

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG



Florian Klotz

Untersuchung von Kernquadrupolwechselwirkungen
in lithiumdotiertem Kaliumchlorid

Polarisationsechoexperimente an $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ und $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$

Diplomarbeit

Januar 2008

KIRCHHOFF-INSTITUT FÜR PHYSIK

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

DIPLOMARBEIT
im Studiengang Physik

vorgelegt von

Florian Klotz

aus Ulm

2008

Untersuchung von
Kernquadrupolwechselwirkungen
in lithiumdotiertem Kaliumchlorid

Polarisationsechoexperimente an $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ und $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$

Die Diplomarbeit wurde ausgeführt von Florian Klotz am

Kirchhoff-Institut für Physik

unter der Betreuung von

Herrn Prof. Dr. C. Enss

Viele Eigenschaften amorpher Festkörper werden bei tiefen Temperaturen durch atomare Tunnelsysteme bestimmt. Aufgrund der im Gegensatz zu Gläsern wohl-bekannteren mikroskopischen Struktur und ihres einfachen Aufbaus, spielen dotier-te Alkalihalogenidkristalle wie KCl:Li eine wichtige Rolle bei der Untersuchung von Tunnelsystemen. Trägt das Tunnelteilchen ein elektrisches Kernquadrupol-moment, so wird dadurch eine Feinaufspaltung der Tunnelniveaus hervorgeru-fen. In Polarisationsechoexperimenten manifestieren sich die Energieaufspaltun-gen in Form einer charakteristischen Quantenschwebung, die den Zerfallskurven der Echoamplitude überlagert ist und bewirken außerdem deren Abhängigkeit von magnetischen Feldern. In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente dieser Art an KCl:⁶Li und KCl:⁷Li, sowie numerische, auf dem mikroskopischen Modell der Tunnelsysteme in diesem Kristall basierende, Berechnungen durchgeführt. Zur Erklärung des Fehlens eines Isotopeneffekts beim Vergleich der beiden Proben, wird ein Modell entwickelt, das die Wechselwirkung zwischen den Li⁺-Defekten und den Ionen des Wirtskristalls berücksichtigt und durch die experimentellen Daten gut bestätigt wird. Die direkte Umgebung der Li⁺-Defekte muss dann als Teil des Tunnelsystems angesehen werden, wobei dessen Kerneigenschaften durch die K⁺- und Cl⁻-Ionen in nächster Nachbarschaft dominiert werden.

At very low temperatures, the properties of amorphous solids are dominated by atomic tunneling systems. Due to their simple and microscopically well known structure, doped alkali halides, such as KCl:Li, can be regarded as model systems and often play an important role in investigating the behaviour of tunneling systems. If the tunneling particle carries a nuclear quadrupole moment, a splitting of the tunneling levels will occur. In polarization echo experiments, these energy-splittings lead to a dephasing mechanism, which manifests in a quantum beating of the decay and a magnetic field dependency of the echo amplitude. In the current study, further measurements on KCl:⁶Li and KCl:⁷Li, as well as numerical calculations based on a microscopic model of KCl:Li, have been performed. In order to explain the absence of an expected isotope effect when comparing both samples, a model taking the interaction between the Li⁺-defect and the surrounding ions of the host crystal is developed, leading to a good agreement with experimental results. Therefore the environment of the Li⁺-ion must be regarded as part of the tunneling system, which nuclear properties are dominated by the near neighbour K⁺- and Cl⁻-ions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Das Standardtunnelmodell	4
2.2	Defektkristalle als Modellsysteme	8
2.3	Magnetfeldabhängige Effekte	10
3	Experimentelle Methoden	13
3.1	Polarisationsechos	13
3.1.1	Polarisationsechos an Zweiniveausystemen	13
3.1.2	Polarisationsechos an Multiniveausystemen	20
3.2	Versuchsaufbau	24
4	Theoretische Beschreibung und numerische Behandlung von KCl:Li	29
4.1	Isolierte Lithiumdefekte	29
4.2	Tunnelsysteme aus gekoppelten Defektpaaren	34
4.3	Die Asymmetrieenergie	40
4.4	Das Kernquadrupolmodell	43
4.5	Magnetfeldabhängigkeiten	49
5	Messdaten	53
5.1	Messungen des Echozerfalls	56

5.2	Messungen der Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude	62
6	Diskussion	65
6.1	Analyse der Messdaten	65
6.2	Vergleich mit Simulationsrechnungen	69
7	Zusammenfassung	85
	Literaturverzeichnis	89
	Danksagung	93

1. Einleitung

Im festen Aggregatzustand sind die Wechselwirkungsenergien zwischen den Atomen so groß, dass sich deren relative Bewegung im Wesentlichen auf Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage beschränkt. Die Anordnung der Atome oder Moleküle in einem solchen Festkörper kann mittels verschiedener Verfahren, wie beispielsweise Streuexperimenten, untersucht werden und liefert ein erstes Kriterium für deren Unterscheidung. Amorphe Festkörper, auch Gläser genannt, besitzen eine Nahordnung, worunter man eine spezifische Anordnung von Bindungsplätzen und -winkeln in nächster Umgebung eines Teilchens versteht, die für alle Moleküle des Festkörpers ähnlich ist. Kristalle besitzen darüberhinaus eine Fernordnung, d.h. einen streng periodischen Aufbau, in dem jedes Atom einen wohldefinierten Platz im Festkörper einnimmt. Diese Eigenschaft fehlt bei Gläsern völlig. In realen Kristalle findet man jedoch Abweichungen von diesem idealen Aufbau, wobei deren Häufigkeit und Ausmaß entscheidend vom Entstehungsprozess des Kristalls bestimmt werden. Diese Defekte, wie zum Beispiel Fremdatome oder Versetzungen, können viele Materialeigenschaften erheblich beeinflussen.

Unterscheiden sich Fremdatome in Form und Größe von den Teilchen die sie substituieren, so besitzen sie oft mehrere energetisch äquivalente Gleichgewichtspositionen, deren Lage und Anzahl durch den Verlauf des vom Wirtsgitter erzeugten Potentials bestimmt wird. Sind bei hohen Temperaturen noch thermisch aktivierte Positionswechsel möglich, so sterben diese aus, sobald die thermische Energie geringer als die Potenzialbarriere zwischen den Gleichgewichtspositionen ist. Es sind jedoch auch dann weiterhin Umlagerungsprozesse möglich, die durch den quantenmechanischen Tunneleffekt erfolgen. Diese sogenannten Tunnelsysteme stellen niederenergetische Anregungen dar, welche die Tieftemperatureigenschaften realer Kristalle, wie beispielsweise die Wärmekapazität oder die Schallgeschwindigkeit, drastisch verändern können.

Als Modellsystem zur Untersuchung dieser Art von Tunnelsystemen eignen sich dotierte Alkalihalogenidkristalle in besonderer Weise. Ihr Aufbau ist vergleichsweise einfach und die Defekte werden bei sorgfältig gezogenen Kristallen überwiegend durch die eingebrachten, bekannten Fremdatome realisiert. Ein prominenter Vertreter dieser Klasse von Modellsystemen ist lithiumdotiertes Kaliumchlorid (KCl:Li), mit dem sich auch die vorliegende Arbeit beschäftigt. Das Lithiumion besitzt einen deutlich kleineren Radius als das Kaliumion das es ersetzt und befindet sich in einem Potential, das acht Minima entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen aufweist, die als off-center Positionen bezeichnet werden.

Es zeigte sich, dass auch in amorphen Festkörpern Tunnelsysteme existieren. Tatsächlich wird deren Tieftemperaturverhalten in vielen Fällen völlig von diesen dominiert. Aufgrund der strukturellen Unordnung in Gläsern, ist eine mikroskopische Beschreibung nicht möglich. Eine solche erfolgt lediglich phänomenologisch durch das 1972 eingeführte Standardtunnelmodell [Phi72, And72], welches zwar viele Beobachtungen erfolgreich beschreiben kann, aber keine Erkenntnisse über den mikroskopischen Aufbau der Tunnelsysteme liefert. Experimente an Defektkristallen könnten eventuell zum besseren Verständnis von Tunnelsystemen in Gläsern beitragen.

Die Entdeckung einer unerwarteten Magnetfeldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von nichtmagnetischen Gläsern [Str98] motivierte Polarisationsechoexperimente an weiteren, nichtmagnetischen amorphen Substanzen, die in vielen Fällen ebenfalls eine Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude zeigten [Lud03, Nag04]. Zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen wurde das sogenannte Kernquadrupolmodell entwickelt, das als Erweiterung des Standardtunnelmodells die Kerneigenschaften der tunnelnden Teilchen mitberücksichtigt [Wue02b].

Für KCl:Li wurde ein solches Verhalten ebenfalls erwartet und auch tatsächlich gefunden. Allerdings zeigte sich beim Vergleich von Messungen an KCl:⁶Li und KCl:⁷Li kein Isotopeneffekt. Da ⁶Li und ⁷Li stark verschiedene Kerneigenschaften besitzen, war das Fehlen eines Isotopeneffekts überraschend und der Grund dafür zunächst unklar.

Ziel dieser Arbeit ist unter anderem eine genauere Untersuchung dieses Effekts und die Entwicklung einer möglichen Erklärung im Rahmen des Kernquadrupolmodells. Diese basiert auf der Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Li⁺-Defekte mit den K⁺- und Cl⁻-Ionen des Wirtskristalls in der direkten Umgebung. Zu diesem Zweck wurden weitere Polarisationsechoexperimente an KCl:⁶Li und KCl:⁷Li, sowie numerische Simulationsrechnungen, basierend auf dem mikroskopischen Modell von Li⁺-Tunnelzentren in KCl, durchgeführt.

In Kapitel 2 wird ein kurzer Überblick über die Tieftemperatureigenschaften von Gläsern gegeben und das Standardtunnelmodell erläutert. Außerdem wird die Notwendigkeit zu dessen Erweiterung anhand aktueller Messungen zur Magnetfeldabhängigkeit nichtmagnetischer Gläser begründet. Kapitel 3 führt in die experimentelle Technik der Zweipuls-Polarisationsechos und die zugehörigen theoretischen Grundlagen ein. In Kapitel 4 wird schrittweise ein mikroskopisches Modell der Tunnelsysteme in KCl:Li entwickelt und parallel dazu dessen Umsetzung in numerische Simulationsrechnungen skizziert. In Kapitel 5 werden die gemessenen Daten vorgestellt und auf Besonderheiten bei der Bearbeitung der Rohdaten für den Fall des KCl eingegangen. Eine eingehende Analyse der Messergebnisse und ein Vergleich mit den Resultaten der numerischen Berechnungen wird in Kapitel 6 durchgeführt. In Kapitel 7 werden die gewonnenen Erkenntnisse nochmals zusammengefasst und bewertet.

2. Grundlagen

Eine grundlegende Unterscheidung der Festkörper wird aufgrund ihres Ordnungs- bzw. Unordnungsgrades getroffen. Als die beiden Grenzfälle stehen dabei die idealen Kristalle mit ihrem streng periodischen Aufbau den idealen amorphen Festkörpern als Systeme völliger Unordnung gegenüber. Kristalle besitzen eine Fernordnung, wodurch sie durch Angabe einer einzigen Elementarzelle und ihrer Translations-symmetrie vollständig beschrieben sind. In dieser geordneten Struktur besitzt jedes Atom oder Molekül einen wohldefinierten Platz.

Die Tatsache, dass dies bei Gläsern nicht der Fall ist, führt zu Eigenschaften, die sich bei tiefen Temperaturen fundamental von denen von Kristallen unterscheiden. Dies ist in Abbildung 2.1 am Beispiel der spezifischen Wärme illustriert. Im Quarzkristall steigt die spezifische Wärme mit T^3 , wie es durch das Debye-Modell vorausgesagt wird [Zel71]. Da in diesem die Herleitung der spezifischen Wärme auf der Zustandsdichte der akustischen Phononen beruht, erwartet man zunächst dieselbe Temperaturabhängigkeit für das Quarzglas, da die mikroskopische Struktur des Materials aufgrund der großen Wellenlänge niederenergetischer Phononen keine Rolle spielen sollte. Jedoch folgt die spezifische Wärme, wie aus Abbildung 2.1 ersichtlich, mit einer $T^{1,3}$ -Abhängigkeit nicht nur einem deutlich flacheren Anstieg, sondern liegt auch um einige Größenordnungen über der des Quarzkristalls.

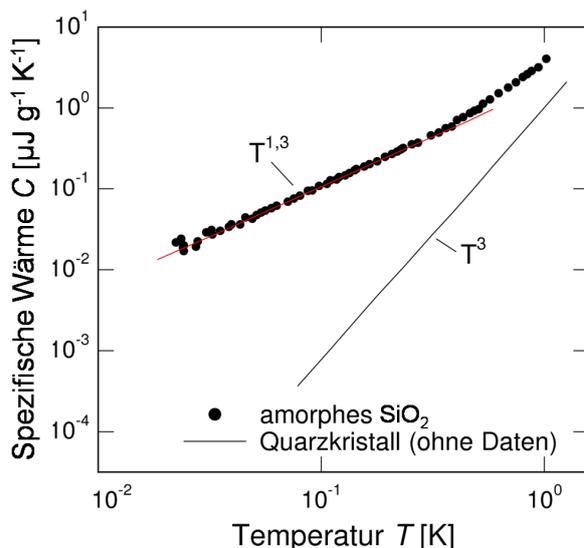


Abb. 2.1: Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme von Quarzglas und kristallinem Quarz [Hun75].

Dieser Verlauf der spezifischen Wärme findet sich nicht nur für Quarzglas, sondern wird bei nahezu allen Gläsern unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung beobachtet. Dabei stimmen nicht nur der qualitative Verlauf, sondern sogar die Absolutwerte der spezifischen Wärme innerhalb einer Größenordnung überein. Ähnliches gilt auch für die Wärmeleitfähigkeit, die für Gläser bei Temperaturen von unterhalb einem Kelvin deutlich geringer ist als bei Kristallen [Zel71], sowie für viele elastische Eigenschaften [Poh02]. Aufgrund dieses Verhaltens spricht man von der Universalität der Glaseigenschaften.

Die verminderte thermische Leitfähigkeit und die erhöhte spezifische Wärme von Gläsern lassen auf niederenergetische Anregungen schließen, die in reinen Kristallen nicht vorkommen. Dabei ist die kleine thermische Leitfähigkeit die Folge einer starken, resonanten Absorption thermischer Phononen. Der Verlauf der spezifischen Wärme lässt sich durch eine konstante Zustandsdichte von Zweiniveausystemen beschreiben. Eine phänomenologische Beschreibung des Tieftemperaturverhaltens von Gläsern ist im Rahmen des Standardtunnelmodells möglich, welches 1972 von Philipps [Phi72] sowie von Andersen, Halperin und Varma [And72] entwickelt wurde und auf das im folgenden Abschnitt etwas genauer eingegangen wird.

2.1 Das Standardtunnelmodell

Im Standardtunnelmodell wird davon ausgegangen, dass es in Gläsern aufgrund der unregelmäßigen Potenziallandschaft Atome oder auch ganze Atomgruppen gibt, die mehrere energetisch nahezu äquivalente Gleichgewichtspositionen besitzen. Bei hohen Temperaturen können die Atome oder Atomgruppen durch thermische Anregung von einer Gleichgewichtsposition in eine andere wechseln. Bei Temperaturen unterhalb von typischerweise wenigen Kelvin reicht die thermische Energie dafür jedoch nicht mehr aus und Übergänge können nur noch durch quantenmechanisches Tunneln erfolgen. Aus diesem Grund werden diese lokalen Strukturen Tunnelsysteme genannt.

Innerhalb des Tunnelmodells wird das Potenzial für ein Tunnelsystem als Doppelmuldenpotenzial dargestellt, welches wie in Abbildung 2.2 dargestellt, durch zwei benachbarte, harmonische Einzelpotenziale gebildet wird. Charakterisiert wird ein solches Doppelmuldenpotenzial durch die Asymmetrieenergie Δ , den Abstand der Mulden im Konfigurationsraum d , die Höhe der Potenzialbarriere V , und die Grundzustandsenergie der Einzelmulden $\frac{\hbar\Omega}{2}$. Das Tunnelteilchen der Masse m , das sich in diesem Potenzial befindet, kann dabei entweder ein einzelnes Atom oder auch eine ganze Gruppe von Atomen oder Molekülen sein. Folglich stellt m lediglich eine effektive Tunnelmasse dar.

Die Gesamtwellenfunktion des Teilchens im Doppelmuldenpotenzial Ψ ergibt sich näherungsweise durch Linearkombination der Einzelwellenfunktionen ψ_a und ψ_b , die das Teilchen in der linken bzw. rechten Mulde beschreiben:

$$\Psi = a\psi_a + b\psi_b . \quad (2.1)$$

Setzt man Ψ in die Schrödingergleichung ein und definiert den Energienullpunkt in der Mitte zwischen den Energieminima der beiden Einzelmulden, so ergeben sich die Eigenwerte zu $E_{\pm} = \frac{1}{2}(\hbar\Omega \pm E)$. Die Energiedifferenz E der beiden untersten Zustände ist dabei

$$E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2} . \quad (2.2)$$

Der untere Zustand Ψ_1 ist dabei die symmetrische Überlagerung der beiden Wellenfunktionen ψ_a und ψ_b und der erste angeregte Zustand Ψ_2 die antisymmetrische Überlagerung wie in Abbildung 2.3 dargestellt.

Die Tunnelaufspaltung Δ_0 ist ein Maß für den Überlapp der beiden Wellenfunktionen ψ_a und ψ_b und man findet mit zeitunabhängiger Störungstheorie erster Ordnung näherungsweise:

$$\Delta_0 \approx \hbar\Omega e^{-\lambda} . \quad (2.3)$$

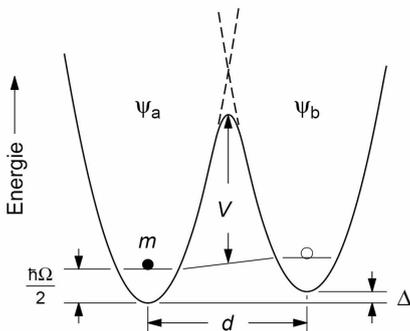


Abb. 2.2: Darstellung zweier harmonischer Potentiale deren Überlagerung ein Doppelmuldenpotential bildet.

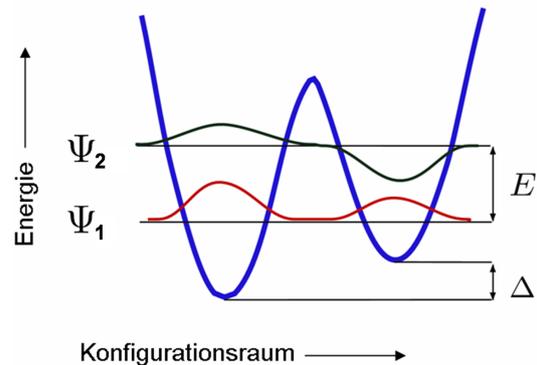


Abb. 2.3: Darstellung eines Doppelmuldenpotentials mit eingezeichneten Wellenfunktionen der beiden untersten Zustände.

Die Größe $e^{-\lambda}$ ist die Tunnelwahrscheinlichkeit und λ der sogenannte Tunnelparameter, der durch die mikroskopische Struktur des Tunnelsystems bestimmt wird. Mit der WKB¹- Methode lässt er sich abschätzen und man findet

$$\lambda \approx \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV} . \quad (2.4)$$

Der Hamiltonoperator des Tunnelsystems hat in der Basis (ψ_a, ψ_b) folgende Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} . \quad (2.5)$$

Die beiden Zustände ψ_a und ψ_b sind jedoch keine Eigenzustände des Gesamtsystems. Stellt man den Hamiltonian in seiner Eigenbasis, bestehend aus Ψ_1 und Ψ_2 dar, so erhält man folgende Darstellung:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{TS}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} . \quad (2.6)$$

Aufgrund der Irregularität der Glasstruktur werden die Parameter Δ , V , d und m für verschiedene Tunnelsysteme nicht gleich sein, sondern einer Verteilung unterliegen, deren genaue Form jedoch nicht bekannt ist. Da die Potenzialmulden in erster Näherung so behandelt werden, als wären sie alle in der Nähe des Minimums identisch, wird Ω als konstant angenommen. Die Größe Δ_0 ist zwar experimentell bestimmbar, jedoch kann dabei nicht zwischen den verschiedenen Einflüssen von V , d und m unterschieden werden. Zumindest phänomenologisch ist ein Tunnelsystem damit nur durch die zwei Parameter Δ und Δ_0 (bzw. λ) vollständig beschrieben. Für diese wird im Standardtunnelmodell eine Gleichverteilung über einen großen Bereich angenommen:

$$P(\Delta, \lambda) d\Delta d\lambda = \bar{P} d\Delta d\lambda , \quad (2.7)$$

wobei \bar{P} eine materialabhängige Konstante ist.

Das Standardtunnelmodell macht somit keine Aussagen über die mikroskopische Struktur der Tunnelsysteme. So wird nicht spezifiziert, ob es sich um ein einzelnes tunnelndes Teilchen oder um eine ganze Gruppe tunnelnder Teilchen handelt. Auch die Tunnelbewegung selbst wird nicht konkretisiert. Der Parameter d stellt wie bereits erwähnt nur den Abstand zweier Punkte in einem allgemeinen Konfigurationsraum dar, was bedeutet, dass der Übergang von einer Mulde in eine andere

¹benannt nach den Urhebern Wentzel, Kramers und Brillouin.

durch eine Translation, eine Rotation oder aber auch durch eine Kombination von beidem geschehen kann. So wird im Modell beispielsweise nicht unterschieden, ob ein einzelnes Molekül eine Rotation um einen bestimmten Winkel ausführt oder ob eine ganze Gruppe von Molekülen um einen entsprechend kleineren Winkel rotiert.

Obwohl keine Aussagen über den mikroskopischen Aufbau der einzelnen Tunnel-systeme gemacht werden, kann das Standardtunnelmodell eine große Zahl der Tief-temperatureigenschaften von Gläsern erfolgreich beschreiben. So folgt aus der An-nahme einer Gleichverteilung für die Parameter Δ und λ eine Zustandsdichte der Form $D(E) = \bar{P} \ln(2E/\Delta_{0,\min})$, wobei $\Delta_{0,\min}$ eine untere Grenze für die Verteilung von Δ_0 darstellt, die empirisch abgeschätzt werden kann. Die schwache logarith-mische Abhängigkeit von der Energie wird oft vernachlässigt und man spricht von einer konstanten Zustandsdichte. Daraus folgt unmittelbar eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur. Berücksichtigt man noch, dass nur die Tunnel-systeme zu einer Messung beitragen, die innerhalb der Messzeit relaxieren können und bezieht die Temperaturabhängigkeit und Verteilung der Relaxationszei-ten korrigierend mit in die Rechnung ein, so erhält man die experimentell beobachtete $T^{1,3}$ -Abhängigkeit der spezifischen Wärme [Zim81].

Als weiteres Beispiel für eine der Anwendungsmöglichkeiten des Standardtun-nelmodells sei hier die in Abbildung 2.4 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in Quarzglas genannt. Das Maximum bei etwa 100 mK wird vom Standardtunnelmodell korrekt vorhergesagt. Jedoch steht dem vom Standard-tunnelmodell vorausgesagten Steigungsverhältnis von -2 zu 1 in logarithmischer Darstellung ein experimentell beobachtetes Verhältnis von etwa -1 zu 1 gegenüber [Ens89, Cla94]. Eine Erklärung für diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experi-ment steht noch aus.

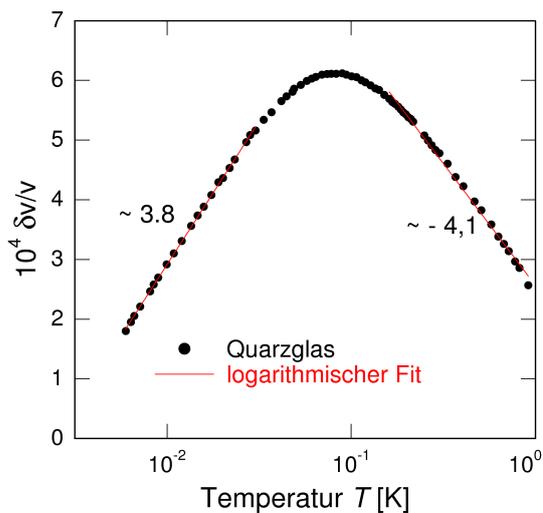


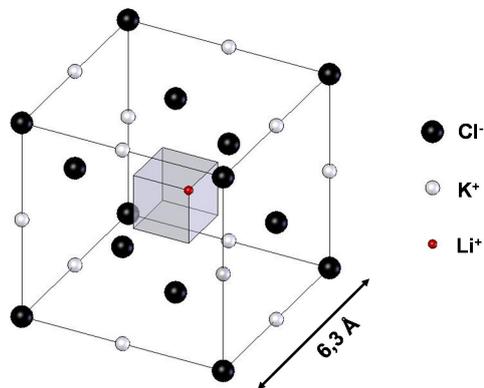
Abb. 2.4: Schallgeschwindigkeit in Quarzglas bei der Frequenz 5,03 kHz. Logarithmische Fits ergeben die Steigungen $-4,1$ bei hohen und $-3,8$ bei tiefen Temperaturen [Cla00].

Obwohl das Standardtunnelmodell allgemein zur Beschreibung des Tieftemperaturverhaltens von Gläsern anerkannt ist und viele thermische, elastische und dielektrische Eigenschaften amorpher Festkörper sehr erfolgreich beschreibt, gibt es auch Effekte, die es nicht zu beschreiben vermag. Neben dem oben erwähnten Steigungsverhältnis bei der Schallgeschwindigkeit zählen dazu auch die in den letzten Jahren beobachteten Magnetfeldabhängigkeiten verschiedener Größen wie zum Beispiel die der dielektrischen Suszeptibilität in nichtmagnetischen Gläsern. Ein besseres Verständnis der mikroskopischen Eigenschaften der Tunnelsysteme in Gläsern könnte zur Lösung dieser Probleme beitragen, ist aber im Rahmen des Standardtunnelmodells inherent nicht möglich.

2.2 Defektkristalle als Modellsysteme

Eine Möglichkeit, mehr über die einzelnen Einflüsse des mikroskopischen Aufbaus der Tunnelsysteme auf deren Verhalten herauszufinden, sind Untersuchungen an Modelltunnelsystemen, deren mikroskopische Struktur bekannt ist. In Gläsern sind solche Systeme nicht anzutreffen, aber Kristalle mit wohldefinierten Defekten können dieses Kriterium unter Umständen recht gut erfüllen.

Als einer der prominentesten Vertreter dieser Klasse soll hier lithiumdotiertes Kaliumchlorid (KCl:Li) hervorgehoben werden, mit dem sich auch die vorliegende Arbeit beschäftigt und auf das in Kapitel 4 noch sehr ausführlich eingegangen wird. Kaliumchlorid ist ein Alkalihalogenidkristall mit fcc-Struktur und zweiatomiger Basis, wobei die Lithiumdefekte Tunnelsysteme bilden. Ist die Defektkonzentration gering, so kann die Wechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigt und die einzelnen Lithiumdefekte als isolierte Tunnelsysteme angesehen werden. Die Eigenschaften solcher isolierten Lithiumdefekte sind sowohl theoretisch als auch experimentell ausführlich untersucht worden und sind mittlerweile gut verstanden [Gom67, Bye68, Nar70, Bri75]. Wird ein Lithiumion, dessen Ionenradius nur etwa halb so groß wie der eines Kaliumions ist, in den Kristall eingebracht, so sitzt es nicht auf der Position des Kaliums, das es ersetzt, sondern besitzt acht äquivalente Potenzialminima entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen [Nar70, Bri75]. In Abbildung 2.5 ist diese Situation veranschaulicht, wobei sich die Potenzialminima in den Ecken des grau eingefärbten Würfels, den sogenannten off-center Positionen, befinden. Aufgrund der hohen Symmetrie des Wirtskristalls sind die Eigenzustände teilweise entartet und es ergibt sich ein Vierniveausystem mit den Entartungsgraden 1:3:3:1 [Gom67]. Die Tatsache, dass es hier möglich ist, gewisse Parameter des Tunnelsystems gezielt zu manipulieren, beispielsweise durch Dotieren mit verschiedenen Lithiumisotopen mit unterschiedlichen Massen, macht KCl:Li zu einem besonders interessanten Untersuchungsobjekt und hat zu vielen neuen Einsichten geführt.

**Abb. 2.5:**

Kaliumchloridkristall mit Defekt in Form eines Lithiums, das als Fremdatom in den Kristall eingebracht wurde. In den acht Ecken des grau eingefärbten Würfels besitzt das Potenzial für das Lithiumion jeweils ein Minimum.

Mit steigender Konzentration gewinnt die Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen immer mehr an Bedeutung. Im Fall der Lithiumdefekte ist die dominierende Wechselwirkung durch die Coulombkraft gegeben, welche gut als Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben werden kann, da ein Tunnelsystem aufgrund der off-center Position des Lithiumions ein großes elektrisches Dipolmoment von $p_{\text{Li}} = 2.63 \text{ D}$ [Hol83, Wan92] trägt. Elastische Wechselwirkungen durch Gitterverzerrungen können hingegen vernachlässigt werden. Bei moderaten Konzentrationen von typischerweise einigen zehn ppm ist die durchschnittliche Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen noch immer als schwach anzusehen. Jedoch gibt es eine gewisse Anzahl von Tunnelsystemen, die auf sehr nah benachbarten Gitterplätzen lokalisiert sind und stark gekoppelte Paare bilden. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist dabei groß im Vergleich zur Tunnelaufspaltung Δ_0 , was dazu führt, dass die beiden Lithiumionen kohärent tunneln [Wei95]. In diesem Konzentrationsbereich muss bei der Betrachtung von Eigenschaften, die auf Tunnelsysteme zurückzuführen sind, die Existenz dieser gekoppelten Paare berücksichtigt werden [Bau69, Kle84, Kle85, Kle87, Kle89, Ter94]. Das Energiespektrum gekoppelter Paare unterscheidet sich deutlich von dem isolierter Lithiumdefekte. So ist die Energieaufspaltung der untersten beiden Niveaus um ein Vielfaches geringer als die der isolierten Tunnelsysteme. Damit ist es möglich, in resonanten Experimenten gezielt gekoppelte Paare von Tunnelsystemen zu untersuchen. Tatsächlich sind diese Paare diejenigen Systeme, die in dieser Arbeit zur Untersuchung bestimmter Magnetfeldeffekte, auf die im nächsten Abschnitt weiter eingegangen wird, benutzt wurden. Die dafür geeigneten Experimente werden in Kapitel 3 besprochen.

Bei deutlich höheren Defektkonzentrationen liegt ein wesentlich komplizierteres Vielkörperproblem vor, das analytisch nicht mehr lösbar ist. Die Dynamik solcher Systeme ist von Würger mit Hilfe der von Mori [Mor65] und Zwanzig [Zwa64] entwickelten

Projektionsmethode berechnet worden [Wue94]. Dies soll jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

2.3 Magnetfeldabhängige Effekte

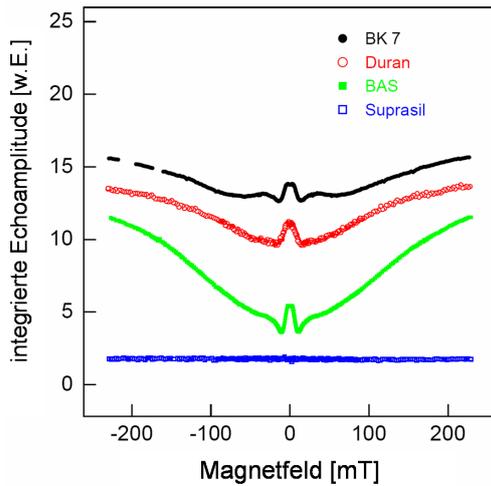
Im Jahr 1998 wurde bei Messungen der dielektrischen Konstante am nichtmagnetischen Multikomponentenglas BAS von Peter Strehlow eine nicht erwartete Magnetfeldabhängigkeit gefunden [Str98]. Dabei folgte die relative Änderung der dielektrischen Konstante der Änderung des Magnetfeldes. Aufgrund der unterschiedlichen Beiträge zu dieser makroskopischen Größe war es anhand der Messungen nicht ohne weiteres möglich, die Ursache für diesen Effekt zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden dielektrische 2-Puls-Polarisationsechos, welche Gegenstand von Kapitel 3 sind, an nichtmagnetischen Gläsern durchgeführt. Auch hierbei wurde in vielen Fällen eine Magnetfeldabhängigkeit beobachtet und da diese Echos ausschließlich von Tunnelsystemen verursacht werden, war es nun möglich, sie als Ursache des Magnetfeldeffekts zu identifizieren. In Abbildung 2.6 sind die Ergebnisse verschiedener solcher Messungen dargestellt [Lud03].

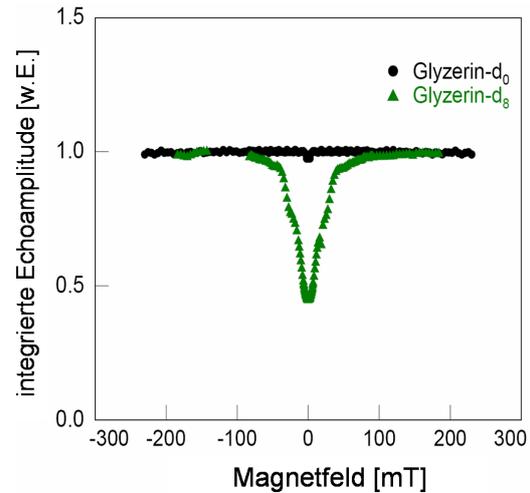
Genauere Analysen dieser Glaseigenschaft, die eine der wenigen nichtuniversellen ist, führten zum sogenannten Kernquadrupolmodell, das 2002 von Würger, Fleischmann und Enss vorgeschlagen wurde [Wue02b]. Darin wird die Modulation der Echoamplitude mit dem Magnetfeld durch Wechselwirkungen von Kernquadrupolen mit lokalen, elektrischen Feldgradienten erklärt. Trägt ein Tunnelzentrum ein elektrisches Kernquadrupolmoment, so wechselwirkt dieses mit dem elektrischen Feldgradienten, der von den umgebenden Ladungen erzeugt wird und so zur Reduzierung der Echoamplitude führen kann. Dieser Effekt wird genauer in Kapitel 4 besprochen.

Damit ist auch erklärbar, warum die Echoamplitude von Suprasil, wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist, keine Magnetfeldabhängigkeit zeigt, denn weder Silizium- noch Sauerstoffkerne, die chemischen Bestandteile von Suprasil, tragen ein Kernquadrupolmoment.

Bestätigt wird das Modell mittlerweile sehr gut durch ausführliche Messungen und Simulationsrechnungen an Glycerin, z.B. [Nag04, Fis05], welches sich in besonderer Weise eignet, da es gezielt deuteriert werden kann. Die Bestandteile von normalem Glycerin ($C_3H_8O_3$) enthalten keine Kernquadrupole. Deuteriumkerne tragen jedoch einen Kernspin von $I = 1$ und besitzen damit auch ein elektrisches Quadrupolmoment. Wie in Abbildung 2.7 deutlich zu erkennen ist, hängt die Echoamplitude von undeuteriertem Glycerin (Glycerin-d0) kaum vom angelegten Magnetfeld ab, wohingegen die von volldeuteriertem Glycerin (Glycerin-d8), bei dem alle acht Wasserstoffe durch Deuterium ersetzt wurden, eine deutliche Magnetfeldabhängigkeit zeigt [Nag04]. Diese Isotopenabhängigkeit demonstriert eindrucksvoll die maßgebli-

**Abb. 2.6:**

Echoamplitude verschiedener Mehrkomponentengläser in Abhängigkeit vom Magnetfeld [Lud03].

**Abb. 2.7:**

Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude von normalem d0 und volldeutertem d8 Glyzerin [Nag04].

che Rolle der Kernquadrupolmomente für die Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude. Auch quantitative Vorhersagen, die mittels numerischer Simulationsrechnungen basierend auf dem Kernquadrupolmodell für fünffach deutertes Glyzerin (Glyzerin-d5) gemacht wurden, zeigten eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten, z.B. [Fis05].

Die Einflüsse von Kernquadrupolen auf die Echoamplitude ermöglichen es somit erstmals, Aussagen über die mikroskopische Struktur von Tunnelsystemen zu machen. Glyzerin mit der Möglichkeit durch gezieltes Deutieren verschiedene räumliche Verteilungen von Kernquadrupolen in einem Molekül zu erzeugen, ist in dieser Hinsicht ein besonders interessantes System.

Dielektrische Polarisationsmessungen wurden auch an lithiumdotiertem Kaliumchlorid durchgeführt. Untersuchungen von gekoppelten Li^+ -Defektpaaren zeigten eine deutliche Abhängigkeit der Echoamplitude der Tunnelsysteme vom angelegten Magnetfeld. Dieses Ergebnis wurde aufgrund des Kernquadrupolmodells auch erwartet, da Lithiumkerne ein Quadrupolmoment besitzen. Da sich die Kerneigenschaften von ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ stark unterscheiden, wurde außerdem ein Isotopeneffekt beim Vergleich $\text{KCl}:{}^6\text{Li}$ - und $\text{KCl}:{}^7\text{Li}$ -Proben erwartet, der jedoch nicht beobachtet wurde ² [Nag].

