



Celine Rüdiger

---

Polarisationsechomessungen an amorphen  
Mischungen aus teildeutertem  
und natürlichem Glycerin

Diplomarbeit

November 2008



Fakultät für Physik und Astronomie  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

DIPLOMARBEIT  
im Studiengang Physik

vorgelegt von

**Celine Mira Rüdiger**

aus Frankfurt-Höchst / Hessen

2008



**Polarisationsechomessungen an amorphen  
Mischungen aus teildeutერიertem und  
natürlichem Glyzerin**

Die Diplomarbeit wurde ausgeführt von Celine Mira Rüdiger am  
Kirchhoff-Institut für Physik  
unter der Betreuung von  
**Herrn Prof. Dr. C. Enss**



## **Polarisationsechomessungen an amorphen Mischungen aus teildeutertem und natürlichem Glycerin**

Die Tieftemperatureigenschaften von Gläsern werden durch Tunnelsysteme bestimmt. Als Methode zur Untersuchung der mikroskopischen Natur von Tunnelsystemen haben sich dielektrische Zweipuls-Polarisationsechoexperimente bewährt. Je nach Art und Anzahl der Kernmomente im Tunnelsystem und je nach Tunnelbewegung, zeigt die Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands und des Magnetfelds eine charakteristische Schwebung. Ursache ist eine Aufspaltung der Tunnelniveaus aufgrund von Wechselwirkungen der Kernmomente. In teildeutertem Glycerin enthalten die Tunnelsysteme elektrische Kernquadrupolmomente und die resultierende Schwebung faktorisiert mit der Anzahl der Quadrupole pro Tunnelsystem. Diese Eigenschaft wird in der vorliegenden Arbeit ausgenutzt, um die Anzahl  $n$  der Moleküle pro Tunnelsystem zu bestimmen. Dazu wurden Echomessungen an amorphen Mischungen aus 5-fach deutertem und natürlichem Glycerin durchgeführt und die Abhängigkeit der Schwebung vom Mischungsverhältnis untersucht. Unter der Annahme homogener Mischungen wurde die für eine Mischung erwartete Schwebung für verschiedene  $n$  berechnet und mit den Messwerten verglichen.

## **Polarisation echo measurements on amorphous mixtures of partially deuterated and natural glycerol**

The low temperature properties of amorphous solids are governed by tunnelling systems. Dielectric two-pulse polarisation echo measurements have proven to be a suitable tool for the investigation of the microscopic nature of the tunnelling systems. Depending on the number and nature of nuclear moments in the tunnelling system and on the tunnelling system's dynamics, the echo amplitude shows a characteristic beating both with varying magnetic field and with varying pulse separation time. This is caused by a splitting of the tunnelling levels due to interactions of the nuclear moments. In partially deuterated glycerol the tunnelling systems contain nuclear electric quadrupole moments and the corresponding beating amplitude factorises with the number of quadrupoles per tunnelling system. This feature was utilised in the present thesis to determine the number  $n$  of molecules per tunnelling system. For that purpose echo measurements on mixtures of fivefold deuterated and natural glycerol were carried out and the dependence of the beating on the mixing ratio was analysed. Assuming homogeneous mixtures the mixture dependent beating was calculated for several fixed numbers  $n$  and compared to the measured values.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Gläser bei tiefen Temperaturen</b>	<b>3</b>
2.1	Standardtunnelmodell . . . . .	4
2.2	Magnetfeldeffekte . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>13</b>
3.1	Dielektrische Zweipuls-Polarisationsechos . . . . .	13
3.2	Einfluss der Kerne auf die Echoamplitude . . . . .	21
3.2.1	Echos in Multiniveausystemen . . . . .	21
3.2.2	Das Kernquadrupolmodell . . . . .	24
3.2.3	Das Kerndipolmodell . . . . .	33
3.2.4	Magnetfeldabhängigkeit . . . . .	35
3.3	Echos bei endlichen Temperaturen . . . . .	38
3.4	Mischungen aus teildeutერიertem und normalem Glyzerin . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>45</b>
4.1	Aufbau des Echoexperimentes . . . . .	45
4.1.1	Der Probenhalter . . . . .	45
4.1.2	Integration des Experiments in den Kryostaten . . . . .	47
4.1.3	Anregungs- und Auslese-Elektronik . . . . .	49
4.1.4	Genauigkeit der Echomessung . . . . .	52
4.2	Die Proben . . . . .	56
4.2.1	Die untersuchten teildeutერიerten Glyzerin-Proben . . . . .	56
4.2.2	Die Probenpräparation . . . . .	57
4.2.3	Genauigkeit der Mischmethode . . . . .	59

<b>5</b>	<b>Auswertung der Messdaten</b>	<b>61</b>
5.1	Zeitabhängige Messungen . . . . .	62
5.1.1	Daten . . . . .	63
5.1.2	Auswertung . . . . .	64
5.2	Magnetfeldabhängige Messungen . . . . .	68
5.2.1	Daten . . . . .	68
5.2.2	Auswertung . . . . .	70
5.3	Relative Echoamplitude ohne Dipoleffekt . . . . .	72
5.4	Temperaturabhängigkeit der Echomodulation . . . . .	73
5.5	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>81</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>87</b>

# 1. Einleitung

Strukturelle Gläser verhalten sich bei tiefen Temperaturen grundlegend anders als ihre kristallinen Gegenstücke. Zudem zeigen unterschiedliche Gläser qualitativ und quantitativ ähnliche Eigenschaften. Aufgrund chemischer Bindungen herrscht in allen Festkörpern eine gewisse Nahordnung. In Kristallen bilden die Atome eine über den gesamten Festkörper translationssymmetrische Gitterstruktur. Gläsern fehlt diese Fernordnung. Die strukturelle Unordnung führt dazu, dass Atome oder Moleküle mehr als eine Gleichgewichtslage einnehmen können. Bei tiefen Temperaturen können die Teilchen die zwischen zwei Gleichgewichtslagen herrschende Potentialbarriere nicht mehr thermisch aktiviert überwinden, sondern nur noch durchtunneln. Diese sogenannten Tunnelsysteme werden im allgemein anerkannten Standardtunnelmodell ([Phi72], [AHV72]) durch Doppelmuldenpotentiale angenähert, in denen nicht näher spezifizierte Quasiteilchen bei tiefen Temperaturen hin und her tunneln. Mit dem Tunnelprozess ist eine Aufspaltung des Grundzustands in ein Zweiniveausystem verbunden. Wichtigste Annahme des Modells ist, dass die Energieaufspaltungen der Zweiniveausysteme aufgrund der strukturellen Unordnung breit verteilt sind. Auf dieser Grundlage können viele der sogenannten universellen Glaseigenschaften erklärt werden.

Mit der Entdeckung von materialspezifischen Magnetfeldeffekten in nicht-magnetischen Gläsern geriet das Standardtunnelmodell an seine Grenzen [SEH98]. Hier kam erstmals die mikroskopische Natur der Tunnelsysteme zum tragen, welche im Modell nicht berücksichtigt wurde. In dielektrischen Polarisationsechomessungen zeigten einige Gläser eine ausgeprägte Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude [LNHE03]. Dabei schienen in den Tunnelsystemen enthaltene Kernmomente eine Rolle zu spielen [WFE02]. Dielektrische Polarisationsechomessungen an Glyzerin bestätigten dies [NFHE04].

Polarisationsechomessungen sind das elektrische Analogon zu gepulster Kernspinresonanz. Hier werden die Tunnelsysteme im Glas direkt angesprochen. Durch Einstrahlen kurzer Hochfrequenzpulse des Abstandes  $\tau$  auf die Probe wird zum Zeitpunkt  $2\tau$  ein Polarisationsecho erzeugt. Glyzerin ( $C_3H_8O_3$ ) eignet sich zur Untersuchung von Kerneffekten, da sich hier gezielt elektrische Kernquadrupolmomente einbauen lassen. Natürliches Glyzerin enthält nur magnetische Dipolmomente, welche mit den Kernspins  $I = \frac{1}{2}$  der Wasserstoffe verknüpft sind. Diese können teilweise oder vollständig durch Deuterium ersetzt werden, welches den Kernspin  $I = 1$  und damit ein elektrisches Quadrupolmoment besitzt. Sowohl in magnetfeldabhängigen als auch in pulsabstand-sabhängigen Messungen wird eine Schwebung der Echoamplitude beobachtet, deren Stärke vom Deuterierungsgrad der Probe abhängt [Bra04].

Ein konsistentes Verständnis über den Einfluss von Kernquadrupolen im Tunnelteilchen auf die Echoamplitude liefert das sogenannte Quadrupolmodell [WFE02]. Dieses führt

die magnetfeld- und zeitabhängige Schwebung auf eine Feinaufspaltung der Tunnelniveaus aufgrund der Wechselwirkung der elektrischen Quadrupolmomente mit lokalen elektrischen Feldgradienten zurück, welche in den beiden Potentialmulden unterschiedliche Orientierungen annehmen.

Sind im Tunnelsystem magnetische Dipolmomente enthalten, so wechselwirken diese untereinander. Es kommt zu einer Hyperfeinaufspaltung der Tunnelniveaus, da sich bei der Tunnelbewegung von einer in die andere Mulde des Doppelmuldenpotentials die Richtung der Verbindungsvektoren der Dipole ändert, während die Spinorientierungen räumlich fest bleiben [Rei06]. Auch dies führt zu einer Schwebung der Echoamplitude.

Wegen der Nichtuniversalität der Magnetfeldabhängigkeit ermöglichen Polarisations-echomessungen unter Ausnutzung des Isotopeneffektes von Glycerin die Untersuchung der mikroskopischen Natur von Tunnelsystemen. Mit Hilfe des um den Quadrupol- und den Dipoleffekt erweiterten Tunnelmodells wurden bereits Modellrechnungen durchgeführt, welche die gemessene magnetfeld- und zeitabhängige Echoamplitude sehr gut reproduzieren (siehe z.B. [Baz08]). Dabei konnte ein effektiver Tunnelwinkel von  $16^\circ$  ermittelt werden. Vieles spricht außerdem dafür, dass ganze Glycerinmoleküle tunneln [Fis05].

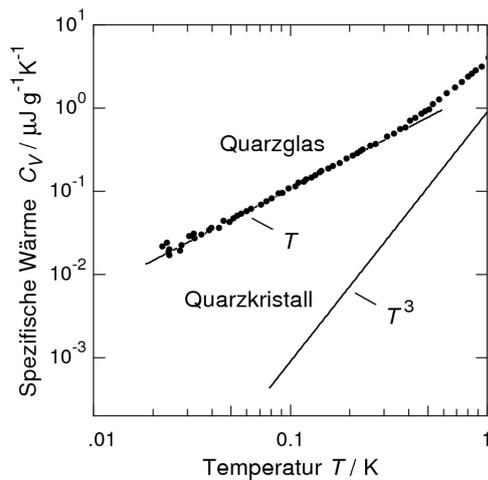
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der bisher unbekanntenen molekularen Zusammensetzung der Tunnelsysteme. Darüber sollen Zweipuls-Echomessungen an Mischungen aus natürlichem (Glycerin-d0) und fünffach deuteriertem Glycerin (Glycerin-d5) Aufschluss geben. Aus der Abhängigkeit der Quadrupolschwebung, zu der hier nur Glycerin-d5 beiträgt, vom Mischungsverhältnis kann prinzipiell die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem bestimmt werden.

In Kapitel 2 der dieser Arbeit wird das Standardtunnelmodell behandelt und seine Erfolge und Grenzen herausgearbeitet. Kapitel 3 befasst sich mit den theoretischen Grundlagen von Zweipuls-Polarisationsechos und dem Einfluss von im Tunnelsystem enthaltenen Kernmomenten auf die Echoamplitude. Außerdem wird ein Modell aufgestellt, welches die Modulation in der Echoamplitude mit dem Mischungsverhältnis der untersuchten Glycerinmischungen und der Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem verknüpft. In Kapitel 4 werden die experimentellen Methoden des Echoexperimentes sowie die Probenpräparation ausführlich beschrieben. Die für verschiedene Mischungen gewonnenen Messdaten werden in Kapitel 5 ausgewertet und die erhaltenen Modulationsamplituden mit dem theoretischen Modell verglichen. Kapitel 6 fasst schliesslich die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Resultate nochmals zusammen.

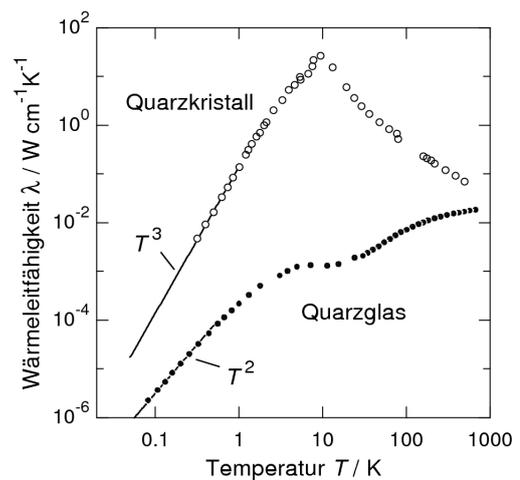
## 2. Gläser bei tiefen Temperaturen

Die Eigenschaften von Festkörpern werden nicht nur durch ihre atomaren Bausteine, sondern auch durch ihre strukturelle Ordnung bestimmt. Dabei lassen sie sich grob in zwei Kategorien einteilen: Kristalle und amorphe Festkörper, sogenannte Gläser. In jedem Festkörper liegt aufgrund chemischer Bindungen eine gewisse Nahordnung vor. Perfekte Kristalle weisen über den gesamten Festkörper eine mehr oder weniger dichtgepackte Gitterstruktur auf, in der die Atome oder Moleküle wohldefinierte Positionen einnehmen. In idealen Gläsern fehlt diese Fernordnung. Beim Abkühlen der Schmelze bildet sich ein ungeordnetes Netzwerk, in dem die Abstände und Orientierungen der Atome oder Moleküle zueinander variieren. Dies führt dazu, dass sich amorphe Festkörper bei tiefen Temperaturen grundlegend anders verhalten als ihre kristallinen Gegenstücke.

In den Abbildungen 2.1 und 2.2 werden die thermischen Tieftemperatureigenschaften von Quarzkristall mit denen von Quarzglas verglichen.



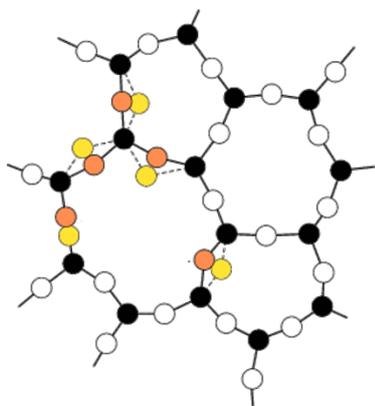
**Abb. 2.1:** Spezifische Wärme von Quarzglas und kristallinem Quarz als Funktion der Temperatur. [Hun77]



**Abb. 2.2:** Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas und kristallinem Quarz in Abhängigkeit von der Temperatur. [ZP71]

Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit von kristallinem Quarz entspricht den Vorhersagen des Debye-Modells. Dieses behandelt Kristalle als elastisches Kontinuum mit einer linearen Dispersionsrelation der Gitterschwingungen und liefert im Limes tiefer Temperaturen eine  $T^3$ -Abhängigkeit. Die spezifische Wärme von amorphem Quarz weist mit  $T^{1,3}$  eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit, und insgesamt höhere Absolutwerte auf. Auch die Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas weicht von der Debye-Theorie ab. Bei tiefen Temperaturen variiert sie mit  $T^2$  und liegt unterhalb der Leitfähigkeit des entsprechenden Kristalls. Dies ist ein Hinweis darauf,

dass es im Glas zusätzliche niederenergetische Anregungen geben muss, die die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen erhöhen. Da sie offenbar nicht zur Wärmeleitung beitragen und diese sogar reduzieren, müssen sie lokalisiert sein und als Streuzentren für thermische Phononen wirken. Bei diesen niederenergetischen Anregungen handelt es sich um sogenannte Tunnelsysteme. Aufgrund der ungeordneten Struktur sind die Atome oder Moleküle in amorphen Festkörpern weniger dicht gepackt als in Kristallen, sodass einige von ihnen mehr als eine Gleichgewichtslage einnehmen können. Im Energierraum ergibt sich daraus eine Potentiallandschaft mit mehreren Minima, zwischen denen Atome oder Atomgruppen hin und her wechseln können und dabei ihre Orientierung oder ihren Abstand zueinander ändern. Abbildung 2.3 zeigt unterschiedliche Anordnungen von Atomen im zweidimensional dargestellten Quarzglas.



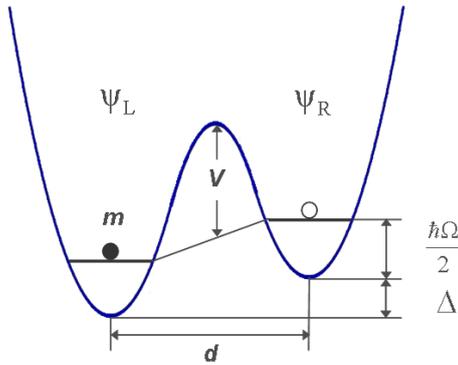
**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung einer Quarzglasstruktur: aufgrund der strukturellen Unordnung besitzen manche Atome oder Atomgruppen mehrere Gleichgewichtslagen.

Bei genügend hohen Temperaturen werden solche lokalen Bewegungen thermisch aktiviert ausgeführt. Zu tiefen Temperaturen hin kann die zwischen zwei Gleichgewichtslagen bestehende Potentialbarriere nicht mehr überwunden, sondern nur noch durchtunnelt werden. Solche Tunnelsysteme bestimmen nicht nur die thermischen, sondern auch die dielektrischen und elastischen Eigenschaften von Gläsern im Limes tiefer Temperaturen. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, dass die meisten Gläser neben der gleichen Temperaturabhängigkeit sogar ähnliche Absolutwerte aufweisen. Dies bezeichnet man als Universalität der Glaseigenschaften. Eine theoretische Beschreibung der Tunnelsysteme in Gläsern liefert das phänomenologische Standardtunnelmodell, welches 1972 sowohl von Philipps [Phi72] als auch von Anderson, Halperin und Varma [AHV72] entwickelt wurde.

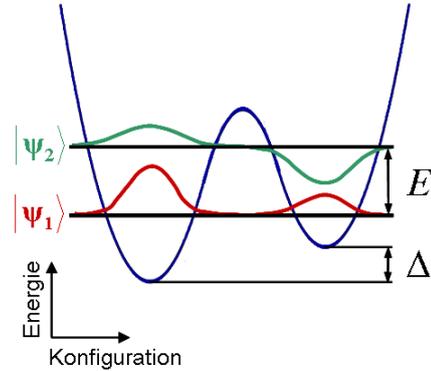
## 2.1 Standardtunnelmodell

Im Allgemeinen liegt in einem amorphen Festkörper eine komplizierte Potentiallandschaft vor, sodass die Atome oder Atomgruppen mehr als zwei Gleichgewichtslagen einnehmen können. Um den mathematischen Aufwand klein zu halten, nähert das Standardtunnelmodell die Situation im Glas durch Doppelmuldenpotentiale an, bei denen

die Teilchen nur zwei Gleichgewichtslagen besitzen. Ein solches Doppelmuldenpotential lässt sich, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, durch die Überlagerung zweier harmonischer Potentiale konstruieren.



**Abb. 2.4:** Darstellung eines Doppelmuldenpotentials mit Asymmetrieenergie  $\Delta$  und Quasiteilchen der Masse  $m$ .



**Abb. 2.5:** Doppelmuldenpotential mit Tunnelniveaus der Energieaufspaltung  $E$  und den entsprechenden Wellenfunktionen.

Die sich bewegenden Atome oder Atomgruppen werden durch ein Quasiteilchen der Masse  $m$  repräsentiert, das sich bei tiefen Temperaturen im Grundzustand befindet. Im Doppelmuldenpotential entspricht dieser dem Grundzustand der tieferen Mulde. In der linken Mulde wird das Teilchen durch die Wellenfunktion  $\psi_L$  in der rechten durch  $\psi_R$  beschrieben. Die beiden Mulden sind durch eine Potentialbarriere der Höhe  $V$  getrennt und können eine endliche Asymmetrieenergie  $\Delta$  zueinander aufweisen. Die Größe  $d$  beschreibt eine Konfigurationskoordinate, welche ein Rotationswinkel oder ein Abstand sein kann. Bei tiefen Temperaturen kann das Quasiteilchen die Potentialbarriere nicht mehr thermisch aktiviert überwinden. Besitzt die Wellenfunktion der einen Potentialmulde einen endlichen Wert in der Nachbarmulde, so kann es die Potentialbarriere jedoch durchtunneln. Aufgrund des Tunnelprozesses befindet sich das Teilchen immer in einem Überlagerungszustand aus  $\psi_L$  und  $\psi_R$ , was eine Aufspaltung des Grundzustands in zwei Niveaus bewirkt. Der symmetrische Überlagerungszustand  $\psi_1$  bildet den neuen Grundzustand, der antisymmetrische  $\psi_2$  den angeregten Zustand. Dieses gekoppelte System wird als Tunnelsystem oder einfach als Zweiniveausystem bezeichnet. Die Energieeigenwerte des Tunnelsystems erhält man durch Lösen der Schrödingergleichung  $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$  für den gekoppelten Zustand  $\Psi = a\psi_L + b\psi_R$ . Wählt man die Mitte zwischen beiden Niveaus als Nullpunkt, ergeben sich diese zu  $E_{1,2} = \frac{1}{2}(\hbar\Omega \pm E)$ , wobei  $\frac{1}{2}\hbar\Omega$  die Nullpunktenergie der tieferen Mulde ist. Die Energieaufspaltung des Zweiniveausystems beträgt demnach

$$E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}. \quad (2.1)$$

In Abbildung 2.5 ist ein solches Zweiniveausystem schematisch dargestellt. An dieser Stelle wurde der Parameter  $\Delta_0$ , die sogenannte Tunnelaufspaltung, eingeführt. Sie ist ein Maß für den Überlapp von  $\psi_L$  und  $\psi_R$  und kann mit Hilfe der WKB-Methode berechnet werden:

$$\Delta_0 \approx \hbar\Omega e^{-\lambda}. \quad (2.2)$$

Die Größe  $\hbar\Omega$  entspricht einer effektiven Grundzustandsenergie der einzelnen Mulde und  $e^{-\lambda}$  ist die Tunnelwahrscheinlichkeit. Der Tunnelparameter  $\lambda$  ist durch die Potentialgeometrie und die Masse  $m$  des Tunnelteilchens bestimmt. Für ein harmonisches Doppelmuldenpotential ergibt sich

$$\lambda \approx \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV}. \quad (2.3)$$

In der Ortsdarstellung wird das Tunnelsystem durch den Hamiltonian

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

mit der Basis  $(\psi_L, \psi_R)$  beschrieben. Durch Diagonalisieren erhält man den Hamiltonian in der Basis des gekoppelten Systems, also  $(\psi_1, \psi_2)$ :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Seine Eigenwerte sind durch die Energieaufspaltung des Zweiniveausystems gegeben.

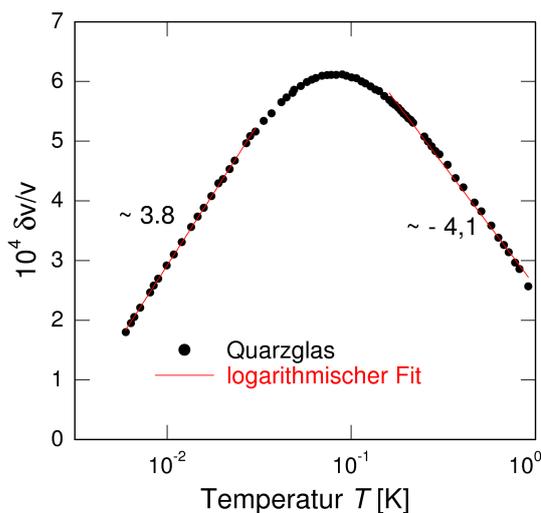
Ein amorpher Festkörper enthält nun viele solcher Tunnelsysteme, welche aufgrund der strukturellen Unordnung unterschiedliche Energieaufspaltungen aufweisen. Das Standardtunnelmodell berücksichtigt dies, indem es eine Gleichverteilung der Parameter  $\Delta$  und  $\lambda$  annimmt:

$$P(\Delta, \lambda) d\Delta d\lambda = \bar{P} d\Delta d\lambda \quad (2.6)$$

Das heisst, alle Asymmetrieenergien und Tunnelparameter sind gleich wahrscheinlich. Damit sind die Energieaufspaltungen ebenfalls nahezu gleichverteilt. Ersetzt man in  $P(\Delta, \lambda)$  entsprechend den Gleichungen 2.1 und 2.3  $\Delta$  durch  $E$  bzw.  $\lambda$  durch  $\Delta_0$  und integriert über  $\Delta_0$ , erhält man die Zustandsdichte  $D(E)$ . Dabei ist zu beachten, dass das Integral für  $\Delta_0 \rightarrow 0$  divergiert. Da der Tunnelparameter  $\lambda$  jedoch nicht beliebig hohe Werte annehmen kann (bei unendlich großem  $d$ ,  $m$  oder  $V$  ist kein Tunneln möglich), liegt es nahe eine minimale Tunnelaufspaltung  $\Delta_0^{\text{min}}$  festzulegen. Dann erhält man für die Zustandsdichte in guter Näherung  $D(E) \approx D_0 = \text{konst.}$ .

Im Rahmen des Standardtunnelmodells können nun die vom Debye-Modell abweichenden thermischen Eigenschaften von Gläsern erklärt werden: die konstante Zustandsdichte liefert eine lineare Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Jedoch ist zu beachten, dass bei der Messung der spezifischen Wärme nur die Tunnelsysteme beitragen, die innerhalb der Messzeit relaxieren können. Bei tiefen Temperaturen erfolgt dies ausschließlich über Einphononprozesse. Die entsprechende Relaxationszeit wird durch das Verhältnis  $E/\Delta_0$  bestimmt, sodass sie einer breiten Verteilung unterliegt. Bezieht man diese in die Berechnungen mit ein, ergibt sich eine effektive Zustandsdichte, welche für die spezifische Wärme eine Temperaturabhängigkeit von  $T^{1,3}$  liefert.

Die kleine Wärmeleitfähigkeit von Gläsern lässt sich folgendermaßen erklären. Bei tiefen Temperaturen wird die Wärmeleitung in amorphen Festkörpern wie in Kristallen durch langwellige Phononen getragen. Der Casimir-Bereich, bei dem die mittlere freie Weglänge der Phononen durch die Probendimension gegeben ist, wird jedoch nicht erreicht, da die dominanten thermischen Phononen resonant an Tunnelsystemen gestreut werden. Aufgrund der breiten Verteilung der Energieaufspaltungen sind immer Tunnelsysteme vorhanden, die die Bedingung  $E \approx k_B T$  erfüllen. Für die inverse mittlere freie Weglänge ergibt sich  $l^{-1} \propto T$  und wegen  $\Lambda \propto C_{\text{Debye}} l$  eine quadratische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Auch viele andere thermische, dielektrische und akustische Glaseigenschaften lassen sich nun erklären. Ergebnisse von Ultraschallabsorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen stehen zum Beispiel in Einklang mit der Annahme von Zweiniveausystemen als niederenergetische Anregungen. Als phänomenologisches Modell trägt das Standardtunnelmodell der Universalität der Glaseigenschaften Rechnung, da es unabhängig von der atomaren Zusammensetzung anwendbar ist. Sobald jedoch die mikroskopischen Eigenschaften, wie Größe, Dynamik oder die Wechselwirkung der Tunnelsysteme von Interesse werden, stößt es an seine Grenzen.

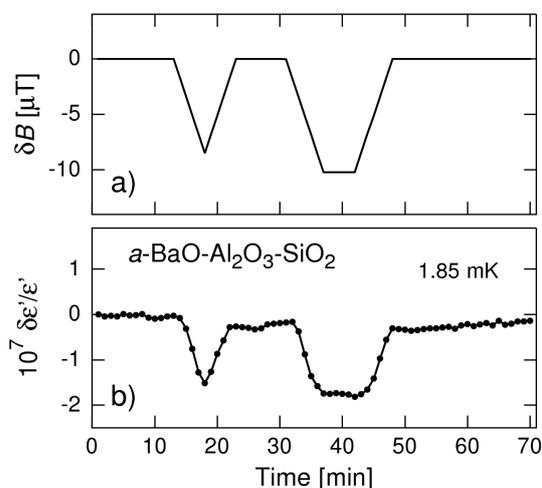


**Abb. 2.6:** Schallgeschwindigkeit von Quarzglas in Abhängigkeit der Temperatur bei 5,03 kHz [CBEH00].

Es gibt experimentelle Beobachtungen, die mit diesem Modell alleine nicht erklärt werden können. Zum Beispiel beobachtet man bei der Messung der Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur Abweichungen von den Vorhersagen des Modells. Abbildung 2.6 zeigt eine solche Messung an Quarzglas. Zwar liefert die Theorie das korrekte Maximum bei etwa 100 mK. Jedoch stimmt das Steigungsverhältnis der Flanken aus der Messung von etwa  $-1$  zu  $1$  nicht mit dem erwarteten Verhältnis von  $-2$  zu  $1$  überein. Bisher gibt es kein konsistentes Modell, das diese Diskrepanz beseitigt. Ein besseres Verständnis der mikroskopischen Eigenschaften der Tunnelsysteme könnte zur Lösung dieses Problems beitragen. Aufgrund der Universalität der Glaseigenschaften blieb allerdings eine gezielte Untersuchung der mikroskopischen Natur der Tunnelsysteme lange unmöglich. Erst mit der Entdeckung magnetfeldabhängiger Effekte in unmagnetischen Gläsern war eine direkte experimentelle Methode gefunden, mit der mikroskopische Eigenschaften von Tunnelsystemen untersucht werden können. Auf diese Effekte wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

## 2.2 Magnetfeldeffekte

Zunächst würde man in nicht-magnetischen Gläsern keine Magnetfeldeffekte erwarten. Messungen der dielektrischen Konstante am Multi-Komponenten-Glas BAS bei  $T = 1,85$  mK in einem variierenden schwachen Magnetfeld widerlegten diese Vorstellung [SEH98]. In Abbildung 2.7 ist deutlich zu erkennen, dass die relative Änderung der Dielektrischen Konstante der Variation des äußeren Feldes folgt. Auch andere Multi-Komponenten-Gläser zeigen dieses Verhalten. Da der Effekt nicht durch das Standardtunnelmodell erklärt werden kann, müssen die mikroskopischen Eigenschaften der Tunnelsysteme in die Theorie mit einbezogen werden.

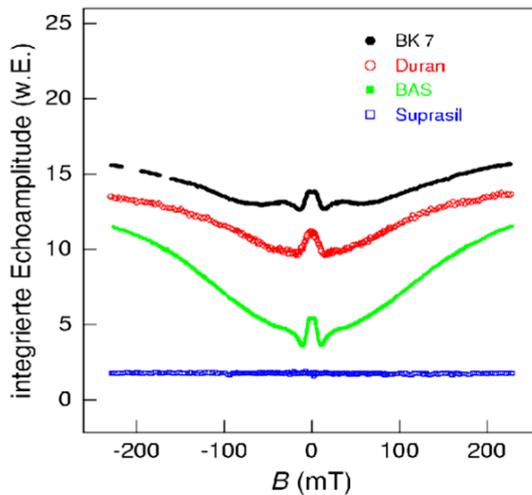


**Abb. 2.7:** Einfluss des Magnetfelds auf die dielektrische Konstante in BAS [SEH98].

a) Zeitliche Variation des externen Magnetfelds.

b) Relative Änderung der dielektrischen Konstanten bei 1,85 mK.

Zur Untersuchung von Tunnelsystemen hat sich die Methode der dielektrischen Zweipuls-Polarisationsechoexperimente als geeignet erwiesen. Um ein Polarisationsecho zu erzeugen, werden die elektrischen Dipolmomente der in der Glasprobe vorhandenen Tunnelsysteme durch zwei Hochfrequenzpulse definierter Leistung und definierten Pulsabstands  $\tau_{12}$  angeregt. Auch in der vorgelegten Arbeit wurden Echoexperimente durchgeführt. Aus der hierbei beobachteten Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude lassen sich unter anderem Informationen über die Dynamik der Tunnelsysteme extrahieren. Eine ausführliche Beschreibung der experimentellen Umsetzung folgt in Kapitel 4, Kapitel 3.1 befasst sich mit der theoretischen Grundlage.

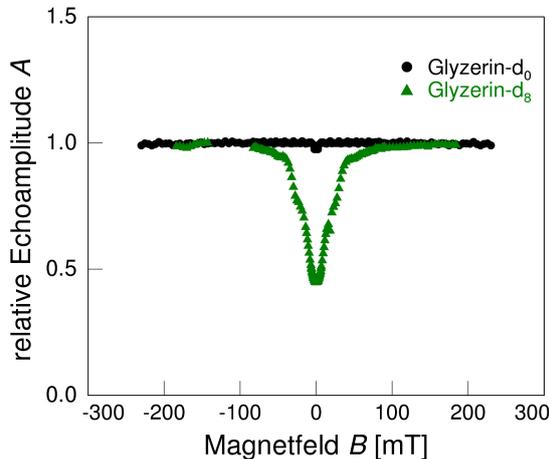


**Abb. 2.8:** Echoamplitude verschiedener Gläser in Abhängigkeit eines externen Magnetfelds bei 12 mK [LNHE03].

In Abbildung 2.8 ist die integrierte Echoamplitude verschiedener Gläser für einen festen Pulsabstand und eine feste Temperatur in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfelds dargestellt. Bei den ersten drei Gläsern zeigt diese von kleinen Magnetfeldern kommend einen oszillierenden Verlauf und geht bei Feldern von einigen hundert mT in Sättigung. Man erkennt spezifische Merkmale in den Kurven der verschiedenen Proben. Die Echoamplitude von Suprasil hingegen zeigt überhaupt keine Magnetfeldabhängigkeit. Damit ist eine Messmethode gefunden, welche eine nicht-universelle Eigenschaft der Gläser anspricht. Die Tunnelsysteme scheinen über einen Mechanismus an das Magnetfeld anzukoppeln, welcher von glasspezifischen Eigenschaften bestimmt wird. Eine Vermutung war, dass Kernmomente dabei eine Rolle spielen. Der Hinweis darauf war, dass sich Suprasil von den anderen untersuchten Gläsern darin unterscheidet, dass es keine elektrischen Kernquadrupolmomente besitzt.

Den ersten einheitlichen Erklärungsansatz lieferte das sogenannte Quadrupol-Modell, das von A. Würger, A. Fleischmann und C. Enss [WFE02] eingeführt wurde. Darin werden die Magnetfeldeffekte auf die Wechselwirkung von elektrischen Kernquadrupolmomenten mit lokalen elektrischen Feldgradienten innerhalb der Tunnelsysteme zurückgeführt. Isotopenabhängige Echo-Messungen an amorphem Glycerin bestätigen diese Theorie.

In ein Glycerinmolekül ( $C_3H_8O_3$ ) lassen sich gezielt elektrische Kernquadrupolmomente einbauen, indem die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch Deuterium ersetzt werden, welches den Kernspin  $I = 1$  trägt. Ein Glycerinmolekül, das  $x$  Deuteriumkerne enthält, wird mit Glycerin- $d_x$  bezeichnet,  $x = 0, \dots, 8$ .



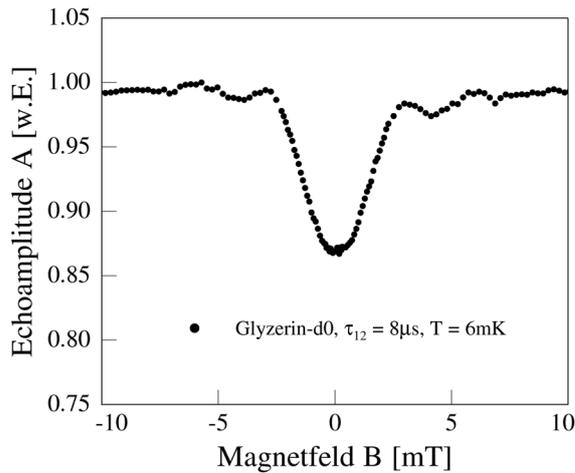
**Abb. 2.9:** Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude von Glycerin-d0 und Glycerin-d8 beim Pulsabstand  $\tau_{12} = 3,5 \mu s$  [NFHE04]. Glycerin-d0 enthält keine Deuteriumkerne und damit keine Kernquadrupolmomente, in Glycerin-d8 sind sämtliche Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt.

