \frac{d\psi_i}{d\mathbf{R}_\alpha} - \sum_i \frac{\partial W}{\partial \psi_i^*} \frac{d\psi_i^*}{d\mathbf{R}_\alpha}. \quad (7.34)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich jedoch drastisch, wenn die Wellenfunktionen Lösungen des Kohn-Sham-Funktional sind. Dies wird durch das Hellmann-Feynman-Theorem ausgedrückt:

Theorem 4 *Sind alle Wellenfunktionen der Elektronen Lösungen des Kohn-Sham-Funktional, so ist die partielle Ableitung der totalen Energie nach den Koordinaten eines Ions äquivalent zu der auf dieses Ion wirkende physikalische Kraft.*

Gleichung 7.34 vereinfacht sich und die Hellmann-Feynman-Kraft auf Ion α kann folgendermaßen als partielle Ableitung berechnet werden:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \quad (7.35)$$

Dieses Theorem gilt übrigens für alle Ableitungen der totalen Energie (Payne et al., 1992). Wichtig für eine akkurate Berechnung der Kräfte ist offensichtlich eine gute selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen. Die totale Energie läßt sich mit einer geringeren Unsicherheit berechnen. Nach der Berechnung der Kräfte werden die Atome entsprechend verschoben, um eine Minimierung der totalen Energie zu erreichen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diese Optimierung rechnerisch durchzuführen. Neben der Methode der konjugierten Gradienten, die bereits bei der direkten Minimierung des Kohn-Sham-Funktional erwähnt wurde, wird häufig die Minimierung nach Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) verwendet, bei der ebenfalls wie bei der CG-Methode die Gradienten einer Funktion $f = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ berechnet werden (Press et al., 1992). Neu im Vergleich zur CG-Methode ist allerdings, daß hieraus die $N \times N$ -Matrix der zweiten Ableitungen

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \quad (7.36)$$

berechnet wird und nach Bedarf aktualisiert werden muß. Diese Matrix wird auch „Hessian matrix“ genannt.

7.1.6.10 Pulay-Kräfte und Pulay-Druck

Der Ausdruck in Gleichung 7.34 ist eigentlich unvollständig, da es im Prinzip denkbar ist, daß die Basisfunktionen ebenfalls abhängig von den Ionenkoordinaten sind. Somit würde sich in der

angegebenen Gleichung ein weiterer Beitrag ergeben, die sogenannte Pulay-Kraft (Pulay force) (Pulay, 1977; Payne et al., 1992). Ein Vorteil der Verwendung von Basissätzen mit ebenen Wellen besteht unter anderem darin, daß diese Kraft in diesem Fall genau null ist. Bei einer konstanten Anzahl an Basisfunktionen, ändert sich offensichtlich bei einer Volumenänderung der Elementarzelle die zugehörige „cutoff“-Energie. Dies führt zu dem sogenannten Pulay-Druck (pulay stress), der korrigiert werden kann, wenn man die Abhängigkeit der totalen Energie von der „cutoff“-Energie bestimmt (Francis und Payne, 1990; Payne et al., 1992).

7.1.7 Beschreibung der verwendeten Programme

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Programme CASTEP, CETEP und ADF näher beschrieben. Insbesondere wird die Implementation der in den vorherigen Abschnitten ausgearbeiteten Theorie erläutert.

7.1.7.1 CASTEP

CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) ist ein Programm zur Lösung der Grundzustands-Energie eines periodischen Systems (Teter et al., 1989; Payne et al., 1992; CASTEP, 1998). Das Programm ist kommerziell über die Firma MSI (Molecular Simulations Inc.) zu beziehen und wird über die graphische Oberfläche des MSI-Produktes Cerius² bedient (MSI, 1998). Es verwendet die DFT zur Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die GGA-Näherung nach White und Bird (1994), einen Basissatz mit ebenen Wellen, norm-konservierende Pseudopotentiale nach Kleinmann und Bylander (1982) für die Elektronen-Ionen-Wechselwirkungen und iterative Minimierung basierend auf der CG-Methode zur Optimierung der elektronischen Beiträge der Energie. Für die ionische Relaxation wird der BFGS-Algorithmus verwendet. Für das Abrastern des reziproken Raumes wird die Methode von Monkhorst und Pack (1976) verwendet. Der Pulay-Druck wird nach Francis und Payne (1990) korrigiert, indem die totale Energie dreier unterschiedlicher „cutoff“-Energien berechnet und verglichen wird. Neben der ionischen Relaxation ist es auch möglich, einen Druck vorzugeben und daraufhin die Elementarzelle und die Ionengeometrie relaxieren zu lassen. Die Raumgruppensymmetrie wird bei der Rechnung voll berücksichtigt. Neben der Möglichkeit, die Struktur zu relaxieren, kann man mit CASTEP auch optische Eigenschaften berechnen (Pickard et al., 1995).

7.1.7.2 CETEP

Das Programm CETEP (Cambridge Edinburgh Total Energy Package) unterscheidet sich von CASTEP dadurch, daß es nicht für Workstations, sondern für Parallel-Computer entwickelt worden ist (CASTEP, 1998). Da dort die Last auf einige hundert Prozessoren verteilt werden kann, ist CETEP insbesondere für große Systeme geeignet. Die implementierten Algorithmen stimmen mit denen von CASTEP überein, bis auf die Berücksichtigung der Symmetrie, so daß mit CETEP in der Raumgruppe $P1$ gerechnet werden mußte.

7.1.7.3 ADF

ADF (Amsterdam Density Functional) ist ein auf DFT basierendes Programm zur Berechnung diverser Eigenschaften von Molekülen oder Ionen (ADF, 1998). Die Bedienung erfolgt ebenfalls wie bei CASTEP über das Programmpaket Cerius² (MSI, 1998). Zur Beschreibung der Austausch-Korrelations-Energie wird die GGA-Näherung nach Perdew und Wang

(1991) verwendet (Perdew et al., 1992). Als Basisfunktionen werden atomare Funktionen vom Slater-Typ (STO) verwendet. Es stehen mehrere Basissätze unterschiedlicher Güte zur Verfügung, von „single- ζ “ ohne Polarisation bis „triple- ζ “ mit Polarisation. Die Molekül-Symmetrie kann bei der Rechnung berücksichtigt werden, allerdings sind nicht alle Punktgruppen implementiert. Neben der Möglichkeit, die Geometrie mit einem BFGS-Algorithmus bei gegebener Symmetrie zu optimieren, kann man ebenfalls durch Vorgabe einiger interner Parameter, z.B. Methylgruppen-Drehwinkel, den Konfigurationsraum abrastern und somit Potentiale für z.B. Methylgruppen-Rotationen bestimmen. Zusätzlich kann durch numerische Differentiation von Energiegradienten die „Hessian“-Matrix (zweite Ableitungen der Energie nach den Atomauslenkungen) gewonnen werden. Eine Diagonalisierung dieser Matrix ergibt dann direkt die Normalkoordinaten der Eigenschwingungen sowie die zugehörigen Eigenfrequenzen in einer harmonischen Näherung (Fan und Ziegler, 1992a,b). Es sollte noch bemerkt werden, daß ADF keine totalen Energien, sondern Bindungsenergien berechnet. Diese sind definiert als die Differenz zwischen der totalen Energie und der Energie von isolierten Atomen. Um später darauf verweisen zu können, wird kurz der Ablauf einer Rechnung mit ADF skizziert, da er sich grundlegend von der Rechnung mit CASTEP oder CETEP unterscheidet. Um die Bindungsenergie zu zerlegen, gibt es die folgenden drei Schritte:

1. Zuerst werden Grundbauteile (Fragmente) des zu berechnenden Moleküls, dies waren bei meinen Rechnungen stets Atome, auf die zugehörigen Positionen im Molekülverband gesetzt. Ohne weitere Wechselwirkung entspricht dies dem ungebundenen Zustand. Nun werden die Coulombwechselwirkung der Ladungsdichten der einzelnen Fragmente untereinander berechnet. Dies ist die elektrostatische Wechselwirkung (Electrostatic Interaction).
2. Im nächsten Schritt werden unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips die Wellenfunktionen orthonormalisiert. Der resultierende positive Beitrag zur Bindungsenergie wird Austausch- (Exchange) oder auch Pauli-Abstoßungsterm (Pauli Repulsion) genannt. Der elektrostatische Anteil ergibt zusammen mit dem Pauli-Abstoßungsterm die sogenannte sterische Wechselwirkung (Steric Interaction).
3. Im dritten Schritt wird eine selbstkonsistente Lösung des Systems gefunden. Dies führt ebenfalls zu einer Energieänderung, die „Orbital interaction“ genannt wird.

Da bei der Berechnung der Energien der Fragmente gewisse Einschränkungen gemacht werden, ergeben sich im Regelfall kleine Korrekturterme für eine exakte Bindungsenergie. Da erstens diese Korrektur für beliebige Geometrien gleich wäre und somit Energiedifferenzen so oder so „korrekt“ berechnet werden, zweitens absolute Bindungsenergien im Rahmen dieser Arbeit uninteressant sind, wurden solche Korrekturen nicht berücksichtigt. Bei der Auswertung der Rechnungen mit ADF werden also die Energien als Bindungsenergien bezeichnet, wobei die Einschränkungen bewußt sein sollten.

7.2 Rechnungen zum Hochdruckverhalten von CsHSO_3

Im Rahmen von Vorarbeiten für die Computer-Experimente, die im weiteren Verlauf mit TMASOD durchgeführt werden sollten, sind Rechnungen zum Hochdruckverhalten von CsHSO_3 durchgeführt worden (Griewatsch et al., 1998a). Mit diesem Modellsystem sollte getestet werden, ob sich die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und den übrigen Atomen gut mit „ab initio“-Methoden beschreiben lassen.

7.2.1 Motivation

CsHSO_3 kristallisiert unter Normalbedingungen in der Raumgruppe $R3m$ mit einer Formel-einheit pro Elementarzelle (Johansson et al., 1980). Die experimentell mit Hilfe von Röntgen-Einkristallbeugung von Johansson et al. (1980) bestimmten strukturellen Parameter sind in Tabelle 7.1 auf Seite 88 aufgeführt. Die Koordinaten des Wasserstoffs fehlen, da es mit der Methode der Röntgenstreuung nicht möglich ist, Wasserstoff neben dem stark streuenden Element Cäsium zu lokalisieren. IR-Spektren von CsHSO_3 geben allerdings einen recht deutlichen Hinweis darauf, daß der Wasserstoff direkt am Schwefel gebunden ist und somit ein tetraedrisches Anion HSO_3^- bildet (Johansson et al., 1980). Dies ist besonders interessant, da die Existenz eines solchen Anions bisher umstritten war und in wäßrigen Lösungen stets indirekt aus spektroskopischen Daten wie IR- oder Raman-Spektren abgeleitet werden mußte (Simon und Schmidt, 1960; Hisatsune und Heicklen, 1975; Meyer et al., 1979). Es gab allerdings bereits „ab initio“-Untersuchungen basierend auf der HF-Theorie, die die Stabilität von HSO_3^- gegenüber HOSO_2^- , sowohl in wäßriger Lösung als auch als freies Anion postulierten (Brown und Barber, 1995). Mit den Rechnungen an CsHSO_3 sollte der Wasserstoff in der Elementarzelle lokalisiert und das Verhalten der Struktur unter Druck untersucht werden.

7.2.2 Details zur Durchführung der Computer-Experimente

Es wurden Berechnungen an kristallinem CsHSO_3 mit dem Programm CASTEP (Abschn. 7.1.7.1 auf Seite 84) durchgeführt (CASTEP, 1998). Als „cutoff“-Energie für den Basissatz ebener Wellen wurde 900 eV verwendet. Für das Abrastern des reziproken Raumes wurden zehn \mathbf{k} -Punkte in dem irreduziblen Volumen der Brillouin-Zone verwendet, nachdem anhand von Testrechnungen mit bis zu 28 \mathbf{k} -Punkten festgestellt wurde, daß dies ausreichend sei. Für mehrere Drücke zwischen 0 und 60 GPa wurde eine volle Geometrie-Optimierung sowohl in der Raumgruppe $P1$ als auch in $R3m$ durchgeführt. Es wurden folgende Konvergenzkriterien bei der Geometrieoptimierung verwendet: Die Energieänderung im System, die gemittelte Verschiebung der Atome, die gemittelten Kräfte, die auf die Atome wirken, und die Abweichung vom vorgegebenen Druck. Die numerischen Werte dieser Kriterien waren im folgenden $1 \cdot 10^{-6}$ eV, 0,01 Å, 0,05 eV/Å und 0,1 GPa. Zusätzlich zu den rein geometrischen Parametern, die durch eine Strukturoptimierung gewonnen werden können, wurde auch die Schwingungsfrequenz ν_{SH} der S–H-Streckschwingung in der sogenannten „frozen phonon“-Näherung bestimmt. Hierzu wird nach der Bestimmung der relaxierten Struktur der Wasserstoff einige zehntel Ångstrom aus der Gleichgewichtslage in Richtung der S–H-Bindung ausgelenkt (Abb. 7.9 auf Seite 92). Für diese neue Atomanordnung kann die totale Energie durch einen SCF-Zyklus bestimmt werden. Dies nennt man auch „single point“-Rechnung. Wird die totale Energie für mehrere solcher Auslenkungen berechnet, so ergibt sich direkt das Potential, das die Frequenz der S–H-Schwingung bestimmt. Eine harmonische Anpassung ergibt den gewünschten Zahlenwert, die Frequenz ν_{SH} .

Die Anpassung der Zustandsgleichungen wurde mit dem frei verfügbaren Programm GNUPLOT Beta-Version 3.6 durchgeführt (GNUPLOT, 1998). Mit diesem Programm können nichtlineare Anpassungen unter Berücksichtigung der kleinsten quadratischen Abweichung (nonlinear least squares fitting) auf der Basis des Levenberg-Marquardt-Algorithmus durchgeführt werden (Press et al., 1992).

7.2.3 Ergebnisse

7.2.3.1 Rechnungen bei 0 GPa

Die Computer-Experimente bei Normaldruck zeigen, daß der Wasserstoff kovalent am Schwefel gebunden ist. In Abbildung 7.2 ist die berechnete Struktur gezeigt. In Tabelle 7.1 auf der

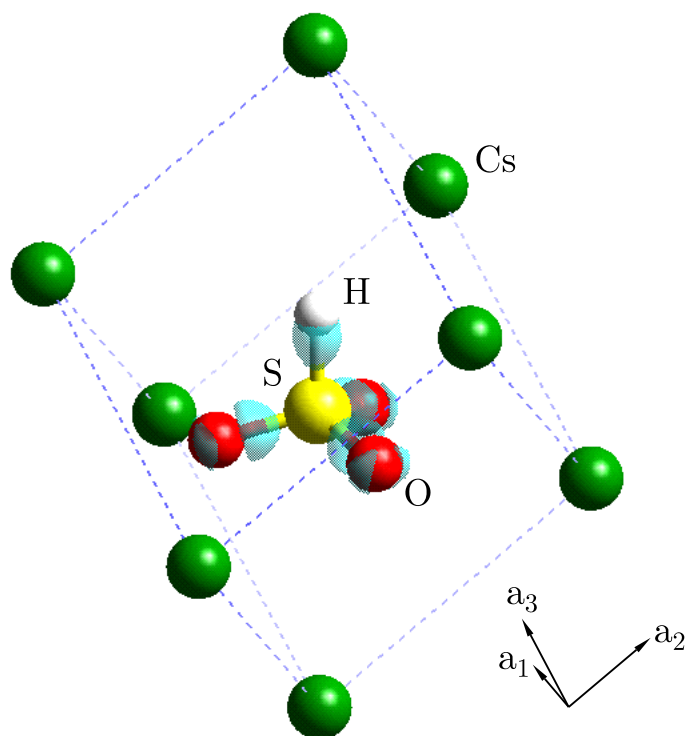


Abbildung 7.2: Die berechnete Struktur von CsHSO_3 bei 0 GPa. Zusätzlich ist eine Differenz-Elektronendichte eingezeichnet, die den kovalenten Charakter der S–O- und S–H-Bindungen verdeutlicht. Man erkennt ebenfalls die freien Elektronenpaare (lone electron pairs) am Sauerstoff.

nachfolgenden Seite werden die strukturellen Parameter aus der Arbeit von Johansson et al. (1980) und den eigenen Rechnungen verglichen. Anhand der Rechnungen, die in der Raumgruppe $P1$ durchgeführt wurden, zeigt sich, daß die verwendete „ab initio“-Methode in der Lage ist, die korrekte Struktur zu beschreiben. Um dies zu testen, wurde z.B. der Wasserstoff künstlich an den Sauerstoff herangeführt, unter Bildung eines HOSO_2^- -Anions. Im Laufe der Geometrierelaxierung spaltete sich der Wasserstoff jedoch wieder ab, unter Rückbildung des HSO_3^- -Anions. Die Abweichungen der berechneten strukturellen Parameter von den experimentellen Werten liegen durchaus in einem Bereich, den man mit der hier verwendeten „ab initio“-Methode erwarten kann. Wird von der berechneten Elektronendichte der kugelförmige Anteil freier Atome abgezogen, so ergibt sich eine Differenz-Elektronendichte, mit der man den kovalenten Charakter der S–O- und S–H-Bindungen gut verdeutlichen kann. Die überschüssige Elektronendichte befindet sich nämlich zwischen den Bindungspartnern. Sogar die freien Elektronenpaare (lone electron pairs) der Sauerstoffatome lassen sich auf diese Weise sichtbar machen (Abb. 7.2).

7.2.3.2 Rechnungen bei Drücken bis zu 60 GPa

Es wurden Rechnungen bei zehn verschiedenen Drücken bis zu 60 GPa durchgeführt. In Tabelle D.2 auf Seite 128 sind die strukturellen Parameter der bei diesen Drücken relaxierten Strukturen aufgelistet. In Abbildung 7.3 auf der nachfolgenden Seite sieht man die Druckabhängigkeit des Volumens der Elementarzelle für die berechnete Struktur.

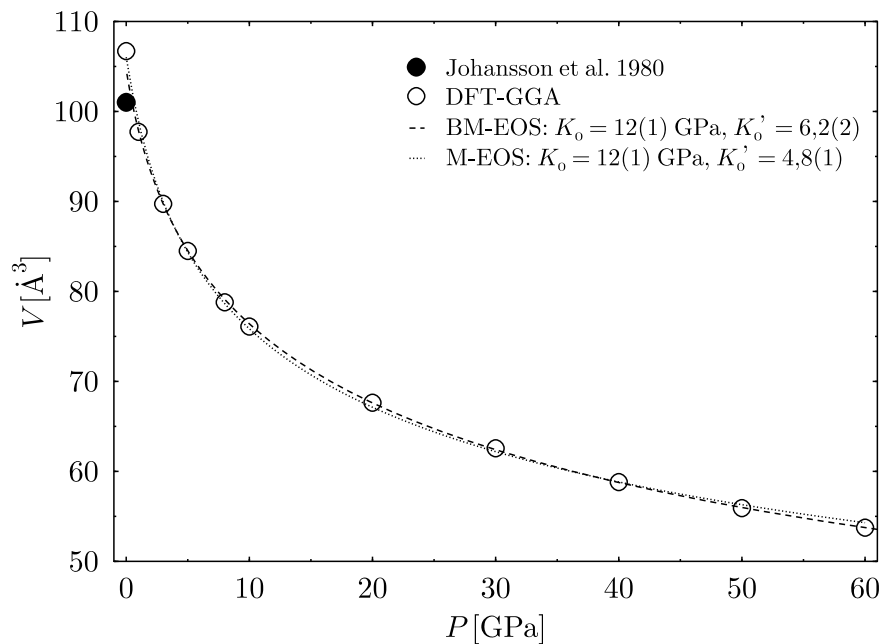
Tabelle 7.1: Vergleich der experimentellen und berechneten Struktur von CsHSO_3 in der Raumgruppe $R3m$. In Tabelle D.1 auf Seite 127 sind alle Atomkoordinaten zusammen mit der jeweiligen Wyckoff-Position und Lagesymmetrie für die berechnete Struktur bei 0 GPa angegeben. Die Abweichungen sind in der mittleren Spalte für einige strukturellen Parameter in Prozent angegeben.

Parameter	Experiment ^b	Abweichung in % Wert _{ber.} - Wert _{exp.}	Rechnung ^a	
			0 GPa	60 GPa
a_0 (Å)	4,6721(7)	+2	4,7799	3,7738
α (°)	85,31(1)	-3	82,61	89,73
V (Å ³)	101,01(2)	+6	106,70	53,74
x_S	0,4461(3)		0,4489	0,4427
x_O	0,1461(4)		0,1606	0,0925
y_O	0,5293(7)		0,5324	0,5190
x_H			0,5945	0,6384
d_{S-O} (Å)	1,454(2)	-3	1,406	1,381
d_{S-H} (Å)			1,352	1,286
$d_{O-H_{\text{intra}}}$ (Å)			2,195	2,161
$d_{O-H_{\text{inter}}}$ (Å)			2,666	1,825
$\sphericalangle O-S-O$ (°)	113,1(2)	<1	113,1	110,7
$\sphericalangle O-S-H$ (°)			105,5	108,3
ν_{SH} (cm ⁻¹)	2579	-2	2534(4)	3083(4)

^aGriewatsch et al. (1998a)

^bJohansson et al. (1980)

Abbildung 7.3: Druckabhängigkeit des Volumens der Elementarzelle von CsHSO_3 . Der gefüllte Kreis zeigt den experimentellen Wert von Johansson et al. (1980). An die berechneten Datenpunkte wurde sowohl eine Murnaghan- (M) als auch eine Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (BM) mit $K_0 = 12(1)$ GPa und $K'_0 = 4,8(1)$ angepaßt (Gl. B.15 S. 122).



Es gibt keinerlei Hinweise auf druckinduzierte Phasenumwandlungen im untersuchten Druckbereich, die Daten lassen sich sowohl mit einer Birch-Murnaghan- (BM-EOS) als auch mit einer Murnaghan-Zustandsgleichung (M-EOS) gut anpassen (Anh. B auf Seite 121). Der deutliche Unterschied in der Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls für beide Zustandsgleichungen, $K'_0 = 6,2(2)$ für die BM-EOS und $K'_0 = 4,8(2)$ für die M-EOS, läßt sich anhand von Abbildung B.1 auf Seite 124 qualitativ verstehen. In der BM-EOS nimmt der Kompressionsmodul „weniger“ als linear mit dem Druck zu⁹, dadurch kommt es zu einer gegenüber der M-EOS vergrößerten Anfangssteigung (K'_0). Dies zeigt, daß die verfeinerten Parameter nicht unbedingt universellen Charakter besitzen, sondern daß bei ihrer Angabe auch stets die verwendete Zustandsgleichung genannt werden muß.

Die in einer rhomboedrischen Struktur zu erwartende Anisotropie der Kompressibilität zeigt sich besonders gut, wenn man eine hexagonale Aufstellung wählt und die relativen Gitterkonstanten vergleicht. Wie man in Abbildung 7.4 sehen kann, ist die Kompressibilität der a -Gitterkonstanten mit $K_{l0} = 12,9$ GPa deutlich geringer als die der c -Gitterkonstanten mit $K_{l0} = 79(2)$ GPa. Die Ursache hierfür könnte in der Wechselwirkung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu suchen sein, wie weiter unten noch näher erläutert wird.

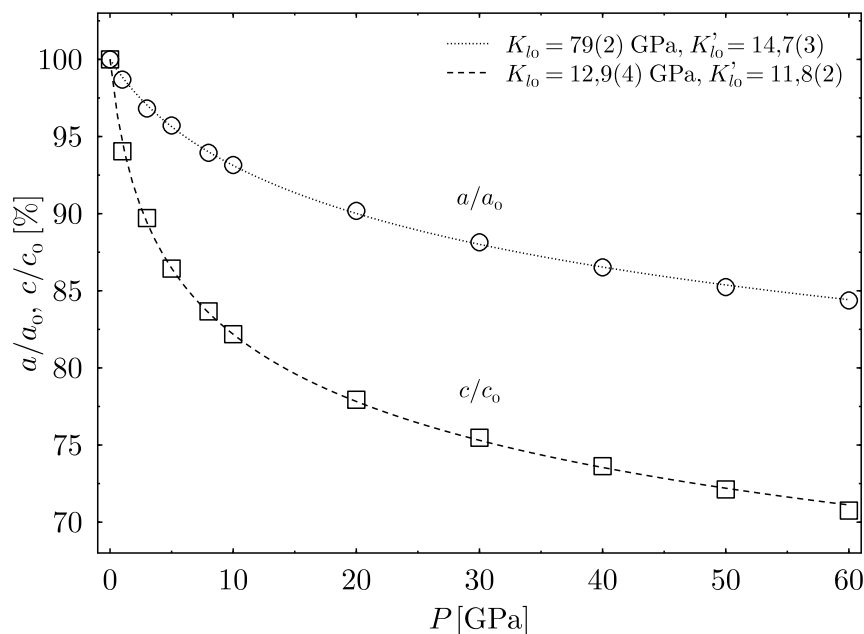


Abbildung 7.4: Druckabhängigkeit der relativen Gitterkonstanten von CsHSO_3 in der hexagonalen Aufstellung. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen mit einer Murnaghan-Zustandsgleichung für die lineare Kompressibilität. Man erkennt eine deutliche Anisotropie, die sich in den beiden Werten des Kompressionsmoduls von $K_{l0} = 79(2)$ GPa für a und $K_{l0} = 12,9(4)$ GPa für c äußert.

CsHSO_3 verhält sich unter Druck ähnlich wie ein Molekülkristall, wie man gut in Abbildung 7.5 auf der nachfolgenden Seite erkennen kann. Dort ist ein Schnitt durch die Elektrodichte für 0 und 60 GPa dargestellt. Während sich die Geometrie des Anions HSO_3^- aufgrund der starken kovalenten Bindungen kaum ändert, verkürzen sich die Abstände zwischen den Kationen und Anionen deutlich. Dies ist auf den folgenden Seiten in den Abbildungen 7.6, 7.7 und 7.8 zu sehen. Dort sind die Druckabhängigkeiten der intermolekularen Abstände Cs-O , $\text{S-H}\cdots\text{O}$ und $\text{O-H}_{\text{inter}}$ und der intramolekularen Bindungslängen von S-O und S-H dargestellt. Kristallchemisch ist neben diesen Abständen und Bindungslängen ebenfalls der intramolekulare Abstand $\text{O-H}_{\text{intra}}$ ¹⁰ im Vergleich mit dem interatomaren O-H -Abstand interessant (Abb. 7.8 auf Seite 91).

⁹Mathematisch ausgedrückt ist $K(P)$ für eine BM-EOS eine streng konkave Funktion.

¹⁰Dies ist keine Bindung, sondern eine „Kante“ des HSO_3^- -Anions.

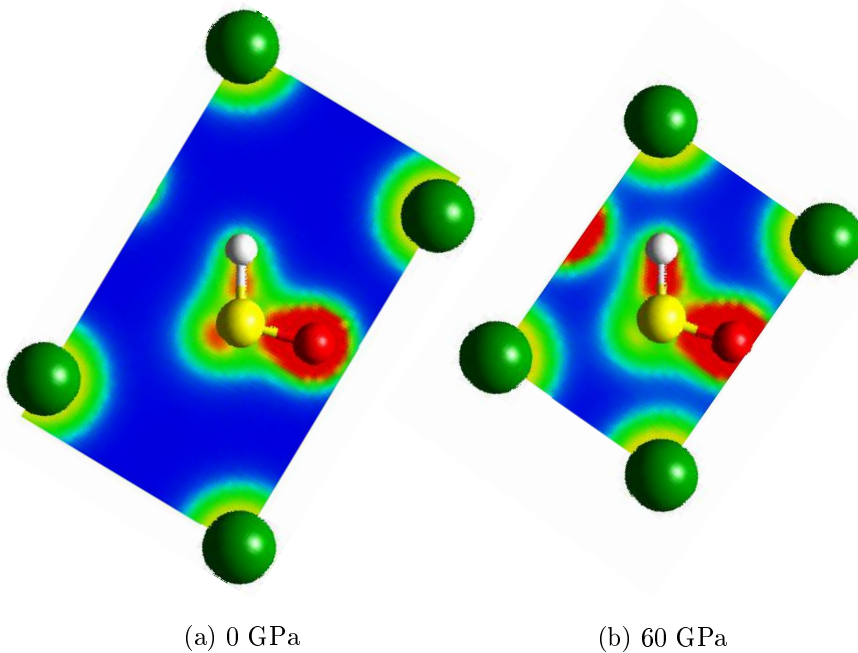
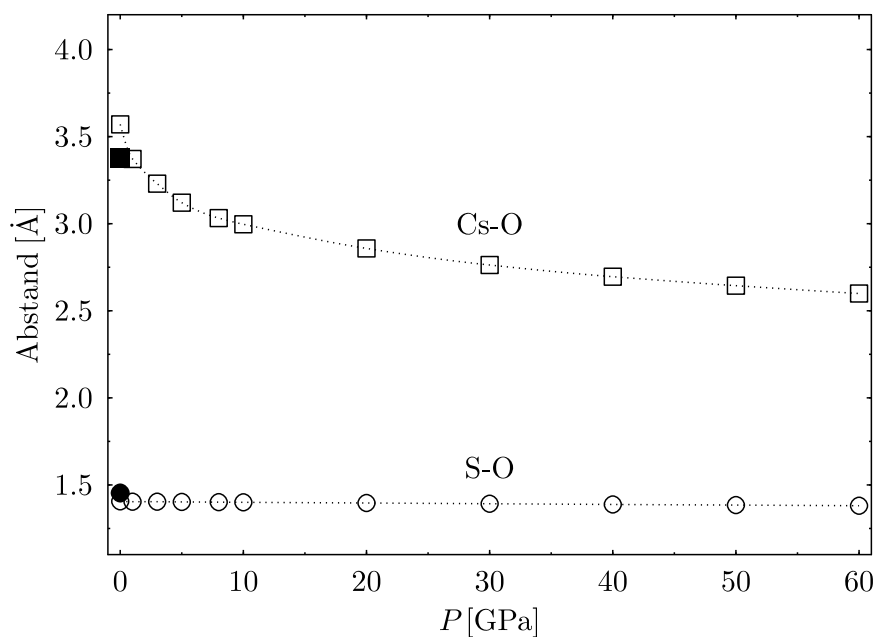


Abbildung 7.5: Elektronendichte von CsHSO₃ in einem Schnitt \perp [110] (rhomboidische Aufstellung) für 0 (a) und 60 GPa (b). Die Cs-Atome in der Mitte der längeren Kanten der Schnitte stammen aus einer höheren Ebene und werden deswegen nicht in der Elektronendichte widerspiegelt. Man erkennt deutlich den Bereich zwischen den Ionen mit einer sehr geringen Elektronendichte.