Eine weitere Untersuchung und Erklärung dieses überraschenden Ergebnisses war unter anderem die Motivation der vorliegenden Arbeit. Dies ist Gegenstand der Kapitel

²Der Kernspin von ${}^6\text{Li}$ ist $I = 1$ und die Quadrupolkopplungskonstante $Q = -0,46$ mbarn; für ${}^7\text{Li}$ ist entsprechend $I = 3/2$ und $Q = 42$ mbarn.

4 und 6, wobei die zugrunde liegende Idee ist, die Wechselwirkung der tunnelnden Lithiumdefekte mit den Wirtsgitterionen zu berücksichtigen. Ist diese stark, so muss die Umgebung des Defektpaares als Teil des Tunnelsystems angesehen werden. Dabei kann der Einfluss der Kernquadrupole der Kalium- und Chloridionen³ den der Kernquadrupole der Lithiumionen unter Umständen dominieren. Dies könnte den fehlenden Isotopeneffekt im Rahmen des Kernquadrupolmodells erklären, da in beiden Fällen ein Kaliumchloridwirtskristall als Wirtskristall diene.

³Alle drei Hauptbestandteile des KCl-Wirtsgitterkristalls tragen einen Kernspin von $I = 3/2$ und für die Quadrupolkopplungskonstanten gilt jeweils: ^{35}Cl : $Q = -80$ mbarn; ^{37}Cl : $Q = -62$ mbarn; ^{39}K : $Q = 55$ mbarn.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Polarisationsechos

Eine geeignete Methode zur Untersuchung von Tunnelsystemen sind sogenannte dielektrische 2-Puls-Polarisationsechos, die im Folgenden genauer behandelt werden sollen. Es ist dabei aus mehreren Gründen unabdingbar, diese Experimente bei sehr tiefen Temperaturen durchzuführen.

Liegt die thermische Energie deutlich unter der Energieaufspaltung der untersten beiden Energieniveaus, so können die Tunnelsysteme als effektive Zweiniveausysteme behandelt werden. Die Messmethode basiert nun darauf, in den Tunnelsystemen durch resonante Einstrahlung von Mikrowellenpulsen Übergänge zu erzeugen und sie vom Grundzustand in einen Überlagerungszustand der beiden untersten Zuständen zu überführen. Da in den hier durchgeführten Messungen Frequenzen von etwa 1 GHz benutzt wurden, ist es also entsprechend notwendig, die Temperatur der Probe auf deutlich unter 50 mK abzusenken, um eine ausreichende Besetzungszahldifferenz des Anfangszustandes zu erreichen.

Natürlich soll es den Tunnelteilchen auch nicht möglich sein, die Potenzialbarriere zwischen den Mulden durch thermische Anregung zu überwinden, was jedoch bei Erfüllung obiger Bedingung in der Regel ausreichend gewährleistet ist.

Die Entstehung des Polarisationsechos ist außerdem ein Phänomen, das auf dem kohärenten Verhalten vieler Tunnelsysteme beruht. Um Messungen in einem Zeitfenster von einigen Mikrosekunden durchführen zu können, müssen die Temperaturen tief genug sein, damit Relaxationsprozesse, welche die Phasenkohärenz zwischen den Tunnelsystemen zerstören, entsprechend langsam ablaufen.

Zur Erzeugung der tiefen Temperaturen wurde ein Verdünnungskryostat benutzt, der ein kontinuierliches Arbeiten bei wenigen Millikelvin ermöglicht. Da das Funktionsprinzip eines solchen Kryostaten schon in vielen Diplom- und Doktorarbeiten ausführlich diskutiert wurde und auch eine umfassende Standardliteratur dazu existiert, soll hier darauf verzichtet und lediglich auf diese verwiesen werden (siehe beispielsweise [Ens00]).

3.1.1 Polarisationsechos an Zweiniveausystemen

In diesem Abschnitt soll der Ablauf eines 2-Puls-Polarisationsechoexperiments erläutert und die zugehörigen Rechnungen durchgeführt werden. Da Tunnelsysteme bei

hinreichend tiefen Temperaturen als Zweiniveausysteme angesehen werden können, ist der allgemeine mathematische Formalismus für diese hier anwendbar.

Bei der Messung wird die Probe einer bestimmten Sequenz von kurzen Pulsen eines elektrischen Wechselfelds der Frequenz ω_{EF} ausgesetzt. Alle Tunnelsysteme, deren Energieaufspaltung E der Energie des eingestrahlten Feldes $\hbar\omega_{\text{EF}}$ entspricht, können mit dem elektrischen Feld resonant wechselwirken. In der Zeit zwischen den Pulsen findet eine freie Entwicklung der Zustände statt.

Zunächst sollen die einzelnen Abläufe und das Zustandekommen des Polarisationschosses anhand von Abbildung 3.1 veranschaulicht werden. Der obere Teil der Abbildung zeigt die verwendete Pulssequenz, wobei die Pulse durch die grauen Flächen repräsentiert werden. Außerdem eingezeichnet ist die makroskopische Polarisation der Probe. Die rote Fläche stellt dabei den Betrag der Polarisation, die durch die Pulse erzeugt wird, als Funktion der Zeit dar. Der untere Teil von Abbildung 3.1 illustriert die verschiedenen Möglichkeiten der zeitlichen Entwicklung des Systems, wobei jede durch eine der farbigen Linien repräsentiert wird.

Vor dem ersten Puls ist die Probe im thermischen Gleichgewicht. Da die Temperatur deutlich kleiner als die Energieaufspaltung E ist, befinden sich die meisten Tunnelsysteme im unteren Zustand Ψ_1 . Der erste Hochfrequenzpuls mischt die Zustände und versetzt das Tunnelsystem in einen Überlagerungszustand aus Ψ_1 und Ψ_2 . Ein Vergleich mit Abbildung 2.3 zeigt, dass dies einer Lokalisation des Teilchens in einer Mulde entspricht, was zur Entstehung eines Dipolmoments führt. Graphisch dargestellt wird das Mischen der Zustände dadurch, dass die Hälfte der farbigen Linien vom unteren in das obere Niveau wechselt. Da in der Probe eine große Anzahl Tunnelsysteme mit dem elektrischen Feld wechselwirkt, entsteht direkt nach dem ersten Puls durch die ausgerichteten Dipole eine makroskopische Polarisation.

Anschließend entwickelt sich jedes Tunnelsystem entsprechend seiner Eigenfrequenz $\omega_{\text{TS}} = E/\hbar$ frei, was zu einem mit ω_{TS} oszillierenden Dipolmoment führt. Da jedoch nicht alle Tunnelsysteme die gleiche Eigenfrequenz besitzen, geraten sie schnell außer Phase und die makroskopische Polarisation zerfällt. Dieser Effekt wird als Free Induction Decay (FID) bezeichnet. Grund dafür, dass Tunnelsysteme unterschiedlicher Energieaufspaltung teilnehmen, ist die kurze Dauer des Pulses (einige 100 ns), die eine entsprechende Energieunschärfe zur Folge hat. Dementsprechend können Tunnelsysteme mit einer breiten Verteilung von Energieaufspaltungen angeregt werden.

Nach einer Zeit τ_{12} , dem sogenannten Pulsabstand, wird ein weiterer Hochfrequenzpuls eingestrahlt, der ein erneutes Mischen der Zustände bewirkt. Danach kann sich das System wieder frei entwickeln.

Für ein Zweiniveausystem wie in Abbildung 3.1 ergeben sich genau vier verschiedene Möglichkeiten, gemäß derer sich das System entwickeln kann. Während des gesamten Vorgangs wird auf jedem Weg eine gewisse Phase akkumuliert, die der über-

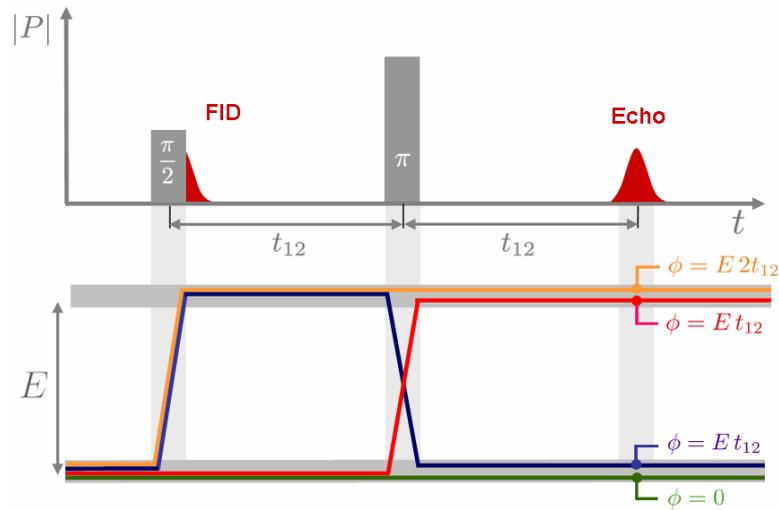


Abb. 3.1:

oben: Schematische Darstellung der Pulssequenz eines 2-Puls-Polarisationsechoexperimentes. Ausserdem ist der Betrag der Polarisation gegen die Zeit aufgetragen.

unten: Zeitliche Entwicklung der Zustände eines einzelnen Tunnelsystems mit Energieaufspaltung E . Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich aus der quantenmechanischen Überlagerung der durch die farbigen Linien repräsentierten Zustände.

strichenen Fläche unter der Linie entspricht. Da Tunnelsysteme quantenmechanische Systeme sind, wird jedes einzelne sich als Überlagerung aller vier möglichen Pfade zeitlich entwickeln, wobei durch Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt wird, mit welchem Anteil die einzelnen Pfade in die Gesamtwellenfunktion eingehen.

Nach der Zeit $t = 2\tau_{12}$ haben die beiden Zustände, die durch die rote und die blaue Linie repräsentiert werden, wieder die gleiche Phase, was der Situation direkt nach dem ersten Puls entspricht. Das Entscheidende dabei ist, dass dieser Zustand unabhängig von der Energieaufspaltung E des Tunnelsystems ist und sich deshalb erneut eine makroskopische Polarisation einstellt, die als Echo bezeichnet wird. Die durch die beiden anderen farbigen Linien dargestellten Pfade erfüllen diese Bedingung nicht und sind am Echo unbeteiligt. Um ein möglichst großes Echosignal zu erhalten, ist es also notwendig, die unbeteiligten Zustände zu unterdrücken. Wie im Folgenden noch gezeigt wird, kann dies durch eine geeignete Wahl der Pulsformen erreicht werden.

Um das Ergebnis auch quantitativ diskutieren zu können, soll nun das Verhalten des Tunnelsystems in den einzelnen Abschnitten eines 2-Puls-Echoexperimentes explizit berechnet werden.

Befindet sich ein Tunnelsystem in einem elektrischen Feld der Form $\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}}t)$, so muss der Hamiltonoperator (2.5) um die entsprechende Wechsel-

wirkung erweitert werden:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{EF}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}}t). \quad (3.1)$$

\mathbf{F}_0 ist dabei die Amplitude des Feldes und $\delta\mathbf{p}$ bezeichnet die Änderung des elektrischen Dipolmoments zwischen der rechten und der linken Mulde. Führt man dieselbe Basistransformation wie für (2.6) durch, erhält man:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{ges}} = \hat{\mathcal{H}}'_{\text{TS}} + \hat{\mathcal{H}}'_{\text{EF}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} + \frac{1}{2E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \cdot \delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}}t). \quad (3.2)$$

Durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld besitzt der Hamiltonoperator jetzt offensichtlich auch von Null verschiedene Außerdiagonalelemente. Es werden somit Übergänge zwischen verschiedenen Niveaus induziert, d.h. es erfolgt eine Mischung der Zustände.

Um die Ausdrücke im Folgenden möglichst übersichtlich zu halten, wird die explizite Zeitabhängigkeit von $\hat{\mathcal{H}}'_{\text{ges}}$ beseitigt, indem ein Wechsel in ein Koordinatensystem durchgeführt wird, welches mit ω_{EF} rotiert:

$$\hat{\mathcal{H}}''_{\text{ges}} = e^{i\omega_{\text{EF}}t\sigma_z} \hat{\mathcal{H}}'_{\text{ges}} e^{-i\omega_{\text{EF}}t\sigma_z} - \hbar\omega_{\text{EF}}\sigma_z \quad (3.3)$$

Dabei ist σ_z die Pauli-Matrix¹ und der zweite Term ein Korrekturterm, der notwendig ist, um die Beschleunigung auszugleichen, welche durch die Rotation verursacht wird.

Die Gesamtwellenfunktion Ψ ergibt sich zu jeder Zeit aus der Überlagerung der beiden Eigenzustände Ψ_1 und Ψ_2

$$\Psi = c_1(t)\Psi_1 + c_2(t)\Psi_2, \quad (3.4)$$

wobei die Koeffizienten eine explizite Zeitabhängigkeit aufweisen.

Für die Zeit $t \leq 0$ sind alle Tunnelsysteme im Grundzustand und folglich ist:

$$\begin{aligned} c_1(t=0) &= 1 & \text{und} \\ c_2(t=0) &= 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

¹Die Pauli-Matrix hat die Form $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

Daraufhin wird der erste Puls des elektrischen Wechselfeldes mit der Pulsdauer t_1 eingestrahlt. Diese soll so gewählt sein, dass sie deutlich kürzer als der Abstand zwischen den Pulsen ist, d.h. die Bedingung $t_1 \ll \tau_{12}$ erfüllt. Die zeitliche Entwicklung des Systems während des ersten Pulses wird durch folgenden Propagator beschrieben:

$$e^{-i\frac{\Omega_R t_1}{2}\sigma_x} = \mathbf{1} \cos\left(\frac{\Omega_R t_1}{2}\right) - i\sigma_x \sin\left(\frac{\Omega_R t_1}{2}\right), \quad (3.6)$$

wobei die rechte Seite der Gleichung sich durch Taylorentwicklung der Exponentialfunktion unter Ausnutzung der Eigenschaften der Pauli-Matrizen ergibt.

Die neu eingeführte Rabifrequenz

$$\Omega_R = \frac{\delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}_0}{\hbar} \left(\frac{\Delta_0}{E} \right) \quad (3.7)$$

fasst die Parameter $\delta\mathbf{p}$, \mathbf{F}_0 , Δ_0 und E zusammen [Ens00] und stellt die Frequenz dar, mit der die Besetzungszahlen der beiden Niveaus variieren. D.h die Koeffizienten $|c_1|^2$ und $|c_2|^2$ oszillieren während des Pulses gegenphasig mit Ω_R .

Nach dem ersten Puls ergeben sich die Koeffizienten folglich zu:

$$\begin{aligned} c_1(t = 0_+) &= \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} & \text{und} \\ c_2(t = 0_+) &= -i \sin \frac{\Omega_R t_1}{2}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Der wohldefinierte Überlagerungszustand, in dem sich das System jetzt befindet, hängt also nur von Ω_R und t_1 , nicht aber von ω_{EF} ab. Die Frequenz des elektrischen Feldes ist nur insofern von Bedeutung, als dass dadurch eine Auswahl der beteiligten Tunnelsysteme aufgrund ihrer Energieaufspaltung geschieht.

Anschließend entwickelt sich das System frei. Der Propagator, der die zeitliche Entwicklung beschreibt, hat die Form $e^{-i\omega_d t \sigma_z}$, wobei $\omega_d = \omega_{\text{TS}} - \omega_{\text{EF}}$ die Differenz zwischen der Frequenz des elektrischen Feldes ω_{EF} und der Eigenfrequenz des Tunnelsystems ω_{TS} ist. Wie bereits erwähnt, wechselwirken Tunnelsysteme mit verschiedenen Eigenfrequenzen ω_{TS} mit dem elektrischen Feld, was bedeutet, dass auch für ω_d eine breite Verteilung vorliegt. D.h. die einzelnen Tunnelsysteme entwickeln sich unterschiedlich, was zum ebenfalls schon beschriebenen Free Induction Decay führt.

Die Zeit für die freie Entwicklung beträgt τ_{12} . Somit haben die Koeffizienten direkt vor dem zweiten Puls die Form

$$\begin{aligned} c_1(t = \tau_{12,-}) &= \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} e^{-i\omega_d \frac{\tau_{12}}{2}} & \text{und} \\ c_2(t = \tau_{12,-}) &= -i \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} e^{i\omega_d \frac{\tau_{12}}{2}}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Der zweite Puls hat die Länge t_2 für die ebenfalls $t_2 \ll \tau_{12}$ gelten soll. Die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung während des Pulses erfolgt analog zu (3.6) und man findet für die Koeffizienten direkt nach dem zweiten Puls:

$$\begin{aligned} c_1(t = \tau_{12,+}) &= \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} \cos \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{-i\omega_d \frac{\tau_{12}}{2}} - \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \sin \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{i\omega_d \frac{\tau_{12}}{2}}, \\ c_2(t = \tau_{12,+}) &= -i \sin \frac{\Omega_R t_2}{2} \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} e^{-i\omega_d \frac{\tau_{12}}{2}} - i \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \cos \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{i\omega_d \frac{\tau_{12}}{2}}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Danach erfolgt wieder eine freie Entwicklung gemäß dem Propagator $e^{-i\omega_d t \cdot \sigma_z}$ und die Koeffizienten der Wellenfunktion für einen beliebigen Zeitpunkt $t > \tau_{12}$ ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} c_1(t > \tau_{12}) &= \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} \cos \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{-i\omega_d \frac{t}{2}} - \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \sin \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{-i\omega_d \frac{(t-2\tau_{12})}{2}}, \\ c_2(t > \tau_{12}) &= -i \sin \frac{\Omega_R t_2}{2} \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} e^{i\omega_d \frac{(t-2\tau_{12})}{2}} - i \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \cos \frac{\Omega_R t_2}{2} e^{i\omega_d \frac{t}{2}}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Mit diesem Ergebnis ist es nun möglich, die Echoamplitude zu berechnen. Da das Echo durch eine makroskopische Polarisation hervorgerufen wird, muss dazu der Erwartungswert des Polarisationsoperators \hat{P}_z gebildet werden. Verfährt man mit diesem analog zu $\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}}$ und transformiert erst in das Eigensystem des Tunnelsystems und dann in ein rotierendes Koordinatensystem, so erhält man:

$$\hat{P}'' \propto \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Mit den oben berechneten Koeffizienten der Wellenfunktion kann der Erwartungswert der Polarisation

$$\langle \hat{P}'_z \rangle = \langle \Psi | \hat{P}''_z | \Psi \rangle \quad (3.13)$$

ermittelt werden. Beim Bilden des Erwartungswertes führen die Diagonalelemente zu zeitunabhängigen Beiträgen. Diese mitteln sich wegen der breiten Verteilung der Parameter Δ und Δ_0 in Gläsern heraus. Die Außerdiagonalelemente ergeben Beiträge mit den Phasenfaktoren $e^{\pm i\omega_d t}$, $e^{\pm i\omega_d (t-\tau_{12})}$ und $e^{\pm i\omega_d (t-2\tau_{12})}$. Da auch ω_d verteilt ist, ergeben die Terme mit den Phasenfaktoren $e^{\pm i\omega_d t}$ und $e^{\pm i\omega_d (t-\tau_{12})}$ für Zeiten $t > \tau_{12}$ einen vernachlässigbaren Beitrag. Es reicht also aus, nur die Anteile mit dem Phasenfaktor $e^{\pm i\omega_d (t-2\tau_{12})}$ zu berücksichtigen. Der Erwartungswert der Polarisation ergibt sich damit zu:

$$\langle \hat{P}''_z(t > \tau_{12}) \rangle \propto \sin \frac{\Omega_R t_1}{2} \cos \frac{\Omega_R t_1}{2} \sin^2 \frac{\Omega_R t_2}{2} [e^{-i\omega_d (t-2\tau_{12})} + e^{+i\omega_d (t-2\tau_{12})}]. \quad (3.14)$$

Unabhängig von ω_d besitzt die Klammer für $t = 2\tau_{12}$ offensichtlich ein Maximum. Das bedeutet, dass alle Tunnelsysteme, unabhängig von ihrer Eigenfrequenz ω_{TS} zur Polarisierung beitragen. Dieses Maximum der makroskopischen Polarisierung, das zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$ entsteht, wird Echo genannt.

Außerdem kann anhand von Gleichung (3.14) auch die Pulsform bestimmt werden, die notwendig ist, um das Echosignal zu maximieren. Erfüllen die Pulse jeweils die Bedingungen $\Omega_R t_1 = \frac{\pi}{2}$ und $\Omega_R t_2 = \pi$, so wird in (3.11) der erste Summand von c_1 und der zweite Summand von c_2 null. Diese Beiträge entsprechen der grünen und der gelben Linie aus Abbildung 3.1. Da diese nicht zum Echo beitragen, kann durch deren Unterdrückung zugunsten der anderen Zustände das Echosignal vergrößert werden. Im Idealfall, wenn die sogenannte $\frac{\pi}{2}$ - π -Bedingung exakt erfüllt ist, geschieht diese Unterdrückung perfekt und ausschließlich die Zustände, die zum Echo beitragen, treten auf. Um die $\frac{\pi}{2}$ - π -Bedingung zu realisieren, kann sowohl die Pulsdauer als auch die Pulshöhe, d.h. die Feldstärke variiert werden.

Im bisher verwendeten Bild sollte die Echoamplitude nicht von der Wahl der Pulsdauer abhängen und für den Fall, dass die $\frac{\pi}{2}$ - π -Bedingung erfüllt ist, den gleichen Wert wie direkt nach dem ersten Puls haben. Dies wäre auch der Fall, wenn nicht durch phasenzerstörende Prozesse die Kohärenz der Tunnelsysteme verloren ginge. Tunnelsysteme, die während der Zeit $2\tau_{12}$ Relaxationsprozesse erfahren, können nicht mehr zum Echosignal beitragen. Da die Wahrscheinlichkeit, dass ein Tunnelsystem einen solchen Prozess durchläuft, mit der dafür zur Verfügung stehenden Zeit steigt, wird erwartet, dass die Echoamplitude als Funktion des Pulsabstands τ_{12} einen Zerfall beschreibt. Dieses Verhalten wird auch tatsächlich im Experiment beobachtet. Die genaue Form des Zerfalls hängt dabei von den verschiedenen Relaxationsprozessen ab.

Longitudinale Relaxationsprozesse werden die Prozesse genannt, bei denen Übergänge zwischen Energieniveaus stattfinden. Dominiert dieser Typ, so erwartet man einen exponentiellen Abfall der Echoamplitude.

Transversale Relaxationsprozesse dagegen beruhen auf Verschiebungen der Energieaufspaltung eines Tunnelsystems, die durch Kopplung an andere Tunnelsysteme verursacht wird, welche z.B. thermisch aktivierte longitudinale Relaxationsprozesse ausführen und dadurch ihr Deformationspotenzial ändern. Diese Änderung der Eigenfrequenzen der Tunnelsysteme wird als spektrale Diffusion bezeichnet und ist eine Form der Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen. Ist sie stark genug, so können spektrale Diffusionsprozesse zu einem gaußförmigen Zerfall bei sehr tiefen Temperaturen und kurzen Zeiten führen [Lai85]. In einem Experiment, das den Zerfall der Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstandes misst, wird man nur die Summe beider Prozesse beobachten können. Jedoch ist es auch unter Berücksichtigung beider Effekte mit der zur Zeit verfügbaren Theorie für die Relaxationsprozesse nicht möglich, die gemessenen Daten zu beschreiben. Tatsächlich zerfällt das Echo

um ein Vielfaches schneller als vorhergesagt. Für eine ausführlichere Beschreibung dieses komplexen Themas sei hier auf die Literatur, wie zum Beispiel [Ens96], verwiesen.

3.1.2 Polarisationsechos an Multiniveausystemen

Die im vorherigen Abschnitt durchgeführte Berechnung der Echoamplitude, die bei Polarisationsechoexperimenten an einem Zweiniveausystem entsteht, soll nun auf den allgemeinen Fall eines Multiniveausystems erweitert werden. Der Ausdruck Multiniveausystem ist dabei so zu verstehen, dass das obere und das untere Niveau eines Zweiniveausystems mit Energieaufspaltung E jeweils in eine beliebige Anzahl Unterniveaus aufgespalten sind, wobei für die Energie E' der Feinaufspaltungen die Bedingung $E' \ll E$ gelten soll. Man spricht dann vom oberen und unteren Multiplett.

In Kapitel 4 wird beschrieben, dass es genau diese Situation ist, die man in KCl:Li tatsächlich vorfindet, wobei die Feinaufspaltung zum einen durch die Wechselwirkung der Kerne mit dem elektrischen Feldgradienten durch die Quadrupolwechselwirkung und zum anderen durch die Wechselwirkung des Kernspins mit einem gegebenenfalls vorhandenen Magnetfeld erzeugt wird.

Zunächst soll der Effekt, den eine solche Feinstrukturaufspaltung der Energieniveaus auf die Echoamplitude hat, anhand des denkbar einfachsten Falls untersucht werden. Betrachtet werden soll ein Vierniveausystem, d.h., dass beide Tunnelniveaus jeweils in zwei Unterniveaus aufgespalten sind. Die Energieaufspaltungen E' für beide Niveaus sind dabei gleich. Diese Situation ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Außerdem sind verschiedene Möglichkeiten für die zeitliche Entwicklung des Systems als Pfaddiagramm aufgezeigt, wobei exemplarisch vier der insgesamt 64 möglichen Wegpaare herausgegriffen wurden. Die Darstellung ist analog zu Abbildung 3.1 und die Pulssequenz, die hier nicht eingezeichnet ist, ist identisch. Zusätzlich sei die $\frac{\pi}{2}$ - π -Bedingung für die Pulse erfüllt und die am Echo unbeteiligten Pfade treten nicht auf. Da die Beziehung $E' \ll k_B T \ll E$ gilt, können in der Ausgangssituation die beiden Unterniveaus des unteren Tunnellevels als gleichbesetzt, das obere Multiplett dagegen als unbesetzt angesehen werden. Der erste Puls bewirkt wieder ein Mischen der Zustände mit dem Unterschied, dass es nun mehr mögliche Übergänge gibt. Das System kann von einem Unterniveau des unteren Tunnelniveaus in beide Unterniveaus des oberen Tunnelniveaus übergehen². Da $\hbar\omega_{EF} \ll E'$ gilt, können keine Übergänge innerhalb eines Multipletts resonant angeregt werden.

Die Phasendifferenz zum Zeitpunkt $2\tau_{12}$ ist nun nicht mehr automatisch Null, son-

²Einzelne Übergänge können jedoch unter Umständen durch Auswahlregeln verboten oder aus anderen Gründen extrem unwahrscheinlich sein.

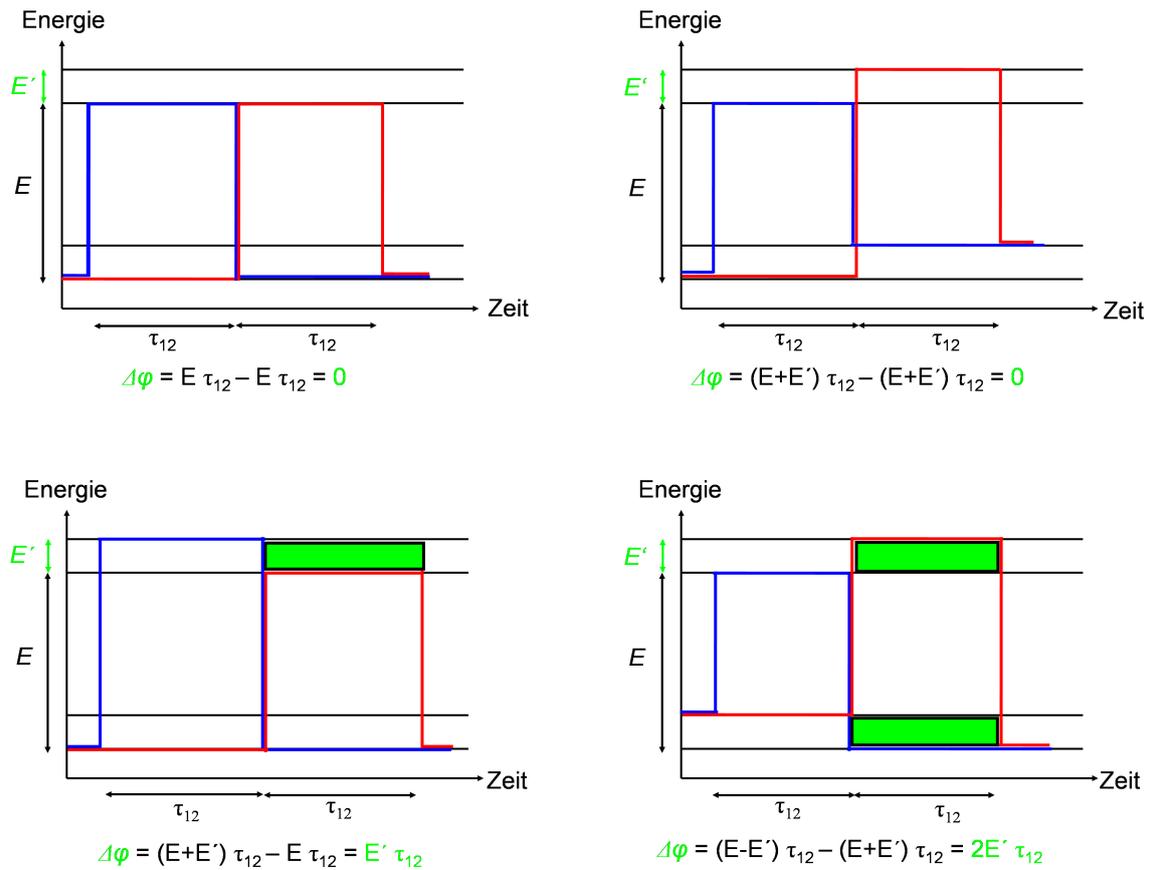


Abb. 3.2: Jedes der vier Pfaddiagramme zeigt eine der 16 für das Echo relevanten Möglichkeiten, wie sich ein Vierniveausystem während eines 2-Puls-Polarisationsechos entwickeln kann. Die grün eingefärbten Flächen repräsentieren die Phasendifferenz des Wegpaares zum Zeitpunkt des Echos.

dern hängt vielmehr davon ab, in welche Unterniveaus die Übergänge erfolgt sind. In Abbildung 3.2 wird der Phasenunterschied durch die grün eingefärbte Fläche symbolisiert. Wie direkt zu erkennen ist, hängt die Phasendifferenz zum Zeitpunkt $t = \tau_{12}$ für manche Wegpaare vom Produkt aus Feinaufspaltungsenergie E' und Pulsabstand τ_{12} ab. Es gibt also Wegpaare, die sich wie im Zweiniveausystem verhalten und unabhängig vom Pulsabstand immer konstruktiv zum Echo beitragen und solche, die das nur für den Fall tun, dass der Term $E' \tau_{12}$, d.h. die grüne Fläche, gleich 2π bzw. ein Vielfaches davon ist. Offensichtlich führt dies zu einer periodischen Modulation der Echoamplitude als Funktion des Pulsabstands τ_{12} . Dieses oszillierende Verhalten wird als Quantenschwebung bezeichnet.

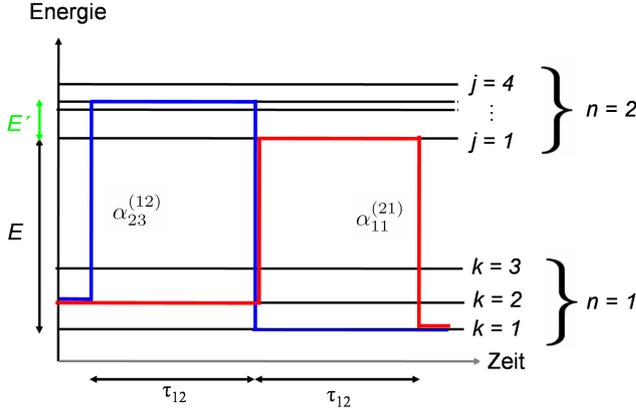
Im Experiment wird man also beobachten, dass dem Zerfall der Echoamplitude eine Schwebung überlagert ist. Deren Frequenz steht dabei in direktem Zusammenhang mit der Feinaufspaltung der Energieniveaus.

Im allgemeinen Fall kann das obere Niveau in M und das untere Niveau in N Unterniveaus aufgespalten sein. Die insgesamt $(N + M - 2)$ Energieabstände E'_f zwischen den Feinstrukturleveln können dabei alle unterschiedlich sein. Im Folgenden beziehen sich die Indizes m und n auf das Tunnelniveau und können folglich jeweils die Werte 1 und 2 annehmen. Die Feinstrukturlevel des oberen Tunnelniveaus werden durch die Indizes i und j , die des unteren durch h und k bezeichnet, welche jeweils die Werte von 1 bis M bzw. N annehmen können. Mit dieser Notation lassen sich die relevanten Größen in kompakter Form darstellen. Das Unterniveau k im Tunnelniveau n wird dann durch den Zustand $|k, n\rangle$ beschrieben. Das Matrixelement, das die Übergangsamplitude vom Zustand $|k, n\rangle$ in den Zustand $|j, m\rangle$ enthält, hat die Form $\alpha_{n,m}^{(k,j)}$ und der Energieeigenwert des Zustandes $|k, n\rangle$ ist E_{kn} . Ein System, das sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im reinen Zustand $|k, n\rangle$ befindet, geht im Verlauf des Experiments in einen Überlagerungszustand über, der zu einem Zeitpunkt $t > \tau_{12}$ durch folgenden Ausdruck beschrieben wird³:

$$\begin{aligned}
\Psi(0) &= |k, n\rangle \\
\stackrel{2 \text{ Pulse}}{\longrightarrow} \Psi(t > \tau_{12}) &= \sum_{h=1}^N \sum_{j=1}^M \alpha_{kj}^{(12)} e^{-iE_{j2}\tau_{12}} \alpha_{jh}^{(21)} e^{-iE_{h1}(t-\tau_{12})} |h, 1\rangle + \\
&\quad \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \alpha_{kj}^{(12)} e^{-iE_{j2}\tau_{12}} \alpha_{ji}^{(22)} e^{-iE_{i2}(t-\tau_{12})} |i, 2\rangle + \\
&\quad \sum_{h=1}^N \sum_{j=1}^M \alpha_{kh}^{(11)} e^{-iE_{h1}\tau_{12}} \alpha_{hj}^{(12)} e^{-iE_{j2}(t-\tau_{12})} |j, 2\rangle + \\
&\quad \sum_{h=1}^N \sum_{h'=1}^N \alpha_{kh}^{(11)} e^{-iE_{h1}\tau_{12}} \alpha_{hh'}^{(11)} e^{-iE_{h'1}(t-\tau_{12})} |h', 1\rangle . \tag{3.15}
\end{aligned}$$

Anschaulich besagt die erste Zeile, dass der erste Puls den Zustand $|k, n\rangle$ mit der Übergangsamplitude $\alpha_{kj}^{(12)}$ zunächst in den Zustand $|j, 2\rangle$ überführt wird. Dieser kann sich für eine Zeit von $t = \tau_{12}$ frei entwickeln und akkumuliert dabei die Phase $E_{j2}\tau_{12}$, was zu dem Phasenfaktor $e^{-iE_{j2}\tau_{12}}$ führt. Der zweite Puls bewirkt dann einen Übergang mit der Amplitude $\alpha_{jh}^{(21)}$ in den Zustand $|h, 1\rangle$, der sich danach wieder frei entwickeln kann. Die Gesamtwellenfunktion des Zustandes ist dann die Summe über alle $2(N + M)$ möglichen Pfade. Durch die vier verschiedenen Doppelsummen werden die verschiedenen Kombinationen von Ausgangsleveln für Wegpaare berücksichtigt.

³Die Darstellung gilt für $n = 1$; für $n = 2$ müssen die Indizes k und i sowie h und j vertauscht und h' gegen j' ersetzt werden.

**Abb. 3.3:**

Energieschema eines Tunnel-systems zur Erläuterung der Notation. Der Index n bezieht sich auf das Tunnelniveau, die Indizes k und j auf die Feinstruktur-niveaus des unteren bzw. oberen Multipletts. Außerdem eingezeichnet ist eines der möglichen Wegpaare.

Gleichung (3.15) stellt dabei die Verallgemeinerung von (3.4) dar, wobei jedoch berücksichtigt werden muss, dass die Koeffizienten (3.11) im rotierenden Koordinatensystem berechnet wurden, (3.15) dagegen die ortsfeste Darstellung ist. Transformiert man c_1 und c_2 aus Gleichung 3.11 ins ortsfeste Koordinatensystem zurück, so erhält man für den Fall kurzer Pulse gleicher Dauer, d.h. $t_1 = t_2 = t_p \ll \tau_{12}$:

$$\begin{aligned} \alpha_{kj}^{(12)} &\approx -i \frac{\Omega_R t_p}{2} t_{kj}^{(12)}, \\ \alpha_{jk}^{(21)} &\approx i \frac{\Omega_R t_p}{2} t_{jk}^{(21)}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Die Matrixelemente α_{ij}^{nn} und α_{kk}^{nn} werden hier nicht angegeben, da sie wegen $E' \ll E$ keine Übergänge erzeugen, die für das Echo relevant sind. Außerdem können sie, wie bereits erwähnt, nicht durch Pulse der Frequenz $\omega_{\text{EF}} = E/\hbar$ resonant angeregt werden. Die Matrixelemente t_{kj}^{12} und t_{jk}^{21} berücksichtigen die größere Anzahl der möglichen Übergänge und stellen Wechsel des Feinstruktur-niveaus beim Übergang von einem Tunnelniveau in das andere dar.