Abbildung 2.9 zeigt die magnetfeldabhängige Echoamplitude von volldeutერიertem Glycerin (Glycerin-d8) zusammen mit der von undeutერიertem Glycerin (Glycerin-d0) bei einem Pulsabstand von  $3,5 \mu s$  [NFHE04]. In Glycerin-d0 sind keine Kernquadrupolmomente vorhanden. Die Messung zeigt, dass die Echoamplitude von Glycerin-d8 bei kleinen Feldern um über 50 % einbricht, die von Glycerin-d0 hingegen nahezu konstant bleibt. Bei etwa 100 mT sättigt der Effekt.

Vergrößert man den Bereich um  $\pm 5$  mT, erkennt man jedoch auch in Glycerin-d0 einen kleinen Effekt, der sich nicht mit dem Quadrupolmodell erklären lässt. Dieser wird bei längeren Pulsabständen größer. In Abbildung 2.10 ist die magnetfeldabhängige Echoamplitude von Glycerin-d0 bei einem Pulsabstand von  $\tau_{12} = 8 \mu s$  dargestellt. In [Rei06] wurde nachgewiesen, dass die Reduktion der Echoamplitude in kleinen Magnetfeldern auf die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffkernen der Tunnelsysteme zurückzuführen ist. Dies wird als Dipoleffekt bezeichnet. Er ist kleiner als der sogenannte Quadrupoleffekt. Eine theoretische Beschreibung des Quadrupolmodells und des Dipolmodells folgt in den Kapiteln 3.2.2 bzw. 3.2.3.

Da Größe und Form beider Effekte stark von den mikroskopischen Eigenschaften der tunnelnden Teilchen abhängen, eignen sich Echoexperimente an teildeutერიertem amorphen Glycerin perfekt zur Untersuchung der darin enthaltenen Tunnelsysteme. Durch Einfügen von Kernquadrupolmomenten in die Glycerinmoleküle werden die Tunnelteilchen markiert und über die Magnetfeldeffekte sichtbar.

In [Fis05], [Rei06] und [Fic07] wurden Echomessungen an unterschiedlich deutერიerten Glycerinproben durchgeführt. Aus Modellrechnungen der Echoamplitude konnten Informationen über die Dynamik der Tunnelbewegung extrahiert werden. Für die Rotations-



**Abb. 2.10:** Echoamplitude von Glyzerin-d0 im Magnetfeld bei einem Pulsabstand von  $\tau_{12} = 8\mu\text{s}$ . Aufgrund des Dipoleffektes ist die Amplitude in kleinen Feldern reduziert.

komponente der Tunnelbewegung ergab sich ein effektiver Tunnelwinkel von  $16^\circ$ . Noch offen ist allerdings die Frage nach der Zusammensetzung eines Tunnelsystems. Bisherige Modelle beruhen auf der Annahme, dass ein Quasiteilchen in amorphem Glyzerin im Wesentlichen aus einem Molekül besteht. Nachbarmoleküle sollten durch die Tunnelbewegung nur geringfügig mitbewegt werden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Größe eines Tunnelsystemes in amorphem Glyzerin experimentell direkt zu bestimmen. Dazu wurden Polarisationssechomessungen an verschiedenen Mischungen aus Glyzerin-d0 und Glyzerin-d5 durchgeführt. Wie damit die Anzahl der tunnelnden Moleküle bestimmt werden kann, wird in Kapitel 3.4 erläutert.



### 3. Theoretische Grundlagen

Mit Hilfe von Zweipuls-Polarisationsecho-Experimenten an Gläsern, deren Bestandteile Kernmomente enthalten, kann man Informationen über den mikroskopischen Charakter der Tunnelsysteme erhalten. Insbesondere kann mit Hilfe von Echomessungen an amorphen Mischungen aus teildeutertem und natürlichem Glyzerin (prinzipiell) die Anzahl der Glyzerinmoleküle pro Tunnelsystem bestimmt werden. In Abschnitt 3.1 wird die Entstehung eines Polarisationsechos in einem Ensemble von Zweiniveausystemen erläutert. Abschnitt 3.2 behandelt alle durch Kernmomente im Tunnelteilchen hervorgerufenen Effekte auf die Echoamplitude. Dazu wird die Theorie von Polarisationsechos in Unterabschnitt 3.2.1 zunächst auf allgemeine Multiniveausysteme erweitert. Daraufhin wird in den Unterabschnitten 3.2.2 und 3.2.3 das Kernquadrupolmodell und das Kerndipolmodell vorgestellt. Die in Abschnitt 2.2 erwähnte Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude wird in Unterabschnitt 3.2.4 erklärt. Bei endlichen Temperaturen ist die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit ihrer Umgebung nicht vernachlässigbar. Wie sich das auf die Echoamplitude auswirkt wird in Abschnitt 3.3 kurz erläutert. Bei amorphen Mischungen aus Glyzerin-d5 und Glyzerin-d0 zeigt die Echoamplitude eine Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, anhand der sich theoretisch die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem bestimmen lässt. Dazu wird in Abschnitt 3.4 ein geeignetes Modell eingeführt.

#### 3.1 Dielektrische Zweipuls-Polarisationsechos

Entsprechend dem Standardtunnelmodell (Abschnitt 2.1) lassen sich Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern vereinfacht durch Zweiniveausysteme beschreiben. Im Grenzfall tiefer Temperaturen geht die Wechselwirkung der Tunnelsysteme über das Phononenbad gegen Null, sodass diese als quasiisoliert betrachtet werden können. Gleichzeitig erhält man eine von Null verschiedene Besetzungszahldifferenz  $\Delta N(E, T) = N \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right)$ , da sich die Tunnelsysteme überwiegend im unteren der beiden Grundzustandsniveaus befinden. Unter diesen Bedingungen sind kohärente Effekte möglich. Besitzen die Tunnelsysteme ein permanentes elektrisches Dipolmoment, können äußere elektrische Wechselfelder resonant an diese ankoppeln. Im Folgenden wird die Entstehung eines dielektrischen Polarisationsechos in einem Ensemble von Tunnelsystemen nach Einwirken kurzer Hochfrequenzpulse hergeleitet. Dabei beschränkt sich die Theorie zunächst auf den einfachen Fall der Zweiniveausysteme.

Um die zeitliche Entwicklung von Tunnelsystemen in Polarisationsechoexperimenten formal zu beschreiben, bedient man sich der Analogie zu Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen in einem äuße-

ren Magnetfeld. So, wie gepulste Kernspinresonanz-Experimente (NMR) an einem Ensemble von Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen zu Spinechos führen, entsteht beim Zweipuls-Echoexperiment in einem Ensemble von Tunnelsystemen ein Polarisationssecho. In diesem Fall werden elektrische statt magnetische Wechselfelder zur Anregung verwendet. Damit sind auch die Messgrößen verschieden: Im Spinsystem sieht man eine makroskopische Magnetisierung, im Glas eine makroskopische dielektrische Polarisierung.

Es besteht jedoch ein fundamentaler Unterschied zwischen den beiden Systemen: im Glas sind keine äußeren Felder nötig, um eine Aufspaltung in zwei Niveaus zu bewirken. Allein die Existenz der Doppelmuldenpotentiale erzeugt eine quantenmechanische Tunnelaufspaltung.

Elektrische Wechselfelder koppeln an die Dipolmomente der Tunnelteilchen an. Besitzt das Störfeld die Frequenz  $\omega_{\text{EF}}$ , so können nur Tunnelsysteme mit diesem wechselwirken, für deren Energieaufspaltung  $E \approx \hbar\omega_{\text{EF}}$  gilt. Dabei werden alle angesprochenen Teilchen gezwungen, in Phase hin und her zu tunneln. Bei kurzen Pulsdauern werden entsprechend der Unschärferelation auch Zweiniveausysteme angesprochen, deren Energieaufspaltung  $E$  innerhalb einer gewissen Breite  $\omega_{\text{d}} = \omega_{\text{TS}} - \omega_{\text{EF}}$  mit der Anregungsfrequenz übereinstimmt. Schaltet man das Feld aus, tunnelt jedes System mit seiner Eigenfrequenz  $\omega_{\text{TS}} = E/\hbar$  weiter.

Durch die Störung  $\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}}t)$  werden die Parameter  $\Delta$  und  $\Delta_0$  der Tunnelsysteme beeinflusst. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die Variation  $\delta\Delta$  der Asymmetrieenergie durch das Wechselfeld wesentlich größer ist als die Variation  $\delta\Delta_0$  der Tunnelaufspaltung, sodass Letztere vernachlässigt werden kann. Für genügend kleine Störungen kann das Problem mit Störungsrechnung erster Ordnung behandelt werden. Dann variiert die Asymmetrieenergie linear mit dem elektrischen Feld:

$$\delta\Delta = \delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}(t) . \quad (3.1)$$

Bei eingeschaltetem elektrischen Wechselfeld muss der Hamiltonoperator des ungestörten Tunnelsystems aus Gleichung 2.4 um den entsprechenden Störoperator  $\mathcal{H}_{\text{EF}}$  erweitert werden. In der Ortsdarstellung, also der  $\psi_{\text{L}}\text{-}\psi_{\text{R}}$ -Basis, hat der Gesamthamiltonoperator die Gestalt

$$\mathcal{H}_{\text{ges}} = \mathcal{H}_{\text{TS}} + \mathcal{H}_{\text{EF}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}}t) . \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet  $\delta\mathbf{p}$  die Änderung des elektrischen Dipolmoments beim Übergang des Tunnelteilchens von der rechten in die linke Mulde und  $\mathbf{F}_0$  die Amplitude des angelegten elektrischen Wechselfeldes. Nach einer Transformation in den Eigenraum

des Tunnelsystems, also in die  $\psi_1$ - $\psi_2$ -Basis, erhält man:

$$\mathcal{H}'_{\text{ges}} = \mathcal{H}'_{\text{TS}} + \mathcal{H}'_{\text{EF}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} + \frac{1}{2E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \delta \mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}} t) . \quad (3.3)$$

In dieser Basis besitzt der Störhamiltonoperator  $\mathcal{H}'_{\text{EF}}$  auch außerdiagonale Elemente. Das bedeutet, dass das elektrische Wechselfeld Übergänge zwischen den Energie-Eigenzuständen des Tunnelsystems bewirkt.

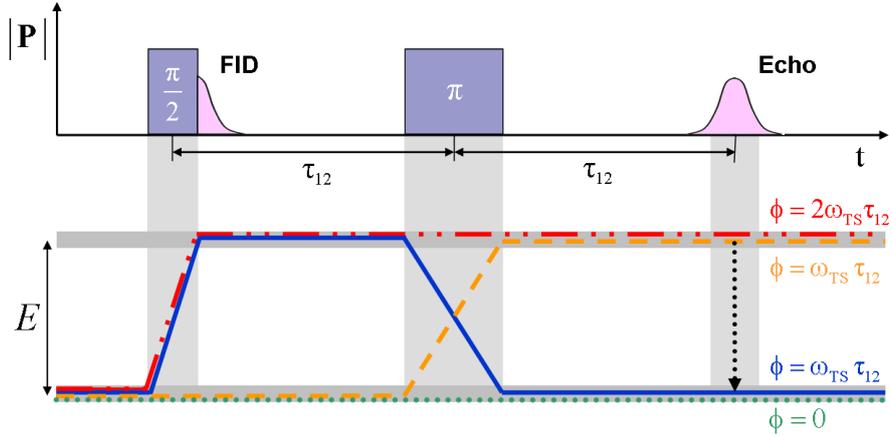
Der Übersichtlichkeit halber geht man in ein mit der Sendefrequenz  $\omega_{\text{EF}}$  um den elektrischen Feldvektor rotierendes Bezugssystem über:

$$\mathcal{H}''_{\text{ges}} = e^{i\omega_{\text{EF}} t \sigma_z} \mathcal{H}'_{\text{ges}} e^{-i\omega_{\text{EF}} t \sigma_z} - \hbar \omega_{\text{EF}} \sigma_z \quad (3.4)$$

mit der Paulimatrix  $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ . Der zweite Term ist eine Korrektur mit der die Beschleunigung ausgeglichen wird, die durch die Rotation um die z-Achse entsteht.

Um Polarisationsechos zu erzeugen, wird ein Ensemble von Tunnelsystemen durch eine Sequenz von kurzen Hochfrequenz-Pulsen angeregt. Die Entstehung des Echos kann man sich besser anhand eines anschaulichen Bildes klarmachen. Dazu betrachten wir die zeitliche Entwicklung der Zweiniveausysteme während einer Zweipuls-Sequenz.

Die zeitliche Entwicklung der Zustände der Tunnelsysteme kann mit Hilfe von Pfaddiagrammen dargestellt werden. Abbildung 3.1 zeigt eine Pulssequenz zusammen mit einem solchen Diagramm. Im oberen Teilbild ist der Betrag der Polarisation gegen die Zeit aufgetragen. Die dunkelblauen Flächen stellen die durch die Hochfrequenzpulse in das Ensemble von Tunnelsystemen eingebrachte Energie dar. Die Pulsdauern  $t_1$  und  $t_2$  sind kurz gegen den zeitlichen Abstand  $\tau_{12}$  der Pulse von einigen  $\mu\text{s}$ . Die rosafarbenen Flächen entsprechen der makroskopischen Polarisation in der Probe. Während des ersten Pulses werden die angesprochenen Tunnelteilchen gezwungen, in Phase zu tunneln, und es entsteht eine makroskopische Polarisation. Nach dem Puls sieht man den sogenannten Free Induction Decay (FID) der anfangs erzeugten Polarisation. Da die Pulse von endlicher Dauer sind, sprechen sie ein um  $\omega_d = \omega_{\text{TS}} - \omega_{\text{EF}}$  verbreitetes Frequenzspektrum an. Ohne kohärente Anregung geraten die Tunnelsysteme der Probe zunehmend außer Phase, da sich jedes System entsprechend seiner Eigenfrequenz entwickelt, sodass die Gesamtpolarisation zerfällt. Nach der Zeit  $\tau_{12}$  werden die Tunnelsysteme durch einen zweiten Puls angeregt. Dieser bewirkt, dass nach der doppelten Pulsabstandszeit  $2\tau_{12}$  ein spontanes Echo entsteht. Es wird sich zeigen, dass das Echo maximal wird, wenn die dunkelblauen Phasenflächen der Pulse in Abbildung 3.1 genau die Werte  $\frac{\pi}{2}$  beziehungsweise  $\pi$  annehmen. Entsprechend werden die beiden Pulse als  $\frac{\pi}{2}$ -Puls und  $\pi$ -Puls bezeichnet.

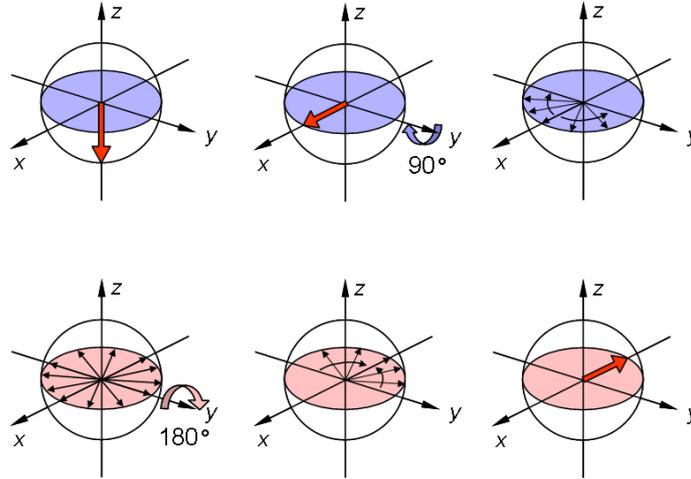


**Abb. 3.1:** Zeitlicher Ablauf einer Zweipuls-Echosequenz und Pfaddiagramm im Energieschema. Erläuterungen siehe Text.

Im unteren Teilbild ist das Energieschema eines Tunnelsystems mit der Energieaufspaltung  $E$  zu sehen. Die endliche Breite der Energieniveaus, hier grau schattiert, repräsentiert das Frequenzspektrum der angesprochenen Tunnelsysteme. Zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Gesamtwellenfunktion eines Tunnelsystems wird diese in vier Anteile zerlegt, welche während der Pulssequenz verschiedene Pfade durchlaufen und dabei jeweils eine quantenmechanische Phase auf sammeln. Diese ergibt sich aus der Fläche, die der jeweilige Pfad einschließt. Während der Pulse erfolgen Übergänge je zweier Anteile zwischen den beiden Niveaus, sodass ein gemischter Zustand erzeugt wird. Der Gesamtzustand besteht zu jedem Zeitpunkt aus der quantenmechanischen Überlagerung aller Anteile. Zur Zeit  $2\tau_{12}$  sind der gestrichelte und der durchgezogene Anteil erstmals wieder in Phase und erzeugen das Echo. Dieses wird durch den gepunkteten Pfeil dargestellt. Die anderen beiden Zustandsanteile tragen nicht zum Echo bei.

Die Phasenentwicklung der Gesamtwellenfunktion kann in einem sogenannten Pseudospinraum anschaulich dargestellt werden. Dabei handelt es sich um ein mit der Anregungsfrequenz  $\omega_{\text{EF}}$  um die  $z$ -Achse rotierendes Orthogonalsystem, in welchem die zeitliche Entwicklung der Gesamtwellenfunktion durch die Bewegung eines Pseudospinvektors beschrieben wird. Nach [FVJH57] lässt sich jedes Ensemble von nicht-wechselwirkenden Zweiniveausystemen durch einen Pseudovektor im Pseudospinraum beschreiben, wobei die Bewegungsgleichung des Vektors durch die Blochgleichungen (ohne Berücksichtigung von Relaxationsprozessen) gegeben ist. Im Falle von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen sind die Komponenten des Pseudovektors gerade die Erwartungswerte  $\langle \mathcal{S}_i \rangle$  des Spinoperators.

Analog dazu lässt sich für ein Ensemble von Tunnelsystemen ein Pseudopolarisationsvektor definieren, indem man den Erwartungswerten des Spinoperators folgende Bedeutungen zuordnet:  $\langle \mathcal{S}_z \rangle$  beschreibt die Besetzungszahldifferenz der Tunnelsysteme,  $\langle \mathcal{S}_x \rangle$



**Abb. 3.2:** Zeitliche Entwicklung des Polarisationsvektors im Pseudospinraum. Die Achsen haben folgende Bedeutungen:  $z$  entspricht der Besetzungszahldifferenz der Zweiniveausysteme,  $y$  der quantenmechanischen Phase und  $x$  der makroskopischen Polarisation.

steht für die induzierte makroskopische Polarisation und  $\langle \mathcal{S}_y \rangle$  entspricht der quantenmechanischen Phase.

In Abbildung 3.1 ist die Zeitentwicklung des Pseudopolarisationsvektors für ein Ensemble von Tunnelsystemen im Pseudospinraum dargestellt. Jeder schwarze Pfeil repräsentiert Tunnelsysteme einer Eigenfrequenz innerhalb des angesprochenen Spektrums,  $\omega_{\text{TS}} \in \{\omega_{\text{EF}} - \omega_{\text{d}}, \dots, \omega_{\text{EF}} + \omega_{\text{d}}\}$ . Die Summe aller Pfeile bildet den roten Vektor. Seine Projektion auf die  $x$ -Achse zeigt die effektive Polarisation an. Zur Zeit  $t = 0$ , ohne äußeres Feld, befinden sich die Tunnelsysteme alle im Grundzustand, was in diesem Bild einer  $z$ -Komponente des Gesamtvektors von  $-1$  entspricht. Die makroskopische Polarisation ist Null.

Während des  $\frac{\pi}{2}$ -Pulses werden die zwei Energieniveaus gemischt. Dabei rotiert der rote Pseudopolarisationsvektor mit der aus der NMR bekannten Rabi-Frequenz  $\Omega_{\text{R}}$  (siehe unten) um  $90^\circ$  um die  $y$ -Achse. Gleichzeitig baut sich eine makroskopische Polarisation ( $x$ -Komponente) auf. Nach dem Puls sind beide Zustände je zur Hälfte besetzt und die Polarisation ist maximal, da alle Pfeile in  $x$ -Richtung zeigen. Betrachtet man erneut die Wellenfunktionen des Zweiniveausystems aus Abbildung 2.5, so erkennt man, dass eine quantenmechanische Überlagerung der Zustände eine Lokalisation des Tunnelteilchens in der tieferen Mulde hervorruft. Da die Tunnelteilchen elektrische Dipolmomente besitzen, ist ihre gleichzeitige Ausrichtung mit einer makroskopischen Polarisation verbunden.

Schaltet man das Feld ab, beginnt die freie Phasenentwicklung der Tunnelsysteme entsprechend ihrer Larmorfrequenz  $\omega_{\text{TS}}$ . Aufgrund des angesprochenen Frequenzspektrums präzedieren einige Pfeile um  $\omega_{\text{d}}$  langsamer, andere entsprechend schneller als die Resonanzfrequenz um die  $z$ -Achse, und geraten außer Phase. Die Polarisation zerfällt

(FID). Nach der Zeit  $\tau_{12}$  wird das Feld wieder angelegt. Der  $\pi$ -Puls bewirkt eine  $180^\circ$ -Drehung und damit eine Zeitumkehr der Phasenentwicklung. Nun laufen die einzelnen Polarisationsvektoren wieder zusammen und rufen schließlich nach der Zeit  $2\tau_{12}$  eine makroskopische Polarisation in negativer  $x$ -Richtung hervor, das sogenannte spontane Echo.

Nun soll das Echo explizit berechnet werden. Dazu wird der zeitabhängige Erwartungswert der Polarisation nach dem zweiten Puls bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur relative Änderungen der Echoamplitude untersucht. Daher genügt es, Proportionalitäten zu betrachten. Die absolute Amplitude eines Zweipulsechos wird zum Beispiel in [Par04] berechnet, die Form des Echosignals in [GMP90] diskutiert.

Der zur Berechnung des Echos benötigte Polarisationsoperator  $\mathbf{P}_z$  ist im Ortsraum proportional zur Paulimatrix  $\sigma_z$ . Nach der Transformation ins Eigensystem des Tunnelsystems und anschließend in ein mit  $\omega_{\text{EF}}$  rotierendes Koordinatensystem, hat er folgende Gestalt:

$$\mathbf{P}_z'' \propto \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

Zur Bestimmung des Erwartungswertes

$$\langle \mathbf{P}_z'' \rangle = \langle \psi | \mathbf{P}_z'' | \psi \rangle \quad (3.6)$$

wird die zeitabhängige Gesamtwellenfunktion der Tunnelsysteme nach dem zweiten Puls benötigt.

Für die weitere Rechnung wird angenommen, dass die Tunnelsysteme vor der Pulssequenz im Grundzustand präpariert sind. Ferner werden die Tunnelsysteme als quasi-isoliert betrachtet. Dann kann der Beitrag jedes Zweiniveausystems zum Echo separat bestimmt werden. Um die gesamte makroskopische Polarisation zu erhalten, muss anschließend über alle Tunnelsysteme summiert werden. Diese Annahmen sind aufgrund der bei der Messung herrschenden tiefen Temperaturen gerechtfertigt. Die äußere Störung durch die Pulse bewirkt eine zeitabhängige Mischung der beiden Energieeigenzustände. Daher setzt man für die Gesamtwellenfunktion eines Tunnelsystems eine Linearkombination der beiden Tunnelzustände mit zeitabhängigen Koeffizienten an:

$$\psi(t) = c_1(t)|1\rangle + c_2(t)|2\rangle, \quad (3.7)$$

mit  $|1\rangle = \psi_1$  und  $|2\rangle = \psi_2$ . Vor Beginn der Pulssequenz befindet sich das Tunnelsystem im unteren der beiden Zustände,  $|1\rangle$ . Damit gilt für die Koeffizienten zur Zeit  $t = 0$

$$\begin{aligned} c_1(t=0) &= 1 \\ c_2(t=0) &= 0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Im rotierenden Bezugssystem weist der Hamiltonoperator keine explizite Zeitabhängigkeit mehr auf, sodass die Zeitentwicklung des Tunnelsystems durch Propagatoren  $e^{-i\mathcal{H}''t/\hbar}$  beschrieben werden kann. Während des ersten Pulses der Dauer  $t_1$  wirkt der Propagator

$$e^{-i\Omega_R t_1 \sigma_x} = \mathbf{1} \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} - 2i \sigma_x \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \quad (3.9)$$

auf das System. Dabei bezeichnet  $\Omega_R \equiv (\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_0/\hbar)(\Delta_0/E)$  die Rabi-Frequenz, welche durch die Störung  $\mathbf{F}_0$ , das Dipolmoment  $\delta\mathbf{p}$  und die Parameter  $E$  bzw.  $\Delta_0$  des Tunnelsystems bestimmt ist.

Während des Pulses oszillieren die Koeffizienten  $|c_1|^2$  und  $|c_2|^2$  gegenphasig mit der Rabi-Frequenz. Dabei werden die beiden Zustände gemischt. Kurz nach dem Puls gilt für die Koeffizienten:

$$\begin{aligned} c_1(t = 0_+) &= \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} \\ c_2(t = 0_+) &= -i \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Zwischen den Pulsen entwickelt sich das Tunnelsystem frei und akkumuliert eine quantenmechanische Phase, die im rotierenden System durch die bereits eingeführte Differenzfrequenz  $\omega_d = \omega_{\text{TS}} - \omega_{\text{EF}}$  bestimmt ist. In dieser Zeit wirkt der Propagator

$$e^{-i\omega_d t \sigma_z} . \quad (3.11)$$

Direkt vor dem zweiten Puls sind die Koeffizienten durch

$$\begin{aligned} c_1(t = \tau_{12,-}) &= \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} e^{-i\omega_d \tau_{12}/2} \\ c_2(t = \tau_{12,-}) &= -i \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} e^{i\omega_d \tau_{12}/2} \end{aligned} \quad (3.12)$$

gegeben. Während des zweiten Pulses der Dauer  $t_2$  erfolgt eine erneute Mischung der Zustände entsprechend dem Propagator 3.9. Kurz danach erhält man für den Gesamtzustand:

$$\begin{aligned} c_1(t = \tau_{12,+}) &= \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} \cos \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{-i\omega_d \tau_{12}/2} - \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \sin \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{i\omega_d \tau_{12}/2} \\ c_2(t = \tau_{12,+}) &= -i \sin \frac{\Omega_R t_2}{2} \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} e^{-i\omega_d \tau_{12}/2} - i \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \cos \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{i\omega_d \tau_{12}/2} . \end{aligned} \quad (3.13)$$

Für einen beliebigen Zeitpunkt nach der Pulssequenz wird die Zeitentwicklung des Gesamtsystems durch die Koeffizienten

$$\begin{aligned} c_1(t > \tau_{12}) &= \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} \cos \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{-i\omega_d t/2} - \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \sin \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{-i\omega_d (t-2\tau_{12})/2} \\ c_2(t > \tau_{12}) &= -i \sin \frac{\Omega_R t_2}{2} \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} e^{i\omega_d (t-2\tau_{12})/2} - i \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \cos \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{i\omega_d t/2} \end{aligned} \quad (3.14)$$

beschrieben. Setzt man diese nun in die Gesamtwellenfunktion 3.7 ein, ergeben sich vier Anteile unterschiedlicher Phasenlage, welche gerade den vier Pfaden in Abbildung 3.1 entsprechen. Niveauübergänge werden durch die Faktoren  $\sin \frac{\Omega_{\text{R}} t_{1,2}}{2}$  bewirkt. Wie aus dem Pfaddiagramm ersichtlich, tragen nur die beiden Anteile zum Echo bei, die während des zweiten Pulses den Zustand wechseln. In 3.14 sind diese durch den zweiten Summanden von  $c_1$  und den ersten Summanden von  $c_2$  gegeben.

Nun ist die zeitabhängige Gesamtwellenfunktion eines Tunnelsystems nach einer Zweipuls-Sequenz bekannt und die erwartete Polarisation kann nach 3.5 und 3.6 berechnet werden. Die Diagonalelemente des Polarisationsoperators ( $\pm \frac{\Delta}{2E} \delta \mathbf{p}$ ) liefern einen zeitunabhängigen Beitrag. Dieser mittelt sich aufgrund der breiten Verteilung der Parameter  $\Delta$  und  $\Delta_0$  in amorphen Festkörpern weg. Die Außerdiagonalelemente liefern Beiträge mit den Phasenfaktoren  $e^{\pm i \omega_{\text{d}} t}$ ,  $e^{\pm i \omega_{\text{d}} (t - \tau_{12})}$  und  $e^{\pm i \omega_{\text{d}} (t - 2\tau_{12})}$ . Für  $t > \tau_{12}$  sind die ersten beiden Phasenfaktoren für alle Zeiten energieabhängig. Aufgrund der Verteilung der angesprochenen Tunnelaufspaltungen  $\hbar \omega_{\text{TS}}$  ist auch  $\omega_{\text{d}}$  verteilt, sodass Summanden mit den entsprechenden Phasenfaktoren vernachlässigt werden können. Damit ergibt sich im Ensemblemittel für den Erwartungswert der Polarisation pro Tunnelsystem:

$$\langle \mathbf{P}_{\mathbf{z}}''(t > \tau_{12}) \rangle \propto \sin \frac{\Omega_{\text{R}} t_1}{2} \cos \frac{\Omega_{\text{R}} t_1}{2} \sin^2 \frac{\Omega_{\text{R}} t_2}{2} [e^{+i \omega_{\text{d}} (t - 2\tau_{12})} + e^{-i \omega_{\text{d}} (t - 2\tau_{12})}] \quad . \quad (3.15)$$

Wie man sieht, erreicht der Erwartungswert der Polarisation zum Zeitpunkt  $t = 2\tau_{12}$  sein Maximum. Dann wird er unabhängig von der Frequenz  $\omega_{\text{d}}$  und der Phasenfaktor nimmt den Wert Eins an. Das heisst, im Ensemble tragen zu dieser Zeit alle resonanten Tunnelsysteme unabhängig von ihrer Energieaufspaltung  $\hbar \omega_{\text{TS}}$  zur Gesamtpolarisation bei. Dieses Maximum nennt man Echo. Aus 3.15 ist außerdem ersichtlich, dass die Echoamplitude maximal wird, wenn die Pulsdauern die Bedingung  $\Omega_{\text{R}} t_1 = \frac{\pi}{2}$  und  $\Omega_{\text{R}} t_2 = \pi$  erfüllen, wie oben bereits erwähnt. Insbesondere verschwinden der erste Summand von  $c_1$  und der zweite Summand von  $c_2$  in 3.14, wenn die  $\frac{\pi}{2}$ - $\pi$ -Bedingung erfüllt ist. Im Pfaddiagramm 3.1 entsprechen diese Zustandsanteile der strichpunktierten und der gepunkteten Linie, welche nicht zum Echo beitragen, da sie bei  $t = 2\tau_{12}$  nicht kohärent sind. Die makroskopische Polarisation kurz nach dem ersten Puls lässt sich aus den Koeffizienten 3.10 berechnen. Bei der Erwartungswertbildung erhält man nun Beiträge mit dem Phasenfaktor  $e^{\pm i \omega_{\text{d}} t}$ , welcher nur zur Zeit  $t = 0$  energieunabhängig ist.

Aus Polarisationsechos lassen sich viele Eigenschaften der Tunnelsysteme ablesen. Die absolute Echoamplitude ist mit der Zustandsdichte und dem mittleren elektrischen Dipolmoment pro Tunnelsystem verknüpft. Aus der relativen Änderung der Echoamplitude in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfelds und in Abhängigkeit der Pulsabstandszeit  $\tau_{12}$  erhält man Informationen über die Dynamik der Tunnelbewegung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polarisationsechomessungen an verschiedenen Mischungen aus Glycerin-d0 und Glycerin-d5 durchgeführt, mit dem Ziel die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem zu ermitteln.

## 3.2 Einfluss der Kerne auf die Echoamplitude

Um die in Abschnitt 2.2 gezeigten Magnetfeldeffekte zu erklären, ist das Standardtunnelmodell nicht ausreichend. Hier spielt die mikroskopische Natur der Tunnelsysteme eine Rolle. Sind in einem Tunnelsystem Atome mit Kernmomenten enthalten, und enthält die Tunnelbewegung eine Rotationskomponente, so können Kernzustände an die Tunnelbewegung ankoppeln, und es kommt zu einer Feinaufspaltung des Zeiniveausystems in zwei Kernspinnmultipletts. Nun sind mit einem Übergang zwischen den beiden Tunnelniveaus auch Übergänge zwischen den Kernniveaus möglich, sodass solche Tunnelsysteme als Multiniveausysteme behandelt werden müssen. In folgendem Abschnitt wird diskutiert, welche Auswirkungen eine solche Feinaufspaltung auf die zeitliche Entwicklung der Tunnelsysteme während einer Zweipuls-Echosequenz hat.

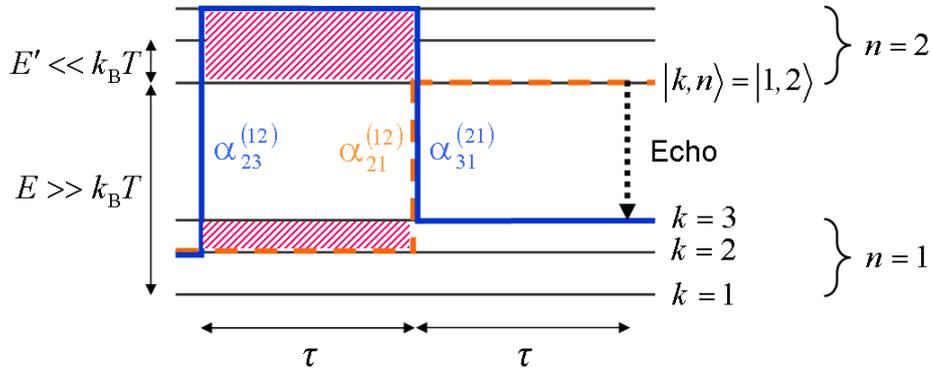
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an Mischungen aus natürlichem und teildeutერიertem Glyzerin durchgeführt. In teildeutერიertem Glyzerin ( $C_3H_xD_{8-x}O_3$ ) bewirken die elektrischen Quadrupolmomente der Deuteriumkerne und die magnetischen Dipolmomente der Wasserstoffkerne jeweils eine Feinaufspaltung der Tunnelniveaus. Auf die unterschiedlichen Kopplungsmechanismen der Quadrupol- bzw. der Dipolzustände an die Tunnelbewegung wird in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 eingegangen. Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, so erfahren die Kernmomente eine Zeemanwechselwirkung, welche die Niveaus des Multiniveausystems beeinflusst. Dies führt zu der beobachteten Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude, wie in Abschnitt 3.2.4 erläutert wird.

### 3.2.1 Echos in Multiniveausystemen

In einem Multiniveausystem gibt es wesentlich mehr Möglichkeiten, wie sich die Gesamtwellenfunktion während einer Zweipuls-Echosequenz zeitlich entwickeln kann. Abbildung 3.3 zeigt eine mögliche Zeitentwicklung der Wellenfunktion in einem Tunnelsystem der Energieaufspaltung  $E$ , dessen Tunnelniveaus in je drei Kernspinniveaus mit unterschiedlichen Abständen  $E'_1$  und  $E'_2$  aufgespalten sind. Um kohärente Effekte beobachten zu können, muss für die Niveaufspaltungen  $E'_i \ll k_B T \ll E$  gelten. Dann sind fast alle Tunnelsysteme vor der Pulssequenz in einem reinen Zustand des Grundzustandsmultipletts präpariert, wobei die Kernspinzustände etwa gleichbesetzt sind.

Während der beiden Anregungspulse werden nun sowohl die Tunnelniveaus als auch die Kernspinniveaus gemischt, sodass die Zustandsanteile nicht mehr notwendigerweise die gleiche Phase aufsammeln. In dem dargestellten Beispiel weisen die beiden Anteile, welche im Zweiniveausystem das Echo erzeugen, zum Zeitpunkt  $2\tau_{12}$  eine Phasendifferenz von  $\Delta\varphi = (E'_1/\hbar + 2E'_2/\hbar)\tau_{12}$  auf. Die entsprechenden Phasenflächen sind rot schraffiert. Es ergibt sich also nur zu den Zeiten  $\tau_{12}$  ein Beitrag zur Echoamplitude, bei denen die Phasendifferenz der beiden Pfade ein Vielfaches von  $2\pi$  ist. Außer dem

dargestellten Wegpaar sind noch viele andere Zeitentwicklungen der Gesamtwellenfunktion möglich, die auch zu anderen  $\tau_{12}$ -abhängigen Phasendifferenzen zwischen den Zustandsanteilen führen. Um den Gesamtbeitrag eines solchen Tunnelsystems zum Echo zu erhalten, müssen sämtliche möglichen Wegpaare aufaddiert werden. Da die Größe der Echoamplitude davon abhängt, wieviele Anteile sich bei einer bestimmten Pulsabstandszeit konstruktiv überlagern, ergibt sich insgesamt eine periodische zeitabhängige Modulation der Echoamplitude, die sogenannte Quantenschwebung. Sie setzt sich aus mehreren interferierenden Frequenzen zusammen, die allen Summen und Differenzen der Multiplettaufspaltungen  $E'_i$  entsprechen.