Abbildung 7.6: Druckabhängigkeit vom interatomaren Cs–O- und S–O-Abstand in CsHSO₃ sowie experimentelle Werte von Johansson et al. (1980). Während sich die Bindungslänge der intramolekularen S–O-Bindung kaum ändert, kommt es unter Druck zu einer deutlichen Verkürzung des Cs–O-Abstandes. Die gestrichelten Linien dienen der Augenführung.



Bei einem Druck von über 20 GPa ergibt sich in der Struktur ein S–H···O-Abstand von weniger als 2,8 Å und ein intermolekularer O–H-Abstand von weniger als 2,0 Å. Unter Berücksichtigung der Ionen-Radien ergibt sich somit ein deutlicher Hinweis auf die Existenz einer „Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung“ oberhalb 20 GPa (Speakman, 1975). Ob der Begriff der Wasserstoffbrückenbindung in diesem System allerdings angebracht ist, ist unsicher. Üblicherweise liegt bei einer Wasserstoffbrücke folgende Konstellation vor: $R^{\delta-}-H\cdots R'^{\delta-}$. In CsHSO₃ ist der Schwefel, also R , jedoch positiv polarisiert. Und obwohl die Wechselwirkung sicherlich einen anziehenden Charakter besitzt, verhält sich die S–H-Streckfrequenz ν_{SH} , wie noch im folgenden gezeigt wird, nicht wie die Streckfrequenz von $R-H$ in einer Wasserstoffbrücke unter Druck. Bemerkenswerterweise ergibt sich aufgrund der Symmetrie eine dreifach gegabelte

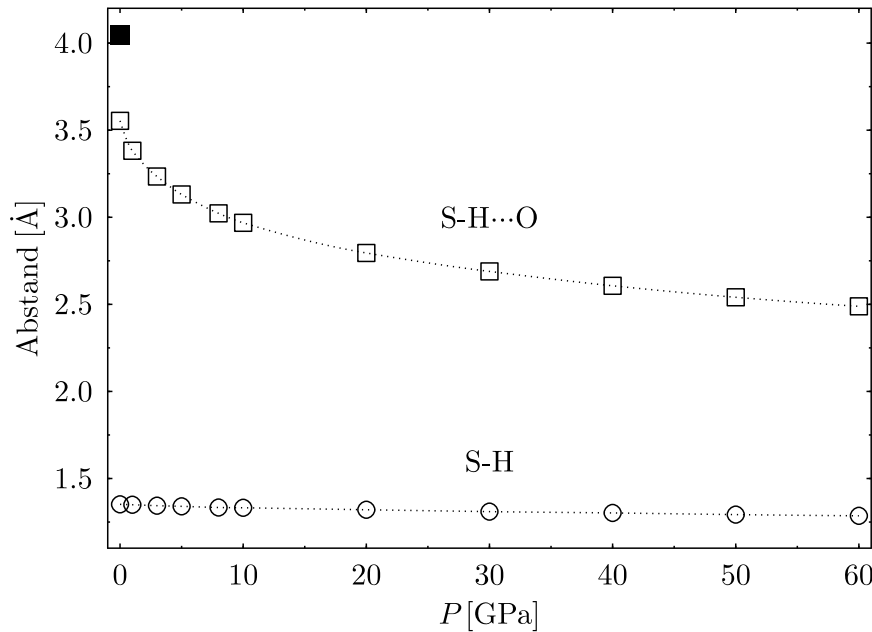


Abbildung 7.7: Druckabhängigkeit des interatomaren S-H...O- und S-H-Abstandes mit dem experimentellen Wert für S-H...O von Johansson et al. (1980). Man erkennt auch in dieser Abbildung, daß sich das Anion HSO_3^- starr verhält, der Volumeneffekt wird durch die Verkürzung der intermolekularen Abstände bewirkt. Die gestrichelten Linien dienen der Augenführung.

S-H...O-„Bindung“, wobei der Wasserstoff in nahezu direkter Verlängerung der S-O-Bindung in einem Abstand von weniger als 2 Å liegt. Letzteres erkennt man gut in Abbildung 7.5 (b). In Abbildung 7.5 auf der linken Seite sieht man eine Zunahme der Elektronendichte zwischen

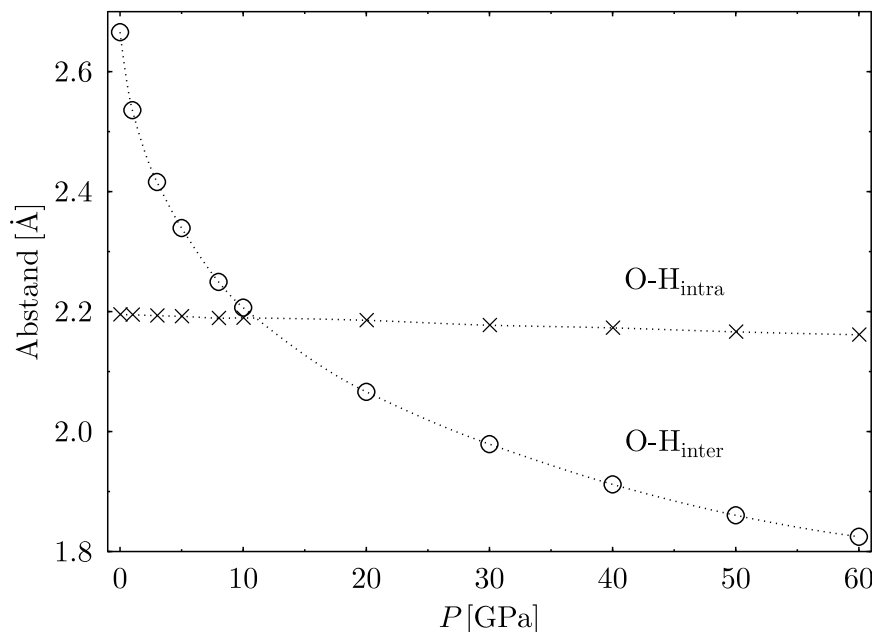


Abbildung 7.8: Druckabhängigkeit von interatomaren O-H-Abständen. Während sich der intramolekulare O-H-Abstand innerhalb des untersuchten Druckbereiches kaum verringert, sieht man die deutliche Verkürzung des intermolekularen O-H-Abstandes. Die Linien dienen der Augenführung.

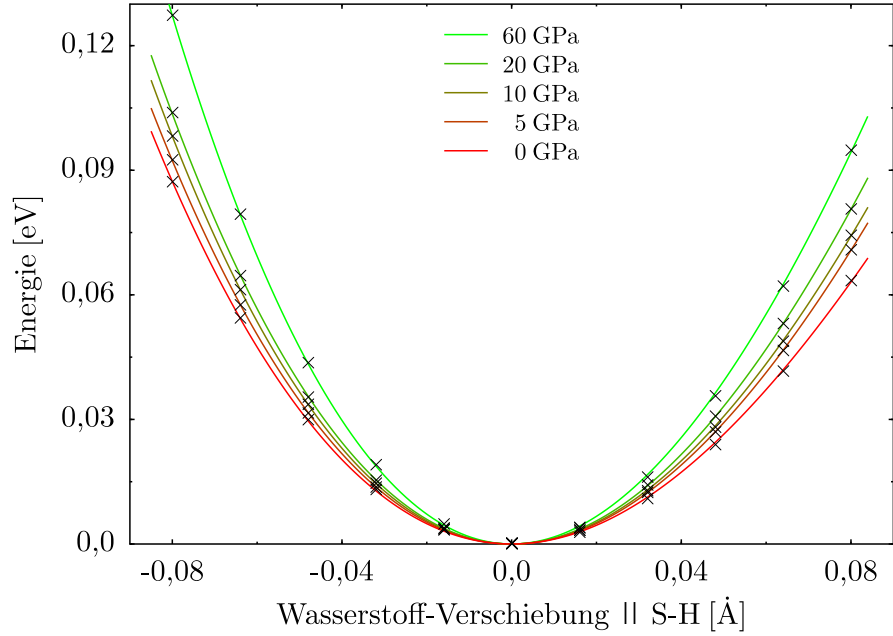
dem Schwefel und dem Wasserstoff mit zunehmenden Druck. Dies ist konsistent mit dem berechneten Hochdruckverhalten der S-H-Streckschwingungsfrequenz. Unter Druckzunahme wird das Potential „steiler“, die Bindung wird steifer (Abb. 7.9 S. 92). An die Potentialkurven läßt sich ein kubisches Polynom

$$E(x) = a + bx^2 + cx^3 \quad (7.37)$$

anpassen. In der harmonischen Näherung läßt sich aus b die Kraftkonstante k für die Differentialgleichung einer harmonischen Schwingung

$$\mu \ddot{x} = -kx \quad (7.38)$$

Abbildung 7.9: Der „frozen phonon“-Ansatz führt zu einem Potential, das die Streckung der S–H-Bindung beschreibt. Aus der Krümmung des Potentials ergibt sich die zugehörige Streckungsfrequenz. In der Graphik sind kubische Anpassungen an die berechneten Potentiale für verschiedene Drücke angegeben.



berechnen. μ ist die reduzierte Masse in kg und berechnet sich für die S–H-Streckung zu

$$\mu = \frac{M_{\text{H}} M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{H}} + M_{\text{SO}_3}} \frac{1}{1000 N_{\text{A}}} \approx 98,8 \% m_{\text{H}}, \quad (7.39)$$

mit den jeweiligen Molmassen für H und SO_3 und der Avogadro-Konstanten N_{A} . Mit der Dimension eV für E , ergibt sich die Dimension $\text{eV} \text{Å}^{-2}$ für b und somit ein Faktor f von $16,02 \text{ kg s}^{-2} \text{Å}^2 \text{eV}^{-1}$, um für

$$k = f b \quad (7.40)$$

die Dimension kg s^{-2} bzw. N m^{-1} zu bekommen. Mit einer Lösung der Differentialgleichung

$$x(t) = A e^{i\omega t} \quad (7.41)$$

und

$$\omega = 2\pi\nu \quad (7.42)$$

folgt einfach aus Gleichung 7.38 auf der vorherigen Seite für die Frequenz ν

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{4\pi^2\mu}}, \quad (7.43)$$

bzw. mit Gleichung 7.40 und Gleichung 5.9 auf Seite 29 für die Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \sqrt{\frac{16,02 b}{2\pi^2 \mu c^2}} \quad (7.44)$$

In Tabelle 7.2 auf der Nachbarseite sind die auf diesem Wege berechneten Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ für mehrere Drücke zwischen 0 und 60 GPa aufgelistet und in Abbildung 7.10 auf der gegenüberliegenden Seite graphisch dargestellt.

Um diese Ergebnisse zu verifizieren, wurden im Anschluß an diese Computer-Experimente im Rahmen einer Diplomarbeit klassische Experimente mit Hilfe von Neutronenpulverbeugung und Hochdruck-Röntgenpulverbeugung durchgeführt (Kahle, 1998). Die Struktur von

Druck (GPa)	Wellenzahl (cm^{-1})
0	2534(4)
5	2638(1)
10	2712(2)
20	2803(2)
60	3083(4)

Tabelle 7.2: Mit Hilfe der „frozen phonon“-Näherung berechnete Streckschwingungsfrequenz der S–H-Bindung in CsHSO_3 für Drücke zwischen 0 und 60 GPa.

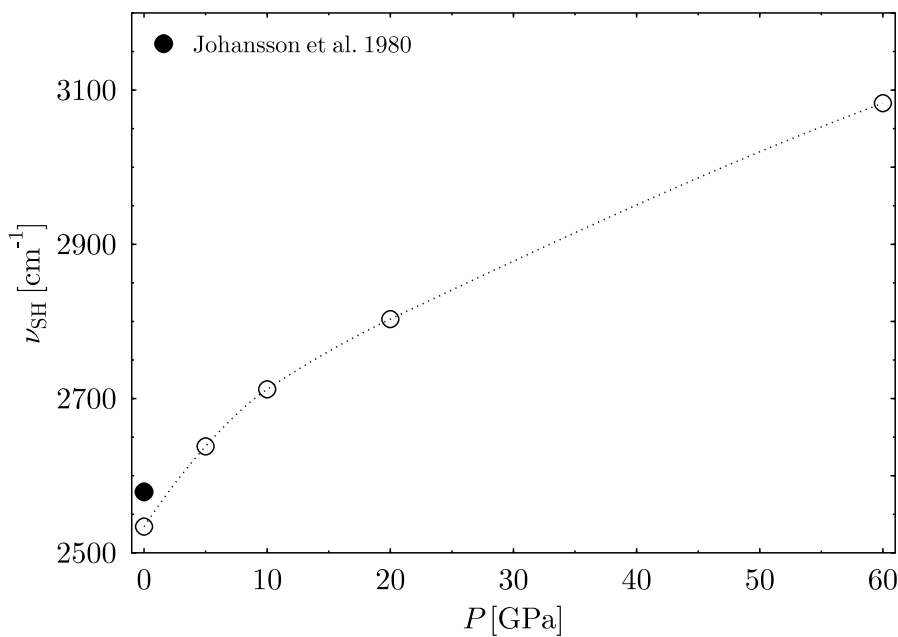


Abbildung 7.10: Druckabhängigkeit der S–H-Streckschwingungsfrequenz. Diese wurde in der „frozen phonon“-Näherung berechnet. Der gefüllte Kreis gibt den experimentellen Wert für Normalbedingungen von Johansson et al. (1980) an.

CsHSO_3 konnte dadurch bestätigt werden. Die Hochdruckexperimente, die nur bis zu einem maximalen Druck von ca. 7 GPa durchgeführt wurden, zeigen jedoch ein in gewisser Hinsicht abweichendes Verhalten. So ist die von Kahle bestimmte experimentelle Anisotropie der Kompressibilität deutlich geringer ausgeprägt, wobei sich dies allerdings nur auf die c -Gitterkonstanten beschränkt. Dies führt dann natürlich auch auf ein leicht abweichendes Verhalten der Volumenkompressibilität, wobei der rechnerische Wert von 12(1) GPa durchaus noch im üblichen Rahmen der heutigen Möglichkeiten von den experimentell bestimmten 18(1) GPa abweicht. Schließlich gilt es hier zu bedenken, daß es sich bei CsHSO_3 um eine sehr stark komprimierbare Substanz handelt (Tab. B.1 auf Seite 123), bei der kleine Abweichungen im Modell größere Abweichungen im Ergebnis liefern können. Aus einem Vergleich mit den Daten von Kahle folgt also, daß die Probleme durch eine zu „weiche“ Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkung des Wasserstoffes mit den übrigen Atomen entstehen. Die sehr gute Übereinstimmung der S–H-Streckschwingungsfrequenz zeigt, daß die intramolekulare kovalente S–H-Bindung sehr gut beschrieben wird.

7.3 Berechnung der Eigenschwingungen von TMA

7.3.1 Motivation

Sowohl TMASOD als auch TMAHPH sind Systeme, in denen die Dynamik des TMA-Kations stark ausgeprägt ist. Bei TMAHPH ist es insbesondere die externe Dynamik, die die Stabilität der einzelnen Phasen mitbestimmt. Um die Wechselwirkung von TMA mit einem Wirtsgerüst zu verstehen, ist es unerlässlich, die Eigenschaften des freien Kations zu kennen. Hierzu gehören vor allem die Molekül-Eigenschwingungen, die Methylgruppen-Dynamik und die energetisch günstigste Konformation. Da es schwierig ist, diese Daten experimentell zu bestimmen, ist es ein großer Vorteil, daß man mit heutigen Computerprogrammen Moleküleigenschaften sehr genau berechnen kann. Auf diese Weise ist es z.B. möglich, die einzelnen Eigenschwingungen eines Moleküls am Bildschirm dynamisch darzustellen. Die Zuordnung der Eigenschwingungen von komplexen Molekülen wird dadurch sehr vereinfacht, denn durch die Computer-Experimente wird eine Verknüpfung zwischen dem Zahlenwert einer Frequenz und der zugehörigen atomaren Schwingung erreicht, bzw. sie ist sichtbar geworden. Ausgehend von Eigenschaften eines freien Moleküls können dann experimentelle Ergebnisse in realen Systemen mit vielfältigen Wechselwirkungen leichter interpretiert werden.

Methylgruppen üben einen sterischen Effekt auf benachbarte chemische Gruppen aus. Dies führt dazu, daß bei Ethan (C_2H_6) die gestaffelte Konformation stabiler als die ekliptische ist. Die Rotationsbarriere beträgt etwa 0,13 eV/Molekül und wurde schon früh mit kalorimetrischen Methoden¹¹ bestimmt (Kemp und Pitzer, 1936). Erst 1963 konnte mit der HF-Methode die Barriere rechnerisch reproduziert werden (Pitzer und Lipscomb, 1963). Insbesondere wurde es dadurch möglich, direkt zu entscheiden, welche der beiden Konformationen die stabilere ist. Dennoch ist es bis heute scheinbar noch nicht eindeutig geklärt, welche Wechselwirkung den Hauptanteil an der Ausbildung dieser Barriere besitzt. Eliel et al. (1965) diskutiert in Kapitel 1 (The Conformation of Acyclic Molecules) verschiedene Ursachen: Van-der-Waals-Abstoßung der Wasserstoffatome, Quadrupol-Abstoßung der polarisierten C-H-Bindungen, Eigenschaften der C-C-Bindung, Austauschwechselwirkung der C-H-Bindungselektronen und Stabilisierung der gestaffelten Konformation durch eine „Hyperkonfiguration“. In der neueren Literatur wird die Barriere der Pauli-Abstoßung der C-H-Bindungselektronen in der ekliptischen Konformation zugeschrieben (Levine, 1991; Juaristi, 1991). Eine ausführlich Beschreibung der intramolekularen Beweglichkeit findet man bei Zschunke (1993), der auch ausführlich auf die experimentellen Möglichkeiten, Barrieren zu bestimmen, eingeht.

7.3.2 Details zur Durchführung der Computer-Experimente

Um die Konformation vom TMA zu bestimmen, wurden mit ADF Rechnungen an freiem TMA und zu Vergleichszwecken auch an freiem Ethan durchgeführt. Es wurden hierfür „triple- ζ “-Basisfunktionen mit Polarisation verwendet. Für die Austausch-Korrelationsbeiträge wurde die GGA-Näherung nach Perdew und Wang (1991) verwendet (Perdew et al., 1992). Zuerst wurden Geometrieoptimierungen in den beiden hochsymmetrischen ekliptischen und gestaffelten Konformationen (Abschn. 5.1 S. 25) durchgeführt. Es wurden folgende Konvergenzkriterien verwendet: Eine maximale Energieänderung pro Schritt von $3 \cdot 10^{-3}$ eV, eine maximale Kraft auf ein Atom von 0,03 eV/Å, eine maximale Änderung einer Bindungslänge von 10^{-3} Å und eine maximale Änderung eines Bindungswinkel von 0,05°. Um verschiedene Methylgruppen-

¹¹Experimentell wird über die Messung der Wärmekapazität die Entropie bestimmt und mit einem Modell verglichen.

Rotationspotentiale zu bestimmen, wurde eine Reihe von Rechnungen mit fest vorgegebenem Torsionswinkel, aber ansonsten freier Geometrie-Relaxation durchgeführt. Um den Einfluß der Relaxation auf das Potential zu bestimmen, wurde die Geometrie bei einigen Rechnungen fixiert. Zusätzlich wurden die Eigenschwingungen von TMA berechnet.

7.3.3 Ergebnisse

7.3.3.1 Berechnungen an freiem Ethan

Um zu verifizieren, daß es mit hinreichender Genauigkeit möglich ist, Rotationsbarrieren mit ADF zu berechnen, wurden Geometrieoptimierungen von Ethan in der gestaffelten und ekliptischen Konformation mit der jeweiligen maximalen Symmetrie, sowie ohne Berücksichtigung der Symmetrie für die relaxierten Zwischenkonformationen mit einer Drehwinkelschrittweite von 5° durchgeführt. In Abbildung 7.11 ist die so berechnete potentielle Energie als Funktion des Drehwinkels φ dargestellt. Moazzen-Ahmadi et al. (1988) gibt für die Methylgruppen-

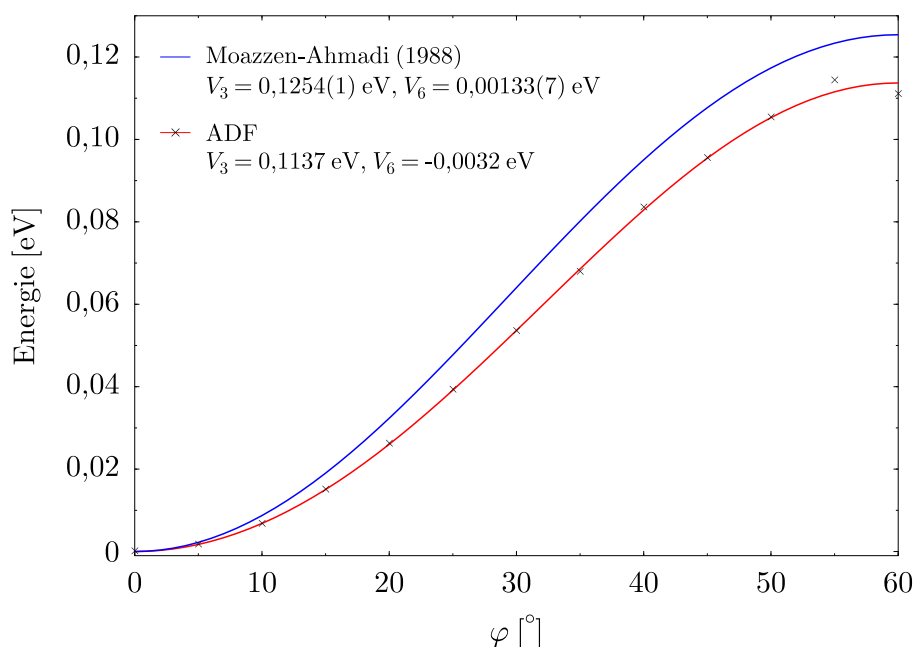


Abbildung 7.11: Berechnetes Methylgruppen-Rotationspotential von freiem Ethan ohne Berücksichtigung der Symmetrie. An die berechneten Datenpunkte wurde ein Potential vom Typ Gleichung 7.45 angepaßt. Zum Vergleich ist der experimentell von Moazzen-Ahmadi et al. (1988) bestimmte Potentialverlauf für gasförmiges Ethan ebenfalls dargestellt.

Rotation folgendes Potential an

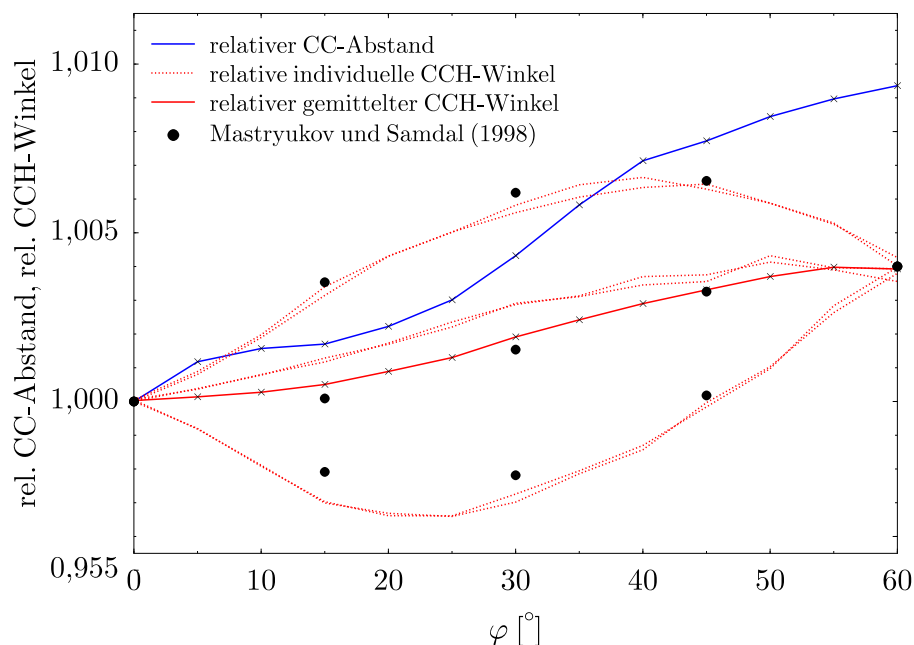
$$E = E_0 + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\varphi) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\varphi). \quad (7.45)$$

Die Koeffizienten der abgebrochenen Fourierreihe V_3 und V_6 sind in Abbildung 7.11 angegeben. Die Übereinstimmung von V_3 ist mit knapp 10 % Differenz recht gut, auch wenn es offensichtlich Probleme gibt, die höheren Glieder zu bestimmen. Man wird somit wohl davon ausgehen können, daß auch für die Rotationsbarrieren in TMA, das eine ähnliche Geometrie und ähnliche Wechselwirkungen besitzt, eine ähnliche Übereinstimmung zu erwarten ist. In Tabelle 7.3 auf der nachfolgenden Seite sind geometrische Parameter von Ethan zusammen mit den verschiedenen Energiebeiträgen für beide Konformationen aufgeführt. Die Differenz von $-0,1132$ eV der beiden Bindungsenergien, die mit hoher Molekülsymmetrie berechnet wurden, stimmt sehr gut mit der Barrierenhöhe von $V_3=0,1137$ eV aus Abbildung 7.11, bei der keinerlei Symmetrie berücksichtigt wurde, überein. Eine Analyse der Molekülgeometrie der Übergangskonformere zeigt einen interessanten Verlauf des C–C-Abstandes und der C–C–H-Winkel (Abb. 7.12). Die Zunahme beider Größen mit Zunahme des Rotationswinkels φ

Tabelle 7.3: Berechnete Bindungslängen und Winkel von Ethan in der gestaffelten ($\bar{3}m$) und ekliptischen ($\bar{6}2m$) Konformation. Zusätzlich sind die Energiebeiträge zur Bindungsenergie E_{Bind} (Abschn. 7.1.7.3 S. 84) angegeben: Pauli-Abstoßung E_{Pauli} , elektrostatischer Beitrag $E_{\text{elek.}}$ und Wechselwirkung der Molekülorbitale E_{Orb} .

Parameter	gestaffelte	ekliptische	Differenz
	Konformation		
$d_{\text{C-C}}$ (Å)	1,5275	1,5418	-0,0143
$d_{\text{C-H}}$ (Å)	1,0972	1,0959	0,0013
\sphericalangle C-C-H (°)	111,40	111,83	-0,43
\sphericalangle H-C-H (°)	107,48	107,01	0,47
E_{Pauli} (eV/Mol.)	114,5648	114,2558	0,309
$E_{\text{elek.}}$ (eV/Mol.)	-20,1749	-19,9886	-0,1863
E_{Orb} (eV/Mol.)	-135,0486	-134,8127	-0,2359
E_{Bind} (eV/Mol.)	-40,6587	-40,5455	-0,1132

Abbildung 7.12: Verlauf des relativen gemittelten C-C-Abstandes und des relativen gemittelten C-C-H-Winkels in Ethan als Funktion des Methylgruppen-Rotationswinkels φ . Die gemittelten Werte nehmen zur ekliptischen Konformation hin deutlich zu. Mit gefüllten Kreisen sind Ergebnisse einer HF-Rechnung von Mastryukov und Samdal (1998) angegeben. Die Linien dienen nur der Augenführung.



ist anschaulich zu verstehen. Hierdurch wird in der ekliptischen Konformation offensichtlich der Abstand der sich abstoßenden Methylgruppen maximiert, allerdings unter Erhöhung der potentiellen Energie, entsprechend der Rotationsbarriere. Überraschend ist die starke Verzerrung der Methylgruppen während der Rotation, die dazu führt, daß sich ein N-C-H-Winkel jeder Methylgruppe¹² zu Beginn der Rotation erniedrigt, um anschließend mit zunehmender Annäherung an die ekliptische Konformation analog zu den beiden übrigen Winkeln den ursprüngliche Wert zu überschreiten. Dieses Verhalten wurde, wie sich nachträglich herausgestellt hat, bereits 1982 mit Kraftfeldrechnungen¹³ von Burkert und Allinger beschrieben und 1998 mit HF-Rechnungen von Mastryukov und Samdal verifiziert. In Abbildung 7.12 sieht man die sehr gute Übereinstimmung mit den eigenen Rechnungen. Da nun dieser Effekt mit drei deutlich unterschiedlichen Ansätzen nachgewiesen werden kann, ist ein rechnerischer Ar-

¹²Die zweizählige Symmetrie des Moleküls bleibt während der Drehung erhalten.