Die Berechnung der Echoamplitude erfolgt wieder durch Bildung des Erwartungswertes der Polarisation. Für den allgemeinen Fall erhält man, unter Vernachlässigung der Übergänge innerhalb eines Multipletts, nach [Par04]:

$$\langle \hat{P}_z(t = 2\tau_{12}) \rangle \propto \sum_{i,j}^M \sum_{h,k}^N e^{\frac{-E_{k1}}{k_B T}} e^{\frac{-E_{h1}}{k_B T}} \alpha_{hi}^{(12)} \alpha_{ik}^{(21)} \alpha_{hj}^{*(12)} \alpha_{kj}^{(12)} e^{i(E_j - E_k + E_h - E_i) \tau_{12}} \quad (3.17)$$

Die Boltzmann-Faktoren $e^{\frac{-E_h}{k_B T}}$ berücksichtigen die thermische Besetzung der Ausgangsniveaus $|h, 1\rangle$. Die Terme $e^{iE_j \tau_{12}}$, $e^{iE_k \tau_{12}}$, $e^{iE_h \tau_{12}}$ und $e^{iE_i \tau_{12}}$ führen jeweils zu einem oszillierenden Beitrag mit den entsprechenden Frequenzen ω_j , ω_k , ω_h und ω_i . Sie stellen den allgemeinen Ausdruck für die am Beispiel des Vierniveausystems motivierte

Quantenschwebung dar.

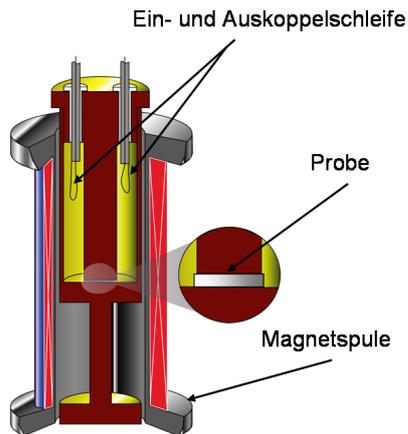
Es wird also über alle möglichen Paare von Pfaden summiert, wobei deren Gewichtung zum einen durch die Übergangsamplituden und zum anderen durch die thermische Besetzungszahlen des Ausgangszustands geschieht. Der Einfluss von letzterem ist dabei oft vernachlässigbar, da $E' \ll k_B T \ll E$ gilt. Jedes der vier Pfaddiagramme in Abbildung 3.2 zeigt eines der möglichen Pfadpaare, von denen es insgesamt ($N^2 \cdot M^4$) gibt, die für das Echo relevant sind.

Für den Spezialfall, dass die Substruktur des oberen Niveaus identisch mit der des unteren Niveaus ist, kann die Gleichung für die Echoamplitude noch etwas kompakter geschrieben werden. Ob diese Annahme gerechtfertigt ist, muss jedoch im Einzelfall überprüft werden. Im Gegensatz zu Glyzerin ist das für KCl:Li nicht der Fall und so sind alle Rechnungen in Kapitel 4 mit Gleichung (3.17) durchgeführt.

Als wichtiges Ergebnis von Kapitel 3.1.2 lässt sich also zusammenfassend sagen, dass eine Feinstrukturaufspaltung eines Zweiniveausystems, an dem Echoexperimente durchgeführt werden, zu einer periodischen Modulation der Echoamplitude als Funktion des Pulsabstandes führt. Dabei tritt jede einzelne Feinaufspaltung E_f des oberen und unteren Multipletts als Modulationsfrequenz ω_f auf, wobei die zugehörigen Amplituden durch die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt werden. Diese Modulation zeigt sich in den experimentellen Daten in Form einer Schwebung, die dem Zerfall des Echos überlagert ist. Somit ist es aus der Bestimmung der Schwebungsfrequenzen direkt möglich, Rückschlüsse auf die Substruktur der Tunnelniveaus zu ziehen.

3.2 Versuchsaufbau

Um Polarisationsechos durchzuführen, wird die Probe in einen Mikrowellenresonator eingebracht, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 3.4 gezeigt ist. Dieser wird durch einen abgeschlossenen Hohlraumzylinder aus Kupfer, mit etwa 70 mm Höhe und 18 mm Innendurchmesser realisiert, mit dessen abnehmbarem Deckel ein Stempel verbunden ist, der in den Innenraum des Resonators ragt. In dem Spalt zwischen dem Boden des Resonators und dem Stempel befindet sich die Probe. Die Dicke der Probe ist typischerweise 0,5 mm und bestimmt die Breite des Spalts. Um den thermischen Kontakt zwischen Probe und Resonator zu verbessern, wird eine dünne Schicht Vakuumfett (Bayer: Baysilone-Paste, mittelviskos) auf die Probe aufgebracht. Der Resonator ist so bemessen, dass seine Höhe einem Viertel der für die Pulse verwendeten Wellenlänge entspricht, weshalb auch der Name $\lambda/4$ -Resonator gebräuchlich ist. Es können sich dann Stehwellen ausbilden, wobei am Ort der Probe ein maximales, homogenes elektrisches Feld parallel zur Zylinderachse entsteht. Am anderen Ende (d.h. am Deckel) ist dagegen das magnetische Feld maximal, wobei die beiden

**Abb. 3.4:**

Mikrowellenresonator mit umgebender Magnetfeldspule. Die Probe befindet sich in einem homogenen elektrischen (und ggf. auch magnetischen) Feld zwischen Resonatorboden und Stempel. Der Aufbau ist gut an ein Wärmebad angekoppelt.

Feldenergien gegenphasig oszillieren. Dadurch ist es zum einen möglich, die Probe einem homogenen elektrischen Wechselfeld auszusetzen und zum anderen die Pulse induktiv ein- sowie das Messsignal induktiv auszukoppeln. Zu diesem Zweck sind zwei Koaxialkabel durch den Deckel des Resonators geführt, deren Innenleiter direkt unterhalb der Durchführung zu einer Schlaufe gebogen und mit dem Außenleiter verlötet ist. Durch Verdrehen der Schleife gegen die Richtung des magnetischen Feldes, das parallel zu Wand verläuft, kann die Ein- und Auskoppelstärke separat eingestellt werden, was dazu benutzt werden kann Rauscheinträge zu verringern. Ohne Probe misst der Spalt 0,3 mm und der Resonator hat bei Zimmertemperatur eine Güte von $Q = 90$, sowie eine Resonanzfrequenz von $f_{\text{res}} \approx 1030$ MHz. Befindet sich eine Probe im Resonator, so ändert sich die Resonanzfrequenz zum einen dadurch, dass die Probendicke die Spaltbreite ändert und zum anderen durch den Füllfaktor und die Dielektrizitätskonstante der Probe selbst. Da diese temperaturabhängig ist, folgt dasselbe auch für die Resonanzfrequenz.

Um magnetfeldabhängige Messungen durchführen zu können, ist der Resonator im Inneren einer Spule installiert. Der Fuß des Resonators dient dazu, die Probe in einem möglichst homogenen Teil des Magnetfeldes, d.h. in der Mitte der Spule, zu positionieren. Die Magnetspule besteht aus einem Edelstahlhohlzylinder ($h = 64$ mm, $d = 24$ mm), der mit einem Niob-Titan-Draht ($T_c = 9,8$ K) in Kupfermatrix umwickelt ist. Durch die Verwendung von supraleitendem Draht wird parasitärer Wärmeintrag durch die joulesche Wärme des Spulenstroms weitgehend vermieden. Am Ort der Probe besteht der Zusammenhang $B/I = 0,229$ TA⁻¹ zwischen Spulenstrom und Magnetfeld. Die gesamte Anordnung aus Resonator und Spule ist thermisch an die Experimentierplattform eines Verdünnungskryostaten angekoppelt.

In Abbildung 3.5 ist der gesamte Aufbau des Experiments schematisch dargestellt. Abgesehen vom Resonator und einem Tieftemperaturverstärker befinden sich alle Komponenten außerhalb des Kryostaten und werden bei Raumtemperatur betrieben.

Der Signalgenerator (Rhode Schwarz, Modell SMT06) erzeugt ein kontinuierliches hochfrequentes Signal, das auf die Resonanzfrequenz des Resonators abgestimmt ist, welche zuvor in einer separaten Messung bestimmt werden muss. Danach wird das Signal durch einen Spannungsteiler in zwei Anteile aufgespalten. Der eine Teil des Signals wird zur Erzeugung des Polarisationsechos verwendet, der andere dient als Referenzsignal für den Mischer, worauf später noch eingegangen wird. Aus dem kontinuierlichen Signal, das zur Anregung des Resonators dient, werden mittels zweier Hochfrequenzschalter (MITEQ, Modell S113BNU1), die beiden Pulse ausgeschnitten. Die Verwendung von zwei Schaltern in Serie dient der Verbesserung des Schaltverhältnisses durch Unterdrückung eines eventuellen Lecksignals. Länge, Abstand und Repetitionsrate der Pulse werden durch einen Pulsgenerator (Stanford Rese-

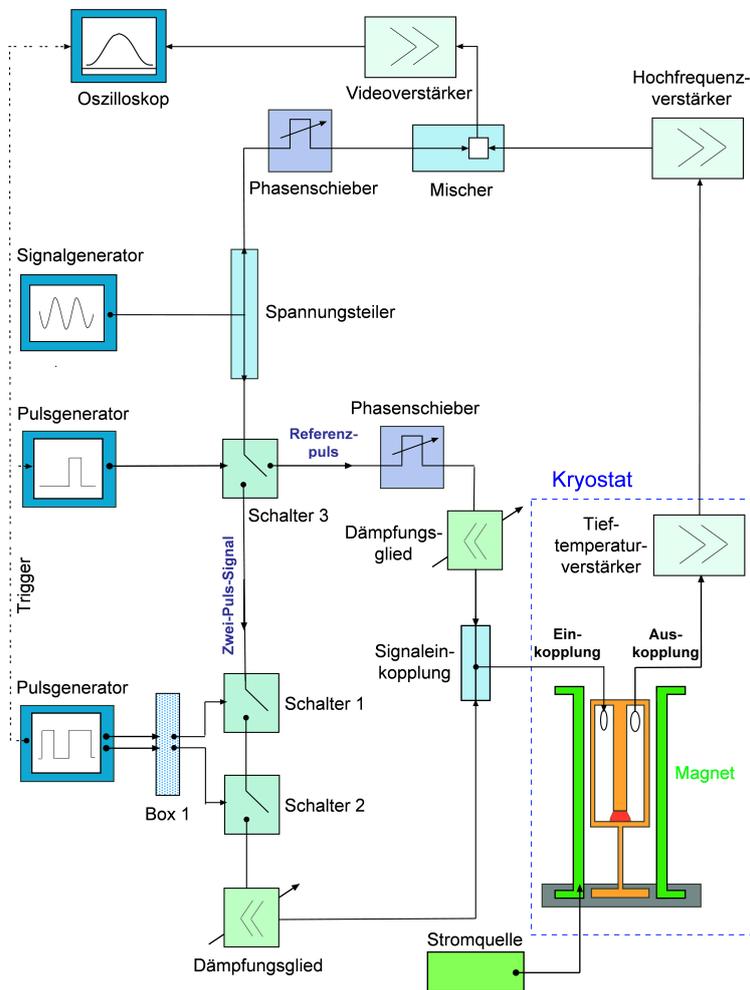


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Erzeugung und Messung von 2-Puls-Polarisationsechos, sowie Referenzpulsen zur Überprüfung der Stabilität der Elektronik. Auf die einzelnen Komponenten wird im Text eingegangen.

arch Systems, Modell DG535) geregelt. In Kombination mit einem darauffolgenden Dämpfungsglied wird an dieser Stelle die $\frac{\pi}{2}$ - π -Bedingung realisiert. Dabei muss abgewogen werden, welche Kombination aus Dämpfung und Pulsdauer die gewünschten Eigenschaften am besten erfüllt. Einerseits sollten die Pulse möglichst kurz sein, um auch bei kleinen Pulsabständen τ_{12} messen zu können und um Effekte zu vermeiden, die durch das Treiben der Tunnelsysteme mit einer Frequenz ω_{EF} , die leicht von der Eigenfrequenz der Tunnelsysteme ω_{TS} abweicht, entstehen. Eine große Feldstärke hingegen, die kurze Pulse ermöglicht, kann die Probe erwärmen. Die Pulse werden danach induktiv in den Resonator ein- und das Messsignal induktiv ausgekoppelt. Letzteres wird anschließend mittels eines Tieftemperaturverstärkers (Kuhne electronics, Modell LNA-1020 A-COOL), der sich bei einer Temperatur von 4,2 K direkt oberhalb des Vakuumflansches befindet, rauscharm verstärkt. Außerhalb des Kryostaten wird das Signal dann mit dem zuvor abgespaltenen Anteil so gemischt, dass dabei die Hochfrequenzkomponente entfernt wird und nur die Einhüllende der beiden Pulse, des FID und des Echos übrigbleiben. Um die unterschiedlichen Laufstrecken des Mess- und des Referenzsignals auszugleichen, wird ein Phasenschieber verwendet. Nachdem das Signal ggf. nochmals verstärkt wurde, wird es mittels eines Oszilloskops (LeCroy, modell 9350A) aufgezeichnet, über eine vorgegebene Anzahl von Echos gemittelt und an den Messrechner weitergegeben.

Der Signalweg, der in der Zeichnung mit „reference pulse“ beschriftet ist, dient lediglich zur Erzeugung einzelner Pulse, die ebenfalls aufgezeichnet werden, um die Stabilität der Elektronik nachträglich überprüfen zu können.

4. Theoretische Beschreibung und numerische Behandlung von KCl:Li

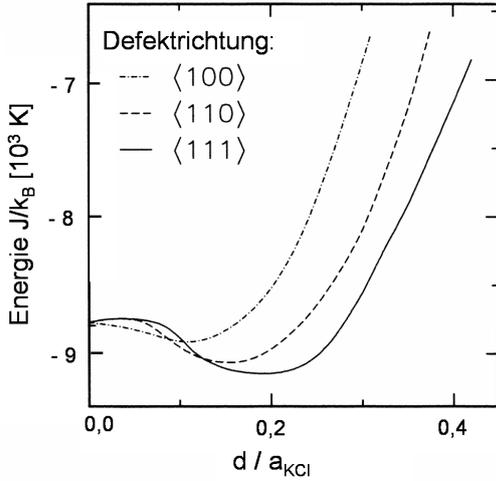
In diesem Kapitel soll das Verhalten von Lithiumdefekten in einem Kaliumchloridkristall anhand der mikroskopischen Struktur des Systems und der daraus ableitbaren Wechselwirkungen beschrieben werden. Dabei werden Kopplungen an das Kristallfeld, andere Lithiumdefekte und gegebenenfalls vorhandene elektrische und magnetische Felder berücksichtigt. Darauf basierend wurden numerische Simulationsrechnungen zur Bestimmung des Spektrums der Energieeigenwerte durchgeführt, deren Ergebnisse ebenfalls vorgestellt werden.

4.1 Isolierte Lithiumdefekte

Wird ein Alkalihalogenidkristall mit Fremdatomen dotiert, so können diese, falls sie sich in Form oder Größe von den substituierten Ionen unterscheiden, Tunnelsysteme bilden. Ein solches Tunnelsystem wird als isoliert bezeichnet, wenn es weder mit anderen Tunnelsystemen noch mit sonstigen Defekten wechselwirkt, sondern ausschließlich an die Kationen und Anionen des Wirtsgitters koppelt. Eine allgemeine theoretische Beschreibung solcher isolierter Tunnelzustände wurde von Gomez, Bowen und Krumhansl [Gom67] vorgeschlagen. Entsprechend der Beschaffenheit der Defekte entstehen unterschiedliche Tunnelsysteme, wobei die kubische Symmetrie des Wirtskristalls zu drei verschiedenen Typen führt, die sich durch die Lage der Potenzialmulden unterscheiden. Entsprechend der kristallographischen Achsen, entlang derer sich die äquivalenten Gleichgewichtslagen befinden, werden die Defekte als $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Tunnelsysteme bezeichnet.

Das wohl bekannteste und auch eines der bestuntersuchten $\langle 111 \rangle$ -Tunnelsysteme dieser Art ist lithiumdotiertes Kaliumchlorid (KCl:Li), z.B. [Bye68, Nar70, Bri75]. Mehrere Autoren haben den Potenzialverlauf für das Lithiumion berechnet [Die66, Qui67, Wil68], wobei Abbildung 4.1 das Ergebnis von Quigley und Das [Qui67] zeigt¹, anhand dessen das Potenzialminimum in $\langle 111 \rangle$ -Richtung gut zu erkennen ist. Die acht äquivalenten Gleichgewichtslagen, die als „off center“ Positionen bezeichnet werden, bilden die Ecken eines Würfels mit der Kantenlänge $d = 1,4 \text{ \AA}$ und sind durch eine Potenzialbarriere von mindestens $V/k_B \approx 100 \text{ K}$ voneinander getrennt.

¹Die Rechnung wurde unter der Annahme $T = 0$ durchgeführt. Damit ist der Potenzialverlauf nur für tiefste Temperaturen gültig, da thermische Ausdehnung den Verlauf erheblich ändert.

**Abb. 4.1:**

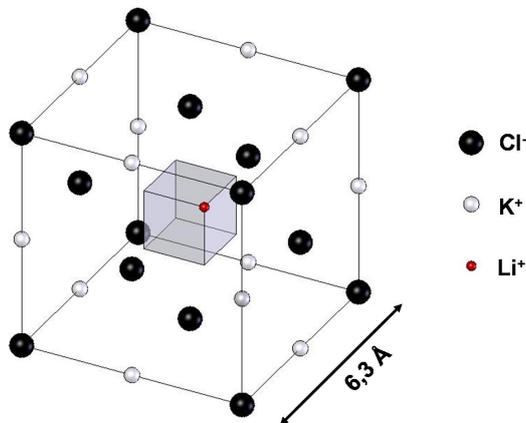
Verlauf des Potentials, in dem sich das Lithiumion befindet. Die potenzielle Energie ist in Abhängigkeit vom Abstand zur Mitte des Gitterplatzes für drei Kristallrichtungen in Einheiten der Gitterkonstante von KCl ($a_{\text{KCl}} = 6,3 \text{ \AA}$) aufgetragen (nach [Qui67]).

Abbildung 4.2 veranschaulicht die mikroskopische Struktur eines solches Tunnelsystems, in dem das Lithiumion, das deutlich kleiner ist als das Kaliumion, das es ersetzt, die Ionenradien betragen $r_{\text{Cl}^-} \approx 1,81 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}^+} \approx 1,33 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Li}^+} \approx 0,60 \text{ \AA}$, seine Position zwischen den verschiedenen Potenzialminima durch Tunneln wechseln kann.

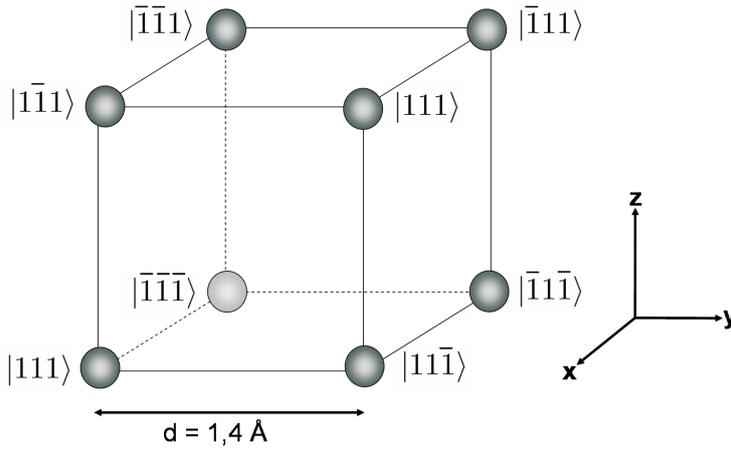
Wählt man den Ort des substituierten Kaliumions als Ursprung des Koordinatensystems, kann die Position der Ecken des Würfels durch den Ortsvektor

$$\mathbf{r} = \frac{d}{2}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (4.1)$$

angegeben werden. Hierbei ist d die Kantenlänge des Würfels. Die Ortswellenfunk-

**Abb. 4.2:**

Elementarzelle des kubisch-flächenzentrierten KCl-Kristalls. Im Zentrum der Elementarzelle ist ein Kaliumion durch ein Lithiumion substituiert. Die Radien der Ionen sind zur besseren Übersichtlichkeit auf $\frac{1}{6}$ reduziert.

**Abb. 4.3:**

Lage der Ortswellenfunktionen, welche die lokalisierten Zustände in den acht Potenzialmulden beschreiben.

tionen, welche die lokalisierten Zustände beschreiben, können in dieser Notation mit $|\alpha\beta\gamma\rangle$ beschrieben werden, wobei α , β und γ jeweils die Werte ± 1 annehmen können. Abbildung 4.3 veranschaulicht ihre relative Lage zueinander.

Der Tunnelweg des Lithiumions von einer Potenzialmulde in eine andere kann entweder entlang der Raumdiagonalen, einer Flächendiagonalen oder einer Kante verlaufen. Die drei zugehörigen Tunnelamplituden Δ_r , Δ_f und Δ_k ergeben sich nach:

$$\begin{aligned}
 \text{Würfelkante:} \quad \Delta_k &= \langle 111 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} | 11\bar{1} \rangle = \langle \bar{1}11 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} | \bar{1}\bar{1}1 \rangle = \dots \\
 \text{Flächendiagonale:} \quad \Delta_f &= \langle 111 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} | 1\bar{1}\bar{1} \rangle = \langle 1\bar{1}1 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} | 11\bar{1} \rangle = \dots \\
 \text{Raumdiagonale:} \quad \Delta_r &= \langle 111 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} | \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle = \langle 1\bar{1}1 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} | \bar{1}\bar{1}1 \rangle = \dots
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Somit schreibt sich der Hamiltonoperator eines ungestörten $\langle 111 \rangle$ -Tunnelsystems im Ortsraum als:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} = - \begin{pmatrix} 0 & \Delta_r & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k \\ \Delta_r & 0 & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f \\ \Delta_f & \Delta_k & 0 & \Delta_r & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k \\ \Delta_k & \Delta_f & \Delta_r & 0 & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f \\ \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & 0 & \Delta_r & \Delta_f & \Delta_k \\ \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_r & 0 & \Delta_k & \Delta_f \\ \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & 0 & \Delta_r \\ \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_k & \Delta_f & \Delta_r & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.3}$$

Durch Diagonalisieren des Hamiltonoperators erhält man die acht Energieeigenwerte, von denen die mittleren beiden jeweils dreifach entartet sind:

$$\begin{aligned}
 E_1 &= -3\Delta_k - 3\Delta_f - \Delta_r + E_0 \\
 E_2 &= -\Delta_k + \Delta_f + \Delta_r + E_0 = E_3 = E_4 \\
 E_5 &= \Delta_k - \Delta_f - \Delta_r + E_0 = E_6 = E_7 \\
 E_8 &= 3\Delta_k - 3\Delta_f + \Delta_r + E_0 .
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Dieses Termschema ist in Abbildung 4.4 gezeigt, wobei die Verhältnisse von Δ_r , Δ_f und Δ_k mit $1 : \frac{1}{8} : \frac{1}{32}$ ähnlich den tatsächlichen Werten gewählt wurden. Es ist die Richtungsparität für jeden der Zustände bzgl. der Raumrichtungen (x, y, z) angegeben. Zusätzlich sind die Übergänge eingezeichnet, die durch ein elektrisches Feld in $\langle 100 \rangle$ -Richtung erzeugt werden können. Hierbei bedeutet $(-++)$, dass die Wellenfunktion des Zustandes antisymmetrisch bezüglich der $\langle 100 \rangle$ Richtung (x -Richtung) und symmetrisch bezüglich der beiden anderen Raumrichtungen ist. Die so gewählten Basiszustände sind vor allem günstig, um richtungsabhängige Kopplungen an Felder zu beschreiben. Das Tunnelsystem koppelt über sein elektrisches Dipolmoment, das durch die off-center Position des Lithiumions entsteht, an elektrische Felder. Aufgrund der ungeraden Parität des Dipoloperators sind für ein elektrisches Feld in $\langle 100 \rangle$ -Richtung nur Übergänge erlaubt, bei denen sich die Parität in $\langle 100 \rangle$ -Richtung ändert und in $\langle 010 \rangle$ - und $\langle 001 \rangle$ -Richtung erhalten bleibt. Die kubische Symmetrie wird durch die speziellen Werte von Δ_r , Δ_f und Δ_k nicht beeinflusst, d.h. es wird weder die Entartung der mittleren Niveaus aufgehoben noch werden die Eigenzustände verändert, sondern lediglich die Abstände zwischen den Energielevels verschoben sich. Daraus folgt, dass für ein isoliertes Tunnelsystem die Auswahlregeln für die möglichen Übergänge nicht vom Tunnelweg abhängig sind. Die Entartungen können jedoch durch starke elektrische oder elastische Felder aufgehoben werden.

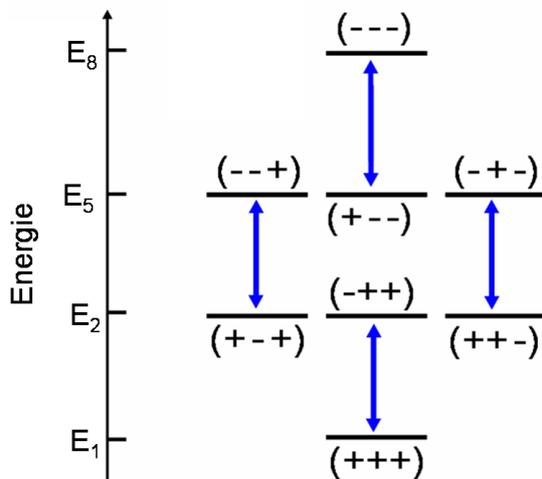


Abb. 4.4:

Termschema eines Lithiumdefekts in KCl:Li. Für Δ_r , Δ_f und Δ_k wurden die Verhältnisse $1 : \frac{1}{8} : \frac{1}{32}$ gewählt, die grob den tatsächlichen Werten entsprechen. Außerdem eingezeichnet sind alle Übergänge, die durch ein elektrisches Wechselfeld in $\langle 100 \rangle$ -Richtung erzeugt werden können.

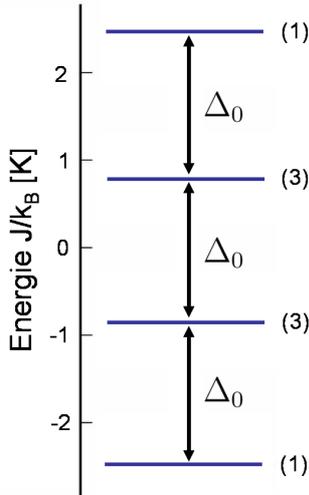
Isotop	Autoren	p (D)	Δ_k/\hbar (GHz)	Δ_f/\hbar (GHz)	Δ_r/\hbar (GHz)
${}^7\text{Li}$	[Höc68]	8,6	-	-	-
	[Her69]	$5,6 \pm 0,2$	$-11,55 \pm 0,2$	-	-
	[Blu70]	$6,3 \pm 0,3$	$-11,3 \pm 0,2$	$-3,2 \pm 0,2$	≈ 0
	[Fra70]	$5,26 \pm 0,6$	-12,3	-	-
	[Von70]	-	-11,1	-	-
	[Blu71]	$6,0 \pm 0,3$	$-11,6 \pm 0,2$	$-3,2 \pm 0,2$	$< 0,5$
	[Hol83]	$5,68 \pm 0,305$	$-11,34 \pm 0,3$	$-3,55 \pm 0,3$	$0,21 \pm 0,3$
	[Wan92]*	-	$-11,03 \pm 0,7$	$-0,05 \pm 0,5$	$0,03 \pm 0,7$
${}^6\text{Li}$	[Her69]	$5,6 \pm 0,2$	$-16,1 \pm 0,9$	-	-
	[Von70]	-	-15,8	-	-
	[Blu70]	$6,3 \pm 0,3$	$-11,3 \pm 0,2$	$-3,2 \pm 0,2$	≈ 0
	[Wan92]*	-	$-17,25 \pm 0,7$	$-0,23 \pm 0,5$	$0,05 \pm 0,7$

Tab. 4.1: Übersicht über Messergebnisse verschiedener Autoren für das (lorentzfeld)-unkorrigierte Dipolmoment p und die Tunnelamplituden Δ_r , Δ_f und Δ_r . Die Werte gelten für ein statisches elektrisches Feld und ohne äußeren Druck. Bei den mit * gekennzeichneten Messungen lag das Interesse an der Druckabhängigkeit der Parameter. Die hier angegebenen Werte wurden auf Normaldruck extrapoliert.

Die entscheidenden Größen für die Beschreibung der ungestörten Tunnelsysteme sind also die Tunnelamplituden, da diese das Spektrum der Energieeigenwerte festlegen. Tabelle 4.1 liefert eine Übersicht über die Ergebnisse verschiedener Autoren. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen wurden für $\text{KCl:}{}^7\text{Li}$ die Ergebnisse aus Ref. [Hol83] für Δ_r und Δ_f und aus Ref. [Wan92] für Δ_k verwendet. Für $\text{KCl:}{}^6\text{Li}$ wurden die Resultate aus Ref. [Wan92] eingesetzt.

Bisher wurde die Betrachtung sehr allgemein für $\langle 111 \rangle$ -Defekte gehalten. Für den Fall von Lithiumdefekten in einem KCl-Kristall ist es jedoch zulässig, gewisse vereinfachende Annahmen zu machen, wodurch sich einige Ausdrücke erheblich vereinfachen lassen.

Da das Verhältnis der Tunnelamplituden Δ_k , Δ_f und Δ_r in etwa $1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{20}$ für $\text{KCl:}{}^7\text{Li}$ bzw. $1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{60}$ für $\text{KCl:}{}^6\text{Li}$ entspricht (vgl. Tabelle 4.1), ist es für die folgende theoretische Betrachtung zulässig, die Tunnelbewegung entlang der Raum- und Flächendiagonalen zu vernachlässigen. Es ergibt sich dann für die Eigenwerte ein Termschema mit äquidistanten Abständen der Energie Δ_k , wie in Abbildung 4.5 dargestellt, d.h. die in (2.3) eingeführte Tunnelaufspaltung Δ_0 kann in dieser Näherung mit der Tunnelamplitude Δ_k identifiziert werden.

**Abb. 4.5:**

Spektrum der Energieeigenwerte eines ungestörten ${}^6\text{Li}$ -Tunnelsystems in einem KCl-Wirtsgitter mit der Näherung $\Delta_0 \approx \Delta_k$, d.h. unter Vernachlässigung von Raum- und Flächendiagonalentunneln. Die Entartungsgrade der Zustände sind in Klammern hinter den Eigenwerten angegeben.

4.2 Tunnelsysteme aus gekoppelten Defektpaaren

Die im letzten Abschnitt verwendete Beschreibung ist nur für sehr geringe Defektkonzentrationen c_{Def} anwendbar, da nur dort die Annahme isolierter Tunnelsysteme gerechtfertigt ist. Mit steigender Konzentration müssen Wechselwirkungen zwischen Tunnelsystemen berücksichtigt werden, wobei diese elektrischer oder elastischer Art sein können. Lithiumdefekte bilden in KCl-Kristallen aufgrund ihrer off-center Positionen Tunnelsysteme mit einem großen elektrischen Dipolmoment (vgl. Tabelle 4.1). Die elastische Verzerrung am Ort des Lithiumions ist dagegen gering und eine einfache Abschätzung liefert ein Verhältnis der elektrischen und elastischen Wechselwirkungsenergie von etwa 25:1 [Wei95]. Deshalb ist es in guter Näherung möglich, die Wechselwirkung der Tunnelsysteme im Fall von KCl:Li als reine elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu beschreiben.

Bei Konzentrationen von typischerweise einigen zehn ppm ist eine Beschreibung mittels des sogenannten Paarmodells möglich. Der mittlere Abstand zwischen den Defekten ist dann ca. 100 \AA und die mittlere Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen, die mit r^{-3} geht, also mit der dritten Potenz des Abstands abnimmt, sehr schwach. Aufgrund der statistischen Verteilung der Defekte über die Gitterplätze gibt es jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, Paare von Tunnelsystemen vorzufinden, worunter zwei Defekte auf sehr nah benachbarten Positionen zu verstehen sind, die stark miteinander wechselwirken, von anderen Lithiumionen jedoch kaum beeinflusst werden. Die Berücksichtigung isolierter Paare zusätzlich zu den isolierten Tunnelsystemen kann formal als erster Korrekturterm einer Clusterentwicklung durchgeführt werden, wobei sich das Paarmodell ergibt [Bau69, Kle84, Kle85, Kle87, Kle89, Ter94]. Bei noch höheren Konzentrationen kann die Bildung größerer Cluster nicht mehr vernachlässigt werden und das Paarmodell ist nicht mehr anwendbar. Die Beschreibung

vieler stark wechselwirkender Tunnelsysteme stellt ein kompliziertes Vielkörperproblem dar, das analytisch nicht mehr exakt lösbar ist. Es ist von Würger näherungsweise mit Hilfe der von Mori [Mor65] und Zwanzig [Zwa64] entwickelten Projektionsmethode berechnet worden [Wue94]. Die Behandlung des Problems mittels dieses Ansatzes zeigt, dass mit steigender Defektkonzentration ein Übergang vom kohärenten Tunneln isolierter Defekte zum inkohärenten Tunneln wechselwirkender Defekte stattfindet, der von einem neuen Relaxationsmechanismus begleitet wird. Dieser entsteht, da während des Tunnelprozesses Phaseninformation durch Wechselwirkung mit benachbarten Tunnelsystemen verloren geht. Durch isotonenabhängige Messungen konnte bestätigt werden, dass in KCl:Li die dielektrische Relaxation tatsächlich über diesen Prozess und nicht über thermische Phononen stattfindet [Wue96].

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Paaren hängt quadratisch von der Defektkonzentration ab und für $c_{\text{Def}} \approx 70$ ppm erwartet man eine Konzentration von Paaren von $c_{\text{Paar}} \approx 4 \cdot 10^{-9}$ [Wei95]. Die elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie ist dabei, je nach Abstand der Lithiumionen, um zwei bis drei Größenordnungen größer als die Tunnelaufspaltung der einzelnen Defekte, was dazu führt, dass die beiden Lithiumionen kohärent tunneln. Das Spektrum der Energieeigenwerte dieses stark gekoppelten Systems unterscheidet sich grundlegend von dem isolierter Tunnelsysteme. Der Nachweis, dass gekoppelte Defekte tatsächlich gemeinsame Tunnelzustände bilden, wurde anhand des Isotopeneffekts von kohärent tunnelnden ${}^7\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}^+$ -, ${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}^+$ - und ${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}^+$ - Paaren in KCl erbracht [Wei95, Wei97].

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei elektrischen Dipolen mit den Indizes j und k wird allgemein durch den Hamiltonian

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Dipol}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{Medium}}} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_j \mathbf{r}_{jk})(\boldsymbol{\mu}_k \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right] \quad (4.5)$$

beschrieben, wobei $\boldsymbol{\mu}_j$ und $\boldsymbol{\mu}_k$ die Dipolmomente sind und \mathbf{r}_{jk} der Verbindungsvektor ihrer Mittelpunkte.

Der Hamiltonian, der die in Kapitel 4.1 eingeführten Tunnelamplituden der einzelnen Li^+ -Defekte enthält, hat dann die Form

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS1}} \otimes \hat{\mathbf{1}}_{\text{TS2}} + \hat{\mathbf{1}}_{\text{TS1}} \otimes \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS2}} \quad , \quad (4.6)$$

wobei $\hat{\mathbf{1}}_{\text{TS1}}$ und $\hat{\mathbf{1}}_{\text{TS2}}$ die Einheitsmatrizen in den jeweiligen Unterräumen der isolierten Tunnelsysteme TS1 und TS2 sind. In $\hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}}$ sind noch keinerlei Wechselwirkungen der beiden Defekte untereinander berücksichtigt, sondern er stellt lediglich

die Erweiterung auf den Hilbertraum des gesamten Systems, bestehend aus beiden Tunnelsystemen, dar.

Der Gesamthamiltonian ergibt sich dann aus der Summe der einzelnen Beiträge:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Dipol}} \quad (4.7)$$

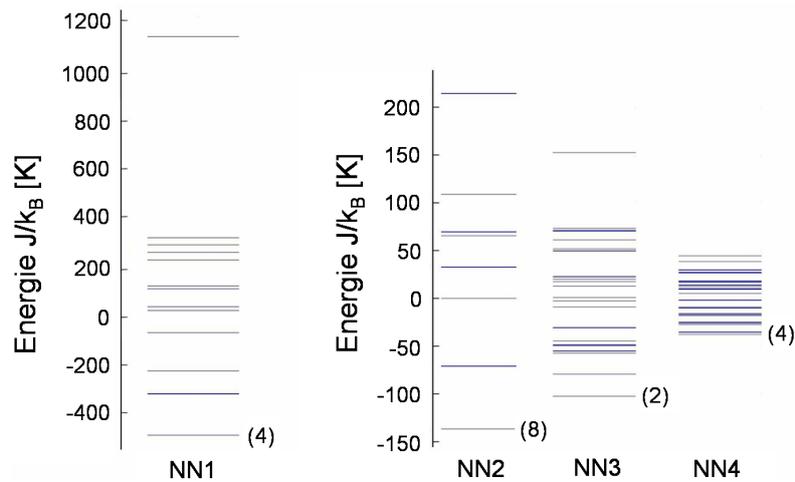
Bei der Verwendung von $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Dipol}}$ gemäß (4.5) tritt das Problem auf, dass für zwei Dipole, die nur wenige Gitterplätze voneinander entfernt sind, nicht unbedingt die makroskopische Dielektrizitätskonstante von KCl, ϵ_{KCl} verwendet werden darf. Außerdem wird vereinfachend angenommen, dass die Ausrichtung der Dipole isolierter Tunnelsysteme, d.h. die Lage der acht off-center Positionen auch für Paare gilt. D.h. es werden die Auswirkungen auf die Struktur der einzelnen Tunnelsysteme durch die Anwesenheit des anderen Defekts vernachlässigt, was vor allem für direkt benachbarte Lithiumionen nur eine Näherung sein kann. Daraus resultiert eine gewisse Unsicherheit bei der Berechnung des Absolutwertes der Wechselwirkungsenergie.