**Abb. 3.3:** Mögliche Zeitentwicklung der Wellenfunktion im Multiniveausystem am Beispiel eines Tunnelsystems mit drei Kernspinniveaus. Die rot schraffierten Flächen geben die Phasendifferenz zwischen den Pfaden an.

Nun wollen wir die Echoamplitude für ein allgemeines Multiniveausystem der Tunnelaufspaltung  $E$  mit  $N$  nicht äquidistanten und teilweise entarteten Kernspinniveaus herleiten.

Die Notation der Zustände erfolgt entsprechend Abbildung 3.3. Die beiden Tunnelniveaus werden mit den Indizes  $l, m$  und  $n$  gekennzeichnet, welche jeweils die Werte 1 und 2 annehmen können. Die Indizes  $i, j$  und  $k$  repräsentieren die Kernniveaus und nehmen Werte von 1 bis  $N$  an. Jedes Multiplettniveau wird durch eine Wellenfunktion der Form  $|k, n\rangle$  mit dem Energieeigenwert  $E_{k,n}$  beschrieben, wobei  $k$  den Kernspinzustand und  $n$  den Tunnelzustand darstellt. Während der Einwirkung eines Pulses werden die Zustände gemischt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang vom Niveau  $|k, n\rangle$  in das Niveau  $|j, m\rangle$  ist durch das Übergangsmatrixelement  $\alpha_{kj}^{(nm)}$  gegeben. Dabei stehen die tiefgestellten Indizes für die Kernspinzustände, die hochgestellten für das Tunnelniveau. Während der freien Zeitentwicklung sammelt das System im Zustandsanteil  $|j, m\rangle$  die Phase  $(E_{j,m}/\hbar)t$  auf, welche einen Phasenfaktor von  $e^{-i\omega_{j,m}t}$  liefert.

Ausgehend von einem reinen Zustand  $|k, n\rangle$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  ergibt sich nach der

Zweipulssequenz folgender Mischzustand:

$$\begin{aligned} \Psi(t=0) &= |k, n\rangle \\ \rightarrow \Psi(t > \tau_{12}) &= \sum_{l,m=1}^2 \sum_{i,j=1}^N \alpha_{kj}^{(nl)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{j,l} \tau_{12}} \alpha_{ji}^{(lm)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{i,m} (t-\tau_{12})} |i, m\rangle . \end{aligned} \quad (3.16)$$

Für ein  $2N$ -Niveausystem ergeben sich  $(2N)^2$  verschiedene Wegpaare, welche sich zum Gesamtzustand aufsummieren.

Um den Erwartungswert des Polarisationsoperators, und damit die Echoamplitude, berechnen zu können, müssen die Übergangsmatrixelemente bekannt sein. Die Matrixelemente eines Zweiniveausystems sind durch die in Abschnitt 3.1 berechneten Koeffizienten 3.14 gegeben. Dabei ist zu beachten, dass die dazugehörige Rechnung in einem mit  $\omega_{\text{EF}}$  rotierenden Koordinatensystem durchgeführt wurde. Gleichung 3.16 liefert jedoch eine ortsfeste Darstellung des Gesamtzustands. Nach einer Rücktransformation der Koeffizienten aus 3.14 ins ruhende Bezugssystem, lassen sich die Matrixelemente des Multiniveausystems durch Koeffizientenvergleich mit 3.16 bestimmen. Unter der Annahme kurzer Pulsdauern, mit  $t_1 = t_2 = t_p$ , erhält man für die Mischungsamplituden:

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}^{(12)} &\approx -i \left( \frac{\Omega_R t_p}{2} \right) t_{ij}^{(12)} \\ \alpha_{ij}^{(21)} &\approx \alpha_{ij}^{*(12)} = i \left( \frac{\Omega_R t_p}{2} \right) t_{ij}^{*(21)} . \end{aligned} \quad (3.17)$$

Die Matrixelemente  $t_{ij}^{(mn)}$ ,  $m \neq n$ , repräsentieren Übergänge zwischen den Kernniveaus, welche beim Mischen der Tunnelniveaus stattfinden. Übergänge zwischen Kernspinzuständen innerhalb eines Tunnelniveaus sind wegen  $E_{i,1} - E_{k,1} \ll E_2 - E_1 \approx \hbar\omega_{\text{EF}}$  nicht möglich, sodass die Matrixelemente  $\alpha_{ij}^{(11)}$  und  $\alpha_{ij}^{(22)}$  hier nicht interessieren.

Die Echoamplitude zum Zeitpunkt  $2\tau_{12}$  lässt sich analog zu Abschnitt 3.1 berechnen. Nach [Par04] ergibt sich für diese:

$$A(t = 2\tau_{12}) \propto \sum_{i,k} e^{i(E_{i,1} - E_{k,1})\tau_{12}} \left| \sum_j t_{ij}^{(12)} t_{kj}^{*(12)} e^{iE_{j,1} \tau_{12}} \right|^2 \left( \frac{\Omega_R t_p}{2} \right)^4 . \quad (3.18)$$

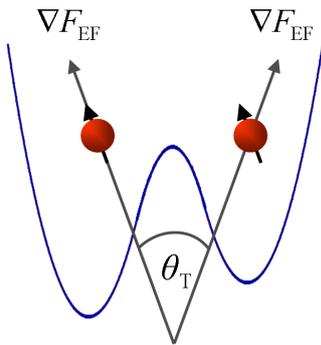
Die absolute Echoamplitude ist proportional zur vierten Potenz der Rabifrequenz  $\Omega_R = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_0 / \hbar)(\Delta_0 / E)$  und damit zu der durch die Pulse in das System eingebrachten Energie. Im Unterschied zur Echoamplitude, die sich für ein Ensemble von Zweiniveausystemen ergab, enthält die Echoamplitude im Falle von Multiniveausystemen auch zur Zeit

$t = 2\tau_{12}$  noch energieabhängige Phasenterme. Diese werden durch die Übergangsfrequenzen der Kernspinniveaus bestimmt und rufen die bereits erwähnte Quantenschwebung hervor.

Um die Übergangsmatrixelemente  $t_{ij}^{(mn)}$ ,  $m \neq n$  für die Kernspinniveaus zu erhalten, müssen die Eigenzustände des Multiniveau-Tunnelsystems berechnet werden. Bei Kernquadrupolmomenten und Kerndipolmomenten basiert die Kopplung an die Tunnelbewegung auf unterschiedlichen Mechanismen. Damit ergeben sich für beide Fälle unterschiedliche Kernspinniveaus und Übergangsmatrixelemente. In den folgenden Abschnitten werden Modelle zur Quadrupolkopplung bzw. zur Dipolkopplung vorgestellt und die jeweilige Echoamplitude berechnet.

### 3.2.2 Das Kernquadrupolmodell

Elektrische Kernquadrupolmomente in einem Tunnelteilchen können mit lokalen elektrischen Feldgradienten  $\nabla F$  wechselwirken. Dabei kann ein Kernspin  $I > 0$  bezüglich der Hauptachse des Feldgradienten  $(2I + 1)$  Einstellungen einnehmen, wodurch die reinen Energieeigenzustände des Quadrupolmoments definiert sind. Bei einer Rotationsbewegung des Tunnelteilchens von einer in die andere Mulde ändert sich im Allgemeinen sowohl die Richtung als auch der Betrag von  $\nabla F$ . Da die Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen lang sind im Vergleich zu den durch die Zweipuls-Echoexperimente vorgegebenen Zeiten (typische Pulsdauern betragen einige 100 ns), bleibt die Orientierung des Kernspins beim Übergang zwischen den Mulden erhalten (siehe z.B. [SA75]). Dies führt dazu, dass die Kernspinzustände beim Übergang von einer in die andere Potentialmulde gemischt werden. Auf diese Weise ist die Quadrupolwechselwirkung mit der Tunnelbewegung gekoppelt, was zu einer Feinaufspaltung der beiden Tunnelniveaus führt.



**Abb. 3.4:** Skizze zur Kopplung der Quadrupolwechselwirkung an die Tunnelbewegung. Der Kernspin behält seine ursprüngliche Orientierung bei, der elektrische Feldgradient schließt zwischen beiden Mulden den Tunnelwinkel  $\theta_T$  ein.

In Abbildung 3.4 ist ein Doppelmuldenpotential mit einem Tunnelteilchen skizziert, das ein elektrisches Kernquadrupolmoment besitzt. Bei der Tunnelbewegung rotiert die Hauptachse des elektrischen Feldgradienten um den Winkel  $\theta_T$  hin und her. Die Orientierung des Spins bleibt dagegen gleich. Vor der Zweipuls-Sequenz befindet sich

der Kernspin in der linken Mulde in einem reinen Zustand bezüglich des Feldgradienten. Bei der Rotation in die rechte Mulde wird er gezwungen, in einen gemischten Zustand überzugehen.

Um die Eigenzustände eines Tunnelsystems mit Quadrupolmoment ( $I > 0$ ) zu erhalten, muss der Hamiltonoperator aus dem Standardtunnelmodell 2.4 um den Hamiltonian der Quadrupolwechselwirkung erweitert werden. Nach [Abr83] ist dieser durch

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3.19)$$

gegeben. Hier sind die Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten als Basis gewählt. Das Produkt  $eQ$  bezeichnet das skalare Quadrupolmoment und  $eq$  die Stärke des elektrischen Feldgradienten. Der sogenannte Asymmetriefaktor  $\eta$  berücksichtigt die Anteile des elektrischen Feldgradienten, die von der Hauptachse abweichen. Er nimmt die Werte  $0 < \eta < 1$  an. Mit  $I_Z$  wird die  $z$ -Komponente des Kernspins bezeichnet,  $I_+$  und  $I_-$  sind der Auf- und der Absteigeoperator. Ein Maß für die Stärke der Quadrupolwechselwirkung ist die sogenannte Quadrupolkopplungskonstante,  $QKK = e^2 q Q$ .

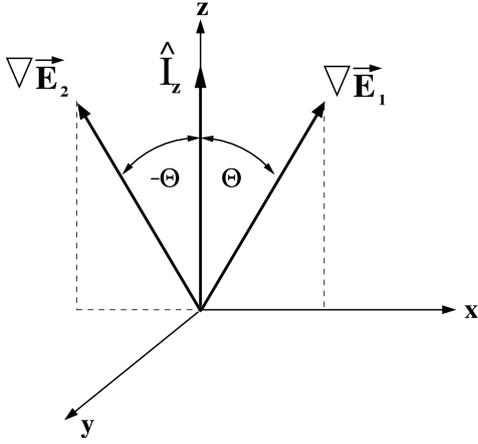
In Glyzerin-d5 sind alle Deuteriumkerne an Kohlenstoff gebunden. Das Quadrupolmoment eines Deuteriumkerns ( $I = 1$ ) wechselwirkt mit dem elektrischen Feldgradienten, der durch die chemische Bindung gegeben ist. Da dieser in guter Näherung axialsymmetrisch ist [SFS92], wird im Folgenden nur noch der Spezialfall  $\eta = 0$  betrachtet. Ferner wird zunächst die Echoamplitude für ein Tunnelsystem hergeleitet, welches nur ein Quadrupolmoment mit  $I = 1$  enthält. Eine Erweiterung der Theorie auf Tunnelsysteme mit mehreren Quadrupolmomenten, wie sie in Glyzerin-d5 vorliegen, folgt am Ende dieses Abschnitts.

Da die Quadrupolwechselwirkung an die Rotationsbewegung des tunnelnden Teilchens ankoppelt, ist es sinnvoll, den Quadrupolhamiltonian in einem Orthogonalsystem darzustellen, welches um einen Winkel  $\theta$  gegen das durch die Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten gegebene Orthogonalsystem verkippt ist. In dieser Basis ist die Richtungsabhängigkeit der Quadrupolwechselwirkung explizit im Hamiltonoperator enthalten.

Für den Spezialfall  $\eta = 0$ ,  $I = 1$  erhält man in der Basis der Eigenzustände  $|m_i\rangle$  des Drehimpulsoperators  $I_z$  mit  $\langle m_i | \mathcal{H}_Q | m_j \rangle$  folgende Matrixdarstellung des gekippten Quadrupolhamiltonians:

$$\mathcal{H}_Q(\theta) = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) & -\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta & \frac{3}{4}\sin^2\theta \\ -\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta & -(3\cos^2\theta - 1) & \frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta \\ \frac{3}{4}\sin^2\theta & \frac{3}{2}\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta & \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

Bei der Einbindung der Quadrupolwechselwirkung in den Tunnelprozess muss berücksichtigt werden, dass sich die Quadrupolhamiltonoperatoren im Allgemeinen in beiden Potentialmulden unterscheiden. Unter der Annahme, dass der elektrische Feldgradient bei der Rotation zwischen den Mulden seinen Betrag beibehält und nur seine Richtung ändert, lässt sich das Problem jedoch wesentlich vereinfachen. Dann kann der Tunnelprozess ohne Beschränkung der Allgemeinheit in einer Basis dargestellt werden, in welcher die  $z$ -Komponente des Spinoperators  $I_z$  die  $z$ -Achse definiert und parallel zur Winkelhalbierenden der Hauptachsen der beiden Feldgradienten ausgerichtet ist. Die Tunnelrotation des elektrischen Feldgradienten soll in der  $x$ - $z$ -Ebene stattfinden. Der Feldgradient der linken Mulde ist nun um den Winkel  $-\theta$  gegen die  $z$ -Achse verkippt und der Feldgradient der rechten Mulde um  $+\theta$ , sodass für den Tunnelwinkel  $\theta_T = 2\theta$  gilt. Diese Situation ist in Abbildung 3.5 dargestellt.



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung der Orientierung der elektrischen Feldgradienten bezüglich der  $z$ -Komponente des Kernspins  $I_z$ . Die  $z$ -Achse ist so gewählt, dass sie der Winkelhalbierenden der um  $+\theta$  bzw.  $-\theta$  verkippten Feldgradienten entspricht.

In dieser Basis beschreibt der Hamiltonian  $\mathcal{H}_Q(\theta)$  aus 3.20 die Quadrupolwechselwirkung in der rechten Mulde. Der Hamiltonian für die Wechselwirkung in der linken Mulde ist entsprechend durch  $\mathcal{H}_Q(-\theta)$  gegeben. Damit ergibt sich für den Gesamthamiltonian eines Tunnelsystems mit Quadrupolwechselwirkung und elektrischem Wechselfeld in der Ortsdarstellung

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \otimes \mathbf{1}_Q + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \mathcal{H}_Q(+\theta) + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \mathcal{H}_Q(-\theta) \\ + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}} t) \otimes \mathbf{1}_Q . \end{aligned} \quad (3.21)$$

Der Quadrupoloperator 3.20 lässt sich in zwei unabhängige Operatoren  $W_Q(+\theta) \equiv W_Q$  und  $V_Q(+\theta) \equiv V_Q$  zerlegen. Davon beschreibt  $W_Q$  den ungestörten Anteil der Quadrupolwechselwirkung. Ohne Störung würden die Kernspins bei einem Übergang von einer in die andere Mulde ihren anfangs reinen Zustand beibehalten, welcher einem der Eigenzustände von  $W_Q$  entspricht. Der Operator  $V_Q$  beschreibt die Kopplung der Quadrupolwechselwirkung an die Tunnelbewegung. Unterscheidet sich der elektrische Feldgradient

in beiden Mulden, so werden die Quadrupolzustände beim Übergang von einer in die andere Mulde gemischt. Die Störung liegt also darin, dass die Kernspins beim Wechsel der Potentialmulde gezwungen werden, in einen gemischten Zustand überzugehen, wie es in Abbildung 3.4 gezeigt ist. In der jeweiligen Mulde gilt:

$$\mathcal{H}_Q(+\theta) = W_Q + V_Q \quad \text{und} \quad \mathcal{H}_Q(-\theta) = W_Q - V_Q . \quad (3.22)$$

An der Zerlegung lässt sich ablesen, dass es zu keiner Kopplung an die Tunnelbewegung käme, wenn der Feldgradient beim Übergang zwischen den Mulden seine Richtung beibehalten und nur seinen Betrag ändern würde. Denn dann ließen sich die durch 3.20 definierten Quadrupolhamiltonoperatoren der beiden Mulden gleichzeitig diagonalisieren. Dies würde aber bedeuten, dass  $V_Q = 0$  gelten muss, und der Kernspin behielte beim Übergang zwischen den Potentialmulden seinen ursprünglichen Zustand bei. Nur wenn der elektrische Feldgradient in beiden Mulden unterschiedliche Orientierungen aufweist, koppeln die Quadrupolzustände an das Zweiniveausystem. Dies ist wiederum nur möglich, wenn die Tunnelbewegung eine Rotationskomponente enthält.

Im Energieeigenraum des Tunnelsystems nimmt der Gesamthamiltonian folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \otimes \mathbf{1}_Q + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes W'_Q + \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \otimes V'_Q \\ + \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EFT}} t) \otimes \mathbf{1}_Q . \end{aligned} \quad (3.23)$$

Dabei repräsentieren die ersten beiden Operatoren das ungestörte System aus Tunnelteilchen und Kernmoment, die letzten beiden dessen Störung. Die ungestörte Quadrupolwechselwirkung wird in dieser Basis durch den diagonalen Operator

$$W'_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} \frac{3}{4} \cos^2 \theta + \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & -(3 \cos^2 \theta - 1) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{9}{4} \cos^2 \theta - \frac{5}{4} \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

beschrieben und die Eigenzustände von  $W'_Q$  können als Linearkombinationen der Eigenzustände  $|m\rangle$  des Kernspinoperators  $I_z$  dargestellt werden. Für  $I = 1$  ergeben sich drei Spinzustände:

$$|\xi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle - |-1\rangle), \quad |\xi_2\rangle = |0\rangle, \quad |\xi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle + |-1\rangle) . \quad (3.25)$$

Der Kopplungsoperator nimmt in der Basis des Tunnelsystems folgende Gestalt an:

$$V'_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} 0 & \frac{3}{2} \sin \theta & 0 \\ \frac{3}{2} \sin \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

An der Struktur von  $V'_Q$  lässt sich ablesen, dass in dem hier betrachteten Fall ( $I = 1$ ,  $\eta = 0$ ) nur die Zustände  $|\xi_1\rangle$  und  $|\xi_2\rangle$  gemischt werden, während  $|\xi_3\rangle$  unbeteiligt bleibt. Der Zustand  $|\xi_3\rangle$  koppelt also nicht an die Tunnelbewegung. Damit trägt dieses Kernspinniveau auch nicht zur Quantenschwebung der Echoamplitude bei. In Abbildung 3.4 entspräche dieser Zustand einem Spin parallel zur Rotationsachse, dessen Projektion auf den Feldgradienten in beiden Mulden Null ist.

Um die Echoamplitude nach Gleichung 3.18 berechnen zu können, müssen die Mischungsamplituden  $t_{ij}^{(mn)}$ ,  $m \neq n$  bestimmt werden. Dazu werden die Eigenzustände des Tunnelsystems mit Quadrupolwechselwirkung benötigt.

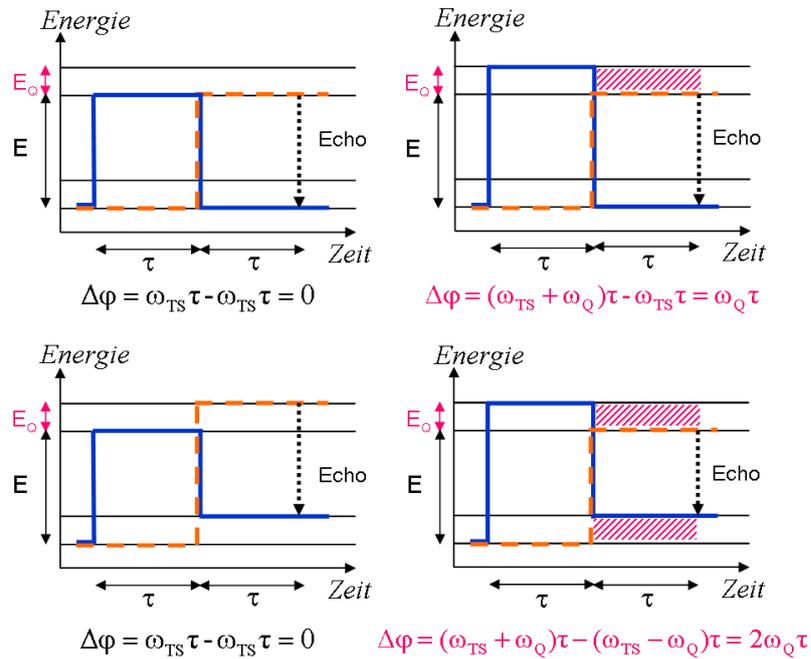
Unter der Annahme, dass sich die Orientierung des elektrischen Feldgradienten beim Übergang zwischen den Mulden nur geringfügig ändert, dass also der Tunnelwinkel  $\theta_T$  klein ist, ist eine störungstheoretische Behandlung des Problems möglich. Dann ist auch  $\sin \theta$  klein und  $V'_Q$  kann als eine kleine Störung der ungestörten Quadrupolwechselwirkung  $W'_Q$  betrachtet werden. Weiterhin reduziert sich das ungestörte System im Limes  $\theta \rightarrow 0$  auf vier Niveaus. Aus 3.24 ist ersichtlich, dass in diesem Fall die Zustände  $|\xi_1\rangle$  und  $|\xi_3\rangle$  die gleichen Energieeigenwerte besitzen. Für die Störungsrechnung spielt die Entartung jedoch keine Rolle, da der Zustand  $|\xi_3\rangle$  ohnehin nicht an die Tunnelbewegung ankoppelt. Energiekorrekturen ergeben sich erst in zweiter Ordnung Störungsrechnung. Diese enthalten Faktoren  $\frac{E_Q}{E} \sin^2 2\theta$ , mit der Quadrupolaufspaltung  $E_Q \equiv \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3}{4} (5 \cos^2 \theta - 1) \approx \frac{3}{4} e^2 q Q$ , und können wegen  $E \gg E_Q$  und der Annahme kleiner Kippwinkel  $\theta$  vernachlässigt werden. Die in erster Ordnung korrigierten Eigenzustände sind

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle' &= \left( 1, \frac{\Delta}{2E} \sin 2\theta, 0, 0, -\frac{\Delta_0}{2E} \frac{E_Q}{(E-E_Q)} \sin 2\theta, 0 \right) \\ |2, 1\rangle' &= \left( -\frac{\Delta}{2E} \sin 2\theta, 1, 0, -\frac{\Delta_0}{2E} \frac{E_Q}{(E-E_Q)} \sin 2\theta, 0, 0 \right) \\ |3, 1\rangle' &= |3, 1\rangle \\ |1, 2\rangle' &= \left( 0, -\frac{\Delta_0}{2E} \frac{E_Q}{(E-E_Q)} \sin 2\theta, 0, 1, -\frac{\Delta}{2E} \sin 2\theta, 0 \right) \\ |2, 2\rangle' &= \left( -\frac{\Delta_0}{2E} \frac{E_Q}{(E-E_Q)} \sin 2\theta, 0, 0, \frac{\Delta}{2E} \sin 2\theta, 1, 0 \right) \\ |3, 2\rangle' &= |3, 2\rangle, \end{aligned} \quad (3.27)$$

wobei die Notation

$$|i, m\rangle = \left(0, \dots, \underbrace{1}_{i}, \dots, 0, 0, \dots, 0\right) \quad (3.28)$$

verwendet wird. Beiträge mit einem Faktor  $\frac{E_Q}{(E-E_Q)}$  können wegen  $E \gg E_Q$  vernachlässigt werden. Der Störterm  $V'_Q$  bewirkt eine Mischung der Eigenzustände des ungestörten Systems ohne dabei die Energieniveaus zu verändern.



**Abb. 3.6:** Darstellung von vier verschiedenen Möglichkeiten der zeitlichen Entwicklung eines Vierniveausystems während einer Zweipuls-Echosequenz. Es wird nur das Pfadpaar dargestellt, welches in einem Zweiniveausystem voll zum Echo beitragen würde. Die Phasendifferenz zwischen den Pfaden ist schraffiert.

Nun lassen sich mit Hilfe von Pfaddiagrammen bereits Rückschlüsse über die für dieses Multiniveausystem resultierende Quantenschwebung ziehen. Abbildung 3.6 zeigt vier mögliche Zeitentwicklungen der Zustandsanteile in einem Vierniveausystem der Quadrupolaufspaltung  $E_Q = \hbar\omega_Q$ . Zum Zeitpunkt des Echos treten Phasendifferenzen von  $\Delta\varphi = 0$ ,  $\Delta\varphi = \omega_Q\tau_{12}$  und  $\Delta\varphi = 2\omega_Q\tau_{12}$  zwischen den beiden Pfaden auf. Die Phasenflächen sind rot schraffiert. Die Größe des Echos hängt davon ab, wieviele Zustandsanteile sich konstruktiv überlagern. Nur die Wegpaare mit  $\Delta\varphi = 0$  tragen immer zum Echo bei. Wegpaare mit  $\Delta\varphi \neq 0$  tragen nur dann bei, wenn ihre Phasendifferenz ein Vielfaches von  $2\pi$  beträgt. Andernfalls verursachen sie eine Reduktion der Echoamplitude gegenüber dem Wert eines Zweiniveausystems mit Aufspaltung  $E$ . Für das vorliegende

Vierniveausystem erwartet man eine Quantenschwebung, die sich aus den zwei Frequenzen  $\omega_Q$  und  $2\omega_Q$  zusammensetzt.

Während der Pulse werden die Tunnelniveaus gemischt und Übergänge zwischen Quadrupolzuständen induziert. Die entsprechenden Mischungsamplituden sind über die Matrix  $\mathcal{H}''_{\text{EF}} \equiv \langle i, l | \mathcal{H}'_{\text{EF}} | j, m \rangle'$  definiert, welche sich aus den Zuständen 3.27 und der Störung durch das Wechselfeld ergibt. Man erhält:

$$\mathcal{H}''_{\text{EF}} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{E} T^{(11)} & \frac{\Delta_0}{E} T^{(21)} \\ \frac{\Delta_0}{E} T^{(12)} & -\frac{\Delta}{E} T^{(22)} \end{pmatrix} \mathbf{p} \cdot \mathbf{F}(t) \quad (3.29)$$

Die  $T^{(ij)}$  entsprechen den Mischungsmatrizen der Quadrupolniveaus. In die Berechnung der Echoamplitude gehen nur die Elemente der Matrix  $T^{(12)}$  ein. Quadrupolübergänge innerhalb desselben Tunnelniveaus, repräsentiert durch die Matrizen  $T^{(11)}$  und  $T^{(22)}$ , sind vernachlässigbar. Für die relevante Mischungsmatrix gilt

$$T^{(12)} = T^{(21)*} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\Delta^2}{4E^2} \sin 2\theta & -\frac{\Delta}{E} \sin 2\theta & 0 \\ \frac{\Delta}{E} \sin 2\theta & 1 - \frac{\Delta^2}{4E^2} \sin^2 \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

Durch Einsetzen der Matrixelemente in Gleichung 3.18 erhält man die Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands  $\tau_{12}$ :

$$A(t = 2\tau_{12}) = A_0 \left[ 1 - A_{\text{mod}} \sin^4 \left( \frac{\omega_Q \tau_{12}}{2} \right) \right]. \quad (3.31)$$

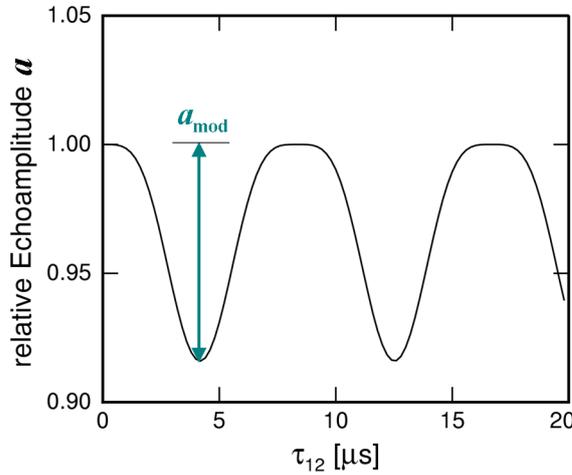
Hier bezeichnet  $A_0$  die Echoamplitude zum Zeitpunkt  $\tau_{12} = 0$ . Es gilt  $A_0 \propto \frac{\Delta_0}{E}$ . Die sogenannte Modulationsamplitude  $A_{\text{mod}}$  gibt die maximale Reduktion der Echoamplitude an. Sie wird bestimmt zu:

$$A_{\text{mod}} = \frac{16}{3} \left( \frac{\Delta}{E} \sin \theta_T \right)^2, \quad (3.32)$$

wobei  $\theta_T$  der Tunnelwinkel aus Abbildung 3.4 ist. An (3.32) lässt sich ablesen, dass symmetrische Tunnelsysteme ( $\Delta = 0$ ) keinen Quadrupoleffekt zeigen und damit nicht zur Modulation beitragen. Außerdem tritt wie erwartet kein Effekt auf, wenn der Tunnelwinkel verschwindet. Der Term  $\sin^4 \left( \frac{\omega_Q \tau_{12}}{2} \right)$  in (3.31) lässt sich umschreiben zu  $\frac{1}{8} (\cos(2\omega_Q \tau_{12}) - 4 \cos(\omega_Q \tau_{12}) + 3)$ . Die Frequenzen der Quantenschwebung im Vierniveausystem werden also durch die beiden aus Abbildung 3.6 bereits bekannten Phasen  $\omega_Q \tau_{12}$  und  $2\omega_Q \tau_{12}$  bestimmt, die während der Zweipulssequenz zusätzlich aufgesammelt werden können. Die reine Quantenschwebung ist durch die relative Echoamplitude

$$a = \frac{A(t = 2\tau_{12})}{A_0} = 1 - a_{\text{mod}} \sin^4 \left( \frac{\omega_Q \tau_{12}}{2} \right) \quad (3.33)$$

gegeben. In Abbildung 3.7 ist die berechnete relative Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands dargestellt. Die relative Modulationsamplitude  $a_{\text{mod}}$  ist ebenfalls eingezeichnet.



**Abb. 3.7:** Störungstheoretisch ermittelte relative Echoamplitude. Die Quantenschwebung setzt sich aus den Frequenzen  $\omega_Q\tau_{12}$  und  $2\omega_Q\tau_{12}$  zusammen.  $a_{\text{mod}}$  bezeichnet die maximale Reduktion der Echoamplitude aufgrund des Quadrupoleffektes.

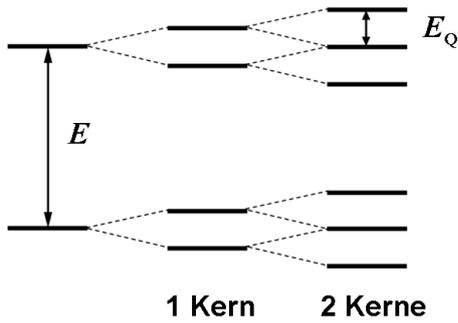
### Tunnelsysteme mit mehreren Quadrupolmomenten

Die bisherige theoretische Behandlung des Quadrupoleffektes bezog sich auf Tunnelsysteme mit einem Atom des Kernspins  $I = 1$ . Im Allgemeinen kann ein Tunnelteilchen jedoch viele Atome mit beliebigen Quadrupolmomenten enthalten, was zu einem relativ komplizierten Niveauschema führen kann.

In Glyzerin-d5 tragen nur die fünf Deuteriumatome ( $I = 1$ ) elektrische Kernquadrupolmomente. Da diese alle an Kohlenstoff gebunden sind, sind die elektrischen Feldgradienten, mit welchen die jeweiligen Quadrupole wechselwirken, identisch. Geht man davon aus, dass die Wechselwirkung der Quadrupolmomente untereinander vernachlässigt werden kann, so separiert das Problem. Die Eigenzustände für  $N$  Deuteriumatome pro Tunnelsystem ergeben sich dann aus dem Produkt der einzelnen Eigenzustände jedes tunnelnden Deuteriumatoms. Für ein Quadrupolmoment mit  $I = 1$  wurden die Eigenzustände bereits störungstheoretisch ermittelt (3.27). Unter der Annahme, dass der Tunnelwinkel für alle Deuteriumatome im Tunnelsystem derselbe ist, erhält man ein Niveauschema, in welchem alle Quadrupolniveaus eines Tunnelniveaus durch dieselbe Energieaufspaltung  $E_Q$  getrennt sind. In Abbildung 3.8 ist das Niveauschema eines Tunnelsystems mit zwei Quadrupolmomenten skizziert.

Aufgrund der Entkopplung der Eigenzustände ergibt sich die Echoamplitude für  $N$  Quadrupolmomente einfach durch Faktorisieren der Echoamplitude für ein Quadrupolmoment. Nach [Wür04] gilt:

$$A_N(2\tau_{12}) \propto A(2\tau_{12})^N . \quad (3.34)$$



**Abb. 3.8:** Energieniveauschema für ein Tunnelsystem ohne Kernmomente, eines mit einem Quadrupolmoment und eines mit zwei identischen Quadrupolmomenten.

Mit Gleichung 3.31 erhält man die Schwebung, welche durch  $N$  identische Atome mit Kernspin  $I = 1$  hervorgerufen wird:

$$a_N(2\tau_{12}) = \left[ 1 - a_{\text{mod}} \sin^4 \left( \frac{\omega_Q \tau_{12}}{2} \right) \right]^N. \quad (3.35)$$

In [Fis05] wurden unter Berücksichtigung des Quadrupoleffektes Modellrechnungen für die zeit- und magnetfeldabhängige Echoamplitude durchgeführt und an Messdaten von Glycerin-d1 und Glycerin-d5 angepasst. Für Glycerin-d5 ergab sich eine Quadrupolfrequenz von  $\omega_Q \approx 127$  kHz und eine Modulationsamplitude von  $a_{\text{mod}} \approx 34\%$ . Aus dieser wurde ein mittlerer Tunnelwinkel von  $\langle \theta_T \rangle = 16^\circ$  bestimmt. Durch Vergleich der Schwebungen von Glycerin-d1 und Glycerin-d5 konnte die Gültigkeit der Faktorisierungsregel 3.35 nachgewiesen werden. Aus der zeitabhängigen Echoamplitude von Glycerin-d1 wurde eine Modulationsamplitude von  $a_{\text{mod}} \approx 0,9\%$  bestimmt, sodass man entsprechend der Faktorisierungsregel bei Glycerin-d5 eine Modulation von  $a_{\text{mod}} \approx 37\%$  erwarten würde, was in guter Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten Wert ist. Damit sind die der Faktorisierungsregel zugrundeliegenden Annahmen, dass die Kernspins nicht untereinander wechselwirken und alle um den gleichen Winkel rotieren, in teildeutertem Glycerin näherungsweise erfüllt.

Aus der Gültigkeit der Faktorisierungsregel lässt sich schließen, dass ganze Moleküle die Tunnelbewegung ausführen. Das kann man sich folgendermaßen klar machen: In Glycerin-d1 ist nur eine C-D-Bindung markiert. Der beobachtete Quadrupoleffekt lässt sich eindeutig dieser Bindung zuordnen. Damit ist dieser Teil des Moleküls auf jeden Fall an der Rotation beteiligt (sonst würde man keinen Effekt sehen). Würde nun auch in Glycerin-d5 nur diese Bindung eine Tunnelbewegung ausführen, so wäre ein Quadrupoleffekt von ähnlicher Größe zu erwarten. Der tatsächliche Effekt ist jedoch entsprechend der Faktorisierungsregel wesentlich größer. In Glycerin-d5 ist sogar beinahe das gesamte Molekül markiert und wird daher vollständig im Quadrupoleffekt sichtbar.

Letztendlich bleibt die Frage zu klären, aus wievielen Glycerinmolekülen ein Tunnelsystem besteht. Aus dem erhaltenen Tunnelwinkel lässt sich nicht schließen, ob er durch die Rotation eines einzelnen Glycerinmoleküls zustande kommt, oder ob er einem effektiven

Winkel entspricht, der sich ergibt, wenn mehrere Moleküle gleichzeitig um kleinere Winkel rotieren. Damit gilt folgende Interpretation obiger Faktorisierungsregel: die Schwebung für ein Tunnelsystem aus  $n$  Glycerin-d5-Molekülen ergibt sich aus der Schwebung für ein Tunnelsystem aus  $n$  Glycerin-d1-Molekülen durch 5-faches Faktorisieren.