¹³Bei Kraftfeldrechnungen werden die Wechselwirkungen zwischen Atomen durch empirisch bestimmte Federkonstanten beschrieben.

tefakt auszuschließen. Offensichtlich wird hierdurch die Abstoßung der Wasserstoffatome noch weiter minimiert. Es ist noch erwähnenswert, daß sich für eine Barriere von 0,125 eV und der Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_{\text{ekliptisch}}}{N_{\text{gestaffelt}}} = e^{\frac{E_{\text{gestaffelt}} - E_{\text{ekliptisch}}}{kT}} \quad (7.46)$$

ein Verhältnis der Anzahl ekliptischer und gestaffelter Moleküle von etwa 0,7 % bei Raumtemperatur ergibt. Es liegen somit bereits bei dieser relativ niedrigen Barrierenhöhe fast alle Moleküle in der gestaffelten Konformation vor.

7.3.3.2 Vergleich der ekliptischen und gestaffelten Konformation von TMA

Im Tetramethylammonium-Kation hat man ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Ethan, die Methylgruppen üben jeweils untereinander eine Wechselwirkung aus und erzeugen somit ebenfalls Rotationsbarrieren. Die Konformation des TMA-Kations war 1940 noch völlig unklar. So hat, ohne diese Entscheidung treffen zu können, Silver (1940) seinen Berechnungen der Eigenschwingungen von TMA die ekliptische Konformation zugrundegelegt. Da er jedoch nur Federkräfte zwischen gebundenen Atomen in sein Modell hat einfließen lassen, spielt dies für die numerischen Werte der von ihm berechneten Eigenfrequenzen keine Rolle. Durch die Möglichkeit der Röntgen- und Neutronenstrukturbestimmung wurde später in festen Phasen die gestaffelte Konformation als die stabilere identifiziert.

In Tabelle 7.4 auf der nächsten Seite sind die Ergebnisse der Geometrieoptimierung von TMA in der gestaffelten und ekliptischen Konformation aufgelistet. Vergleicht man die Geometrie der beiden Konformere, so erkennt man eine deutliche Abweichung in der N–C-Bindungslänge und in dem N–C–H-Bindungswinkel¹⁴ analog zum Ethan. Ein Vergleich mit den HF-Rechnungen von Pullman et al. (1997) zeigt, daß die unterschiedlichen Berechnungen konsistent sind. Sowohl durch die Verlängerung der N–C-Bindung als auch durch die Vergrößerung des N–C–H-Winkels weichen die Wasserstoff-Atome in der ekliptischen Konformation einander aus. Bei Ethan ist dieser Effekt geringer aufgrund der schwächeren Wechselwirkung. Die Barriere liegt mit einer guten Übereinstimmung mit den HF-Rechnungen bei etwa 1 eV. Diese ist somit deutlich höher als die experimentell bestimmten Rotationsbarrieren von etwa 0,18 eV/TMA (nächster Abschnitt) und zeigt, daß offensichtlich dieser Konformationswechsel bei der Dynamik vom TMA keine Rolle spielt. Sowohl bei Ethan (Tab. 7.3) als auch bei TMA (Abb. 7.4 auf der nachfolgenden Seite) kann man anhand der Energie-Beiträge nicht entscheiden, wodurch die Rotationsbarriere zustande kommt. Offensichtlich ist die hierfür verantwortliche Wechselwirkung nicht anschaulich zu fassen.

7.3.3.3 Die Methylgruppen-Rotationspotentiale in TMA

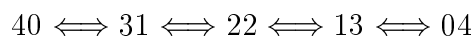
Bisher wurde stillschweigend mit der ekliptischen Konformation des TMA diejenige Konformation gemeint, in der alle vier Methylgruppen gleichzeitig ekliptisch angeordnet sind. Nur so besitzt das TMA die maximale Symmetrie $\bar{4}3m$. Es ist natürlich denkbar, nur einzelne Methylgruppen aus einer gestaffelten in eine ekliptische Orientierung zu überführen. Das zugehörige Rotationspotential sollte dann eine deutlich geringere Barriere besitzen. Pitzer hat 1937 gezeigt, daß in Neopentan (Tetramethylmethan, C₅H₁₂) eine Rotationsbarriere von etwa 0,18 eV/Molekül vorliegt (Pitzer, 1937a,b). Dies ist deutlich geringer, als der in Tabelle 7.4 angegebene Wert, somit wird er sich auf die Rotation einzelner oder unter Umständen weniger

¹⁴Der H–C–H-Bindungswinkel läßt sich aus dem N–C–H-Winkel berechnen.

Tabelle 7.4: Berechnete Bindungslängen und Winkel von TMA in der gestaffelten und ekliptischen Konformation in der Punktgruppe $\bar{4}3m$. Zusätzlich sind die Energiebeiträge zur Bindungsenergie E_{Bind} (Abschn. 7.1.7.3) angegeben: Pauli-Abstoßung E_{Pauli} , elektrostatischer Beitrag E_{elek} und Wechselwirkung der Molekülorbitale E_{Orb} . Im unteren Teil sind mit der HF-Methode berechnete Geometrien und totale Energien angegeben Pullman et al. (1997). HF-SCF entspricht hierbei der in Abschnitt 7.1.2.2 beschriebenen HF-Methode mit einer, MP2 (Möller-Plesset) mit mehreren Slater-Determinanten.

Parameter	gestaffelte	ekliptische	Differenz
	Konformation		
$d_{\text{N-C}}$ (Å)	1,5055	1,5421	-0,0366
$d_{\text{C-H}}$ (Å)	1,0933	1,0902	0,0031
\sphericalangle N-C-H (°)	108,80	109,70	-0,90
\sphericalangle H-C-H (°)	110,13	109,24	-0,89
E_{Pauli} (eV/TMA)	277,4672	273,4065	4,0607
E_{elek} (eV/TMA)	-54,0331	-52,0212	-2,0119
E_{Orb} (eV/TMA)	-306,0512	-303,0553	-2,9959
E_{Bind} (eV/TMA)	-82,6171	-81,6700	-0,9471
.....			
	HF-SCF, Basisfunktionen: 6-31G ^{αα}		
$d_{\text{N-C}}$ (Å)	1,505	1,541	-0,036
$d_{\text{C-H}}$ (Å)	1,086	1,082	0,004
\sphericalangle N-C-H (°)	109,02	109,99	-0,97
E_{total} (eV/TMA)	-5786,2572	-5785,1622	-1,0949
	MP2, Basisfunktionen: 6-31G ^{αα}		
$d_{\text{N-C}}$ (Å)	1,520	1,560	-0,040
$d_{\text{C-H}}$ (Å)	1,104	1,100	0,004
\sphericalangle N-C-H (°)	108,63	109,62	-0,99
E_{total} (eV/TMA)	-5804,3153	-5803,2210	-1,0943

Methylgruppen beziehen. In Tabelle 3.4 auf Seite 19 sind Methylgruppen-Rotationsbarrieren für TMA aus der Literatur angegeben, die zeigen, daß aufgrund der Wechselwirkung in einem Festkörper die Barrierenhöhe von Substanz zu Substanz deutlich variieren kann. Um die Barriere im freien TMA zu ermitteln, wurde die Bindungsenergie von TMA für verschiedene Rotationswinkel einer oder mehrerer Methylgruppen bestimmt. Um die Übergangskonformere zu benennen, wird folgende Nomenklatur eingeführt: TMA40 entspricht einer voll-gestaffelten, TMA04 einer voll-ekliptischen Konformation. Dementsprechend ist TMA31 eine Konformation mit drei gestaffelten und einer ekliptischen Methylgruppe. Als Abkürzung sollen dann jeweils 40, 04 und 31 dieselbe Bedeutung besitzen. In Abbildung 7.13 auf der gegenüberliegenden Seite ist der Potentialverlauf bei dem Übergang



abgebildet. Da keine Strukturoptimierung vorgenommen wurde, sind die Potentiale um einen zusätzlichen Beitrag vergrößert. Dieser entsteht dadurch, daß in der ekliptischen Konformation die N-C-Bindungslänge und N-C-H-Bindungswinkel unter Zwang zu klein gehalten werden. In einer zu erwartenden Relaxation vergrößern sich beide entsprechend Tabelle 7.4. Den Einfluß der Geometrirelaxation sieht man in Abbildung 7.14 auf Seite 100, in der das Rotationspotential für $40 \rightleftharpoons 31$ mit und ohne Strukturoptimierung gezeigt wird. Das berechnete Methylgruppen-Rotationspotential für TMA liegt mit 0,165(1) eV deutlich über dem Wert von 0,125 eV für Ethan. Dies ist gut zu verstehen, denn in der gestaffelten Konformation

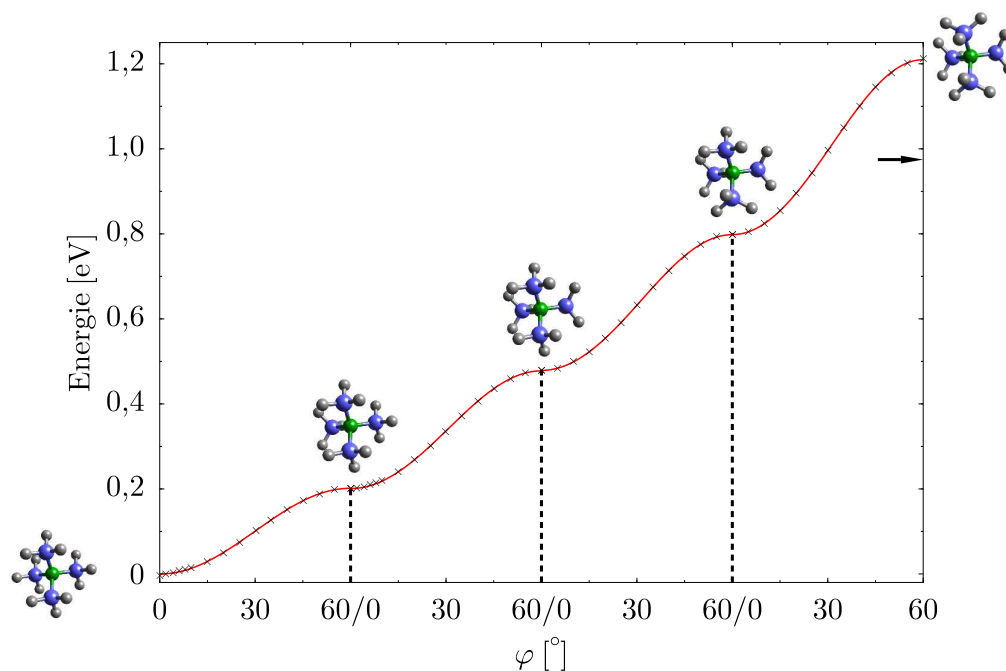


Abbildung 7.13: Potentialverlauf bei dem Übergang TMA40 zu TMA04. Man erkennt eine monotone Zunahme der Energie, wobei sich für jede individuelle Methylgruppen-Rotation ein sinusförmiger Verlauf ergibt. Die durchgezogene Linie ist in jedem Winkelbereich eine Anpassung mit einer Potentialfunktion (Gl. 7.45 auf Seite 95). Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 7.5 zusammengefaßt. Es ist wichtig zu bemerken, daß bei den Rechnungen die Geometrie nicht relaxiert werden konnte. So ergibt sich mit etwa 1,2 eV eine deutlich erhöhte Barriere gegenüber dem Wert von 0,95 eV aus Tabelle 7.4, der am rechten Rand mit einem Pfeil angezeigt ist. Der Energiegewinn von etwa 0,25 eV ergibt sich durch die Relaxierung der N–C-Abstände und der N–C–H-Winkel, die beide zunehmen.

Tabelle 7.5: Parameter V_3 und V_6 der Rotationspotentiale (Gl. 7.45) aus Abbildung 7.13. V_3 entspricht hierbei der jeweiligen Barrierenhöhe, wobei die Daten, die den Anpassungen zugrunde liegen, wenn nicht anders angegeben, ohne Geometrierelaxation berechnet wurden.

Übergang	V_3 (eV)	V_6 (eV)	
40 \leftrightarrow 31	0,165(1)	-0,008(1)	\leftarrow relaxiert
40 \leftrightarrow 31	0,201(1)	–	
31 \leftrightarrow 22	0,2768(7)	-0,0028(7)	
22 \leftrightarrow 13	0,3193(5)	-0,0063(5)	
13 \leftrightarrow 04	0,4114(6)	-0,0082(6)	

gibt es für jede Methylgruppe eine Wechselwirkung mit insgesamt sechs Wasserstoffatomen benachbarter Methylgruppen. Bei Ethan sind dies nur drei. Um den berechneten Wert von 0,165(1) eV mit Werten aus der Literatur zu vergleichen, ist es zunächst wichtig zu bemerken, daß die Berechnungen an einem freien Kation durchgeführt wurden. Von der Vielzahl der beschriebenen Barrierenhöhen (Tab. 3.4 auf Seite 19), sollte man deshalb nur die niedrigsten zum Vergleich heranziehen, bei denen ein zusätzlicher Beitrag zur Barrierenhöhe durch die Umgebung auszuschließen ist. Zieht man dies in Betracht, so ist die Übereinstimmung mit 0,18 eV recht gut, mit einer ähnlichen Abweichung wie bei Ethan. Analog zum Verhalten vom Ethan, vergrößern sich auch beim TMA die N–C-Bindungslängen und die N–C–H-Bindungswinkel beim Übergang von der gestaffelten zur ekliptischen Konformation. Dies ist in Abbildung 7.15 für den Übergang 40 \leftrightarrow 31 dargestellt. In den beiden hochsymmetrischen Konformationen

Abbildung 7.14: Methylgruppen-Rotationspotentiale für TMA. Neben einem direkten Vergleich der Potentiale für die verschiedenen hypothetischen Übergänge, ist ebenfalls das Potential für eine relaxierte Methylgruppen-Rotation $40 \Rightarrow 31$ zusammen mit angepaßten Potentialfunktionen dargestellt. Die zugehörigen Parameter V_3 und V_6 sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

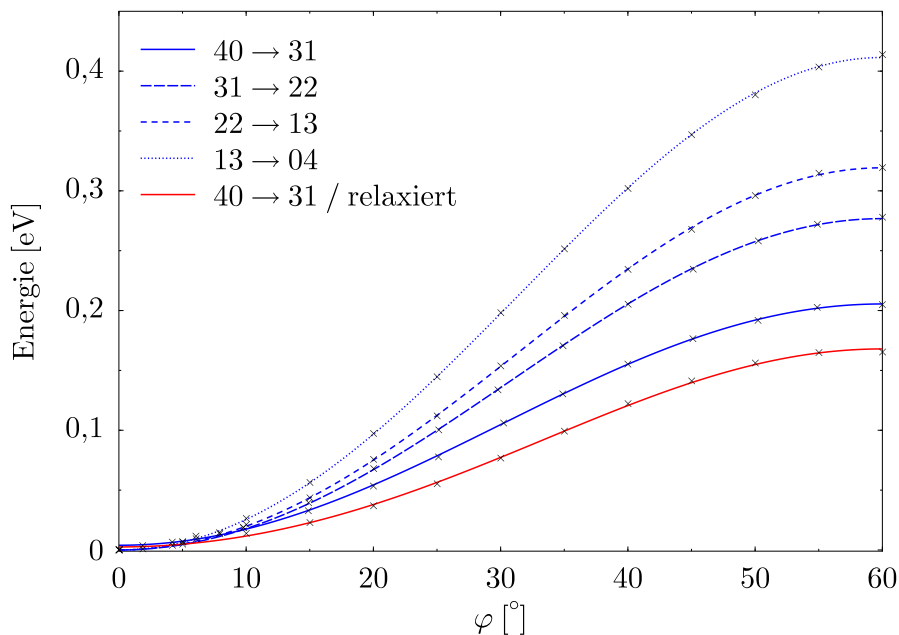
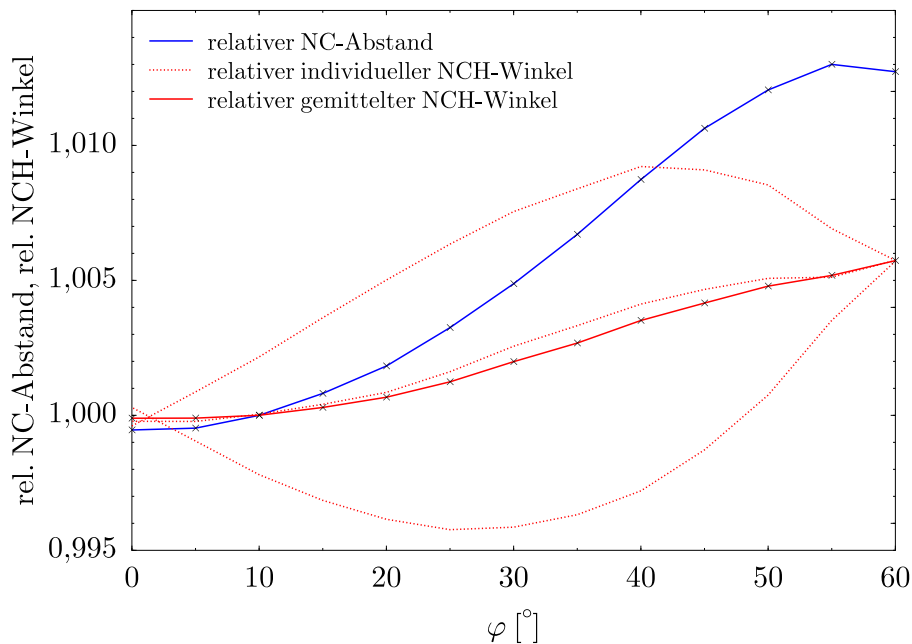


Abbildung 7.15: Verlauf des relativen gemittelten N-C-Abstandes und des relativen gemittelten N-C-H-Winkels in TMA als Funktion des Methylgruppen-Rotationswinkels φ für den Übergang $40 \Leftrightarrow 31$. Es zeigt sich bei beiden Parametern eine deutliche Zunahme. Die Linien dienen nur der Augenführung.



sind die drei N-C-H-Bindungswinkel identisch, bei den Zwischenkonformationen kommt es analog zum Ethan zu einer Symmetrierniedrigung mit einer charakteristischen Aufspaltung mit drei deutlich unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten. Möglicherweise ist diese Aufspaltung eng mit der Natur der Methylgruppe verknüpft, unabhängig davon, ob die Methylgruppe mit einer zweiten, wie bei Ethan, oder mit drei weiteren, wie bei TMA, wechselwirkt.

7.3.3.4 Die Eigenschwingungen von TMA

Um eine Zuordnung der Eigenschwingungen von TMA vornehmen zu können, wurden ebenfalls Rechnungen mit ADF durchgeführt. Da es zum damaligen Zeitpunkt noch nicht möglich war, bei der Frequenzberechnung die Symmetrie von TMA zu berücksichtigen, ergaben sich aufgrund numerischer Schwankungen für entartete Schwingungen mehrere Zahlenwerte, die sich jedoch stets um weniger als eine halbe Wellenzahl unterschieden. Die gemittelten Werte

sind in der rechte Spalte von Tabelle 5.2 auf Seite 31 angegeben. Die jeweiligen Eigenschwingungen lassen sich unter der graphischen Oberfläche Cerius² animiert darstellen (MSI, 1998). So ist eine einfache Zuordnung der komplexen Eigenschwingungen mit den Mecke-Symbolen möglich. Ein weiterer Vorteil besteht natürlich darin, daß alle Eigenschwingungen berechnet werden können. Experimentell sind mit IR- oder Raman-Spektroskopie jedoch nur einige erfassbar (Tab. 5.2), wobei die Auswertung der Spektren oft durch zusätzliche Effekte (z.B. Obertöne, Fermi-Resonanz) erschwert wird.

7.4 Geometrieoptimierung von TMASOD

Klassische Experimente lassen die Beobachtung von realen, also meist komplexen Systemen, zu. Im Gegensatz dazu bieten die Computer-Experimente die einzigartige Möglichkeit, mikroskopisch in das System einzugreifen und eine gewünschte ideale Konfiguration herzustellen. Insbesondere ist es sehr einfach, unterschiedliche Konfigurationen untereinander zu vergleichen, um den Einfluß der Veränderung auf die Stabilität des Systems zu untersuchen. Da aber andererseits die Einflüsse, die ein natürliches System zu einem „realen“ machen (Temperatur, Baufehler, Oberfläche, usw.), oft (noch) nicht berücksichtigt werden können, ist die Übertragung der Ergebnisse auf reale Systeme unter Umständen schwierig, auch wenn die heutigen „ab initio“-Methoden die atomaren Wechselwirkungen sehr gut beschreiben. Gerade aus diesem Grund sollte man jedoch die beiden Ansätze als zwei komplementäre Techniken ansehen, die jeweils ihre Vorteile und Nachteile besitzen.

7.4.1 Motivation

Um den Einfluß der TMA-Orientierung in den β -Käfigen von TMASOD auf dessen Stabilität zu untersuchen, wurden Computer-Experimente mit dem Programm CETEP an TMASOD durchgeführt (Griewatsch et al., 1998b). Ein besonderes Interesse galt hierbei dem Reorientierungspotential, das die externe Dynamik des TMA-Kations bestimmt. Mit Hilfe dieser Information sollten sich die QENS- und T_1 -NMR-Ergebnisse leichter interpretieren lassen. Um die Ladung des positiv geladenen Kations TMA zu kompensieren, wird wie bereits erwähnt im gleichen Verhältnis Aluminium in das silikatische Gerüst eingebaut. Dies hat natürlich eine Verzerrung der verschiedenen TO_4 -Tetraeder und auch der Gerüststruktur zur Folge. Der Einfluß der Nachbarschaft von Aluminiumatomen auf die Verzerrung der SiO_4 -Tetraeder sollte ebenfalls untersucht werden.

7.4.2 Details zur Durchführung der Computer-Experimente

Es wurden Berechnungen an kristallinem TMASOD mit einer akademischen Version des Programms CETEP (Abschn. 7.1.7.2 auf Seite 84) auf einem Parallel-Supercomputer vom Typ CRAY T3E/512 (T3E, 1998) am Hochleistungsrechenzentrum Stuttgart (HLRS, 1998) durchgeführt. Von den 512 Prozessoren konnten zeitweise 128 für die eigenen Rechnungen genutzt werden. Die „cutoff“-Energie betrug 1000 eV, dies ergibt einen Basissatz von etwa 200000 ebenen Wellen. Für das Abrastern des reziproken Raumes wurden vier \mathbf{k} -Punkte verwendet.

In der Raumgruppe $P1$ wurden mit fixierter kubischer Metrik für verschiedene Gitterkonstanten zwischen 8,5 und 9,3 Å eine Strukturrelaxation mit 70 Atomen pro Elementarzelle durchgeführt. Hierfür wurde eine geordnete Aluminium/Silizium-Verteilung verwendet, entsprechend Abbildung 3.3 auf Seite 10. Man erkennt anhand des dortigen Schlegeldiagramms,

daß die maximale Symmetrie des Gerüsts hierdurch auf $I\bar{4}$ reduziert wird. Durch diese Ordnung ergeben sich außerdem zwei topologisch nichtäquivalente SiO_4 -Tetraeder. Analog zur bereits eingeführten Notation (Abschn. 3.1.3 auf Seite 11) wird das SiO_4 -Tetraeder, das mit einem (keinem) AlO_4 -Tetraeder verknüpft ist, Si_I (Si_0) genannt. Das TMA kann grundsätzlich beliebig viele Orientierungen innerhalb des β -Käfigs einnehmen. Eine Umorientierung des TMA-Kations ist während der Strukturoptimierung möglich, es zeigt sich aber, daß die lokalen Minima in der Energie-Hyperfläche dies verhindern, wenn man als Startkonfiguration eine der wenigen möglichen hochsymmetrischen Orientierungen nimmt. Diese vier Orientierungen sind in Abbildung 7.16 in einer Schmidtschen Projektion dargestellt (Schmidt, 1925). Für die

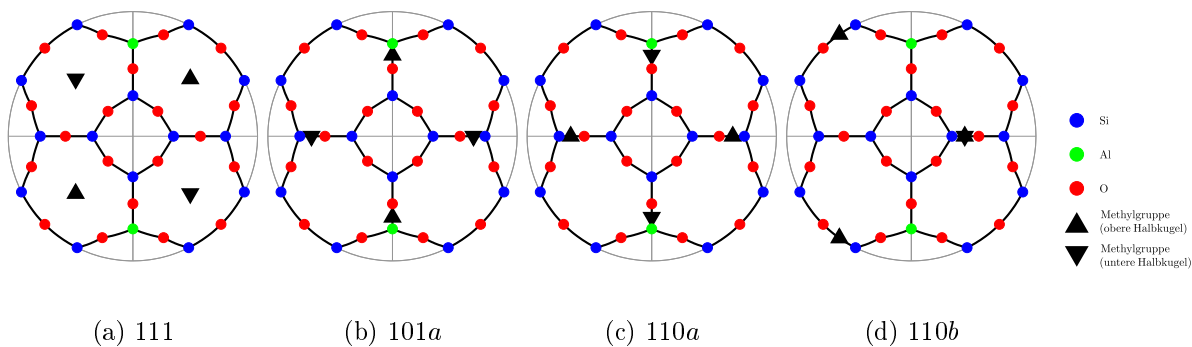


Abbildung 7.16: Darstellung der vier möglichen hochsymmetrischen TMA-Orientierungen in einem Sodalithgerüst mit spezieller Aluminium/Silizium-Ordnung. Es handelt sich um eine flächentreue azimuthale Lambert-Projektion, auch Schmidtsche Projektion genannt, des β -Käfigs parallel $[100]$. Bis auf die Methylgruppen sind nur Atome der oberen Halbkugel wiedergegeben. Die Orientierungen werden im folgenden mit den vier angegebenen Symbolen 111, 101a, 110a und 110b bezeichnet.

Rechnungen wurden diese vier Startkonfigurationen verwendet, allerdings ohne daß während der Optimierung das TMA zwangsweise in der jeweiligen Orientierung gehalten wurde.

Das Konvergenzkriterium für die oben beschriebenen Struktur-Optimierungen war eine maximale Kraft von $0,1 \text{ eV}/\text{\AA}$, die auf jedes der 70 Atome wirken durfte. Es wurden bis zu 90 BFGS-Zyklen benötigt, um diese Konvergenz für eine vorgegebene Gitterkonstante und TMA-Orientierung zu erreichen. Dies entspricht etwa 23 CPU-Stunden auf einer Partition mit 128 Prozessoren. Insgesamt wurden etwa 40 solcher Rechnungen durchgeführt, um die Gast/Wirt-Wechselwirkungen charakterisieren zu können.

7.4.3 Ergebnisse

7.4.3.1 Die Volumenabhängigkeit der totale Energie von TMASOD

Wie im Anhang B auf Seite 121 beschrieben, ist es möglich, für eine gegebene Zustandsgleichung einen analytischen Ausdruck für die freie Energie zu bekommen. Da die Rechnungen für eine Temperatur von 0 K durchgeführt wurden, ist die freie Energie identisch mit der berechneten totalen Energie des Systems. Da nicht genügend Datenpunkte vorhanden waren, um die Druckabhängigkeit der Kompressibilität zu berücksichtigen, wurde die Zustandsgleichung mit einem konstanten Kompressionsmodul zugrundegelegt. Nach Auflösung von Gleichung B.8 nach P und einer einfachen Integration nach V erhält man unter Berücksichtigung der

TMA-Orientierung	E_0 (eV)	$a_0 = \sqrt[3]{V_0}$ (Å)	K_0 (GPa)
111	0,125(1)	8,860(4)	59(2)
110b	0,083(2)	8,824(6)	46(2)
110a	0,000(1)	8,795(1)	51(1)

Tabelle 7.6: Ergebnisse der numerischen Anpassungen von Zustandsgleichungen mit konstantem Kompressionsmodul an die berechnete totale Energie von TMASOD für verschiedene TMA-Orientierungen.

Randbedingung $E(V_0) = E_0$

$$E(V) = E_0 + K_0 \left(V \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + V_0 - V \right). \quad (7.47)$$

Diese Gleichung wurde mit einem nichtlinearen Optimierungsprogramm, das in GNUPLOT integriert ist und auf dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus basiert, an die berechneten Energiewerte angepaßt. Die Ergebnisse dieser numerischen Anpassungen sind in Tabelle 7.6 zusammengefaßt und in Abbildung 7.17 graphisch dargestellt.

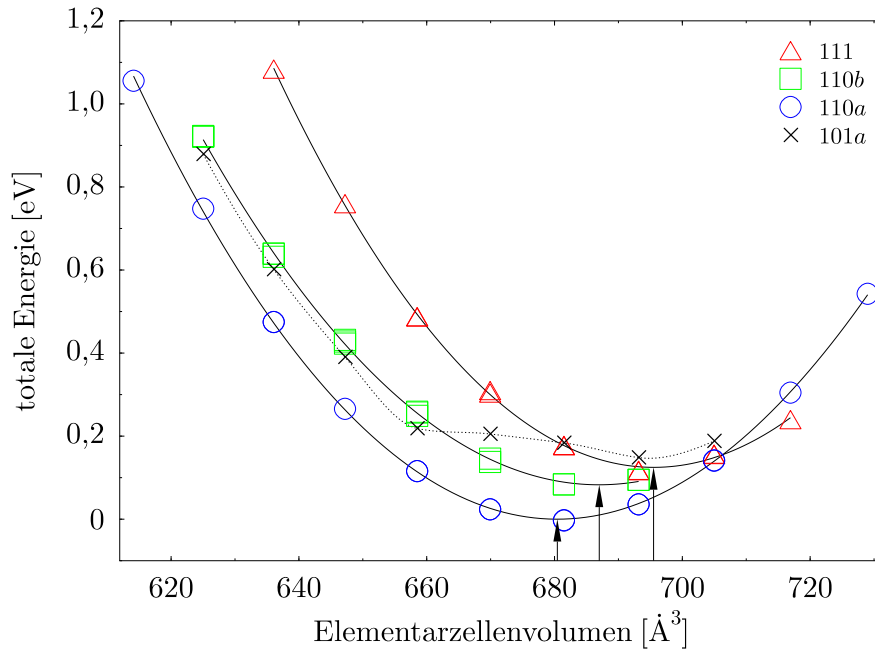


Abbildung 7.17: Die berechnete totale Energie für die verschiedenen hochsymmetrischen TMA-Orientierungen in TMASOD aus Abbildung 7.16. Die durchgezogenen Linien sind numerische Anpassungen von Zustandsgleichungen mit einem konstanten Kompressionsmodul. Die Parameter sind in Tabelle 7.6 aufgelistet. Gestrichelt ist zusätzlich der Verlauf der TMA-Reorientierung dargestellt, der sich mit einer Startkonfiguration 101a ergibt. Bei hohen Drücken, also kleinen Elementarzellenvolumina, nimmt das TMA hierbei die 110b-Orientierung ein. Mit Pfeilen sind die Minima, V_0 , der drei Zustandsgleichungen eingezeichnet.