Aufgrund der $1/r^3$ Abhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird eine starke Kopplung nur für wenige Paartypen mit sehr geringem Abstand auftreten. In Tabelle 4.2 sind die wichtigen Größen für die ersten vier möglichen Paarkonfigurationen zusammengestellt, die mit NN1, NN2, ... bezeichnet sind. Dabei steht NN1 für nächste Nachbarn auf K^+ -Gitterplätzen, NN2 für übernächste Nachbarn und so weiter.

Paartyp	Position (a_{KCl})	Anzahl	Abstand (a_{KCl})	Abstand (\AA)	Orientierung
NN1	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	12	$\frac{1}{2}\sqrt{2}$	4,41	$\langle 110 \rangle$
NN2	$(1, 0, 0)$	6	1	6,23	$\langle 100 \rangle$
NN3	$(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	24	$\frac{1}{2}\sqrt{6}$	7,64	$\langle 211 \rangle$
NN4	$(1, 1, 0)$	12	$\sqrt{2}$	8,82	$\langle 110 \rangle$

Tab. 4.2: Relative Lage verschiedener Nachbardefekte bezüglich eines Li^+ -Ions am Ort (0,0,0). Außerdem angegeben ist die Anzahl äquivalenter Positionen sowie Betrag und relative Orientierung des Verbindungsvektors.

In Abbildung 4.6 sind die Spektren der Energieeigenwerte für die ersten vier ${}^6\text{Li}^+$ - ${}^6\text{Li}^+$ -Paare aufgetragen. Da jedes der beiden Li^+ -Ionen acht Potenzialmulden besitzt, ergeben sich insgesamt für das Paar 64 lokalisierte Zustände. In der Rechnung wurden sowohl die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Tunnelsysteme als auch die Tunnelamplituden, die jeder einzelne Defekt aufgrund des vom Wirtsgitter erzeugten Potenzials besitzt, berücksichtigt. Aus der Abbildung ist sofort klar, dass für die Diskussion der Tunnelzustände jeweils nur die Grundzustände der Dipol-Dipol-Wechselwirkung relevant sind, da die Energiedifferenz zum nächsthöheren Energieniveau zwischen 200 und 10 K liegt. Unter Vernachlässigung der Tunnelamplituden wären die Grundzustände entartet, wobei der Entartungsgrad in Abbildung 4.6 angegeben ist. Bezieht

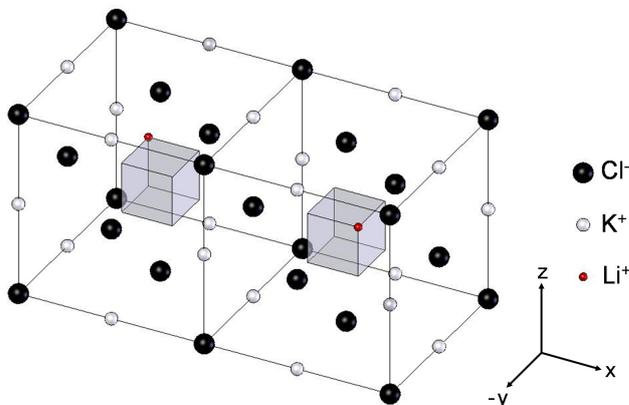
**Abb. 4.6:**

Termschemata der ersten vier möglichen Kombinationen von Li-Li-Paaren in KCl. Die Zahlen rechts neben den Grundzuständen geben deren Entartung, unter alleiniger Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, an. Die Tunnelamplituden können eine teilweise Aufhebung der Entartung und somit eine (auf dieser Skala nicht sichtbare) Aufspaltung des Grundzustandes bewirken.

man die Tunnelamplituden in die Rechnung mit ein, so wird diese Entartung teilweise aufgehoben und der Grundzustand spaltet sich in mehrere Niveaus auf. Deren Abstand ist um mehrere Größenordnungen kleiner als die Energiedifferenz zum ersten angeregten der Zustand der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und ist auf der, in Abbildung 4.6 verwendeten Skala, nicht erkennbar.

In Abbildung 4.7 ist die mikroskopische Struktur exemplarisch für den Fall eines NN2-Paars gezeigt.

Zunächst sollen die Grundzustände der verschiedenen Paartypen genauer betrachtet werden. Dabei ergeben sich Auswahlregeln, welche die Anzahl von Paarkonfigu-

**Abb. 4.7:**

Gitterausschnitt eines KCl-Kristalls mit einem NN2-Li⁺-Paar. Die Darstellungsweise ist analog zu der in Abbildung 4.2.

rationen, die an elektrische Wechselfelder ankoppeln können und somit mittels Polarisationsechos untersucht werden können, stark einschränken [Wei97]. In Abbildung 4.8 sind diese Zustände in einer zweidimensionalen Darstellung abgebildet. Die Pfeile stellen die Projektion der Dipole auf die $\langle 001 \rangle$ -Ebene dar, wobei die Farben rot und blau die positive und negative z -Komponente repräsentieren. Die NN4-Paare sind nicht dargestellt, da ihre Orientierung identisch mit den NN1 Paaren ist.

Die Eigenschaften des Grundzustandes sollen am Beispiel des NN1-Paarzustandes erläutert werden. Die Dipole des linken, oberen Paares zeigen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung (rot) und $\langle 11\bar{1} \rangle$ -Richtung (blau). Folglich zeigt das Gesamtdipolmoment in $\langle 110 \rangle$ -Richtung, wobei dasselbe für das Paar direkt darunter gilt. Das Gesamtdipolmoment der beiden Konfigurationen rechts daneben zeigt dagegen in $\langle \bar{1}10 \rangle$ -Richtung.

Sollen nun Übergänge von einem dieser Zustände in einen anderen durch ein elektrisches Wechselfeld erzeugt werden, an welches das Gesamtdipolmoment koppelt, so ist das nur durch zwei Tunnelprozesse entlang der Kanten hintereinander oder durch tunneln entlang der Flächendiagonale möglich. Stellt man entsprechende Überlegungen für die anderen Paare an, so stellt sich heraus, dass nur NN2-Paare durch einmaliges Kantentunneln von einem Zustand in einen anderen wechseln können.

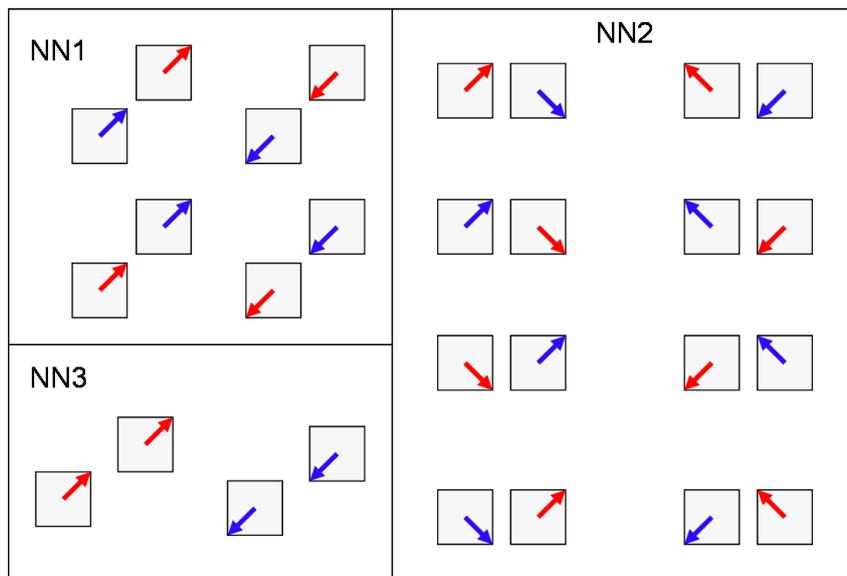


Abb. 4.8:

Klassische Grundzustandskonfigurationen der Dipole zweier Li^+ -Defekte für die Paartypen NN1, NN2 und NN3, dargestellt als Projektion auf die $\langle 001 \rangle$ -Ebene. Die Quadrate entsprechen Aufsichten auf den grau eingefärbten Würfel aus Abbildung 4.7, die Farben der Pfeile repräsentieren die positive (rot) und negative (blau) z -Komponente der Dipole. Die relativen Lagen der Quadrate bzw. Würfel sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tunnelwege, die über mehrere Kanten führen, sind sehr unwahrscheinlich und folglich stark unterdrückt. Das Verhalten der NN1, NN3 und NN4 Paare wird deshalb überwiegend durch Flächendiagonal- und Raumdiagonaltunneln bestimmt, die mit kleineren Wahrscheinlichkeiten stattfinden. Außerdem sind Δ_f und Δ_r deutlich kleiner als Δ_k , was bedeutet, dass die verschiedenen Paartypen Tunnelsysteme mit sehr unterschiedlichen Energieaufspaltungen darstellen. Tatsächlich beobachtet man in Echoexperimenten an KCl:Li mit Frequenzen von etwa 1 GHz nahezu ausschließlich die in Abbildung 4.7 dargestellten NN2-Paare.

In Abbildung 4.9 ist auf der linken Seite nochmals das Gesamtspektrum der Energieeigenwerte eines NN2-Paars aufgetragen. Die rechte Seite zeigt die untersten acht Zustände in höherer Auflösung, wobei zusätzlich die Übergänge, die ein elektrisches Wechselfeld in $\langle 100 \rangle$ -Richtung erzeugen kann, durch die blauen Pfeile gekennzeichnet sind.

Zur Ermittlung der Energieniveaus in den Abbildungen 4.6 und 4.9 wurde eine numerische Diagonalisierung des Gesamthamiltonians basierend auf den bisher besprochenen mikroskopischen Eigenschaften durchgeführt. Dabei wurden jeweils alle drei Tunnelamplituden Δ_k , Δ_f und Δ_r mit den Werten, welche aus Messungen an isolierten ${}^6\text{Li}^+$ -Tunnelsystemen gewonnen wurden (vgl. Tabelle 4.1), berücksichtigt und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nach (4.5), unter der Annahme, dass durch die Defekte keine wesentliche Verzerrung des Gitters entsteht, berechnet.

Ein weiterer Zugang zu dem Problem besteht durch Verwendung von Störungstheorie zweiter Ordnung, wobei dafür auf [Wei97] verwiesen und hier lediglich angemerkt sei, dass die Resultate der beiden Verfahren in gutem Einklang stehen.

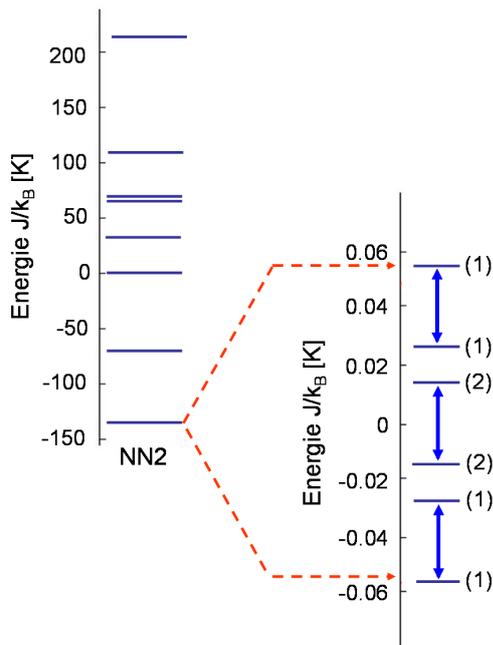


Abb. 4.9:

links: Energiespektrum eines NN2 Paares (vgl. Abbildung 4.7) von ${}^6\text{Li}^+$ -Defekten.

rechts: Darstellung der untersten acht Zustände mit den möglichen Übergängen, die ein elektrisches Wechselfeld in $\langle 100 \rangle$ -Richtung erzeugen kann. Der Nullpunkt wurde zur besseren Ablesbarkeit der Skala verschoben.

4.3 Die Asymmetrieenergie

In der bisherigen Beschreibung wurde ein idealer KCl-Kristall angenommen, in dem einzelne K^+ -Ionen durch Li^+ -Ionen ersetzt sind, ohne dabei Verzerrungen irgendeiner Art zu erzeugen. In einem realen Kristall existieren jedoch neben den gezielt eingebrachten Fremdatomen auch ungewollte Defekte, die beim Ziehen des Kristalls entstehen und die lokale Symmetrie des Wirtsgitters erniedrigen können. Im Vergleich zur Tunnelaufspaltung isolierter Li^+ -Defekte ist diese Asymmetrieenergie bei sehr sorgfältig gezogenen Kristallen klein und kann daher vernachlässigt werden. Für Paare, deren Tunnelaufspaltung um zwei Größenordnungen unter der isolierter Tunnelsysteme liegt, gilt dies nicht mehr. Die Asymmetrieenergie lässt sich ganz allgemein durch ein Einteilchenpotenzial $V = v(\mathbf{r}) + v'(\mathbf{r}')$ beschreiben, wobei \mathbf{r} und \mathbf{r}' die Orte der beiden Li^+ -Ionen sind. Für den Fall sehr reiner Kristalle mit moderater Defektkonzentration ist der mittlere Abstand zwischen den Tunnelsystempaaren und den asymmetrieerzeugenden Defekten groß. Deshalb kann in guter Näherung angenommen werden, dass das Störpotenzial für beide Partner des Tunnelsystempaars gleich ist. Entwickelt man V nach \mathbf{r} und \mathbf{r}' bis zur linearen Ordnung, so ergibt sich mit $\mathbf{F} = \nabla v = \nabla v'$ die Wechselwirkungsenergie:

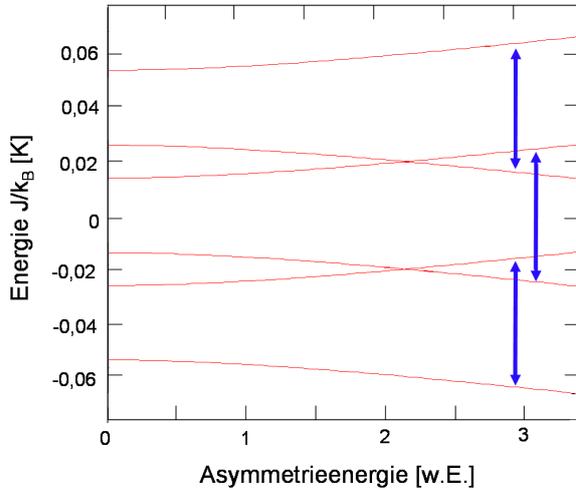
$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Asym}} = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{F} \cdot \mathbf{r}' , \quad (4.8)$$

um die der bisherige Hamiltonoperator (4.7) erweitert werden muss und deren Matrixdarstellung in der Ortsbasis Diagonalgestalt hat. In dieser Näherung fügt sich (4.8) formal wie die Kopplung an ein homogenes Feld in die Berechnung der Gesamtwechselwirkung ein, weshalb in dieser Arbeit an manchen Stellen die Bezeichnung Asymmetriefeld Verwendung findet.

Für ein asymmetrisches Tunnelsystem, bestehend aus einem gekoppelten Li^+ -Paar, ergibt sich der Gesamthamiltonoperator somit zu:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Dipol}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Asym}} . \quad (4.9)$$

Durch die Kopplung der Tunnelsysteme an das Asymmetriefeld werden die Energieaufspaltungen des Paares gemäß (2.2) vergrößert und hängen somit für asymmetrische Tunnelsysteme nicht nur von den Tunnelamplituden, sondern auch von der Asymmetrieenergie ab.

**Abb. 4.10:**

Abhängigkeit der Energieaufspaltungen der untersten acht Zustände eines NN2-Paars von der Asymmetrieenergie. Die blauen Pfeile zeigen die Übergänge an, die ein elektrisches Feld der Frequenz 1 GHz in $\langle 100 \rangle$ -Richtung erzeugen kann. Das Asymmetriefeld hat die Form $A = (A_x, 0, 0)$. Die Auswahlregeln dafür werden durch die Asymmetrieenergie nicht verändert.

In Abbildung 4.10 ist die Energieaufspaltung des Grundzustandes als Funktion der Asymmetrieenergie dargestellt. Dabei bewirkt die zusätzliche Wechselwirkung lediglich eine Verschiebung der Energieniveaus und die Auswahlregeln für die Übergänge, die ein elektrisches Wechselfeld in $\langle 100 \rangle$ -Richtung erzeugen kann, gelten unverändert wie im Fall isolierter Paare. Aufgrund der speziellen Symmetrie der Geometrie eines NN2-Paars bewirkt nur die Komponente des Asymmetriefeldes, die entlang der Verbindungsachse der Zentren der beiden Li^+ -Ionen verläuft, eine merkliche Verschiebung der Energieniveaus.

Da die Störfelder von statistisch über den Kristall verteilten Defekten verursacht werden, haben nicht mehr alle NN2-Paare die gleiche Tunnelaufspaltung, sondern es existiert vielmehr eine breite Gleichverteilung. Dies ist ein wichtiger Punkt, da die Frequenz des elektrischen Feldes, das für Polarisationsmessungen verwendet wird von der Geometrie des Resonators und der Dielektrizitätskonstante der Probe abhängt und folglich nicht frei variiert werden kann, um es einer bestimmten Energieaufspaltung anzupassen. Die breite Verteilung der Asymmetrieenergie ist der Grund, dass trotzdem Echoexperimente durchführbar sind, da immer (zumindest in einem gewissen Bereich) Tunnelsysteme vorhanden sind, deren Aufspaltung der Energie des elektrischen Feldes entspricht. Genau genommen ist die Verteilung von Δ eine Voraussetzung, dass überhaupt ein Echosignal entsteht, da ansonsten nach dem Puls lediglich ein permanent oszillierendes Signal beobachtet werden würde, vgl. Kapitel 3. Diese Tatsache soll in Abbildung 4.10 dadurch ausgedrückt werden, dass die blauen Pfeile, welche die erlaubten Übergänge repräsentieren, genau dort eingezeichnet sind, wo eine ganz bestimmte Asymmetrieenergie bei der numerischen Diagonalisierung von (4.9) zu einer Tunnelaufspaltung $E = \hbar\omega_{\text{TS}}$ führt, die der im

Experiment verwendeten Frequenz von ca. $\omega_{\text{EF}} = 1 \text{ GHz}$ entspricht. Abbildung 4.11 stellt das Gesamtenergiespektrum und die untersten Zustände in erhöhter Auflösung für diesen speziellen Fall nochmals dar. In der numerischen Rechnung wird dieser ermittelt, indem das Asymmetriefeld so lange variiert wird, bis die Energiedifferenz zwischen den entsprechenden Niveaus $\hbar\omega_{\text{EF}}$ entspricht.

Wie für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist auch für die Asymmetrieenergie neben der numerischen eine störungstheoretische Behandlung möglich, die ebenfalls in [Wei97] durchgeführt ist.

Die Vorstellung von zwei lokalisierten, geladenen Teilchen, die jedes innerhalb eines Würfels der Kantenlänge $d = 1,4 \text{ \AA}$ von Ecke zu Ecke tunnelt, ist ein sehr hilfreiches Bild, um sich auftretende Vorgänge und Effekte klar zu machen und wurde bisher mehrfach verwendet. Es wird auch im Folgenden noch des Öfteren herangezogen werden. Tatsächlich ist die Ladung jedoch auf eine, für jeden Zustand spezifische Weise über die Potenzialmulden delokalisiert und die Änderung der Ladungsverteilung wird durch die zeitliche Entwicklung der Gesamtwellenfunktion bestimmt.

Um diese Situation ein wenig anschaulicher zu machen, sind in Abbildung 4.12 die Betragsquadrate der Wellenfunktion in den Würfecken für den Grund- und ersten angeregten Zustand eines NN2-Paars (vgl. rechter Teil von Abbildung 4.11) eingezeichnet. Die Radien der Kreise repräsentieren dabei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, d.h. die Ladung ist im Grundzustand entsprechend der Radien der grünen Kreise im Teil b) der Abbildung 4.12 über die Potenzialmulden in den Ecken des Würfels verteilt. Entsprechendes gilt für den ersten angeregten Zustand, dessen Ladungsverteilungen für die beiden entarteten Konfigurationen durch die roten, bzw.

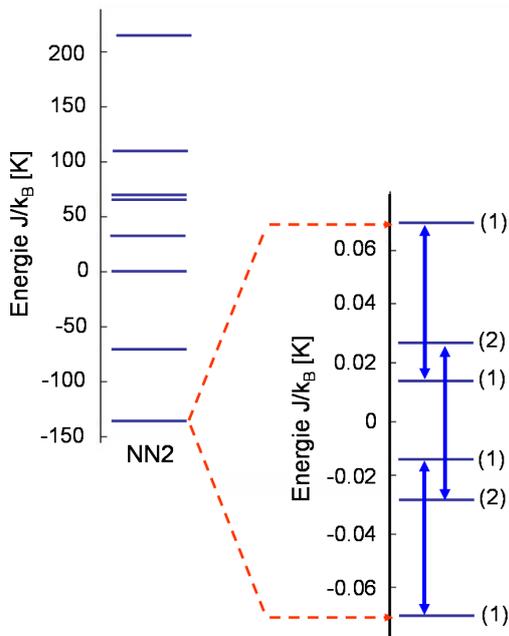
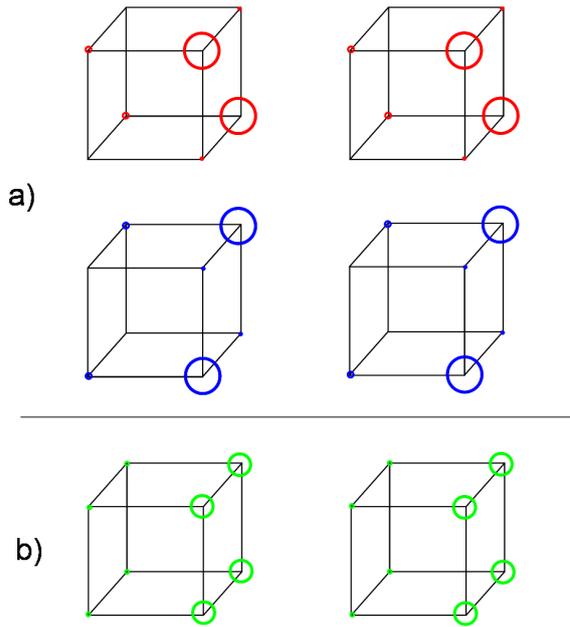


Abb. 4.11:

links: Energiespektrum eines asymmetrischen NN2-Paars (vgl. Abbildung 4.7) von ${}^6\text{Li}^+$ -Defekten.

rechts: Darstellung der untersten acht Zustände in erhöhter Auflösung mit den möglichen Übergängen, die ein elektrisches Wechselfeld der Frequenz 1 GHz in $\langle 100 \rangle$ -Richtung erzeugen kann.

**Abb. 4.12:**

Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Li^+ -Defekte in den je acht Potentialmulden für die beiden untersten Zustände eines asymmetrischen NN2-Paars. Die Radien der farbigen Kreise repräsentieren das Betragsquadrat der Wellenfunktion in den Potentialminima und stellen dar, in welcher Weise die Ladung über diese delokalisiert ist. Die Farben zeigen an, welche beiden Li^+ -Defekte ein Paar bilden.

a) Erster angeregter Zustand, zweifach entartet.

b) Grundzustand.

blauen Kreise in Teilbild a) dargestellt wird. Die unterschiedlichen Farben wurden gewählt, um Verwechslungen darüber zu vermeiden, welche beiden Li^+ -Defekte ein NN2-Paar bilden. Für die Berechnung von Abbildung 4.12 wurde derselbe Hamiltonoperator (4.9) verwendet, mit dem auch das Energiespektrum aus Abbildung 4.11 bestimmt wurde, d.h. die Asymmetrieenergie wurde entlang der Verbindungsachse des Paares gelegt und so gewählt, dass die Aufspaltung zwischen den Tunnelniveaus etwa $1 \text{ GHz}/\hbar$ beträgt.

4.4 Das Kernquadrupolmodell

Tragen die Tunnelteilchen ein elektrisches Kernquadrupolmoment, so muss die Kopplung dessen an den elektrischen Feldgradienten, der am Ort des Kerns herrscht, in den Gesamthamiltonian mit einbezogen werden. Erzeugt wird der Feldgradient $\nabla \mathbf{F}_{\text{EF}}$ durch die räumliche Ladungsverteilung um den Kern, welche durch die Ionen des Kristallgitters hervorgerufen wird. Die Wechselwirkung eines elektrischen Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten wird ganz allgemein durch den Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Quad}} = \frac{eQ(1-\gamma')}{4I(2I-1)} [V_0(3\hat{I}_z^2 - \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{I}}) + V_{+1}(\hat{I}^- \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}^-) + V_{-1}(\hat{I}^+ \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}^+) + V_{+2}(\hat{I}^-)^2 + V_{-2}(\hat{I}^+)^2] \quad (4.10)$$

beschrieben, wobei zur besseren Übersichtlichkeit folgende Größen eingeführt wurden:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\text{Kernposition}} \quad , \quad V_0 = V_{zz}$$

$$V_{\pm 1} = V_{zy} \pm iV_{zx} \quad , \quad V_{\pm 2} = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy} \ .$$

Die Herleitung von (4.10) ist sehr umfangreich, weshalb dafür an dieser Stelle auf Lehrbücher der NMR, wie z.B. [Sli80] verwiesen sei und lediglich die auftretenden Größen kurz erläutert werden sollen.

V ist das elektrische Potenzial, das von den umgebenden Ionen des Kristalls erzeugt wird und V_{ij} stellen die Einträge des Feldgradiententensors dar, d.h. die zweiten Ableitungen des Potenzials am Ort des Kerns nach den Richtungen x_i und x_j , wobei diese jeweils die drei Raumrichtungen x , y und z einnehmen.

Wie üblich ist \hat{I} der Kernspin und \hat{I}_z seine z -Komponente. $\hat{I}^\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ sind die Auf- und Absteigeoperatoren (siehe z.B. [Coh77]).

Die Größe Q ist das Quadrupolmoment, das sich bei der Multipolentwicklung der Ladungsverteilung des Kerns ergibt und stellt eine, für jedes Isotop charakteristische Größe dar.

Der ebenfalls im ersten Term auftretende Parameter γ' ist der sogenannte Sternheimer-Anti-Shielding Faktor [Ste50, Ste51, Ste52, Ste54]. Er stellt einen Korrekturterm dar, der berücksichtigt, dass die Elektronenhülle des Ions durch das Quadrupolmoment des Kerns deformiert wird. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Abschirmungseffekt des Kerns, welcher entweder eine Verstärkung oder Abschwächung gegenüber der Abschirmung einer unverzerrten Elektronenhülle bewirken kann. Die Tatsache, dass der Beitrag meist negativ ist, führte zur Bezeichnung des Effekts als 'Anti-Shielding'. Der Wert von γ' hängt dabei von der Wellenfunktion der Elektronen des Ions, d.h. auch von dessen Bindungszustands ab. Gegenüber freien Ionen, für die das Konzept anfangs entwickelt wurde, ist in einem Ionenkristall der Anti-Shielding Faktor positiver Ionen verkleinert [Fuk64], der negativer Ionen dagegen vergrößert [Bur61]. Vor allem für negative Ionen ist noch keine befriedigende Übereinstimmung von theoretischen Ergebnissen und experimentellen Daten gegeben, wobei eine zusammenfassende Gegenüberstellung in [Sen76] zu finden ist. Damit stellt γ' eine materialabhängige Größe dar, die für jede spezifische Bindungskonfiguration eines Ions separat, z.B. mittels NMR-Messungen bestimmt werden muss. Die Tatsache, dass experimentelle Daten nur für gewisse Materialien existieren und die Schwierigkeiten bei der theoretischen Ermittlung von Werten, führt zu Problemen bei der Berechnung von (4.10) für das hier untersuchte KCl:Li auf die in Kapitel 6 noch genauer eingegangen wird.

Ein Tunnelteilchen mit dem Kernspin I hat insgesamt $2I + 1$ verschiedene Orientierungsmöglichkeiten bezüglich des elektrischen Feldgradienten, was bedeutet, dass jedes Energieniveau, des bisher als spinlos angesehenen Tunnelteilchens, in $2I + 1$ Unterniveaus aufspaltet, wobei sich die Energien der Feinaufspaltung nach (4.10) berechnen.

Die Auswirkungen einer solchen Unteraufspaltung der Tunnelniveaus auf die Echoamplitude werden in [Par04] und [Wue04] ausführlich diskutiert und wurden in Kapitel 3.1.2 vorgestellt. Die Beschreibung eines Tunnelprozesses bei Anwesenheit eines Kernquadrupolmoments auf dem Tunnelteilchen und elektrischer Feldgradienten in den Potenzialmulden soll nun mit Hilfe von Abbildung 4.13 erfolgen. Aufgrund der besseren Darstellbarkeit und verständlicheren Argumentation wurde ein vereinfachtes System, bestehend aus einem Tunnelteilchen in einem Doppelmuldenpotenzial, gewählt. Die Ergebnisse sind jedoch auf das wesentlich kompliziertere System des gekoppelten NN2-Paares übertragbar.

Das Tunnelteilchen auf der rechten Seite der Abbildung stellt dabei die Situation vor dem Tunnelprozess dar. Der Kernspin ist entlang des elektrischen Feldgradienten ausgerichtet und nimmt somit einen Eigenzustand seines Energieeigensystems ein. Das bedeutet, dass sich das Tunnelteilchen in einem der Feinstruktur-niveaus des unteren Tunnelmultipletts befindet. Da Orientierung und Betrag des elektrischen Feldgradienten lokal stark variieren, ist das Tunnelteilchen nach dem Wechsel von einer Mulde in die andere einem anderen Feldgradienten ausgesetzt als davor. Der Puls, der die Tunnelbewegung bewirkt, hat eine Dauer von etwa 150 ns, wohingegen die Relaxationszeit des Kernspins bei Temperaturen von wenigen Millikelvin um mehr als 10 Größenordnungen darüber liegt. Der Spin kann sich also, wie auf der linken Seite der Skizze, die die Situation nach dem Tunnelprozess repräsentiert, angedeutet, nicht entlang der neuen Richtung des Kernspins ausrichten und befindet sich folglich nicht in einem reinen Eigenzustand, sondern in einem Überlagerungs-

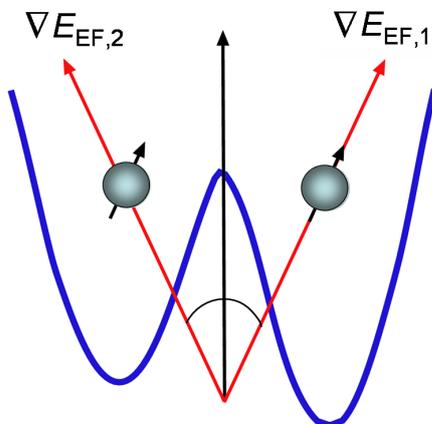


Abb. 4.13:

Skizze eines Tunnelteilchens in einem Doppelmuldenpotenzial, rechts vor und links nach dem Tunnelprozess. Die Richtung des elektrischen Feldgradienten ist in beiden Mulden unterschiedlich. Aufgrund der extrem langen Relaxationszeiten ändert sich die Orientierung des Kernspins beim Tunneln nicht.

zustand der $2I + 1$ Zustände. Durch die Tunnelbewegung wird also ein Mischen der Eigenzustände erzwungen, d.h. der Teil des Tunnelsystems, der durch den ersten Hochfrequenzpuls vom unteren in das obere Tunnelniveau überführt wurde, befindet sich anteilig in mehreren Unterniveaus des oberen Multipletts gleichzeitig. Das ist die anschauliche Erklärung für das Auftreten der Übergangsamplituden $\alpha_{kj}^{(12)}$ aus (3.15), mit von Null verschiedenen Werten für $j \neq k$. Wäre der Feldgradient in beiden Mulden identisch, so würde sich zwar das obere und das untere Tunnelniveau ebenfalls in ein Multiplett aufspalten, aber es würde keine Wechsel des Unterniveaus geben, d.h. alle $\alpha_{kj}^{(12)}$ wären für $j \neq k$ gleich Null und das Tunnelsystem würde sich effektiv wie ein Zweiniveausystem verhalten.

Ist die Wechselwirkung des tunnelnden Teilchens mit der Umgebung sehr stark, so muss diese als Teil des Tunnelsystems angesehen und mit in die Betrachtung einbezogen werden. Tragen die Tunnelteilchen außerdem eine elektrische Ladung, so ändert sich durch deren Verschiebung beim Tunnelprozess das elektrische Feld und sein Gradient am Ort eines Teilchens in der nahen Umgebung. Daraus resultiert in analoger Weise zum obigen Fall ein Übergang des Kerns des Wirstgitteratoms oder -moleküls von einem Eigen- in einen Überlagerungszustand.

Für den konkreten Fall der NN2-Paare in KCl:Li bedeutet das, dass bei einer gemeinsamen Tunnelbewegung der beiden Li^+ -Ionen sich der elektrische Feldgradient, dem die $^{35}\text{Cl}^-$, $^{37}\text{Cl}^-$ und $^{39}\text{K}^+$ -Ionen in der unmittelbaren Umgebung ausgesetzt sind, in Orientierung und Betrag ändert. Selbiges gilt für die Li^+ -Ionen, an deren Position nach dem Tunnelprozess ebenfalls ein neuer Feldgradient herrscht. In Tabelle 4.3 sind einige wichtige Größen der in KCl-Li vorhandenen Komponenten aufgelistet. Es fehlt der Sternheimer-Anti-Shielding Faktor, auf den noch gesondert eingegangen wird. Da die beiden Lithiumisotope sehr unterschiedliche Quadrupolmomente und Kernspins haben, erwartet man einen deutlichen Isotopeneffekt der Feinaufspaltung, was sich gemäß Kapitel 3.1.2 in unterschiedlichen Schwebungsfrequenzen des Echozerfalls manifestieren sollte. Die experimentellen Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden und im nächsten Kapitel vorgestellt

Ion	Kernspin	Quadrupolmoment [mbarn]	gyromagnetisches Ver- hältnis [$10^6 \cdot \text{rad}/\text{T} \cdot \text{s}$]
^{35}Cl	3/2	-79,7	26,4
^{37}Cl	3/2	-62,1	21,8
^{39}K	3/2	55	10,3
^6Li	1	0,05	39,4
^7Li	3/2	-42,0	104

Tab. 4.3: Materialkonstanten zur Berechnung der Kernquadrupol- und Zeeman-Wechselwirkung. Die Werte sind aus Ref. [Ems65] entnommen.

werden, zeigen deutlich eine Schwebung, die, wie vom Kernquadrupolmodell vorhergesagt, dem Echozerfall überlagert ist [Wue02b, Par04, Wue04]. Sie bestätigen aber auch, dass der erwartete Isotopeneffekt, dessen Fehlen schon in Messungen der Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude von Peter Nagel [Nag] beobachtet wurde, auch im Echozerfall nicht auftritt.

Dieses Verhalten lässt sich nur unter der Annahme, dass das Quadrupolmoment des Tunnelsystems durch die Kerne der umgebenden Wirtsgitterionen und nicht durch die Li^+ -Defekte selbst dominiert wird erklären, da der Wirtskristall für beide Proben identisch war und damit auch die Mikroskopie der Umgebung der Li^+ -Defekte. Eine Überprüfung dieser Erklärung wird in Kapitel 6 bei der Diskussion der Messdaten durchgeführt.

Für die Simulationsrechnungen wird daher im Folgenden die Umgebung der Li^+ -Defekte mitberücksichtigt. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass die Kerne der Wirtsgitterionen nicht untereinander wechselwirken. In diesem Fall faktorisiert das Problem und die numerische Behandlung kann in einzelne Rechnungen zerlegt werden. Das Gesamtsystem wird dafür in Subsysteme aufgeteilt, die jeweils aus den beiden Lithiumionen und einem einzelnen der umgebenden Wirtsgitterionen bestehen, wobei nur das Kernquadrupolmoment des Chlor- bzw. Kaliumions berücksichtigt und das der Lithiumionen vernachlässigt wird. An der gegenseitigen Wechselwirkung der Li^+ -Defekte in ihrem asymmetrischen NN_2 -Paarzustand ändert sich dabei in dieser Beschreibung nichts.

Für jedes dieser Subsysteme wird dann mittels (3.17) die Echoamplitude bestimmt und alle Einzelergebnisse zum Schluss geeignet kombiniert. Die Berechnung der einzelnen Echoamplituden kann wiederum in drei Einzelrechnungen aufgespalten werden, indem jeweils die zwei Multipletts, zwischen denen Übergänge möglich sind (vgl. mittlerer Teil von Abbildung 4.14) als oberes bzw. unteres Tunnelniveau eines Multiniveausystems behandelt werden und dann Gleichung (3.17) darauf angewandt wird.