Der erhaltene mittlere Tunnelwinkel von  $\langle \theta_T \rangle = 16^\circ$  ist dann das Ergebnis einer kohärenten Rotation von  $N$  Quadrupolmomenten um entsprechend kleinere Winkel. Im Falle von Glycerin-d5 gilt  $N = n \times 5$ .

### 3.2.3 Das Kerndipolmodell

Sind in einem Tunnelsystem Atome mit einem magnetischen Dipolmoment enthalten, so können diese mit anderen Dipolmomenten aus der Umgebung wechselwirken. Auch die Eigenzustände der Dipol-Dipol-Wechselwirkung koppeln an das Zweiniveausystem, wenn die Tunnelbewegung eine Rotationskomponente enthält, und verursachen eine Schwebung der Echoamplitude. Die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen  $N$  Teilchen mit Dipolmomenten  $\boldsymbol{\mu}_j$  ist durch den Hamiltonoperator

$$H_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3 (\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{jk}) (\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \quad (3.36)$$

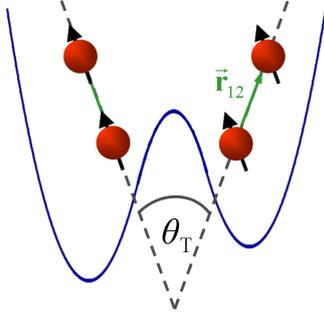
gegeben. Hierbei bezeichnet  $\mathbf{r}_{jk}$  den Verbindungsvektor von  $\boldsymbol{\mu}_j$  nach  $\boldsymbol{\mu}_k$ . In der quantenmechanischen Darstellung wird das magnetische Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}_j$  des  $j$ -ten Kerns durch seinen Kernspinoperator  $\mathbf{I}_j$  ausgedrückt:

$$\boldsymbol{\mu}_j = \gamma_j \hbar \mathbf{I}_j, \quad (3.37)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma_j$ . Die Komponenten des Kernspinoperators  $\mathbf{I}_j = (I_{x,j}, I_{y,j}, I_{z,j})$  sind über die bekannten Paulimatrizen definiert.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist stark anisotrop, da sie von der gegenseitigen Orientierung der Dipolmomente und von deren Winkeln bezüglich ihrer Verbindungsvektoren abhängt. Auch hier sind die Relaxationszeiten der Kernspins unter den gegebenen experimentellen Bedingungen lang, sodass die Spins während des Tunnelprozesses ihre Orientierung beibehalten. Da sich bei einer Rotationsbewegung zwischen den Potentialmulden jedoch die Richtungen der Verbindungsvektoren ändern, ändert sich auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Es kommt zu einer Kopplung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an die Rotationskomponente der Tunnelbewegung. Abbildung 3.9 stellt die Situation im Doppelmuldenpotential für ein Tunnelteilchen mit zwei magnetischen Dipolmomenten dar. Hier befindet sich das Teilchen zunächst in der linken Mulde und

die Kernspins nehmen bezüglich ihrer Verbindungsvektoren einen reinen Zustand ein. Bei einer Rotation in die andere Mulde werden die Kernspin-Zustände gemischt.



**Abb. 3.9:** Schematische Darstellung zum Dipolmodell mit zwei wechselwirkenden Kernspins auf dem Tunnelteilchen. Ein Übergang von der linken in die rechte Mulde bewirkt ein Mischen der Dipolzustände.

Mit der Kopplung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an die Tunnelbewegung ist eine Feinaufspaltung der beiden Tunnelniveaus verknüpft. Dieser sogenannte Dipoleffekt führt zu einer ähnlichen Schwebung in der Echoamplitude wie der Quadrupoleffekt.

Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung hängt vom Produkt der gyromagnetischen Verhältnisse  $\gamma_j \gamma_k$  der paarweise wechselwirkenden Dipolmomente ab. In Glycerin-d5 besitzen sowohl die Wasserstoffkerne als auch die Deuteriumkerne ein magnetisches Dipolmoment. Da für die gyromagnetischen Verhältnisse  $\gamma_H \approx 6\gamma_D$  gilt, ist die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Wasserstoffkern und einem Deuteriumkern bzw. zwischen zwei Deuteriumkernen gegenüber der Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffkernen vernachlässigbar.

Wird nur ein einzelnes Dipolpaar mit  $I = \frac{1}{2}$  betrachtet, so können die Matrixelemente der Dipolzustände analytisch ermittelt werden [Rei06]. In diesem Fall liegt ein effektives Vierniveausystem mit der Dipolaufspaltung  $E_d = \hbar\omega_d$  vor, und die Echoamplitude nimmt die vom Quadrupolmodell bereits bekannte Form an:

$$A(t = 2\tau_{12}) \propto \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^4 \left[1 - A_{\text{mod}} \sin^4\left(\frac{\omega_d \tau_{12}}{2}\right)\right], \quad (3.38)$$

mit einer Modulationsamplitude von

$$A_{\text{mod}} = 4 \left(\frac{\Delta}{E} \sin 2\theta\right)^2. \quad (3.39)$$

Für Glycerin-d5 ergeben sich nach [Rei06] Dipolaufspaltungen von maximal  $E_d/\hbar = \omega_d \approx 32\text{kHz}$ , was etwa 1/4 der Quadrupolaufspaltung entspricht. Insgesamt ist also eine zeitabhängige Echoamplitude zu erwarten, der zwei Quantenschwebungen überlagert sind, eine höherfrequente aufgrund des Quadrupoleffektes und eine niederfrequente aufgrund des Dipoleffektes.

Eine quantitativ exakte Berechnung des Dipoleffektes ist schwierig. Amorphes Glycerin zeichnet sich durch ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen aus, deren

Abstände von der Größenordnung der intramolekularen Abstände sind. Somit müssen sämtliche paarweise wechselwirkenden Dipolmomente innerhalb und in der Umgebung eines Tunnelsystems berücksichtigt werden. Im Gegensatz zum Quadrupolproblem lässt sich das Vielteilchenproblem der Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht separieren und auf die Wechselwirkung von Dipolpaaren zurückführen. Für mehr als zwei Dipole ist eine Berechnung der Quantenschwebung nur noch numerisch möglich [Rei06], [Fic07]. Dabei gehen die Abstände und jeweiligen Orientierungen aller paarweise wechselwirkenden Dipolmomente, deren jeweiliger Tunnelwinkel und die Gesamtzahl der berücksichtigten Dipole als Fitparameter ein. Bei  $N$  Kernen mit Spin  $I = \frac{1}{2}$  erhält eine Aufspaltung der Tunnelniveaus in je  $2^N$  Kernspinniveaus, die im Allgemeinen nicht äquidistant und teilweise entartet sind, sodass sich eine Vielzahl von interferierenden Schwebungsfrequenzen ergibt. Gelänge es, durch geeignete Wahl aller Fit-Parameter die Theorie mit den Messdaten in Einklang zu bringen, so wären Rückschlüsse über die mikroskopische Umgebung eines Tunnelsystems, wenn nicht sogar eine Bestimmung der Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem möglich.

Trotz der Komplexität des Dipoleffektes kann anhand von Modellrechnungen gezeigt werden, dass sich die beiden bei teildeuteriertem Glyzerin beobachteten Schwebungen der Echoamplitude vollständig auf den Quadrupoleffekt und den Dipoleffekt zurückführen lassen. Die neuesten Ergebnisse dazu sind in [Baz08] zu finden. Eine Bestimmung der molekularen Zusammensetzung der Tunnelsysteme auf diese Weise war bisher nicht möglich.

### 3.2.4 Magnetfeldabhängigkeit

Jedes Atom mit einem Kernspin  $I > 0$  besitzt ein magnetisches Dipolmoment. Dieses erfährt in einem äußeren Magnetfeld eine Zeeman-Wechselwirkung. Für  $N$  Kernspins ist der Zeeman-Hamiltonian definiert als

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_{i=1}^N \gamma_i \hbar \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}_i . \quad (3.40)$$

Hierbei ist  $\mathbf{I}_i$  der Spinoperator und  $\gamma_i$  das gyromagnetische Verhältnis des  $i$ -ten Kernspins. Um die Zeemanwechselwirkung im Raum der Tunnelbewegung darzustellen, geht man zu Kugelkoordinaten über. Der Kernspinoperator  $\mathbf{I}_i$  wird durch die Operatoren  $I_{z,i}$ ,  $I_i^+$  und  $I_i^-$  ausgedrückt:

$$\mathcal{H}_Z = -\hbar B \sum_{i=1}^n \gamma_i \left( I_{z,i} \cos \vartheta + \frac{1}{2} (I_i^+ + I_i^-) \sin \vartheta \cos \varphi + \frac{i}{2} (I_i^- - I_i^+) \sin \vartheta \cos \varphi \right) . \quad (3.41)$$

Die beiden Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  geben die Orientierung des Magnetfeldvektors bezüglich der durch  $I_z$  gegebenen Quantisierungsachse an. In teildeutertem Glyzerin wechselwirken sowohl die Kernspins der Wasserstoffatome als auch diejenigen der Deuteriumatome mit dem Magnetfeld. Da die Quadrupolwechselwirkung separiert, genügt es hier, die Eigenzustände der Zeemanwechselwirkung für einen einzelnen Kernspin zu bestimmen ( $i = 1$ ,  $I = 1$  und  $\gamma = \gamma_D$ ) und diese schließlich zusammen mit dem Quadrupoleffekt für die Anzahl der vorhandenen Quadrupolmomente zu faktorisieren. Im Falle der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist dies nicht möglich. Der Zeemaneffekt für  $N$  Wasserstoffkerne ergibt sich aus (3.41), nachdem  $I = \frac{1}{2}$  und  $\gamma_i = \gamma_H \equiv \gamma_{\text{Proton}}$  für alle  $i$  eingesetzt wurde.

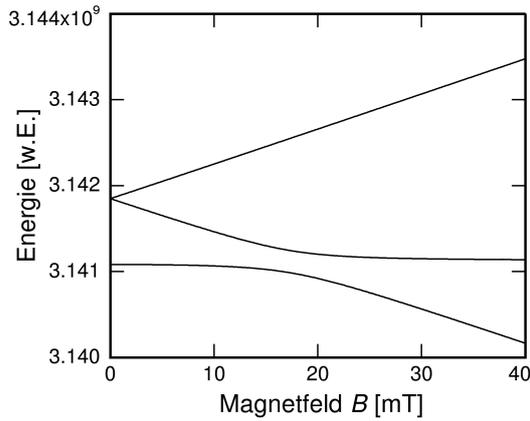
Da die Wechselwirkung zwischen Deuteriumkernen und Wasserstoffkernen vernachlässigbar ist, separiert das Quadrupolproblem vom Dipolproblem und beide können in ihren eigenen Basissystemen dargestellt werden. Die Basis der Quadrupolwechselwirkung ist durch den Spinoperator für  $I = 1$  gegeben und damit dreidimensional. Für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird die Basis über den Gesamtspin-Operator  $N$  gekoppelter Kernspins mit  $I = \frac{1}{2}$  definiert. Da jeder dieser Spins bezüglich der Quantisierungsachse 2 Zustände einnehmen kann, ergibt sich für  $N$  Spins ein Raum der Dimension  $2^N \times 2^N$ .

Eine vollständige quantenmechanische Beschreibung des Tunnelsystems unter Einbeziehung aller Wechselwirkungen erfolgt nun durch den Gesamthamiltonian

$$\mathcal{H}_{\text{ges}} = \left. \begin{array}{l} \left( \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \otimes W_d + \left( \begin{array}{cc} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{array} \right) \otimes V_{d+} \\ \left( \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \otimes \mathcal{H}_{Z,d}(\vartheta, \varphi) + \mathcal{H}_{\text{EF}} \otimes \mathbf{1}_{2^N} + \mathcal{H}_{\text{TS}} \otimes \mathbf{1}_{2^N} \\ \left( \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \otimes W_Q + \left( \begin{array}{cc} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{array} \right) \otimes V_{Q+} \\ \left( \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \otimes \mathcal{H}_{Z,Q}(\vartheta, \varphi) + \mathcal{H}_{\text{EF}} \otimes \mathbf{1}_3 + \mathcal{H}_{\text{TS}} \otimes \mathbf{1}_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \mathcal{H}_{\text{ges},d} \\ \mathcal{H}_{\text{ges},Q} \end{array} \quad (3.42)$$

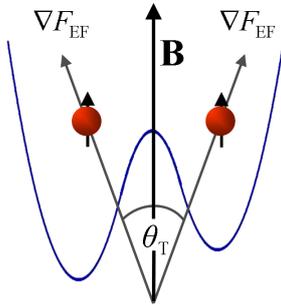
Für eine störungstheoretische Behandlung wird für die beiden Unterräume jeweils eine Basis eingeführt, in welcher der Tunnelsystemhamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{TS}}$ , der Operator der ungestörten Kernspinwechselwirkung  $W_j$  und der Zeemanhamiltonian  $\mathcal{H}_{Z,j}(\vartheta, \varphi)$ , mit  $j = d, Q$ , diagonal sind. In der neuen Basis ergeben sich magnetfeldabhängige Energieeigenwerte für die korrigierten Eigenzustände des Multiniveausystems. Abbildung 3.10 zeigt die numerisch berechneten Energieeigenwerte des unteren Tunnelniveaus in Abhängigkeit des Magnetfelds.

Die Entartung der beiden oberen Kernspinniveaus wird in endlichen Magnetfeldern aufgehoben. Der Operator  $V_j$ , welcher die Kopplung der Kernspinwechselwirkung  $j$  an die Tunnelbewegung beschreibt, wird unter Berücksichtigung der Zeemanwechselwirkung eine kompliziertere Gestalt annehmen. Im Allgemeinen ist zu erwarten, dass nun alle



**Abb. 3.10:** Numerische Simulation der magnetfeldabhängigen Energieeigenwerte für das untere Tunnelniveau. Die in der Rechnung angenommene Magnetfeldorientierung beträgt  $\vartheta = 180^\circ$  und  $\varphi = 360^\circ$  [Fis05].

Kernspinniveaus gemischt werden. Die größere Anzahl möglicher Übergänge führt zu zusätzlichen Phasenbeiträgen, welche wie die Übergangsfrequenzen magnetfeldabhängig sind. Da sich das Echo aus der Interferenz aller Phasenanteile ergibt, erwartet man eine magnetfeldabhängige Modulation der Echoamplitude mit lokalen Maxima und Minima. Je nachdem, wieviele Anteile der Gesamtwellenfunktion sich bei einem bestimmten Wert des Magnetfelds destruktiv überlagern, ist die Reduktion der Echoamplitude größer oder kleiner.



**Abb. 3.11:** Schematische Darstellung der Entkopplung der Quadrupol-Wechselwirkung von der Tunnelbewegung durch den Zeeman-Effekt. Die Kernspins richten sich an dem Magnetfeld aus.

Die Zeemanwechselwirkung steht in Konkurrenz zur Quadrupol- und Dipol-Wechselwirkung. Mit zunehmendem Magnetfeld bewirkt diese eine stetige Entkopplung der Kernspinzustände von den Tunnelzuständen. Je nach Größe der Kernniveaufspaltung lässt sich ein Sättigungsfeld  $B_S$  angeben, bei welchem  $E_Z \approx E_{d,Q}$  gilt. Ab Magnetfeldern von  $3B_S$  richten sich die Kernspins nur noch am Magnetfeld aus. Da dieses in beiden Mulden gleich orientiert ist, findet keine Kopplung der Zeemanwechselwirkung an die Tunnelbewegung statt. In Abbildung 3.11 ist die Situation für ein Quadrupolmoment schematisch dargestellt. Die Ausrichtung der Spins am Magnetfeld hat zur Folge, dass Kernniveauübergänge verboten werden und das System scheinbar in ein Zweiniveausystem übergeht. Man spricht davon, dass die Echoamplitude bei hohen Magnetfeldern in Sättigung geht. Der Sättigungswert entspricht der Echoamplitude, die sich für ein Zweiniveausystem ergeben würde. Der Dipoleffekt verschwindet bereits bei Magnetfeld-

dern von  $3B_S \approx 5 \text{ mT}$  [Rei06], der Quadrupoleffekt aufgrund der größeren Niveaufspaltung erst bei etwa  $3B_S \approx 60 \text{ mT}$  [Fis05]. Dies ermöglicht es, den Quadrupoleffekt separat zu untersuchen. Im Falle mehrerer Quadrupolmomente unterliegt der Quadrupoleffekt der Faktorisierungsregel 3.35. Diese lässt sich für  $B > 5 \text{ mT}$  direkt auf die magnetfeldabhängige Modulation übertragen, da auch die Zeemanwechselwirkung für nichtwechselwirkende Quadrupolmomente separiert. Genau genommen muss die Faktorisierungsregel auf jeden einzelnen Wert der magnetfeldabhängigen Echoamplitude angewandt werden.

### 3.3 Echos bei endlichen Temperaturen

Die Berechnung der Echoamplitude basierte bisher auf der Annahme unendlich langer Relaxationszeiten. D.h. Wechselwirkungen der Tunnelsysteme mit der Umgebung und untereinander wurden vollständig vernachlässigt. Theoretisch sollten daher die Anfangspolarisation nach dem ersten Puls und die Echoamplitude stets gleich groß sein, unabhängig von der dazwischen liegenden Zeit  $2\tau_{12}$ . Bei realen Messbedingungen liegen jedoch endliche Temperaturen vor, sodass die resonanten Tunnelsysteme Wechselwirkungsprozessen unterliegen, welche einige von ihnen während der Pulssequenz außer Phase geraten lassen. Je größer die Pulsabstandszeit ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für solche phasenerstörenden Prozesse und desto mehr Tunnelsysteme tragen am Ende nicht mehr zum Echo bei. Daher beobachtet man einen Zerfall der Echoamplitude mit zunehmender Wartezeit  $\tau_{12}$ .

Zum einen können die resonanten Tunnelsysteme mit dem Phononenbad wechselwirken. Die damit verbundene Relaxation in einen reinen Zustand zerstört die Phasenkohärenz mit den anderen resonanten Tunnelsystemen. Da die entsprechenden Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen jedoch lang sind gegenüber den für die Echomessungen relevanten Zeiten ( $\tau_{12}$  maximal  $100 \mu\text{s}$ ) trägt dieser Prozess nicht wesentlich zu dem beobachteten Echozerfall bei. Bei tiefen Temperaturen ist der in Gläsern dominierende phasenerstörende Prozess die sogenannte spektrale Diffusion. Darunter versteht man Fluktuationen der Energieaufspaltung eines resonanten Tunnelsystems aufgrund sich ändernder elastischer oder elektrischer Felder in dessen Umgebung. Die Zweiniveausysteme lassen sich in zwei Gruppen einteilen,  $A$  und  $B$ . Gruppe  $A$  enthält die mit dem äußeren Hochfrequenzfeld resonanten Tunnelsysteme,  $B$  alle anderen. Tunnelsysteme der Gruppe  $B$  führen bei endlichen Temperaturen thermische Übergänge vom Grundzustand in ihr angeregtes Tunnelniveau aus und bewirken damit lokale Änderungen vorhandener Spannungsfelder und, wenn sie ein elektrisches Dipolmoment besitzen, auch Änderungen elektrischer Felder. Diese Feldvariationen beeinflussen die Potentialtiefen benachbarter resonanter Tunnelsysteme, d.h. ihre Asymmetrieenergie (Änderungen der Tunnelaufspaltung sind vernachlässigbar), und damit ihre Energieaufspaltung. Mit einer Änderung der Energieaufspaltung ist eine Änderung der Phasenentwicklung verknüpft,

sodass diese Tunnelsysteme während der freien Zeitentwicklung außer Phase geraten.

In der Theorie der spektralen Diffusion (siehe z.B. [Bla77]) werden die Zweiniveausysteme im Glas als Pseudospins behandelt. „Spinflip“-Prozesse von Tunnelsystemen der Gruppe  $B$  bewirken zum Zeitpunkt  $t$  eine mittlere Änderung der Energieaufspaltung  $\hbar\omega_{\text{TS}} \approx \hbar\omega_{\text{EF}}$  der resonanten Tunnelsysteme aus Gruppe  $A$  um

$$\hbar\Delta\omega(t) \propto \left\langle \left| \frac{\Delta}{E} \right| \right\rangle_A \left\langle \left| \frac{\Delta}{E} n_f(t) \right| \right\rangle_E. \quad (3.43)$$

Der Mittelwert  $\left\langle \left| \frac{\Delta}{E} \right| \right\rangle_A$  bezieht sich auf die resonanten Tunnelsysteme der Gruppe  $A$ , deren zeitabhängige Energieaufspaltungen den beobachteten Echozerfall hervorrufen. Der Faktor  $\left\langle \left| \frac{\Delta}{E} n_f(t) \right| \right\rangle_E$  bezieht sich auf die Tunnelsysteme der Gruppe  $B$ , welche die Spektrale Diffusion hervorrufen. Er enthält die Anzahldichte  $n_f(t)$  der Tunnelsysteme, welche zum Zeitpunkt  $t$  bereits in den angeregten Zustand übergegangen sind. Diese weisen eine breite Verteilung der Energieaufspaltungen  $E \neq \hbar\omega_{\text{EF}}$  auf, über die gemittelt wird. Unter Berücksichtigung der spektralen Diffusion nach (3.43) lässt sich der zeitabhängige Echozerfall berechnen.

Bei Gläsern liegen im Wesentlichen zwei Zeitbereiche des Echozerfalls vor [EWLH96]. Die Grenzen der Bereiche werden durch die schnellste Spin-Gitter-Relaxationszeit  $\tau_{\text{min}}$  der thermischen Tunnelsysteme aus Gruppe  $B$  bestimmt. Bei tiefen Temperaturen erfolgt die Relaxation über Einphononprozesse und die Relaxationszeit  $T_1$  ist temperaturabhängig.

(1) Bei kurzen Zeiten,  $\tau_{12} \ll \tau_{\text{min}}$ , ist der Zerfall gaußförmig entsprechend  $e^{-(2\tau_{12}/T_2)^2}$ , mit einer temperaturabhängigen Phasenkohärenzzeit  $T_2 \propto T^{-2}$ .

(2) Bei langen Zeiten,  $\tau_{12} \gg \tau_{\text{min}}$ , zerfällt die Echoamplitude näherungsweise exponentiell nach  $e^{-2\tau_{12}/T_2}$ , mit  $T_2 \propto T^{-1}$ .

Damit zerfällt die Echoamplitude bei höheren Temperaturen schneller. Bei sehr langen Pulsabständen kommt es zu Abweichungen der Echoamplitude von den Vorhersagen des Modells. Bisher konnte keine konsistente Erklärung dafür gefunden werden [EWLH96].

Auch die Quantenschwebung unterliegt einem zeitabhängigen Zerfall, der von der Temperatur abhängt. An Gleichung 3.43 ist zu erkennen, dass bei fester Energieaufspaltung  $E$  die Kopplung zwischen resonanten und benachbarten thermisch aktiven Tunnelsystemen umso stärker ist, je größer die jeweiligen Asymmetrieenergien  $\Delta$  der Tunnelsysteme sind. Stark asymmetrische Tunnelsysteme verlieren demnach ihre Phasenkohärenz schneller als eher symmetrische. Aufgrund der temperaturabhängigen Relaxationszeiten der nichtresonanten Tunnelsysteme ist dieser Effekt umso stärker ausgeprägt, je höher die Temperaturen sind.

Ohne phasenerstörende Prozesse, das heisst bei  $T = 0$ , gilt für die durch die Quadrupol- bzw. die Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursachte Modulation  $a_{\text{mod}} \propto \left(\frac{\Delta}{E}\right)^2$  zu allen Zeiten  $\tau_{12}$ . Bei endlichen Temperaturen tragen mit zunehmendem Pulsabstand immer we-

niger asymmetrische Tunnelsysteme zur Modulation bei, sodass die Quantenschwebung zu hohen Pulsabständen abnimmt, und zwar umso schneller, je höher die Temperatur ist. Ab einer gewissen Pulsabstandszeit sind schließlich nur noch symmetrische Tunnelsysteme kohärent. Diese tragen zur gesamten Echoamplitude bei, jedoch nicht zur Modulation, sodass die Quantenschwebung früher verschwindet als die Echoamplitude. Ab einer gewissen Temperatur ist auch bei  $\tau_{12} = 0$  schon keine Schwebung mehr zu sehen. In [Baz08] wurde dieses Phänomen in Glycerin genauer untersucht.

### 3.4 Mischungen aus teildeutertem und normalem Glycerin

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polarisationssechmessungen an verschiedenen Mischungen aus Glycerin-d5 und Glycerin-d0 durchgeführt und die Änderung des Quadrupoleffektes untersucht. Im Folgenden wird mit Hilfe der Faktorisierungseigenschaft des Quadrupoleffektes ein Zusammenhang zwischen der Modulationsamplitude, dem Mischungsverhältnis und der Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem hergestellt.

In einer Glycerin-d0-Glycerin-d5-Mischung kann ein Tunnelsystem, das aus  $n$  Glycerinmolekülen besteht, sowohl Glycerin-d0-Moleküle als auch Glycerin-d5-Moleküle enthalten. Zum Quadrupoleffekt tragen jedoch nur die Glycerin-d5-Moleküle mit ihren fünf Deuteriumkernen bei. Enthält das Tunnelsystem insgesamt  $N$  Quadrupolmomente, so ergibt sich die relative Echoamplitude aus (3.35).

Die maximale Reduktion der Echoamplitude erfolgt zu Zeiten  $\tau_{12}$ , bei welchen  $\sin^4\left(\frac{\omega_Q \tau_{12}}{2}\right)$  Eins wird. Je mehr Quadrupolmomente im Tunnelsystem enthalten sind, desto größer ist diese Reduktion. Bei  $N$  Quadrupolmomenten erhält man für die relative Modulationsamplitude

$$a_{\text{mod}, N} = 1 - (1 - a_{\text{mod}})^N . \quad (3.44)$$

Im Folgenden wird nur die durch ganze Glycerin-d5-Moleküle hervorgerufene relative Modulationsamplitude von Interesse sein. Für diese gilt

$$a_{\text{mod}, 1 \times \text{d5}} = 1 - (1 - a_{\text{mod}})^5 . \quad (3.45)$$

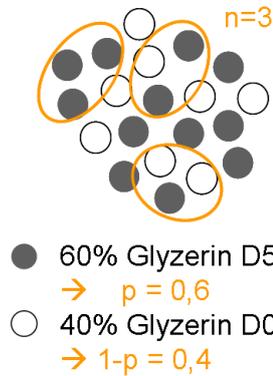
Die experimentell gemessene Modulationsamplitude einer Glycerin-d0-Glycerin-d5-Mischung setzt sich aus den Beiträgen aller Tunnelsysteme zusammen, welche Glycerin-d5-Moleküle enthalten. Besteht ein Tunnelsystem aus  $n$  Molekülen, so können darunter  $k = 1, \dots, n$  Glycerin-d5-Moleküle sein. Unter der Annahme, dass die vorliegenden Mischungen homogen sind, lässt sich die erwartete Zusammensetzung eines Tunnelsystems

mit Hilfe der Binomialverteilung berechnen. Diese ist definiert als

$$b_{p,n}(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} , \quad (3.46)$$

mit der Normierungsvorschrift

$$\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} = 1 . \quad (3.47)$$



**Abb. 3.12:** Schematische Skizze einer Mischung aus 60 % Glyzerin-d5 und 40 % Glyzerin-d0. Für ein Tunnelsystem aus  $n = 3$  Molekülen sind mögliche Zusammensetzungen durch Kreise gekennzeichnet.

Für homogene Glyzerin-d0-Glyzerin-d5-Mischung sind die Einzelwahrscheinlichkeiten dafür, je eine Molekülsorte im Tunnelsystem anzutreffen, durch das Mischungsverhältnis vorgegeben. Abbildung 3.12 zeigt eine schematische Skizze einer Mischung aus 60 % Glyzerin-d5 und 40 % Glyzerin-d0. Bei dieser Mischung ist die Wahrscheinlichkeit, in einem Tunnelsystem aus  $n$  Molekülen ein Glyzerin-d5-Molekül zu finden, durch  $p = 0,6$ , und die Wahrscheinlichkeit, ein Glyzerin-d0-Molekül zu finden, durch  $1 - p = 0,4$  gegeben. Die eingekreisten Molekülgruppen sind mögliche Zusammensetzungen von Tunnelsystemen, welche  $n = 3$  Moleküle enthalten. Der Erwartungswert für die in einem Tunnelsystem aus  $n$  Molekülen enthaltene Anzahl  $k$  an Glyzerin-d5-Molekülen ist für eine allgemeine Mischung

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} k . \quad (3.48)$$

Durch  $k$  d5-Moleküle pro Tunnelsystem wird nach (3.45) eine Modulationsamplitude von

$$a_{\text{mod}, k \times \text{d5}} = 1 - (1 - a_{\text{mod}, 1 \times \text{d5}})^k \quad (3.49)$$

hervorgerufen. Den Erwartungswert der relativen Modulationsamplitude, welche sich für eine Mischung aus  $p\%$  Glycerin-d5 und  $(1-p)\%$  Glycerin-d0 ergibt, ist

$$\langle a_{\text{mod}} \rangle_{n,p} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} \left[ 1 - (1 - a_{\text{mod}, 1 \times \text{d5}})^k \right]. \quad (3.50)$$

Die relative Modulationsamplitude ist somit eine Funktion des Mischungsverhältnisses  $p : 1-p$  und der Anzahl  $n$  der Moleküle pro Tunnelsystem. Durch Vergleich von gemessenen Modulationsamplituden verschiedener Glycerin-d0-Glycerin-d5-Mischungen mit obiger Funktion sollte es möglich sein, die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem zu bestimmen. Der einzige noch offene Parameter ist die relative Modulationsamplitude  $a_{\text{mod}, 1 \times \text{d5}}$ , welche durch ein Glycerin-d5-Molekül hervorgerufen wird. Dieser lässt sich jedoch aus der für reines Glycerin-d5 gemessenen Modulationsamplitude bestimmen. Nach [Fis05] beträgt die relative Modulationsamplitude bei  $T = 13,5 \text{ mK}$   $a_{\text{mod}, \text{d5}} = 34\%$ . Darin ist enthalten, dass das Tunnelsystem  $n$  Moleküle enthält. Da es sich um reines Glycerin-d5 handelt, stimmt hier die Anzahl der im Tunnelsystem enthaltenen Glycerin-d5-Moleküle mit der Gesamtzahl der Moleküle überein,  $k \equiv n$ . Mit Hilfe der Faktorierungsregel erhält man den Beitrag eines einzelnen Moleküls zur gemessenen Gesamtmodulation. Dazu muss lediglich Gleichung 3.49 umgestellt werden zu

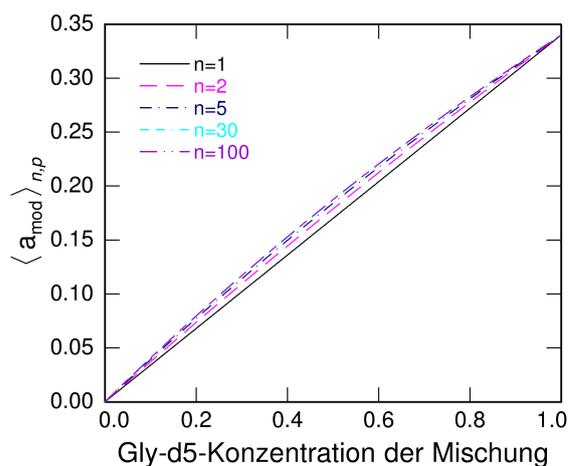
$$a_{\text{mod}, 1 \times \text{d5}} = 1 - \sqrt[n]{1 - a_{\text{mod}, n \times \text{d5}}}. \quad (3.51)$$

Der Übersichtlichkeit halber wird die bei reinem Glycerin-d5 gemessene relative Modulationsamplitude  $a_{\text{mod}, n \times \text{d5}}$  im Folgenden mit  $a_{\text{mod}, \text{d5}}$  bezeichnet. Die relative Modulationsamplitude, mit welcher später die Messergebnisse verglichen werden, ist

$$\langle a_{\text{mod}} \rangle_{n,p} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} \left[ 1 - (1 - a_{\text{mod}, \text{d5}})^{\frac{k}{n}} \right]. \quad (3.52)$$

Abbildung 3.13 zeigt die Kurvenschar, die sich aus Gleichung 3.52 ergibt, wenn  $a_{\text{mod}, \text{d5}} = 34\%$  eingesetzt wird. Dabei ist die erwartete relative Modulationsamplitude in Abhängigkeit der Glycerin-d5-Konzentration  $p$  der Mischung aufgetragen. Die Anzahl  $n$  der Moleküle pro Tunnelsystem stellt den Scharparameter dar. Wie man sieht, liegen die Kurven bereits für Tunnelsysteme größer als  $n = 2$  sehr eng beieinander und konvergieren schließlich für  $n \rightarrow \infty$ . Es ist jedoch prinzipiell möglich, mit Hilfe dieses Modells zu untersuchen, ob ein Tunnelsystem aus einem, zwei oder mehr als zwei Molekülen besteht.

Bemerkung: Die durch den Dipoleffekt verursachte Modulation der Echoamplitude ist bestimmt durch die Anzahl und die räumliche Anordnung der Wasserstoffkerne. In einer Glycerin-d0-Glycerin-d5-Mischung tragen die Glycerin-d0-Moleküle mit ihren acht



**Abb. 3.13:** Für  $a_{\text{mod,d5}} = 34\%$  berechneter Erwartungswert der relativen Modulationsamplitude in Abhängigkeit der Glyzerin-d5-Konzentration  $p$  der Mischung, und der Anzahl  $n$  der Glyzerin-Moleküle pro Tunnelsystem.

Wasserstoffatomen stärker als die Glyzerin-d5-Moleküle zum Dipoleffekt bei, sodass sich dieser für verschiedene Mischungen unterscheiden wird. Aufgrund der Komplexität der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist es jedoch nur schwer möglich, durch Vergleich der entsprechenden Schwebungen Informationen über die mikroskopischen Eigenschaften der Tunnelsysteme zu erhalten.



## 4. Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dielektrische Zweipuls-Polarisationsechoexperimente an Mischungen aus Glyzerin-d5 und Glyzerin-d0 durchgeführt. Kapitel 4.1 befasst sich mit der experimentellen Umsetzung. Die Probenpräparation wird in Kapitel 4.2 beschrieben.

Um kohärente Effekte wie Polarisationsechos in amorphen Festkörpern beobachten zu können, muss einerseits eine endliche Besetzungszahldifferenz zwischen den beiden Tunnelniveaus vorliegen, andererseits müssen phasenerstörende Prozesse innerhalb der Zeitskala der Messung hinreichend unterdrückt sein. Beide Bedingungen werden erfüllt, wenn die Temperaturen klein sind im Vergleich zur Tunnelaufspaltung,  $E_{TS} \gg k_B T$ . In den hier durchgeführten Messungen wurden Tunnelsysteme mit Energieaufspaltungen von ca. 1 GHz resonant angesprochen, in thermischer Energie ausgedrückt entspricht das  $E \approx 50 \text{ mK} \cdot k_B$ . Bei Temperaturen von unter 20 mK liegt demnach eine Besetzungszahldifferenz von  $\Delta N > N \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \approx 0,85N$  vor, sodass sich mehr als 90 % der Tunnelsysteme im Grundzustand befinden.

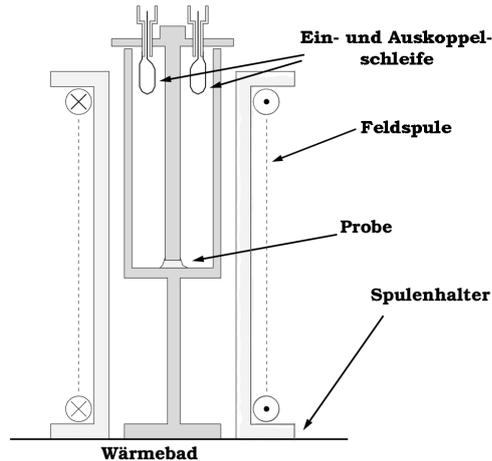
Um Temperaturen im Millikelvinbereich zu erzeugen, wurde ein  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung des Funktionsprinzips von Verdünnungskryostaten ist zum Beispiel in [EH00] oder [Pob07] zu finden.

