

**Strukturelles und dynamisches Verhalten von Protonen in
OH⁻-führenden Protonenleitern: Die Modellspezies
Rb₃H(SeO₄)₂**

im Fachbereich 9
(Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften)
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Von
Dipl. Min. Götz Schuck
aus Berlin

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18. Juli 2000

Berichter: Prof. Dr. Klaus Langer
Berichter: PD Dr. Ruediger Lechner
Berichter: PD Dr. Björn Winkler

Berlin 2000
D 83

gewidmet meinem Vater

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	3
2.1. Phasenumwandlung und Stabilität	5
2.2. Die monokline Raumtemperaturstruktur $C2/c$	7
2.3. Die trigonale Hochtemperaturstruktur $R\bar{3}m$	9
3. Schwingungsspektroskopie	14
3.1. Dynamische Symmetrie in Kristallen	16
3.2. Faktorgruppenanalyse nach der Korrelationsmethode	18
3.3. Symmetriebetrachtungen an $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -, $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ - und $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Gruppen .	20
3.4. Faktorgruppenanalyse von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der monoklinen Kristallstruktur .	24
3.4.1. Raumgruppe $C2/c$	24
3.4.2. Raumgruppe $C2$ und Cc	28
3.5. Faktorgruppenanalyse von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der trigonalen Kristallstruktur .	31
3.5.1. Raumgruppe $R\bar{3}m$	31
3.5.2. Raumgruppe $R3m$	34
3.6. Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse	37
4. IR-Messungen	39
4.1. Experimentelles	39
4.2. Messungen und Datenanalyse	42
4.3. Bandenzuordnung und Diskussion	49
5. Neutronenstreuexperimente mit IINS und QINS	59
6. IINS-Untersuchung	67
6.1. IINS-Messungen am zeitfokussierenden Neutronenspektrometer TFXA .	67
6.2. Auswertung und Diskussion der IINS-Messungen	69

7.	QINS-Messungen	75
7.1.	QINS-Messung am Flugzeitspektrometer NEAT	75
7.1.1.	Verarbeitung und Korrektur der Rohdaten mit INX	80
7.1.2.	Bearbeitung des INX-Output mit CRTOF	82
7.1.3.	Korrektur des Untergrunds der NEAT-Daten	84
7.1.4.	Korrektur des kohärent elastischen Anteils (Bragg-Peaks)	86
7.2.	QINS-Messung am Rückstreupektrometer IN10	87
7.2.1	Verarbeitung und Korrektur der Rohdaten mit SQW	90
7.2.2.	Bearbeitung des SQW-Output mit CRTOF	90
7.2.3.	Korrektur des Untergrunds der IN10-Daten	92
7.2.4.	Korrektur des kohärent elastischen Anteils (Bragg-Peaks)	93
8.	Methodik zur Analyse von QINS-Messungen	94
8.1.	Elastisch inkohärenter Strukturfaktor (EISF)	95
8.2.	Überlagerung verschiedener Bewegungen	97
8.3.	Erstellung und Optimierung von theoretischen Streufunktionen	98
9.	Analyse der QINS-Daten	100
9.1.	Einfaches Translationsdiffusions-Modell	100
9.2.	Einfluß der Niedrigdimensionalität des Diffusionsmechanismus	104
9.3.	Lokale Einzelsprung-Modelle mit Translationsdiffusion	105
9.4.	Phänomenologische Beschreibung der breiten Komponente	112
9.5.	Phänomenologische Beschreibung der mittleren Komponente	119
9.6.	Trigonal asymmetrisches Wasserstoff-Brücken-Modell (TAHB)	123
9.7.	Anwendung des TAHB-Modells zur Beschreibung der mittleren Komponente	126
9.8.	Vollständige Beschreibung der QINS-Daten mit dem TAHB-Modell	136
10.	Zusammenfassung und Diskussion	146
	Anhänge	150
A1.	Charaktertafeln und Korrelationstabellen	150
A1.1.	Charaktertafeln	150

A1.2.	Korrelationstabellen	151
A2.	IR-Einkristallspektren	153
A3.	Transmission und Wirkungsquerschnitte der NEAT-Daten	157
A4.	Durch Bragg-Reflexe verursachte Streuanteile bei den NEAT-Messungen	161
A5.	Durch Bragg-Reflexe verursachte Streuanteile bei den IN10-Messungen	163
	Literaturverzeichnis	164