Es muss außerdem berücksichtigt werden, dass die Bestandteile des Wirtskristalls gemäß ihrer natürlichen Isotopenverteilung auftreten. Insbesondere für Chlor, das zu 75,8 % als ^{35}Cl und zu 24,2 % als ^{37}Cl vorliegt, ist dieser Effekt nicht zu vernachlässigen. Da die Isotope statistisch über den Kristall verteilt sind, kann man die natürliche Isotopenverteilung einbeziehen, indem man alle möglichen Kombinationen von ^{35}Cl und ^{37}Cl für den Bereich des Wirtskristalls, der betrachtet wird, bildet und dann unter Berücksichtigung der statistischen Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens entsprechend mittelt.

Bezeichnet man den Ortsvektor des Wirtsgitterions mit $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ und die der beiden Lithiumionen mit $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ und $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$, so ergeben sich die Elemente des Feldgradiententensors aus (4.10) für ein Coulombpotenzial, wie es

von den Li^+ -Ionen erzeugt wird, zu:

$$V_{xy} = \frac{3e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{(x_0 - x_1)(y_0 - y_1)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|^5} + \frac{(x_0 - x_2)(y_0 - y_2)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|^5} \right] \quad (4.11)$$

$$V_{xx} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3(x_0 - x_1)^2 |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|^2}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|^5} + \frac{3(x_0 - x_2)^2 |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|^2}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|^5} \right] \quad (4.12)$$

Für V_{yy} und V_{zz} sowie V_{yz} , V_{yz} , ... müssen die Raumrichtungen x, y, z entsprechend vertauscht werden. Die Berechnung muss für alle 64 Lokalisierungszustände, d.h. für alle möglichen Kombinationen der verschiedenen Vektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 durchgeführt und entsprechend in die Hamiltonmatrix eingetragen werden. Da nur die Änderung bezüglich der undotierten Situation von Bedeutung ist, muss außerdem noch der Feldgradient subtrahiert werden, der von einem K^+ -Ion auf dem regulären Gitterplatz, das durch ein Li^+ -Ion substituiert wurde, erzeugt werden würde.

Das Ergebnis einer solchen Rechnung ist in Abbildung 4.14 aufgezeigt. Dargestellt ist das Termschema für ein System, bestehend aus den beiden Lithiumdefekten und

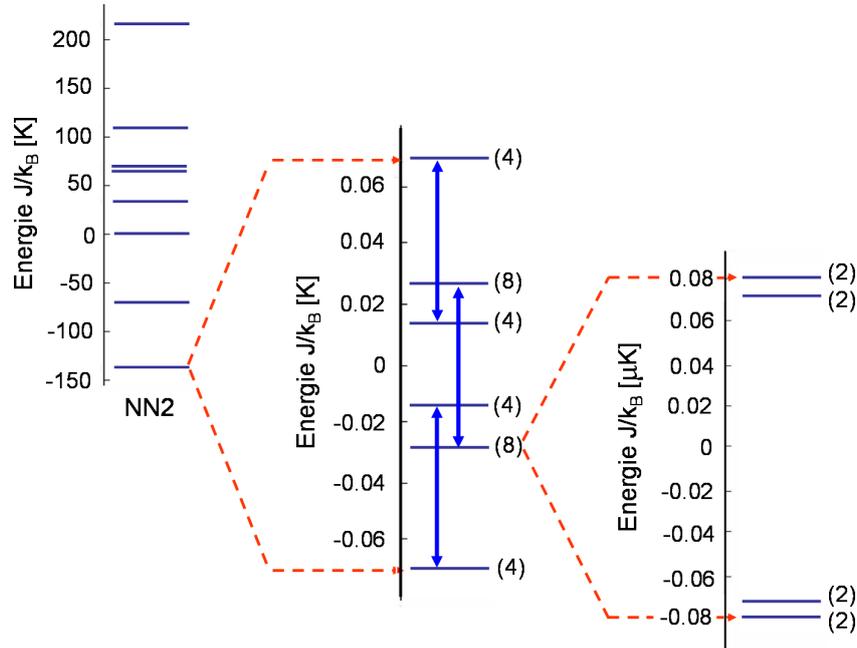
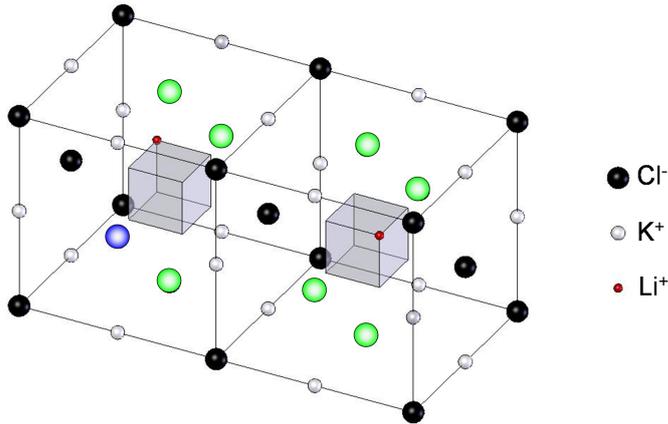


Abb. 4.14:

Spektrum der Energieeigenwerte eines NN2-Paars von Li^+ -Defekten in KCl:Li unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit dem Chlorwirtsgitterion, welches in Abbildung 4.15 blau eingefärbt ist. **Links:** Gesamtspektrum aller 256 Eigenwerte. **Mitte:** Die 32 untersten Zustände, welche die Tunnelniveaus bilden. **Rechts:** Feinaufspaltung durch Kernquadrupolwechselwirkung, exemplarisch für das zweitunterste Niveau dargestellt.

**Abb. 4.15:**

Mikroskopische Struktur eines NN2-Paars von Li^+ -Defekten in $\text{KCl}:\text{Li}$. Die blau und grün eingefärbten Cl^- -Ionen stellen physikalisch äquivalente Positionen dar. Das blau eingekreiste Chlorion wurde für die numerische Rechnung verwendet, deren Ergebnis in Abbildung 4.14 dargestellt ist.

dem ^{35}Cl -Ion des Wirtsgitters, das in Abbildung 4.15 blau eingezeichnet ist. Aus der Skizze der mikroskopischen Struktur ist ebenfalls ersichtlich, dass es weitere sieben Chloratome gibt, die mit dem Defektpaar physikalisch äquivalente Systeme bilden. Diese, in der Abbildung grün eingefärbten Ionen, führen zur gleichen Feinaufspaltung und müssen deshalb nicht nochmals berechnet werden. Bei genauerer Betrachtung finden sich weitere Gruppen von Wirtsgitterionen, die auf gleichwertigen Plätzen sitzen.

Zusammen mit der Annahme, dass das Problem separierbar ist, ermöglichen die Symmetrien, die sich aufgrund der Geometrie ergeben, eine drastische Reduzierung des Rechenaufwandes bei einer numerischen Simulation des Systems.

4.5 Magnetfeldabhängigkeiten

In Kapitel 3.1.2 wurde gezeigt, wie eine Feinaufspaltung der Tunnelniveaus eine Reduktion der Echoamplitude bewirkt und in Kapitel 4.4, wie diese Situation durch die Wechselwirkung von Kernquadrupolmomenten mit lokalen elektrischen Feldgradienten in $\text{KCl}:\text{Li}$ hervorgerufen werden kann.

Die Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude wird durch Kopplung des Spins der Kerne an ein magnetisches Feld verursacht, wobei diese in Konkurrenz zur Kernquadrupolwechselwirkung tritt und die Struktur der Feinaufspaltung verändert.

Die Wechselwirkung eines Kernspins $\hat{\mathbf{I}}$ mit einem Magnetfeld \mathbf{B} wird durch die Zeeman-Wechselwirkung beschrieben, deren zugehöriger Hamiltonoperator die Form

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}} = \gamma \hbar \hat{\mathbf{I}} \mathbf{B} \quad (4.13)$$

hat. Dabei ist die kernspezifische Größe γ das gyromagnetische Verhältnis, deren

Wert für die verschiedenen Komponenten von KCl:Li in Tabelle 4.3 aufgelistet ist.

Im Gegensatz zu dem elektrischen Feldgradienten, der lokal variiert, kann das Magnetfeld in der ganzen Probe als nahezu homogen angesehen werden. Das bedeutet insbesondere, dass das Tunnelteilchen vor und nach dem Tunnelprozess dem selben Magnetfeld ausgesetzt ist. Dies ist in Abbildung 4.16 veranschaulicht, wobei die Darstellungsweise analog zu Abbildung 4.13 ist. Befindet sich der Kern in einer Potenzialmulde bezüglich der Wechselwirkung mit dem Magnetfeld in einem Energieeigenzustand, so ist diese Kernspinorientierung auch in der anderen Mulde ein Eigenzustand, d.h. beim Tunneln werden durch die Zeeman-Wechselwirkung, im Gegensatz zur Quadrupolwechselwirkung, keine Übergänge zwischen verschiedenen Feinstrukturniveaus bewirkt.

Die Zeeman-Wechselwirkung des Kernspins hängt nach (4.13) direkt vom Magnetfeld ab und konkurriert mit der Kernquadrupolwechselwirkung. Durch Erhöhen des magnetischen Feldes kann also die Gesamtwechselwirkung des Kerns zugunsten der Zeeman-Wechselwirkung verschoben werden, bis sie bei sehr hohen Feldern gänzlich dominiert. In diesem Bereich werden beim Übergang vom unteren ins obere Tunnelniveau Wechsel des Feinstrukturniveaus völlig unterdrückt und das Verhalten entspricht effektiv dem eines Zweiniveausystems. Es werden durch das magnetische Feld also nicht nur die Energieniveaus verschoben, sondern auch die Übergangsamplituden α_{kj}^{12} für $k \neq j$ verringert. Es ist also mittels eines magnetischen Feldes geeigneter Stärke möglich, die Schwebung, die durch die Quadrupolwechselwirkung verursacht wird, weitgehend auszuschalten.

Dieser Effekt kann bei der Analyse experimenteller Daten genutzt werden. Da die Schwebung, welche die Informationen über die Feinaufspaltung enthält, dem Echozerfall überlagert ist, ist es zur Interpretation der Messdaten hilfreich, diese beiden Effekte zu trennen. Dividiert man die Messergebnisse einer Zerfallsmessung durch Werte, die in hohen Magnetfeldern aufgenommen wurden, so eliminiert man dadurch

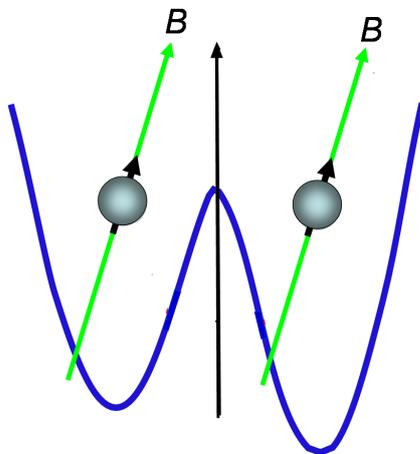
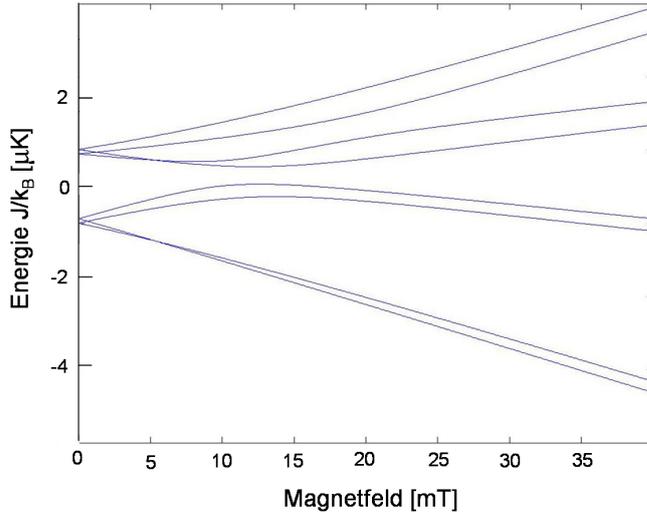


Abb. 4.16:

Skizze eines Tunnelteilchens in einem Doppelmuldenpotential, rechts vor und links nach dem Tunnelprozess. Die Richtung des Magnetfelds ist in beiden Mulden identisch. Der Kernspin ist vor und nach dem Tunneln entlang des Magnetfelds ausgerichtet in der energetisch günstigsten Position.

**Abb. 4.17:**

Abhängigkeit der Feinaufspaltung eines Tunnelniveaus vom angelegten Magnetfeld. Abgebildet ist das zweitunterste Tunnelniveau des Systems bestehend aus dem NN2-Li⁺-Defektpaar und dem in Abbildung 4.15 blau dargestellten ³⁵Cl⁻-Ion, das im rechten Teil von Abbildung 4.14 für den Fall $B = 0$ mT berechnet wurde.

den Zerfall und erhält den reinen Schwebungsanteil.

In Abbildung 4.17 ist die Abhängigkeit der Feinaufspaltung, die auf der rechten Seite von Abbildung 4.14 zu sehen ist, aufgetragen. Es handelt sich also um das exemplarisch herausgegriffene zweitunterste Tunnelniveau des Systems aus den beiden Li⁺-Defekten und dem ³⁵Cl⁻-Ions des Wirtsgitters, das in Abbildung 4.15 eingefärbt ist.

Berücksichtigt man alle Wechselwirkungen, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden, so erhält der Gesamthamiltonian folgende Form:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{ges}} = & \hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}} \otimes \hat{\mathbf{1}}_{\text{Spin}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Dipol}} \otimes \hat{\mathbf{1}}_{\text{Spin}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Asym}} \otimes \hat{\mathbf{1}}_{\text{Spin}} \\ & + \hat{\mathbf{1}}_{\text{TS}} \otimes \hat{\mathcal{H}}_{\text{Quad}} + \hat{\mathbf{1}}_{\text{TS}} \otimes \hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Dabei ist $\hat{\mathcal{H}}_{\text{TS}}$ der nach (4.7) gebildete Tunnelhamiltonian des ungestörten Paares, $\hat{\mathbf{1}}_{\text{TS}}$ die Einheitsmatrix in diesem System und $\hat{\mathbf{1}}_{\text{Spin}}$ die Einheitsmatrix im Raum des Kernspins.

5. Messdaten

In diesem Kapitel werden die Messdaten, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden, vorgestellt und das Vorgehen zur Bearbeitung der Rohdaten skizziert. Die Analyse und Interpretation der gewonnenen Ergebnisse finden dagegen im nächsten Kapitel statt. Sämtliche Messungen wurden mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Versuchsaufbau und bei einer Temperatur von 6 Millikelvin vorgenommen. Es wurden Polarisationssechoexperimente an zwei, mit verschiedenen Lithiumisotopen dotierten Kaliumchloridkristallen durchgeführt, wobei die Defektkonzentration der $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ -Probe 73 ppm und die der $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ -Probe 58 ppm betrug.

Abbildung 5.1 zeigt einzelne Echosignale, die bei Messungen an der $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ -Probe bei verschiedenen Pulsabständen τ_{12} und ohne angelegtes Magnetfeld aufgenommen wurden. Um Rauschbeiträge zu minimieren, wird bereits durch das Oszilloskop eine interne Mittelung vorgenommen, bevor das Echo an den Messrechner weitergeleitet und dort aufgezeichnet wird. Die Anzahl der Echosignale, über die gemittelt wird, hängt vom Signal-zu-Rausch-Verhältnis ab und variiert typischerweise zwischen ca. 200 und 6000.

Im nächsten Schritt wird vom Signal ein konstanter Offset subtrahiert, der sich aus dem Mittelwert der Spannungssignale zwischen dem Echo und dem Referenzpuls ergibt. Anschaulich gesprochen wird dadurch das Echosignal auf die Nulllinie aufge-

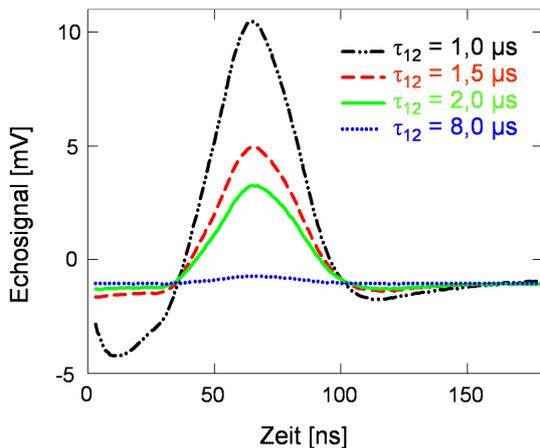


Abb. 5.1: Echosignale von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ mit einer Defektkonzentration von 73 ppm, wie sie sich bei 6 mK und $B = 0$ mT für verschiedene Pulsabstände τ_{12} auf dem Oszilloskop darstellt.

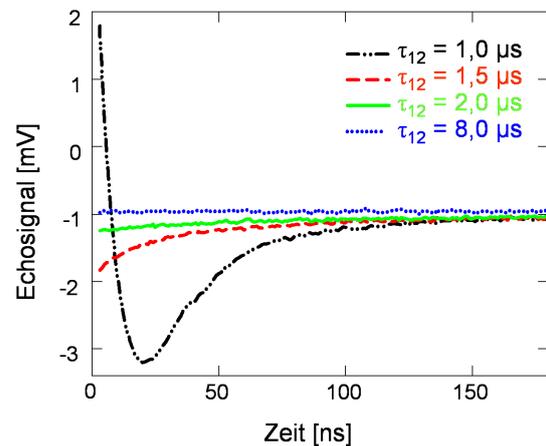
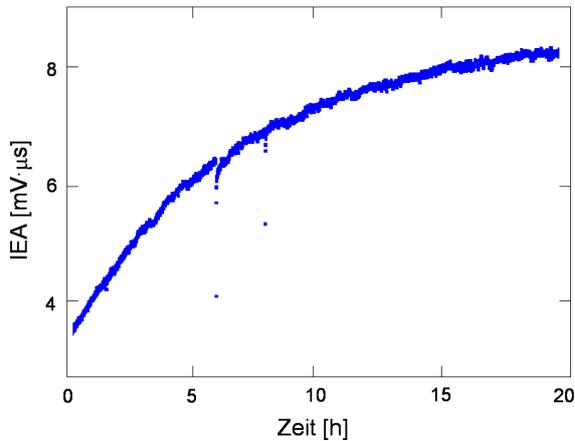


Abb. 5.2: Untergrundsignale für verschiedene Pulsabstände τ_{12} , die den Echos überlagert sind, und korrigierend berücksichtigt werden müssen.

**Abb. 5.3:**

Entwicklung der Echoamplitude mit der Zeit nachdem das Mischkammerthermometer die gewünschten 6 mK erreicht hat. Die asymptotische Annäherung gegen den Maximalwert kann zur Bestimmung des Thermalisierungsverhaltens der Probe genutzt werden.

setzt.

Den Echosignalen ist noch ein nicht konstanter Untergrund überlagert, auf den sie korrigiert werden müssen. Verursacht wird dieser beispielsweise durch ein Nachschwingen des Resonators nach dem zweiten Puls oder einen Unterschwinger des Verstärkers, falls dieser durch den zweiten Puls übersteuert wird. Außerdem haben die Hochfrequenzpulse keine ideale Rechteckform, wie in Kapitel 3 angenommen, sondern besitzen eine kurze Anstiegs- und Abfallzeit, innerhalb der das Pulssignal kontinuierlich ansteigt bzw. abfällt und sich mit dem Echosignal überlagert. In Abbildung 5.2 sind die, den in Abbildung 5.1 gezeigten Echos zugehörigen Untergrundsignale dargestellt, wie sie sich vor Addition des Offsets ergeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Amplitude des Effekts mit zunehmendem Abstand vom zweiten Puls abnimmt. Deshalb muss für jeden Wert von τ_{12} , bei dem die Echoamplitude gemessen wird, der Untergrund erneut bestimmt werden, um die Korrektur vornehmen zu können.

Im letzten Schritt wird das Signal über die gesamte Dauer des Echos integriert. Diese Fläche wird als integrierte Echoamplitude (IEA) bezeichnet und ist diejenige Größe, die in den Diagrammen auf der Ordinate aufgetragen ist.

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, hängt die Echoamplitude unter anderem von der Temperatur ab. Diese Tatsache kann verwendet werden, um die Thermalisierung der Probe zu verfolgen. Da sie ohne Druck auf dem Boden des Resonators aufliegt und der Kontakt nur durch eine dünne Schicht Vakuumfett vermittelt wird, existiert nur eine relativ schwache thermische Ankopplung, was lange Thermalisierungszeiten zur Folge hat, die im Millikelvinbereich bis zu einem Tag betragen können. Die Proben temperatur kann deshalb von der Temperatur, die vom Thermometer auf der Experimentierplattform angezeigt wird, abweichen. Durch eine Messung, wie sie in Abbildung 5.3 abgebildet ist, kann ermittelt werden, ab etwa welchem Zeitpunkt sich die Temperatur der Probe nicht mehr weiter ändert. Dabei wird eine Abfolge von

Echos aufgenommen und die asymptotische Annäherung gegen den Maximalwert betrachtet. Ob die Temperatur dabei der am Kryostaten eingeregelter Temperatur entspricht, kann dabei nicht mit Sicherheit gesagt werden, da konstante parasitäre Wärmeeinträge, wie beispielsweise durch die Koaxialkabel oder die Messpulse selbst, zu einer etwas höheren Proben temperatur führen können.

Zwischen den einzelnen Messungen wurden wie beim Abkühlprozess permanent Echosignale aufgezeichnet um die Stabilität des Systems zu überprüfen. Das Ergebnis einer dieser Testmessungen ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Echoamplitude erfährt offensichtlich in unregelmäßigen Abständen Einbrüche, die von einer mehrere Minuten dauernden Erholungsphase gefolgt werden, während der sie wieder auf den maximalen Wert ansteigt.

Das Verhalten des Thermometers auf der Experimentierplattform war nicht mit dem der Echoamplitude korreliert und auch der Referenzpuls, der zur Überprüfung der Stabilität der Messelektronik dient, folgte dem Verlauf nur in stark abgeschwächter Form. Über einen Zeitraum von mehreren Tagen war zu beobachten, dass die Häufigkeit dieser Einbrüche deutlich abnahm. Aus diesem Grund kommen Erklärungen wie beispielsweise der radioaktive Zerfall von ^{40}K , welches gemäß der natürlichen Isotopenverteilung von Kalium zu 0,006% in der Probe enthalten ist und dieser kurze Heizpulse versetzen könnte, nicht in Betracht, da aufgrund der Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 1,23 \cdot 10^9$ a keine Abnahme des Effekts innerhalb von Tagen stattfinden würde. Die Ursache für die Beobachtung ist nicht sicher. Mögliche Erklärungen wären Verspannungen im Kristall, die sich lösen und dabei lokal die Probe erwärmen oder mechanische Störungen durch Vibrationen von Pumpen, wogegen jedoch die kontinuierliche Abnahme des Effekts spricht.

Traten diese charakteristischen Einbrüche während den Messungen auf, so wurden die Kurven daraufhin entsprechend korrigiert.

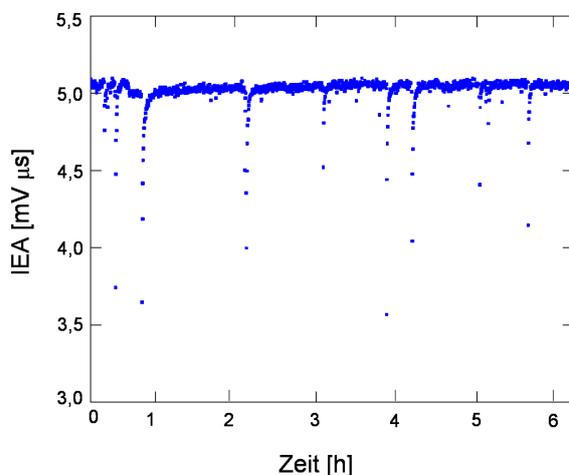


Abb. 5.4:

Entwicklung der Echoamplitude als Funktion der Zeit nachdem die Probe ihre Minimaltemperatur erreicht hat. Deutlich erkennbar sind Einbrüche der Echoamplitude um bis zu 30 %, die in unregelmäßigen Abständen auftreten.

5.1 Messungen des Echozerfalls

Die Abbildungen 5.5 bis 5.7 zeigen Zerfallskurven der Echoamplituden der beiden Proben in unterschiedlichen Magnetfeldern. Dabei ist die integrierte Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands τ_{12} aufgetragen. Vor allen in den Abbildungen 5.5 und 5.6 ist deutlich zu erkennen, dass die dem Zerfall überlagerte Schwebung aus mehreren Anteilen zusammengesetzt ist, die sowohl verschiedene Frequenzen besitzen, als auch mit unterschiedlichen Amplituden auftreten. Außerdem wird durch den Graphen die Änderung der Schwebungsfrequenzen bei Variation des Magnetfelds deutlich aufgezeigt. In Abbildung 5.6 ist zur besseren Übersichtlichkeit nur eine Auswahl der Zerfallskurven eingezeichnet. In der halblogarithmischen Darstellung werden die langwelligen Beiträge und deren Verschwinden zu größeren Magnetfeldstärken hin besonders deutlich. Da kleine Feinaufspaltungsenergien zu kleinen Schwebungsfrequenzen, d.h. großen Schwebungsperioden führen, ist dieses Verhalten verständlich. Nach Kapitel 4.5 liefert der Zeeman-Effekt einerseits einen zusätzlichen Beitrag zur Feinaufspaltungsenergie, was zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen führt und bewirkt andererseits eine Reduzierung der Schwebungsamplitude durch Unterdrückung der Übergänge zwischen verschiedenen Unterniveaus beim Wechsel der Tunnelniveaus, wenn die Zeeman-Wechselwirkung groß gegenüber der Quadrupolwechselwirkung ist. Diejenigen Quadrupolwechselwirkungen, welche zu kleinen Energieaufspaltungen und somit zu den langwelligen Schwebungsbeiträgen im Nullfeld führen, erfahren diese Effekte daher zuerst und werden schon bei kleineren Magnetfeldern durch den Zeeman-Effekt dominiert.

Auf den ersten Blick erscheinen die Zerfallskurven von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ und $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ in den Abbildungen 5.5 und 5.7 sehr unterschiedlich zu sein, was dem mittlerweile

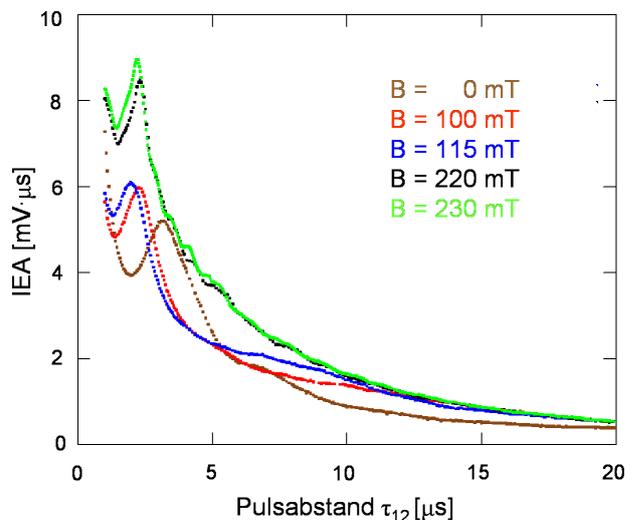
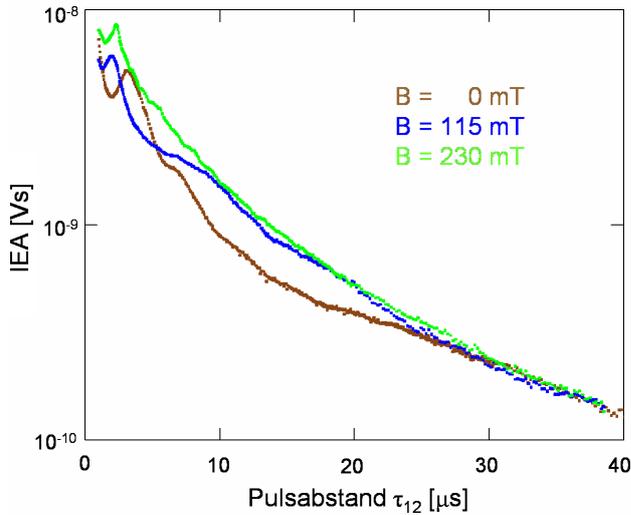


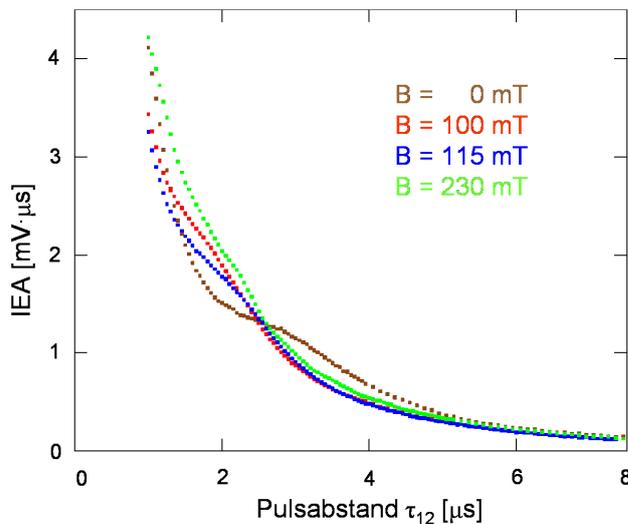
Abb. 5.5:

Messung des Echozerfalls von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$. Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude als Funktion des Pulsabstandes τ_{12} in verschiedenen Magnetfeldern. Deutlich ist die dem Zerfall überlagerte Schwebung und die Änderung deren Frequenz bei Variation des angelegten magnetischen Felds zu erkennen.

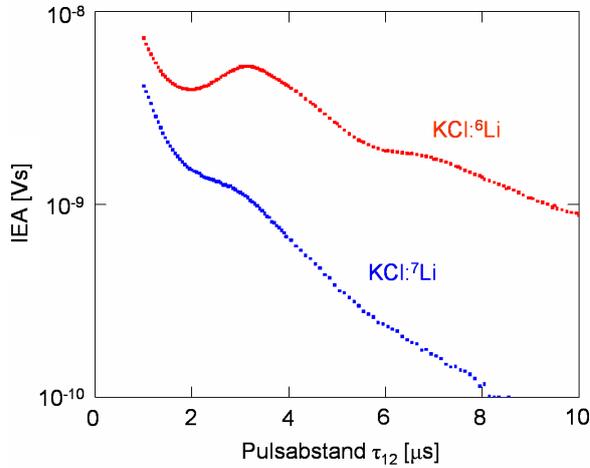
**Abb. 5.6:**

Echoamplitude von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ als Funktion des Pulsabstandes τ_{12} für verschiedene Magnetfelder. Es handelt sich hierbei um dieselben Daten wie in Abbildung 5.5, jedoch halblogarithmisch und über einen größeren τ_{12} -Bereich aufgetragen. In dieser Darstellung sind langwellige Anteile der Schwebung besser zu erkennen.

mehrfach erwähnten Fehlen eines Isotopeneffekts zu widersprechen scheint. In Abbildung 5.8, in der die Zerfälle beider Proben ohne äußeres Magnetfeld gemeinsam eingezeichnet sind, wird deren unterschiedliche Form besonders deutlich. Es soll daher nochmals betont werden, dass es sich bei dem diskutierten Isotopeneffekt um die Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude und die Schwebung, welche deren Zerfall überlagert ist, handelt. Diese Effekte werden durch die Aufspaltung der Tunnelniveaus in Multipletts und die Änderung dieser Feinstruktur durch Ankopplung an magnetische Felder verursacht. Die verschiedenen Formen der Kurven in den Abbildungen 5.5 und 5.7 beruhen jedoch auf einem unterschiedlichen Zerfallsverhalten der beiden Systeme. Der Grund dafür liegt in der größeren Masse des ${}^7\text{Li}^+$ -Isotops. Diese erhöht die effektive Masse des Tunnelteilchens, welche gemäß (2.3) und (2.4)

**Abb. 5.7:**

Abhängigkeit der Echoamplitude von $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ vom Pulsabstand τ_{12} . Gezeigt sind Zerfallskurven bei unterschiedlichen Stärken des angelegten Magnetfeldes.

**Abb. 5.8:**

Zerfallskurven von $\text{KCl:}^6\text{Li}$ und $\text{KCl:}^7\text{Li}$ im Vergleich. Aufgetragen ist die Echoamplitude als Funktion des Pulsabstandes bei einem äußeren Magnetfeld von 0 mT. Die deutlich kürzere Zeitkonstante von $\text{KCl:}^7\text{Li}$ ist auf die größere Asymmetrieenergie der am Echo teilnehmenden Tunnelsysteme zurückzuführen. Genaueres dazu wird im Text beschrieben.

in die Tunnelaufspaltung Δ_0 eingeht und diese damit verkleinert. Die Resonanzfrequenz des Resonators war für beide Messungen jedoch sehr ähnlich¹, was bedeutet, dass in beiden Fällen Tunnelsysteme mit unterschiedlicher Tunnel- jedoch ähnlicher Energieaufspaltung zum Echo beitragen. Nach 2.2 müssen deren Asymmetrieenergien verschieden sein, um diese Bedingung erfüllen zu können. Die Asymmetrieenergie beeinflusst jedoch die Relaxationszeit eines Tunnelsystems maßgeblich, wobei sich die Relaxationszeiten bei einem Anstieg der Asymmetrieenergie verkürzen. Für eine eingehendere Beschreibung dieses komplexen Themas sei z.B. auf [Ens00] verwiesen.

Somit ist also der schnellere Zerfall von $\text{KCl:}^7\text{Li}$ und die unterschiedliche Form der Graphen in den Abbildungen 5.5 und 5.7 verständlich. Es wird auch klar, weshalb eine Darstellung wie Abbildung 5.8 nicht für einen Vergleich der pulsabstandsabhängigen Messungen von $\text{KCl:}^6\text{Li}$ und $\text{KCl:}^7\text{Li}$ geeignet ist, sondern die Notwendigkeit besteht, den Schwebungsanteil vom reinen Zerfall zu trennen und separat zu betrachten, um Aussagen über die Existenz eines Isotopeneffekts machen zu können. Ein entsprechender Vergleich der Schwebungsanteile wird am Ende dieses Kapitels vorgestellt.

Der maximal mögliche Strom, der von den Leitungen der magnetfelderzeugenden Spule im Experiment getragen werden kann, liegt bei etwa 1 A, was zu einem Magnetfeld von 230 mT am Ort der Probe führt. Es ist in Abbildung 5.6 deutlich zu erkennen, dass bei einem Magnetfeld dieser Stärke dem Zerfall noch deutlich eine Schwebung überlagert ist, was bedeutet, dass der Quadrupoleffekt in diesem Feld-

¹1,12 GHz für die $\text{KCl:}^7\text{Li}$ - und 1,19 GHz für die $\text{KCl:}^6\text{Li}$ -Messung, wobei die geringe Differenz durch leicht verschiedene Füllfaktoren, Dielektrizitätskonstanten und Dicken der Proben verursacht wird.

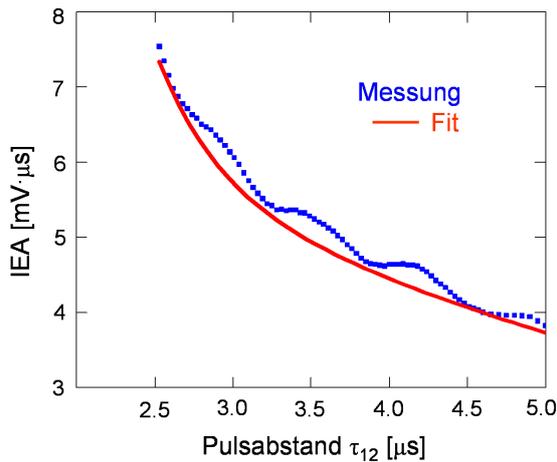


Abb. 5.9: Echozerfall von $\text{KCl:}^6\text{Li}$ in einem Magnetfeld von 230 mT. Außerdem eingezeichnet ist der Fit durch die Minima der Schwebung, der im Text beschrieben wird.

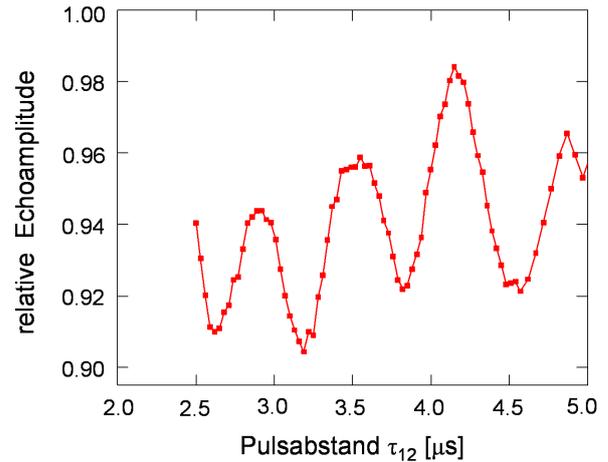


Abb. 5.10: Relative Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstandes τ_{12} , die sich durch Division der Messdaten durch die Fitwerte aus Abbildung 5.9 ergibt.

stärkenbereich noch nicht gänzlich vom Zeeman-Effekt dominiert wird. Damit ist es nicht möglich, das in Kapitel 4.5 beschriebene Verfahren zu verwenden und durch Division der Zerfallskurven durch die Hochfelddaten² den reinen Schwebungsanteil aus der Zerfallsmessung herauszupräparieren.