Auffallend ist eine deutliche Verschiebung des Potential-Minimums für die drei TMA-Orientierungen 111, 110b und 110a, sowie ein signifikanter Unterschied ihrer totalen Energien. Das globale Minimum findet sich bei $a_0 = 8,795 \text{ Å}$ für die 110a-Orientierung. Dies stimmt mit einer Abweichung von -2 % (S. 9) gut mit dem Literaturwert überein. Eine Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung verringert die Abweichung um etwa ein halbes Prozent (S. 34). Offensichtlich ist also die Wechselwirkung zwischen dem Gast TMA und dem Sodalith-Gerüst

groß genug, um eine bestimmte TMA-Orientierung zu stabilisieren und die Energie der übrigen Orientierungen anzuheben. Für eine Reorientierung $110a \Rightarrow 111 \Rightarrow 110a$ kann man aus Abbildung 7.17 auf der vorangehenden Seite eine Barrierenhöhe von mindestens 0,17 eV entnehmen. Bei dieser Betrachtung bleibt allerdings die Energie der weiteren unsymmetrischen Zwischenstufen unberücksichtigt. Deren Größe kann man allerdings abschätzen, wenn man die Ergebnisse der Rechnung mit der $101a$ -Orientierung analysiert. Diese sind in Abbildung 7.17 auf der vorherigen Seite mit Kreuzen und einer gestrichelten Linie dargestellt. Während sich die Struktur bei großen Gitterkonstanten in einem lokalen Minimum optimieren läßt, kommt es mit abnehmenden Elementarzellenvolumen zu einer Umorientierung des TMA-Kations. Im Detail dreht sich das TMA aus der $101a$ -Orientierung um $+25^\circ$ um $[100]$ und erreicht offensichtlich eine Zwischenorientierung auf dem halben Wege zur 111 -Orientierung (Abb. 7.16 auf Seite 102). Es ist somit unwahrscheinlich, daß auch die übrigen Zwischenorientierungen eine deutlich höhere Energie besitzen werden. Denkbar sind eher Reorientierungen, die geringere Energiebarrieren als 0,17 eV besitzen, und z.B. über eine $110b$ -Zwischenorientierung ablaufen. Die Verschiebung des jeweiligen Minimums der drei angepaßten Potentialkurven in Abbildung 7.17 auf der vorherigen Seite zeigt interessanterweise, daß bei großen Elementarzellenvolumina, also z.B. bei höheren Temperaturen, die 111 -Orientierung stabilisiert werden kann. Dies könnte durchaus für die Dynamik des TMA-Kations in TMASOD deutlich oberhalb Raumtemperatur wichtig werden, unter diesen Bedingungen wurden in dieser Arbeit jedoch keine Untersuchungen durchgeführt.

Wie der Tabelle 7.6 auf der vorangehenden Seite zu entnehmen ist, wurde für die stabile TMA-Orientierung ein Kompressionsmodul von 51(1) GPa berechnet. Im Vergleich mit bisherigen Daten aus der Literatur (Tab. 6.2 auf Seite 42) scheint dieser Wert in der richtigen Größenordnung zu liegen. Für einen Vergleich mit dem experimentell bestimmten Wert für TMASOD (Abschn. 6.3 auf Seite 35) ist es allerdings nicht unwichtig zu bemerken, daß bei diesen Rechnungen ideales TMASOD mit einem Füllgrad der β -Käfige von 100 % zugrundegelegt wurde.

7.4.3.2 Kompressionsmechanismus von TMASOD

7.4.3.2.1 Allgemeine Einführung Mit der ersten Strukturbestimmung des natürlichen Sodaliths wurde auch bereits das Konzept des Gerüst-„Kollapses“ (Framework Collapse) von Pauling (1930) eingeführt, um eine der wichtigsten Eigenschaften der Sodalith-Struktur zu beschreiben: Die Fähigkeit, das Volumen der Elementarzelle mit geringem Energieaufwand zu verändern, und sich somit an den Raumbedarf der in den Lücken eingebauten Kation, Anionen oder Moleküle anzupassen. Die Ursache liegt in den durch starke kovalente Bindungen gebildeten, nahezu starren TO_4 -Einheiten¹⁵, die, über gemeinsame Ecken verbunden, das dreidimensionale Gerüst bilden (Abb. 3.1 auf Seite 7). Diese Verbindung über Eck entspricht anschaulich einem nahezu freibeweglichen Kugelgelenk, das zusammen mit schwachen Torsions- und Biege-Federn zwei verbundene Tetraeder in einer Gleichgewichtslage hält. Aus dieser können die Tetraeder somit leicht sowohl durch Torsion als auch durch Biegung ausgelenkt werden. Dies gilt ebenfalls für die meisten Gerüststrukturen, die aus Tetraedern aufgebaut werden, da die Anzahl der Zwangsbedingungen (Eckenverknüpfung zweier Tetraeder) geringer ist als die Anzahl der Freiheitsgrade im System (z.B. Khosrovani und Sleight, 1996). Die Torsions- und Biegefedern werden nicht zu den Zwangsbedingungen gezählt, sondern stellen als Torsions- und Biegewinkel Freiheitsgrade dar. Eine Analyse einer Gerüststruktur im Hinblick auf ihre Freiheitsgrade kann z.B. mit dem Modell der „Rigid Unit Modes“ (RUMs)

¹⁵T ist hier ein Platzhalter für z.B. Silizium oder Aluminium.

durchgeführt werden (Dove et al., 1991; Dove, 1997). Die „Rigid Units“, also starre Baueinheiten, sind hierbei die TO_4 -Tetraeder, die „Modes“ sind die Gitterschwingungen, die aufgrund der erwähnten Zwangskräfte erlaubt sind und aufgrund der nur geringen Federkräfte sehr niedrige Frequenzen besitzen. Es zeigt sich, daß die RUMs eine große Bedeutung bei vielen displaziven Phasenumwandlungen besitzen. Die in der Sodalith-Struktur existierenden volumenreduzierenden Verzerrungen aufgrund von kooperativer Torsion und Biegung, bei denen die TO_4 unverzerrt bleiben, sind in der Regel ebenfalls auf solche RUMs zurückzuführen.

7.4.3.2.2 Mechanismen zur Volumenreduktion der Sodalith-Struktur Um die Verzerrungen zu charakterisieren, ist es sinnvoll, Parameter einzuführen, die stellvertretend die Torsion oder Biegung beschreiben. In Abbildung 7.18 sind einige Mechanismen für die Verzerrung der Sodalith-Struktur dargestellt. Da in dieser Arbeit die Rechnungen mit kubi-

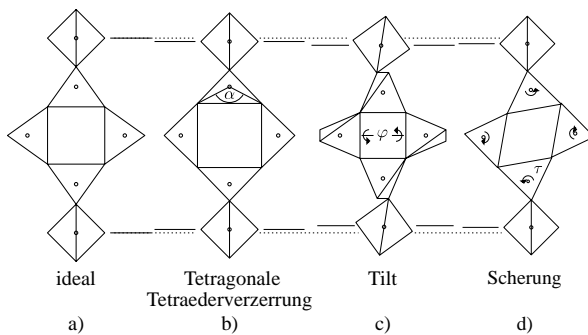


Abbildung 7.18: Mechanismen der Gerüst-Verzerrungen in Sodalith-Strukturen aus Többens (1998). Es ist der 4er-Ring der Sodalith-Struktur in einer Blickrichtung parallel $[100]$ zu sehen. a) stellt die unverzerrte Sodalith-Struktur dar, b) zeigt eine Verzerrung der TO_4 -Tetraeder, in c) ist der Tilt-Mechanismus zu sehen, d) zeigt eine Scherung. Die Volumenreduktion ist durch die Verkürzung der Gitterkonstanten angedeutet.

scher Metrik durchgeführt wurden, konnten Mechanismen, die damit nicht vereinbar sind, also z.B. die Scherung, nicht beobachtet werden. Der Tilt ist somit die einzige Größe, die unter Beibehaltung der kubischen Symmetrie das Volumen der Elementarzelle bestimmt, wenn man die Verzerrung der Tetraeder vernachlässigt. Diese zusätzlichen Effekte werden weiter unten beschrieben. Wie man aus Abbildung 7.18 entnehmen kann, handelt es sich bei dem Tilt um eine kooperative Drehung der Tetraeder um die kubischen Achsen, wobei der Drehwinkel φ innerhalb eines 4er-Ringes mit beiden Vorzeichen auftritt. Eine genaue Analyse der Geometrie in einem 4er-Ring zeigt, daß der T-O-T-Winkel γ , d.h. der Biege-Winkel zwischen zwei Tetraedern, für starre ideale Tetraeder über

$$\cos \gamma = 1 - \frac{2}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \cos \varphi \right)^2 \quad (7.48)$$

mit dem Tilt-Winkel φ verknüpft ist (Depmeier, 1984). Der Tilt ist also über diese Gleichung mit den atomaren Bindungen, d.h. den schwachen Biegefedern zwischen den Tetraedern, gekoppelt. Für eine ideale unverzerrte Sodalithstruktur mit einem Tilt-Winkel von 0° würde man einen T-O-T-Winkel γ von etwa $160,5^\circ$ erwarten. Abweichungen hiervon sind jedoch aufgrund von zusätzlichen Verzerrungen innerhalb der TO_4 -Tetraeder oder aufgrund mehrerer Tetraeder unterschiedlicher Größe möglich.

7.4.3.2.3 Verzerrung der TO_4 -Tetraeder Unter der Randbedingung einer kubischen Metrik, lassen sich nach Ghose und Tsang (1973) zwei weitere Parameter empirisch definieren, mit denen die Verzerrung eines Tetraeders beschrieben werden kann. Die longitudinale

Verzerrung

$$\alpha = \sum_{i=1}^4 \left| \ln \frac{l_i}{l_0} \right|, \quad (7.49)$$

mit den individuellen T–O-Bindungslängen l_i und der Referenz-Bindungslänge l_0 eines idealen Tetraeders mit gleichem Volumen, beschreibt die Verzerrung des Tetraeders aufgrund der longitudinalen Deformation der T–O-Bindungen. Der Parameter

$$\psi = \sum_{i=1}^6 \left| \tan(\theta_i - \theta_0) \right|, \quad (7.50)$$

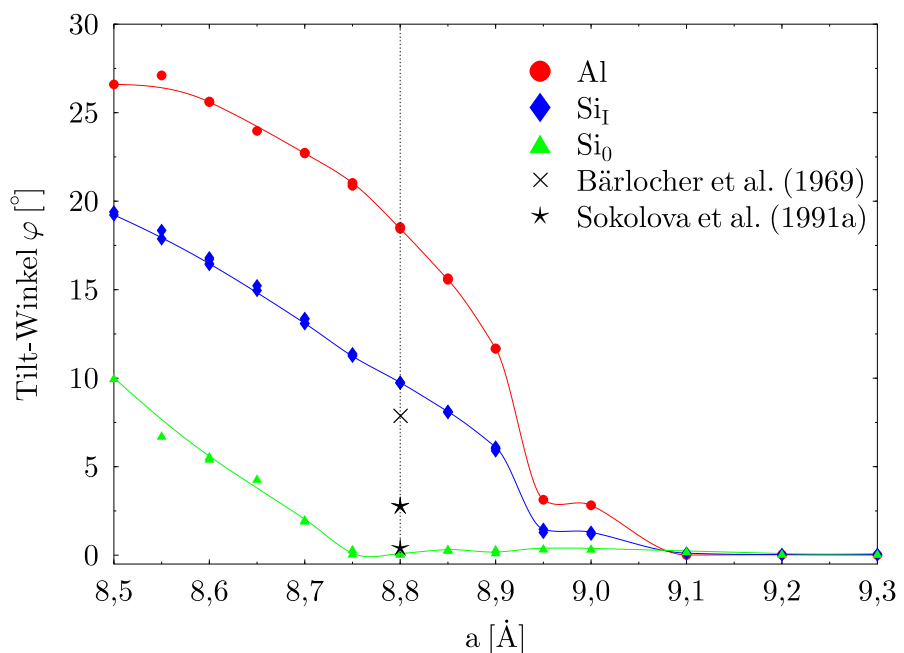
mit den individuellen O–T–O-Bindungswinkeln θ_i und dem Referenz-Bindungswinkel $\theta_0 = 109,47^\circ$ eines idealen Tetraeders, beschreibt die Verzerrung des Tetraeders aufgrund der Winkeldeformation. Die tetragonale Verzerrung ist ein wichtiger Spezialfall, da die Lagesymmetrie des T-Atoms für TMASOD in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ mit $\bar{4}$ ebenfalls tetragonal ist. Somit ist die Verzerrung vereinbar mit der kubischen Metrik. Für diese tetragonale Tetraeder-Verzerrung ergibt sich die Randbedingung

$$\cos \theta' = -\cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad (7.51)$$

die die beiden sich ergebenden O–T–O-Winkel miteinander in Beziehung setzt (Depmeier, 1984). Es gibt pro Tetraeder zwei Winkel θ und vier Winkel θ' . Die Tetraeder-Verzerrung sorgt dafür, daß die Beziehung 7.48 auf der vorangehenden Seite nicht exakt erfüllt wird.

7.4.3.2.4 Ergebnisse der Geometrieanalyse Im folgenden wird nur die 110a-Orientierung untersucht, da die übrigen Orientierungen offensichtlich metastabil sind. In Abbildung 7.19 sind die Gitterkonstanten-Abhängigkeiten der Tilt-Winkel α für die berechnete Struktur von TMASOD dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die berechnete Struktur im Gleichgewicht nicht vollständig expandiert ist. Es ergeben sich für Al und Si_I deutliche Tilt-Winkel von etwa 20 bzw. 10°. Die Abgängigkeit von der Gitterkonstanten, und damit vom

Abbildung 7.19:
Gitterkonstanten-
Abhängigkeit der
Tilt-Winkel der drei un-
terschiedlichen T-Atome
Al, Si_I und Si₀ für die
110a-Orientierung. Eine
vertikale Linie zeigt die
Gleichgewichts-
Gitterkonstante an.
Zusätzlich sind Litera-
turwerte angegeben. Die
Linien dienen nur der
Augenführung.



Druck, dieser beiden Tilt-Winkel sind sehr ähnlich. Im Gegensatz dazu zeigt Si_0 ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Erst bei deutlich höheren Drücken kommt es zu einem Tilt der Si_0O_4 -Tetraeder. Die deutlichen Unterschiede in den drei Tilt-Winkel zeigen, daß in der Struktur große lokale Verzerrungen vorliegen. Im Vergleich mit einer idealen Sodalith-Struktur mit einheitlichen Tetraedern, wirken die Aluminium-Atome wie Baufehler. In direkter Nachbarschaft, Si_I , wirkt sich dieses Verzerrungsfeld noch deutlich aus. Bei einem Vergleich mit den Literaturwerten muß darauf geachtet werden, daß in einem β -Käfig 4 Al-, 16 Si_I - und 4 Si_0 -Tetraeder vorliegen. In der TMASOD-Strukturverfeinerung von Bärlocher und Meier (1969) ist das Aluminium auf alle Plätze gleichverteilt, es kommt ein mittlerer Tiltwinkel heraus, der recht gut mit dem von Si_I , dem häufigsten Tetraeder übereinstimmt. Die Daten von Sokolova et al. (1991b) deuten durchweg einen geringeren Tilt-Winkel und damit eine geringere Verzerrung des Gerüstes an. In Abbildung 7.20 sieht man die Volumina der drei T-Atome Al, Si_I und Si_0 als Funktion der Gitterkonstante. Man erkennt, daß für Gitterkon-

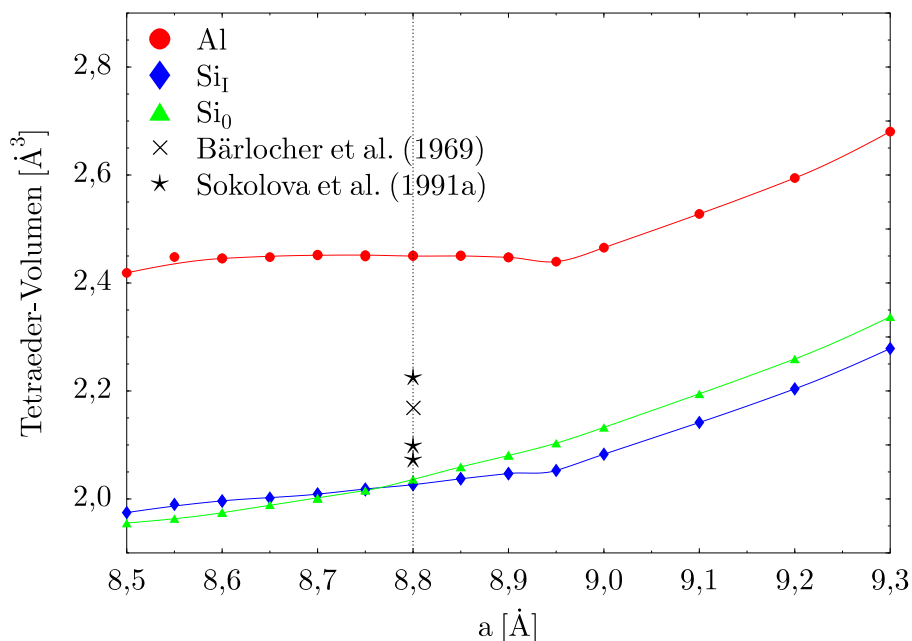


Abbildung 7.20: Gitterkonstanten-Abhängigkeit der Tetraeder-Volumina der drei T-Atome Al, Si_I und Si_0 für die 110a-Orientierung. Zusätzlich sind Literaturwerte angegeben. Die vertikale Linie zeigt die Gleichgewichtsgitterkonstante an. Die Linien dienen nur der Augenführung.

stanten oberhalb etwa 8,95 Å das Volumen der Tetraeder linear zunimmt. Der β -Käfig ist in diesem Bereich, wie man in Abbildung 7.19 sehen kann, vollständig expandiert, so daß die Volumenzunahme der Elementarzelle auf eine Dehnung der T–O-Bindung zurückzuführen ist. Für kleinere Gitterkonstanten existiert ein anderer Mechanismus, wie ebenfalls in Abbildung 7.19 zu sehen ist. Die Volumen der Tetraeder verbleiben nahezu konstant. Der deutliche Unterschied in der Größe der Tetraeder-Volumina zwischen Aluminium und Silizium ist in den experimentellen Werten für TMASOD und Tsaregorodtsevit nicht zu erkennen. Bei den Beugungsexperimenten bekommt man ein mittleres Volumen. In Abbildung 7.21 auf der nächsten Seite sind die T–O–T-Winkel γ zusammen mit theoretischen Kurven, die mit Hilfe von Gleichung 7.48 berechnet wurden, dargestellt. Die Verläufe entsprechen grundsätzlich denen des Tilt-Winkels in 7.19, die Abweichungen der theoretischen Kurven sind relativ gering, aber dennoch signifikant. Durch geeignete Verzerrungen passen sich die unterschiedlichen T–O–T-Winkel einander an. Man kann dies als Abbau von lokalen Verzerrungen deuten. Die extremen Werte für die Winkel am Aluminium werden wiederum nicht durch die Beugungsmethoden erkannt, sondern ausgemittelt. In Abbildung 7.22 auf der nachfolgenden Seite sind die longitudinalen Tetraeder-Verzerrungen α als Funktion der Gitterkonstante dargestellt. Während die Si_IO_4 -Tetraeder signifikant longitudinal verzerrt sind, zeigen die übrigen Tetraeder ein in dieser

Abbildung 7.21:
Gitterkonstanten-
Abhängigkeit der
T-O-T-Winkel für
die drei T-Atome Al,
Si_I und Si₀ für die
110a-Orientierung. Ge-
strichelt sind jeweils die
theoretischen Verläufe,
die mit Gleichung 7.48
aus dem Tilt-Winkel
berechnet wurden dar-
gestellt. Die Linien
dienen ansonsten nur
der Augenführung.

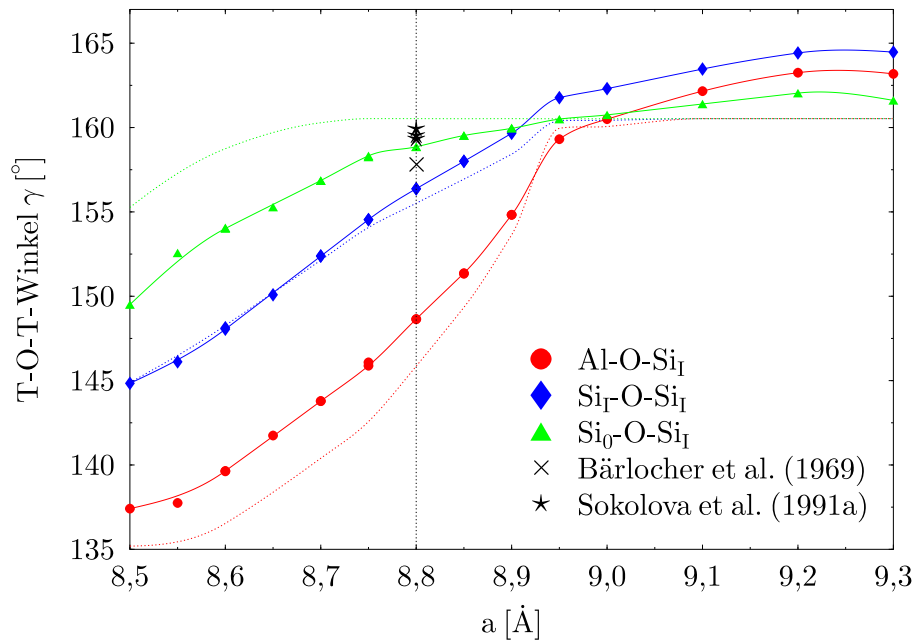
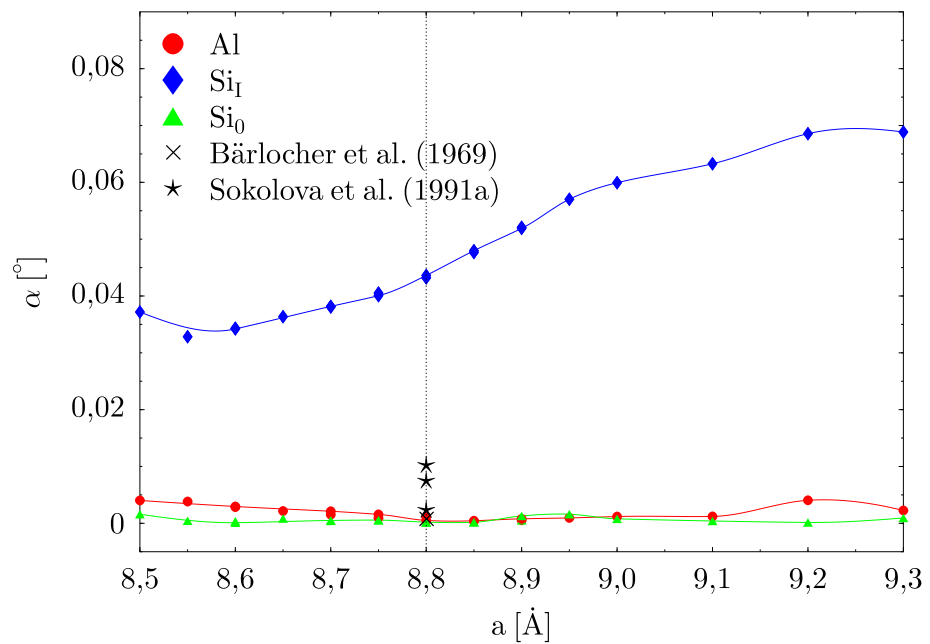


Abbildung 7.22:
Gitterkonstanten-
Abhängigkeit der lon-
gitudinalen Tetraeder-
Verzerrung α für die
drei T-Atome Al, Si_I
und Si₀ für die 110a-
Orientierung. In der
berechneten Struktur ist
nur das Si_IO₄-Tetraeder
signifikant longitudinal
verzerrt. Die Linien
dienen nur der Augen-
führung.



Hinsicht ideales Verhalten. Die Ursache hierfür liegt in der besonderen Art der Verknüpfung in der gewählten Si/Al-Verteilung. Sowohl Al als auch Si_0 besitzen vier identische Nachbarn. Somit ergibt sich ein Spannungsfeld, das keine longitudinale Verzerrung zulässt. In Gleichung 7.49 ergibt vor allem eine ungleichmäßige Verteilung der vier T–O-Bindungslängen einen deutlichen Wert für α . Dies ist beim Si_I der Fall, die Bindungslängen variieren um etwa 3 %. In Abbildung 7.23 ist der zweite Parameter der Tetraeder-Verzerrung, die Winkel-Verzerrung ψ , als Funktion der Gitterkonstanten dargestellt. Auffallend ist das ausgeprägte Minimum der

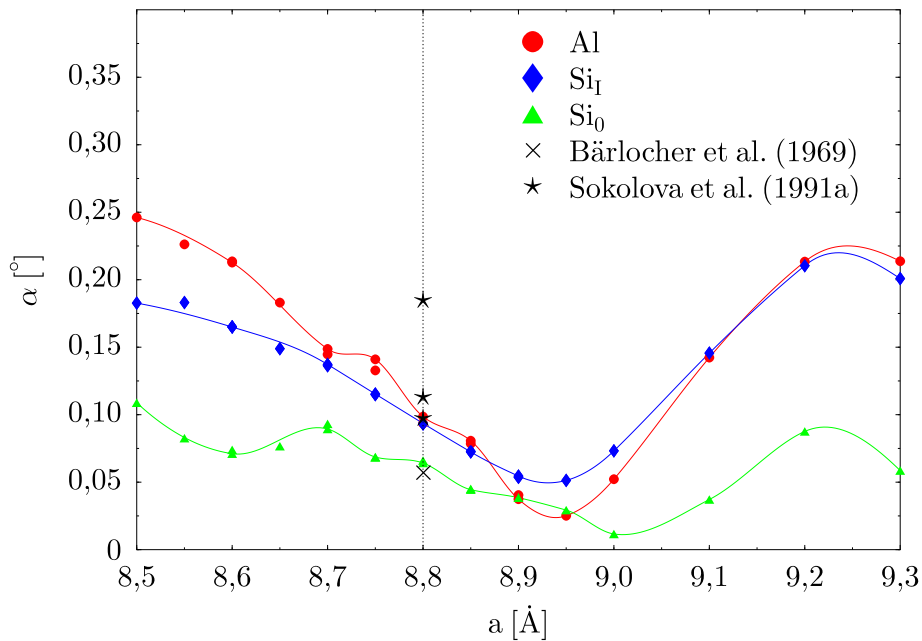


Abbildung 7.23: Gitterkonstanten-Abhängigkeit der Winkel-Verzerrung der drei TO_4 -Tetraeder für die 110a-Orientierung. Die vertikale Linie gibt die Gleichgewichts-Gitterkonstante an. Die übrigen Linien dienen nur der Augenführung.

Verzerrung bei die Gitterkonstante, bei der die vollständige Expansion des Gerüstes erreicht ist. Mit weiterer Zunahme des Volumens kommt es erneut zu einer Tetraeder-Verzerrung. Die stärksten Winkel-Verzerrungen treten offensichtlich um die Al-Tetraeder auf, wobei ein vollständiger Abbau der Verzerrung selbst in der zweiten „Koordinationsphäre“, beim Si_0 , noch nicht erreicht ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Hauptmechanismus für die Volumenreduktion das Tilten der Tetraeder ist. Nur wenn der Tilt-Winkel bei der Ausdehnung der Elementarzelle null wird, kommt es zu einer deutlichen Dehnung der T–O-Bindungen. Eine hypothetische Phasenumwandlung, bei der sich der partiell kollabierte β -Käfig vollexpandieren würde, liegt im Bereich „negativen“ Drucks (Abb. 7.17 auf Seite 103), der auch als Bereich hoher Temperatur interpretiert werden kann. Das Aluminium wirkt als Baufehler in der Struktur und führt zu einer Verzerrung in seinem Umfeld. Die Sodalith-Struktur ist offensichtlich nicht groß genug, um die Verzerrungen auf die direkte Nachbarschaft des AlO_4 -Tetraeders zu begrenzen. Selbst die Tetraeder, die einen maximalen Abstand zum Aluminium besitzen, Si_0 , zeigen noch geringe Verzerrungen. Allerdings wird der größte Teil der Verzerrung bereits in der ersten Koordinationsphäre von dem Si_I abgebaut.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Diskussion

Um Wechselwirkungen zwischen kleinen Molekülen und einem sie umgebenden Gerüstes besser zu verstehen, wurden in dieser Arbeit Untersuchungen an Tetramethylammonium-Sodalith, einem Modellsystem für zeolith-artige Gast-Wirt-Systeme, durchgeführt. Mit Hilfe von vergleichenden Experimenten an Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat, einem Clathrathydrat mit sodalith-artiger Struktur, sollte der Einfluß der Wirtstruktur auf Wechselwirkungen bestimmt werden.