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Å	Ångström (10^{-10} m)
E2	Neutronenpulverdiffraktometer am HMI
E5	Neutroneneinkristalldiffraktometer am HMI
EISF	Elastisch inkohärenter Strukturfaktor
FTIR	Fourier-Transform-IR-Spektroskopie
FTIR-MS	Fourier-Transform-IR-Mikroskop-Spektroskopie
FWHM	Full width half maximum
HMI	Hahn-Meitner-Institut
HRPD	High resolution powder diffractometer
HWHM	Half width half maximum
ILL	Institute Laue-Langevin
IINS	Inelastisch inkohärente Neutronenstreuung
IR	Infrarot
LP	Lattice points
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Halbleiterdetektor
MSC	Multiple scattering
PFG-NMR	Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance
QINS	Quasielastisch inkohärente Neutronenstreuung
QISF	Quasielastisch inkohärenter Strukturfaktor
TAHB	Trigonal asymmetrisches Wasserstoff-Brücken-Modell
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
TOF	Time of flight

„The difference between being a circle and being nearly a circle is not a small difference, it is a fundamental change so far as the mind is concerned.“

SIX NOT-SO-EASY PIECES

TWO: Symmetry in Physical Laws

R.P.Feynman (1997)

1. Einleitung

Thema dieser Arbeit ist das strukturelle und dynamische Verhalten von Protonen in OH⁻-führenden Protonenleitern. Protonen sind einzelne H⁺-Ionen, die unter Gleichgewichtsbedingungen in Festkörpern normalerweise nicht vorkommen; statt dessen sind die Wasserstoffatome kovalent, zum Beispiel in OH⁻-Gruppen, gebunden.

Unter bestimmten Bedingungen können diese OH⁻-Gruppen jedoch aufbrechen und die Wasserstoffatome für kurze Zeit freigeben. Aus fest gebundenen Wasserstoffatomen werden durch die zeitweise Bildung von H⁺-Ionen bewegliche Protonen. Die Protonen werden aber aufgrund ihrer starken chemischen „Anziehungskraft“ sehr schnell wieder von anderen Sauerstoffatomen eingefangen, und es kommt zur Bildung von neuen OH⁻-Gruppen. Protonen können sich jedoch auf diese Art durch den Festkörper bewegen. Treten in diesem Sinne bewegliche Protonen in genügend großer Anzahl pro Volumeneinheit auf, wird diese Substanz als Protonenleiter bezeichnet. Die detaillierte Kenntnis der Protonenleitungsmechanismen ist für die Anwendungen der Protonenleiter in Ionensensoren, Feststoffbatterien und Brennstoffzellen von erheblicher Bedeutung [Col92].

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Protonenleiter ist Trirubidium-Hydrogen-Diselenat. Dieses Selenat weist oberhalb von 449 K eine sehr hohe Protonenleitfähigkeit auf [Paw88]. Rb₃H(SeO₄)₂ ist relativ einfach herzustellen, und die durch die Protonenleitung verursachten physikochemischen Effekte sind sehr gut beobachtbar. Aus diesen Gründen wurde Rb₃H(SeO₄)₂ als Modellsubstanz ausgewählt, um die der Protonenleitung zugrunde liegenden Mechanismen zu untersuchen und aufzuklären.

Die Kristallstruktur von Rb₃H(SeO₄)₂ als Funktion der Temperatur gilt als bekannt (Kapitel 2). Allerdings gibt es bezüglich der Wasserstoffatom-Anordnung in Rb₃H(SeO₄)₂ noch einige offene Fragen, auf die im weiteren Verlauf näher eingegangen wird (Kapitel 2 und 3). Dennoch ist die Kenntnis der vorliegenden monoklinen Raumtemperatur- und der trigonalen Hochtemperaturstruktur der Ausgangspunkt für das Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Protonenleiters. Aus der zeitlich gemittelten, statischen Anordnung der Wasserstoffatome in zweidimensional ausgedehnten Wasserstoffbrücken-Netzen konnten bereits erste Hinweise auf das strukturelle Verhalten der Protonen erhalten werden [Mel96a]. Die Protonenleitung in Rb₃H(SeO₄)₂ muß demnach mit dem Aufbrechen und der Bildung von OH⁻-Gruppen verbunden sein. Der Grotthuss-Mechanismus beschreibt diese Art des Protonentransports als einen sich wiederholenden Ablauf von Translations- und Rotationsbewegungen [Kre92], [Lec94]. Dabei führen die Protonen eine Translationsbewegung in der Wasserstoffbrückenbindung aus, durch die der Transport vom Donator- zum Akzeptorsauerstoff ermöglicht wird.

Die Sauerstoffatome verlassen ihre Gitterplätze dabei nicht, ermöglichen allerdings durch Rotationsbewegungen (z.B. der OH⁻-Gruppen) einen Weitertransport der Protonen.