Da bis heute kein Modell existiert, welches den Zerfall der Echoamplitude in für diese Anwendung notwendiger Übereinstimmung mit experimentellen Daten beschreibt, ist es auch nicht möglich, aufgrund theoretischer Überlegungen die beiden Anteile voneinander zu trennen. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein anderer Weg zur Analyse der Zerfallsmessungen beschritten:

Hierbei wird ein Fit durch die Minima der Schwebung erstellt und anschließend die Messdaten durch diesen geteilt. Abbildung 5.9 zeigt die angefitete Funktion für die Zerfallskurve von $\text{KCl:}^6\text{Li}$ bei einem angelegten Magnetfeld von 230 mT zusammen mit den experimentellen Daten in einem gemeinsamen Schaubild. Das Ergebnis der Division der Messdaten durch die Fitkurve ist in Abbildung 5.10 dargestellt, aus welcher dann die Schwebungsfrequenz abgelesen werden kann. Als Funktion für den Fit wurde ein exponentieller Zerfall mit drei Zeitkonstanten gewählt, wobei nochmals betont werden soll, dass es sich dabei nicht um den tatsächlichen Zerfall handelt und die Kurve auch keine physikalische Relevanz besitzt, sondern lediglich dazu dienen soll, die Frequenz der Schwebung besser bestimmen zu können. Die Wahl der Maxima, durch die der Fit verläuft, bestimmt, welche Schwebungsfrequenz aus dem

²Damit sind Zerfallsmessungen bei Magnetfeldstärken gemeint, für welche die Quadrupolwechselwirkung vollständig durch den Zeeman-Effekt dominiert wird.

Zerfall herauspräpariert wird. Überlagerte Anteile mit einer größeren Schwebungsperiode werden dabei zusammen mit dem Zerfall eliminiert. Folglich darf auch die Amplitude der so gewonnenen Schwebungen nicht mit der tatsächlichen Amplitude identifiziert werden. Ein Vergleich der Abbildungen 5.12 und 5.14 macht dies besonders deutlich. Es handelt sich in beiden Fällen um denselben Ausschnitt der bei $B = 0$ mT gemessenen Zerfallskurve von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$, welcher mittels eines Fits ausgewertet wurde. Die zugehörigen Fitkurven sind in Abbildung 5.11 und 5.13 zusammen mit dem gemessenen Echozerfall eingezeichnet. Der Unterschied der beiden Graphen besteht darin, dass die in 5.12 gewählten Maxima zu einem Schwebungsanteil gehören, dessen Frequenz um ein Vielfaches größer ist als die des in 5.14 betrachteten Beitrags. In Abbildung 5.14 ist deutlich der überlagerte höherfrequente Schwebungsbeitrag zu erkennen, der in Abbildung 5.12 separat dargestellt ist. Es ist also notwendig, für jeden Frequenzanteil der Schwebung das Verfahren erneut durchzuführen.

Vergleicht man die τ_{12} -Bereiche der Abbildungen 5.11 und 5.9 und die Lage der entsprechenden Schwebungsfrequenz im gemeinsamen Schaubild 5.6, so wird die beschränkte Anwendbarkeit des Verfahrens bezüglich des gesamten Zerfalls mit den verschiedenen Schwebungsanteilen nochmals deutlich aufgezeigt.

Um den Fehler zu reduzieren, werden sowohl Fitkurven durch die Maxima als auch die Minima des gemessenen Echozerfalls erstellt. Es werden für jede untersuchte Frequenz beide Arten von Fits erstellt, jeweils die Schwebungsfrequenzen bestimmt und anschließend der Mittelwert gebildet. In den Abbildungen 5.9, 5.11 und 5.13 sind also jeweils nur eine der beiden berechneten Fitkurven eingezeichnet.

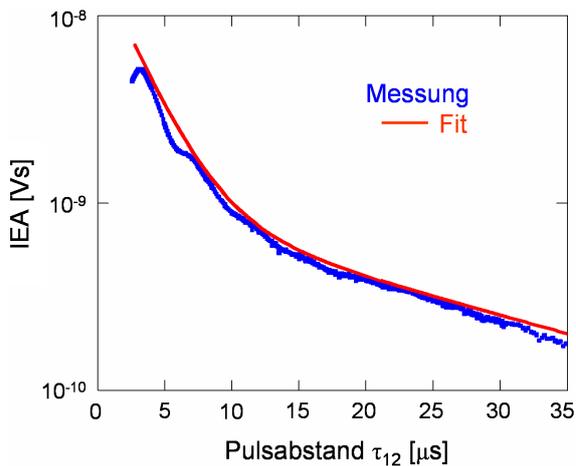


Abb. 5.11: Echozerfall von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ ohne äußeres Magnetfeld. Außerdem eingezeichnet ist der Fit durch die Maxima der Schwebung, der im Text beschrieben wird.

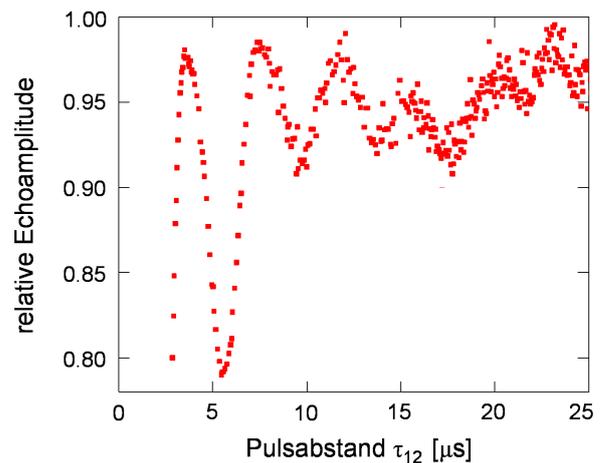


Abb. 5.12: Relative Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstandes τ_{12} , die sich durch Division der Messdaten durch die Fitwerte aus Abbildung 5.11 ergibt.

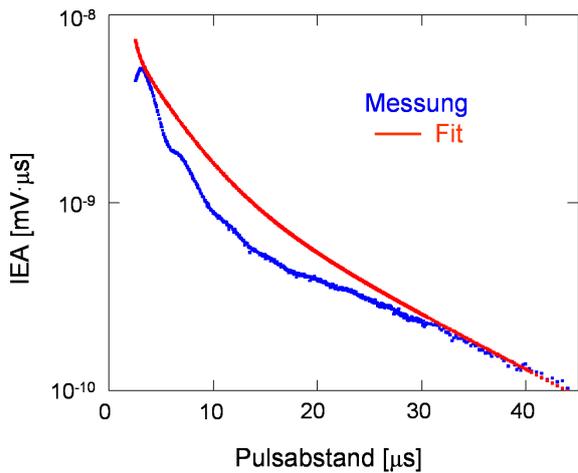


Abb. 5.13: Echozerfall von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ ohne äußeres Magnetfeld. Außerdem eingezeichnet ist der Fit durch die Maxima eines Schwebungsanteils.

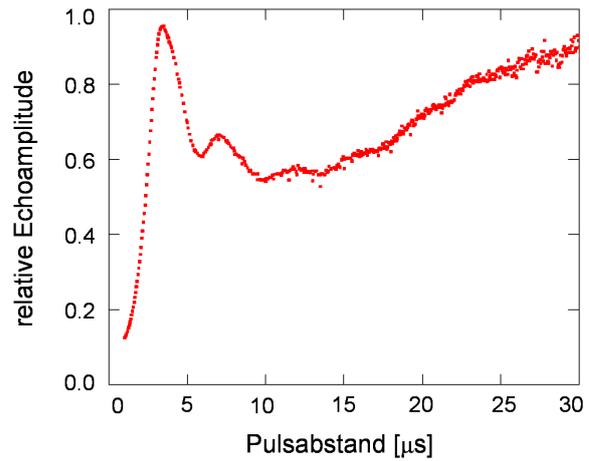


Abb. 5.14: Relative Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstandes τ_{12} , die sich durch Division der Messdaten durch die Fitwerte aus Abbildung 5.13 ergibt.

Der Fehler, welcher bei der Bestimmung der Schwebungsfrequenzen mittels dieses Verfahrens auftritt, ist schwer abzuschätzen. Um zumindest eine grobe Vorstellung davon zu erhalten, wurden Kurven generiert, die sich aus drei Sinuskurven mit unterschiedlichen Frequenzen und einem exponentiellen Zerfall mit zwei Zeitkonstanten zusammensetzen und deren Verlauf qualitativ dem der gemessenen Zerfallskurven ähnelte. Diese Kurven wurden dann mit demselben Verfahren wie die Messwerte analysiert. Dabei bestätigte sich, dass der Fehler tatsächlich durch die Mittelung der beiden Werte, die man durch Fitten der Maxima und Minima erhält, reduziert wird. Es zeigte sich aber auch, dass mit diesem Verfahren eine Ungenauigkeit kleiner als etwa 20% nicht erreicht werden kann.

Abbildung 5.15 stellt einige der Schwebungsanteile, die mittels des Fits durch die Schwebungsminima aus den Zerfallskurven von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ und $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ bei verschiedenen Magnetfeldern ermittelt wurden, in einem gemeinsamen Schaubild zusammen. Die größere Asymmetrieenergie der $\text{}^7\text{Li}^+$ -Paare führt nicht nur zu einer kleineren Zeitkonstante des Zerfalls, sondern reduziert auch die relative Amplitude des Schwebungseffekts. Ein Vergleich der Positionen der Minima und Maxima, die durch die gepunkteten vertikalen Linien markiert sind, zeigt, dass diese für die beiden Proben innerhalb der erreichbaren Genauigkeit übereinstimmen.

Die Auswertung der Zerfallskurven von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ und $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ bei verschiedenen Magnetfeldstärken zeigt, dass der zunächst erwartete Isotopeneffekt, dessen Fehlen jedoch bei der Bestimmung der Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude von Peter Nagel [Nag] festgestellt wurde, auch bei pulsabstandsabhängigen Messungen

nicht auftritt. Eine quantitative Analyse der Frequenzen, deren Magnetfeldabhängigkeit und inwieweit diese auf den Einfluss der K^+ und Cl^- Ionen des Wirtskristalls in der direkten Umgebung der Li^+ -Defekte zurückgeführt werden kann, wird in Kapitel 6 durchgeführt.

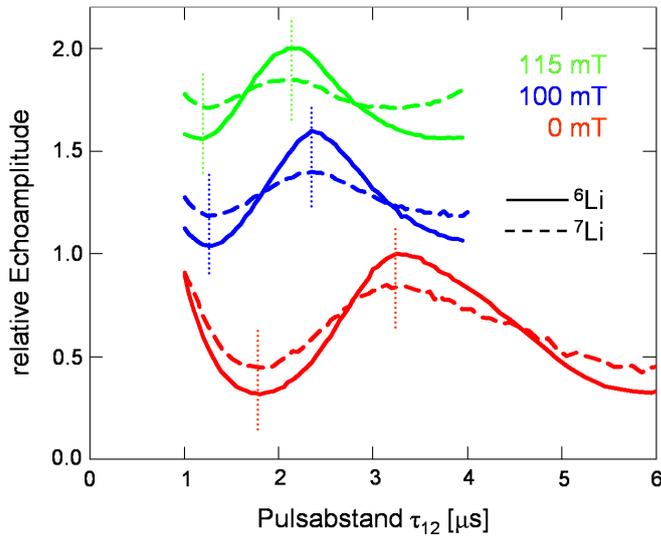


Abb. 5.15:

Relative Echoamplituden, die nach der im Text beschriebenen Methode aus den gemessenen Zerfallskurven von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ und $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ bestimmt wurden in Abhängigkeit des Pulsabstands τ_{12} . Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Kurven bei 115 mT und 110 mT um einen konstanten positiven Offset verschoben. Die vertikalen gepunkteten Linien markieren die Position des ersten Minimums und Maximums.

5.2 Messungen der Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls Messungen der Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude durchgeführt. Dabei wurde für einen festen Pulsabstand τ_{12} die integrierte Echoamplitude bei Variation des äußeren magnetischen Felds bestimmt. Die Erzeugung des Magnetfelds geschah mittels der in Kapitel 3.2 beschriebenen Feldspule, was am Ort der Probe zu einem Feld der Form $\mathbf{B} = (B_x, 0, 0)$ führt. Im weiteren bezieht sich der Begriff Magnetfeld deshalb lediglich auf dessen x -Komponente. In Abbildung 5.16 sind die Ergebnisse dieser Messungen an beiden Proben für verschiedene Pulsabstände dargestellt. Da eine Änderung des Stroms durch die Magnetfeldspule langsam genug erfolgen muss, um einen unerwünschten Wärmeeintrag durch induzierte Wirbelströme zu vermeiden, wurden Kurven aus Teilbild a) und b) jeweils gleichzeitig aufgenommen, um die Messzeit zu verkürzen. Dafür wurden bei jedem Wert des magnetischen Feldes nacheinander alle interessierenden Pulsabstände τ_{12} eingestellt und das Echo aufgezeichnet. Für die $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ -Probe wurde die Magnetfeldabhängigkeit lediglich für den Bereich von 0 bis 230 mT bestimmt und die Daten anschließend auf den negativen Magnetfeldbereich gespiegelt, da sich

die Wechselwirkungen durch eine Umkehr der Magnetfeldrichtung nicht ändern. Zur Überprüfung wurden einzelne Messpunkte für negative Magnetfeldwerte aufgenommen, die dies sehr gut bestätigten.

Sämtliche Kurven besitzen für den Bereich kleiner Felder bei $B = 0$ mT ein lokales Maximum. Vergleiche mit Messungen an Glyzerin zeigen, dass dort an dieser Stelle, abhängig vom Pulsabstand τ_{12} , sowohl Maxima als auch Minima in der Magnetfeldabhängigkeit auftreten können. Gemäß Ref. [Par04] ist dieser Umstand mittels der unterschiedlichen Wechselwirkungseigenschaften ganzzahliger und halbzahliger Spins erklärbar, wobei halbzahlige Spins zu einem Maximum der Magnetfeldabhängigkeit bei $B = 0$ mT führen. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen, da sowohl Kalium als auch Chlor einen Kernspin von $I = 3/2$ tragen. Die Tatsache, dass sowohl sämtliche KCl: ^6Li als auch alle KCl: ^7Li Messungen dieses Verhalten zeigen, ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Kerneigenschaften des Lithiums keinen Einfluss haben können, da ^6Li einen Kernspin von $I = 1$ trägt.

Beim Vergleich der beiden Teilbilder von Abbildung 5.16 ist wieder die deutliche Reduktion des Echosignals der KCl: ^7Li -Probe gegenüber der KCl: ^6Li -Probe zu erkennen, die durch die größere Asymmetrieenergie der zum Echo beitragenden $^7\text{Li}^+$ -Paare verursacht wird. Um einen Vergleich der beiden Messungen durchführen zu können, wurden die Ergebnisse der KCl: ^7Li -Messung auf die der KCl: ^6Li -Messung skaliert.

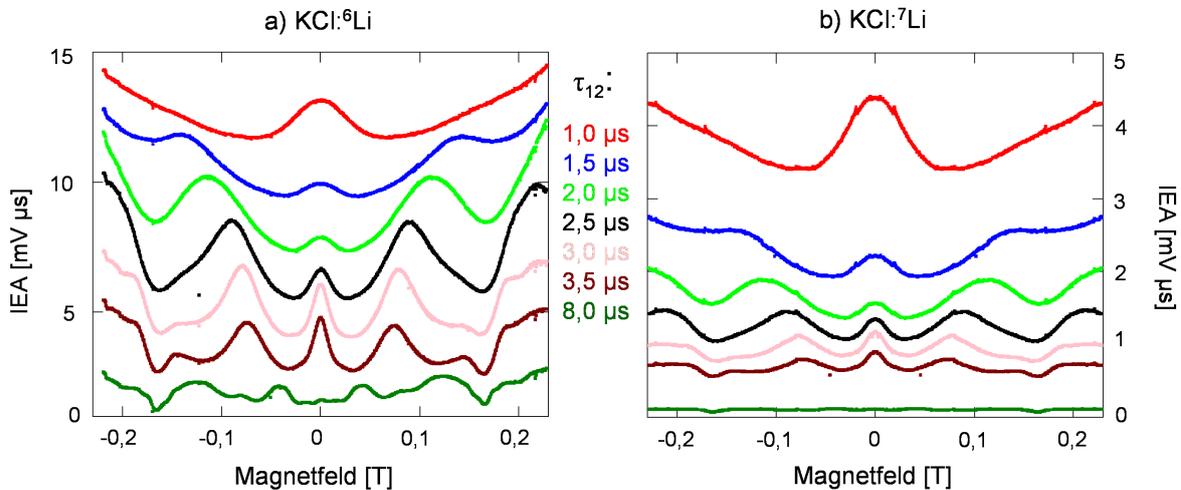


Abb. 5.16:

Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude von KCl: ^6Li in Teilbild a) und KCl: ^7Li in Teilbild b). Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude als Funktion des angelegten magnetischen Feldes, wobei die Resultate von Messungen bei unterschiedlichen Pulsabständen τ_{12} gezeigt sind. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Kurven in Teilbild a) um einen konstanten Offset verschoben. Für KCl: ^7Li ist die Magnetfeldabhängigkeit lediglich für den Bereich zwischen 0 und 230 mT gemessen, und für die Darstellung in Teilbild b) auf die negativen Magnetfeldwerte gespiegelt worden.

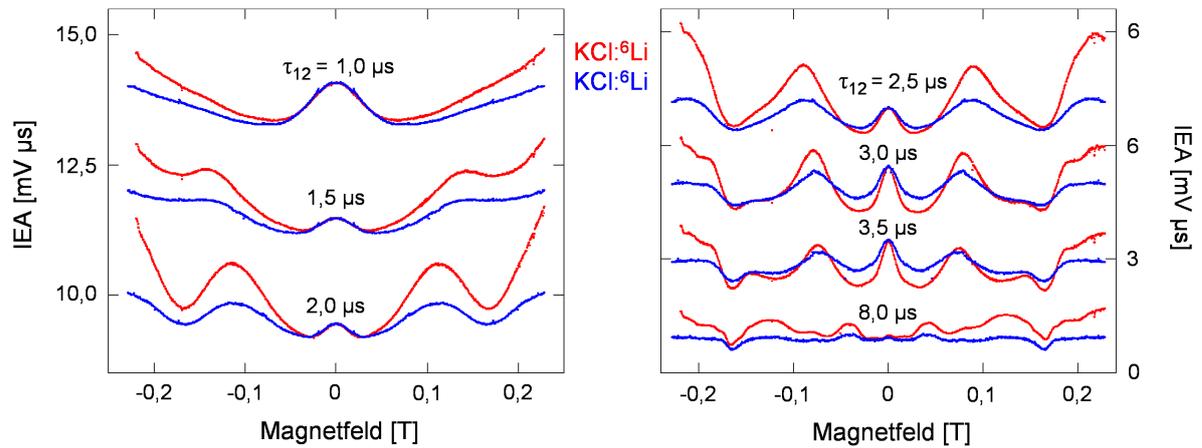


Abb. 5.17:

Vergleich der Magnetfeldabhängigkeiten der Echoamplitude von $\text{KCl:}^6\text{Li}$ (rote Kurven) und $\text{KCl:}^7\text{Li}$ (blaue Kurven). Dargestellt ist die integrierte Echoamplitude als Funktion des angelegten Magnetfeldes für verschiedene Pulsabstände τ_{12} . Die Kurven der $\text{KCl:}^7\text{Li}$ -Messung wurden auf die entsprechenden Werte der $\text{KCl:}^6\text{Li}$ -Messung skaliert. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde ein konstanter Offset auf die Messdaten addiert. Eine genauere Beschreibung erfolgt im Text.

Die so gewonnenen Kurven sind in Abbildung 5.17 in einem gemeinsamen Schaubild mit den Ergebnissen der Messung an der $\text{KCl:}^6\text{Li}$ -Probe eingetragen.

Wie bei den Zerfallsmessungen zeigt sich auch hier erneut, dass die größere Asymmetrie der $^7\text{Li}^+$ -Paare nicht nur zu einer Reduzierung des Echosignals führt, sondern auch die relative Amplitude des Effekts verkleinert. Es zeigt sich jedoch eine gute Übereinstimmung des qualitativen Verlaufs der beiden Messungen. Unabhängig vom gewählten Pulsabstand τ_{12} befinden sich die Minima und Maxima beider Kurven an derselben Position.

Somit bestätigen auch die Messungen der Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude, dass sich beim Vergleich von $\text{KCl:}^6\text{Li}$ und $\text{KCl:}^7\text{Li}$ kein Isotopeneffekt findet und somit die beiden Tunnelsysteme identische Feinaufspaltungen besitzen.

6. Diskussion

Die Messdaten, die im letzten Kapitel vorgestellt wurden, werden nun ausgewertet und mit dem mikroskopischen Modell, welches in Kapitel 4 für gekoppelte Li^+ -Paare in KCl und deren Wechselwirkung mit den Kernspins ihrer direkten Umgebung erläutert wurde, verglichen. Außerdem wird ein Vergleich mit den Ergebnissen der Simulationsrechnung, die auf dem Modell basierend entwickelt wurde, durchgeführt und die dabei auftretenden Probleme besprochen.

6.1 Analyse der Messdaten

Im Prinzip ist es möglich, die Schwebungsfrequenzen, welche mittels des in Kapitel 5.1 beschriebenen Verfahrens bestimmt wurden, direkt mit den Energieabständen zwischen den Eigenwerten, die sich aus der Diagonalisierung des Gesamthamiltonoperators (4.14) ergeben, zu vergleichen und gemäß $\hbar\omega = E$ gegenseitig zuzuordnen. Wie bereits bei der Einführung des Hamiltonoperators für die Quadrupolwechselwirkung (4.10) erwähnt wurde, ergibt sich dabei jedoch ein Problem aufgrund der unzureichend genauen Kenntnis des Sternheimer-Anti-Shielding Faktors. In Kapitel 4.4 wurde bereits beschrieben, dass der genaue Wert von γ' stark von der Wellenfunktion der Elektronen und somit vom Bindungszustand des Atoms abhängt. Tabelle 6.1 stellt einige, von verschiedenen Autoren berechnete und gemessene Werte für die in KCl:Li enthaltenen Ionen in unterschiedlichen Bindungszuständen zusammen. Ein Vergleich der Größen macht einerseits deutlich, wie stark der Einfluss der Umgebung, in der sich das Teilchen befindet, auf den Sternheimer-Anti-Shielding Faktor ist und zeigt andererseits, dass die in der Literatur zu findende theoretische Behandlung des Effekts noch keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert, wobei die Diskrepanz für negative Ionen in der Regel gravierender ist

Ion	Freie Ionen (Theorie)	Ionenkristall (Theorie)	Ionenkristall (Experiment)
Li^+	$0,261^a$; $0,257^b$	$0,282^a$; $0,271^c$	$+4,4^d$
Cl^-	$-82,407^a$; $-83,50^b$	$-38,915^a$; $-37,90^c$; $-27,04^e$	-10^e
K^+	$-18,768^a$; $-19,16^b$	$-28,701^a$; $-22,83^c$	-

Tab. 6.1: Übersicht über berechnete und gemessene Werte für Sternheimer Anti-Shielding Faktoren der Autoren ^a[Sen76], ^b[Fei69], ^c[Pas69], ^d[And72], ^e[Bur61] für Li^+ , Cl^- und K^+ als freie Ionen und gebunden in einem ionischen Kristall.

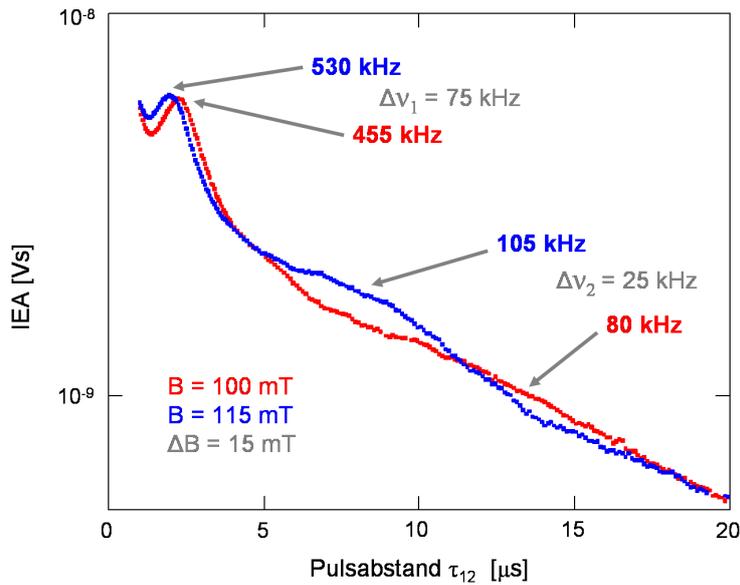
als für positive [Sen76]. In Abhängigkeit von der für die Rechnung gewählten Wellenfunktion, unterscheiden sich auch die berechneten Werte der Autoren deutlich. Für die experimentellen Werte werden keine genauen Angaben zum Fehler gemacht, jedoch sprechen die Autoren in Ref. [Bur61] davon, dass sich die Messergebnisse von γ' für Cl^- in einem ionischen Kristall „in etwa um den Wert -10 konzentrieren“. Für in einem Alkalihalogenidkristall gebundene K^+ -Ionen sind keine experimentellen Daten verfügbar. Als Folge dessen kann keine genaue Berechnung des Absolutwertes der Feinaufspaltung, die durch die Quadrupolwechselwirkung hervorgerufen wird, durchgeführt werden.

Es ist jedoch trotzdem möglich, aus den Schwebungsfrequenzen Rückschlüsse zu ziehen, inwieweit die Kopplung des Li^+ -Paares an die Wirtsgitterionen in der Umgebung für die Feinaufspaltung der Tunnelniveaus verantwortlich ist. Es werden dafür nicht die Absolutwerte der Frequenz, sondern deren Änderung bei Variation des angelegten Magnetfeldes betrachtet. Dominiert die magnetische Wechselwirkung des Kerns, so besteht durch die Zeeman-Wechselwirkung nach (4.13) ein linearer Zusammenhang zwischen der Energie, die zur Feinaufspaltung beiträgt und dem angelegten Magnetfeld. In Abbildung 4.17 ist dieses Verhalten für Magnetfeldstärken größer 25 mT zu erkennen. Es gilt jedoch zu beachten, dass für die Berechnung dort nur ein System bestehend aus den beiden Li^+ -Ionen und einem Cl^- -Ion auf einem ganz bestimmten Gitterplatz betrachtet wurde. Für ein anderes Teilsystem dieser Art, kann der lineare Bereich durchaus bei anderen Magnetfeldstärken beginnen und für die Gesamtwechselwirkung müssen alle einzeln berechneten Teilergebnisse kombiniert werden.

Mittels der Differenz der Schwebungsfrequenzen, welche aus Zerfallsmessungen bei geringfügig verschiedenen Magnetfeldern bestimmt wurden, kann dann unter Verwendung von Gleichung (4.13) auf das gyromagnetische Verhältnis des Kerns geschlossen werden, der durch Kopplung an das Magnetfeld zu der entsprechenden Änderung der Feinaufspaltung führt. Durch Differenzbildung erhält man:

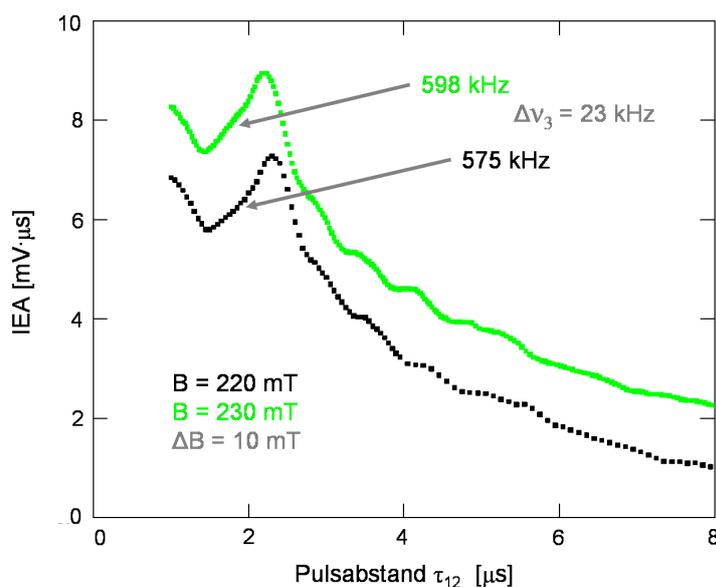
$$\gamma = \frac{\Delta\omega}{\Delta B \Delta m} , \quad (6.1)$$

wobei m die Magnetquantenzahl des Kernspins eines Wirtsgitterions ist. Das bedeutet, dass sich das gyromagnetische Verhältnis γ als Steigung der Kurve im linearen Bereich ergibt. Wie Tabelle 4.3 zeigt, unterscheiden sich die γ -Werte der in KCl:Li enthaltenen Komponenten deutlich. Die Tatsache, dass trotz der vielfältigen Wechselwirkungen aufgrund der relativ großen Anzahl beteiligter Teilchen die in den gemessenen Zerfallskurven erkennbaren Schwebungsanteile deutlich voneinander unterscheidbar sind, sollte eine Zuordnung von Schwebungsfrequenz und wechselwirkendem Kern möglich machen.

**Abb. 6.1:**

Zerfallskurven von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ bei einem angelegten Magnetfeld von 110 und 115 mT. Außerdem sind in den Graphen die Werte für die Frequenzen der Quantenschwebung eingetragen, welche mittels des in Kapitel 5.1 erläuterten Verfahrens bestimmt wurden, sowie die entsprechenden Differenzen, die sich durch die Variation des Magnetfelds um $\Delta B = 15 \text{ mT}$ ergeben.

Die Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen jeweils ein Paar von Zerfallskurven von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$, die bei Magnetfeldstärken $B = 100 \text{ mT}$ und $B = 115 \text{ mT}$ sowie $B = 220 \text{ mT}$ und $B = 230 \text{ mT}$ aufgenommen wurden. In den Graphen eingetragen sind außerdem die Werte der Schwebungsfrequenzen, die nach dem in Kapitel 5.1 erläuterten Verfahren bestimmt wurden, sowie die beiden Größen ΔB und $\Delta\nu$, wobei wie üblich $\omega = 2\pi\nu$ ist. Setzt man die Werte in Gleichung (6.1) ein, so erhält man mit der in

**Abb. 6.2:**

Zerfallskurven von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ bei einem äußeren Magnetfeld von 220 und 230 mT. Zusätzlich eingetragen sind die Werte für die Frequenzen der Quantenschwebung, welche nach dem in Kapitel 5.1 erläuterten Verfahren ermittelt wurden, sowie die Differenz, die sich durch die Variation des Magnetfelds um $\Delta B = 10 \text{ mT}$ ergeben.

den Abbildungen 6.1 und 6.2 eingeführten Nummerierung folgende Ergebnisse für die gyromagnetischen Verhältnisse:

$$\gamma_1 = 31 \cdot 10^6 \frac{1}{\Delta m} \frac{\text{rad}}{\text{T} \cdot \text{s}}$$

$$\gamma_2 = 11 \cdot 10^6 \frac{1}{\Delta m} \frac{\text{rad}}{\text{T} \cdot \text{s}}$$

$$\gamma_3 = 10 \cdot 10^6 \frac{1}{\Delta m} \frac{\text{rad}}{\text{T} \cdot \text{s}} .$$

Ein Vergleich mit den Literaturwerten aus Tabelle 4.3 zeigt, dass sich die beste Übereinstimmung ergibt, wenn man γ_2 und γ_3 einem ^{39}K -Kern und γ_1 einem ^{35}Cl -Kern zuordnet und in beiden Fällen eine Änderung der Magnetquantenzahl von 1 annimmt. Inwieweit die einzelnen Übergänge zwischen Feinstruktur-niveaus erlaubt sind bzw. mit welcher Amplitude sie tatsächlich auftreten, ist nicht ohne Weiteres klar. Lediglich die Tatsache, dass bei genügend hohen Magnetfeldern nur noch Übergänge ohne Wechsel des Feinstruktur-niveaus, d.h. mit $\Delta m = 0$ stattfinden, ist direkt einsichtig. Jedoch kann durch Vergleich mit den Übergangsamplituden, die in der numerischen Berechnung der Quantenschwebung auftreten, die Annahme $\Delta m = 1$ überprüft werden. Tatsächlich zeigt eine eingehendere Untersuchung der Übergangsmatrixelemente, dass bei Magnetfeldstärken von etwa 100 mT die Übergangsmatrizen aller betrachteten Systeme aus dem Li^+ -Defektpaar und einem Wirtsgitterion nur für $\Delta m = 0$ oder $\Delta m = 1$ und 0 deutlich von Null verschiedene Einträge besitzen. Erhöht man das Magnetfeld, um die Auswirkungen auf die Simulationsrechnung zu testen, so verschiebt sich das Verhältnis der beiden Übergangsamplituden zugunsten der $\Delta m = 0$ -Übergänge, wie es aufgrund der Überlegungen aus Kapitel 4 erwartet wird.

Aufgrund der charakteristischen Kopplung der unterschiedlichen Kerne an das Magnetfeld und den lokalen elektrischen Feldgradienten ist es also möglich, aus der beobachteten Verschiebung der Schwebungsfrequenz $\Delta\omega$ bei einer Änderung der Magnetfeldstärke um ΔB , eine gegenseitige Zuordnung von feinaufspaltungserzeugendem Kern und zugehörigem Schwebungsanteil zu treffen. Es bestätigt sich dabei, dass die im $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ - und $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ -Zerfall beobachteten Quantenschwebungen tatsächlich auf Wechselwirkungen mit den Kernen von Wirtsgitterionen zurückzuführen sind. Daraus folgt unmittelbar, dass die direkte Umgebung des Li^+ -Defektpaars als Teil des Tunnelsystems angesehen werden muss und dessen Kerneigenschaften durch die der K^+ - und Cl^- -Ionen in nächster Nachbarschaft dominiert werden. Damit ist auch das Fehlen des Isotopeneffekts verständlich, da für beide Proben ein Kaliumchloridkristall als Wirtskristall diente.

Obwohl gezeigt werden konnte, dass die Kernwechselwirkungen der Wirtsgitterionen die Feinaufspaltung der Tunnelniveaus bestimmen, ist es erstaunlich, dass die Kerneigenschaften der Li^+ -Ionen noch nicht einmal einen kleinen Beitrag dazu liefern. Da die Quadrupolkopplungskonstante Q von ${}^7\text{Li}$ von derselben Größenordnung wie die von Kalium und Chlor ist, die von ${}^6\text{Li}$ jedoch um drei Größenordnungen darunter liegt, ist es schwer vorstellbar, dass alleine eine größere Wechselwirkungsenergie der Kerne der Wirtsgitterionen die Kernwechselwirkungen der Lithiumionen so stark dominiert, dass keinerlei Isotopeneffekt beobachtet wird. Eine mögliche Erklärung könnte in der Symmetrie des Kristallgitters liegen. Der Tunnelwürfel eines isolierten Li^+ -Defekts in einem idealen Kristall befindet sich auf einem Gitterplatz mit kubischer Symmetrie (vgl. Abbildung 2.5), welche jedoch für die Wirtsgitterionen in der direkten Umgebung aufgrund der Anwesenheit des Fremdatoms gestört ist. Die kubische Symmetrie des Li^+ -Tunnelwürfels könnte der Grund sein, weshalb die Wechselwirkungen der Li^+ -Kerne nicht zur Modulation der Echoamplitude beitragen. Ob für die kompliziertere Situation eines gekoppelten Defektpaares weiterhin Argumente dieser Art gefunden werden können, ist nicht ohne Weiteres klar.

6.2 Vergleich mit Simulationsrechnungen

In Kapitel 4 wurde ein mikroskopisches Modell von $\text{KCl}:\text{Li}$ eingeführt, auf dessen Basis numerische Rechnungen durchgeführt wurden, um das Energieschema der experimentell untersuchten Tunnelsysteme aus theoretischen Überlegungen herzuleiten. Mittels der Ergebnisse aus Kapitel 3 kann daraus die integrierte Echoamplitude berechnet und somit ein direkter Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen gezogen werden. Zur Übersicht und um die Diagramme in diesem Kapitel leichter verständlich zu machen, werden die einzelnen Schritte der Rechnung hier nochmals kurz zusammengefasst:

1. Aufstellen des Hamiltonoperators nach (4.14) für ein System bestehend aus dem gekoppelten Li^+ -Defektpaar und dem Kern eines Wirtsgitterions der direkten Umgebung der Li^+ -Ionen.
2. Bestimmung der Energieeigenwerte und Eigenzustände.
3. Berechnung der Übergangsmatrixelemente α_{jk}^{21} und α_{kj}^{21} .
4. Berechnung der integrierten Echoamplitude (IEA) nach (3.17).

5. Schrittweise Variation des Magnetfeldes B oder des Pulsabstandes τ_{12} über den gesamten, interessierenden Bereich. Dabei Wiederholung der Schritte 1. bis 4.
6. Wahl eines neuen Systems durch Wechsel des Wirtsgitterions. Danach erneute Ausführung der Schritte 1. bis 5.
7. Geeignete Kombination aller IEA(B)- bzw. IEA(τ_{12})-Kurven der ausgewählten Teilsysteme zur Gesamtschwebung.

Bei der Berechnung des Hamiltonians in Schritt 1. wurden als Tunnelamplituden die Werte aus Ref. [Wan92] für $\text{KCl}:\text{Li}$ aus Tabelle 4.1 verwendet.

In Schritt 6. wird zunächst geprüft, ob das neu gewählte Teilsystem ein physikalisches Äquivalent besitzt, für welches die Schritte 1. bis 5. bereits durchgeführt wurden. Ist das der Fall, so wird das entsprechende Ergebnis übernommen.