Hochaufgelöste Synchrotronstrahlungsbeugung an pulverförmigen Proben von synthetischem TMASOD zeigt eine deutliche Linienverbreiterung, verglichen mit der Auflösungsfunktion des Diffraktometers. Die Ursache hierfür ist eine Unterbesetzung der β -Käfige, die eine effektive Verteilung der Gitterkonstante mit einer Standardabweichung von 0,43(1) % zur Folge hat. Im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und etwa 10 K bleibt das Diffraktogramm nahezu unverändert, die Struktur bleibt kubisch.

Pulverdiffraktion mit einer DAC bei Drücken von bis zu 5 GPa ergibt für TMASOD einen Kompressionsmodul von 24,6(7) GPa mit einer Druckabhängigkeit von 4,6(4) (BM-EOS). Dies ist für Sodalithe ein sehr niedriger Wert. Aufgrund der oben erwähnten Unterbesetzung der Käfige ist zu vermuten, daß dieser Kompressionsmodul im Vergleich zu dem eines idealen TMASOD erniedrigt ist. Es gibt keine Hinweise auf Phasenumwandlungen in diesem Bereich.

Quasielastische Neutronenstreuung von TMASOD und TMAHPH unterhalb Raumtemperatur mit verschiedenen Energieauflösungen zeigt für beide Substanzen eine deutliche quasielastische Linienverbreiterung, die sich oberhalb etwa 200 K mit einem Arrhenius-Gesetz beschreiben läßt. Für TMASOD ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 0,15(2) eV, für TMAHPH etwa 0,10(3) eV. Diese Werte sind vergleichsweise groß und zeigen, daß die zugehörigen Prozesse selbst bei Raumtemperatur nur sehr gering angeregt sind. Die numerischen Schwierigkeiten bei der Auswertung könnten auf die Existenz mehrerer solcher Prozesse deuten, dies müßte man mit Experimenten oberhalb Raumtemperatur verifizieren.

²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie an TMASOD zeigt die Existenz von fünf unterschiedlichen Silizium-Lagen in der Probe. Das hieraus berechnete Si/Al-Verhältnis von 2,6(1) ist nicht vereinbar mit einer möglichen chemischen Zusammensetzung der Probe und deutet im Einklang mit Mikrosonden-Analysen auf die Existenz einer amorphen siliziumhaltigen Fremdphase, deren ²⁹Si-Signale das Spektrum von TMASOD überlagern und somit verfälschen.

^1H - und ^{13}C - T_1 -Relaxationszeitmessungen an TMASOD und TMAHPH unterhalb Raumtemperatur bestätigen die Existenz von TMA in beiden Strukturen. Die Anpassung einer BPP-Gleichung an ^{13}C - T_1 ergibt für TMASOD eine Aktivierungsenergie von 0,093(4) eV und für TMAHPH 0,142(4) eV. Die Korrelationszeiten liegen bei 2,2(4) ps und 0,07(1) ps. Für ^1H - T_1 ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 0,046(2) eV mit einer Korrelationszeit von 0,55 ps. Die externe Reorientierung des TMA-Kations, die an ^{13}C - T_1 gekoppelt ist, findet also in TMASOD in einem flacheren Potential statt. Da die Aktivierungsenergie für ^1H geringer als für ^{13}C ist, ist zu vermuten, daß es sich um unterschiedliche Prozesse handelt. Da allerdings die Aktivierungsenergie für Methylgruppen-Rotationen zu gering erscheint, ist ^1H - T_1 wohl ebenfalls einer externen TMA-Reorientierung zuzuordnen.

Tiefemperatur-Raman-Spektroskopie an TMASOD zeigt keine Anzeichen einer Linienaufspaltung, im Gegensatz zu entsprechenden Untersuchungen an TMAHPH. Dies ist ein weiteres Indiz, daß die Wechselwirkungen in TMAHPH stärker sind als in TMASOD. Offensichtlich ist bei etwa 10 K das TMA in TMAHPH in einem asphärischen Potential eingefroren, während sich bei TMASOD eine Abweichung vom Sphärischen nicht erkennen läßt.

Auf DFT basierende Computer-Experimente an freiem TMA wurden verwendet, um die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen in den Raman-Spektren von TMASOD und TMAHPH zu verifizieren bzw. zu korrigieren. Desweiteren zeigt sich, daß die gestaffelte Konformation von TMA um 0,95 eV stabiler als die ekliptische ist. Übergänge aus der gestaffelten in die ekliptische Konformation ergeben Torsionspotentiale für Methylgruppen von etwa 0,17 eV. Vergleichsrechnungen an freiem Ethan ergeben dort eine Barrierenhöhe von etwa 0,11 eV in guter Übereinstimmung mit einem experimentellen Wert von 0,13 eV. Somit ist anzunehmen, daß bei den Rechnungen an TMA eine vergleichbare Signifikanz vorliegt. Bemerkenswerterweise zeigt sich sowohl bei der Methylgruppen-Rotation von Ethan als auch von TMA eine deutliche Symmetrierniedrigung der Methylgruppe für Übergangskonformationen.

Auf DFT basierende Computer-Experimente an TMASOD mit einer wohlgeordneten Si/Al-Verteilung zeigen, daß die sogenannte 110a-Orientierung des TMA-Kations gegenüber anderen Orientierungen energetisch begünstigt ist und somit die Gleichgewichtsorientierung darstellt. Für diese Orientierung ergibt sich ein Kompressionsmodul von 51(1) GPa (EOS mit konstantem K). Dies ist zwar ein deutlich höherer Wert als der experimentell bestimmte, der Unterschied ist aber im Rahmen eines Modells mit unterbesetzten β -Käfigen für die synthetische Probe verständlich. Die Größenordnung des berechneten Wertes stimmt sehr gut mit dem Kompressionsmodul typischer Sodalith-Strukturen überein. Die Energiedifferenzen zu den übrigen Konfigurationen lassen sich als Aktivierungsenergien für Reorientierungen deuten und betragen etwa 0,17 eV. Somit sind sie im Rahmen dieser Rechnungen nicht von den Torsionspotentialen der internen Methylgruppen-Rotation zu unterscheiden. Eine Geometrieanalyse der berechneten Strukturen zeigt, daß die druckbedingte Volumenreduktion durch einen Tilt-Mechanismus verursacht wird, der auch bereits in der Gleichgewichtsstruktur das Gerüst partiell kollabieren läßt. Die eingebauten AlO_4 -Tetraeder erzeugen lokal sehr starke Verzerrungen, die beim übernächsten Nachbarn noch schwach zu erkennen sind. Die direkten Nachbarn verknüpfen mit AlO_4 und SiO_4 zwei Tetraeder mit deutlich unterschiedlicher Größe und sind entsprechend verzerrt.

Im Rahmen von Vorarbeiten wurde die Struktur CsHSO_3 mit „ab initio“-Rechnungen

bei Drücken bis zu 60 GPa untersucht. Es konnte die Existenz des HSO_3^- -Anions bestätigt werden. Die Kompressibilität ist mit einem Kompressionsmodul von 12(1) GPa und einer Druckabhängigkeit von K_0 von 6,2(2) (BM-EOS) sehr hoch. Interessanterweise kommt es ab einem Druck von etwa 20 GPa zu einer derartigen Annäherung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome zweier benachbarter HSO_3^- -Anionen, daß man von einem dreidimensional vernetzten Wasserstoffbrücken-System ausgehen könnte. Allerdings steht dies in einem gewissen Widerspruch zu der Tendenz der S-H-Streckschwingungs-Frequenz, unter Druck kontinuierlich zuzunehmen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß für ein tieferes Verständnis der Dynamik von Molekülen und Kationen in Kristallen eine detaillierte Kenntnis der Kristallstruktur sehr wichtig ist. Mit den Methoden der „ab initio“-Computer-Experimenten lassen sich ergänzend zu klassischen Methoden wichtige Informationen gewinnen, die ansonsten nicht zu bestimmen wären. Im Gegensatz dazu zeigen sich erst in den klassischen Experimenten, welche realen Baufehler in der Natur auftreten, die Substanzen oft interessant und untersuchenswert machen.

Anhang A

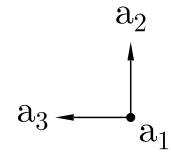
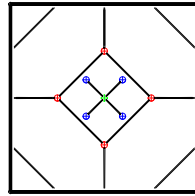
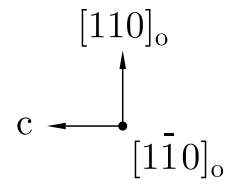
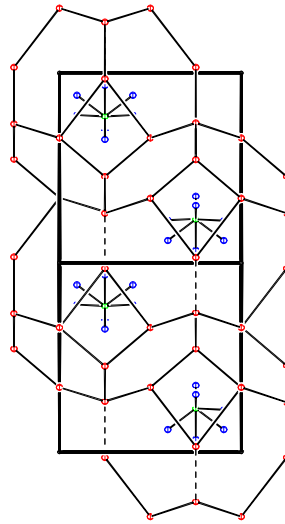
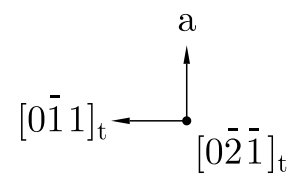
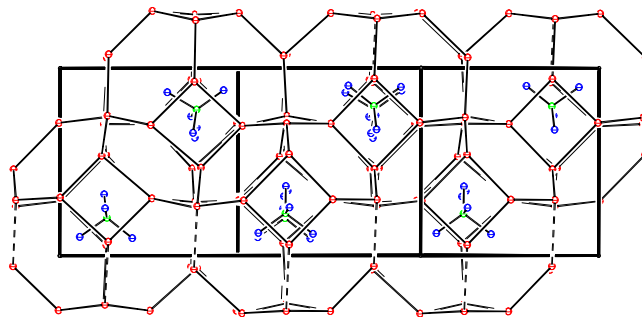
Vergleich von α , β -TMAHPH und β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O

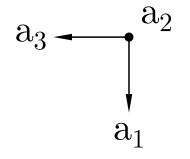
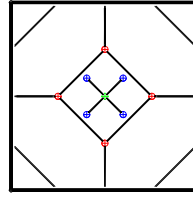
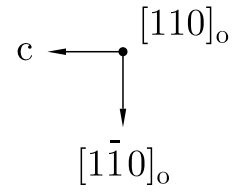
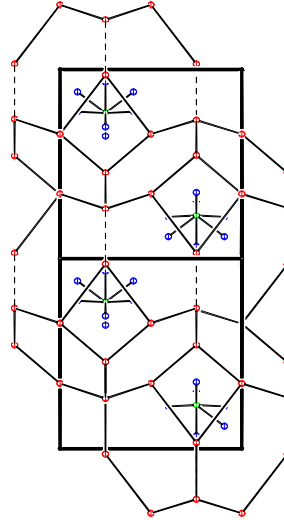
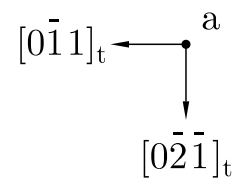
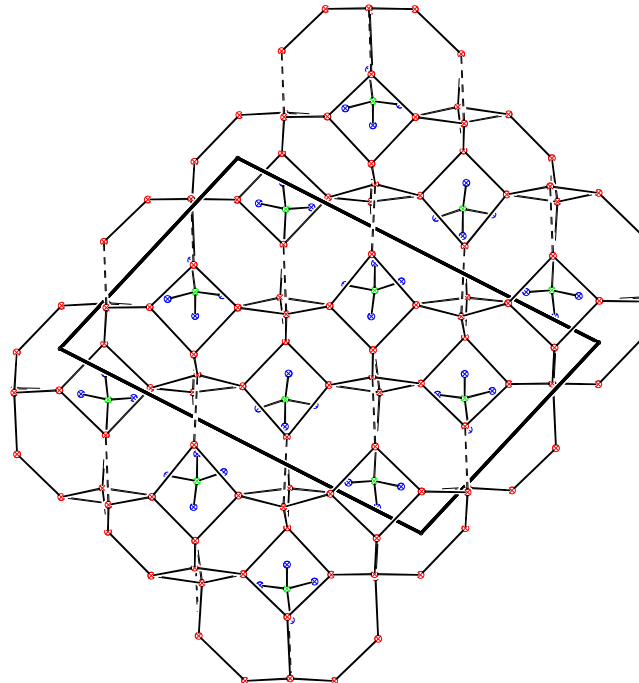
Im folgenden werden die Strukturen von α , β -TMAHPH und β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O einander gegenübergestellt, um aus dem Blickwinkel einer pseudokubischen Aufstellung die strukturellen Verzerrungen, die in den beiden erstgenannten Phasen auftreten, besser zu verstehen. Mit einer pseudokubischen Aufstellung ist folgendes gemeint: Die maximale Symmetrie einer fiktiven Struktur mit der Topologie¹ des Hydroxid-Hydrat-Gerüsts einer der obigen Strukturen ist kubisch. Mit diesem Ansatz lassen sich pseudokubische Achsen in den drei Strukturen finden. Dies bedeutet, daß die pseudokubischen Achsen „senkrecht“ zu den 4er-Ringen der β -Käfige liegen, auch wenn diese stark verzerrt sind. In Tabelle A.1 sind die Beziehungen der Achsen in den verschiedenen Aufstellungen gegeben. Die ausgezeichnete C–N-Richtung, entlang welcher sich die TMA-Kationen in β -TMAHPH ordnen, liegt parallel $[\bar{1} 1 0]_k$, die Kanten öffnen sich parallel $[1 1 0]_k$ und die „Kanäle“ liegen entlang $[0 0 1]_k$.

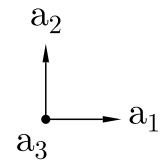
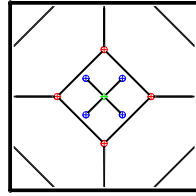
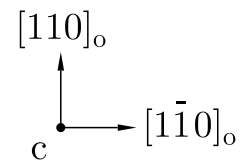
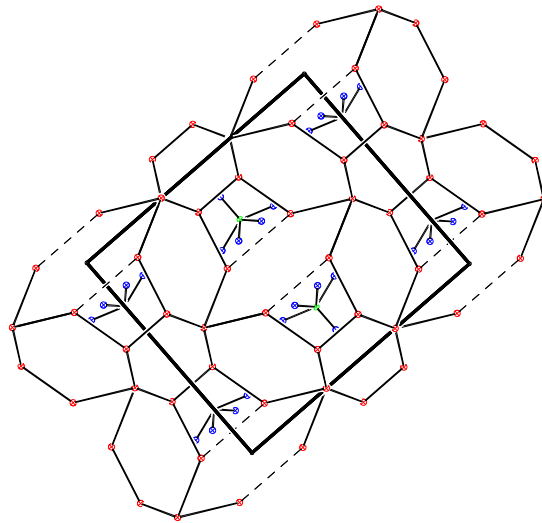
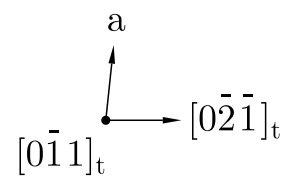
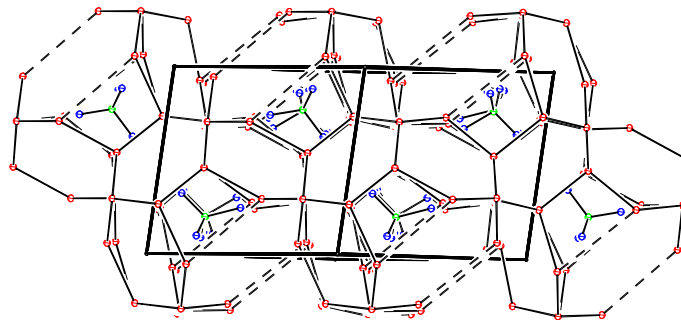
β -TMAOH \cdot 4,6 H ₂ O	β -TMAOH \cdot 5 H ₂ O	α -TMAOH \cdot 5 H ₂ O
<i>Cmcm</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
$[1 0 0]_o$	$[1 1 0]_k$	$[1 \frac{2}{3} \frac{1}{3}]_t$
$[0 1 0]_o$	$[\bar{1} 1 0]_k$	$[1 \frac{2}{3} \frac{1}{3}]_t$
$[0 0 1]_o$	$[0 0 1]_k$	$[0 \frac{1}{3} \frac{1}{3}]_t$
$[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]_o$	$[1 0 0]_k$	$[0 \frac{2}{3} \frac{1}{3}]_t$
$[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]_o$	$[0 1 0]_k$	$[1 0 0]_t$
$[0 0 1]_o$	$[0 0 1]_k$	$[0 \frac{1}{3} \frac{1}{3}]_t$
$[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]_o$	$[0 1 0]_k$	$[1 0 0]_t$
$[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1]_o$	$[\bar{1} 0 \bar{1}]_k$	$[0 1 0]_t$
$[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 2]_o$	$[\bar{1} 0 2]_k$	$[0 0 1]_t$

Tabelle A.1: Die Beziehungen der Achsen in α , β -TMAHPH und β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O. Die Richtungsangaben sind mit den Indizes o (orthorhombisch), k (kubisch) und t (triklin) gekennzeichnet. Diese Indizes geben an, auf welches Gitter sich die Richtungsangabe jeweils bezieht. Die Richtungen innerhalb einer Zeile verlaufen annähernd parallel.

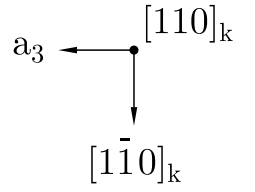
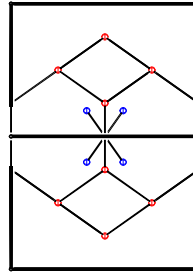
¹Die Protonen bleiben bei dieser Betrachtung unberücksichtigt.

β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O β -TMAOH \cdot 5 H₂O α -TMAOH \cdot 5 H₂OAbbildung A.1: Blick parallel $[100]_k$.

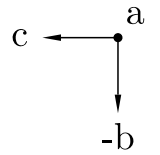
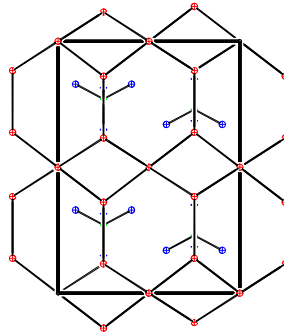
β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O β -TMAOH \cdot 5 H₂O α -TMAOH \cdot 5 H₂OAbbildung A.2: Blick parallel $[010]_k$.

β -TMAOH \cdot 4,6 H_2O  β -TMAOH \cdot 5 H_2O  α -TMAOH \cdot 5 H_2O Abbildung A.3: Blick parallel $[001]_k$.

β -TMAOH \cdot 4,6 H₂O



β -TMAOH \cdot 5 H₂O



α -TMAOH \cdot 5 H₂O

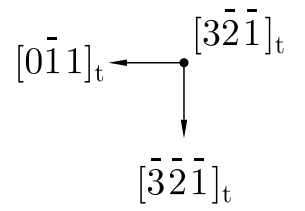
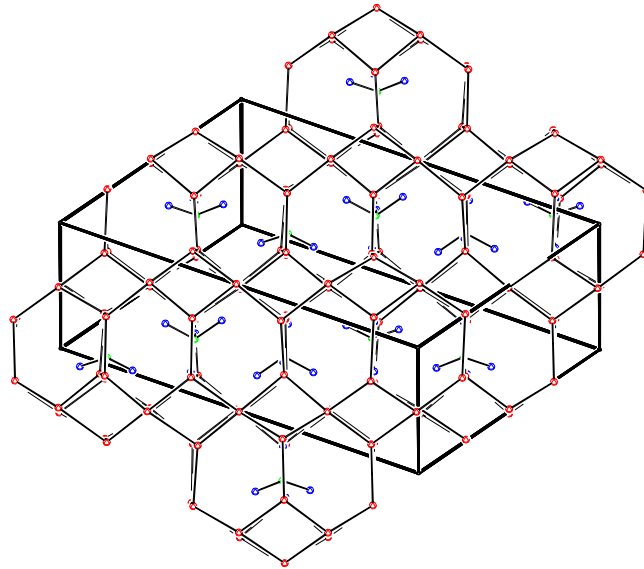
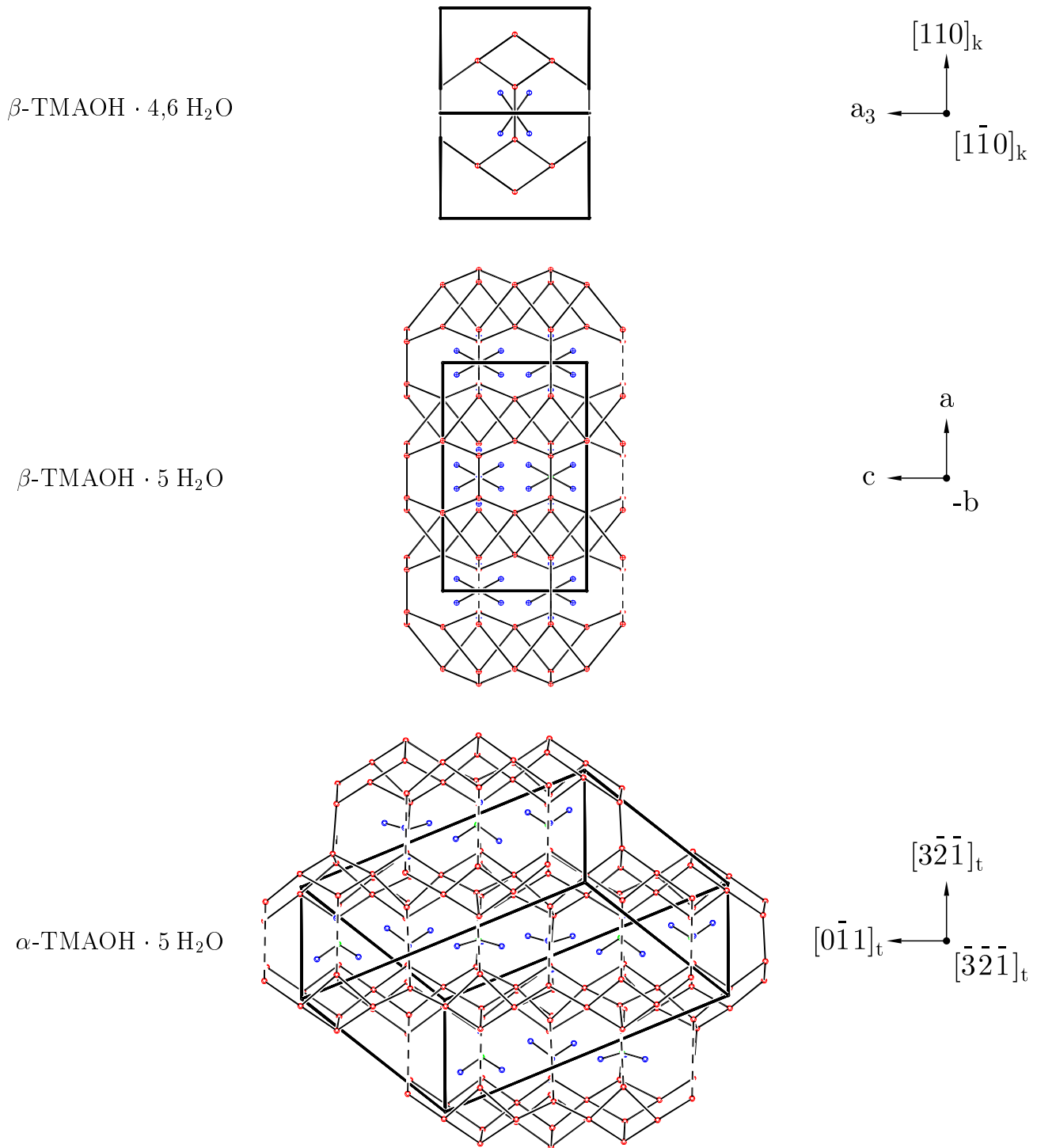


Abbildung A.4: Blick parallel $[110]_k$.

Abbildung A.5: Blick parallel $[1\bar{1}0]_k$.

Anhang B

Isotherme Zustandsgleichungen

Der thermodynamische Zustand eines Systems ist in der Regel durch den Druck P , die Temperatur T und das spezifische Volumen V definiert. Die Gleichung, die diese Variablen miteinander verknüpft, nennt man Zustandsgleichung (equation of state), die auch mit EOS abgekürzt wird (Poirier, 1991). Im folgenden werden nur isotherme Zustandsgleichungen betrachtet, die also P mit V verknüpfen. Ist die Zustandsgleichung bekannt, so kann der Kompressionsmodul (bulk modulus)

$$K = -V \frac{dP}{dV} = -\frac{dP}{d \ln V} \quad (\text{B.1})$$

und dessen Druckabhängigkeit

$$K' = \frac{dK}{dP} \quad (\text{B.2})$$

berechnet werden. Da beide Parameter selber wieder Funktionen von P sind, werden üblicherweise die Werte bei 0 GPa mit dem Index 0 angegeben. Die jeweilige Druckabhängigkeit von K und K' ist natürlich abhängig von der zugrundeliegenden Zustandsgleichung, so daß diese mitangegeben werden muß. Die Dimension von K_0 ist üblicherweise GPa, K'_0 ist dimensionslos. Der Kompressionsmodul beschreibt die Fähigkeit einer Substanz, einem extern auferlegten Druck zu widerstehen. Der reziproke Wert ist die Kompressibilität. Je kleiner der Kompressionsmodul, desto größer ist also die Kompressibilität und desto leichter läßt sich das Volumen einer Substanz unter Druck verkleinern. Mit diesen beiden Zahlenwerten läßt sich also die Druckabhängigkeit einer Substanz quantifizieren. Manchmal wird bei kubischen Substanzen der lineare Kompressionsmodul K_l bzw. als reziproker Wert die lineare Kompressibilität angegeben. Mit

$$V = a^3 \quad (\text{B.3})$$

ergibt sich einfach:

$$K_l = -a \frac{dP}{da} = -a \frac{dP}{dV} \frac{dV}{da} = -a \frac{dP}{dV} 3a^2 = -3V \frac{dP}{dV} = 3K. \quad (\text{B.4})$$

Der einfachste Ansatz für eine Zustandsgleichung ist die oft benutzte lineare Anpassung an einen Volumen-Druck-Datensatz mit

$$V(P) = V_0 \left(1 - \frac{P}{K_0} \right). \quad (\text{B.5})$$

Mit Gleichung B.1 und B.2 ergibt sich

$$K(P) = K_0 - P \quad (\text{B.6})$$

und

$$K' = K'_0 = -1. \quad (\text{B.7})$$

Da offensichtlich diese Druckabhängigkeit von K für die meisten Substanzen unphysikalisch sein dürfte, ist diese Zustandsgleichung nur aufgrund ihrer Einfachheit zu rechtfertigen (Abb. B.1 auf Seite 124). Mit den heutigen Möglichkeiten, nahezu beliebige Funktionen an Datensätze numerisch anzupassen, ist es eigentlich angemessener, zumindest den Ansatz mit einer konstanten Kompressibilität zu wählen:

$$V(P) = V_0 e^{-\frac{P}{K_0}}, \quad (\text{B.8})$$

mit

$$K = K_0. \quad (\text{B.9})$$

Neben diesen einfachen empirischen Näherungen gibt es ebenfalls einige Zustandsgleichungen, bei denen versucht wurde, die Form theoretisch zu begründen. Zugrunde liegt die Theorie der „endlichen Verzerrung“ (finite strain), bei der im Laufe der Kompression eines Volumenelementes eine bereits existierende Verzerrung mitberücksichtigt wird (s. Poirier, 1991, S. 58 ff.). Die Kompressibilität nimmt also mit zunehmender Kompression ab. Murnaghan hat 1967 gezeigt, daß man im Rahmen dieser Theorie eine Näherung bekommt, für die

$$K = K_0 + K'_0 P \quad (\text{B.10})$$

gilt. Die zugehörige Murnaghan-Zustandsgleichung lautet

$$P = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_0} - 1 \right]. \quad (\text{B.11})$$

Schließlich soll hier noch kurz auf die wichtige Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung dritter Ordnung (third-order Birch-Murnaghan equation of state) eingegangen werden, da diese bei der Auswertungen der eigenen Messungen verwendet wurde. Mit Hilfe der Gleichungen B.1 und B.2, der partiellen Ableitung der freien Energie (Helmholtz free energy) F nach dem Volumen

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (\text{B.12})$$

und folgender Entwicklung der freien Energie

$$F = a f^2 + b f^3, \quad (\text{B.13})$$

mit dem „eulerian strain“

$$f = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right), \quad (\text{B.14})$$

ergibt sich nach einer länglichen, aber unkomplizierten Rechnung die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung dritter Ordnung (Birch, 1978):

$$P(V) = \frac{3K_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}. \quad (\text{B.15})$$

Als zusätzliches Ergebnis erhält man¹

$$a = \frac{9}{2}K_0V_0, \quad (\text{B.16})$$

und

$$b = \frac{9}{2}K_0V_0(K'_0 - 4) = a(K'_0 - 4). \quad (\text{B.17})$$

Man erkennt, daß für $K'_0 = 4$ die Entwicklung der freien Energie nach dem quadratischen Term abbricht. Diese Näherung ergibt die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung zweiter Ordnung. Ein naiver Ansatz würde dem Grenzfall $K'_0 = 0$ ein lineares Verhalten zuschreiben, es zeigt sich jedoch, daß solch eine Zustandsgleichung ebenso unphysikalisch wie eine Gerade ist. In Abbildung B.1 auf der nachfolgenden Seite sind zum Vergleich die NaCl-Druck-Volumen-Daten von Decker (1971) zusammen mit dem Druck-Volumen-Verlauf einiger Zustandsgleichungen dargestellt. Zusätzlich ist auch jeweils die Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls angegeben.