Neben dem Grotthuss-Mechanismus werden für andere Protonenleiter in der Literatur auch weitere Mechanismen diskutiert ([How80], [Kre88] und [Lec94]). Diese Modelle spielen aber bei der Erklärung der Protonenleitung in der trigonalen Hochtemperaturphase von Rb₃H(SeO₄)₂ keine Rolle. Der Hauptgrund dafür ist, daß in diesen Ansätzen nicht einzelne H⁺-Ionen die mobile Spezies des Protonenleiters sind, sondern größere wasserstoffhaltige Einheiten, die aber in Rb₃H(SeO₄)₂ nicht existieren (z.B. H₃O⁺ oder NH₄⁺-Gruppen in β -alumina [Baf80]). Die „direkte“ Beobachtung von Protonen mit kristallographischen Methoden ist aufgrund des diffusiven Verhaltens und der kurzen Lebensdauer (ca. 10⁻¹⁰s) der H⁺-Ionen nicht möglich. Jedoch kann das temperaturabhängige Diffusionsverhalten der Protonen mit quasielastischer inkohärenter Neutronenstreuung (QINS) sehr gut untersucht werden, da diese Methode mit adäquaten Zeit- (Energie-) und Ortsauflösungen durchgeführt werden kann (Kapitel 7). Zusätzlich ist der inkohärente Neutronenstreuquerschnitt des Wasserstoffatoms sehr groß, so daß sich Neutronen zur Untersuchung der dynamischen Struktur von Protonenleitern anbieten (Kapitel 5). Aus QINS-Experimenten lassen sich sowohl die Zeitkonstanten als auch die Sprungabstände der im untersuchten Protonenleiter stattfindenden, langreichweitigen, diffusiven Prozesse ermitteln. Damit ist es möglich, Bewegungsmodelle zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens von Protonen zu erstellen. Diese Modelle können auch aus mehreren voneinander unabhängigen Einzelbewegungen bestehen. Ein Beispiel für einen Protonenleiter, bei dem der langreichweitige Protonentransport im Kristallgitter durch eine Kombination zweier verschiedener Transferprozesse zustande kommt, ist CsOH·H₂O [Lec93]. Für den in dieser Arbeit behandelten Protonenleiter Rb₃H(SeO₄)₂ konnten durch umfangreiche Untersuchungen mehrere lokale Transferprozesse gefunden werden, die in einem trigonal asymmetrischen Wasserstoffbrücken-Netzwerk stattfinden und die mit Translationsdiffusion gekoppelt sind (Kapitel 9). Aus den als Funktion der Temperatur vorliegenden Modell-Parametern dieser Arbeit konnten für die trigonale Hochtemperaturphase von Rb₃H(SeO₄)₂ erstmals Aktivierungs-Energien ermittelt werden.

Um ein vollständiges Bild von den dynamischen Eigenschaften eines Protonenleiters zu erhalten, ist eine detaillierte Analyse mit schwingungsspektroskopischen Methoden notwendig. Mit diesen Untersuchungsmethoden ist eine andere Zeitskala (ca. 10⁻¹²s) als in den QINS-Messungen zugänglich, und es können wesentlich schnellere Bewegungen untersucht werden. Zur Identifizierung und temperaturabhängigen Untersuchung von strukturell spezifizierten H-O-Species wurden in dieser Arbeit FTIR-MS-Messungen durchgeführt, die mit temperaturabhängigen IINS-Messungen kombiniert wurden. Um die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen interpretieren zu können, wurde die Faktorgruppenanalyse sowohl für die monokline als auch für die trigonale Phase von Rb₃H(SeO₄)₂ durchgeführt. Bei der Faktorgruppenanalyse wurden auch nicht-zentrosymmetrische Wasserstoffbrücken-Anordnungen betrachtet, da nur so eine Analyse der dynamischen Struktur der Protonen in der trigonalen Hochtemperaturphase möglich ist. Die experimentellen Ergebnisse aus den QINS-Messungen und den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden schließlich zu einer konsistenten theoretischen Interpretation des Protonenleitungsmechanismus in Rb₃H(SeO₄)₂ zusammengefaßt.

2. Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ist Mitglied einer Substanzklasse von Doppelsulfaten bzw. Doppelselenaten, die mit der allgemeinen Summenformel $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{S}, \text{Se}$) beschrieben werden können. Die M-Position wird entweder von Alkalimetallen (Natrium, Kalium, Cäsium, Rubidium) oder von Ammonium (NH_4) besetzt. Die in dieser Substanzklasse auftretenden Kristallstrukturen sind für die entsprechenden Phasen isostrukturell [Mel96a].