In dieser Arbeit wurden insgesamt 43 Ionen des Wirtskristalls in den Berechnungen berücksichtigt. Abbildung 6.3 zeigt diese 20 Kalium- und 23 Chlorionen und legt eine Nummerierung fest, die im Folgenden bei der Diskussion der Ergebnisse verwendet wird. Bei der Kombination der Einzelergebnisse, wird außerdem die natürliche Isotopenverteilung von Chlor (75,8 % ^{35}Cl und 24,2 % ^{37}Cl) berücksichtigt, indem alle Verteilungen von $^{35}\text{Cl}^-$ und $^{37}\text{Cl}^-$, die auf den 23 betrachteten Chlor-Gitterplätzen möglich sind, gebildet und gemäß ihrer statistischen Wahrscheinlichkeit gewichtet werden. Die Anzahl aller Kombinationsmöglichkeiten ist dabei $\sum_{k=1}^{23} \binom{23}{k} = 8388607$ und ihr jeweiliges statistisches Gewicht ergibt sich gemäß der Isotopenverteilung durch $(0.758)^{23-k} \cdot (0.242)^k$, wobei k die Anzahl der ^{37}Cl -Isotope ist. Aufgrund der großen Anzahl der zum Echo beitragenden Tunnelsysteme ist eine statistische Behandlung gerechtfertigt.

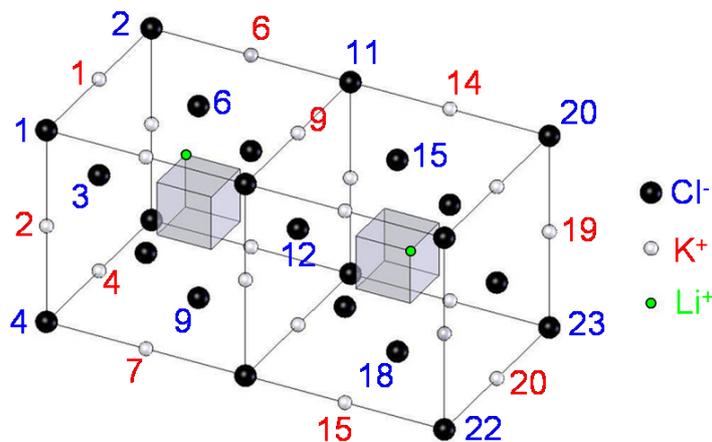


Abb. 6.3:

Paar von gekoppelten Li^+ -Defekten in KCl . Es sind die 43 umgebenden Wirtsgitterionen eingezeichnet, die für die Simulationsrechnungen berücksichtigt wurden. Die Nummerierung der 20 K^+ - und 23 Cl^- -Ionen dient zur Diskussion der Ergebnisse.

Es existieren jedoch weitere Wechselwirkungen und Effekte, die in den Rechnungen vernachlässigt oder nur vereinfacht behandelt werden. Die wichtigsten sollen hier vorgestellt und kurz erläutert werden:

1. Es wird nur eine begrenzte Anzahl an Wirtsgitterionen in die Rechnung einbezogen.
2. Es wird vernachlässigt, dass aufgrund der Energieunschärfe der Pulse Tunnelsysteme mit einer gewissen Verteilung von Asymmetrieenergien zum Echo beitragen. In die Rechnung gehen nur Tunnelsysteme mit einer Aufspaltung von exakt 1 GHz ein.
3. Das Kristallgitter wird als reine KCl-Struktur und starr angenommen. D.h., es wird weder die Tatsache, dass bereits durch die Substitution eines Kaliumions durch ein Lithiumion eine Verzerrung des umgebenden Gitters verursacht wird, noch die Relaxation des Gitters, die bei der Tunnelbewegung der Li^+ -Defekte erfolgen, berücksichtigt.
4. Die Wechselwirkung der K^+ - und Cl^- -Kerne untereinander wird als vernachlässigbar angenommen. Dadurch faktorisiert das Problem und die Berechnung der Dynamik eines Tunnelsystems kann aufgespalten und für einzelne Teilsysteme getrennt durchgeführt werden.
5. Es wird vernachlässigt, dass das tunnelnde, geladene Lithiumion eine Art von Kreisstrom darstellt, der ein magnetisches Moment besitzt, welches zum einen mit dem Magnetfeld und zum anderen mit den Kernen der Umgebung wechselwirkt.

Die Näherungen 1. und 2. dienen im Wesentlichen dazu, die Rechenzeit nicht zu groß werden zu lassen und ließen sich ohne Weiteres exakter berücksichtigen. Um die Effekte 3. und 5. einzubeziehen, wäre hingegen ein weitaus komplexeres mikroskopisches Modell notwendig. Ihr Einfluss ist kompliziert und kann nicht a priori quantitativ abgeschätzt werden. Näherung 4. ist unter der Annahme eines starren Gitters durchaus gerechtfertigt, da der Einfluss auf Kerneffekte durch Wechselwirkung der Wirtsgitterionen untereinander wohl hauptsächlich durch die räumliche Ladungsverschiebung beim Relaxieren des Gitters und der damit verbundenen Änderung des elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns geschieht.

In Abbildung 6.4 sind die berechneten Schwebungsbeiträge jedes einzelnen der 43 Teilsysteme bei $B = 0$ mT für verschiedene Sternheimer-Anti-Shielding Faktoren dargestellt. Um Notation und Diskussion übersichtlich zu halten, wird ein System bestehend aus den beiden Li^+ -Defekten und dem Chlorion auf Position 6 des Wirtsgitters im Folgenden meist kurz als Chlor Nr. 6 bezeichnet, usw. Die Kaliumionen auf den Plätzen 1, 2, 3, 4, 17, 18, 19 und 20 führen jeweils zu phy-

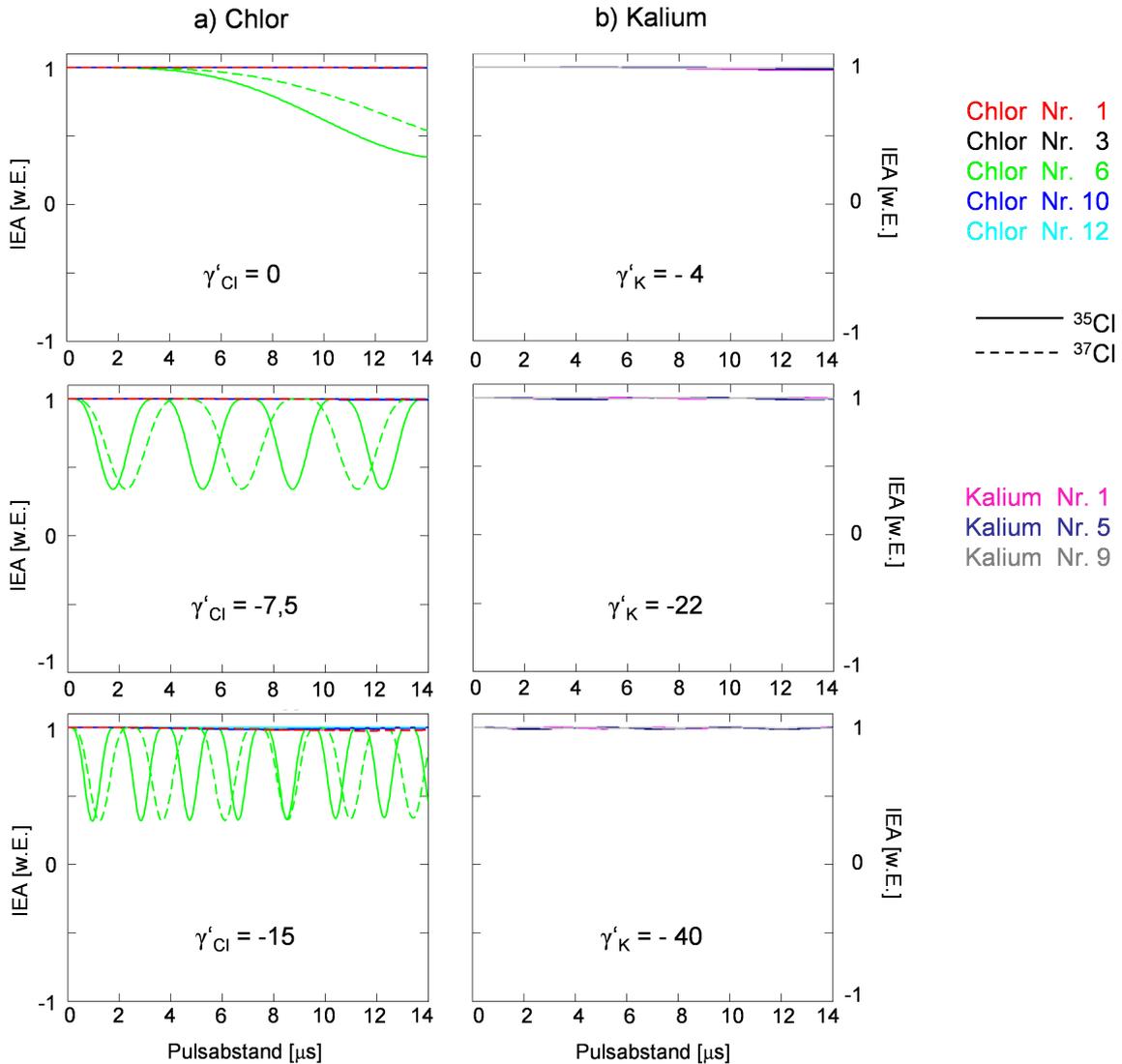


Abb. 6.4:

Quantenschwebungen der einzelnen Teilsysteme, bestehend aus den beiden Li^+ -Defekten und je einem Wirtsgitterion, wie sich aus der Simulationsrechnung für den Fall $B = 0$ mT ergeben. Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude als Funktion des Pulsabstandes τ_{12} für verschiedene Werte des Sternheimer-Anti-Shielding Faktors γ' der Chlor- und Kaliumionen. Unabhängig von γ' liefert nur das Chlor Nr.6 einen Beitrag zur Gesamtschwebung.

sikalisch äquivalenten Systemen. Stellvertretend für alle diese identischen Kurven, ist im Graphen nur die von Kalium Nr.1 eingezeichnet. Weitere Gruppen identischer Systeme für das Kalium sind erstens Kalium Nr.5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16 und zweitens 9, 10, 11 und 12. Für das Chlor existieren insgesamt fünf physikalisch verschiedene Positionen. Diese sind: Erstens Chlor Nr.1, 2, 4, 5, 19, 20, 22, 23, zweitens 3, 21, drittens 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, viertens 12 und fünftens 10, 11, 13 und 14. Für jede dieser Gruppen ist ebenfalls immer nur die Kurve eines Ions dargestellt.

Wie man aus den Diagrammen sofort erkennen kann, ergibt sich die Gesamtschwebung für den Fall $B = 0 \text{ mT}$ unabhängig vom gewählten Sternheimer-Anti-Shielding Faktor im Wesentlichen aus dem Beitrag, den das Chlor Nr.6 liefert. Es treten also lediglich die Frequenzen der beiden Chlorionen auf Position 6 und deren Differenzfrequenz auf. Diese Tatsache kann benutzt werden, um durch einen Vergleich mit den gemessenen Zerfallskurven im Nullfeld einen Sternheimer-Anti-Shielding Faktor für Chlor abzuschätzen. Bei diesem Vorgehen wird γ'_{Cl} wie ein Fitparameter verwendet und eventuell vorhandene weitere Effekte, welche die Quadrupolaufspaltung beeinflussen könnten und in der Rechnung überhaupt nicht enthalten sind, werden somit ebenfalls dem Sternheimer-Anti-Shielding Faktor zugeschrieben. Falls diese anderen Effekte nicht konstant, sondern beispielsweise magnetfeldabhängig sind, würde der für $B = 0 \text{ mT}$ bestimmte Wert von γ'_{Cl} natürlich auch nur für diesen Fall Gültigkeit besitzen. Es wurde jedoch kein weiterer Wert der Magnetfeldstärke gefunden, bei dem die Gesamtschwebung so eindeutig von einem bestimmten Wirtsgitterion dominiert wird wie für $B = 0 \text{ mT}$ und anhand dessen überprüfbar wäre, ob der auf diese Weise ermittelte „effektive“ Sternheimer-Anti-Shielding Faktor vom Magnetfeld abhängt.

Vergleicht man die Schwebungsfrequenzen der experimentellen Daten mit den Ergebnissen der Berechnungen bei unterschiedlichen Werten von γ'_{Cl} , so findet man die beste Übereinstimmung für $\gamma'_{\text{Cl}} = -7$. In Anbetracht der Literaturwerte, die für den allgemeinen Fall von Chlorionen in einem Ionenkristall einen Wert von „in etwa -10“ angeben, erscheint $\gamma'_{\text{Cl}} = -7$ durchaus realistisch und wird im Folgenden für die Berechnungen verwendet.

Die Gesamtschwebung ergibt sich aus der Überlagerung aller Beiträge der einzelnen Teilsysteme. Da diese in der Rechnung als unabhängige, isolierte Systeme betrachtet werden, müssen die einzelnen Kurven folglich miteinander multipliziert werden. Für den Fall $B = 0 \text{ mT}$ ist dieses Ergebnis in Abbildung 6.5 dargestellt. Der Wert des Sternheimer-Anti-Shielding Faktors von Kalium γ'_K hat in dem Spezialfall ohne magnetisches Feld keinen Einfluss auf das Ergebnis und wurde hier als -10 angenommen. Jeder einzelne Punkt der Kurve ist demnach das Produkt von 43 Zahlen, deren Betrag jeweils ≤ 1 ist. Es ist deshalb wenig überraschend, dass die Reduktion der Echoamplitude sehr extrem ausfällt. Die Abbildungen 5.12 und 5.14

zeigen die zugehörigen experimentellen Kurven, die aus Zerfallsmessungen im Nullfeld ermittelt wurden. Auch wenn, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, die Amplituden der experimentellen Schwebungskurven nicht die tatsächliche Reduktion der Echoamplitude darstellen, lässt sich damit nicht der enorme Unterschied der berechneten und gemessenen Schwebungsamplitude erklären.

Eine mögliche Ursache dieser Diskrepanz könnten phasenerstörende Prozesse sein, die nicht in die Rechnung eingehen. Wie das Echo selbst, ist auch die Quantenschwebung, welche die Reduktion der Echoamplitude bewirkt, ein kohärenter Effekt. Dekohärenzeffekte führen zwar einerseits zu einem geringeren Echosignal, verkleinern andererseits aber auch den relativen Effekt der Schwebung, wobei der erste Effekt in diesem Fall ohne Bedeutung ist, da bei der Division der Zerfallskurve durch den Fit die Echoamplitude auf den Wert 1 für den Zeitpunkt $\tau_{12} = 0$ normiert wird. Da solche Prozesse im Allgemeinen temperaturabhängig sind, sollte das für die Amplitude der Schwebung ebenfalls gelten. Bei Messungen an Glycerin-d0 wurde eine solche Temperaturabhängigkeit der relativen Reduzierung der Echoamplitude auch tatsächlich gefunden [Fic07]. Betrug die Schwebungsamplitude bei $T = 16$ mK in etwa 8% der maximalen Echoamplitude, so stieg sie auf ca. 35 % bei $T = 4,2$ mK. Da die Simulationsrechnungen für den Fall $T = 0$ durchgeführt werden, wäre dies eine mögliche Erklärung für die beobachtete Abweichung. Dekohärenzeffekte könnten beispielsweise eine Änderung des elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns, die entsteht wenn die anderen Wirtsgitterionen des Tunnelsystems während des Tunnelvorgangs relaxieren oder auch Wechselwirkungen mit anderen Tunnelsystemen sein. Da eine theoretische quantitative Beschreibung solcher Einflüsse nicht existiert, ist es

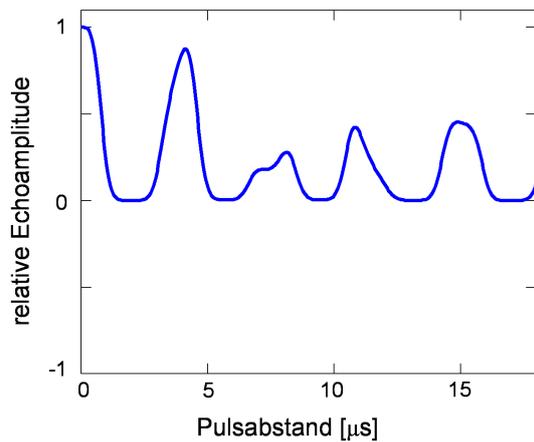


Abb. 6.5: Schwebung der Echoamplitude, wie sie sich bei $B = 0$ mT aus der Simulationsrechnung ergibt. Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstandes τ_{12} .

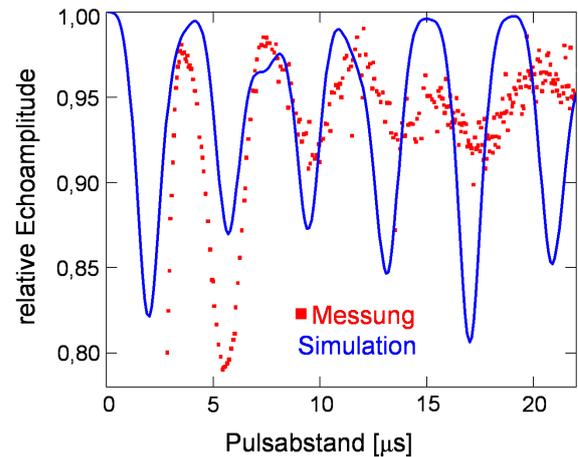


Abb. 6.6: Vergleich der berechneten und der aus den Zerfallsdaten bestimmten Schwebung für $B = 0$ mT. Die theoretische Kurve wurde wie im Text beschrieben gestaucht.

nicht möglich, solche Überlegungen in die Berechnungen einzubeziehen. Es ist auch nicht klar, ob durch solche Effekte alle Teilsysteme des Tunnelsystems in gleichem Maße betroffen sind. Einzelne Ionen könnten aufgrund ihrer speziellen Lage mehr oder weniger als andere beeinflusst werden. In diesem Fall würden die einzelnen Schwebungsanteile unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten besitzen. Da im Experiment trotz der großen Anzahl von Wechselwirkungen nur eine geringe Zahl von Schwebungsbeiträgen in den Zerfallskurven beobachtet werden, liegt die Vermutung sogar nahe, dass nicht alle Schwebungsbeiträge die sich in der Rechnung ergeben auch tatsächlich in der Realität auftreten.

Ein Versuch, den Effekt der stark vergrößerten Schwebungsamplitude in den Simulationsrechnungen zumindest näherungsweise auszugleichen besteht darin, das Produkt, das bei der Multiplikation der Einzelkurven entsteht, mit einem Faktor der Form $n < 1$ zu potenzieren. Dieser Schritt entspricht einer Stauchung des Kurvenverlaufs der berechneten Gesamtschwebung in y -Richtung und soll einen Vergleich mit den experimentellen Daten ermöglichen. Auch wenn weder eine strenge mathematische oder physikalische Begründung dafür existiert, und selektive Einflüsse auf einzelne Teilsysteme gänzlich vernachlässigt werden, sollte sich der qualitative Verlauf dadurch nicht grundlegend ändern. Da insgesamt 43 Teilsysteme miteinander multipliziert werden, erfolgt, sofern nicht anderweitig vermerkt, eine Potenzierung des Ergebnisses mit dem Faktor $1/43$.

Für den einfachsten Fall von $B = 0$ mT ist das Resultat dieses Verfahrens in Abbildung 6.6 dargestellt. Außerdem eingezeichnet ist die Kurve aus Abbildung 5.12, die aus den empirischen Daten bestimmt wurde. Angesichts des angewandten Verfahrens, um die berechnete Kurve in y -Richtung zu korrigieren, wird eine zufriedenstellende Übereinstimmung des theoretischen und empirischen Verlaufs der Quantenschwebung erzielt.

Eine zweite Möglichkeit, die Schwebungsamplituden der berechneten Kurven so zu modifizieren, dass ein Vergleich mit den experimentellen Daten möglich wird, ohne dabei den qualitativen Verlauf zu verändern, kann durch eine Umformung der berechneten Werte der integrierten Echomplitude IEA gemäß $IEA' = 1 - \eta \cdot (1 - IEA)$ erreicht werden, wobei $0 < \eta \ll 1$ gilt. Der Vorteil dieses zweiten Verfahrens liegt darin, dass es im Gegensatz zur Umformung $IEA' = IEA^{1/43}$ keinerlei Probleme an den Stellen mit $IEA = 0$ aufweist. Das Auftreten negativer IEA -Werte führt dagegen auch bei der ersten Methode zu keinen prinzipiellen Schwierigkeiten, da jedes Wirtsgitterion eine ungerade Anzahl symmetrischer Partner hat und somit die Gesamtechoamplitude beim Multiplizieren der Einzelkurven positiv (oder null) wird. In der vorliegenden Arbeit wurde das erste der beiden Verfahren verwendet. Somit beinhalten alle entsprechenden Graphen dieses Kapitels theoretische Kurven die mittels Potenzierung in y -Richtung modifiziert wurden.

In Abbildung 6.7 ist der Einfluss eines magnetischen Feldes auf die einzelnen Schwebungsbeiträge der Chlorionen dargestellt. Lediglich das Chlor Nr.6 trägt in allen dargestellten Magnetfeldbereichen merklich zur Schwebung bei. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten Magnetfeldabhängigkeiten der Chlorionen, die später in diesem Kapitel vorgestellt werden.

Es zeigt sich außerdem, dass die Echoamplitude einzelner Chlorionen bei gewissen Magnetfeldstärken negative Werte annimmt. Auch wenn (3.17) Werte zwischen $+1$ und -1 für die Echoamplitude zulässt, ist dieses Ergebnis doch überraschend. Für ein beliebiges Multiniveausystem ist es nicht trivial zu bestimmen, welche physikalischen Prozesse für eine negative Echoamplitude erforderlich sind. Eine genauere Analyse am Beispiel des denkbar einfachsten Multiniveausystems, einem Vierniveausystem aus zwei identischen Multipletts, ergab, dass dort eine Echoamplitude von -1 für den Fall $\alpha_{ki}^{21} = \alpha_{hi}^{21}$ auftritt, d.h. wenn das Wechseln des Feinstruktur-niveaus gleich wahrscheinlich wie das Verharren im selben Unterniveau ist. Bisher wurden negative Echoamplituden in Polarisationssequenzmessungen noch nicht beobachtet. Diese mag jedoch daran liegen, dass im Experiment nicht die Beiträge der einzelnen Teilsysteme, sondern lediglich deren Überlagerung zum Gesamtsignal beobachtbar ist.

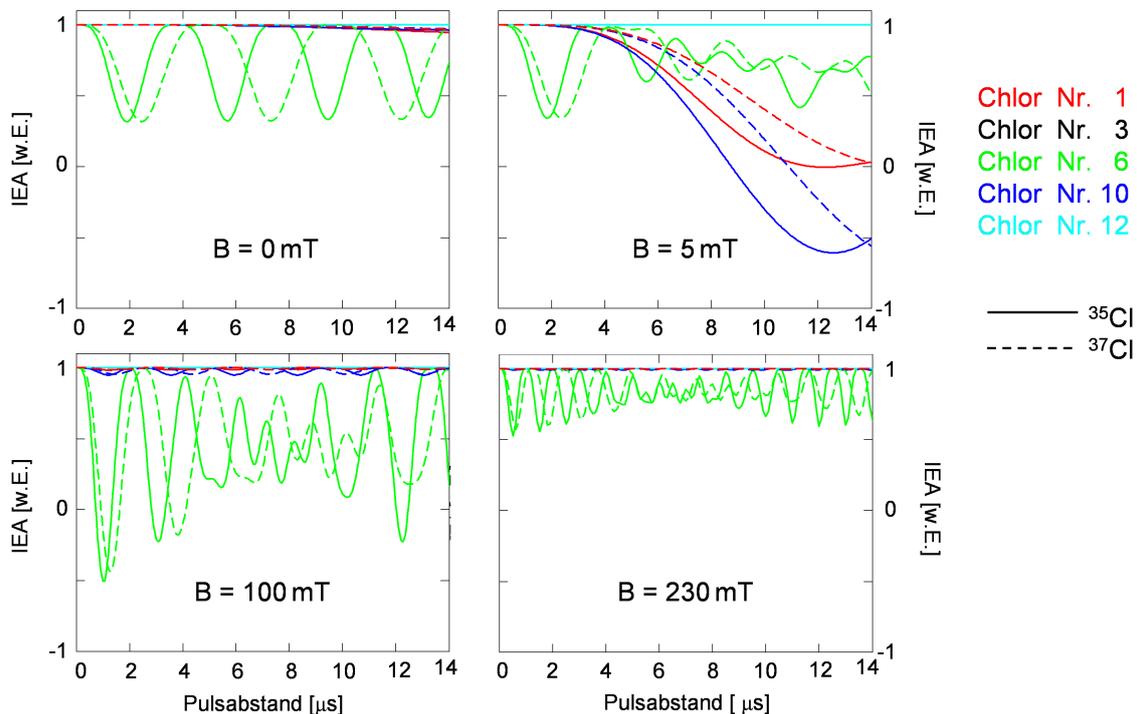


Abb. 6.7: Berechnete Quantenschwebungen der einzelnen Chlorionen. Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude als Funktion des Pulsabstandes bei verschiedenen Magnetfeldern. Auffällig ist, dass für manche Fällen negative Echoamplituden auftreten.

Abbildung 6.8 zeigt berechnete Quantenschwebungen der einzelnen Kaliumionen bei verschiedenen Magnetfeldern und für unterschiedliche Werte von γ'_K . Auch hier treten wiederum negative Echoamplituden auf. Im Gegensatz zu Chlor ist es für Kalium nicht möglich, durch Vergleich von berechneten und gemessenen Daten auf den Sternheimer-Anti-Shielding Faktor γ'_K zu schließen.

Abbildung 6.9 zeigt einen Vergleich der berechneten und gestauchten Gesamtschwebung mit den gemessenen Daten für $B = 230$ mT, wobei für die Rechnung $\gamma'_K = 10$ gewählt wurde. Dieser Fall ist deutlich komplizierter als $B = 0$ mT da hier mehrere Teilsysteme gleichermaßen beitragen. Man erkennt in beiden Kurven

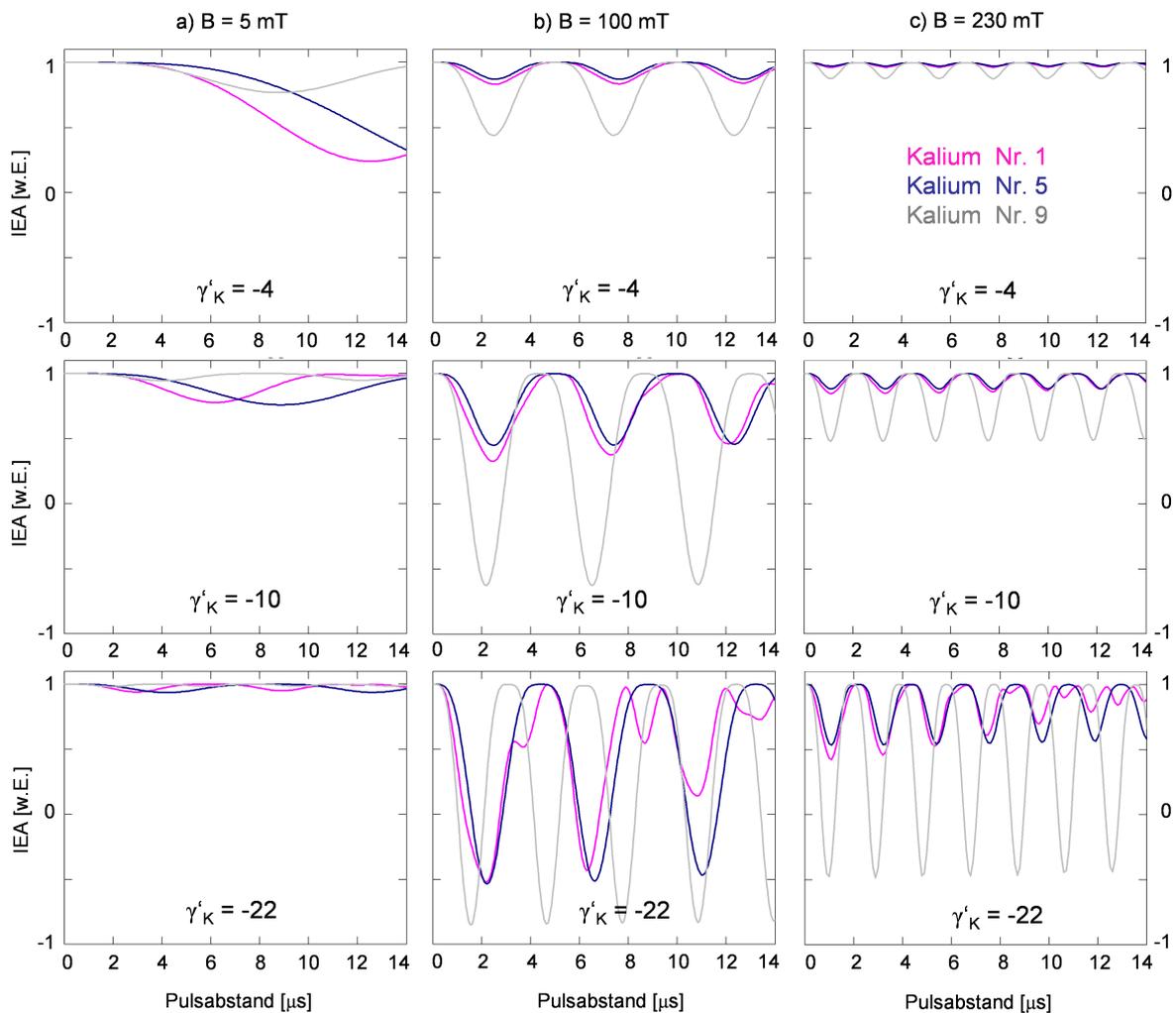


Abb. 6.8:

Berechnete Quantenschwebungen der einzelnen Kaliumionen. Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude als Funktion des Pulsabstandes bei verschiedenen Magnetfeldern und für unterschiedliche Sternheimer-Anti-Shielding Faktoren γ'_K . Wie in Abbildung 6.7, treten auch hier negative Echoamplituden auf. Die Legende bezieht sich auf alle neun Graphen.

deutlich einen Anteil mit einer großen Schwebungsperiode, dem ein höherfrequenter Beitrag überlagert ist. Für die höherfrequente Schwebung besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Daten. Der Schwebungsanteil mit der größeren Periodendauer existiert in der gemessenen Kurve nur eine halbe Periode lang und verschwindet danach. Innerhalb dieser halben Schwingung stimmen die beiden Graphen jedoch gut überein. Zur Potenzierung war lediglich ein Faktor $1/15$ notwendig, wobei dadurch lediglich die Amplitude der berechneten Schwebung im Vergleich zur Potenzierung mit $1/43$ wächst, der qualitative Verlauf dagegen derselbe bleibt.

Vergleicht man die entsprechenden Einzelbeiträge für den Fall $B = 230$ mT aus den Abbildungen 6.7 und 6.8 mit Abbildung 6.9, so wird klar, dass der Beitrag mit der größeren Periodendauer zur Gesamtschwebung nur durch die Kaliumionen hervorgerufen werden kann. Alle Kaliumsysteme weisen ein gemeinsames Maximum und Minimum in ihrer Schwebungsamplitude auf, die mit dem experimentell beobachteten niederfrequenteren Anteil gut übereinstimmen. Bei keinem der einzelnen Chlorbeiträge existiert dagegen eine solche Frequenz. Jedoch stimmt der Verlauf der Chlor-Nr.6-Schwebung qualitativ gut mit dem höherfrequenten Beitrag überein, der in der experimentellen Kurve beobachtet wird.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Analyse der Schwebungen am Anfang dieses Kapitels. Der niederfrequenterer Schwebungsanteil aus Abbildung 6.9 ist derselbe, dessen Frequenzverschiebung in Abbildung 6.2 dargestellt ist und dem dadurch das gyromagnetische Verhältnis $\gamma_3 = 10 \cdot 10^6 \frac{\text{rad}}{\text{T}\cdot\text{s}}$ zugeordnet wurde, das gut mit dem von Kalium übereinstimmt. Ein Vergleich der drei Graphen in Teilbild c) von Abbildung 6.8 zeigt jedoch, dass die Frequenz der Kaliumbeiträge im Gegensatz zur Amplitude für $B = 230$ mT kaum von γ'_K abhängt, was weiterhin keine Abschätzung des Sternheimer- Anti-Shielding Faktors für Kalium erlaubt.

Stellt man einen entsprechenden Vergleich für die Quantenschwebung bei $B = 100$ mT an, so findet man, dass der erste Schwebungsbeitrag der gemessenen Da-

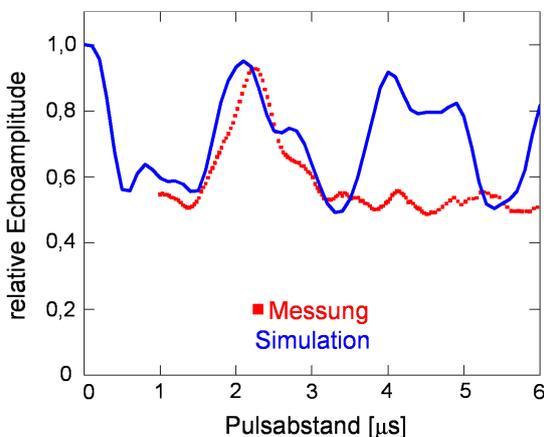


Abb. 6.9:

Vergleich des berechneten und des aus den Zerfallsdaten bestimmten Verlaufs der Quantenschwebung für $B = 230$ mT. Es ist die relative Echoamplitude als Funktion des Pulsabstands τ_{12} aufgetragen. Die theoretische Kurve wurde für $\gamma'_K = 10$ berechnet und wie im Text beschrieben gestaucht.

ten, dem in Abbildung 6.1 die Frequenz 530 kHz zugeordnet ist, qualitativ gut mit den Einzelbeiträgen der beiden Chlorisotope Nr.6 übereinstimmt. Keines der weiteren betrachteten Wirtsgitterionen führt zu einem Schwebungsbeitrag, der eine entsprechende Frequenz aufweist und somit diese beobachtete Schwebungsperiode hervorrufen könnte. Auch hier stimmt die aus den Simulationsrechnungen abgeleitete Aussage mit dem experimentellen Ergebnis überein, das der Verschiebung dieser Schwebungsfrequenz das gyromagnetische Verhältnis $\gamma_1 = 31 \cdot 10^6 \frac{\text{rad}}{\text{T}\cdot\text{s}}$ zuordnet, welches im Rahmen des Fehlers mit dem von ^{35}Cl Chlor übereinstimmt. Es ist mittels der Berechnungen in diesem Fall sogar möglich anzugeben, welche der Chlorionen durch ihre Wechselwirkung mit dem Li^+ -Defektpaar zum beobachteten Schwebungsbeitrag führen. Es handelt sich dabei um die Cl^- -Ionen auf den physikalisch äquivalenten Gitterplätzen 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17 und 18, die von allen Wirtsgitterionen den kürzesten Abstand zu den Li^+ -Defekten haben (abgesehen von Chlor Nr. 3 und 12, die jedoch aus Symmetriegründen nicht zur Schwebung beitragen).

Die Tatsache, dass eine gegenseitige Zuordnung des Kerns, welcher durch seine Kopplung an das Magnetfeld und seine Wechselwirkung mit den beiden Li^+ -Ionen zu der Feinaufspaltung der Tunnelniveaus führt, und des Beitrags der Quantenschwebung, der daraus resultiert, mittels zweier unabhängiger Verfahren getroffen werden konnte, untermauert deren Richtigkeit und die Gültigkeit der Simulationsrechnungen.

Außer zur Pulsabstandsabhängigkeit der Echoamplitude bei verschiedenen, festen Magnetfeldern, wurden auch Rechnungen zur Magnetfeldabhängigkeit bei festem Pulsabstand durchgeführt. In einem dreidimensionalen Graphen, in dem auf der z -Achse die integrierte Echoamplitude IEA , auf der x -Achse der Betrag des angelegten Magnetfelds B und auf der y -Achse der Pulsabstand τ_{12} aufgetragen sind, stellen die Kurven der Magnetfeldabhängigkeit Schnitte orthogonal zur τ_{12} -Achse dar und verlaufen rechtwinklig zu den Kurven der Quantenschwebung, die Schnitte parallel zur B -Achse sind.

Auch hier sollen zunächst die Ergebnisse der einzelnen Teilsysteme vorgestellt werden. In Abbildung 6.10 sind die berechneten Magnetfeldabhängigkeiten der verschiedenen Chlorionen für unterschiedliche Pulsabstände τ_{12} dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Beiträge für $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$ auf zwei Schaubilder aufgeteilt und die ^{37}Cl Nr.6-Kurve besitzt eine von der Legende abweichende Darstellung. Es ist gut zu erkennen, dass einzig Chlor Nr.6 für alle betrachteten Pulsabstände über einen weiten Magnetfeldbereich eine starke Variation der Echoamplitude zeigt, die vor allem für große Pulsabstände einen komplizierten Verlauf aufweist.

Beim Vergleich von Abbildung 6.7 und 6.10 fällt auf, dass die Chlorionen Nr.3 und Nr.12 weder eine Quantenschwebung, noch eine Magnetfeldabhängigkeit zeigen und somit zur Modulation des Echosignals generell nicht beitragen. Der Grund dafür

liegt in der speziellen Symmetrie ihres Gitterplatzes, der sich jeweils auf der Verbindungsachse der Mittelpunkte der beiden Tunnelwürfel befindet (vgl. Abbildung 6.3). Die Teilsysteme weisen zwar eine Feinaufspaltung der Tunnelniveaus auf, die auch eine Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld besitzt, jedoch erfolgt aufgrund der speziellen Symmetrie des Problems kein Mischen der Feinstruktur-niveaus, weshalb keine echoamplitudenreduzierende Interferenzeffekte auftreten.