### 4.1 Aufbau des Echoexperimentes

#### 4.1.1 Der Probenhalter

Um Polarisationsechos zu erzeugen, wird die Glasprobe mit elektrischen Hochfrequenzpulsen angeregt. Als Probenhalter wurde ein Topfkreisresonator mit Moden im Mikrowellenbereich verwendet. Solche Resonatoren werden auch als  $\lambda/4$ -Resonatoren bezeichnet, da die Wellenlänge ihrer nullten Mode der vierfachen Höhe des Resonatortopfes entspricht. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Skizze des verwendeten Resonators. Physikalisch verhält sich der Topfkreis wie ein Parallelschwingkreis, wobei die Induktivität durch die Zylinderwand und den koaxial angeordneten Innenleiter, und die Kapazität durch den Spalt zwischen Innenleiter und Boden gebildet wird. Der Resonatortopf besteht aus einem unten geschlossenen Hohlraumzylinder mit einer Höhe von 70 mm und einem Innenradius von 18 mm. Die Oberseite des Topfes wird durch einen kreisförmigen Deckel geschlossen, der mit zwei gegenüberliegenden Schrauben an der Zylinderwandung befestigt wird (dies ist in der Skizze nicht berücksichtigt). In der Mitte des Deckels ist ein langer zylindrischer Stempel (Innenleiter) mit einem Au-

ßendurchmesser von 8 mm angebracht, der in den Topf hineinragt. Bei geschlossenem Resonator verbleibt zwischen dem unteren Stempelende und dem Resonatorboden ein Spalt von etwa 0,3 mm Höhe, welcher mit der Probe gefüllt wird. Um den Kondensator vollständig auszufüllen, ist ein Probenvolumen von etwa  $15 \text{ mm}^3$  nötig. Im unbefüllten Zustand und bei Zimmertemperatur hat der Resonator eine Güte von  $Q \approx 90$  bei einer Resonanzfrequenz von  $f_{\text{res}} \approx 1350 \text{ MHz}$ . Die Resonanzfrequenz des befüllten Resonators wird durch den Füllfaktor und die dielektrische Konstante der Probe bestimmt, welche temperaturabhängig ist. Bei 15 mK beträgt die Frequenz etwa 850 MHz.



**Abb. 4.1:** Schematische Zeichnung des  $\lambda/4$ -Mikrowellenresonators mit der Magnetspule. Das Signal wird durch Leerschleifen induktiv ein- und ausgekoppelt. Die Probe befindet sich in dem 0,3 mm hohen Spalt zwischen Stempel und Boden. Der Resonator-Fuß ist thermisch an die Experimentierplattform des Kryostaten angekoppelt.

Der Topfkreis steht auf einem Fuß, der thermisch gut an die Experimentierplattform des Kryostaten angekoppelt ist und befindet sich innerhalb einer supraleitenden Feldspule, um magnetfeldabhängige Messungen durchführen zu können. Resonator und Fuß bestehen aus Kupfer und sind galvanisch vergoldet, um Korrosion zu vermeiden. Durch geeignete Wahl der Fußhöhe (etwa 29 mm) wird gewährleistet, dass sich die Glasprobe in der Spulenmitte und damit in einem nahezu homogenen Magnetfeld befindet. Die Spule besteht aus einem Edelstahlhohlzylinder (Höhe  $h = 64 \text{ mm}$  und Innendurchmesser  $d = 24 \text{ mm}$ ), der mit einem von einer Kupfer-Nickel-Matrix ummantelten 1 km langen Niob-Titan-Draht (Sprungtemperatur  $T_c = 9,8 \text{ K}$ ) umwickelt ist. Mit einer programmierbaren Stromquelle (Keithley 2420 3A SourceMeter) können am Ort der Probe Flussdichten von 0 bis maximal 460 mT erzeugt werden. Magnetische Flussdichte und Strom haben die Relation  $B/I = 0,229 \text{ T/A}$ . Um Heizeinträge durch Wirbelströme zu vermeiden, sollte die Änderungsrate des Feldstromes möglichst klein sein. Hier wurde eine Änderungsrate von  $0,1 \text{ mA/s}$  eingestellt.

Wird der Resonator mit einem hochfrequenten elektromagnetischen Signal resonant angeregt, so bilden sich stehende elektromagnetische Wellen aus, welche am Stempelende, also auf Höhe der Probe, ein maximales homogenes elektrisches Feld erzeugen. Gleichzeitig wird ein Magnetfeld erzeugt, dessen Feldlinien kreisförmig um den Stempel herum verlaufen, und das in der Nähe der Deckelplatte maximal ist. Die Ein- und Auskopplung des hochfrequenten Signals erfolgt induktiv über zwei versilberte Kupferdrahtschleifen, die einen Kurzschluss zwischen Innen- und Außenleiter von zwei Koaxialkabeln bilden.

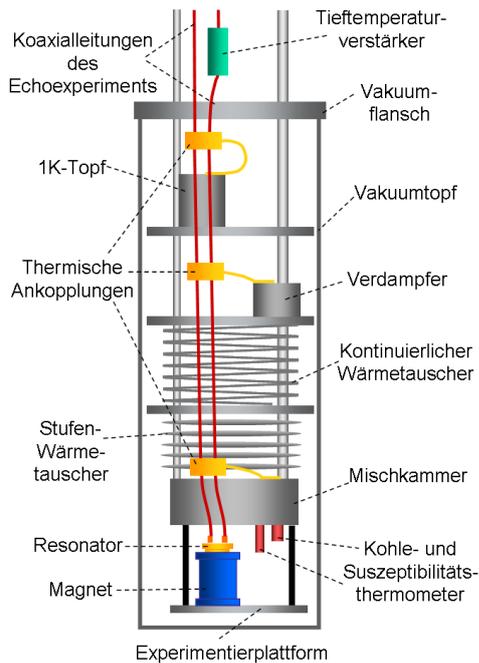
Im Resonatordeckel befinden sich zwei mit Teflon isolierte Öffnungen, durch welche die Koaxialkabel in den Resonator hineingeführt werden. Sie befinden sich links und rechts des Stempels, sodass die Antwort der Probe in Transmission gemessen werden kann. Die Stärke der Kopplung zwischen Hochfrequenzsignal und Resonator wird von der Größe der von den Schlaufen eingeschlossenen Fläche und von ihrer Orientierung bezüglich der kreisförmig um den Stempel verlaufenden Magnetfeldlinien bestimmt. Um die Einkopplung von Rauschbeiträgen durch elektronische Komponenten, die bei Zimmertemperatur betrieben werden, so gut es geht zu vermeiden, wurde die Fläche der Einkoppelschleife ( $A \approx 0,03 \text{ cm}^2$ ) kleiner gewählt als die Fläche der Auskoppelschleife ( $A \approx 0,18 \text{ cm}^2$ ). Desweiteren wurde die Kopplung maximiert, indem beide Schlaufenflächen senkrecht zu den Magnetfeldlinien ausgerichtet wurden.

#### 4.1.2 Integration des Experiments in den Kryostaten

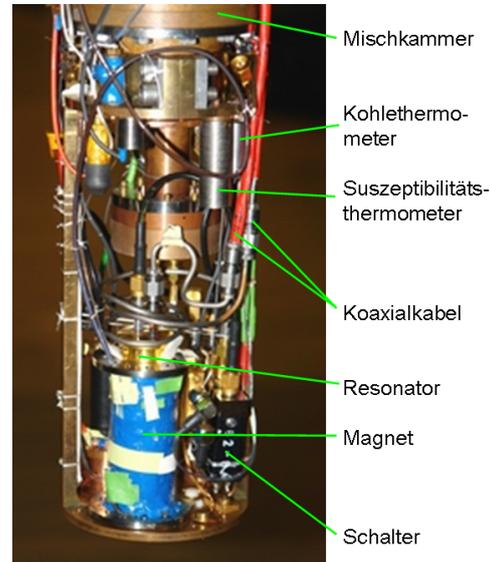
Abbildung 4.2 zeigt eine schematische Skizze der Kühlstufen des Verdünnungskryostaten innerhalb des Vakuumtopfes, der von flüssigem Helium bei 4,2 K umgeben ist. Der Resonator ist zusammen mit der Feldspule auf der Experimentierplattform angebracht. Diese ist thermisch gut mit der Mischkammer, der letzten und kältesten Kühlstufe, verbunden. Bei optimalem Betrieb aller Kühlstufen können auf der Experimentierplattform Temperaturen von bis zu 4 mK erzeugt werden. Durch kontrolliertes Heizen an der Mischkammer kann diese auch auf Temperaturen oberhalb der Basistemperatur des Kryostaten eingeregelt und über lange Zeiten stabil gehalten werden.

Mischkammer und Experimentierplattform sind von einem doppelwandigen und supraleitenden Strahlungsschild aus Kupfer und Blei umgeben, das thermisch mit dem Verdampfer verbunden ist, um Wärmestrahlung und fluktuierende Magnetfelder abzuschirmen. Am Vakuumflansch ist ein Vakuumtopf befestigt, dessen Isolationsvakuum die Kühlstufen und Experimente vom wärmeren  $^4\text{He}$ -Bad trennt. Der Vakuumtopf befindet sich in einem mit flüssigem  $^4\text{He}$  gefüllten Dewargefäß, dessen evakuierte Doppelwände und Superisolation den thermischen Austausch mit der Raumtemperaturumgebung verhindern.

Zum Anregen und Auslesen des Resonators werden semi-rigid Koaxialkabel aus Niob verwendet. Niob wird unterhalb von 9,2 K supraleitend und weist eine schlechte Wärmeleitfähigkeit auf. Die Innenleiter der Koaxialkabel sind auf Höhe des 1-K-Topfes (1,2 K), des Verdampfers ( $T \approx 0,7 \text{ K}$ ) und der Mischkammer ( $T_{\min} \approx 4 \text{ mK}$ ) thermisch abgefangen, um Wärmeeinträge von außen in den Resonator und die Experimentierplattform zu minimieren. Dazu werden thermische Ankopplungen verwendet, welche in der Abbildung durch die gelben Boxen dargestellt sind. Jede dieser Boxen besteht aus vergoldetem Kupfer und wird über einen Fuß an der gewünschten Stelle im Kryostaten festgeschraubt. Sie enthalten ein Saphirsubstrat, welches mit zwei Gold-Leiterstreifen bedampft ist. Diese sorgen für eine gute elektrische Leitfähigkeit. Die Abmessungen



**Abb. 4.2:** Schematische Skizze der Kühlstufen des Verdünnungskryostaten. Das Echoexperiment befindet sich auf der Experimentierplattform.



**Abb. 4.3:** Fotografie des im Kryostaten eingebauten Echoexperimentes. Der untere Rand der Mischkammer und die beiden Thermometer sind ebenfalls zu erkennen.

sind so konzipiert, dass sich ein Wellenwiderstand von  $50\ \Omega$  ergibt (ca. 1 mm breite Leiterbahnen und 1 mm dickes Substrat). Das Saphirsubstrat befindet sich in gutem thermischen Kontakt mit der Box. Der Innenleiter eines von oben und daher von höheren Temperaturen kommenden Koaxialkabels wird über die in der Box befindlichen Leiterstreifen mit dem Innenleiter des nach unten gehenden Koaxialkabels verbunden und durch das Saphirsubstrat gekühlt.

Ein Tieftemperaturverstärker ist oberhalb des Vakuumflansches im  $^4\text{He}$ -Bad bei einer Temperatur von 4,2 K angebracht. Dadurch wird eine möglichst rauscharme Verstärkung des Messsignals gewährleistet.

Zur Temperaturbestimmung standen ein Kohlewiderstandsthermometer [Wei95] und ein Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer [Hor99] zur Verfügung. Diese sind nebeneinander an der Experimentierplattform angebracht. Aufgrund der guten thermischen Ankopplung von Experimentierplattform und Mischkammer stimmt die gemessene Temperatur in guter Näherung mit der Proben temperatur überein. Das Kohlethermometer (KT) kann in einem Temperaturbereich von 4 K bis etwa 6 mK verwendet werden, das Suszeptibilitätsthermometer (ST) wurde gegen das Kohlethermometer geeicht und kommt unterhalb von 300 mK zum Einsatz. Bei den hier durchgeführten Messungen wurden beide Thermometer verwendet.

Abbildung 4.3 zeigt ein Foto des Experimentes auf der Experimentierplattform. Man erkennt den unteren Rand der Mischkammer, die beiden Thermometer, die verwendeten Koaxialleitungen, den Resonator und den Magneten. Des Weiteren ist ein Koaxial-Schalter (RADIALL R565443) rechts unterhalb des Resonators zu sehen. Dieser wurde eingebaut, um ein weiteres in der Gruppe durchgeführtes Echoexperiment mit der gleichen Auslese-Elektronik betreiben zu können. Die elektrische Erdung des Schalters und die thermische Ankopplung erfolgt über einen 1 mm dicken Kupferdraht, der an der Experimentierplattform befestigt ist. Um vom Ausgang des einen Resonators auf den des anderen umzuschalten wurde manuell ein kurzer (Reaktionszeit  $t \approx 0,1$  bis  $0,5$  s) Spannungspuls von  $U \approx 25$  V angelegt, wobei ein Strom der Größenordnung mA floss. Damit war ein Heizeintrag in die Experimentierplattform in der Größenordnung von mW verbunden, welcher bei tiefen Temperaturen auch die Mischkammer deutlich erwärmt. Nach jedem Schaltvorgang musste 2 bis 3 Stunden gewartet werden, bis die Mischkammer wieder kalt, und die Probe thermalisiert war.

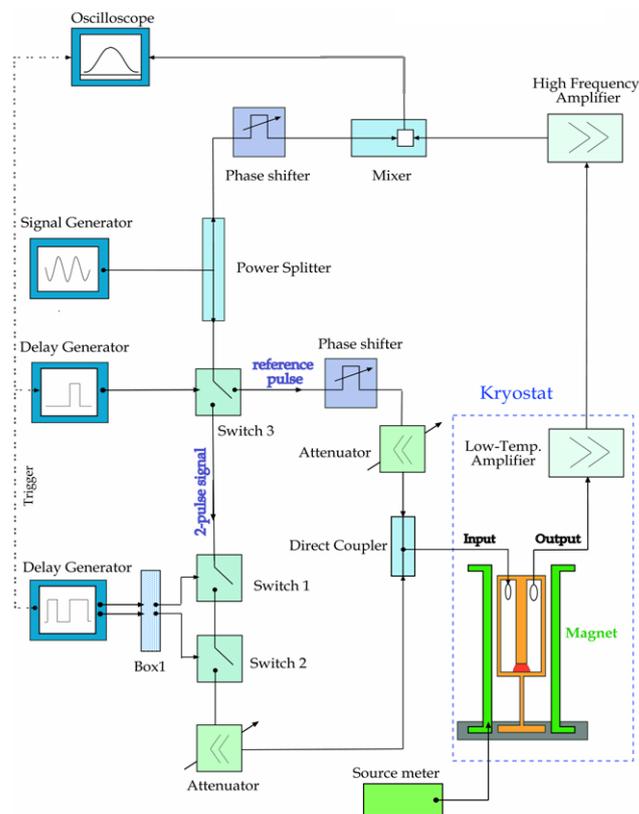
#### 4.1.3 Anregungs- und Auslese-Elektronik

Um ein Echo zu erzeugen, muss die Glasprobe mit zwei hochfrequenten elektrischen Pulsen definierter Amplitude und Dauer, und definierten Abstands angeregt werden. Abbildung 4.4 zeigt eine schematische Skizze des gesamten experimentellen Aufbaus mit der verwendeten Elektronik. Der Resonator befindet sich zusammen mit dem Tieftemperaturverstärker innerhalb des Kryostaten. Alle anderen elektronischen Komponenten werden bei Raumtemperatur betrieben. Ein Synthesizer (Rohde und Scharz SMT06) generiert ein kontinuierliches hochfrequentes Signal mit einstellbarer Leistung und Frequenz, welche auf die Resonanz des befüllten Resonators abgestimmt wird. Das Signal wird durch einen Leistungsteiler in zwei gleiche Anteile zerlegt. Der nach oben gehende Anteil dient als Referenzsignal für den auf der Detektionsseite eingesetzten Mischer, auf den später eingegangen wird.

Der nach unten laufende Anteil wird zur Erzeugung der Anregungspulse verwendet, welche die Probe durchlaufen. Er passiert zunächst einen Umschalter, der das Signal abwechselnd nach unten oder nach rechts lenkt. Auf dem Wege nach unten werden von zwei Schaltern die beiden Anregungspulse ausgeschnitten. Es werden zwei Schalter in Serie benutzt, um das Signal zwischen den Pulsen möglichst gut zu unterdrücken. Ein Lecksignal würde die Probe zusätzlich anregen und erwärmen. Die Längen und Abstände der Pulse sowie die Wiederholungsrate der Pulssequenz werden von einem Pulsgenerator (Stanford Research Systems DG535) eingestellt. Das mit „Box1“ bezeichnete Bauteil dient lediglich dazu, die von dem Pulsgenerator gelieferte Ausgangsspannung in die von den Schaltern benötigte Spannung zu transformieren. Hinter den Schaltern befindet sich ein variables Dämpfungsglied, mit welchem die beiden Pulse gedämpft werden können, bevor sie in den Resonator eingekoppelt werden, um über die Amplitude der anregenden Pulse eine geeignete Anregung der Tunnelsysteme und somit die

in Kapitel 3 beschriebene  $\pi/2$ - $\pi$ -Bedingung für die beiden Pulse einzustellen.

Der Signalweg rechts des Umschalters wird dazu genutzt, einen sogenannten Referenzpuls zu erzeugen, mit welchem die Stabilität der Elektronik, insbesondere der Verstärker, während der Messung überwacht werden kann. Der Umschalter wird über einen weiteren Pulsgenerator (Stanford Research Systems DG535) gesteuert, mit welchem sich die Dauer und Amplitude des Pulses und sein zeitlicher Abstand zu den beiden Anregungspulsen einstellen lässt. Über ein Dämpfungsglied wird der Referenzpuls in einem Koppler mit den beiden Anregungspulsen zusammengeführt und anschließend in den Resonator eingekoppelt.

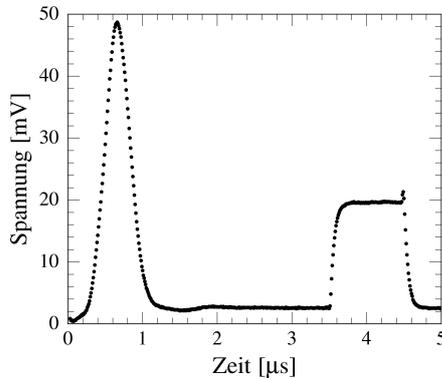


**Abb. 4.4:** Skizze der elektronischen Beschaltung des Echoexperiments. Der Resonator und der Tieftemperaturverstärker befinden sich im Kryostaten. Die anderen Geräte werden bei Raumtemperatur betrieben.

Das von der Probe erzeugte Hochfrequenzsignal wird induktiv aus dem Resonator ausgekoppelt und noch im Kryostaten mit einem rauscharmen Tieftemperaturverstärker (Kuhne Electronics LNA-1020A-COOL) vorverstärkt. Dieser befindet sich im Heliumbad bei 4,2K und bewirkt eine Verstärkung zwischen 15 und 20 dB, je nach eingestellter Drain-Spannung und eingestelltem Drain-Strom. Außerhalb des Kryostaten, bei Raumtemperatur, durchläuft das Detektionssignal einen weiteren Verstärker (Kuhne Electronics LNA-1020A), welcher eine Verstärkung von 36,4 dB bewirkt. Auf den Rauschbeitrag

beider Verstärker wird später noch eingegangen. Schließlich wird das Detektionssignal in einem Mischer (Miteq DM0052LA2) mit dem anfangs abgespaltenen Referenzsignal multipliziert, um die Trägerfrequenz zu entfernen. Mit einem Phasenschieber können die beiden Signale so aufeinander abgestimmt werden, dass das resultierende Signal maximal wird. Dabei wird die Phasendifferenz zwischen den Signalen kompensiert, welche durch die längere Laufzeit des Messsignals durch den Resonator und den Kryostaten hervorgerufen wird. Das heruntergemischte Signal besteht nur noch aus der Einhüllenden des Echosignals. In der theoretischen Berechnung des Echos entspricht das Mischen dem Übergang in das mit  $\omega_{\text{EF}}$  rotierende Bezugssystem. Anschließend wird das Signal auf einem Oszilloskop (LeCroy 9350A) angezeigt. Das Zeitfenster ist so gewählt, dass nur der zeitliche Verlauf des Echosignals und des Referenzpulses zu sehen ist, wie in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Zeitachse repräsentiert die Dauer der aufgenommenen Signale innerhalb des Zeitfensters, beginnend bei Null. Um den statistischen Fehler durch elektronische Rauschbeiträge zu minimieren, wird vom Oszilloskop über 100 bis 1000 Einzelsignale gemittelt, bevor das Signal vom Computer ausgelesen und abgespeichert wird.

In Abbildung 4.4 ist auch der Magnet mit Stromquelle (Keithley 2420 3A SourceMeter) dargestellt. Die Stromquelle, der Pulsgenerator und das Oszilloskop können über den Computer angesteuert und ausgelesen werden.



**Abb. 4.5:** Aufnahme eines einzelnen Echosignals auf dem Oszilloskop. Links ist das Echo, rechts der Referenzpuls zu erkennen. Die Zeitachse repräsentiert die Dauer eines Signals.

Die eigentliche Messgröße ist die integrierte Echoamplitude und nicht die Echoamplitude selbst. Um die Fläche unter dem Echosignal aus Abbildung 4.5 berechnen zu können, sind vorerst einige Korrekturen nötig. Zu jedem Echosignal wurde ein Untergrundsignal mit der gleichen Anzahl an Mittelungen und mit dem gleichen Zeitfenster, jedoch ohne Echo, aufgenommen. Dazu wurde ein sehr großer Pulsabstand eingestellt (z.B.  $\tau_{12} = 100 \mu\text{s}$ ), bei welchem das Echo erst  $100 \mu\text{s}$  nach dem zweiten Puls und somit außerhalb des Zeitfensters auftritt. Im ersten Schritt der Signalanalyse wird dieser Untergrund (samt Referenzpuls) vom Echosignal abgezogen. Das korrigierte Signal weist jedoch unter Umständen noch eine Verschiebung des Spannungsnulldpunkts auf. Um diesen Offset zu bestimmen, werden die Spannungswerte über einen Bereich zwischen Echo und Referenzpuls gemittelt, wo das Spannungssignal annähernd Null sein sollte,

und der erhaltene Wert vom korrigierten Signal abgezogen. Nun kann die Fläche unter dem Echosignal berechnet werden. Dazu werden die Spannungswerte aus den Kanälen des Oszilloskops mit der zeitlichen Breite des jeweiligen Kanals multipliziert und die Produkte aufaddiert.

#### 4.1.4 Genauigkeit der Echomessung

Da es sich bei der Messgröße um ein elektrisches Signal handelt, hängt die Genauigkeit der Echoamplitude von der Stabilität der verwendeten Elektronik ab. Dabei spielen insbesondere die beiden Verstärker und der Mischer eine wichtige Rolle, da diese dem relativ kleinen Detektionssignal Rauschbeiträge aufprägen können. Neben der Elektronik kann die Echoamplitude durch verschiedene äußere Einflüsse zeitweise oder dauerhaft beeinflusst werden. Dazu gehören Temperaturfluktuationen oder Heizeinträge in die Experimentierplattform, und mechanische Vibrationen.

**Fluktuationen der Temperatur** Die Temperatur der Mischkammer wird mit einem Heizer geregelt. Je nach Reaktionszeit und Stärke der Regelung unterliegt die Temperatur mehr oder weniger starken Schwankungen, welche sich auf die Probe übertragen. Da die Echoamplitude temperaturabhängig ist, unterliegt auch diese den Schwankungen. Desweiteren ist zu erwähnen, dass die Thermometer und die Probe im Kryostaten räumlich getrennt sind, wie in Abbildung 4.2 gezeigt, sodass die ausgelesene Mischkammertemperatur nicht unbedingt mit der augenblicklichen Temperatur der Probe übereinstimmt. Dies macht sich bei kleinen externen Heizeinträgen in die Experimentierplattform bemerkbar, welche auf dieser durch eine reduzierte Heizleistung ausgeglichen werden können, in der Probe jedoch eine gewisse Zeit erhalten bleiben.

Neben den kontinuierlichen Temperaturfluktuationen gibt es auch Langzeiteffekte von Temperaturschwankungen. Bei magnetfeldabhängigen Messungen wurde eine zunehmende Erwärmung der Mischkammer beobachtet, wenn der Strom in der Feldspule über längere Zeit schrittweise erhöht oder erniedrigt wurde. Dafür sind Wirbelströme in den metallischen Elementen des Aufbaus verantwortlich. Während der Änderung des Magnetfeldes musste die Echomessung unterbrochen werden. Auch zu große Feldänderungen in kurzer Zeit führten zu einer Erwärmung des Experimentes. Daher konnte der Feldstrom nur in Raten von 1 mA/s geändert werden und vor jeder Messung wurde das Feld für mindestens 5 s konstant gehalten.

**Mechanische Vibrationen** Eine bekannte Ursache mechanischer Vibrationen ist der 1-K-Topf, wenn er mit Helium aus dem  $^4\text{He}$ -Bad gefüllt wird. Daher wurde eine 1-K-Topf-Kontrolle in das Labview-Steuerprogramm des Echoexperiments eingebaut, welche die Echomessung unterbricht, solange dieser gefüllt wird (zum Beispiel 30 Minuten Füllzeit alle drei Stunden). Der Kontrollparameter ist die Temperatur des 1-K-Topfes,

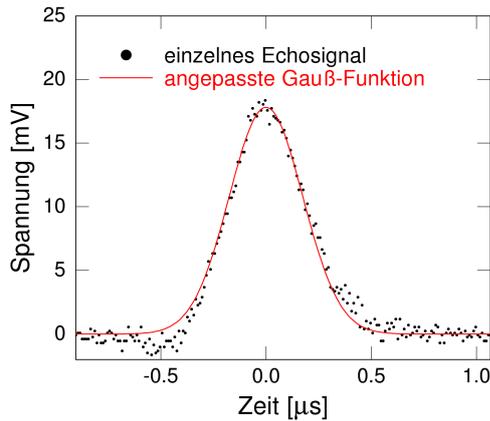
welche ansteigt, wenn er leer wird. In der Phase der Messung, in der das Oszilloskop über mehrere Echosignale mittelt, wird der 1-K-Topf-Status allerdings nicht vor jeder Einzelmessung überprüft. Die Messung wird erst nach Beendigung der Signalmittlung unterbrochen. Das resultierende Signal ist in diesem Fall kleiner als im normalen Modus, da es Einzelechos enthält, deren Amplituden durch die Vibrationen des 1-K-Topfes reduziert sind. In der Messkurve sind dann in periodischen Abständen einzelne nach unten abweichende Datenpunkte zu sehen. Eine weitere Ursache von Vibrationen sind die Pumpen, welche den Kühlkreislauf aufrechterhalten. Auch tiefe Stimmen von Personen, die neben dem Kryostaten sprechen, bewirken eine Reduktion der Echoamplitude, die direkt auf dem Oszilloskop beobachtet werden kann. Um den Resonator und die Probe von den mechanischen Vibrationen zu entkoppeln, wurden sowohl Schaumstoffstücke zwischen Resonator und Magnet geklemmt, als auch zwischen den Boden der Experimentierplattform und das innere Strahlungsschild, welches den untersten Teil der Kühlstufen umgibt.

Mechanische Vibrationen können die Echoamplitude über zwei Kanäle beeinflussen: Zum einen bewirken Vibrationen eine Deformation der Probe selbst, wodurch eine Variation der Potentiallandschaft und damit der Energieaufspaltungen einiger Tunnelsysteme hervorgerufen wird. Dabei geraten die betroffenen resonanten Tunnelsysteme während der Zweipuls-Echosequenz außer Phase und die Echoamplitude wird reduziert. Zum anderen kommt es bei eingeschaltetem Magnetfeld zu Wirbelströmen in der Zylinderwand des ebenfalls vibrierenden Resonators. Diese erzeugen einen Heizeintrag in die Probe und das Echo ist reduziert. Ein Vibrationsmessgerät am Kryostaten könnte helfen, störende Vibrationsquellen im Labor zu identifizieren und deren Einfluss auf das Echosignal besser zu verstehen.

**Elektronisches Rauschen** Kein elektronisches Bauteil arbeitet dauerhaft stabil und rauschfrei. Die Genauigkeit des Messsignals wird in erster Linie durch das Rauschen der elektronischen Komponenten auf der Detektionsseite bestimmt. Hierbei dominiert der weiße Rauschbeitrag der Verstärker, der dem schwachen Messsignal am Verstärkereingang überlagert wird.

Um das durch die Elektronik bestimmte Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) zu ermitteln, wurde der Pegel des Hintergrundrauschens,  $S_U$ , der beiden Verstärker und des Mixers gemessen. Dazu wurde auf der Detektionsseite anstelle des Oszilloskops ein Spektrumanalysator (Stanford SRS 760) angeschlossen und der Resonatoreingang mit einem  $50\ \Omega$  Widerstand abgeschlossen. So konnte die Fouriertransformierte des Messsignals aufgenommen werden. Das bei der Resonanzfrequenz gemessene Spannungsrauschen betrug am Ausgang des Mixers  $\sqrt{S_U} \approx 140\ \text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ .

Die Echoamplitude kann aus dem Spannungssignal bestimmt werden, indem eine Gaußfunktion  $U(t) = U_0 e^{-t^2/(2\sigma^2)}$  mit der Methode der kleinsten Quadrate an das Echosignal angepasst wird. Dann ist die Echoamplitude durch den Fitparameter  $U_0$  gegeben. In Abbildung 4.6 ist ein Einzelecho mit der angepassten Gaußfunktion dargestellt.

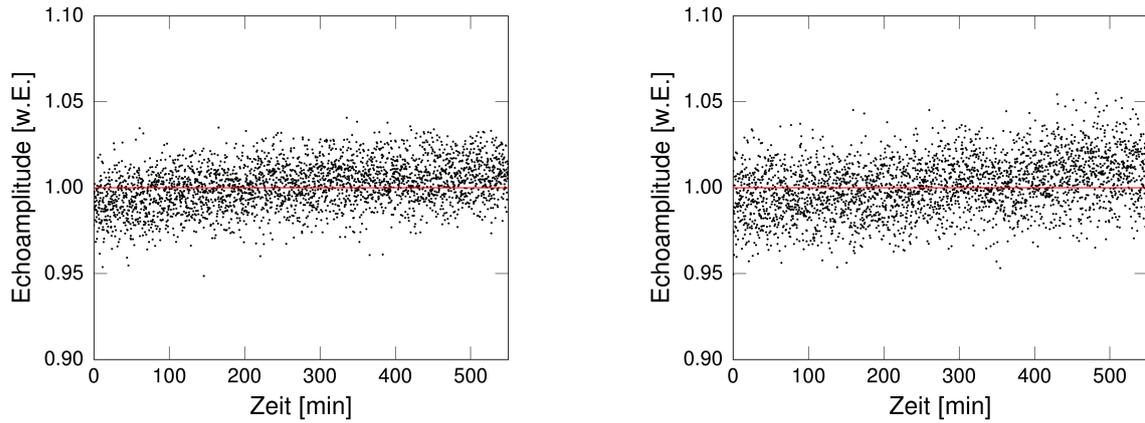


**Abb. 4.6:** Spannungswerte eines einzelnen Echosignals in Abhängigkeit von der Zeit. Der Signalverlauf kann durch eine Gaußfunktion (durchgezogene Kurve) angenähert werden.

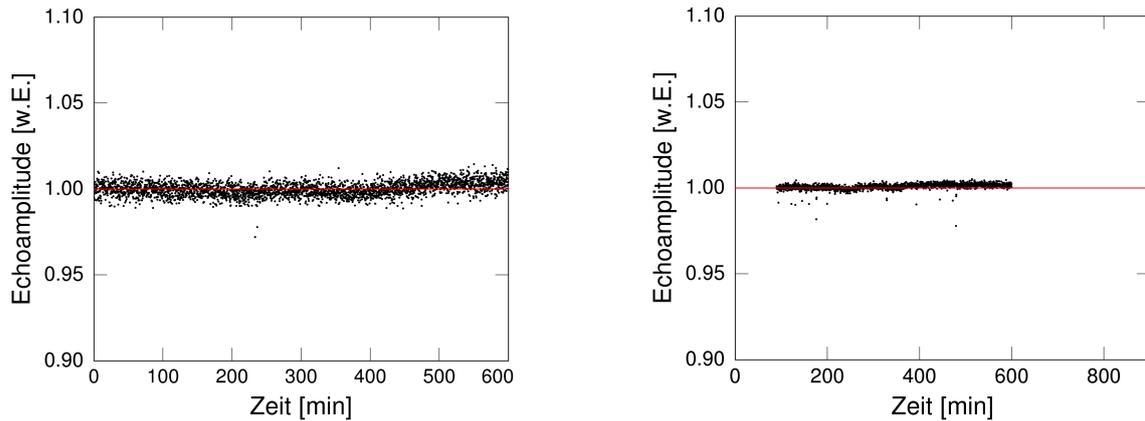
Der durch den Rauschpegel verursachte absolute Fehler der Echoamplitude  $U_0$  kann entsprechend den in [Baz08] durchgeführten Rechnungen bestimmt werden. Für ein Signal der Höhe  $U_0 = 18 \text{ mV}$  und der Breite  $\sigma = 1,75 \times 10^{-7} \text{ s}$  erhält man mit oben angegebenem Rauschpegel einen absoluten Fehler von  $\Delta U_0 = 0,178 \text{ mV}$  und einen relativen Fehler von  $\frac{\Delta U_0}{U_0} \approx 0,98 \%$ . Unter Berücksichtigung, dass die Substraktion des Untergrundsignals im Zuge der Signalanalyse die Rauschamplitude verdoppelt, ergibt sich ein um den Faktor  $\sqrt{2}$  erhöhter relativer Fehler von  $\frac{\Delta U_0}{U_0} \approx 1,39 \%$ . In dieser Arbeit wurde aus den Spannungssignalen nicht die absolute sondern die integrierte Echoamplitude bestimmt. Da sich die Rauschamplituden beider Messgrößen jedoch kaum unterscheiden (vergleiche [Baz08] und [Fic07]), gilt die abgeschätzte Messunsicherheit auch für die im folgenden Kapitel präsentierten Daten.

Um die Stabilität der elektronischen Komponenten und insbesondere die Stabilität der Verstärkung während der Messungen überwachen zu können, wurde zu jedem Echosignal ein Referenzpuls aufgenommen. In Abbildung 4.5 entspricht dieser dem rechten Signal. Der Referenzpuls bleibt von allen Effekten unbeeinflusst, welche nur auf die Probe wirken, z.B. Temperaturschwankungen und Vibrationen, da diese nur eine Reduktion der „wahren“ Echoamplitude hervorrufen. Änderungen in der Signalphase oder der Gesamtverstärkung, wirken sich dagegen auch auf den Referenzpuls aus.

Da eine pulsabstandsabhängige oder magnetfeldabhängige Echomessung meist mehrere Stunden dauert, ist vor allem die zeitabhängige Stabilität des Messsignals von Interesse. Darüber geben Langzeitmessungen von Echosignal und Referenzpuls Aufschluss. In Abbildung 4.7 ist die Streuung der Signalamplituden von Echo und Referenzpuls aus einer Messung bei  $4,2 \text{ mK}$  über einen Zeitraum von etwa 10 Stunden dargestellt. Die Echoamplituden wurden jeweils aus der Anpassung einer Gaußkurve obiger Form an das Messsignal ermittelt. Die durchgezogene Linie dient nur als Referenz. Man erkennt in beiden Kurven einen Aufwärtstrend ähnlicher Steigung. Da sowohl Referenzpuls als auch Echosignal betroffen sind, ist dieser Effekt wohl durch einen Drift in der Verstärkung zu erklären.



**Abb. 4.7:** Streuung der Echoamplitude (links) und des Referenzpulses (rechts) über eine Messzeit von 10 Stunden. Man erkennt einen Aufwärtsdrift in beiden Datensätzen. Die Messungen wurden bei 4,2 mK durchgeführt.



**Abb. 4.8:** Jeweils über 10 Stunden gemessene Streuung der Echoamplitude. Einmal wurden je 10 (links), einmal je 100 (rechts) Echosignale gemittelt. Mit steigender Mittelungszahl nimmt die Streuung um die mittlere Echoamplitude (rote Linie) ab.