Im Rahmen von Computer-Experimenten erhält man oft die totale Energie als Funktion des Volumens einer Substanz. Mit Gleichung B.12 ist es möglich, durch Integration der EOS einen analytischen Ausdruck für die Energie zu bekommen. So läßt sich also z.B. die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung in eine Form $E = E_{\text{BM}}(V, V_0, K_0, K'_0)$ bringen. Diese Funktion kann dann in einer nichtlinearen Optimierung an die Datenpunkte angepaßt werden und man erhält V_0 , K_0 und K'_0 für die jeweilig verwendete EOS.

In Tabelle B.1 sowie 6.2 auf Seite 42 sind beispielhaft einige Substanzen mit ihrem Kompressionsmodul aufgelistet (s. z.B. Knittle, 1995).

Tabelle B.1: Der Kompressionsmodul einiger ausgewählter Minerale. Die Anpassung der Daten für Diamant wurde mit einer Murnaghan-Zustandsgleichung durchgeführt (z.B. Knittle, 1995, S. 101 ff.). Ansonsten liegt den Werten eine Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung dritter Ordnung zugrunde.

Mineral	chemische Formel	K (GPa)	K'	Literatur
Diamant	C	444(3)	1,9(3)	(Alexandrov et al., 1987)
Fluorit	CaF ₂	81(1)	5,2(4)	(Angel, 1993)
Halit	NaCl	23,8(1)	4,8(1)	(Decker, 1971) ^a
Quartz	SiO ₂	37,1(2)	6(1)	(Levien et al., 1980)
Coesit	SiO ₂	96(3)	8(2)	(Levien und Prewitt, 1981)
Stishovit	SiO ₂	313(4)	2(1)	(Ross et al., 1990)

^aAn die Daten von Decker (1971) wurde im Rahmen der eigenen Untersuchungen eine Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung dritter Ordnung angepaßt.

¹Die Konstante a ergibt sich aus der Nebenbedingung $K(V_0) = K_0$, b aus $K'(V_0) = K'_0$.

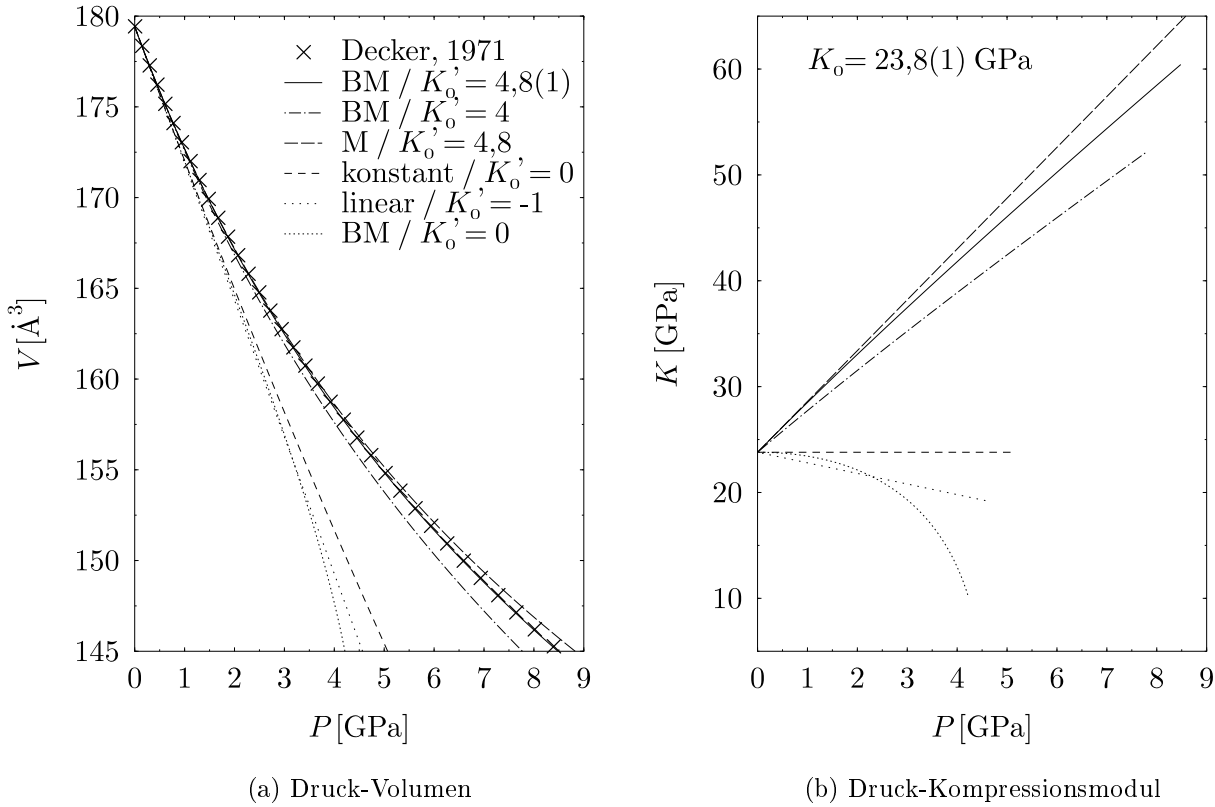


Abbildung B.1: Graphischer Vergleich einiger verschiedener Zustandsgleichungen mit $K_0 = 23,8$ GPa. In (a) sieht man die Druckabhängigkeit des Elementarzellenvolumens von NaCl nach Decker (1971). Mit einer durchgezogenen Linie ist eine angepasste Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung dritter Ordnung (BM) mit $K'_0 = 4,8$ eingezeichnet. Zusätzlich sind mit unterschiedlich gestrichelten Linien sowohl die BM für abweichende K'_0 als auch die Murnaghan-Zustandsgleichung (M) mit $K'_0 = 4,8$, die lineare Zustandsgleichung und die Zustandsgleichung mit einer konstanten Kompressibilität dargestellt. Die BM mit $K'_0 = 4$ entspricht der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung zweiter Ordnung. In (b) sieht man mit der gleichen Signatur die zugehörigen Druckabhängigkeiten des jeweiligen Kompressionsmoduls. Man erkennt deutlich das unphysikalische Verhalten des „linearen“- und „konstanten“-Ansatzes. Die Gültigkeit des konstanten Ansatzes beschränkt sich auf eine infinitesimale Kompression, und ist somit für eine endliche Kompression ebenfalls ungeeignet.

Anhang C

Erste Variation eines Funktionals

Im folgenden wird gezeigt, wie ein Extremalproblem eines Funktionals auf eine Differentialgleichung zweiter Ordnung zurückgeführt werden kann (z.B. Reinhardt und Soeder, 1982; Parr und Yang, 1989). Es sei folgende Problemstellung gegeben: Gesucht wird das Extremum des Funktionals $F[\rho(\mathbf{r})]$, das sich durch folgendes Integral darstellen läßt

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \int_a^b f(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (\text{C.1})$$

Ein notwendiges Kriterium für ein Extremum von F an der Stelle ρ_0 ist das Verschwinden der Gâteaux-Ableitung, die auch erste Variation von F genannt wird

$$\frac{\partial F}{\partial \rho}[\rho_0] = \delta F = 0. \quad (\text{C.2})$$

Hierfür wird eine Funktion $\phi(\mathbf{r})$ eingeführt, mit deren Hilfe sich die Funktion $\rho(\mathbf{r})$ im Sinne von

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \epsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{C.3})$$

variieren läßt. Es sollen die Randbedingungen $\phi(a) = \phi(b) = 0$ gelten. Mit diesem Ansatz kann man schreiben

$$\begin{aligned} \delta F &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\frac{F[\rho_0 + \epsilon \phi] - F[\rho_0]}{\epsilon} \right] \\ &= \left\{ \frac{d}{d\epsilon} F[\rho_0 + \epsilon \phi] \right\}_{\epsilon=0} \\ &= \int_a^b \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \phi + \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \nabla \phi \right) d\mathbf{r} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Partielle Integration¹ führt zu

$$\begin{aligned} 0 &= \int_a^b \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \phi - \nabla \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \phi \right) d\mathbf{r} + \left[\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \phi \right]_a^b \\ &= \int_a^b \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} - \nabla \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \phi d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

¹Partielle Integrationsregel: $\int f g' = f g - \int f' g$

da wegen der Randbedingung der letzte Summand 0 ist. Der Ausdruck in Klammern wird auch Funktionalableitung genannt und mit

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \nabla \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \quad (\text{C.6})$$

bezeichnet. Man erkennt, daß sich der Ausdruck für „lokale“ Funktionale, d.h. $F = F[\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})]$, vereinfacht zu

$$F \text{ lokal} \quad \Longrightarrow \quad \frac{\delta F}{\delta \rho} = \frac{\partial f}{\partial \rho}, \quad (\text{C.7})$$

Da die Funktion $\phi(\mathbf{r})$ allgemein gewählt werden kann, wird das Integral nur 0, wenn folgende sogenannte Eulersche Differentialgleichung gilt

$$\frac{\partial f}{\partial \rho}(\mathbf{r}, \rho, \nabla \rho) - \nabla \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho}(\mathbf{r}, \rho, \nabla \rho) = 0. \quad (\text{C.8})$$

Somit wurde das Problem der Extremalbestimmung auf eine Differentialgleichung zweiter Ordnung zurückgeführt. Eindimensional ergibt sich durch Differentiation nach t

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial \rho'} - \rho' \frac{\partial^2 f}{\partial \rho \partial \rho'} - \rho'' \frac{\partial^2 f}{(\partial \rho')^2} \right) (t, \rho, \rho') = 0. \quad (\text{C.9})$$

Für die Formulierung einer hinreichenden Bedingung für ein Extrema benötigt man die zweite Gâteaux-Ableitung. Insbesondere wird diese auch benötigt, um das Vorhandensein eines Minimums zu verifizieren. In der Praxis wird dies dem Problem entsprechend meist stillschweigend angenommen (s. Parr und Yang, 1989, S. 253). Funktionale mit Nebenbedingungen lassen sich durch Einführung von Lagrangeschen Multiplikatoren auf solche ohne Nebenbedingungen zurückführen. Mit der Nebenbedingung

$$G[\rho(\mathbf{r})] = \int_a^b g(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = L \quad (\text{C.10})$$

wird ein neues Funktional \tilde{F} definiert

$$\tilde{F}[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - \lambda(G[\rho(\mathbf{r})] - L). \quad (\text{C.11})$$

Hiermit ergibt sich dann eine verallgemeinerte Eulersche Differentialgleichung, die als Bedingungen für ein Extremum zu lösen ist

$$\begin{aligned} \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \rho} &= \frac{\delta F}{\delta \rho} - \lambda \frac{\delta G}{\delta \rho} \\ &= \frac{\partial f}{\partial \rho} - \nabla \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} - \lambda \frac{\partial g}{\partial \rho} + \lambda \nabla \frac{\partial g}{\partial \nabla \rho} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Anhang D

CsHSO₃-Strukturparameter zwischen 0 und 60 GPa

Im folgenden sind die Atomkoordinaten von Cs, H und O, die Gitterkonstanten für die rhomboedrische und hexagonale Aufstellungen von CsHSO₃ und das Elementarzellenvolumen von CsHSO₃ für zehn verschiedene Drücke zwischen 0 und 60 GPa angegeben. Die Strukturen wurden mit dem Programm CASTEP berechnet. Das Elementarzellenvolumen berechnet sich mit den rhomboedrischen Gitterkonstanten a und α zu

$$V = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos \alpha^2 + 2 \cos \alpha^3}, \quad (\text{D.1})$$

die hexagonalen Gitterkonstanten a_{hex} und c_{hex} sind

$$a_{\text{hex}} = a \sqrt{2(1 - \cos \alpha)}, \quad (\text{D.2})$$

und

$$c_{\text{hex}} = a \sqrt{3(1 + 2 \cos \alpha)}. \quad (\text{D.3})$$

Tabelle D.1: Atomkoordinaten von CsHSO₃ für 0 GPa.

Raumgruppe $R3m$ / $a = 4,7799 \text{ \AA}$, $\alpha = 82,6126^\circ$

Atom	Wyckoff- Position	Lage- symmetrie	Besetzung	x	y	z
Cs	$1a$	$3m$	1	0	0	0
H	$1a$	$3m$	1	0,59452	0,59452	0,59452
S	$1a$	$3m$	1	0,44891	0,44891	0,44891
O	$3b$	$.m$	1	0,16057	0,53240	0,53240

Tabelle D.2: Die strukturellen Parameter von CsHSO₃ zwischen 0 und 60 GPa in der Raumgruppe $R3m$. Die Wyckoff-Positionen und Lagesymmetrien sind in Tabelle D.1 auf der vorangehenden Seite angegeben.

Druck	rhomboedr. Metrik		hexagonale Metrik		Volumen	Atomkoordinaten			
P (GPa)	a (Å)	α (°)	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)	V (Å ³)	x_{S}	x_{O}	y_{O}	x_{H}
0	4,7799	82,6126	6,31026	9,28269	106,7037	0,44891	0,16057	0,53240	0,59452
1	4,6255	84,6255	6,22755	8,72982	97,7351	0,44990	0,15582	0,53168	0,60447
3	4,4886	85,7719	6,10935	8,32798	89,7303	0,44773	0,14639	0,52917	0,60911
5	4,3947	86,8140	6,03986	8,02375	84,4970	0,44821	0,14215	0,52859	0,61524
8	4,2914	87,3717	5,92816	7,76630	78,7889	0,44576	0,13314	0,52601	0,61746
10	4,2408	87,7436	5,87814	7,62900	76,0953	0,44292	0,12707	0,52267	0,61751
20	4,0755	88,5572	5,69059	7,23453	67,6295	0,44069	0,11320	0,51945	0,62323
30	3,9706	88,9183	5,56201	7,00591	62,5661	0,44157	0,10649	0,52027	0,62853
40	3,8892	89,1551	5,45945	6,83491	58,8086	0,44201	0,10063	0,52008	0,63254
50	3,8241	89,3803	5,37876	6,69479	55,9129	0,44188	0,09537	0,51936	0,63497
60	3,7738	89,7261	5,32418	6,56759	53,7430	0,44266	0,09246	0,51899	0,63844

Anhang E

Verfeinerte Parameter der T_1 -„Inversion-Recovery“-NMR-Spektren

T (K)	δ (ppm)	FWHM (ppm)	T_1 (s)
170	2,758(1)	1,158(5)	0,273(1)
180	2,813(1)	1,171(5)	0,281(1)
190	2,877(1)	1,118(4)	0,297(1)
200	2,927(1)	1,094(4)	0,316(1)
210	2,986(1)	1,099(5)	0,337(1)
220	3,026(1)	1,034(4)	0,366(1)
230	3,047(1)	1,025(4)	0,406(1)
240	3,107(1)	1,001(4)	0,429(2)
250	3,103(1)	0,984(3)	0,460(2)
260	3,190(1)	0,969(4)	0,479(2)
265	3,211(1)	0,937(3)	0,501(2)
270	3,190(1)	0,989(4)	0,521(2)
278	3,230(1)	0,876(3)	0,561(2)
285	3,255(1)	0,944(4)	0,548(2)
300	3,285(1)	0,926(3)	0,585(2)
305	3,290(1)	0,934(4)	0,612(3)
310	3,310(1)	0,908(3)	0,599(2)
330	3,397(1)	0,875(3)	0,635(2)
360	3,452(1)	0,838(3)	0,681(3)

Tabelle E.1: Liste der wichtigsten verfeinerten Parameter der ^1H - T_1 -„Inversion-Recovery“-Spektren von TMASOD zwischen 170 und 360 K für eine Resonanzfrequenz von 400,13 MHz. Das zugehörige Modell ist in Gleichung 6.62 auf Seite 62 angegeben. Als Referenzsubstanz wurde Tetramethylsilan verwendet.

Tabelle E.2: Liste der wichtigsten verfeinerten Parameter der ^{13}C - T_1 -„Inversion-Recovery“-Spektren von TMASOD zwischen 170 und 330 K für eine Resonanzfrequenz von 100,62 MHz. Das zugehörige Modell ist in Gleichung 6.62 angegeben. Als Referenzsubstanz wurde Tetramethylsilan verwendet.

T (K)	δ (ppm)	FWHM (ppm)	T_1 (s)
170	57,16(1)	2,32(4)	0,170(4)
180	57,24(1)	2,39(3)	0,193(4)
190	57,26(2)	2,27(4)	0,235(6)
200	57,39(1)	2,32(4)	0,288(6)
210	57,45(1)	1,88(5)	0,349(9)
220	57,56(2)	2,19(5)	0,403(9)
230	57,84(2)	1,98(7)	0,57(2)
240	57,58(2)	2,22(6)	0,61(2)
250	57,78(2)	1,89(7)	0,66(2)
260	58,00(1)	1,72(6)	0,97(5)
265	57,87(3)	2,1(1)	0,94(6)
270	57,70(2)	2,05(7)	1,30(8)
285	58,05(2)	1,9(1)	1,4(1)
300	58,17(2)	1,69(7)	1,6(1)
310	58,20(2)	1,98(7)	1,9(2)
330	58,30(4)	1,3(1)	1,4(3)

Tabelle E.3: Liste der wichtigsten verfeinerten Parameter der ^{13}C - T_1 -„Inversion-Recovery“-Spektren von TMAHPH zwischen 170 und 325 K für eine Resonanzfrequenz von 100,62 MHz. Das zugehörige Modell ist in Gleichung 6.62 angegeben. Als Referenzsubstanz wurde Tetramethylsilan verwendet.

T (K)	δ (ppm)	FWHM (ppm)	T_1 (s)
170	56,084(2)	1,765(9)	0,1133(7)
180	56,197(3)	1,81(1)	0,152(1)
195	56,366(4)	1,87(1)	0,256(3)
210	56,519(3)	1,53(1)	0,448(5)
220	56,545(3)	1,32(1)	0,700(9)
300	57,256(6)	1,09(3)	5,2(2)
315	57,390(6)	1,08(3)	5,8(2)
325	57,280(7)	1,10(3)	5,2(1)

Literaturverzeichnis

- SCM: Home of ADF and BAND (density functional programs for quantum chemistry).
www.scm.com.
- B. Albert und M. Jansen. Synthese, schwingungsspektroskopische Charakterisierung und Einkristallröntgenstrukturanalyse von Tetramethylammoniumcyanat $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OCN}$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 621:464–468, 1995.
- S. Albert, H. S. Gutowsky, und J. A. Ripmeester. On a T_1 and $T_{1\rho}$ Study of Molecular Motion and Phase Transitions in the Tetramethylammonium Halides. *Journal of Chemical Physics*, 56(7):3672–3676, 1972.
- I. V. Alexandrov, A. F. Goncharov, A. N. Zisman, und S. M. Stishov. Diamond at high pressures: Raman scattering of light, equation of state, and high-pressure diamond scale. *Soviet Physics. JETP*, 66:384–390, 1987.
- S. L. Altmann und P. Herzig. *Point-Group Theory Tables*. Clarendon Press, Oxford, 1994.
- R. Angel. The high-pressure, high-temperature equation of state of calcium fluoride, CaF_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5:L141–L144, 1993.
- S. J. Anhouse und M. C. Tobin. Raman spectra of $(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{CH}_3)_4\text{I}$. *Spectrochimica Acta*, 28A:2141–2147, 1972.
- H. Arnold, H. Bartl, H. Fuess, J. Ihringer, K. Kosten, U. Löchner, P. U. Pennartz, W. Prandl, und T. Wroblewski. New powder diffractometer at HASYLAB/DESY. *The Review of Scientific Instruments*, 60:2380–2381, 1989.
- G. B. Bachelet, D. R. Hamann, und M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8):4199–4228, 1982.
- Ch. Bärlocher und W. M. Meier. Synthese und Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Sodalith. *Helvetica Chimica Acta*, 52(189):1853–1860, 1969.
- J. Bednarek, A. Lund, und S. Schlick. Unstable Intermediates in X-Irradiated Clathrate Hydrates: ESR and ENDOR of Tetramethylammonium Hydroxide Pentahydrate (TMNOH). *Journal of Physical Chemistry*, 100:3910–3916, 1996.
- M. Bée. *Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science*. Adam Hilger, Bristol, 1988.
- R. W. Berg. The vibrational spectrum of the normal and perdeuterated tetramethylammonium ion. *Spectrochimica Acta*, 34A:655–659, 1978.

- R. W. Berg. Low temperature vibrational spectroscopy. III. Structural aspects and detection of phase transitions in crystalline alkali metal and tetramethylammonium hexabromotellurates and platinates. *The Journal of Chemical Physics*, 71(6):2531–2540, 1979.
- D. M. Bibby und M. P. Dale. Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems. *Nature*, 317:157–158, 1985.
- F. Birch. Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High Pressures and 300 K. *Journal of Geophysical Research*, 83(B3):1257–1268, 1978.
- D. Bischke. Tieftemperatur-Beugungsuntersuchungen an Nb_3Te_4 , $\text{Nb}_3\text{Te}_3\text{As}$ und $\text{Te}_{0,8}\text{Cr}_5\text{Se}_8$. Diplomarbeit, Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1996.
- N. Bloembergen, E. M. Purcell, und R. V. Pound. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *The Physical Review*, 73(7):679–712, 1948.
- G. L. Bottger und A. L. Geddes. The infrared spectra of the crystalline tetramethylammonium halides. *Spectrochimica Acta*, 21:1701–1708, 1965.
- R. E. Brown und F. Barber. Ab Initio Studies of the Thermochemistry of the Bisulfite and the Sulfonate Ions and Related Compounds. *Journal of Physical Chemistry*, 99(20):8071–8075, 1995.
- T. O. Brun, L. A. Curtiss, L. E. Iton, und R. Kleb. Inelastic Neutron Scattering from Tetramethylammonium Cations Occluded within Zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 109:4118–4119, 1987.
- H. Bürger und S. Biedermann. CH-Valenzschwingungen bei $M(\text{CH}_3)_4$. *Spectrochimica Acta*, 28A:2283–2286, 1972.
- U. Burkert und N. L. Allinger. Pitfalls in the Use of the Torsion Angle Driving Method for the Calculation of Conformational Interconversions. *Journal of Computational Chemistry*, 3:40–46, 1982.
- D. Canet. *NMR – Konzepte und Methoden*. Springer-Verlag, Berlin, 1991. deutsche Übersetzung.
- CASTEP and CETEP Pages. www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep.
- D. M. Ceperley und B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Reviews Letters*, 45:566–569, 1980.
- M. Chall. Tieftemperaturuntersuchungen an Tetramethylammonium-Trichlorogermanat(II). Diplomarbeit, Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1996.
- B. Cowan. *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- A. P. Cracknell. *Applied Group Theory*. Selected Readings in Physics. Pergamon Press, Oxford, 1968.

- D. L. Decker. High-Pressure Equation of State for NaCl, KCl, and CsCl. *Journal of Applied Physics*, 42(8):3239–3244, 1971.
- C. J. J. den Ouden, K. P. Datema, F. Visser, M. Mackay, and M. F. M. Post. On the dynamics of organic-zeolite interactions: Tetramethylammonium in sodalite. *Zeolites*, 11: 418–425, 1991.
- W. Depmeier. Tetragonal Tetrahedra Distortions in Cubic Sodalite Frameworks. *Acta Crystallographica*, B40:185–191, 1984.
- E. G. Derouane und J. B. Nagy. Surface curvature effects on the NMR chemical shift for molecules trapped in microporous solids. *Chemical Physics Letters*, 137(4):341–343, 1987.
- M. T. Dove. *Introduction to Lattice Dynamics*, Bd. 4 in *Cambridge topics in mineral physics and chemistry*. Cambridge University Press, 1993.
- M. T. Dove. Theory of displacive phase transitions in minerals. *American Mineralogist*, 82: 213–244, 1997.
- M. T. Dove, A. P. Giddy, und V. Heine. Rigid unit mode model of displacive phase transitions in framework silicates. *Transactions of the American Crystallographic Association*, 27, 1991.
- K. Dutta, B. Del Barco, und D. C. Shieh. Raman spectroscopy studies of the tetramethylammonium ion in zeolite cages. *Chemical Physics Letters*, 127(3):200–204, 1986.
- P. K. Dutta und D. C. Shieh. Raman Spectroscopic Studies of Aqueous Tetramethylammonium Silicate Solutions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 16(5):312–314, 1985.
- E. A. V. Ebsworth und N. Sheppard. The infra-red spectra of some methylammonium iodides: angle deformation frequencies of NH^+ and H_2^+ groups. *Spectrochimica Acta*, 13:261–270, 1959.
- J. T. Edsall. Raman Spectra of Amino Acids and Related Substances. III. Ionization and Methylation of the Amino Group. *Journal of Chemical Physics*, 5:225–237, 1937.
- E. L. Eliel, N. L. Allinger, St. J. Angyal, und G. A. Morrison. *Conformational Analysis*. Interscience Publishers, New York, 1965.
- G. Engelhardt und D. Michel. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- P. P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, IV. Folge, 64(3):253–287, 1921.
- L. Fan und T. Ziegler. Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules. *Journal of Chemical Physics*, 96(12):9005–9012, 1992a.
- L. Fan und T. Ziegler. Application of Density Functional Theory to Infrared Absorption Intensity Calculations on Transition-Metal Carbonyls. *Journal of Physical Chemistry*, 96: 6937–6941, 1992b.
- E. Fermi. Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds. *Zeitschrift für Physik*, 71:250–259, 1931.

- J. R. Ferraro und J. S. Ziemeck. *Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure*. Plenum Press, New York, 2. Aufl., 1975.
- V. Fock. Näherungsmethoden zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, S. 126–148, 1930.
- G. P. Francis und M. C. Payne. Finite Basis Set Corrections to Total Energy Pseudopotential Calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2:4395–4404, 1990.
- FullProf 3.5. J. Rodriguez-Carvajal, LLB.
- K. Fütterer, W. Depmeier, F. Altorfer, P. Behrens, und J. Felsche. Compression mechanism in trioxane silica sodalite, $[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}] \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 209:517–523, 1994.
- S. Ghose und T. Tsang. Structural Dependence of Quadrupol Coupling Constant e^2qQ/h for ^{27}Al and Crystal Field Parameter D for Fe^{3+} in Aluminosilicates. *American Mineralogist*, 58:748–755, 1973.
- M. J. Gillan. Calculation of the vacancy formation energy in aluminium. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1:689–711, 1989.
- GNUPLOT. www.cs.dartmouth.edu/gnuplot_info.html.
- S. C. Graham. Re-assignments of the C-H stretching vibrations of some group IV tetramethyl molecules. *Spectrochimica Acta*, 26A:345–363, 1970.
- C. Griewatsch. Einkristalluntersuchungen mit einer Diamantstempelzelle, sowie Beugungsuntersuchungen an $\text{Sn}_{0,2}\text{WO}_3$. Diplomarbeit, Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1995.
- C. Griewatsch, B. Winkler, V. Milman, und C. J. Pickard. Prediction of structural parameters and physical properties of CsHSO_3 up to 60 GPa. *Physical Review B*, 57(8):4321–4326, 1998a.
- C. Griewatsch, B. Winkler, und J. White. *High Performance Computing in Science and Engineering '98*, Kap. “Ab initio” High Pressure Study of Tetramethylammonium Sodalite. Transactions of the High Performance Computing Center Stuttgart (HLRS) 1998. Springer Verlag, 1998b.
- F. Guillaume, M. Couzi, und M. Bée. Reorientation of tetramethylammonium ions in TMMC studied by incoherent quasielastic neutron scattering (IQNS). *Physica B*, 180 & 181:714–716, 1992.
- H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie – Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin, 2. Aufl., 1994.
- L. H. Hall. *Group Theory and Symmetry in Chemistry*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
- A. P. Hammersley. FIT2D: An Introduction and Overview. *ESRF Internal Report, ESRF97HA02T*, 1997.

- A. P. Hammersley und C. Riekell. MFIT: Multiple Spectra Fitting Program. *Synchrotron Radiation News*, 2:24–26, 1989.
- A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, und D. Häusermann. Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealized Image or Two-Theta Scan. *High Pressure Research*, 14:235–248, 1996.
- I. Hargittai und M. Hargittai. *Symmetry through the Eyes of a Chemist*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1986.
- K. M. Harmon und I. Gennick. Hydrogen Bonding. V. Possible Existence of Strongly Hydrogen-Bonded Water-Fluoride and Water-Hydroxide Complex Anions, $(F^- \cdot H_2O)_2^{2-}$ and $(OH^- \cdot H_2O)_2^{2-}$, in Tetramethylammonium Ion Salt Hydrates. *Inorganic Chemistry*, 14(8):1840–1845, 1975.
- D. R. Hartree. The wavemechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:89 ff., 1928a.
- D. R. Hartree. The wavemechanics of an atom with a non-coulomb central field. II. Some results and discussion. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:111 ff., 1928b.
- D. R. Hartree. The wavemechanics of an atom with a non-coulomb central field. III. Term values and intensities in optical spectra. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:426 ff., 1928c.
- I. Hasegawa, S. Sakka, Y. Sugahara, K. Kuroda, und C. Kato. Silicate Anions formed in Tetramethylammonium Silicate Methanolic Solutions as studied by ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, S. 208–210, 1989.
- Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB. www.hasyllab-desy.de.
- S. Hayashi, K. Suzuki, S. Shin, K. Hayamizu, und O. Yamamoto. High-resolution solid-state ^{13}C NMR spectra of tetramethylammonium ions trapped in zeolites. *Chemical Physics Letters*, 113(4):368–371, 1985.
- R. M. Hazen und Z. D. Sharp. Compressibility of sodalite and scapolite. *American Mineralogist*, 73:1120–1122, 1988.
- C. M. B. Henderson und D. Taylor. Infrared spectra of anhydrous members of the sodalite family. *Spectrochimica Acta*, 33A:283–290, 1977.
- W. M. Hendricks, A. T. Bell, und C. J. Radke. Effects of Solvent Structure on the Distribution of Silicate Anions in Mixed Aqueous/Organic Solutions of Alkaline Tetramethylammonium Silicate. *Journal of Physical Chemistry*, 95:9519–9524, 1991.
- G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Krieger Publishing Company, Malabar, 1991. Reprint.
- M. Hesse, H. Meier, und B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., 1987.
- W. Hesse. *Neue Ionische Ozonide*. Doktorarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hannover, 1990.