Abbildung 6.11 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für die Magnetfeldabhängigkeiten der verschiedenen Kaliumionen bei unterschiedlichen Pulsabständen für die Werte $\gamma'_K = -4, -10$ und -22 .

Für beide Ionensorten treten sowohl positive als auch negative Echoamplituden auf. Da beim Multiplizieren der Einzelkurven die Nullstellen der Einzelbeiträge dazu führen, dass auch in der Gesamtkurve die entsprechende Stelle den Wert Null und ihre direkte Umgebung extrem kleine Werte annimmt, treten dabei Probleme bei der

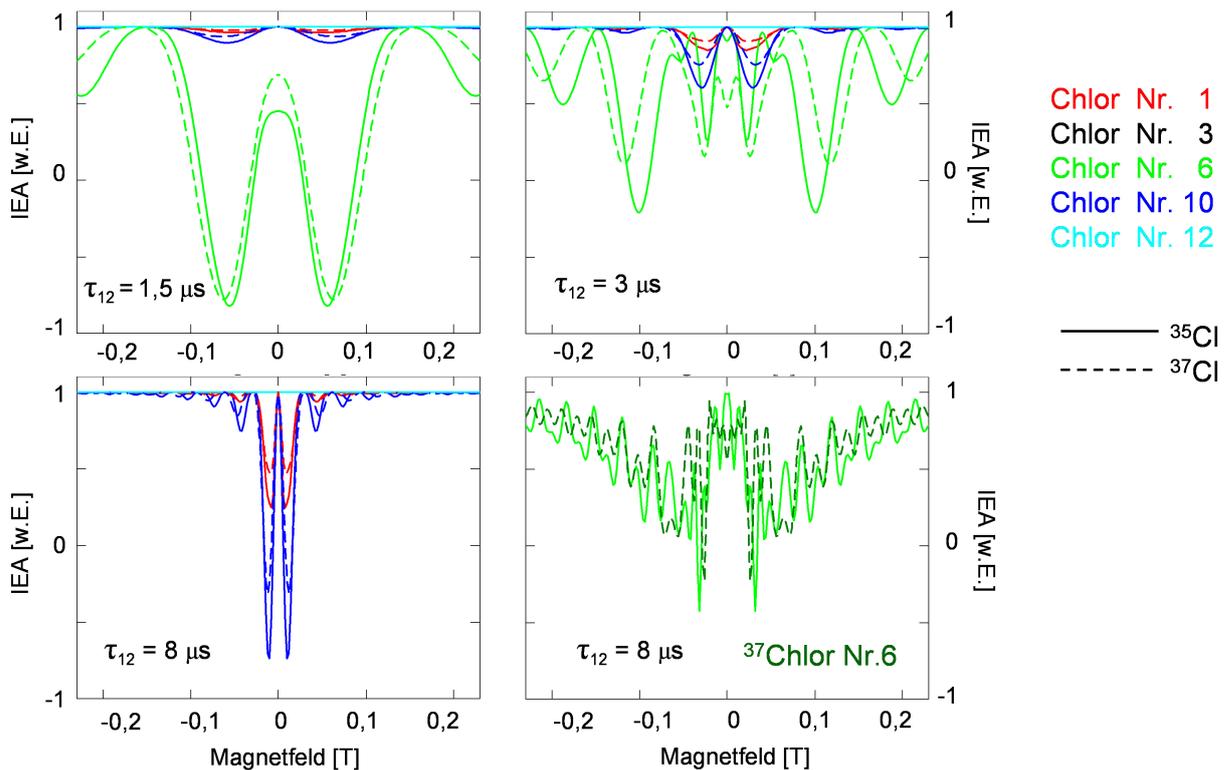


Abb. 6.10: Berechnete Magnetfeldabhängigkeit der einzelnen Chlorionen. Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude als Funktion des Magnetfelds für unterschiedliche Pulsabstände τ_{12} . Für $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$ wurde zur besseren Übersichtlichkeit für die ^{37}Cl Nr.6-Kurve eine von der Legende abweichende Darstellung gewählt.

Stauchung der Kurve in y -Richtung mittels des Potenzierungsverfahrens auf. Punkte an denen die integrierte Echoamplitude den Wert Null annimmt, werden von der Potenzierung nicht beeinflusst und man beobachtet scharfe Einschnitte in der gestauchten Kurve an den Stellen, an denen die Nulldurchgänge der Einzelbeiträge liegen.

Da in diesen Bereichen die gestauchten Werte wenig sinnvoll sind, werden die entsprechenden Punkte in den folgenden Graphen zwar weiterhin eingetragen aber nicht in die Kurve mit einbezogen.

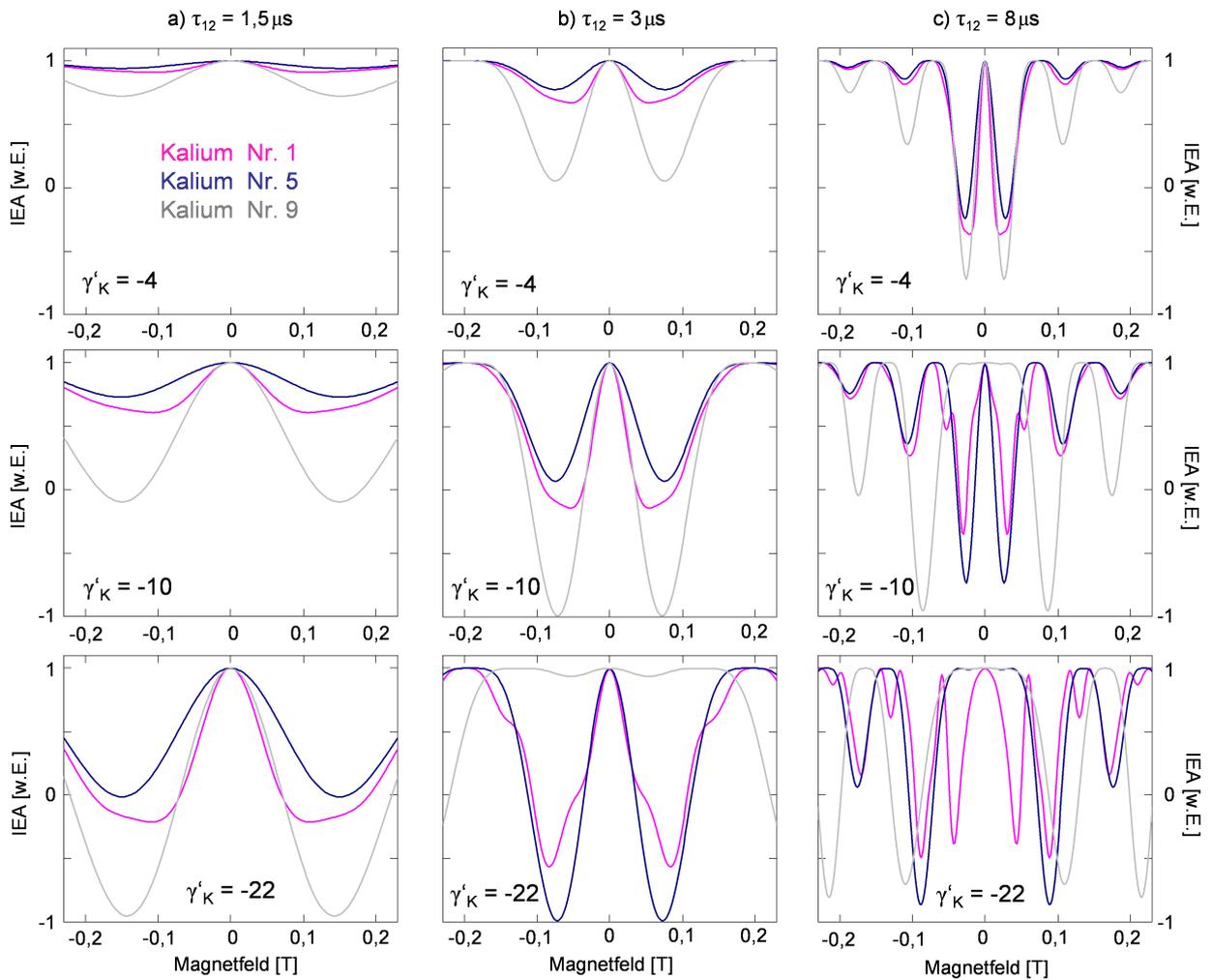


Abb. 6.11:

Berechnete Magnetfeldabhängigkeit der einzelnen Kaliumionen. Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude als Funktion des angelegten Magnetfeldes bei verschiedenen Pulsabständen τ_{12} und für unterschiedliche Werte von γ'_K . Die Legende bezieht sich auf alle neun Graphen.

Die rechte Spalte von Abbildung 6.12 zeigt die berechneten Magnetfeldabhängigkeiten nach Potenzierung mit dem Faktor $1/43$ für die Pulsabstände $\tau_{12} = 3 \mu\text{s}$ und $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$. In der linken Spalte sind jeweils die zu den berechneten Graphen zugehörigen experimentellen Daten dargestellt.

Die Asymmetrie der $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$ -Kurve, die beim Vergleich der positiven und negativen Werte der Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude auffällt, ist auf störende Einflüsse bzw. veränderte Versuchsbedingungen während der Messung zurückzuführen. Für den positiven Magnetfeldbereich wurden die Werte, nicht wie in Kapitel

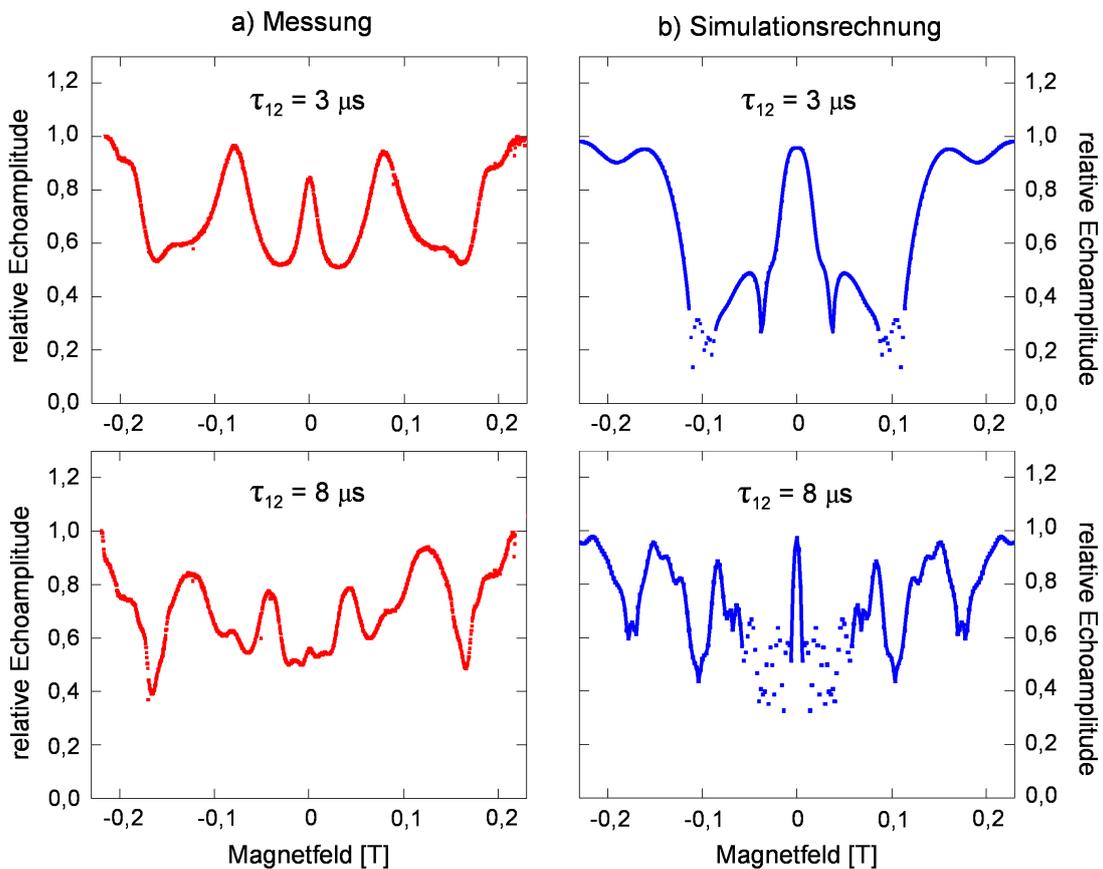


Abb. 6.12:

Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude für die Pulsabstände $\tau_{12} = 3 \mu\text{s}$ und $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$. Aufgetragen ist die integrierte Echoamplitude als Funktion des angelegten Magnetfelds. Teilbild **a)**: Gemessene Magnetfeldabhängigkeiten von $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$. Die Kurven wurden auf den Wert 1 für hohe Feldstärken normiert. Teilbild **b)**: Berechnete Magnetfeldabhängigkeiten. Es wurde γ'_K als -10 angenommen. Die Bereiche ohne durchgezogene Linie unterliegen starken Fluktuationen aufgrund des Verhaltens der Nulldurchgänge der Einzelbeiträge beim Potenzieren.

5 beschrieben zusammen mit den Kurven für die anderen Pulsabstände gemeinsam, sondern später in einer separaten Messung aufgenommen. Die Tatsache, dass alle anderen Graphen, insbesondere auch die $\tau_{12} = 8 \mu\text{s}$ -Kurve der $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ Messung, einen symmetrischen Verlauf bzgl. der positiven und negativen Magnetfeldwerte aufweisen (vgl. Abbildung 5.16), lässt darauf schließen, dass die beobachtete Asymmetrie lediglich auf experimentellen Gründen basiert.

Obwohl keine perfekte Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven besteht, ist doch der qualitative Verlauf über weite Bereiche ähnlich. Vor allem zu höheren Magnetfeldern hin wird die Abweichung geringer und die Form der Graphen nähert sich einander mehr und mehr an. Eine Analyse mehrerer solcher Vergleiche zeigt, dass dieser Bereich bei längeren Pulsdauern bereits bei kleineren Magnetfeldern beginnt.

Eine bessere Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Daten sollte auf zwei Wegen zu erreichen sein, die parallel verfolgt werden können. Messungen bei tieferen Temperaturen verringern den Einfluss phasenerstörender Prozesse und die relativen Amplituden der echoreduzierenden Effekte werden dadurch vergrößert. Je geringer der Temperaturunterschied zwischen den Simulationsrechnungen, die bei 0 mT durchgeführt werden und der tatsächlichen Temperatur der Probe im Experiment ist, desto berechtigter ist es, die Daten einander gegenüber zu stellen.

Außerdem kann eine Weiterentwicklung der Simulationsrechnungen zu einer realistischeren Behandlung des Systems führen. Ein erster wichtiger Schritt wäre, die Sternheimer-Anti-Shielding Faktoren von Kalium und Chlor für den speziellen Fall des $\text{KCl}:\text{Li}$ zu bestimmen. Des Weiteren kann ohne prinzipielle Schwierigkeiten die Umgebung des Li-Paars, die betrachtet wird vergrößert werden und eine statistische Verteilung von Größen, wie beispielsweise der Asymmetrieenergie einbezogen werden. Wesentlich komplexer wäre eine Einbeziehung der Dynamik des Gitters, das bisher nur als feste räumliche Verteilung von Ionen angesehen wird. Ein realistischeres Modell müsste die Abweichung von der KCl -Struktur aufgrund des Li-Fremdatoms und außerdem die Relaxation des Gitters, die beim Tunnelprozess stattfindet, berücksichtigen. Daneben existieren noch weitere Wechselwirkungen, die nicht in das bisherige Modell eingehen, wie beispielsweise die Kopplung des magnetischen Moments des Kreisstroms, der bei der Tunnelbewegung auftritt, mit dem äußeren Magnetfeld, die in einem weiterführenden Modell mit einbezogen werden können.

Auch wenn noch Verbesserungspotenzial hinsichtlich der Simulationsrechnungen existiert, soll doch festgehalten werden, dass das bisher verwendete mikroskopische Modell zu Ergebnissen führt, die in vielen Fällen das experimentell beobachtete Verhalten der Tunnelsysteme zumindest qualitativ sehr gut beschreiben können. Das mittels der Messungen gefundene Ergebnis, das die Feinaufspaltung der Tunnelniveaus auf Wechselwirkungen der Li^+ -Ionen mit den K^+ - und Cl^- -Ionen in deren

Umgebung zurückführt, konnte im Rahmen der Simulationen reproduziert werden. Dies zeigt, dass die Berechnungen trotz der verwendeten Näherungen eine Berechtigung haben und in mehreren Fällen zu sinnvollen Resultaten führen und ist somit eine weitere Bestätigung, dass die Wirtsgitterionen in der direkten Umgebung als Teil des Tunnelsystems angesehen werden müssen und mit den beiden Li^+ -Defekten eine Einheit bilden, die kohärentes Verhalten zeigt.

Gelingt es im Zuge verbesserter Simulationsrechnungen, auch eine quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erreichen, so wäre es möglich, die Einflüsse einzelner Effekte im theoretischen Modell systematisch zu untersuchen und somit deren Zusammenspiel und die Relevanz der einzelnen Beiträge besser zu verstehen. Damit wäre eine exzellente Grundlage geschaffen, um die mikroskopische Struktur von Tunnelzentren in amorphen Festkörpern unter Verwendung von Magnetfeldabhängigkeiten und Quantenschwebungen der Echoamplitude zur klären.

7. Zusammenfassung

Lithiumdotiertes Kaliumchlorid gilt seit langem als Modellsystem für Tunnelsysteme in Defektkristallen, die deren dielektrische, thermische und akustische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen maßgeblich bestimmen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von gekoppelten Li^+ -Defektpaaren in $\text{KCl}:\text{Li}$ und deren Wechselwirkung mit den Ionen des Wirtskristalls in ihrer direkten Umgebung. Die Lithumionen, welche in den KCl -Kristall eingebracht werden, besitzen acht energetisch äquivalente Gleichgewichtspositionen, die auf symmetrische Weise entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen um den Gitterplatz der Kaliumionen, welche sie substituieren, angeordnet sind. Aufgrund dieser off-center Positionen der Li^+ -Ionen kommt es zur Ausbildung eines elektrischen Dipolmoments, über das die Defekte miteinander wechselwirken können. Besteht außerdem eine Kopplung mit den K^+ - und Cl^- -Ionen des Wirtsgitters, so müssen alle beteiligten Teilchen als ein gemeinsames System beschrieben werden. Inwiefern das Verhalten solcher Tunnelsysteme von den Eigenschaften ihrer einzelnen Bestandteile beeinflusst wird, war die zentrale Fragestellung dieser Arbeit.

Es wurden hierfür dielektrische Polarisationsechoexperimente an $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ und $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$, sowie numerische Berechnungen basierend auf einem mikroskopischen Modell der Struktur und Wechselwirkungen gekoppelter Defektpaare in $\text{KCl}:\text{Li}$ durchgeführt.

Existiert eine Feinaufspaltung der Tunnelniveaus, so bewirkt diese Interferenzeffekte, welche zu einer periodischen Variation des Echosignals als Funktion des Pulsabstands führen, die als Quantenschwebung bezeichnet wird. Falls diese Feinaufspaltung durch Anlegen eines magnetischen Feldes verändert werden kann, findet man außerdem eine Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude. Diese beiden Effekte wurden an mehreren nichtmagnetischen Gläsern beobachtet und können im Rahmen des Kernquadrupolmodells erklärt werden. Die Feinaufspaltung der Tunnelniveaus ist demnach Folge der Wechselwirkung von Kernquadrupolmomenten mit lokalen elektrischen Feldgradienten. Zusätzlich koppelt der Kern über seinen Spin an magnetische Felder. Anhand von Untersuchungen der Quantenschwebung und der Magnetfeldabhängigkeit können also Rückschlüsse auf die Kernwechselwirkungen des Tunnelsystems gezogen werden.

Die wichtigsten Ergebnisse der Messungen sollen hier zusammenfassend dargestellt werden: Sowohl bei $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}$ als auch $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ wurde eine Schwebung, sowie eine Abhängigkeit der Echoamplitude vom angelegten Magnetfeld gefunden. Das bedeutet, dass bei beiden Arten von Tunnelsystemen Kernwechselwirkungen eine Rolle

spielen und zu einer Aufspaltung der Tunnelniveaus in Multipletts führen. Ein Vergleich der beiden Proben zeigte, dass der qualitative Verlauf sowohl für die Schwebung als auch für die Magnetfeldabhängigkeit derselbe ist und sich lediglich in der Amplitude der Effekte unterscheidet, wobei letzterer Effekt durch die größere Masse des ${}^7\text{Li}^+$ -Ions erklärt werden kann. Folglich muss die Feinaufspaltung der beiden Tunnelsysteme identisch sein und kann nicht durch die Kernmomente der Li^+ -Ionen bestimmt werden, da sich ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ hinsichtlich derer deutlich unterscheiden.

Aus den Messkurven wurde die Änderung der Schwebungsfrequenzen bei Variation des Magnetfelds bestimmt, wodurch den einzelnen Frequenzen das gyromagnetische Verhältnis des Kerns zugeordnet werden konnte, der zu der entsprechenden Feinaufspaltung führt. Im Rahmen des Fehlers, der bei der Bestimmung der Schwebungsfrequenzen besteht, stimmen die Werte für die gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma_1 = 31 \cdot 10^6 \frac{1}{\Delta m} \frac{\text{rad}}{\text{T}\cdot\text{s}}$, $\gamma_2 = 11 \cdot 10^6 \frac{1}{\Delta m} \frac{\text{rad}}{\text{T}\cdot\text{s}}$ und $\gamma_3 = 10 \cdot 10^6 \frac{1}{\Delta m} \frac{\text{rad}}{\text{T}\cdot\text{s}}$, die sich aus der Änderung der Schwebungsfrequenz ergeben, unter der Annahme $\Delta m = 1$ gut mit den Literaturwerten von $\gamma_K = 10,3 \cdot 10^6 \frac{\text{rad}}{\text{T}\cdot\text{s}}$ und $\gamma_{35\text{Cl}} = 26,4 \cdot 10^6 \frac{\text{rad}}{\text{T}\cdot\text{s}}$ überein. Diese Ergebnisse werden untermauert durch die numerischen Simulationsrechnungen. Eine Analyse der Übergangsmatrixelemente, die während der Berechnung der Echoamplitude bestimmt werden, bestätigt, dass bei den betrachteten Magnetfeldstärken tatsächlich nur Wechsel der Feinstrukturlevel mit $\Delta m = 1$ stattfinden. Ein Vergleich der experimentellen und theoretischen Daten zeigt außerdem, dass viele der einzelnen, in den Messkurven auftretenden Schwebungsfrequenzen jeweils einer bestimmten berechneten Quantenschwebung eines Systems aus dem Li^+ -Defektpaar und einem der Wirtsgitterionen in dessen Umgebung zugeordnet werden kann. In manchen Fällen war nicht nur eine Bestimmung der Ionenart, sondern sogar der Gitterplätze, die diese besetzen möglich. Die Ergebnisse dieses Verfahrens stimmen dabei mit den Resultaten die aus der der Frequenzverschiebung gewonnen wurden überein.

Es konnte also erfolgreich gezeigt werden, dass die Feinaufspaltung der Tunnelniveaus der untersuchten Tunnelsysteme durch Wechselwirkung des gekoppelten Li^+ -Paares mit den K^+ - und Cl^- -Ionen des Wirtsgitterkristalls in ihrer direkten Umgebung hervorgerufen wird und die Kerneigenschaften der Li^+ -Ionen keinen merklichen Einfluss auf das Verhalten des Tunnelsystems haben. Die Tunnelsysteme müssen somit als eine Einheit bestehend aus den Li^+ -Defekten und den Ionen des Wirtsgitters in deren direkten Umgebung angesehen werden.

Der qualitativen Übereinstimmung der theoretischen und gemessenen Kurven für Quantenschwebung und Magnetfeldabhängigkeit, die in vielen Fällen existiert, steht jedoch eine starke quantitative Diskrepanz gegenüber. Die Amplitude, mit der die Modulation der Echoamplitude eintritt, ist in den berechneten Daten um ein Vielfaches größer als im Experiment beobachtet wird und es muss erst eine starke Stau-

chung vorgenommen werden, um die beiden Datensätze miteinander vergleichen zu können. Bei dieser Stauchung durch Potenzierung der Werte mit dem Faktor $1/43$, treten in einigen Fällen Probleme auf, die mit den Nullstellen der berechneten Kurven zusammenhängen und die Gegenüberstellung mit den empirischen Daten zusätzlich erschweren. Auch treten nicht alle theoretisch ermittelten Beiträge in der Messung tatsächlich auf und so stimmen die Kurven für einige Bereiche nur verhältnismäßig schlecht überein.

Durch Messungen bei noch tieferen Temperaturen kann die Amplitude der Schwebungen und der echoreduzierenden Effekte der Magnetfeldabhängigkeit vergrößert werden, was es ermöglichen könnte, die theoretischen und experimentellen Kurven zu vergleichen ohne eine Stauchung, die störende und eventuell auch verzerrende Auswirkungen verursacht, durchführen zu müssen. Auf diese Weise kann außerdem überprüft werden, inwieweit phasenzerstörende Prozesse tatsächlich der Grund für die bestehenden Unterschiede sind oder ob andere Prozesse dafür mitverantwortlich sein müssen. Auch eine Weiterentwicklung der Simulationsrechnung, indem ein noch weiterführendes mikroskopisches Modell zugrunde gelegt wird, sollte die Qualität der theoretischen Ergebnisse verbessern und könnte die Lücke zwischen berechneten und gemessenen Daten verkleinern. Ein erster, einfacher Schritt wäre die Berücksichtigung der Tatsache, dass Parameter wie die Asymmetrieenergie eine gewisse Verteilung aufweisen. Wesentlich komplexer wäre dann die Einbeziehung von bisher vernachlässigten Effekten wie der Relaxation des Gitters oder die Wechselwirkung mit anderen Tunnelsystemen.

Die Genauigkeit der Analyse der experimentellen Daten kann erheblich verbessert werden, indem Messungen bei deutlich größeren Magnetfeldstärken durchgeführt werden. Zerfallsmessungen im Hochfeldbereich, in dem keine Quantenschwebung mehr auftritt, können genutzt werden, um den Schwebungsanteil der Zerfallskurven bei niedrigeren Feldern genauer als mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode zu bestimmen.

Außerdem kann die Magnetfeldabhängigkeit so über einen weiteren Bereich vermessen werden, was zusätzliche Informationen liefert und zu mehr Strukturen führt, die mit den Simulationsrechnungen verglichen werden können.

Es ist also eine Weiterentwicklung der Simulationsrechnungen notwendig, um die experimentellen Daten auch quantitativ reproduzieren zu können. Gelingt dies basierend auf der wohlbekanntem mikroskopischen Struktur von KCl:Li, so könnte damit eine systematische Untersuchung der auftretenden Wechselwirkungen durchgeführt und somit ein tieferes Verständnis der ablaufenden Prozesse geschaffen werden. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse könnten zur Klärung der mikroskopischen Struktur von Tunnelzentren in amorphen Festkörpern mittels der Quantenschwebungen und der Magnetfeldabhängigkeiten der Echoamplitude beitragen.

Literaturverzeichnis

- [And72] P.W. Anderson, B.I. Halperin und C.M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972)
- [And72b] P.W. Anderson und J.S. Karra, *Phys. Ref. B* **4**, 4334 (1972)
- [Bau69] M.E. Baur und W.R. Salzmann, *Phys. Rev.* **178**, 1440 (1969)
- [Blu70] D. Blumenstock, R. Osswald und H.C. Wolf, *Z. Physik* **231**, 333 (1970)
- [Blu71] D. Blumenstock, R. Osswald und H.C. Wolf, *phys. stat. sol. (b)* **46**, 217 (1971)
- [Bri75] F. Bridges, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **5**, 1 (1975)
- [Bur61] G. Burns und E.G. Winker *Phys. Rev.* **121**, 155 (1961)
- [Bye68] N.E. Byer und H.S. Sack, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 677 (1968)
- [Cla94] J. Classen, C. Enss, C. Bechinger, G. Weiss, S. Hunklinger, *Ann. Phys. (Leipzig)* **3**, 315 (1994)
- [Cla00] J. Classen, T. Burkert, C. Enss und S. Hunklinger, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2176 (2000)
- [Coh77] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics 2*, John Wiley & Sons (1977)
- [Die66] G.J. Dimes, R.D. Hatcher, R. Smoluchowski und W. Wilson, *Phys. Rev. Lett* **16**, 25 (1966)
- [Ems65] Emsley, Feeney, Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press Ltd. (1965)
- [Ens89] C. Enss, C. Bechinger und M. v. Schickfuß, *Phonons 89*, Editoren: S. Hunklinger, W. Ludwig, G. Weis , World Scientific, Singapore, 474 (1998)
- [Ens96] C. Enss, S. Ludwig, R. Weis und S. Hunklinger, *Czech. J. Phys.* **46**, 2247 (1996)
- [Ens00] C. Enss, S. Hunklinger, *Tiefemperaturphysik*, Springer-Verlag (2002)
- [Fei69] F.D. Feiock und W.R. Johnson, *Phys. Ref.* **187**, 39 (1969)

- [Fic07] G. Fickenscher, *Einfluss der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Kernen auf atomare Tunnelsysteme*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2007)
- [Fis05] C. Fischer, *Polarisationsechoexperimente an teildeuteriertem amorphen Glycerin*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2005)
- [Fuk64] Y. Fukai, J. Phys. Soc. Japan **19**, 175 (1964) ; J.L. Marsh, P.A. Casabella, Phys. Rev. **150**, 546 (1966)
- [Fra70] A.V. Frantsesson, D.F. Dudnik und V.B. Kravchenko, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **12**, 160 (1970) [Sov. Phys.-Solid State **12**, 126 (1970)]
- [Gom67] M. Gomez, S.P. Bowen und J.A. Krumhansl, Phys. Rev. **153**, 1009 (1967)
- [Her69] R.A. Herendeen und R.H. Silsbee, Phys. Ref. **171**, 645 (1969)
- [Höc68] G. Hörcherl und H.C. Wolf Phys. Rev. B **27A**, 133 (1968)
- [Hol83] F. Holuj und F. Bridges, Phys. Rev. B **27**, 5286 (1983)
- [Hun75] S. Hunklinger, L. Piche, J.C. Lasjaunias und K. Dransfeld, J. Phys C **21**, 423 (1975)
- [Hun77] S. Hunklinger, Adv. Solid State Physics **17**, 1 (1977)
- [Kle84] M.W. Klein, Phys. Ref. B **29**, 5825 (1984)
- [Kle85] M.W. Klein, Phys. Ref. B **31**, 2528 (1985)
- [Kle87] M.W. Klein, Phys. Ref. B **35**, 1397 (1987)
- [Kle89] M.W. Klein, Phys. Ref. B **40**, 1918 (1989)
- [Lai85] B.D. Laikhtman, Phys. Rev. B **31** (1985), 490
- [Lud03] S. Ludwig, P. Nagel, S. Hunklinger und C. Enss, J. Low Temp. Phys. **131**, 89 (2003)
- [Mor65] H. Mori, Progr. Theor. Phys. **33**, 423 (1965) und **34**, 399 (1965)
- [Nag04] P. Nagel, A. Fleischmann, C. Enss und S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. **92**, 24551 (2004)
- [Nag] P. Nagel Private Mitteilungen, zur Veröffentlichung vorgesehen
- [Nar70] V. Narayanamurti und R.O. Pohl, Rev. Mod. Phys. **42**, 201 (1970)

-
- [Par04] D. Parshin, J. Low Temp. Phys. **137**, 233 (2004)
- [Pas69] E. Paschalis und A. Weiss, Theor. Chim. Acta (Berlin) **13**, 381 (1969)
- [Phi72] W.A. Phillips, J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972)
- [Poh02] R.O. Pohl, Liu Xiao und E. Thompson, Rev. Mod. Phys. **74**, 991 (2002)
- [Qui67] R.J. Quigley und R.P. Das, Phys. Rev. **164**, 1185 (1967)
- [Sen76] K.D. Sen und P.T. Narasimhan, Phys. Rev. B **15**, 95 (1976)
- [Ste50] R.M. Sternheimer, Phys. Rev. **80**, 102 (1950)
- [Ste51] R.M. Sternheimer, Phys. Rev. **84**, 244 (1951)
- [Ste52] R.M. Sternheimer, Phys. Rev. **86**, 316 (1952)
- [Ste54] R.M. Sternheimer, Phys. Rev. **95**, 736 (1954)
- [Str98] P. Strehlow, C. Enss und S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. **80**, 5361 (1998)
- [Ter94] O. Terzidis und A. Würger, Z. Phys. B **94**, 314 (1994)
- [Von70] W.G. Von Holle, J.H.S. Wang, R.S. Scott und W.H. Flygate, Solid State Comm. **8**, 1363 (1970)
- [Wan92] X. Wang und F. Bridges, Phys. Rev. B **46**, 51222 (1992)
- [Wei95] R. Weis, C. Enss, B. Leinböck, G. Weiss und S. Hunklinger Phys. Rev. Lett. **75**, 2220 (1995)
- [Wei95b] R. Weis, Dissertation, Universität Heidelberg (1995)
- [Wei97] R. Weis, C. Enss, A. Würger und F. Lüty Ann. Phys **6**, 263 (1997)
- [Wil68] W.D. Wilson und M. Blume, J.Phys. Chem. Solids **29**, 1167 (1968)
- [Wue94] A. Würger, Z. Phys B **94**, 173 (1994)
- [Wue96] A. Würger, R. Weis, M. Gaukler und C. Enss Europhys. Lett **33**, 533 (1996)
- [Wue02b] A. Würger, A. Fleischmann und C. Enss, Phys. Rev. Lett. **89**, 237601-1 (2002)
- [Wue04] A. Würger, J. Low Temp. Phys. **137**, 143 (2004)
- [Sli80] C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag (1980)

- [Zel71] R.C. Zeller und R.O. Pohl, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971)
- [Zim81] J. Zimmermann und G. Weber, Phys. Lett. **86A**, 32 (1981)
- [Zwa64] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **33**, 1338 (1960) und Physica **30**, 1109 (1964)

Danksagung

Auch wenn das Schwäbische lehrt, dass “net g’motzt g’nug g’lobt isch“, soll an dieser Stelle einigen Personen gedankt werden, die maßgeblich zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben. Ihre Hilfe auf unterschiedlichste Art und Weise machten eine erfolgreiche Beendigung der vorliegenden Arbeit überhaupt erst möglich.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Christian Enss für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, sein konstruktives Interesse und seine Unterstützung bei meiner Diplomarbeit bedanken. Neben der Bearbeitung eines spannenden Themas war es nicht zuletzt auch der von ihm stets angeregte, lebhaftere Wissensaustausch zwischen sämtlichen Projekten der Arbeitsgruppe, die das letzte Jahr hier für mich so interessant und lehrreich gemacht haben.

Ein besonderer Dank gilt Andreas Fleischmann, der mir in vielen Gesprächen physikalische Hintergründe zu den Vorgängen in KCl:Li und den Polarisationssechos näher gebracht hat. Außerdem für viele hilfreiche Erklärungen und Ideen für die Umsetzung der Physik in den Simulationsrechnungen und das Korrekturlesen von weiten Teilen dieser Arbeit.

Mazomeh Bazrafshan und Gudrun Fickenscher, dass sie mich als XY-Chromosomträger so herzlich in ihrem Frauenbüro aufgenommen und mir außerdem Experimentierasyll in ihrem Kryostaten gewährt haben. Masomeh insbesondere für die Unterstützung bei den Messungen, beim Abkühlen und der Einführung in die Makros. Gudrun für ihre Hilfe bei den Simulationen, so manch geheimes Latex-Kommando und für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Astrid dafür, dass sie meine ganz persönliche Telefonhotline für Oxford-Kryostat-Bedienungsfragen war.

Manfred von Schickfuß für die Hilfe bei der Hochfrequenztechnik und die Ideen zum Umbau des Kryostaten.

Andreas Reiser für so manche Unterstützung technischer Art und die Versorgung mit Helium, die trotz aller Schwierigkeiten nie versiegt ist.

JP für die lustige Zimmergemeinschaft während des Cryocourse und das eine oder andere Nanobière.

Mihai für das gemeinsame Einbauen der Experimente in den Oxford-Kryostaten und das anschließend leider notwendige Lecksuchen.

Peter Nagel für die Messungen an KC:Li, die erst den Anstoß für diese Diplomarbeit gaben und sein Laborbuch, das zu einer wichtigen Referenz für mich geworden ist.

Ein großes Dankeschön an die F3 und F4ler, die alle wesentlich dazu beigetragen haben, dass ich mich das vergangene Jahr hier sehr wohl gefühlt habe und für die stets vorhandene, gute Zusammenarbeit. Danke für die schöne Zeit an Andreas B., Andreas P., Angela, Celine, Christian H., Christian P., Christian D., Daniel, Gernot, Lena, Loredana, Marius, Markus, Michel, Richard, Sandra, Sebastian, Sönke, Stefan.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken. Ihre Unterstützung auf so vielfache Art und Weise haben nicht nur diese Arbeit sondern mein gesamtes Physikstudium überhaupt erst möglich gemacht.

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

Heidelberg, den 18.01.2008

.....

(Unterschrift)