Die statistische Messunsicherheit kann reduziert werden, indem über mehrere Messsignale gemittelt wird. Bei einer Mittelung über  $N$  Signale ist eine Reduktion des Rauschens von  $1/\sqrt{N}$  zu erwarten. In Abbildung 4.8 ist die zeitabhängige Streuung der Signalamplitude von zwei 10-stündigen Messungen dargestellt. Bei der einen Messung wurde über je 10 Echosignale (links), bei der anderen über je 100 (rechts) gemittelt. Wie erwartet ist die Streuung des Signals bei der Messung mit der höheren Anzahl an Mittelungen kleiner. Die Standardabweichung beträgt für 10 Echos 0,37 %, für 100 Echos nur noch 0,11 %.

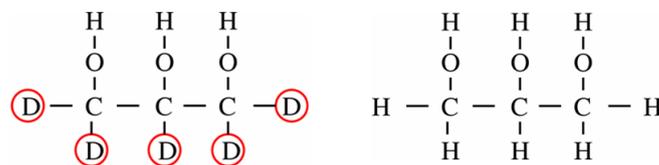
Bei den Messdaten in Abbildung 4.8 weichen einige Punkte von der mittleren Signal-

amplitude deutlich nach unten hin ab. Dies lässt sich auf den 1-K-Topf zurückführen. Wie bereits erwähnt, kann es vorkommen, dass das Oszilloskop gerade noch über die Echosignale einer Messung mittelt, während der 1-K-Topf zu füllen beginnt. Die daraus resultierenden Signale sind aufgrund der auftretenden Vibrationen reduziert. Je höher der Anteil der Einzelsignale ist, welche während der Füllzeit gemessen werden, desto größer ist die resultierende Reduktion der gemittelten Amplitude. Bei einer größeren Mittelungszahl dauert der Mittelungsprozess länger, sodass die Wahrscheinlichkeit für eine Überschneidung mit der 1-K-Topf Füllzeit höher ist. Daher sind in Abbildung 4.8 mehr Ausreißer bei einer Mittelung über 100 Echos zu finden als bei einer Mittelung über 10 Echos. In den durchgeführten Messungen wurde je nach Echoamplitude, d.h. Temperatur und Pulsabstand, über 100 bis 1000 Echos gemittelt.

## 4.2 Die Proben

### 4.2.1 Die untersuchten teildeutერიerten Glyzerin-Proben

Um die Größe eines Tunnelsystems in amorphem Glyzerin zu bestimmen, wurden Polarisationsechomessungen an Mischungen aus undeutერიertem und teildeutერიertem Glyzerin durchgeführt und der Quadrupoleffekt in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses untersucht. Aus der Vielzahl der teildeutერიert herstellbaren Glyzerin-Sorten wurde Glyzerin-d5 gewählt, bei welchem die Wasserstoffatome an den fünf Kohlenstoffatomen durch Deuterium ersetzt sind. Abbildung 4.2.1 zeigt ein natürliches Glyzerinmolekül zusammen mit Glyzerin-d5. Man könnte meinen, Glyzerin-d8 wäre aufgrund des größeren Quadrupoleffekts eine günstigere Wahl als Glyzerin-d5. Würde man diese Glyzerinsorte jedoch mit natürlichem Glyzerin mischen, käme es aufgrund der sich ausbildenden Wasserstoffbrücken zu Austauschprozessen der Deuterium- und Wasserstoff-Atome, welche an die Sauerstoffe gebunden sind. Das Resultat wäre eine Mischung aus natürlichem Glyzerin, Glyzerin-d5, -d6, -d7 und -d8 mit unbekanntem Mischungsverhältnissen und könnte daher nicht mehr mit dem in Kapitel 3.4 eingeführten Modell beschrieben werden.



**Abb. 4.9:** Für die untersuchten Mischungen wurde Glyzerin-d5 (links) und Glyzerin-d0 (rechts) verwendet.

Beide Substanzen wurden von der Firma Sigma-Aldrich bezogen und besaßen eine spezifizierte chemische Reinheit von 99,9 % (Glyzerin-d0) und 98 % (Glyzerin-d5). Glyzerin ist ein guter Glasbildner, das heißt, auch bei kleinen Kühlraten setzt keine Kris-

tallisation ein. Seine Glasübergangstemperatur beträgt 187 K [CPCC99]. Glycerin-d0 besitzt eine molare Masse von 92,09 g/mol, die molare Masse von Glycerin-d5 beträgt 97,14 g/mol. Bei Raumtemperatur hat es eine Dichte von 1,262 g/cm<sup>3</sup> (die spezifische Dichte von Glycerin-d5 ist 1,331 g/cm<sup>3</sup>) und eine Viskosität von 1,480 Pas, welche mit der Konsistenz von flüssigem Honig vergleichbar ist. Durch Erhitzen lässt sich die Zähigkeit reduzieren, wobei die obere Grenze durch die Zersetzungstemperatur von etwa 560 K gegeben ist.

Damit lassen sich auf einfache Weise Zweikomponentengläser aus deuteriertem und undeuteriertem Glycerin herstellen, indem man die gewünschte Mischung bei Raumtemperatur anrührt. Allerdings ist zu beachten, dass Glycerin aufgrund der drei O-H-Gruppen äußerst hydrophil ist. Das stark polare H<sub>2</sub>O-Molekül bildet im Glycerin zusätzliche Tunnelsysteme mit elektrischen Dipolmomenten, an welche elektrische Felder angreifen können. Daher tragen diese Tunnelsysteme bei Polarisationsmessungen ebenfalls zur Echoamplitude bei. Da jedoch weder Sauerstoff noch Wasserstoff ein Quadrupoleffekt hervorrufen, erhält man eine verkleinerte Modulationsamplitude der Schwebungseffekte. Auch die Gitterstruktur des Glycerins wird durch Wassermoleküle beeinflusst. Die Auswirkungen feuchter Lagerung von Glycerin-d5 auf die Schwebungsamplitude im Echozerfall wurden in [Bra04] und in [Fis05] untersucht. Es ist daher essentiell, dass die Substanzen trocken gelagert werden und dass auch die Probenpräparation in trockener Atmosphäre geschieht. Laut den Angaben des Herstellers Sigma Aldrich betrug der Wassergehalt der Glycerin-d5-Probe weniger als 0,1 %. Für die Glycerin-d0-Probe gab es keine Angabe.

#### 4.2.2 Die Probenpräparation

Für die Probenpräparation wurde ein reproduzierbares Verfahren entwickelt, nach welchem vor jeder Messreihe ein Gemisch mit jeweils anderem Mischungsverhältnis der beiden Glycerinsorten hergestellt wurde. Die ersten Mischungen wurden in einer selbstgebauten Glove-Box hergestellt, in welche kontinuierlich Stickstoffgas gepumpt wurde. Durch Einstellen eines konstanten Überdrucks wurde die vorhandene feuchte Luft verdrängt. Dazu wurde die Box vor der Probenpräparation für etwa 20 Minuten mit Stickstoff durchgespült. Die Glove-Box bestand aus einem kubischen Gerüst aus Holzleisten, welches mit einer dicken durchsichtigen Plastikfolie überzogen und mit Gewebeklebeband abgedichtet wurde. An zwei gegenüberliegenden Seiten befanden sich Löcher, in welche Gummihandschuhe geklebt wurden. Das Stickstoffgas wurde über ein Loch am unteren Rand der Box eingeleitet und konnte durch eingestochene Löcher auf der Oberseite der Plastikfolie entweichen. Um ein gewünschtes Mischungsverhältnis der Probe möglichst exakt einstellen zu können, wurden die beiden Glycerinsorten mit einer Präzisionswaage (Kern und Sohn GmbH) abgewogen und dann vermischt. Der Messbereich der Waage betrug 0 g bis 83 g bei einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Unterseite der Glove-Box wurde offen gelassen, sodass diese einfach über die Waage gestülpt werden

konnte. Nach Unten wurde die Box abgedichtet, indem die Plastikfolie mit Gewebeklebeband an den Tisch geklebt wurde. Bei Mengenbestimmungen über das Gewicht muss beachtet werden, dass deuteriertes Glycerin schwerer ist als natürliches Glycerin. Ein Mol Glycerin-d<sub>5</sub> wiegt 1,0546 mal mehr als ein Mol Glycerin-d<sub>0</sub>. Beim Abwägen wurde mit einer Glas-Pipette zunächst eine gewisse Menge Glycerin-d<sub>5</sub> in ein Glasschälchen auf der Waage gegeben und anschließend mit einer neuen Pipette die aus dem Massenverhältnis berechnete Menge Glycerin-d<sub>0</sub> zugegeben. Die beiden Tropfen wurden mit einem kleinen Abstand zueinander platziert, um das Mischungsverhältnis gegebenenfalls durch Absaugen eines Tropfens mit der Pipette korrigieren zu können. Das Gesamtgewicht betrug hierbei etwa 0,2 g. Mit einer dritten Pipette, deren Spitzenöffnung mit einem Bunsenbrenner geschlossen worden war, wurden die beiden Tropfen auf dem Glasschälchen für etwa 10 Minuten verrührt. Schließlich wurde mit einer neuen Pipette der Resonator befüllt. Der Tropfendurchmesser betrug jedesmal etwa 1 cm, sodass das Volumen zwischen Stempel und Resonatorboden gut ausgefüllt war. Mit dieser sehr behelfsmäßigen Ausrüstung wurden die Mischungen mit 75 %, 50 % und 25 % Glycerin-d<sub>5</sub> hergestellt.

Alle folgenden Mischungen wurden in einer kommerziellen Glove-Box mit trockener Argon-Atmosphäre (der Wassergehalt betrug wenige ppm) angerührt, welche sich im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg befindet und freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Im Zuge dessen wurde die Mischmethode insgesamt verbessert und reproduzierbarer gemacht. Zum Abwiegen der Glycerinmengen wurde dabei eine ähnliche Präzisionswaage wie bisher verwendet, welche sich in der Glove-Box befand. Die einfachen Glaspipetten wurden jedoch durch eine Mikroliterpipette mit austauschbaren Aufsätzen ersetzt, um bessere Kontrolle über die Tröpfchengröße zu haben. Das Glycerin-d<sub>0</sub> und das Glycerin-d<sub>5</sub> wurde nun vor dem Abwiegen auf einer Heizplatte auf etwa 70 °C bis 100 °C erwärmt, um die Viskosität zu erniedrigen, sodass die Proben leichter mit der Pipette dosiert werden konnten. Die gewünschten Mengen wurden in einem Plastikröhrchen mit 200  $\mu$ l Fassungsvermögen abgewogen, indem zunächst Glycerin-d<sub>5</sub> eingetropft wurde und anschließend mit einem frischen Pipettenaufsatz Glycerin-d<sub>0</sub> zugegeben wurde, bis das berechnete Gesamtgewicht erreicht war. Die hierbei abgewogenen Gesamtmassen betragen 0,5 g bis 1,5 g. Anschließend wurde das Röhrchen mit den beiden Proben in einen kubischen Aluminiumhalter gesteckt und ebenfalls auf 70 °C bis 100 °C erwärmt. Um die beiden Glycerinsorten zu vermischen wurde der Pipettenaufsatz ein drittes Mal gewechselt und die Flüssigkeit etwa 10 Minuten mit der Pipette aufgesaugt, herausgedrückt und verrührt. Der Resonator wurde indes in einem in der Glove-Box vorhandenen Gefrierfach auf etwa -30 °C gekühlt, damit der eingefüllte Tropfen schnell wieder zäh wurde. Schließlich wurde mit einem neuen Pipettenaufsatz ein Tropfen des Gemisches aufgenommen und in den Resonator gefüllt. Der befüllte Resonator wurde in einem mit Argon gefüllten Exikator zum Kryostaten transportiert und erst eingebaut kurz bevor der Kryostat zugemacht wurde, damit die Probe so kurz wie möglich der feuchten Raumluft ausgesetzt ist.

### 4.2.3 Genauigkeit der Mischmethode

**Wassergehalt** Die neuere Präparationsmethode stellt in vielen Punkten eine Verbesserung dar. Durch das Erwärmen der Proben wurde deren Viskosität erniedrigt. Niederviskoses Glycerin lässt sich besser vermischen und Gasbläschen in der Flüssigkeit können leichter entweichen. Bei der alten Methode der Probenpräparation ließen sich solche Bläschen aufgrund der Zähigkeit von Glycerin bei Raumtemperatur kaum vermeiden. Zudem war nicht bekannt, wie hoch der Wassergehalt in der Glove-Box zum Zeitpunkt der Probenpräparation war. Wasserdampf in den Bläschen würde, wie oben erläutert, die Echoamplitude beeinflussen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Proben nach der Präparation mit Wasser in Berührung kamen, ist gering, da der Resonator verhältnismäßig luftdicht schließt und je nach Präparationsatmosphäre mit trockenem Stickstoffgas oder Argon gefüllt war.

**Clusterbildung** Eine weitere offene Frage ist, ob sich in der Glycerinmischung mit der Zeit Molekül-Cluster bilden. Wäre dies der Fall, könnte das in Kapitel 3.4 eingeführte Modell nicht auf die Proben angewandt werden. Unter Vernachlässigung der Umrandungen der Molekül-Cluster wären die beiden Glycerinsorten in einer solchen Probe vollständig getrennt. Dann bestünden alle Tunnelsysteme aus nur jeweils einer Glycerinsorte, und der Quadrupoleffekt würde durch reine Glycerin-d5-Tunnelsysteme hervorgerufen werden. In diesem Fall wäre der Zusammenhang zwischen der Größe der relativen Echoamplitude und der Glycerin-d5-Konzentration der Probe immer linear. Mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten könnten möglicherweise Informationen über die Clusterbildung in den verwendeten Proben erhalten werden.

Obwohl es bisher keinen Hinweis auf Clusterbildung in Mischungen aus unterschiedlich deuteriertem Glycerin gibt, wurde diese Problematik bei der neueren Methode der Probenpräparation berücksichtigt. Unter der Annahme, dass die frisch angerührte Mischung homogen ist, und dass Gruppierungsprozesse umso langsamer ablaufen, je zäher die Flüssigkeit ist, sollten sich diese weitgehend vermeiden lassen, wenn das Glycerin kurz nach dem Vermischen gekühlt wird. Aus dieser Motivation heraus wurde der Resonator vor dem Befüllen gekühlt.

**Materialverluste** Während des gesamten Präparationsprozesses bis zur Befüllung des Resonators sind Materialverluste nicht zu vermeiden. Beim Mischen können Glycerintröpfchen an der Wand des Plastikröhrchens kleben bleiben, ohne dem Gemisch beigegeben zu werden. Auch in den Pipettenaufsätzen bleiben stets kleine Mengen hängen. Dabei ist nicht auszuschließen, dass der Verlust bei einer Glycerinsorte höher ist als bei der anderen, sodass das Mischungsverhältnis der Probe im Resonator letztendlich nicht mit dem entsprechend der Einwaage erwarteten Wert übereinstimmt. Nachdem die Proben erwärmt wurden, blieben sie aufgrund der niedrigeren Viskosität schlechter

an Plastik haften, sodass die Verluste im Falle der nach der neuen Methode hergestellten 30 %- und 90 %-Glyzerin-d5-Probe klein waren (im Vergleich zur alten Vorgehensweise).

Da unbekannt ist, ob die angemischten Proben homogen sind und welche Mengen der jeweiligen Glyzerinsorte während des Präparationsprozesses verloren gingen, ist es schwer, einen „Fehler“ für die Mischung anzugeben. Unter der Annahme, dass die Mischungen homogen sind, kann eine grobe Abschätzung der Ungenauigkeit im Mischungsverhältnis vorgenommen werden:

Zum einen führt die Ungenauigkeit beim Abwiegen der Glyzerinsorten zu einer Ungenauigkeit im Mischungsverhältnis. Der entsprechende Fehler ist durch die Messgenauigkeit der Präzisionswaage gegeben ( $\Delta m = \pm 0,1$  mg). Aufgrund der Druckschwankungen in der Glove-Box war die tatsächliche Messgenauigkeit etwas schlechter und betrug etwa  $\Delta m \approx \pm 0,5$  mg. Materialverluste während der Präparation der Mischungen können ebenfalls zu einem Fehler im Mischungsverhältnis führen. Zum einen können Glyzerin-Tröpfchen nach dem Abwiegen unbemerkt am Rand des Plastikröhrchens kleben geblieben und nicht mitgemischt worden sein. Zum anderen können nach dem Mischen Tröpfchen an dem Pipettenaufsatz hängen geblieben sein, der zum Mischen verwendet wurde. Es scheint plausibel anzunehmen, dass die Proben nach dem Mischen homogen waren, sodass beim Füllen des Resonators nur solche Tröpfchen an der Pipette hängen geblieben sein konnten, deren Zusammensetzung dem Mischungsverhältnis entsprach, sodass dieser Arbeitsschritt zu keinem Fehler im Mischungsverhältnis führte.

Um einen durch Materialverluste hervorgerufenen Fehler im Mischungsverhältnis berechnen zu können, müssen wir die Masse der jeweils hängengebliebenen Tröpfchen wissen. Eine realistische Annahme ist, dass schlimmstenfalls von jeder Glyzerinsorte je 1 mg nicht mitgemischt wurde. Diese Annahme basiert auf der subjektiven Abschätzung der in den Pipettenaufsätzen hängengebliebenen Tröpfchengröße auf etwa 1 mm im Durchmesser.

Als Beispiel wollen wir eine Mischung aus 25 % Glyzerin-d5 und 75 % Glyzerin-d0 mit einem abgewogenen Massenverhältnis von  $m_{d5} : m_{d0} = 52,73$  mg : 150 mg betrachten. Nach dem Mischen besteht die Mischung nur noch aus 51,73 mg Glyzerin-d5 und 149 mg Glyzerin-d0, sodass das tatsächliche Mischungsverhältnis (unter Beachtung des Molmassenunterschiedes) Glyzerin-d5 : Glyzerin-d0 = 24,77 % : 75,23 % beträgt und damit um weniger als 1 % von dem erwarteten Mischungsverhältnis abweicht. Die Messgenauigkeit der Waage von  $\pm 0,5$  mg ist besser als der angenommene Materialverlust und führt daher ebenfalls zu einem relativen Fehler im Mischungsverhältnis, der kleiner als 1 % ist. Unter der Annahme homogener Proben ergibt sich somit ein Fehler im Mischungsverhältnis von maximal 2 %. Der relative Fehler lässt sich noch reduzieren, indem größere Mengen der beiden Glyzerinsorten abgewogen werden.

## 5. Auswertung der Messdaten

Ziel dieser Arbeit war, mit Polarisationsmessungen an verschiedenen Glycerin-d0-Glycerin-d5-Mischungen die Abhängigkeit des Quadrupoleffektes von der Glycerin-d5-Konzentration zu untersuchen, und, wenn es die Messgenauigkeit zulässt, eine Aussage über die Anzahl der Glycerinmoleküle pro Tunnelsystem zu machen. Um den Einfluss des Quadrupoleffektes auf die Echoamplitude sichtbar zu machen, stehen zwei verschiedene Messmethoden zur Verfügung. Zum einen kann die Echoamplitude bei festem Magnetfeld in Abhängigkeit von der Pulsabstandszeit  $\tau_{12}$  gemessen werden, zum anderen bei festem Pulsabstand in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Desweiteren können die Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. In diesem Kapitel werden die mit beiden Methoden gewonnenen Daten vorgestellt.

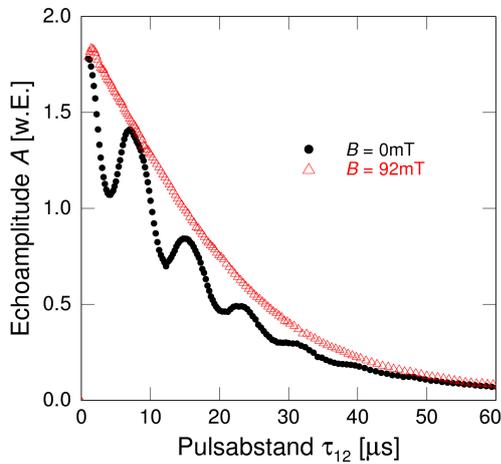
d5-Konzentration	Masse d5 [mg]	Masse d0 [mg]	Messungen
23,13 %, (alte Präparation)	$51,3 \pm 0,5$	$161,7 \pm 0,5$	$T = 15 \text{ mK (ST)}$ : $B$ -Feld-abh.: $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$ .
29,93 %, (neue Präparation)	$402 \pm 0,5$	$892,6 \pm 0,5$	$T = 15,45 \text{ mK (KT)}$ : $\tau_{12}$ -abh.: $B = 0 \text{ mT}, 92 \text{ mT}$ . $B$ -Feld-abh.: $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}, 8 \mu\text{s}$ .
48,67 %, (alte Präparation)	$107,0 \pm 0,5$	$107,0 \pm 0,5$	$T = 7 \text{ mK}, 15 \text{ mK (ST)}$ : $\tau_{12}$ -abh.: $B = 0 \text{ mT}, 137 \text{ mT}$ . $B$ -Feld-abh.: $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}, 8 \mu\text{s}$ .
73,18 %, (alte Präparation)	$135,8 \pm 0,5$	$47,2 \pm 0,5$	$T = 7 \text{ mK}, 15 \text{ mK (ST)}$ : $\tau_{12}$ -abh.: $B = 0 \text{ mT}, 92 \text{ mT}$ . $B$ -Feld-abh.: $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}, 8 \mu\text{s}$ .
90,00 %, (neue Präparation)	$501,0 \pm 0,5$	$52,8 \pm 0,5$	$T = 7 \text{ mK}, 15 \text{ mK (KT)}$ : $\tau_{12}$ -abh.: $B = 0 \text{ mT}, 92 \text{ mT}$ . $B$ -Feld-abh.: $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}, 8 \mu\text{s}$ .
100 %, (neue Präparation)	$\approx 200$	0	$T = 15 \text{ mK (KT)}$ : $\tau_{12}$ -abh.: $B = 0 \text{ mT}, 92 \text{ mT}, 100 \text{ mT}$ . $B$ -Feld-abh.: $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}, 8 \mu\text{s}$ .

**Tab. 5.1:** Die untersuchten Mischungen

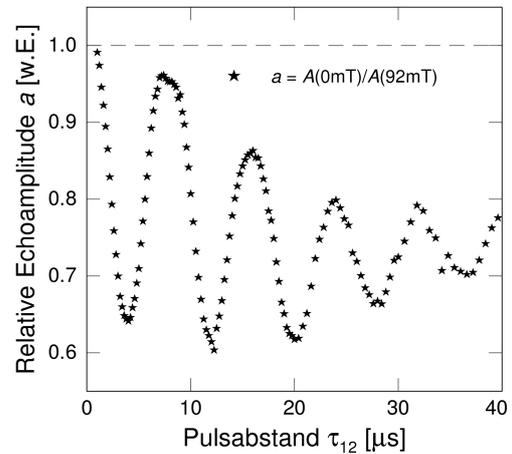
Jede Messung wurde bei  $T = 7 \text{ mK}$  und bei  $T = 15 \text{ mK}$  durchgeführt. Die zeitabhängige Echoamplitude wurde einmal ohne Magnetfeld und einmal im Limes großer Magnetfelder aufgenommen. Die magnetfeldabhängigen Messungen fanden bei je zwei Pulsabständen,  $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}$  und  $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$ , statt. Mit diesen Methoden wurden verschiedene Glycerin-d0-d5-Mischungen untersucht und jeweils die dem Quadrupoleffekt

zugeschriebene relative Modulationsamplitude ermittelt. In Tabelle 5.1 sind die d5-Konzentrationen der untersuchten Glycerin-Mischungen, die abgewogenen Mengen der beiden Glycerinsorten und die durchgeführten Messungen aufgelistet. Im Folgenden werden die Proben entsprechend ihrer auf zwei Stellen gerundeten d5-Konzentration bezeichnet. Für die 25 %-Probe wurde nur eine magnetfeldabhängige Messung bei 15 mK und  $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$  durchgeführt. Bei  $T = 7 \text{ mK}$  konnten für die 100 %- und die 30 %-Probe keine Daten gewonnen werden, da der Kryostat in diesen beiden Messdurchläufen nicht kälter als 8 mK wurde.

## 5.1 Zeitabhängige Messungen



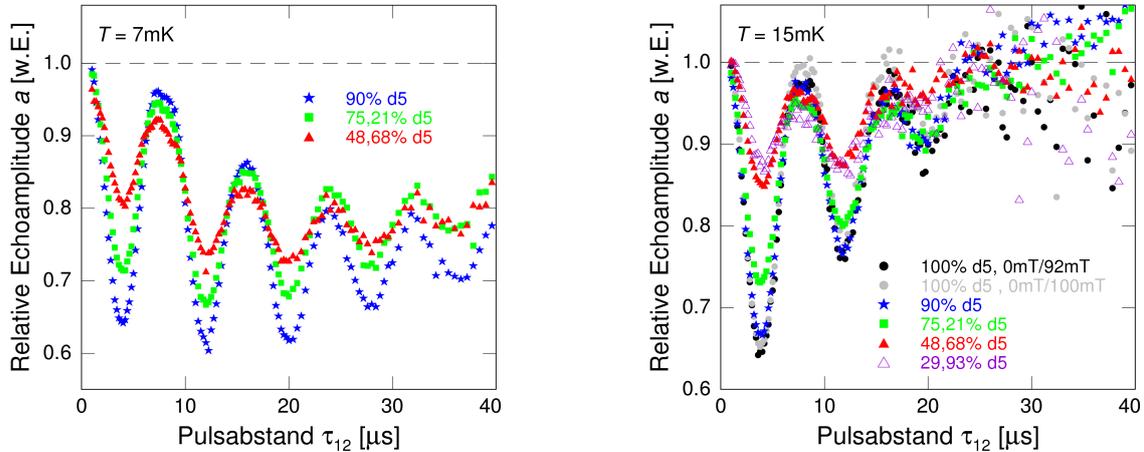
**Abb. 5.1:** Echoamplitude der 90%-d5-Probe im Nullfeld und bei einem Magnetfeld von 92 mT in Abhängigkeit vom Pulsabstand  $\tau_{12}$  bei  $T = 7 \text{ mK}$ .



**Abb. 5.2:** Relative Echoamplitude, die man durch Dividieren der Amplituden des Nullfeldzerfalls durch die des Hochfeldzerfalls erhält.

Bei zeitabhängigen Messungen wird der Quadrupoleffekt (und der Dipoleffekt) in Form einer Schwebung in der Echoamplitude sichtbar, deren Modulationsamplitude von der d5-Konzentration der Probe abhängt. Abbildung 5.1 zeigt eine solche Messung an der 90 %-Probe bei 7 mK ohne Magnetfeld und in einem Magnetfeld von 92 mT. Da bei endlichen Temperaturen gemessen wurde, weist die Echoamplitude in beiden Feldern einen zeitabhängigen Zerfall auf. In hohen Magnetfeldern ( $B > 60 \text{ mT}$  bei Glycerin) verschwindet der Schwebungseffekt aufgrund der dominierenden Zeemanwechselwirkung. Dividiert man die im Nullfeld gemessenen Echoamplituden durch die Hochfeld-Daten, so lässt sich der Einfluss der phasenzerstörenden Prozesse, die zu einem nahezu exponentiellen Abklingen der Echoamplitude führen, aus den Nullfeld-Daten eliminieren. Die resultierende relative Echoamplitude (Abbildung 5.2) entspricht daher der Modulation der Echoamplitude, die durch den Quadrupol- und den Dipoleffekt erzeugt wird.

## 5.1.1 Daten



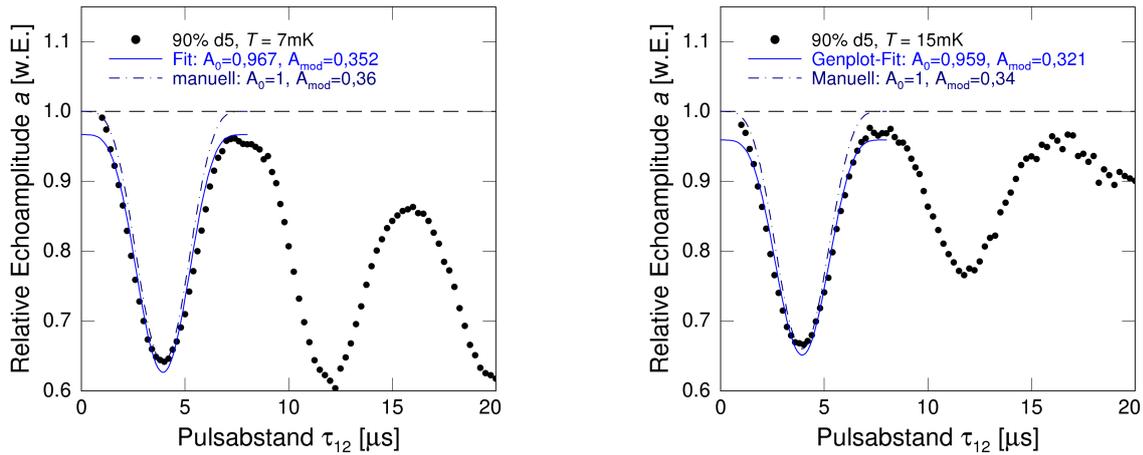
**Abb. 5.3:** Relative Echoamplitude verschiedener Mischungen bei  $T = 7$  mK (links) und bei  $T = 15$  mK (rechts).

In Abbildung 5.3 sind die zeitabhängigen relativen Echoamplituden aller untersuchten Mischungen bei 7 mK (links) und bei 15 mK (rechts) dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Modulationsamplitude wie erwartet mit abnehmender d5-Konzentration kleiner wird. Beim Vergleich der Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen fällt auf, dass der Dipoleffekt, das heißt die zusätzlich überlagerte Schwebung kleinerer Frequenz, bei tieferen Temperaturen wesentlich stärker ausgeprägt zu sein scheint. Dies liegt jedoch vor allem daran, dass der „Zerfall“ der Modulation bei 15 mK bereits so schnell ist, dass die langsamere Dipol-Schwebung nicht ihre maximal destruktive Amplitude erreicht. Gut zu sehen ist, dass auch die Quadrupolschwebung bei höheren Temperaturen schneller ausstirbt. Die relative Echoamplitude weist bei 7 mK über das gesamte dargestellte Zeitfenster eine klar sichtbare Schwebung auf, bei 15 mK nimmt die Modulationsamplitude sehr schnell ab und ab etwa  $20 \mu\text{s}$  ist die Schwebung kaum noch im Rauschen zu erkennen. Ursache ist die in Kapitel 3.3 beschriebene spektrale Diffusion, welche in erster Linie die Kohärenz der asymmetrischen Tunnelsysteme zerstört, und zwar umso schneller, je höher die Proben temperatur ist. Damit kann sowohl das Verschwinden der Dipolschwebung als auch das der Quadrupolschwebung erklärt werden, da bei langen Pulsabständen nur noch symmetrische Tunnelsysteme zwar zum Echo beitragen, allerdings keinen Beitrag zur Modulationsamplitude liefern (siehe Gleichungen 3.32 bzw. 3.39 und Gleichung 3.43)

### 5.1.2 Auswertung

Das in Kapitel 3.4 vorgestellte Modell zur Beschreibung von Glycerinmischungen basiert auf der Faktorisierungseigenschaft der Quadrupolwechselwirkung. Daher bieten sich zwei Arten der Datenauswertung an, um die Abhängigkeit der relativen Modulationsamplitude  $a_{\text{mod}}$  vom Mischungsverhältnis zu gewinnen. Zum einen kann die in Kapitel 3.2.2 hergeleitete theoretische Schwebungskurve 3.31 an die relative Echoamplitude jeder Mischung angepasst werden, wobei die Fit-Parameter durch die Echoamplitude  $A_0$  zum Zeitpunkt  $\tau_{12} = 0$  und die Modulationsamplitude  $A_{\text{mod}}$  gegeben sind. Die relative Modulationsamplitude erhält man aus den Parametern,  $a_{\text{mod}} = A_{\text{mod}}/A_0$ .

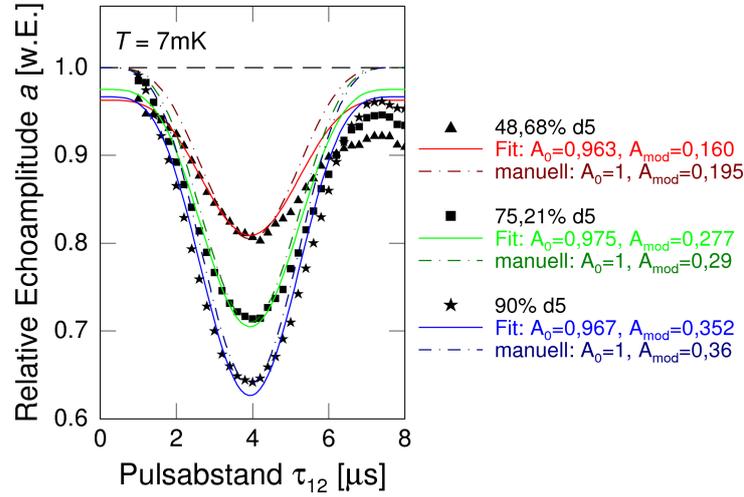
Zum anderen ermöglicht es die Faktorisierungseigenschaft der Quadrupolwechselwirkung, die relative Modulation durch direkten Vergleich der Messdaten verschiedener Mischungen zu bestimmen. In diesem Fall werden die gemessenen relativen Echoamplituden aller Mischungen durch Skalierung mit geeigneten Faktoren zur Deckung gebracht. Der Skalierungsfaktor gibt dann das Verhältnis der relativen Modulationsamplituden der verglichenen Mischungen an.



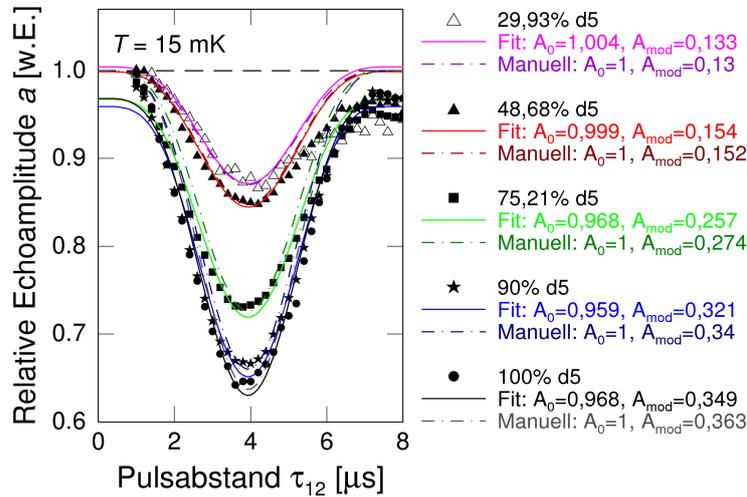
**Abb. 5.4:** Relative Echoamplitude der 90 %-Probe bei  $T = 7 \text{ mK}$  (links) und  $T = 15 \text{ mK}$  (rechts) mit je zwei angepassten Fitfunktionen der Form  $A(\tau_{12}) = A_0 \cdot (1 - A_{\text{mod}} \sin^4(1/2 \cdot \omega_Q \tau_{12}))$ . Die dazugehörigen Parameterwerte sind ebenfalls angegeben.

Abbildung 5.4 zeigt die gemessene relative Echoamplitude der 90 %-Probe zusammen mit zwei angepassten Funktionen. Im Idealfall würde man erwarten, dass die gemessene relative Echoamplitude entsprechend der theoretischen Vorhersage zum Zeitpunkt  $\tau_{12} = 0$  bei 1 beginnt (vgl. Abbildung 3.7). Die Daten in Abbildung 5.4 wirken jedoch eher so, als würden sie diese Bedingung nicht erfüllen. Dies könnte auf einen systematischen Fehler zurückzuführen sein. Die relative Echoamplitude wurde aus zwei Messungen gewonnen, die zeitlich mindestens einen halben Tag auseinanderliegen. Zwischen der Hochfeldzerfallsmessung und der Nullfeldzerfallsmessung wurde das Magnetfeld auf

Null heruntergefahren und während dessen eventuell noch eine magnetfeldabhängige Messung durchgeführt. In dieser Zeit könnten sich viele experimentelle Bedingungen geändert haben, die die Echoamplitude auf die in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Arten beeinflussen.