- W. Hesse und M. Jansen. Polymorphie von Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat, $\text{NMe}_4\text{OH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, und Kristallstrukturen der Raumtemperatur- und Tieftemperaturform. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 595:115–130, 1991.
- A. Hinchliffe. *Modelling Molecular Structures*. Wiley Tutorial Series in Theoretical Chemistry. John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- I. C. Hisatsune und J. Heicklen. Infrared Spectroscopic Study of Ammonia - Sulfur Dioxide - Water Solid State System. *Canadian Journal of Chemistry*, 53:2646–2656, 1975.
- HLRS, Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart. *www.hlrs.de*.
- D. Hoebbel, G. Garzó, G. Engelhardt, und A. Vargha. Über die Konstitution und Verteilung der Silicatanionen in wässrigen Tetramethylammonium-Silicatlösungen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 494:31–42, 1982.
- P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *The Physical Review*, 136(3B): 864–871, 1964.
- P. C. Hohenberg, W. Kohn, und L. J. Sham. The Beginnings and some Thoughts on the Future. *Advances in Quantum Chemistry*, 21:7–26, 1990.
- J. Ihringer. Cryostat for synchrotron powder diffraction with sample rotation and controlled gas atmosphere in the sample chamber. *Journal of Applied Crystallography*, 26:135–137, 1993.
- R. H. Jarman. ^{29}Si N.M.R. Study of High Silica Tetramethylammonium-sodalite. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, S. 512–513, 1983.
- R. H. Jarman und M. T. Melchior. Resolving Sites of Occupancy of Tetramethylammonium Ions in Zeolites using ^{13}C N.M.R. Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, S. 414–416, 1984.
- L.-G. Johansson, O. Lindqvist, und N.-G. Vannerberg. The structure of Cesium Hydrogensulfite. *Acta Crystallographica*, B36:2523–2526, 1980.
- E. Juaristi. *Introduction to stereochemistry and conformational analysis*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1991.
- A. Kahle. Experimentelle Untersuchungen an CsHSO_3 und Cs_2SO_4 im Vergleich mit Computerexperimenten. Diplomarbeit, Institut für Geowissenschaften – Mineralogie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 1998.
- I. Kaiser. Struktur und Dynamik perowskitartiger Trichlorogermanate(II). Diplomarbeit, Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 1996.
- J. D. Kemp und K. S. Pitzer. Hindered Rotation of the Methyl Groups in Ethane. *Journal of Chemical Physics*, 4:749, 1936.
- N. Khosrovani und A. W. Sleight. Flexibility of Network Structures. *Journal of Solid State Chemistry*, 121:2–11, 1996.

- Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, 9. Aufl., 1991. deutsche Übersetzung.
- L. Kleinmann und D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Reviews Letters*, 48:1425–1428, 1982.
- E. Knittle. Static Compression Measurements of Equation of State. In T. J. Ahrens, Hrsg., *Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants*, Bd. 2 in *AGU Reference Shelf*. American Geophysical Union, Washington, D.C., 1995.
- W. Kohn und L. J. Sham. Self-consistent equations relating to exchange and correlation effects. *The Physical Review*, 140(4A):1133–1138, 1965.
- E. S. Kryachko und E. V. Ludeña. *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*, Bd. 4 in *Understanding Chemical Reactivity*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- Y. Kudoh und Y. Takéuchi. The effect of pressure on helvite $\text{Mn}_8\text{S}_2[\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 173:305–312, 1985.
- N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, und H. Ishikawa. Solid-state metal hydride batteries using tetramethylammonium hydroxide pentahydrate. *Solid State Ionics*, 53-56:688–693, 1992.
- N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, und H. Ishikawa. Proton Conduction of Tetramethylammonium Hydroxide Pentahydrate, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, and its Application to Nickel-Metal Hydride Battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(1):355–356, 1990.
- J. I. Langford und D. Louër. Powder diffraction. *Reports on Progress in Physics*, 59:131–234, 1996.
- R. Lenk, Hrsg. *Physik, Brockhaus abc*, Bd. 2. VEB F. A. Brockhaus Verlag, Leipzig, zweite Aufl., 1989.
- B. G. Levi. Nobel Prize Honors Kohn and Pople for Methods of Quantum Chemistry. *Physics Today*, 51(12), 1998.
- L. Levien und C. T. Prewitt. High-pressure crystal chemistry and compressibility of coesite. *American Mineralogist*, 66:324–333, 1981.
- L. Levien, C. T. Prewitt, und D. J. Weidner. Structure and elastic properties of quartz at pressure. *American Mineralogist*, 65:920–930, 1980.
- I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991. SCF MO treatment of ethane.
- Laboratoire Léon Brillouin. www-llb.cea.fr.
- J. Löns. *Kristallchemische und strukturelle Untersuchungen in der Sodalithgruppe*. Doktorarbeit, Universität Hamburg, 1969.
- W. Lortz und G. Schön. Synthesis and Properties of Gallium Tetramethylammonium Sodalite, $\text{NMe}_4\text{GaSi}_5\text{O}_{12}$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, S. 623–625, 1987.

- W. Löwenstein. The Distribution of Aluminium in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates. *American Mineralogist*, 39:92, 1954.
- G. Makov und M. C. Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Physical Review B*, 51(7):4014–4022, 1995.
- G. Makov, R. Shah, und M. C. Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. II. Brillouin-zone sampling for aperiodic systems. *Physical Review B*, 53(23):15513–15517, 1996.
- V. S. Mastryukov und Svein Samdal. Asymmetry in Methyl Group of Ethane During Internal Rotation: Ab Initio Study. *Journal of Computational Chemistry*, 19(10):1141–1145, 1998.
- D. C. McKean. CHD₂ spectra and Fermi resonance effects in the CH₃ and CD₃ stretching regions. Symmetrical CH₃ groups. *Spectrochimica Acta*, 29A:1559–1574, 1973.
- R. K. McMullan, T. C. Mak, und G. A. Jeffrey. Polyhedral Clathrate Hydrates. XI. Structure of Tetramethylammonium Hydroxide Pentahydrate. *The Journal of Chemical Physics*, 44(6):2338–2345, 1966.
- R. Mecke und F. Langenbacher. *Infrared Spectra of Selected Chemical Compounds*. Heyden, London, 1970.
- R. Melzer, W. Depmeier, T. Vogt, und E. Gering. Neutron and Synchrotron Radiation High Pressure Experiments on Aluminate Sodalite Sr₈[Al₁₂O₂₄](CrO₄)₂. *Crystal Research and Technology*, 30(6):767–773, 1995.
- L. Merrill und W. A. Bassett. Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies. *The Review of Scientific Instruments*, 45(2):290–294, 1974.
- B. Meyer, L. Peter, und C. Shaskey-Rosenlund. Spectroscopic investigations, evidence for the existence of HSO₃⁻ ion. *Spectrochimica Acta*, 35A:345–354, 1979.
- N. Moazzen-Ahmadi, H. P. Gush, M. Halpern, H. Jagannath, A. Leung, und I. Ozier. The torsional spectrum of CH₃CH₃. *Journal of Chemical Physics*, 88(2):563–577, 1988.
- H. J. Monkhorst und J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integration. *Physical Review B*, 13:5188–5192, 1976.
- W. J. Moore, D. O. Hummel, G. Trafara, und K. Holland-Moritz. *Physikalische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 4. Aufl., 1986.
- D. Mootz und R. Seidel. Polyhedral Clathrate Hydrates of a Strong Base: Phase Relations and Crystal Structures in the System Tetramethylammonium Hydroxide - Water. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 8:139–157, 1990.
- D. Mootz und D. Stäben. Clathrathydrate von Tetramethylammoniumhydroxid: Neue Phasen und Kristallstrukturen. *Zeitschrift für Naturforschung*, 47 b:263–274, 1992.
- R. F. Mortlock, A. T. Bell, und C. J. Radke. Incorporation of Aluminium into Silicate Anions in Aqueous and Methanolic Solutions of TMA Silicates. *Journal of Physical Chemistry*, 95:7847–7851, 1991.

MSI, Molecular Simulations Inc. www.msi.com.

R. S. Mulliken. Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. IV. Electronic States, Quantum Theory of the Double Bond. *The Physical Review*, 43:279–302, 1933.

F. D. Murnaghan. *Finite deformation of an elastic solid*. Dover, New York, 1967.

R. J. Nelmes, P. D. Hatton, M. I. McMahon, R. O. Piltz, J. Crain, R. J. Cernik, and G. Bushnell-Wye. Angle-dispersive powder-diffraction techniques for single crystal structure refinement at high pressure. *The Review of Scientific Instruments*, 63(1):1039–1042, 1992.

Nobelpreisträger in Chemie 1998. www.nobel.se/laureates/chemistry-1998.html.

O. Oeckler. Strukturuntersuchungen an Silica-Sodalithen bei Normal- und Hochdruck. Diplomarbeit, Institut für Kristallographie und Mineralogie, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1996.

R. G. Parr und W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.

L. Pauling. The Structure of Sodalite and Helvite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 74(2): 213–225, 1930.

L. A. Pautov, V. Yu. Karpenko, E. V. Sokolova, and K. I. Ignatenko. Tsaregorodtsevite, $N(CH_3)_4[Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]_2$, a new mineral. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 122:128–135, 1993.

M. C. Payne. The future of the total energy pseudopotential technique and its application to minerals. *Phase Transitions*, 61:41–49, 1997.

M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Johannopoulos. Iterative minimisation techniques for ab initio total energy calculations - molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews in Modern Physics*, 64:1045–1097, 1992.

J. P. Perdew. Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole. *Physical Reviews Letters*, 55(16):1665–1668, 1985.

J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11):6671–6687, 1992.

C. J. Pickard, M. C. Payne, L. M. Brown, and M. N. Gibbs. Ab initio EELS with a plane wave basis set. *Institute of Physics Conference Series*, 147(5):211–214, 1995.

R. O. Piltz, M. I. McMahon, J. Crain, P. D. Hatton, R. J. Nelmes, R. J. Cernik, and G. Bushnell-Wye. An imaging plate system for high-pressure powder diffraction: The data processing side. *The Review of Scientific Instruments*, 63(1):700–703, 1992.

K. S. Pitzer. Thermodynamic Functions for Molecules Having Restricted Internal Rotations. *Journal of Chemical Physics*, 5:469–472, 1937a.

- K. S. Pitzer. Thermodynamics of Gaseous Hydrocarbons: Ethane, Ethylene, Propane, Propylene, *n*-Butane, Isobutane, 1-Butene, *Cis* and *Trans* 2-Butenes, Isobutene, and Neopentane (Tetramethylmethan). *The Journal of Chemical Physics*, 5:473–479, 1937b.
- R. M. Pitzer und W. N. Lipscomb. Calculation of the Barrier to Internal Rotation in Ethane. *The Journal of Chemical Physics*, 39(8):1995–2004, 1963.
- G. Placzek. *Handbuch der Radiologie*, Bd. VI, Kap. Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, S. 205–374. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1934.
- J.-P. Poirier. *Introduction to the physics of the Earth's interior*, Bd. 3 in *Cambridge topics in mineral physics and chemistry*. Cambridge University Press, 1991.
- L. S. Prabhumirashi, R. Ikeda, und D. Nakamura. Molecular Motions of Cations and Phase Transitions in Tetramethylammonium Hexachloroplatinate(IV), -tellurate(IV), and -stannate(IV) as Studied by CW and Pulsed ^1H NMR and DTA Measurements. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 85:1142–1148, 1981.
- W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, und B. P. Flannery. *Numerical Recipes in FORTRAN*, Kap. Variable Metric Methods in Multidimensions, S. 425–430. Cambridge University Press, 1992.
- P. Pulay. *Applications of Electronic Structure Theory*, Bd. 4 in *Modern Theoretical Chemistry*, Kap. Direct Use of the Gradient for Investigating Molecular Energy Surfaces, S. 153–185. Plenum Press, New York, 1977.
- A. Pullman, G. Berthier, und R. Savinelli. Theoretical Study of Binding of Tetramethylammonium with Aromatics. *Journal of Computational Chemistry*, 18(16):2012–2022, 1997.
- C. I. Ratcliffe und T. C. Waddington. Torsional Modes in Multimethylammonium Halides. *Journal of the Chemical Society*, 72:1935–1956, 1976.
- REFCEL Version 3.03 / Collaborative Computational Project Number 14 (CCP14) for Single Crystallography and Powder Diffraction. www.ccp14.ac.uk.
- F. Reinhardt und H. Soeder. *dtv-Atlas zur Mathematik. Tafeln und Texte. Band 2. Analysis und angewandte Mathematik*. Deutscher Taschenbuch Verlag, 4. Aufl., 1982.
- V. Rodriguez, F. Guillaume, und M. Couzi. Incoherent Quasielastic Neutron-Scattering Study of $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{MnCl}_3$ (TMMC). *Journal of Physical Chemistry*, 100:14109–14117, 1996.
- J. E. Rosenthal und G. M. Murphy. Group Theory and the Vibrations of Polyatomic Molecules. *Reviews of Modern Physics*, 8(4):317–346, 1936.
- N. L. Ross, J. F. Shu, R. M. Hazen, und T. Gsparik. High-pressure crystal chemistry of stishovite. *American Mineralogist*, 75:739–747, 1990.
- S. Sato, R. Ikeda, und D. Nakamura. Molecular Motions and Phase Transitions in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MBr}_6$ (M: Pt, Te, Sn). A Proton Magnetic Relaxation, Differential Thermal Analysis, and Powder X-Ray Diffraction Study. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 86:936–941, 1982.

- S. Sato, R. Ikeda, und D. Nakamura. A ^1H Nuclear Magnetic Resonance Study of the Motion of Cations in Some Clathrate Hydrates of Tetramethylammonium Fluoride and Hydroxides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 82:2053–2060, 1986a.
- S. Sato, R. Ikeda, und D. Nakamura. Motions of Tetramethylammonium Cations and Phase Transitions in Solid $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CdX}_4$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) as Studied by ^1H NMR, Powder X-Ray Diffraction, and Differential Thermal Analysis Measurements. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 59:1981–1989, 1986b.
- W. Schmidt. Gefügestatistik. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 38:329, 1925.
- R. Seidel. *Hydroxidhydrate - Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen in den Systemen $\text{Me}_4\text{NOH} - \text{H}_2$ und $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$* . Doktorarbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Düsseldorf, 1988.
- B. L. Sherriff, E. V. Sokolova, J. Cramer, G. Kunath-Fandrei, C. Jäger, und L. A. Pautov. Changes in the crystal structure of tsaregorodtsevite $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Si}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_6]_2$. *American Mineralogist*, 82:405–415, 1997.
- E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, und J. D. Joannopoulos. Extended norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, 40(6):3652–3660, 1989.
- S. Silver. The Normal Vibrations of Molecules of the Tetramethylmethane Type. *Journal of Chemical Physics*, 8:919–933, 1940.
- A. Simon und W. Schmidt. Präparative und spektroskopische Untersuchungen an den sauren Sulfiten des Rubidiums und Cäsiums. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 64(5):737–741, 1960.
- J. V. Smith. *Geometrical and Structural Crystallography*. John Wiley & Sons, New York, 1982.
- E. V. Sokolova. Tsaregorodtsevite: A new natural feldspathoid with organic cation. In *Abstracts of the 16th General Meeting of the International Mineralogical Association*, S. 387. International Mineralogical Association, 1994.
- E. V. Sokolova, V. B. Rybakov, und L. A. Pautov. Crystal structure of a new natural tetramethylammonium aluminosilicate $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Si}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_6]_2$. *Soviet Physics. Doklady*, 36(4):267–269, 1991a.
- E. V. Sokolova, V. B. Rybakov, und L. A. Pautov. Crystal structure of a new natural tetramethylammonium aluminosilicate $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Si}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_6]_2$. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 317(4):884–887, 1991b.
- E. V. Sokolova, V. B. Rybakov, L. A. Pautov, und D. Yu. Pushcharovskii. Structural changes of tsaregorodtsevite. *Doklady Akademii Nauk*, 332(3):309–311, 1993a.
- E. V. Sokolova, V. B. Rybakov, L. A. Pautov, und D. Yu. Pushcharovskii. Structural changes of tsaregorodtsevite. *Physics. Doklady*, 38(9):400–402, 1993b.
- J. C. Speakman. *The hydrogen bond and other intermolecular forces*, Bd. 27 in *Monographs for Teachers*. The Chemical Society, London, 1975.

- D. Stäben. Hydrate von Tetramethylammoniumhydroxid. Diplomarbeit, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1989.
- D. Stäben. *Zur Kristallchemie von Hydraten des Tetramethylammoniumhydroxids und strukturverwandter Substanzen*. Doktorarbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1993.
- SGI/CRAY T3E Series. www.cray.com/products/systems/crayt3e.
- S. Takeda, G. Soda, und H. Chihara. Solid neopentane $C(CH_3)_4$ as studied by nuclear magnetic resonance. A detailed examination of methyl and molecular reorientation in the low temperature phase. *Molecular Physics*, 47(3):501–517, 1982.
- M. P. Teter, M. C. Payne, und D. C. Allan. Solution of Schrödinger equations for large systems. *Physical Review B*, 40:12255–12263, 1989.
- D. Többens. High Pressure Behaviour of some Aluminate Sodalites. *HASYLAB Annual Report II*, S. 469–470, 1995.
- D. M. Többens. *Untersuchungen zu Struktur und Phasenumwandlungen von Kristallen der Aluminatsodalithgruppe*. Doktorarbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1998.
- T. Tsang und D. B. Utton. Proton magnetic relaxation and internal rotations in tetramethylammonium cadmium chloride. *The Journal of Chemical Physics*, 64(9):3780–3783, 1976.
- S. Urban, W. Zabac, R. Jakubas, C. J. Carlile, und B. Gabryś. A quasielastic neutron scattering study of molecular reorientation in $[(CH_3)_3NH]_3[Sb_2Cl_9]$ (TMACA). *Physica B*, 180 & 181:1050–1052, 1992.
- V. Valtchev und S. Mintova. Synthesis of titanium silicate ETS-10: The effect of tetramethylammonium on the crystallization kinetics. *Zeolites*, 14:697–700, 1994.
- J. Walker und J. Johnston. Tetramethylammonium Hydroxide. *Journal of the Chemical Society*, 87:955–961, 1905.
- J. Weidlein, U. Müller, und K. Dehnicke. *Schwingungsspektroskopie – eine Einführung*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982.
- S. Weiss und G. E. Leroi. Infrared spectra and internal rotation in propane, isobutane and neopentane. *Spectrochimica Acta*, 25A:1759–1766, 1969.
- S. Werner. *Einkristallstrukturanalyse unter Hochdruck in Diamantstempelzellen*. Habilitation, Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1997.
- S. Werner, S. Barth, R. Jordan, und H. Schulz. Single crystal study of sodalite at high pressure. *Zeitschrift für Kristallographie*, 211:158–162, 1996.
- S. Werner und A. Plech. Compressibility of tugtupite at high pressure. *Zeitschrift für Kristallographie*, 210:418–420, 1995.
- J. A. White und D. M. Bird. Implementation of Gradient-Corrected Exchange-Correlation Potentials in Car-Parrinello Total Energy Calculations. *Physical Review B*, 50:4954–4957, 1994.

- E. Wigner. Über die elastischen Eigenschwingungen symmetrischer Systeme. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1930. Heft 2.
- A. J. C. Wilson, Hrsg. *Mathematical, Physical and Chemical Tables*, Bd. C in *International Tables for Crystallography*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- K. Winnett. Infrared Spectra of Tetramethylammonium Halides. *Applied Spectroscopy*, 44(4): 687–690, 1990.
- R. A. Young. *The Rietveld Method*, Bd. 5 in *IUCR Monographs on Crystallography*. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- R. Zeller. Computersimulation in der Physik. In *20. IFF-Ferienkurs*, S. 23.1–23.21. Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung, 1989.
- A. Zschunke. *Molekülstruktur. Form, Dynamik, Funktionalität*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, 1993.

Index

Fettgedruckte Seitennummern verweisen auf Einträge in Tabellenüberschriften und Bildunterschriften. Normal gesetzte Seitennummern beziehen sich auf Fundstellen im Text.

A

Abkürzungen 3–5
ADF (1998) 84, 131
Albert et al. (1972) 19, 131
Albert und Jansen (1995) 16, 131
Alexandrov et al. (1987) 123, 131
Altmann und Herzig (1994) 26, 131
Angel (1993) 123, 131
Anhouse und Tobin (1972) 16, 17, 131
Arnold et al. (1989) 34, 131
Auswahlregeln IR und Raman 26

B

Bachelet et al. (1982) 81, 131
Bärlocher und Meier (1969) ix, 8, 9, 21, 107, 131
Baufehler 79
Bednarek et al. (1996) 15, 131
Bée (1988) 42–45, 47–49, 68, 131
Berg (1978) 16, 17, 131
Berg (1979) 19, 131
 β -Käfig 7
 4er-Ringe **7**, 115
 6er-Ringe **7**
 Ecke 14
 Kante 14
 Korrelation der Größe mit NMR-Signal von TMA 12
 TMA-Einbau 71
 unvollständige Besetzung 35
 Verzerrung 14
 Zentrum 7, 8, **8**, 14
Bibby und Dale (1985) 8, 132
Birch (1978) 122, 132
Bischke (1996) 37, 132
Bloembergen et al. (1948) 4, 59, 132

Boltzmann-

 Faktor 68
 Verteilung 97
Born-Oppenheimer-Näherung 73
Bottger und Geddes (1965) 16, 132
Brillouin-Zone 80
Brown und Barber (1995) 86, 132
Brun et al. (1987) 17, 132
Bürger und Biedermann (1972) 17, 132
Burkert und Allinger (1982) 96, 132

C

Canet (1991) 55, 57, 58, 63, 132
CASTEP (1998) 84, 86, 132
Ceperley und Alder (1980) 79, 132
Chall (1996) 37, 132
Clathrathydrat 1, 16
Computer-Experimente 2, 79, 85
 „ab initio“-Rechnung 2, 25
Cowan (1997) 55, 57, 132
Cracknell (1968) 27, 132
CsHSO₃ 85–93
 Computer-Experimente
 0–60 GPa 87–93
 DFT 86
 Geometrieoptimierung 86
 Hartree-Fock 86
 Konvergenzkriterien 86
 Metrik 86
 Normaldruck 87
Druckabhängigkeit
 ν -S–H 92, **93**
 Cs–O-Abstand 89, **90**
 Metrik 127, **128**
 O–H_{inter}-Abstand 89, **91**
 O–H_{intra}-Abstand 89, **91**
 S–H···O-Abstand 89, **91**
 S–H-Bindung 89, **91**
 S–H-Potential **92**
 S–H-Streckfrequenz 90, 91, **93**
 S–O-Bindung 89, **90**

- Struktur 127, **127**
 Volumen **88**
 Elektronendichte 89, **90**
 Differenz- **87**
 freies Elektronenpaar **87**
 HOSO₂⁻ 86, 87
 HSO₃⁻ 86, 87
 Geometrie 89
 IR-Spektroskopie 86
 Kompressibilität
 Anisotropie 89, **89**, 93
 Druckabhängigkeit 89
 Kompressionsmodul 89, 113
 Neutronenbeugung 92
 Raman-Spektroskopie 86
 Röntgenbeugung 86
 Hochdruck- 92
 S-H-Abstand **87**
 S-H-Bindung 93
 S-H-Potential 86
 S-H-Streckschwingung 86, 113
 „frozen phonon“-Ansatz 86
 harmonische Näherung 86, 92
 S-O-Abstand **87**
 Struktur 86
 Normaldruck **88**
 Umrechnung rhomboedrische / hexago-
 nale Metrik 127
 Wasserstoffbrücke 90, 113
 Zustandsgleichung 86, 89
- D**
- Decker (1971) 40, 41, 123, 124, 132
 den Ouden et al. (1991) 18, 133
 Depmeier (1984) 8, 105, 106, 133
 Derouane und Nagy (1987) 12, 133
 DFT-Implementierung 79–84
 Basisfunktionen 80
 atomare Funktionen 80, 85
 ebene Wellen 80
 ebene Wellen 81
 „cutoff“-Energie 80–81, 84
 Hamilton-Matrix 81, 82
 Pseudopotential **81**
 Pseudopotential 81, 84
 reales Kernpotential **81**
 Geometrieoptimierung 83
 BFGS-Technik 83–85
 „hessian matrix“ 83, 85
 ionische Relaxation 83, 84
 Minimierung 82
 „conjugate gradients“-Technik 82, 84
 selbstkonsistente Lösung 82, 83, 85
 „single point“-Rechnung 86
 periodische Randbedingungen 79–80
 Programme
 ADF 84
 CASTEP 81, 84
 CETEP 81, 84
 Pulay-
 Druck 83, 84
 Kräfte 83
 reziproker Raum
 Ewald-Summation 82
 „*k*-point sampling“ 80, 84
 DFT-Theorie 2, 73–79
 GGA 79, 84, 94
 Hohenberg-Kohn-Theorem 76
 Kohn-Sham-Gleichungen 77–83
 selbstkonsistente Lösung 78
 LDA 78–79
 Näherung 77
 Variationsrechnung 73, 75, 78
 erste Variation eines Funktionals 125
 Funktionalableitung 78
 Diamantstempelzelle 36
 Präparation 37–38
 Skizze **36**
 Diffusion
 Rotations- 49
 Translations- 49
 Dove et al. (1991) 105, 133
 Dove (1993) 82, 133
 Dove (1997) 105, 133
 Dutta et al. (1986) 16, 133
 Dutta und Shieh (1985) 12, 133
 Dynamik
 externe 18
 Gast 16
 interne 16
 Reorientierungs- 42
 Rotations- 18
 Sprung- 18
- E**
- Ebsworth und Sheppard (1959) 16, 133

- Edsall (1937) 16, 133
- Eigenschwingungen 2
- Einkristall
 Tsaregorodtsevit 10, **10**
- Einstein 1
- Elektronen
 Austauschwechselwirkung 76
 Bandlücke 73
 Dichte 77
 Grundzustands- 76
 langsam verändernde 78
 Gas
 homogenes 78
 nicht-wechselwirkendes 77
 Korrelation 75
 Korrelationseffekte 76
 Leitungsband 73
 nichtwechselwirkende 78
 Spin 73, 76
 Valenzband 73
 wechselwirkende 78
- Eliel et al. (1965) 94, 133
- Energie
 Aktivierungs- 2, 18
 Austausch- 85
 Austausch-Korrelations- 78, 84, 94
 Näherung 78–79
 Austauschbeitrag 77, 79
 Barriere 18, 59
 Bindungs- 85
 Coulomb- 77, 82
 der Kernabstoßung 74
 elektronische 74, 82, 84
 elektrostatischer Anteil 85
 freie 122
 Gitterschwingung 43, 48
 Grundzustands- 77, 78, 84
 exakte 77, 78
 Hartree- 77
 Hyperfläche 18
 isolierte Atome 85
 kinetische 77
 ebene Welle 80
 obere Grenze 80
 Wellenfunktion 81
 Korrelationsbeitrag 77, 79
- Molekül-
 Libration 43
 Reorientierung 48
 Rotation 43
 Schwingung 48
 potentielle 95
 totale 74, 80, 82, 84, 85, 123
 partielle Ableitung 83
- Engelhardt und Michel (1987) .. 11, 12, 55,
 59, 61, 62, 65, 133
- Ethan
 Abstand **96**
 C–C–H-Winkel **96**
 C–C-Abstand **96**
 Computer-Experimente 94–97
 Basisfunktionen 94
 Geometrieoptimierung 94
 Konformation 94
 Konvergenzkriterien 94
 Energiebeiträge **96**
 Konformation
 ekliptische 94, 95, **96**
 gestaffelte 94, 95, **96**
 Übergangskonformere 95, 112
 Wechselwirkung 99
 Zwischen- 95, 100
- Methylgruppen
 Rotation 112
 Rotationspotential **95**
 Verzerrung 96
 Wechselwirkung untereinander ... 99
 N–C–H-Winkel 96
 Rotationsbarriere 94, 112
 Winkel **96**
 „eulerian strain“ 122
- Ewald (1921) 82, 133
- experimentelle Methoden 2
 Hochdruck-Pulverdiffraktometrie ... 2,
 35–42
 Mikrosondenanalyse 33–34
 NMR 2, 55–66
¹H-*T*₁-Relaxationszeit 2, 18
¹³C 12
¹³C-*T*₁-Relaxationszeit 2
²⁹Si 11
- QENS 2, 42–54
 Raman-Spektroskopie 2, 66–72
 Röntgenbeugung 8, 22
 Schwingungsspektroskopie 2
 Synchrotron-Pulverbeugung ... 2, 34–35

F

- Fan und Ziegler (1992a) 85, 133
 Fan und Ziegler (1992b) 85, 133
 Fehlordnung
 dynamische 9, 14
 Orientierungs- 8, 10
 Fermi-Resonanz 17
 Fermi (1931) 69, 133
 Ferraro und Ziomek (1975) 31, 32, 133
 „finite strain“ 122
 Fock (1930) 73, 76, 134
 Fouriertransformation 81
 Orts- 48
 zeitliche 46, 48
 Francis und Payne (1990) 84, 134
 Fremdphasen **22**
 „frozen phonon“-Näherung 86
 Fütterer et al. (1994) 42, 134
 FULLPROF (1997) 35, 134
 Funktion
 Auflösungs- 51–53, **53**, 54, 111
 Bloch- 80
 Impuls- 57
 Korrelations- 47
 Einteilchen- 48
 Selbst- 48, 49
 Zweiteilchen- 46, 48
 Pseudo-voigt- **60**, 61, **61**, 62
 zweidimensionale **63**, **64**
 Funktional 75, 79
 „lokales“ 126
 Ableitung 126
 Elektronendichte 77
 Grundzustands- 76
 kinetische Energie 77
 universelles 77
 erste Variation 125–126
 Extremalproblem 75
 rückführung auf eine Differentialgleichung zweiter Ordnung 125
 Extremum 75
 hinreichende Bedingung 126
 Kohn-Sham- 77
 Lösung 83
 Minimierung 78
 Minimierung 77
 Minimum 78
 mit Nebenbedingungen 126

- ohne Nebenbedingungen 126
 universelles 77

G

- Gâteaux-Ableitung
 zweite 126
 Gast 1–2
 Gast-Wirt-
 Systeme 1, 16
 Wechselwirkung 12
 Gerüst
 Aluminosilikat- 1, 8
 Hydrat- 14
 Sodalith-
 Gitterschwingung 70
 Struktur
 Freiheitsgrade 104
 Gitterschwingungen 105
 Ghose und Tsang (1973) 105, 134
 Gillan (1989) 82, 134
 Gleichung
 Differential-
 Eulersche 126
 harmonische Schwingung 91
 verallgemeinerte Eulersche 126
 zweiter Ordnung 125
 Eigenwert- 75
 Einelektronen- 75, 76
 GNUPLOT (1998) 35, 51, 61, 86, 134
 Graham (1970) 17, 134
 Griewatsch et al. (1998a) 85, 88, 134
 Griewatsch et al. (1998b) 101, 134
 Griewatsch (1995) 37, 134
 Gruppentheorie 25–32
 Charaktertafel **26**
 Darstellung
 direkte Summe 27
 Darstellung
 Basis 26
 Basisfunktionen 26
 Charakter 26–28
 Dimension 26
 Entartung 26
 irreduzible 26, 28
 Klasse 26–28
 Mulliken-Symbol 26
 Ordnung **26**, 28
 Reduktionsformel 28

reduzible 27, 28
 totalsymmetrische 26
 Drehungen
 eigentliche 28
 uneigentliche 28
 Freiheitsgrade
 Rotations- 28
 Translations- 28
 Identität E 27
 Literatur 27
 Guillaume et al. (1992) 18, 134

H

Haken und Wolf (1994) 66–68, 134
 Hall (1969) 26, 27, 134
 Hammersley et al. (1996) 40, 135
 Hammersley und Riekel (1989) 40, 134
 Hammersley (1997) 39, 134
 Hargittai und Hargittai (1986) . 26, 27, 135
 Harmon und Gennick (1975) 12, 135
 Hartree (1928a) 75, 135
 Hartree (1928b) 75, 135
 Hartree (1928c) 75, 135
 Hasegawa et al. (1989) 12, 135
 HASYLAB (1998) 34, 135
 Hayashi et al. (1985) 12, 135
 Hazen und Sharp (1988) 42, 135
 Henderson und Taylor (1977) 7, 8, 135
 Hendricks et al. (1991) 12, 135
 Herzberg (1991) 69, 135
 Hesse et al. (1987) 30, 135
 Hesse und Jansen (1991) 12–14, 135
 Hesse (1990) 12, 135
 Hinchliffe (1996) 76, 136
 Hisatsune und Heicklen (1975) 86, 136
 HLRS (1998) 101, 136
 Hoebbel et al. (1982) 12, 136
 Hohenberg et al. (1990) 73, 77, 136
 Hohenberg und Kohn (1964) ... 76, 78, 136

I

Ihringer (1993) 34, 136
 „image plate“ 36
 experimenteller Aufbau **38**
 Funktionsweise 37
 Innenzentrierung 7

J

Jarman und Melchior (1984) ... 12, 65, 136

Jarman (1983) 11, 61, 62, 136
 Johansson et al. (1980) .. 86–88, 90, 91, 93,
 136
 Juaristi (1991) 94, 136

K

Kahle (1998) 92, 93, 136
 Kaiser (1996) 16, 18, 19, 31, 50, 54, 69, 72,
 136
 Kemp und Pitzer (1936) 94, 136
 Khosrovani und Sleight (1996) 104, 136
 Kittel (1991) 79, 136
 Kleinmann und Bylander (1982) 82, 84, 137
 Knittle (1995) 123, 137
 Kohn und Sham (1965) 77, 78, 137
 Kompressibilität 121
 lineare 121
 Kompressionsmodul 121
 Druckabhängigkeit 121, **124**
 linearer 121
 verschiedene Minerale **123**
 verschiedene Sodalithe **42**
 Konformation
 ekliptische
 Pauli-Abstoßung 94
 gestaffelte
 Stabilisierung 94
 Kryachko und Ludeña (1990) 73, 137
 Kudoh und Takéuchi (1985) 8, 42, 137
 Kuriyama et al. (1990) 14, 15, 137
 Kuriyama et al. (1992) 15, 137

L

Ladungsausgleich 8
 Lagrange Multiplikatoren 126
 Langford und Louër (1996) 35, 137
 Lenk (1989) 68, 137
 Levenberg-Marquardt-Algorithmus 103
 Levi (1998) 76, 137
 Levien et al. (1980) 123, 137
 Levien und Prewitt (1981) 123, 137
 Levine (1991) 94, 137
 Literaturübersicht 2, 7
 LLB (1998) 49, 137
 Löns (1969) 8, 137
 Löwenstein (1954) 61, 137
 Lortz und Schön (1987) 8, 12, 21, 137

M

- Makov et al. (1996) 79, 138
 Makov und Payne (1995) 79, 138
 Mastryukov und Samdal (1998) 96, 138
 Matrixdiagonalisierung 85
 McKean (1973) 17, 138
 McMullan et al. (1966) 12–14, 138
 Mecke und Langenbacher (1970) ... 30, 138
 Melzer et al. (1995) 42, 138
 Merrill und Bassett (1974) 36, 138
 Methylgruppen
 sterischer Effekt 94
 Verzerrung 29
 Meyer et al. (1979) 86, 138
 Mikrosondenanalyse 21, 33–34
 Mineral
 Albit 9
 Anatas 9
 Brookit 9
 Chlorit 9
 Monazit 9
 Phillipsit 9
 Quarz 9
 Rutil 9
 Sodalith 7
 Tsaregorodtsevit 9–11, 65
 Moazzen-Ahmadi et al. (1988) 95, 138
 Mode
 „rocking“- **31**
 Torsions- 18
 Modellsystem 11
 Molekül
 Anregung
 Elektronen- 66
 Rotations- 66
 Schwingungs- 66
 Elektronenspektren 66
 Polarisierbarkeit 67
 Reorientierung 48
 Rotationsschwingungsspektrum 66
 Monkhorst und Pack (1976) 80, 84, 138
 Moore et al. (1986) 67, 76, 138
 Mootz und Seidel (1990) 12–14, 138
 Mootz und Stäben (1992) 12, 138
 Mortlock et al. (1991) 12, 138
 MSI (1998) 84, 101, 138
 Mulliken (1933) 26, 139
 Murnaghan (1967) 122, 139

N

- Nelmes et al. (1992) 36, 139
 Neopentan 18
 Neutronen
 Energie 51
 Geschwindigkeit 43
 kinetische Energie 43
 monochromatische 49
 Ruhemasse 43
 Spin 43
 Wellenlänge . 43, 49, 51, 52, **52**, **53**, 54
 Neutronenstreuung
 Absorptionsquerschnitt 44, 45
 elastisch inkohärenter Strukturfaktor 49
 elastischer Anteil 49
 Energieübertrag 43, **50**, 51, **51**
 maximaler 51
 Impulsübertrag 43
 maximaler 51
 inelastische 17, 68
 Inkohärenz
 Isotopen- 45
 Spin- 45
 Linienverbreiterung 49
 quasielastische 18, 42–54
 Arrhenius-Gleichung 49, 54
 Streufunktion 47, 48
 inkohärente 47
 inkohärente intermediäre 47, 48
 intermediäre 47, 48
 lorentzförmige 49
 Streugeometrie **50**
 Streulänge 44
 inkohärente 45
 kohärente 45
 Streulängen & Streuquerschnitte ausge-
 wählter Elemente **46**
 Streuquerschnitt 44
 doppelt-differentieller 44, 45, 47
 Gesamt- 45
 inkohärenter 45–47
 kohärenter 45, 46
 Streuvektor 43, **50**, 51, **51**
 Theorie 43–49
 Wechselwirkung mit Probe 44
 NMR
 ¹H-*T*₁-Relaxationszeit 2, 18, 62–66
 ¹³C 12

- ^{13}C - T_1 -Relaxationszeit 2, 62–66
 ^{29}Si 11, 59–62
 Aktivierungsenergie 59, 66
 Arrhenius-Gleichung 59
 Blochsche-Gleichungen 56
 BPP-Gleichung 59, **59**, 65, 112
 chemische Verschiebung 55
 CP-MAS 56
 FID 58
 Fouriertransform- 57
 gyromagnetisches Verhältnis 55
 „inversion recovery“ 58, **58**, 62
 Kernmoment 56
 Bewegungsgleichungen 56
 Larmor-Präzession 56, 58
 Kernspin 55
 Korrelationszeit 59, 65
 Linienverbreiterung 56
 magnetische Momente 55
 makroskopische Magnetisierung 56
 MAS 56
 Relaxation
 longitudinale 57, **57**
 Spin-Gitter- 57, 58
 Spin-Spin- 57
 transversale 57, **57**
 Relaxationszeit 2
 T_1 56
 T_2 56
 Mechanismus 57
 Resonanzfrequenz 55
 Theorie 55–59
 Wechselwirkung 55
 Nobelpreis Chemie (1998) 76, 139
 Nomenklatur 3–5
- O**
- Oeckler (1996) 42, 139
 Operator
 der Elektron-Elektron-Abstoßung ... 74
 der Kern-Elektron-Anziehung 74
 der kinetischen Energie 74
 Hamilton- 73
- P**
- Parr und Yang (1989) .73, 75, 76, 125, 126,
 139
 Pauli-
 Abstoßung 94, **96**, **98**
- Abstoßungsterm 85
 Prinzip 75, 76, 85
 Pauling (1930) 7, 8, 104, 139
 Pautov et al. (1993) 9, 139
 Payne et al. (1992) 81–84, 139
 Payne (1997) 79, 139
 Perdew et al. (1992) 79, 85, 94, 139
 Perdew (1985) 79, 139
 Phasendiagramm
 TMAOD– D_2O **13**
 TMAOH– H_2O **13**
 Pickard et al. (1995) 84, 139
 Piltz et al. (1992) 36, 139
 Pitzer und Lipscomb (1963) 94, 140
 Pitzer (1937a) 18, 19, 97, 139
 Pitzer (1937b) 97, 139
 Placzek (1934) 26, 140
 Poirier (1991) 121, 122, 140
 Polarisierbarkeit 26
 Potential
 Austausch-Korrelations- 78, 79
 effektives 78
 Elektron-Ion- 81
 externes 76–78, 83
 fouriertransformiertes 81
 harmonische Näherung 91
 harmonisches N -dimensionales 82
 Hartree- 78
 Methylgruppen-
 Rotations- 95
 Torsions- 112
 periodisches 80
 Pseudo- 81
 Rotations- 18, 97
 Prabhumirashi et al. (1981) 19, 140
 Präparation 2
 Press et al. (1992) ... 63, 64, 82, 83, 86, 140
 „profile matching“ 35
 Protonenleitung 14, 15
 Pulay (1977) 84, 140
 Pullman et al. (1997) 97, 98, 140
 Punktgruppe 26, 85
 $\bar{4}$ (S_4) 106
 $\bar{4}3m$ (T_d) 25, **25**, 26, **26**, 27, 71, **98**
- Q**
- Q^4 -Einheit 11
 $n\text{Al}$ 59, **60**, 61, **61**

- 0Al 12, 62
 1Al 12
 2Al 12
 3Al 62
 4Al 62
 Qⁿ-Notation 11
- R**
- Raman-Spektroskopie
 Depolarisationsfaktor 68
 depolarisierte Linie 68
 „detailed balance condition“ 68
 Entdeckung des Raman-Effektes 67
 Fermi-Resonanz 68, 70
 Polarisation 68
 Polarisierbarkeit 67
 polarisierte Linie 68
 Rayleigh-Linie 67
 Stokes-, Antistokes-Linien 67
 Theorie 66–69
 klassisch 67
 totalpolarisierte Linie 68
- Ratcliffe und Waddington (1976) 16, 18, 19,
 140
- Raumgruppe
*P*1 84, 86, 87, 101
P $\bar{1}$ **13**, 14
*P*2₁/*m* **13**
*I*222 **11**
Pnma **13**
Cmcm **13**, 14
I $\bar{4}$ 102
*I*422 10
*I*4/*mcm* **13**
*P*3₁ **13**
*R*3*m* 86, **88**, **127**, **128**
*I*23 8, **9**
Pa $\bar{3}$ **13**
*I*432 10
I $\bar{4}3m$ 8, **9**, 35, 106
I $\bar{4}3d$ **13**
Im $\bar{3}m$ **13**, 14
- REFCEL (1995) 40, 140
 Reinhardt und Soeder (1982) 125, 140
- Reorientierung
 H₂O 14
- Ringe
 4er- 7, 115
 mit AlO₄-Tetraedern 12
 6er- 7
 Mitte der 7, 8, **8**
- Rodriguez et al. (1996) 18, 140
 Rosenthal und Murphy (1936) 27, 140
 Ross et al. (1990) 123, 140
- Rotation
 gehinderte 18
 Methylgruppen-
 Ethan 112
 interne 14
- Rotationsbarriere 95
 Ursache
 Austauschwechselwirkung der C–H-
 Bindungselektronen 94
 Eigenschaften der C–C-Bindung .. 94
 „Hyperkonfiguration“ 94
 Pauli-Abstoßung der C–H-
 Bindungselektronen 94
 polarisierte C–H-Bindung 94
 Quadrupol-Abstoßung 94
 Van-der-Waals-Abstoßung 94
 „rigid unit modes“ 104
- S**
- Sato et al. (1982) 19, 140
 Sato et al. (1986a) 19, 66, 140
 Sato et al. (1986b) 19, 141
 Schläfli-Symbol 7
 Schmidt (1925) 102, 141
 Schoenflies-Symbol 25, 26, **26**
 Schrödinger-Gleichung 73–80
 Lösung
 Dichte-Funktional-Theorie 76
 Hartree-Fock-Methode 17, 76
 Hartree-Methode 75
 separierbare 75
 zeitunabhängige 73
- Schwingung
 „bending“ 30
 Biege- 30
 C–H-Streck- 17
 Deformations- 17, 30
 Eigen-
 Mecke-Symbol 101
 Frequenzbereich 30
 Grund- 17
 Kombinations- 17

- Molekül- 26
 Normal- 25, 26, 28
 Eigenfrequenzen 85
 Entartung 29
 harmonische Näherung 85
 IR-aktiv 26
 Klassifikation 29
 Normalkoordinaten 85
 polarisiert/depolarisiert 26
 Raman-aktiv 26
 Visualisierung 94
 „rocking“ 30
 Streck- 30
 „stretching“ 30
 Torsions- 30
 „twisting“ 30
 Valenz- 30
 „wagging“ 30
 Schwingungs-
 Rasse 26
 Spektrum 2, 16
 Typen 2
 Anzahl (NC₄-Grundgerüst) 30
 Anzahl (TMA) 30
 IR-aktiv 29
 NC₄-Grundgerüst 30
 Raman-aktiv 29
 TMA 29
 Seidel (1988) 12, 141
 selbstkonsistentes Feld 75, 76
 Sherriff et al. (1997) .. 9, 10, 12, 63, 65, 141
 Shirley et al. (1989) 82, 141
 Si/Al-Verteilung
 geordnete 10
 in Gerüstsilikaten 11
 in TMASOD 12
 in Tsaregorodtsevit 10, 12
 Schlegeldiagramme **10**
 Silver (1940) 25, 97, 141
 Simon und Schmidt (1960) 86, 141
 Slater-Determinante 76
 Smith (1982) 7, 10, 141
 Sodalithe
 Aluminat- 8
 Silica- 8
 Sokolova et al. (1991a) ix, 9–11, 141
 Sokolova et al. (1991b) 9, 107, 141
 Sokolova et al. (1993a) 9, 141
 Sokolova et al. (1993b) 9, 10, 141
 Sokolova (1994) 9, 141
 Speakman (1975) 90, 141
 Spektroskopie
 Infrarot- 66
 IR- 16
 magnetische Kernresonanz- 18
 Neutronen- 42–54
 Raman- 16, 66–72
 Stäben (1989) 12, 13, 141
 Stäben (1993) ix, 12, 13, 142
 „strain“ 35
 Struktur
 Gerüst- 7
 ionische 83
 Kristall- 7
 Sodalith 1, 7, 8, **8**, 14
 Optimierung 83
 Wirt- 1–2
 Symbole 3–5
 Synthese
 hydrothermale 8
 TMASOD 21
 System
 N-Elektronen- 76
 nichtwechselwirkendes 78
 wechselwirkendes 78
 elektronisches 75
 ideales 101
 Mehrelektronen- 75
 Modell- 1
 natürliches 101
 periodisches 80, 84
 thermodynamischer Zustand 121
 Vielelektronen- 73

T
 T3E (1998) 101, 142
 Takeda et al. (1982) 19, 142
 Teter et al. (1989) 82, 84, 142
 Tetraeder
 Si₀O₄- 107, 109
 Si₁O₄- 107, 109
 AlO₄- .. 7, 11, 12, 59, 61, 102, 107, 109,
 112
 Aluminiumbesetzung **10**
 Atom 8, 12
 Gerüst 104

- Position 10
- SiO₄⁻ 7, 11, 61, 101, 102
- Aluminiumnachbarschaft 59
- starre ideale 105
- TO₄⁻ 8, 11, 59, 101, 104, 105, **105**
- Verzerrung 9, 101, 105–106
- longitudinale 106, 107, **108**
- tetragonale 106
- Winkel- 106, 109, **109**
- Volumen 107
- Si₀O₄ **107**
- Si₁O₄ **107**
- AlO₄ **107**
- Winkel 56
- Tetramethylsilan .60, 62, **63, 64, 129, 130**
- TGC
- quasielastische Neutronenstreuung .. 54
- Raman-Spektroskopie
- Linienaufspaltung 72
- Theorem
- Bloch- 79
- Hellmann-Feynman-Theorem 83
- TMA
- Analyse der Normalschwingungen... 29
- C–H-Abstand **98**
- C–H-Streckschwingung 70, 71, **72**
- Computer-Experimente 94, 97
- Geometrieoptimierung 94, 97
- Hartree-Fock 97
- Konformation 94
- Konvergenzkriterien 94
- Normalschwingungen 95
- Dynamik 2, 62
- eingefrorene 71
- externe 14, 71, 94, 101
- interne 14, 16, 71
- H–C–H-Winkel **98**
- Hydrathülle 12
- Konformation 25, 97
- ekliptische .. 25, **25**, 97, **98–100**, 112
- energetisch günstige 25, 94
- gestaffelte ... 25, **25**, 97, **98–100**, 112
- Konformere 97
- stabile 94
- Übergangskonformere 25, 98, 112
- voll-ekliptische 98
- voll-gestaffelte 98
- Wechselwirkung 99
- Zwischen- 100
- Konformationswechsel 97
- Methylgruppen
- Deformationsschwingung 71
- Dynamik 94
- Relaxation 98
- Reorientierung 17
- Rotationsbarrieren 98, **99**
- Rotationspotential **99**, 97–100
- Symmetrierniedrigung 100
- Wechselwirkung untereinander 97, 99
- N–C–H-Winkel 97, 98, **98, 100**
- N–C-Abstand 97, 98, **98, 100**
- natürlicher Einbau 9
- Normalschwingungen ... 16, 28, 70, 100
- Berechnung 94–101
- Frequenzberechnung 100
- Orientierung im β -Käfig ... 8, 101, **103**
- Ordnung 14
- Stabilisierung 104
- Relaxation **100**
- Reorientierung 18, 112
- TMA-SOD 104
- Reorientierungspotential 101
- Rotationsbarriere **19**, 95, 97
- Energiebeiträge 97
- Rotationsdiffusion 14
- Rotationsisomere 25
- Schwingungsspektren **17**
- Schwingungstypen 16, 30
- Frequenzen **31**
- IR-Aktivität **31**
- Raman-Aktivität **31**
- Rasse A₁ 29
- Rasse A₂ 29
- Rasse E 29
- Rasse F₁ 29
- Rasse F₂ 29
- silikatische Komplexe in Lösung 12
- Verzerrung 71
- TMAHPH 111
- NMR
- ¹³C-*T*₁-Relaxationszeit 112
- ¹³C-*T*₁-Relaxationszeit **64, 65**, 62–66, **130**
- Aktivierungsenergie 65, **65**, 112
- chemische Verschiebung (¹³C) .63–65, **130**

- Korrelationszeit 65, **65**, 112
 Linienverbreiterung (^{13}C) **130**
 Phasensequenz **16**
 quasielastische Neutronenstreuung . 49–
 54, 111
 Aktivierungsenergie 54, **54**, 111
 Temperaturabhängigkeit **53**
 Raman-spektroskopie
 Linienaufspaltung 72
 Raman-Spektroskopie 70–72
 Temperaturabhängigkeit **71**
 Strahlenschäden 16
 Synthese 12
 α -TMAOH · 5 H₂O
 Achsenbeziehungen **115**
 Kristallstruktur **15**, 115
 Blick parallel [001]_k **118**
 Blick parallel [010]_k **117**
 Blick parallel [1 $\bar{1}$ 0]_k **120**
 Blick parallel [100]_k **116**
 Blick parallel [110]_k **119**
 Stabilitätsbereich **13**
 β -TMAOH · 4,6 H₂O
 Achsenbeziehungen **115**
 Kristallstruktur 14, **15**, 115
 Blick parallel [001]_k **118**
 Blick parallel [010]_k **117**
 Blick parallel [1 $\bar{1}$ 0]_k **120**
 Blick parallel [100]_k **116**
 Blick parallel [110]_k **119**
 Stabilitätsbereich **13**
 β -TMAOH · 5 H₂O
 Achsenbeziehungen **115**
 Kristallstruktur **15**, 115
 Blick parallel [001]_k **118**
 Blick parallel [010]_k **117**
 Blick parallel [1 $\bar{1}$ 0]_k **120**
 Blick parallel [100]_k **116**
 Blick parallel [110]_k **119**
 Stabilitätsbereich **13**
 TMAOH-Hydrate
 Phasendiagramm **13**
 pseudokubische Aufstellung 115
 Stabilitätsbereiche **13**
 TMAOH-Lösung 70
 TMAOSD
 β -Käfig
 Füllgrad 104
 Schlegeldiagramm **10**, 102
 Schmidtsche Projektion **102**
 Unterbesetzung 111
 Computer-Experimente 101–102
 Basissatz 101
 „cutoff“-Energie 101
 Energie-Hyperfläche 102
 „**k**“-Punkte 101
 Konvergenzkriterien 102
 Metrik 101
 Si/Al-Verhältnis 101
 Si/Al-Verteilung 112
 Startkonfiguration 102
 Strukturrelaxation 101
 Druckabhängigkeit
 Elementarzellenvolumen **41**
 Gitterkonstante **41**
 Kompressionsmechanismus 104–109
 Kompressionsmodul .. 42, 104, 111, 112
 Kristallstruktur 8
 Mikrosondenanalyse 33, 62
 NMR
 ^1H - T_1 -Relaxationszeit 112
 ^1H - T_1 -Relaxationszeit **63**, **65**, 62–66,
129
 ^{13}C - T_1 -Relaxationszeit 112
 ^{13}C - T_1 -Relaxationszeit **64**, **65**, 62–66,
130
 ^{29}Si - **60**, **61**, 111
 Aktivierungsenergie 65, **65**, 112
 chemische Verschiebung (^1H) . 63–65,
129
 chemische Verschiebung (^{13}C) . 63–65,
130
 Korrelationszeit 65, **65**, 112
 Linienverbreiterung (^1H) 63, **129**
 Linienverbreiterung (^{13}C) **130**
 O–T–O-Winkel 106
 Pulverdiffraktogramm
 Hochdruck- **39**
 Linienverbreiterung 34, **34**, 111
 Röntgen- 22
 Synchrotron- 34
 quasielastische Neutronenstreuung . 49–
 54, 111
 Aktivierungsenergie 54, **54**, 111
 elastisches Signal **53**
 Linienverbreiterung **52**, **53**

- Raman-Spektroskopie 70–72
 Einfrieren von TMA im quasisphärischen Potential 72
 Temperaturabhängigkeit **70**
 Si/Al-Verhältnis 33, 61
 Synthese 21
 synthetisches Pulver 8
 T–O–T-Winkel 107
 Si₀ **108**
 Si_I **108**
 Al **108**
 T–O-Abstand 106, 107, 109
 thermische Ausdehnung 35, 103
 Tilt-Winkel 107
 Si₀ **106**, 107
 Si_I **106**, 107
 Al 106, **106**
 TMA-Orientierung
 101a- **102**
 110a- . **102**, 103, **103**, 106, **106–109**, 112
 110b- **102**, 103, **103**
 111- **102**, 103, **103**
 totale Energie **103**
 Potential-Minimum 103
 Volumenabhängigkeit 102–104
 Volumenreduktion 105
 Scherung **105**
 Tilt 105, **105**, 109
 TO₄-Verzerrung **105**
 Zustandsgleichung **103**
 Többens (1995) 42, 142
 Többens (1998) 105, 142
 Tsang und Utton (1976) 19, 142
 Tsaregorodtsevit
 chemische Verschiebung (¹H) 63
 chemische Verschiebung (¹³C) 65
 Hochtemperaturuntersuchungen 10
 Phasenumwandlungen 10
 thermische Zersetzung 10
- U**
- Urban et al. (1992) 18, 142
- V**
- Valtchev und Mintova (1994) 12, 142
 Verzerrung 2
 Molekül- 1
 NC₄-Grundgerüst- 29
- W**
- Walker und Johnston (1905) 12, 142
 Wasserstoffbrücken 1
 Wechselwirkung 1–2
 Austausch- 76
 Coulomb- 82, 85
 elektromagnetische Strahlung & Probe
 55
 Elektron-Elektron- 76, 84
 Elektron-Ion- 84
 elektrostatische 85
 Gast-Wirt- 1, 16, 71
 Korrelations- 76
 Methylgruppen & Gerüst 72
 Neutronen & Probe 44
 sterische 85
 TMA & Wirtsgerüst 12, 71, 94, 104
 Wasserstoff & Sauerstoff 89
 Wasserstoff & übrige Atome 85, 93
 Weidlein et al. (1982) 30, 68, 142
 Weiss und Leroi (1969) 18, 19, 142
 Wellen
 ebene 80–81, 101
 Basisfunktionen 81
 Basissatz 84, 86
 diskrete 80
 kinetische Energie 80
 Satz 81
 elektromagnetische 68
 Länge 29
 Raman 69
 Synchrotronstrahlung 34, **34**
 Vektor 43, 45, 50, **51**, 80
 Bloch- 80
 Zahl 17, 29, **31**, 69–71, 92, **93**, 101
 Definition 29
 Züge 29
 Wellenfunktion 73, 74, 77, 80, 83
 Basisfunktionen 80
 Bloch- 80
 Darstellung 80
 Eigenzustand 75
 Einelektronen- 75
 Grundzustand 75
 nicht entartet 76
 Hartreesche 75
 „**k**-Punkte“ 80
 kernnahe 81

kinetische Energie	81
Kopplung.....	75
Krümmung	81
Optimierung	
„all bands“	82
„band by band“	82
Orthonormalisierung.....	85
Pseudo-	81 , 82
reale.....	81 , 82
Rumpfelektronen	81
Satz	78
Lösung.....	82
selbstkonsistente.....	75
Start-	75
Valenzelektronen	81
Werner et al. (1996).....	42, 142
Werner und Plech (1995).....	8, 42, 142
Werner (1997).....	42, 142
White und Bird (1994).....	79, 84, 142
Wigner (1930).....	27, 142
Wilson (1992).....	44, 46, 143
Winnett (1990).....	16, 143
Wirt	1

Y

Young (1995).....	35, 143
-------------------	---------

Z

Zeller (1989).....	76, 143
zeolith-artige Gast-Wirt-Systeme	111
Zeolithe.....	1, 11
Zschunke (1993)	94, 143
Zustandsgleichung.....	121
Birch-Murnaghan-	88 , 89
Energie als Funktion des Volumens	102,
123	
isotherme	121
konstanter Kompressionsmodul ...	102,
122, 124	
linearer Kompressionsmodul ..	121, 124
Murnaghan-	89, 122, 124
„second-order“-Birch-Murnaghan- .	123,
124	
„third-order“-Birch-Murnaghan- ...	122,
124	
Vergleich.....	124