**Abb. 5.5:** Relative Echoamplituden aller Proben bei 7 mK und die angepassten  $\sin^4$ -Fitfunktionen.



**Abb. 5.6:** Relative Echoamplituden aller Proben bei 15 mK und die angepassten  $\sin^4$ -Fitfunktionen.

Um die Messdaten trotzdem mit dem Quadrupolmodell vergleichen zu können, wurde für  $\tau_{12} = 0$  eine Echoamplitude  $A_0 \neq 1$  zugelassen. Die verwendete Fitfunktion ist  $A(\tau_{12}) = A_0 \cdot (1 - A_{\text{mod}} \sin^4(1/2 \cdot \omega_Q \tau_{12}))$ . Für die Quadrupolfrequenz,  $f_Q = \omega_Q/2\pi$ ,

wurde hier der in [Fis05] bestimmte Wert von  $f_Q = 127$  kHz verwendet.

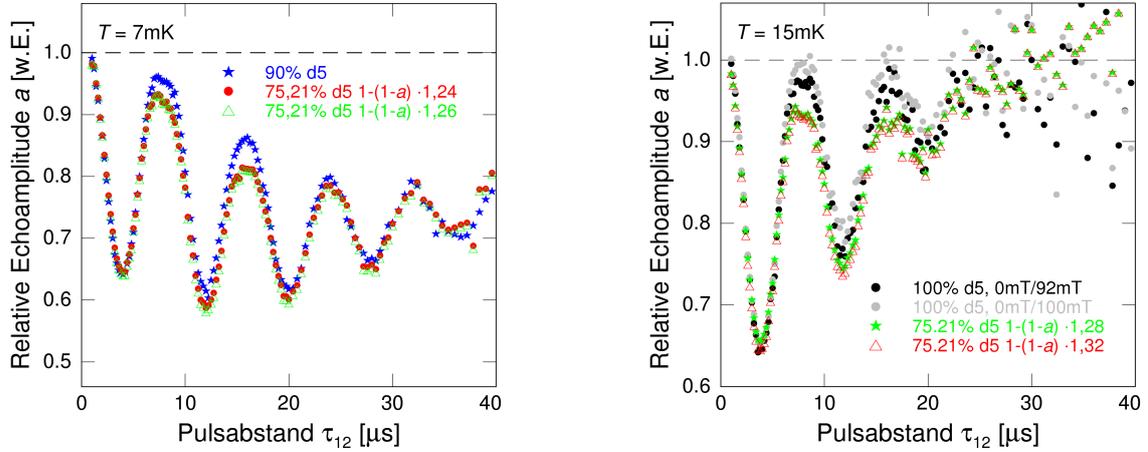
In den Abbildungen 5.5 und 5.6 sind die relativen Echoamplituden aller untersuchten Proben zusammen mit den jeweils angepassten  $\sin^4$ -Kurven und den Fitparametern dargestellt. Die durchgezogenen Kurven wurde jeweils mit einem Least-Square-Fit-Algorithmus des Programms Genplot angepasst. Bei einer Anpassung des Quadrupolmodells an die Daten muss berücksichtigt werden, dass der Echoamplitude aufgrund des Dipoleffektes eine zusätzliche Schwebung überlagert ist. Da deren Frequenzen jedoch um einen Faktor 4 kleiner sind als die Quadrupolfrequenz, ist die Dipolschwebung bei kurzen Zeiten,  $\tau < 5 \mu\text{s}$ , klein. Daher scheint es gerechtfertigt, die Daten bei diesen kurzen Zeiten mit dem reinen Quadrupolmodell zu vergleichen. Für die oben beschriebene Anpassung wurden Datenpunkte mit  $\tau < 5 \mu\text{s}$  berücksichtigt.

Man erkennt in Abbildung 5.4, dass sich die Fit-Funktion bei beiden Temperaturen nicht optimal an die Daten anpassen lässt. Am auffälligsten ist, dass sie wesentlich tiefer beginnt als die Messdaten. Dies liegt daran, dass die theoretisch berechnete  $\sin^4$ -Abhängigkeit auf einigen vereinfachenden Annahmen beruht, wie kleinen Tunnelwinkeln und nichtwechselwirkenden Quadrupolmomenten. Daher kann der steilere Verlauf der Messdaten nicht perfekt reproduziert werden.

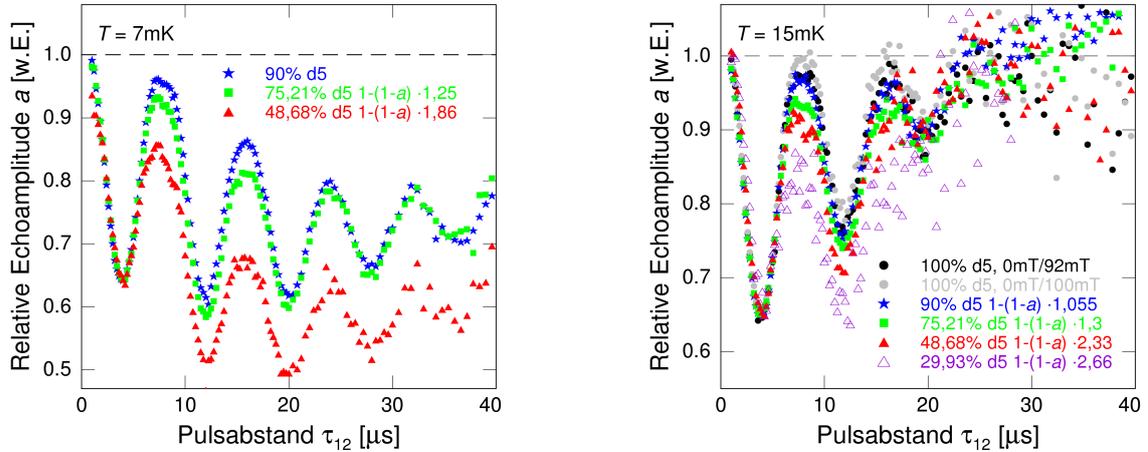
Die strichpunktierten Kurven in den Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6 wurden manuell angepasst. Hier wurde angenommen, dass die relative Echoamplitude zum Zeitpunkt  $\tau_{12} = 0$  bei 1 beginnt, was man theoretisch auch so erwarten würde. Dann wurde die Funktion an das erste Minimum angepasst, das noch in den Zeitbereich fällt, in dem der Dipoleffekt vernachlässigbar ist. Auf diese Weise erhält man für jede Mischung und Temperatur zwei leicht unterschiedliche Werte der relativen Modulationsamplitude. Die Ungenauigkeit des ersten Wertes ist durch die zu einfache Theorie, die des zweiten Wertes hauptsächlich durch systematische Fehler in der Messung bestimmt.

Abbildung 5.7 zeigt die skalierte relative Echoamplitude der 75 %-Probe. Die Daten bei  $T = 7$  mK wurden über eine Streckung der Form  $1 - (1 - a(\tau_{12})) \times (a_{90}/a_{75})$  mit der relativen Echoamplitude der 90 %-Probe zur Deckung gebracht, die Daten bei  $T = 15$  mK entsprechend mit der relativen Echoamplitude der reinen d5-Probe. Da die Anpassung per Augenmaß optimiert wurde, muss ein gewisser Fehler zugelassen werden. Daher wurden je zwei Faktoren so bestimmt, dass die Abweichung der skalierten Daten von der Bezugskurve nach unten und nach oben gerade noch verträglich ist. In den nachfolgenden Abschnitten werden wir den Mittelwert der so gewonnenen Streckfaktoren verwenden. Der Kehrwert des erhaltenen Faktors entspricht dem Verhältnis der relativen Modulationsamplitude der betrachteten Mischung zur relativen Modulationsamplitude der 90 %-Probe (im Falle von 7 mK) bzw. der 100 %-Probe (im Falle von 15 mK). In Abbildung 5.8 sind die skalierten relativen Echoamplituden aller Mischungen mit dem jeweils besten Skalierungsfaktor dargestellt. Auch hier wurde „nur“ auf Übereinstimmung bei  $\tau < 5 \mu\text{s}$  geachtet. Bei langen Zeiten macht sich der überlagerte Dipoleffekt bemerkbar, der mit abnehmender d5-Konzentration, d.h. zunehmender

d0-Konzentration, zunimmt.



**Abb. 5.7:** Skalierte relative Echoamplitude der 75 %-Probe. Bei  $T = 7\text{mK}$  wird mit dem Datensatz der 90 %-Probe verglichen (links), bei  $T = 15\text{mK}$  mit der 100 %-Probe (rechts).



**Abb. 5.8:** Skalierte relative Echoamplituden aller untersuchten Proben. Bei  $T = 7\text{mK}$  wird mit dem Datensatz der 90 %-Probe verglichen (links), bei  $T = 15\text{mK}$  mit der 100 %-Probe (rechts).

Die aus allen Auswertungsansätzen gewonnenen Verhältnisse der relativen Modulationsamplituden sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Hier wurden die aus den Fitparametern bestimmten Werte der relativen Modulationsamplitude ebenfalls auf 90 % d5 bzw. 100 % d5 normiert, um sie mit den Skalierungsfaktoren vergleichen zu können. Für diese beiden Proben ergeben die Fitparameter relative Modulationsamplituden von  $0,362 \pm 0,002$  (90 % d5) und  $0,362 \pm 0,001$  (100 % d5). Die Tatsache, dass sich

für beide Proben identische Werte ergeben, kann auf die unterschiedliche Messtemperatur zurückgeführt werden. Je höher die Temperatur ist, desto schneller zerfällt die Modulationsamplitude. Dies bewirkt auch bei kurzen Zeiten schon eine Reduktion der Schwebungsamplitude. Alle in Tabelle 5.2 angegebenen Fehler wurden mit Hilfe der Regeln der Fehlerfortpflanzung bestimmt.

Modulationsverhältnis	aus Fitparametern $A_0, A_{\text{mod}}$	aus Skalierungsfaktor
$T = 7 \text{ mK}$		
$a_{\text{mod}}(73,18\%)/a_{\text{mod}}(90\%)$	$0,793 \pm 0,004$	$0,800 \pm 0,006$
$a_{\text{mod}}(48,67\%)/a_{\text{mod}}(90\%)$	$0,500 \pm 0,036$	$0,538 \pm 0,006$
$T = 15 \text{ mK}$		
$a_{\text{mod}}(90\%)/a_{\text{mod}}(100\%)$	$0,932 \pm 0,005$	$0,948 \pm 0,013$
$a_{\text{mod}}(73,18\%)/a_{\text{mod}}(100\%)$	$0,746 \pm 0,009$	$0,769 \pm 0,012$
$a_{\text{mod}}(48,67\%)/a_{\text{mod}}(100\%)$	$0,423 \pm 0,001$	$0,429 \pm 0,006$
$a_{\text{mod}}(29,93\%)/a_{\text{mod}}(100\%)$	$0,362 \pm 0,002$	$0,376 \pm 0,007$

**Tab. 5.2:** Verhältnis der Modulationsamplituden der Quantenschwebung.

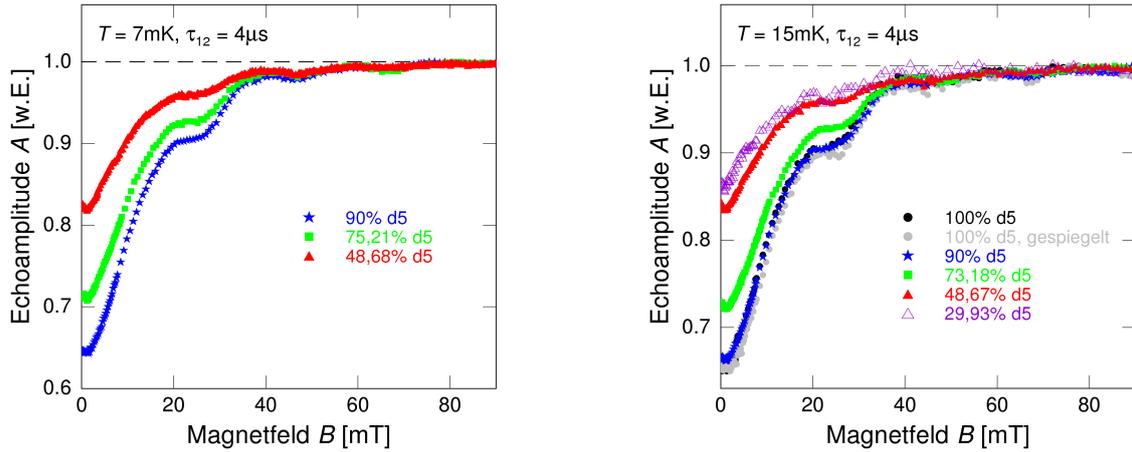
## 5.2 Magnetfeldabhängige Messungen

Die magnetfeldabhängigen Messungen wurden mit festem Pulsabstand  $\tau_{12}$  durchgeführt. Die durch den Quadrupoleffekt verursachte magnetfeldabhängige Modulation der Echoamplitude hängt davon ab, an welcher Stelle der zeitabhängigen Quantenschwebung man sich befindet. In den hier diskutierten Experimenten wurde die magnetfeldabhängige Echoamplitude bei  $4 \mu\text{s}$  und bei  $8 \mu\text{s}$  gemessen. Bei einer Quadrupolfrequenz von  $127 \text{ kHz}$  entsprechen diese Zeiten dem ersten Minimum und dem danach folgenden Maximum in der Quantenschwebung. Dementsprechend erwartet man, dass die Echoamplitude bei  $4 \mu\text{s}$  und ohne Magnetfeld minimal ist und mit wachsender Feldstärke zunimmt, da der Zeemaneffekt die maximal destruktive Interferenz stört und so zu zusätzlichen konstruktiven Phasenbeiträgen führt. Bei  $8 \mu\text{s}$  wird die Echoamplitude zunächst einen hohen Wert aufweisen, der mit wachsender Feldstärke abnimmt, da der Zeemaneffekt die konstruktive Interferenz hier zunächst nur verringern kann. Nähert man sich dem Sättigungsfeld, wird die Echoamplitude wieder anwachsen, bis sie den Wert eines Zweiniveausystems erreicht.

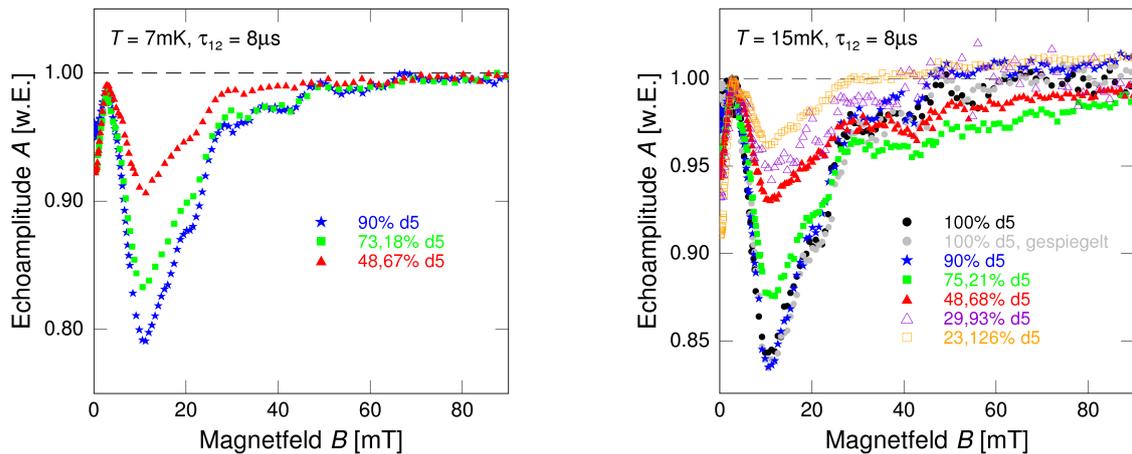
### 5.2.1 Daten

In Abbildung 5.9 sind die bei  $4 \mu\text{s}$  aufgenommenen Daten aller Proben für  $7 \text{ mK}$  (links) und  $15 \text{ mK}$  (rechts) dargestellt. Die Echoamplituden der einzelnen Messungen wurden

auf den Sättigungswert bei  $B > 90$  mT normiert. Man erkennt eine deutliche Abhängigkeit der Modulationsamplitude vom Mischungsverhältnis. Abbildung 5.10 zeigt die analogen Datensätze bei einem Pulsabstand von  $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$ . Die Echoamplituden, die bei  $T = 7$  mK gemessen wurden, wurden ebenfalls auf den bei  $B > 90$  mT liegenden Sättigungswert normiert. In den Messungen bei  $T = 15$  mK und  $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$  zeigen die Hochfelddaten zum Teil falsches bzw. zweifelhaftes Sättigungsverhalten, weshalb die Echoamplituden hier auf das bei  $B \approx 5$  mT liegende Maximum normiert wurden.



**Abb. 5.9:** Gemessene magnetfeldabhängige Echoamplitude verschiedener Mischungen bei einem Pulsabstand von  $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}$  bei  $T = 7$  mK (links) und bei  $T = 15$  mK (rechts). Die Daten wurden auf den jeweiligen Sättigungswert bei etwa 90 mT normiert.



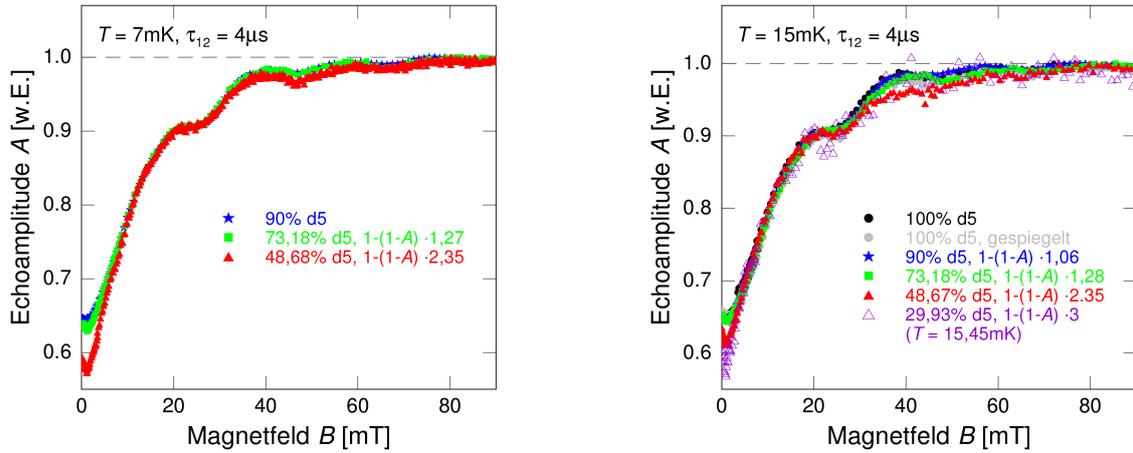
**Abb. 5.10:** Gemessene magnetfeldabhängige Echoamplitude verschiedener Mischungen bei einem Pulsabstand von  $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$  bei  $T = 7$  mK (links) und bei  $T = 15$  mK (rechts). Links wurden die Amplitudenwerte auf den Sättigungswert bei etwa 90 mT normiert, rechts auf das Maximum bei etwa 5 mT.

Die Echoamplituden der 50 %- und der 75 %-Probe nehmen sogar einen Sättigungswert an, der unterhalb des Maximums bei 5 mT liegt, und damit definitiv zu klein ist (das Maximum müßte wegen des Dipoleffektes kleiner als der Sättigungswert sein). Dies kann damit erklärt werden, dass der felderzeugende Strom mit zunehmender Messdauer zu einem steigenden Heizeintrag führte. Da die Änderungsrate des Stromes klein war, dauerten die magnetfeldabhängigen Messungen mehrere Stunden. Mit jeder Feldänderung sind Wirbelströme in den massiven metallischen Bauteilen des Kryostaten und des Echoexperimentes verbunden. Möglicherweise addierten sich mit zunehmender Messdauer die Heizeinträge auf und die Probe konnte bei hohen Magnetfeldern nicht mehr thermalisieren. Die bei 7 mK aufgenommenen Daten zeigen keine solchen Heizeffekte. Entweder bewirkte der Feldstrom bei diesen Messungen keine großen und langen Heizeinträge, sodass die Probe stets thermalisiert war. Plausibler erscheint jedoch, dass die Echoamplitude wie auch die Quantenschwebung bzw. die Magnetfeldeffekte bei so tiefen Temperaturen unempfindlicher gegen Temperaturschwankungen sind. Bisher konnte nicht eindeutig festgestellt werden, warum, bei welchen Strömen und in welchem Maße die Feldspule zu einer Erwärmung der Probe führte. Bei Messungen mit einem kurzen Pulsabstand von  $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}$  sind solche Effekte nicht so deutlich zu sehen. Zum Teil liegt dies vermutlich daran, dass hier auf das Sättigungsfeld normiert wurde.

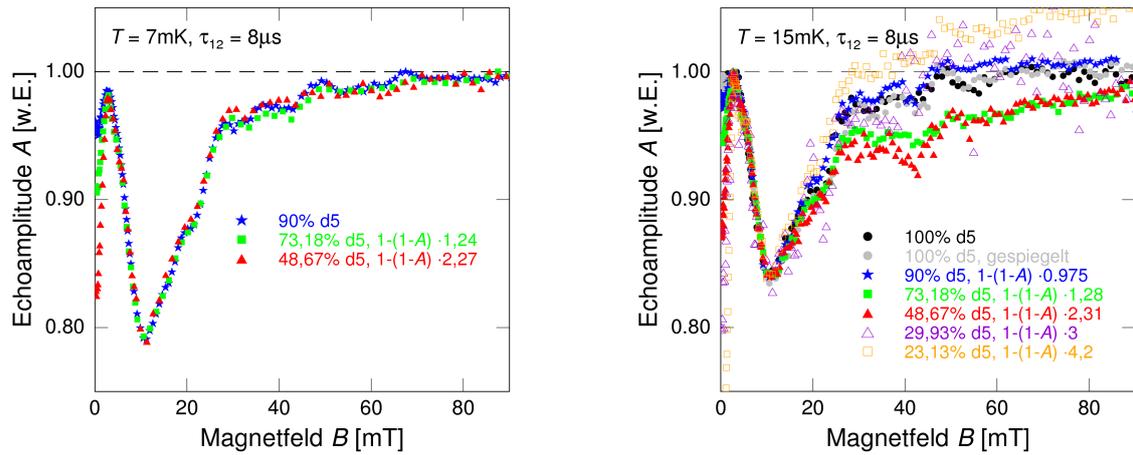
In Abbildung 5.10 ist schön zu sehen, dass die Echoamplituden je nach Probe unterschiedlich stark moduliert sind. Außerdem ist auch der Dipoleffekt gut zu erkennen. In der zeitabhängigen relativen Echoamplitude bewirkt dieser zusätzlich zur Quadrupolschwebung eine Schwebung kleinerer Frequenz. Daher nimmt die Echoamplitude bei  $8 \mu\text{s}$  nicht den maximalen Wert an, den sie bei  $\tau_{12} = 0$  besitzt. In der hier betrachteten magnetfeldabhängigen Messung macht sich das darin bemerkbar, dass die Echoamplitude in kleinen Felder zunächst etwas reduziert ist und mit steigender Feldstärke wächst, bis sie bei etwa 5 mT ein Maximum annimmt. Dieses Magnetfeld entspricht dem Sättigungsfeld des Dipoleffektes. Auch die durch den Dipoleffekt verursachte Modulation unterscheidet sich für verschiedene Mischungen. Da dieser Effekt jedoch bei weitem schwerer zu interpretieren ist, wollen wir uns hier auf den in größeren Feldern beobachteten Quadrupoleffekt konzentrieren.

### 5.2.2 Auswertung

Da der Dipoleffekt in Magnetfeldern  $B > 5 \text{ mT}$  nahezu verschwunden ist, können die Echoamplituden bei höheren Feldstärken allein mit dem Quadrupolmodell verglichen werden. Die Faktorisierungseigenschaft des Quadrupoleffektes ermöglicht es auch hier, die Modulationsamplituden der Proben zu bestimmen, indem die normierten Echoamplituden durch passende Skalierungsfaktoren zur Deckung gebracht werden. Der Skalierungsfaktor entspricht wieder dem Verhältnis der relativen Modulationsamplituden der verglichenen Proben.



**Abb. 5.11:** Skalierte magnetfeldabhängige Echoamplituden aller Proben zur Zeit  $\tau_{12} = 4\mu\text{s}$  bei 7mK (links) und bei 15 mK (rechts). Die Daten wurden auf den jeweiligen Sättigungswert bei etwa 90 mT normiert.



**Abb. 5.12:** Skalierte magnetfeldabhängige Echoamplituden aller Proben zur Zeit  $\tau_{12} = 8\mu\text{s}$  bei 7mK (links) und bei 15 mK (rechts). Links wurden die Daten auf den Sättigungswert bei etwa 90 mT normiert, rechts auf das Maximum bei etwa 5 mT.

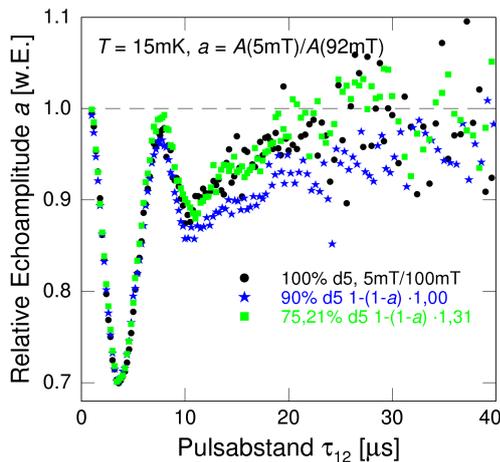
In den Abbildungen 5.11 und 5.12 sind die skalierten normierten Echoamplituden für  $\tau_{12} = 4\mu\text{s}$  und  $\tau_{12} = 8\mu\text{s}$  bei den Temperaturen  $T = 7\text{mK}$  und  $T = 15\text{mK}$  dargestellt. Genau wie bei der Auswertung der zeitabhängigen relativen Echoamplitude wurden die Daten per Augenmaß aufeinandergelegt und ein entsprechender Fehler bestimmt. Nun ist bei  $4\mu\text{s}$  der Dipoleffekt in kleinen Feldern deutlich erkennbar. Da dieser nicht wie der Quadrupoleffekt faktorisiert und vor allem mit abnehmender d5-Konzentration zunimmt, lassen sich die Daten in diesem Messbereich nicht aufeinanderlegen.

In Tabelle 5.3 sind die erhaltenen Verhältnisse der Modulationsamplituden aufgelistet. Die aus der Messung bei 7 mK stammenden Modulationsamplituden wurden auf den Wert der 90 %-Probe, die bei 15 mK gemessenen Wert auf den Wert der 100 %-Probe bezogen. Die mit der Anpassung verbundenen Fehler sind ebenfalls angegeben.

Modulationsverhältnis	Skalierungsfaktor bei $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}$	Skalierungsfaktor bei $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$
$T = 7 \text{ mK}$		
$a_{\text{mod}}(73,18 \%) / a_{\text{mod}}(90 \%)$	$0,787 \pm 0,006$	$0,806 \pm 0,013$
$a_{\text{mod}}(48,67 \%) / a_{\text{mod}}(90 \%)$	$0,426 \pm 0,004$	$0,441 \pm 0,008$
$T = 15 \text{ mK}$		
$a_{\text{mod}}(90 \%) / a_{\text{mod}}(100 \%)$	$0,943 \pm 0,053$	$1,026 \pm 0,026$
$a_{\text{mod}}(73,18 \%) / a_{\text{mod}}(100 \%)$	$0,781 \pm 0,037$	$0,781 \pm 0,018$
$a_{\text{mod}}(48,67 \%) / a_{\text{mod}}(100 \%)$	$0,426 \pm 0,027$	$0,433 \pm 0,011$
$a_{\text{mod}}(29,93 \%) / a_{\text{mod}}(100 \%)$	$0,333 \pm 0,033$	$0,333 \pm 0,022$
$a_{\text{mod}}(23,13 \%) / a_{\text{mod}}(100 \%)$		$0,238 \pm 0,006$

**Tab. 5.3:** Verhältnis der Modulationsamplituden aus der magnetfeldabhängigen Echoamplitude.

### 5.3 Relative Echoamplitude ohne Dipoleffekt



**Abb. 5.13:** Skalierte relative Echoamplituden ohne Dipoleffekt bei  $T = 15 \text{ mK}$ . Die Kurven stammen aus einer  $\tau_{12}$ -abhängigen Messung bei 5 mT und einer Messung bei 92 mT.

Bei den pulsabstandsabhängigen Messungen erschwert die der Quadrupolschwebung überlagerte langsamere Dipolschwebung eine exakte Bestimmung der Modulationsamplitude des Quadrupoleffektes. Messungen der relativen Echoamplitude in einem Magnetfeld, in welchem der Dipoleffekt schon gesättigt, der Quadrupoleffekt aber noch deutlich zu erkennen ist ( $5 \text{ mT} < B \leq 30 \text{ mT}$ ), könnten dem Abhilfe verschaffen. Solche

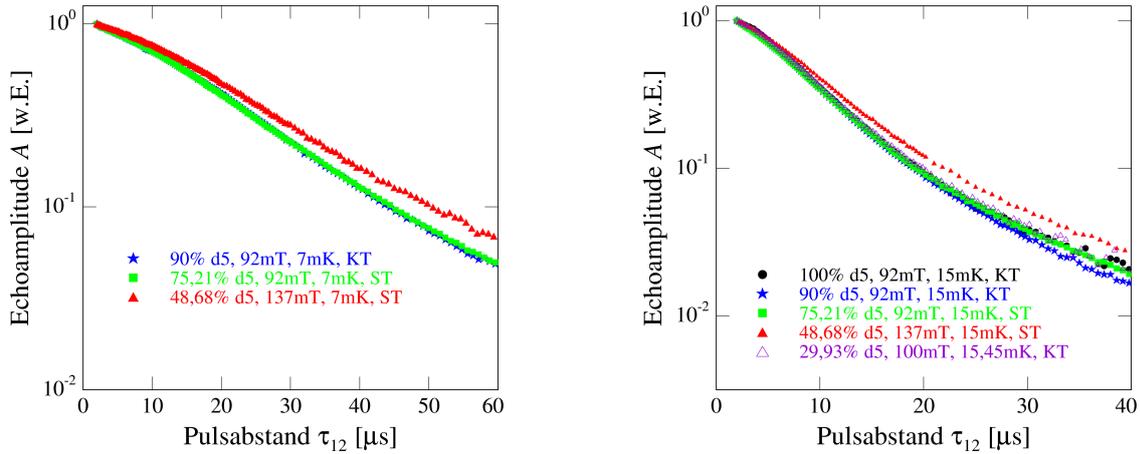
Messungen wurden testweise für die 100 %-, 90 %- und die 75 %-Probe durchgeführt. Hier wurde die Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands einmal in einem Magnetfeld von 5 mT gemessen (anstatt  $B = 0$ ), in welchem der Dipoleffekt gerade verschwunden ist, und einmal in einem hohen Magnetfeld ( $B = 92$  mT), und daraus die relative Echoamplitude ermittelt. Abbildung 5.13 zeigt die auf die Messkurve der 100 %-Probe skalierten relativen Echoamplituden der 90 %- und der 75 %-Probe. Aufgrund des endlichen Magnetfeldes ergibt sich eine wesentlich kompliziertere Schwebung.

Das erste Minimum lässt sich nun vollständig zur Deckung bringen, und auch das bei  $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$  liegende Maximum stimmt für die drei Proben näherungsweise überein. Eigentlich würde man erwarten, dass die Kurven zu allen Pulsabstandszeiten übereinanderliegen. Die Abweichungen zu großen  $\tau_{12}$  könnten damit erklärt werden, dass der Dipoleffekt noch nicht vollständig gesättigt ist. Vergleicht man die hier ermittelten Skalierungsfaktoren mit den entsprechenden Werten in Abbildung 5.8 so sieht man, dass diese relativ gut übereinstimmen. Aus der Tatsache, dass die relativen Echoamplituden der 90 %-Probe in Abbildung 5.13 auch ohne Skalierung mit der Kurve der 100 %-Probe übereinstimmen, kann man schließen, dass die durch systematische Fehler bestimmte Messgenauigkeit in den durchgeführten Messungen entsprechend schlecht war. Da nicht genügend Messungen der relativen Echoamplitude ohne Dipoleffekt vorliegen, werden die hieraus gewonnenen Skalierungsfaktoren im Folgenden nicht berücksichtigt.

## 5.4 Temperaturabhängigkeit der Echomodulation

Die Modulationsamplitude unterliegt bei endlichen Temperaturen einem zeitabhängigen Zerfall. Nur bei  $T = 0$  ist die Schwebung für alle Zeiten konstant. Je höher die Temperaturen sind, desto schneller stirbt sie aus, bis sie ab einer bestimmten Temperatur gar nicht mehr zu beobachten ist. Aufgrund dieser Temperaturabhängigkeit, dürfen eigentlich nur die Modulationsamplituden derjenigen Proben verglichen werden, die bei exakt der gleichen Temperatur gemessen wurden. In diesem Abschnitt wollen wir kurz untersuchen, wie stark sich kleine Variationen in der Temperatur auf die Modulationsamplitude auswirken. Die Messtemperaturen von 7 mK bzw. 15 mK wurden entweder mit dem Suszeptibilitätsthermometer (ST) oder dem Kohlethermometer (KT) eingeregelt (siehe dazu Kapitel 4.1.2). Ein Vergleich der Echoamplitudenzerfälle in großen Magnetfeldern der bei den jeweiligen Temperaturen untersuchten Proben liefert eine nachträgliche Kontrolle, ob die Messungen tatsächlich bei der gleichen Proben temperatur stattgefunden haben.

Abbildung 5.14 zeigt eine halblogarithmische Auftragung der Hochfeldzerfälle der untersuchten Proben bei den Temperaturen  $T = 7$  mK und  $T = 15$  mK. Die Daten wurden auf die Echoamplitude bei  $2 \mu\text{s}$  normiert. Aus den dargestellten Kurven lässt sich ablesen, dass die Temperatur der 50 %-Probe sowohl bei 7 mK als auch bei 15 mK niedriger gewesen sein muss als die der übrigen Proben, da sie einen langsameren Zerfall aufweist.



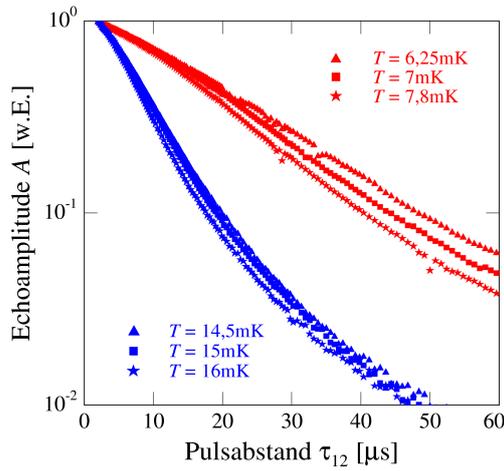
**Abb. 5.14:** Halblogarithmische Auftragung der Echozerfälle aller Proben im Sättigungsmagnetfeld bei  $T = 7\text{ mK}$  (links) und bei  $T = 15\text{ mK}$  (rechts). Die 50 %-Probe weist einen langsameren Zerfall auf als die anderen Proben, daher muss diese kälter gewesen sein.

Die 50 %-Probe war die erste Probe in der durchgeführten Messreihe und die Temperatur wurde mit dem Suszeptibilitätsthermometer eingestellt. Die Temperaturabweichung kann damit erklärt werden, dass das Thermometer im Vorfeld zu lange nicht mehr kalibriert worden war und Abweichungen gegenüber dem Kohlethermometer besaß. Um in Zukunft die „richtige“ Temperatur einstellen zu können, könnte entweder ein verlässlicheres Thermometer verwendet werden (geeignet wäre z.B. ein Rauschthermometer [LLM+01], [CCD+02]), oder der Hochfeldzerfall als relatives Thermometer genutzt werden. Dies wurde für die 30 %-Probe, der letzten der Messreihe, bei 15 mK getestet. Hier wurde das Kohlethermometer benutzt und für 15,45 mK ergab sich der passendste Zerfall.

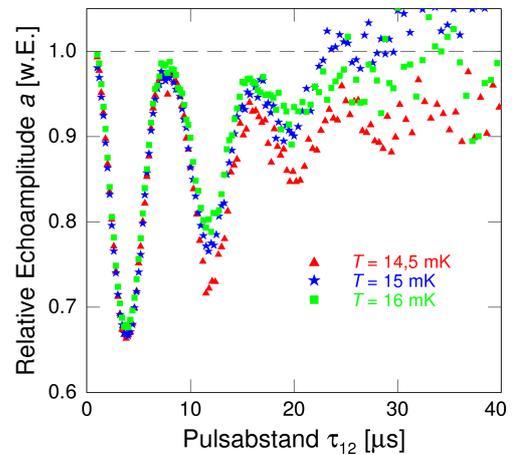
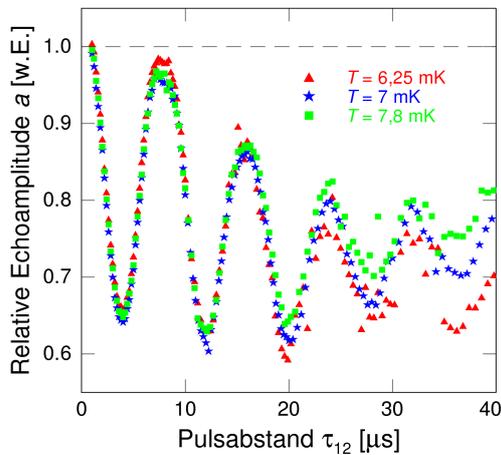
In Abbildung 5.14 erkennt man bei  $T = 15\text{ mK}$  deutlich zwei Zeitbereiche des Echozerfalls. Der schnelle Zerfall bei kurzen Zeiten geht bei etwa  $20\ \mu\text{s}$  in einen langsameren Zerfall über. Das entspricht genau der Zeit, bei welcher die Schwebung in der relativen Echoamplitude aus Abbildung 5.3 verschwindet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sowohl der Zerfall in der Schwebung als auch der erste Zeitbereich des Echozerfalls durch die gleichen Prozesse bestimmt werden. Dabei spielt der schnellere Kohärenzverlust der asymmetrischen Tunnelsysteme, verursacht durch die spektrale Diffusion, eine entscheidende Rolle. Auch bei  $T = 7\text{ mK}$  erwartet man zwei Zeitbereiche. Der Übergang vom schnellen zum langsamen Zerfall erfolgt allerdings erst bei größeren Pulsabständen und ist daher in Abbildung 5.14 (links) nicht zu sehen.

Interessant ist nun die Frage, wie groß die Abweichung der Temperatur der 50 %-Probe von 15 bzw. 7 mK ist, und wie stark die Modulationsamplitude dadurch beeinflusst wird. Um dies zu untersuchen, wurden an der 90 %-Probe  $\tau_{12}$ -abhängige Messungen bei  $T =$

6,25, 7 und 7,8 mK bzw. bei  $T = 14,5, 15$  und 16 mK durchgeführt. Abbildung 5.15 zeigt die entsprechenden Hochfeldzerfälle. Vergleicht man die dargestellten Zerfälle mit denen aus Abbildung 5.14, so scheint die Temperatur der 50 %-Probe bei der in Abbildung 5.14 diskutierten Messung um maximal 1 mK von der nominalen Temperatur ( $T = 7$  mK bzw.  $T = 15$  mK) abzuweichen.



**Abb. 5.15:** Halblogarithmische Auftragung der Echoamplitude der 90 %-Probe in Abhängigkeit vom Pulsabstand bei einem Magnetfeld von 92 mT und verschiedenen Temperaturen. Je wärmer die Probe ist, desto schneller zerfällt die Echoamplitude.



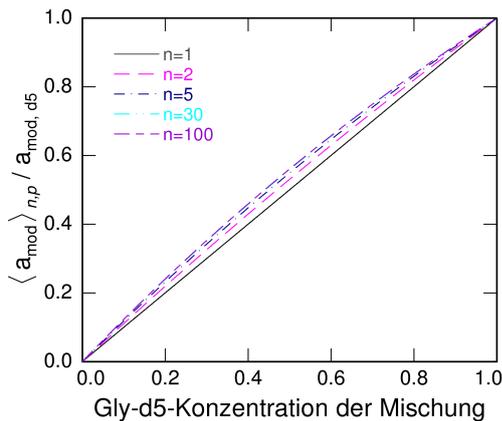
**Abb. 5.16:** Relative Echoamplitude der 90 %-Probe bei 7 mK (links) und 15 mK (rechts). Bei 7 mK haben kleine Temperaturunterschiede nahezu keinen Einfluß auf den Zerfall der Schwebung.

In den Abbildungen 5.16 sind die bei den unterschiedlichen Temperaturen gemessenen relativen Echoamplituden dargestellt. Bei beiden Temperaturbereichen haben kleine Abweichungen in der Temperatur auf das erste Minimum der Schwebung nahezu keinen Einfluss. Auch die gegenseitigen Abweichungen der Kurven im Maximum bei  $8 \mu\text{s}$  sind kleiner als 2 % und sollten eher anderen systematischen Fehlern zugeschrieben werden.

Erst bei größeren Pulsabständen und besonders bei 15 mK sind deutlichere Unterschiede in den Schwebungen zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass der hiermit verbundene Fehler in der Modulationsamplitude vernachlässigbar ist. Umgekehrt könnte man aber auch schließen, dass das parasitäre Heizen durch den Magneten unter Umständen große Temperaturgradienten zwischen Probe und Thermometern erzeugt (Vergleiche dazu die räumlich getrennte Anordnung von Experiment und Thermometern in Abbildung 4.2).

## 5.5 Ergebnisse und Diskussion

Nun wollen wir die im vorigen Kapitel bestimmten Modulationsamplitudenwerte mit der in Kapitel 3.4 hergeleiteten Kurvenschar vergleichen und, wenn möglich, eine Aussage über die Anzahl der Glycerinmoleküle pro Tunnelsystem machen. Da uns nur die Verhältnisse der Modulationsamplituden der untersuchten Mischungen bezogen auf die 90 %-Probe (7 mK) bzw. auf die 100 %-Probe (15 mK) vorliegen, wird die berechnete Modulationsamplitude auf ihren Wert bei 100 % Glycerin-d5 normiert. Zur Berechnung der Kurvenschar muss die durch ein Glycerin-d5-Molekül hervorgerufene Modulation bekannt sein, welche sich aus der bei reinem Glycerin-d5 gemessenen Modulation bestimmen lässt. In Abschnitt 5.1.2 erhielten wir für 15 mK den Wert 0,362. Bei 7 mK konnte kein Wert für die 100 %-Probe gemessen werden. Es ist jedoch möglich, diesen aus dem Temperatureffekt grob abzuschätzen. Dazu berechnet man den relativen Unterschied der Modulationen einer Probe bei 7 und bei 15 mK. Bei der 90 %-Probe z.B. ist die Modulation bei 7 mK etwa 7 % größer als bei 15 mK. Damit ergäbe sich für 100 % d5 bei 7 mK eine relative Modulationsamplitude von  $a_{\text{mod}, \text{d5}} = 0,388$ .

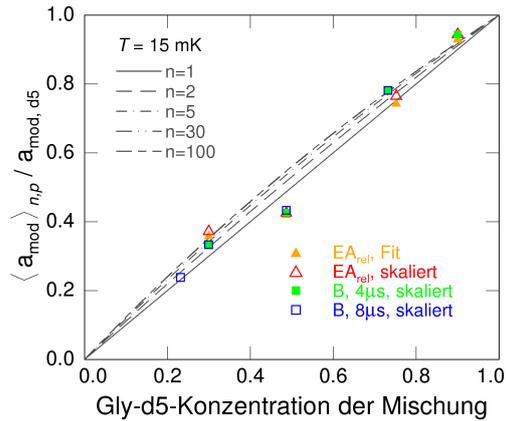


**Abb. 5.17:** Erwartete Glycerin-d5-Konzentrationsabhängigkeit der relativen Modulationsamplitude für  $a_{\text{mod}, \text{d5}} = 0,388$ . Die Modulationsamplituden wurden auf den Wert der reinen d5-Probe normiert. Beispielhaft sind die Modulationsamplituden für 1, 2, 5, 30 und 100 Moleküle pro Tunnelsystem dargestellt.

In Abbildung 5.17 werden die für diesen Wert berechneten Kurven der auf 100 % Glycerin-d5 normierten relativen Modulationsamplituden für den Fall von 1, 2, 5, 30 und 100 Molekülen pro Tunnelsystem verglichen. Wie wir sehen, unterscheiden sich die Kurven dieser fünf Fälle nicht sehr voneinander. Insbesondere liegen die Kurven für

große  $n$  beliebig dicht und sind in dieser Darstellung kaum von der Kurve für  $n = 100$  zu unterscheiden.

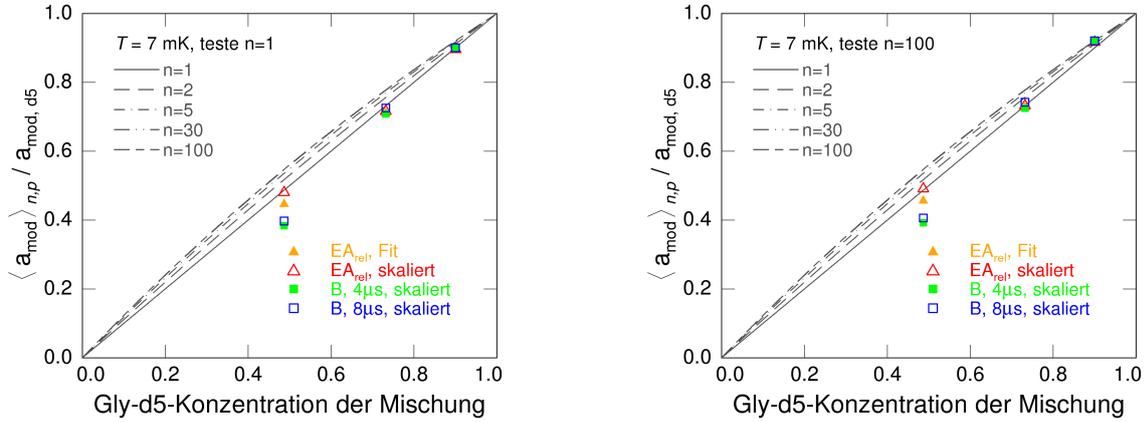
Abbildung 5.18 zeigt die Lage der bei 15 mK gemessenen und auf 100 % Glycerin-d5 bezogenen Modulationsamplituden im Vergleich zur berechneten Kurvenschar. Die Messpunkte streuen relativ stark und lassen sich daher keiner Kurve zuordnen. Um die Anzahl  $n$  von Molekülen pro Tunnelsystem zu bestimmen, muß die Messgenauigkeit offenbar noch wesentlich gesteigert werden.



**Abb. 5.18:** Vergleich der bei 15 mK erhaltenen Messergebnisse für die Modulationsamplitude verschiedener Mischungen mit den Vorhersagen der Theorie. Die Streuung der Messpunkte ist größer als der Unterschied zwischen den Kurven. Die Modulationsamplitude wurde auf den Wert der reinen Glycerin-d5-Probe normiert.

Zu den systematischen Fehlerquellen gehört unter anderem eine schwankende Temperaturregelung und instabile Thermometer. Obige Temperaturkontrolle durch Vergleich der Zerfallskurven zeigt, dass außer der 50 %-Probe alle Proben bei der gleichen Temperatur untersucht wurden. Natürlich könnte sich nach den Zerfallsmessungen die Proben temperatur geändert und die Modulationsamplitude der folgenden Messungen beeinflusst haben. Glaubt man den Messdaten aus 5.14, so scheint das Kohlethermometer nicht dauerhaft stabil zu sein, da 15 mK in der Echozerfallsmessung einen Monat später eher wie 15,45 mK wirken (30 %-Probe). Die diskutierten temperaturabhängigen Messungen legen jedoch nahe, dass solch kleine Temperaturunterschiede bei den  $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}$ - und  $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$ -Messungen keinen signifikanten Fehler in der Modulationsamplitude hervorrufen. Die Messung der Zerfallszeit des Echozerfalls im Hochfeld scheint zwar auf den ersten Blick eine sehr gute Methode zur Überprüfung der Proben temperatur zu sein. Allerdings wird diese Messung in großen Magnetfeldern durchgeführt und gerade in dieser Situation können parasitäre Heizeffekte nicht ausgeschlossen werden. Das Thermometrieproblem könnte durch den Einbau eines Rauschthermometers als Referenz für das Kohlethermometer gelöst werden. Ein weiteres Problem waren die nicht nachvollziehbaren Heizeinträge durch die Feldspule. Diese scheinen sich besonders bei 15 mK bemerkbar zu machen und können damit zumindest die Ursache für die Streuungen der aus den magnetfeldabhängigen Messungen bestimmten Modulationsamplituden sein. Der Einfluss von mechanischen Vibrationen auf die Probe bei unterschiedlichen Temperaturen ist ebenfalls noch nicht verstanden. Darüber könnte zum Beispiel der Einbau eines Vibrationsmessgerätes in der Nähe des Experimentes Aufschluss geben.

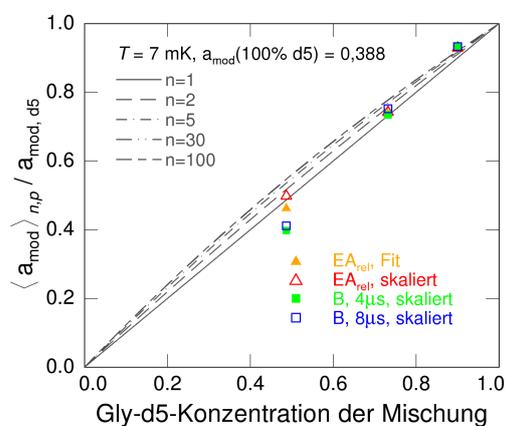
Eine weitere wichtige Fehlerquelle ist die Probe selbst. Leider gibt es keine Möglichkeit zu überprüfen, ob das Mischungsverhältnis mit der Einwaage übereinstimmt und ob die Probe homogen ist. Ist Letzteres nicht der Fall, wäre das Modell zu einfach und man könnte auf diese Weise die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem nicht ermitteln.



**Abb. 5.19:** Vergleich der bei 7 mK gemessenen Modulationsamplituden dreier Mischungen mit der Theorie. Die gemessenen Modulationsamplituden wurden auf den Wert der 90 %-d5-Probe normiert. Der unbekannte Wert zu 90 % kann testweise an zwei Punkten „aufgehängt“ werden.

In Abbildung 5.19 sind die aus den 7 mK-Messungen erhaltenen Modulationsamplitudenverhältnisse zusammen mit den theoretischen Kurven dargestellt. Bei dieser Temperatur sind keine Daten für die reine Glycerin-d5-Probe vorhanden, sodass die gewonnenen Modulationsamplituden der 50 %-Probe und der 75 %-Probe zunächst auf den Wert der 90 %-Probe normiert wurden. Um die Messpunkte mit der Theorie vergleichen zu können, müssen wir eine geeignete weitere Skalierung auf den Wert der reinen Glycerin-d5-Probe suchen. Hierfür können wir folgenden Weg einschlagen: Wir untersuchen, für welchen Wert  $n$  die Messpunkte am besten mit der Theorie übereinstimmen. Dabei betrachten wir zunächst nur die dargestellten Extremfälle  $n = 1$  (linke Abbildung) und  $n = 100$  (rechte Abbildung). Tunnelt nur ein Molekül pro Tunnelsystem, so erwartet man für die 90 %-Probe eine normierte relative Modulation von 0,9. In diesem Fall müssten die Messpunkte der drei Proben bei  $a_{\text{mod}}(90\%) = 0,9$  aufgehängt werden. Dies ist in Abbildung 5.19 (links) dargestellt. Die theoretische Kurvenschar konvergiert für große  $n$  gegen eine Funktion, welche sich von der Modulationsamplitude von 100 tunnelnden Molekülen kaum noch unterscheidet, sodass man diese als den Extremfall unendlich vieler Moleküle pro Tunnelsystem ansehen kann. In diesem Fall erwartet man für die 90 %-Probe eine normierte relative Modulation von 0,92 und die Daten der Mischungen müssten bei  $a_{\text{mod}}(90\%) = 0,92$  aufgehängt werden. Dies ist in Abbildung 5.19 (rechts) dargestellt. In Abbildung 5.19 ist zu erkennen, dass die Punkte der 50 %-Probe sehr stark streuen, je nachdem, aus welchen Messungen und mit welcher

Auswertungsmethode sie gewonnen wurden. Vergleicht man die linke und die rechte Abbildung, so lässt sich feststellen, dass die Messpunkte insgesamt am besten mit der Annahme eines einzelnen tunnelnden Moleküls vereinbar sind. Es lässt sich zwar keine Gerade durch die Punkte legen, die gemessenen Modulationsamplituden der 50 %- und der 75 %-Probe befinden sich jedoch in beiden Abbildungen unterhalb der Kurve für  $n = 1$ , sodass nur diese in Frage kommt. Im vorigen Kapitel haben wir festgestellt, dass die Proben temperatur während der Messung der 50 %-Probe wahrscheinlich niedriger war als die Proben temperatur während der Messung der 75 %- und der 90 %-Probe. Eine Korrektur des Messwertes auf eine höhere Temperatur würde jedoch einen noch kleineren Wert der relativen Modulationsamplitude für 50 % Glycerin-d5 liefern, sodass die Messpunkte immernoch unterhalb der Geraden liegen würden.



**Abb. 5.20:** Vergleich der bei 7 mK erhaltenen Messergebnisse für die Modulationsamplitude dreier Mischungen mit der Theorie. Die gemessenen Modulationsamplituden wurden auf den mit 0,388 abgeschätzten Wert der 100 %-d5-Probe normiert.

Abbildung 5.20 zeigt die Lage der gemessenen Modulationsamplituden für den Fall, dass die Modulation der 100 %-Probe bei 7 mK etwa 0,388 beträgt. Auch hier sind die Messpunkte am besten mit  $n = 1$  vereinbar.

Nun stellt sich die Frage, ob man den Messpunkten bei  $T = 7 \text{ mK}$  mehr trauen kann als denen bei 15 mK. An den Magnetfeldmessungen bei  $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$  ist zu erkennen, dass die 7 mK-Daten im Gegensatz zu den 15 mK-Daten offenbar unempfindlich gegen eventuelle Heizeinträge durch den Feldstrom sind. Damit kann die geringere Streuung der ermittelten Modulationsamplituden bei  $T = 7 \text{ mK}$  erklärt werden. Demzufolge sind diese Datenpunkte tatsächlich die aussagekräftigeren. Dann müssen wir aber auch die der Kurvenschar entgegengesetzte Krümmung der Modulationsamplituden ernst nehmen und das den Kurven zugrundeliegende Modell überprüfen.

Die Faktoriserungsregel basiert auf der Annahme identischer Kippwinkel und voneinander unabhängiger Quadrupolmomente. Ist dies nicht erfüllt, so gilt obige Kurvenschar nicht. In der auf dem Quadrupolmodell basierenden Berechnung der Modulationsamplitude wurde die Dreidimensionalität der Moleküle nicht konsequent berücksichtigt. Diese führt dazu, dass unterschiedliche Bindungsachsen nicht in einer Ebene liegen und damit die jeweiligen Feldgradienten unterschiedliche Kippwinkel besitzen können. Ist der mittlere Kippwinkel der Feldgradienten kleiner als angenommen, so resultiert ei-

ne reduzierte Schwebungsamplitude. Desweiteren wurde nicht berücksichtigt, dass sich die Moleküle um verschiedene Rotationsachsen drehen können, welche möglicherweise einer bestimmten Verteilung unterliegen. Rotiert das Molekül zum Beispiel um eine Verbindungsachse, so ändert sich der damit verknüpfte Feldgradient während der Tunnelbewegung überhaupt nicht. Der beobachtete effektive Quadrupoleffekt entspricht dann dem Fall, dass nur ein Teil des Moleküls tunnelt, obwohl tatsächlich das ganze Molekül tunnelt. Damit kann erklärt werden, warum die Modulationsamplituden der 50 %-Probe und der 75 %-Probe unterhalb der Geraden liegen. Gleichzeitig rechtfertigt dieses Argument die Annahme, dass ein Tunnelsystem im Wesentlichen aus einem Molekül besteht.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es durchaus möglich ist, mit Hilfe von Polarisationsmessungen an Glycerinmischungen die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem zu bestimmen. Allerdings sind die Anforderungen an die Messgenauigkeit aufgrund der kleinen Abstände zwischen den berechneten Kurven sehr hoch. Die magnetfeldabhängigen Messungen zusammen mit temperaturabhängigen Messungen haben gezeigt, dass parasitäre Heizeffekte bei  $T = 7\text{ mK}$  kaum einen Einfluss auf die Echoamplitude haben. Diesbezüglich ist bei dieser Temperatur offenbar die bestmögliche Messgenauigkeit nahezu erreicht. Berücksichtigt man die vereinfachenden Annahmen, die den berechneten Modulationsamplituden-Kurven zugrundeliegen, so deuten die bei  $T = 7\text{ mK}$  gemessenen Modulationsamplituden darauf hin, dass ein Tunnelsystem im Wesentlichen aus einem Molekül besteht. Um diese Aussage zu bestärken, sollten künftig weitere Messungen bei möglichst noch tieferen Temperaturen und an Mischungen mit Glycerin- $d_5$ -Konzentrationen zwischen 20 % und 80 % durchgeführt werden. Für eine bessere Temperaturkontrolle sollte dabei zusätzlich ein Rauschthermometer verwendet werden. Im Falle von pulsabstandsabhängigen Messungen sollte der Dipoleffekt in Zukunft konsequent „ausgeschaltet“ werden, um eine genauere Bestimmung der Modulationsamplitude des Quadrupoleffekts zu ermöglichen. Parallel zu genaueren Messungen, könnten molekulardynamische Simulationen durchgeführt werden.

## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Zweipuls-Polarisationsechoexperimente an verschiedenen amorphen Mischungen aus fünffach deuteriertem (Glyzerin-d5) und natürlichem Glyzerin (Glyzerin-d0) durchgeführt. Dabei wurde die Abhängigkeit des Kernquadrupoleffektes vom Mischungsverhältnis untersucht, mit dem Ziel, die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem zu bestimmen. Alle Messungen wurden bei zwei Temperaturen durchgeführt,  $T = 7$  mK und  $T = 15$  mK.

Unter Ausnutzung der Faktorisierungseigenschaft des Quadrupoleffektes, und unter der Annahme, dass homogene Mischungen vorliegen, wurde ein theoretischer Zusammenhang zwischen der Modulationsamplitude des Quadrupoleffektes, der Glyzerin-d5-Konzentration der Mischung und der Anzahl der Glyzerin-Moleküle pro Tunnelsystem ( $n$ ) hergestellt. So wurde eine Kurvenschar mit Scharparameter  $n$  berechnet, deren Kurven relativ kleine Abstände zueinander aufwiesen und für große  $n$  zunehmend dichter lagen. Da die Rechnung auf der Annahme reiner und homogener Mischungen basierte, wurden die für die Echomessungen verwendeten Mischungen in Inertgasatmosphäre präpariert und eine Mischmethode angewandt, die möglichst hohe Homogenität gewährleistete. Leider gab es keine Möglichkeit, die Homogenität und Zusammensetzung der präparierten Mischungen zu überprüfen.

Sowohl in pulsabstands- als auch in magnetfeldabhängigen Messungen der Echoamplitude an verschiedenen Mischungen wurde beobachtet, dass die dem Quadrupoleffekt zugeordnete Modulationsamplitude der Quantenschwebung und die Modulation in der magnetfeldabhängigen Echoamplitude mit zunehmender Glyzerin-d5-Konzentration größer wurde.

Da die Kurven der Modulationsamplituden für verschiedene  $n$  sehr dicht liegen, ist eine hohe Messgenauigkeit nötig, um aus dem Vergleich der gemessenen mit den berechneten Modulationsamplituden die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem zu bestimmen. Im Folgenden wird nochmals zusammengefasst, welche Effekte die Messgenauigkeit in den hier durchgeführten Messungen am stärksten einschränkten, und was bei künftigen Messungen beachtet werden muss:

Parasitäre Heizeffekte durch den Magneten beschränkten die Genauigkeit der magnetfeldabhängigen Messungen und auch der relativen Echoamplitude, da zu deren Bestimmung eine pulsabstandsabhängige Messung in einem hohen Magnetfeld durchgeführt wurde. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die bei  $T = 7$  mK gemessenen Echoamplituden scheinbar unempfindlicher gegen solche Heizeffekte sind. Daher sollten künftige Messungen bei möglichst tiefen Temperaturen stattfinden.

Im Falle der pulsabstandsabhängigen Messungen wurde die Quadrupolschwebung

durch die überlagerte langsamere Dipolschwebung verfälscht. Künftig sollten pulsabstandsabhängige Messungen in kleinen Magnetfeldern, in denen der Dipoleffekt bereits gesättigt, der Quadrupoleffekt jedoch noch gut messbar ist, durchgeführt werden, da hier eine exaktere Bestimmung der Quadrupol-Modulationsamplitude möglich ist.

Die Amplitude der pulsabstands- und magnetfeldabhängigen Modulation der Echoamplitude ist temperaturabhängig. Um die Modulationsamplituden verschiedener Mischungen vergleichen zu können, ist es demnach wichtig, dass die Messungen bei derselben Temperatur stattfinden. Dies soll bei künftigen Messungen durch eine zuverlässige Thermometrie sichergestellt werden.

Um die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem zu ermitteln, wurden die aus den Messungen bestimmten Modulationsamplituden mit den berechneten Werten verglichen. Es zeigte sich, dass die aus den  $T = 15$  mK-Messungen bestimmten Modulationsamplituden stärker streuten, als der Abstand zwischen der Kurve für 1 Molekül pro Tunnelsystem und der Kurve für 100 Moleküle pro Tunnelsystem, sodass in diesem Fall keine Aussage über die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem gemacht werden konnte. Bei  $T = 7$  mK war die Streuung der Modulationsamplitudenwerte wesentlich geringer, sodass hier eine Abschätzung von  $n$  vorgenommen werden konnte. Die Datenpunkte lagen alle unterhalb der für 1 Molekül pro Tunnelsystem berechneten Kurve, was ein Hinweis darauf war, dass weniger als ein Molekül an einem Tunnelprozess beteiligt zu sein scheint. Unter Berücksichtigung der vereinfachenden Annahmen, die den berechneten Modulationsamplituden-Kurven zugrundeliegen, können die Messergebnisse jedoch so interpretiert werden, dass ein Tunnelsystem im Wesentlichen aus einem Molekül besteht.

Abschließend möchte ich festhalten:

Trotz der hohen Anforderungen an die Genauigkeit der Messungen hat sich gezeigt, dass es durchaus möglich ist, mit Hilfe von Zweipuls-Polarisationsechomessungen an Glyzerin-d0-Glyzerin-d5-Mischungen die Anzahl der Moleküle pro Tunnelsystem zu bestimmen. Um die aus den 7 mK-Daten gewonnene Aussage zu unterstützen, sollten künftig weitere Messungen durchgeführt werden, und zwar an Mischungen mit Glyzerin-d5-Konzentrationen in der Umgebung von 50 %, da die berechneten Kurven hier den größten Abstand zueinander aufweisen. Da sich gezeigt hat, dass die Messgenauigkeit zu tiefen Temperaturen zunimmt, sollten die Messungen bei Temperaturen unterhalb von  $T = 7$  mK durchgeführt werden. Parallel könnten molekulardynamische Simulationen dazu beitragen, die mikroskopische Natur der Tunnelsysteme zu charakterisieren.

## Literaturverzeichnis

- [Abr83] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1983.
- [AHV72] P.W. Anderson, B.I. Halperin, and C.M. Varma. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. *Phil. Mag.*, 25:1, 1972.
- [Baz08] M. Bazrafshan. *Investigation of the microscopic nature of tunnelling systems in amorphous glycerol by two-pulse polarisation echo experiments*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2008.
- [Bla77] B.I. Halperin Black, J.L. Spectral diffusion, phonon echoes, and saturation discovery in glasses at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 16(6):2879, September 1977.
- [Bra04] M. Brandt. *Einfluss von Kernquadrupolmomenten auf die Amplitude von Polarisationsechos in amorphen Festkörpern*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2004.
- [CBEH00] J. Classen, T. Burkert, C. Enss, and S. Hunklinger. Anomalous frequency dependence of the internal friction of vitreous silica. *Phys. Rev. Lett.*, 84(10):2179, March 2000.
- [CCD<sup>+</sup>02] A. Casey, B.P. Cowan, H. Dyball, J. Li, C.P. Lusher, V. Maidanov, J. Nyeki, J. Saunders, and D. Shvarts. Current sensing noise thermometry from 4.2k to below 1mk using a dc squid preamplifier. *LT23 Proceedings*, 2002.
- [CPCC99] R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, and S. Califano. Glycerol condensed phases, a molecular dynamics study of the conformational structure and hydrogen bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:879, November 1999.
- [EH00] C. Enss and S. Hunklinger. *Tieftemperaturphysik*. Springer, Heidelberg, 2000.
- [EWLH96] C. Enss, R. Weis, S. Ludwig, and S. Hunklinger. Coherent echoes in glasses and crystals with point defects. *Czech. J. Phys.*, 46(6):3287, August 1996.
- [Fic07] G. Fickenscher. Einfluss der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Kernen auf atomare Tunnelsysteme. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2007.

- [Fis05] C. Fischer. Polarisationsechoexperimente an teildeutertem amorphen Glycerin. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2005.
- [FVJH57] R. P. Feynman, F. L. Vernon Jr., and R. W. Hellwarth. Geometrical representation of the schrödinger equation for solving maser problems. *J. Appl. Phys.*, 28:49, 1957.
- [GMP90] V.L. Gurevich, M.I. Muradov, and D.A. Parshin. Electric dipole echo in glasses. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 97:1644, Mai 1990.
- [Hor99] K. Horst. Hochauflösende Röntgenspektroskopie mit kalorimetrischen Tieftemperaturdetektoren basierend auf <sup>166</sup>Erbium-dotiertem Gold. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1999.
- [Hun77] S. Hunklinger. Acoustic and dielectric properties of glasses at low temperatures. *Festkörperprobleme XVII*, 1977.
- [LLM<sup>+</sup>01] C.P. Lusher, J. Li, V.A. Maidanov, M.E. Digby, H. Dyball, A. Casey, V.V. Dmitriev, B.P. Cowan, and J. Saunders. Current sensing noise thermometry using a low  $t_c$  dc squid preamplifier. *Meas. Sci. Technol.*, 12:1, 2001.
- [LNHE03] S. Ludwig, P. Nagel, S. Hunklinger, and C. Enss. Magnetic field dependent coherent polarization echoes in glasses. *J. Low Temp. Phys.*, 131:89, 2003.
- [NFHE04] P. Nagel, A. Fleischmann, S. Hunklinger, and C. Enss. Novel isotope effects observed in polarization echo experiments in glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 92(24):245511, Jun 2004.
- [Par04] D. A. Parshin. Oscillations of the electric-dipole echo in glasses in a magnetic field. *J. Low Temp. Phys.*, 137:233, 2004.
- [Phi72] W.A. Phillips. Tunneling states in amorphous solids. *J. Low Temp.*, 7(3/4):351, 1972.
- [Pob07] F. Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures*. Springer, Berlin, 2007.
- [Rei06] K. Reinhold. Dipol-Dipol-Wechselwirkung in teildeutertem amorphen Glycerin. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2006.
- [SA75] J. Szeftel and H. Alloul. Nuclear spin-lattice relaxation associated with low-energy excitations in glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 34(11):657–660, Mar 1975.
- [SEH98] P. Strehlow, C. Enss, and S. Hunklinger. Evidence for a phase transition in glasses at very low temperature: A macroscopic quantum state of tunneling systems? *Phys. Rev. Lett.*, 80(24):5361, Juni 1998.

- [SFS92] W. Schnauss, F. Fujara, and H. Sillescu. The molecular dynamics around the glass transition and in the glassy state of molecular organic systems: a  $^2\text{H}$ -nmr study. *J. Chem. Phys.*, 97(2):1378, Februar 1992.
- [Wei95] R. Weis. *Messung der dielektrischen Eigenschaften wechselwirkender Tunnel-systeme bei tiefen Temperaturen am Beispiel von KCl:Li*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 1995.
- [WFE02] A. Würger, A. Fleischmann, and C. Enss. Dephasing of atomic tunneling by nuclear quadrupoles. *Phys. Rev. Lett.*, 89(23):237601, Nov 2002.
- [Wür04] A. Würger. Dephasing of coherent echoes by nuclear quadrupoles. *J. Low Temp. Phys.*, 137(3/4):143, Nov 2004.
- [ZP71] R. C. Zeller and R. O. Pohl. Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids. *Phys. Rev. B*, 4(6):2029, September 1971.



## Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Christian Enss. Er hat mir ermöglicht, mich innerhalb seiner Gruppe mit diesem sehr interessanten Thema zu beschäftigen. Danke für die voranbringenden Ideen und Ratschläge, das motivierende Lob und Interesse am Fortschritt meiner Arbeit zwischendurch, die Hilfe im Labor und für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Desweiteren möchte ich mich ganz herzlich bei Andreas Fleischmann bedanken. Er war eine große Hilfe bei der Interpretation meiner Daten und wenn etwas im Labor nicht so funktionierte wie es sollte, hatte er immer die richtige Idee, woran es liegen könnte. Dabei legte er am Kryo selbst Hand an. Danke auch für die detaillierten Korrekturen von Teilen dieser Arbeit, obwohl Du krank warst (Loredana hat wunderbare Kurierdienste geleistet, Danke dafür).

Masoomeh möchte ich besonders für die intensive Betreuung in den ersten Monaten meiner Arbeit danken. Sie unterwies mich in den experimentellen Techniken, der Bedienung des Kryostaten und war auch in theoretischen Fragen über Polarisationsechos eine sehr gute Lehrerin. Bis zum Schluss stand sie mir im Labor und im Büro mit Rat und Tat zur Seite. Ich danke Dir für Deine Geduld, mir alles zu erklären und bei allem zu helfen. Es hat mir viel Spass gemacht, mit Dir zu arbeiten, und den Tunnelsystemen ihre Geheimnisse zu entlocken. Wir waren ein gutes Echoteam, nicht nur in Berlin!

Vielen Dank an Manfred für seine Anregungen zum Echoexperiment, insbesondere die Idee mit dem Koaxialschalter. Er war bei jeglichen Fragen zur Hochfrequenztechnik der richtige Ansprechpartner.

Ohne Helium werden wir nicht kalt! An dieser Stelle geht ein großer Dank an Andreas Reiser und Herrn Eitel. Sie haben den Verflüssiger in Stand gehalten und stets für flüssiges Helium gesorgt. Auch vor der Reparatur der Rootspumpe haben sie nicht haltgemacht. Andreas möchte ich außerdem für den Tipp mit der Glovebox in der anorganischen Chemie danken. Er hat mir Christoph Busche als Kontaktperson vorgestellt.

Ein kollektives Dankeschön geht an die mechanische und elektronische Werkstatt des KIP, welche uns Experimentatoren das Leben so viel leichter machen. Dabei möchte ich vor allem Herrn Spiegel danken, für seine Hilfe bei der Herstellung meiner

Probenpräparations-Halter. Herrn Weidner danke ich für die Beratung in elektronischen Fragen.

Dank der EDV konnte ich diese Diplomarbeit auch von zu Hause aus auf dem Raider schreiben, eine große Erleichterung. Vielen Dank an Robert Weis, dass er meinen Raider-Account zweimal wiederbelebt hat, nachdem er abgestürzt war. Danke auch an Thomas von Kiedrowski, dass er die Gruppenfotos auf die KIP-Homepage gestellt hat.

Viele meiner Mischungen habe ich in einer kommerziellen Glovebox präpariert. Hier geht ein großes Dankeschön an die Mitarbeiter des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, welche mir ihre Glovebox freundlicherweise zur Verfügung gestellt haben. Insbesondere möchte ich Christoph Busche, Christina Haaf, Maik Jakob und Nina Dovalil für ihre Aufgeschlossenheit und Hilfsbereitschaft danken.

Es ist ein großes Glück, in eine so tolle Arbeitsgruppe aufgenommen worden zu sein. Nicht nur bei der Arbeit war die Stimmung super. Ohne die „Mädels“ im Büro und die „Jungs“ im Labor wäre das letzte Jahr nur halb so lustig gewesen, und ohne das Interesse und die Hilfsbereitschaft auch der anderen Gruppenmitglieder wäre die Motivation für mein Projekt nie so groß gewesen. Danke an Masoomeh, Gudrun, Angela, Daniel, Michel, Marius, Sandra, Sebastian, Christian D., Jens, Richard, Christian P., Sönke, JP, Lena, Andreas P., Andreas B., Loredana, Matias, Christian H., Stefan und Gernot für die schöne Zeit. Ich werde unser Frühstück, die Gruppensitzungen, die Tischkickerwettbewerbe und Neckarwiesen-Grillabende vermissen!

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern und Thomas für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen bedanken. Besonders in den stressigen Phasen des Studiums waren sie für mich da und haben an mich geglaubt, wenn ich es mal wieder nicht tat...

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 03.11.2008

.....

(Celine Rüdiger)