Das Bauprinzip der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ wird durch eine senkrecht zur pseudo-hexagonalen c-Achse verlaufenden Wechselfolge von $\text{Rb} \cdots \text{H}[\text{SeO}_4]_2$ -Schichten und Rb-Koordinationspolyeder-Schichten aufgebaut (siehe Abbildung 2.-1a).

In den Koordinationspolyeder-Schichten werden die Rubidiumatome vom Typ Rb(2) durch Sauerstoffatome 9fach koordiniert. Diese Sauerstoffatome gehören zu den parallel zu den Schichten ausgerichteten Selenat-Tetraederbasen (Tetraederbasis-Sauerstoff: O(1), O(3) und O(4)). Die Selenat-Tetraederspitzen O(2) sind durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden, was zur Bildung von $\text{H}[\text{SeO}_4]_2^{-3}$ -Dimeren führt. Zwei benachbarte Tetraederspitzen O(2) und O(2)' zeigen immer in entgegengesetzte Richtung. Im Mittelpunkt von sechs Tetraederspitzen befinden sich die Rubidiumatome vom Typ Rb(1). Je drei dieser sechs Tetraederspitzen zeigen in die gleiche Richtung. Die Rb(1)-Atome werden durch die Tetraederbasis-Sauerstoffe 6fach koordiniert. Dies führt zu einem zweidimensionalen, pseudo-hexagonalen Aufbau der Dimerschichten.

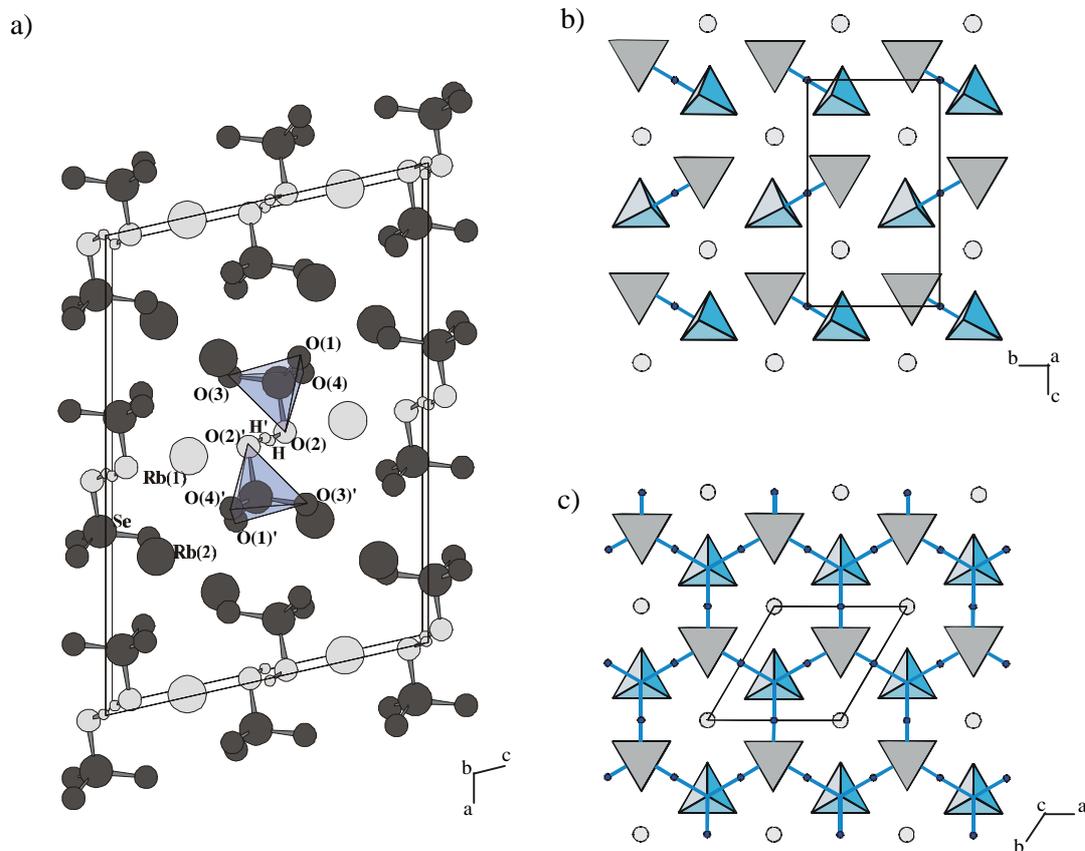


Abbildung 2.-1a bis c: Schematische Darstellungen der Struktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ a) monokline Phase; Raumgruppe $C2/c$ [Mel96b]; Wechselfolge von Rb(2)-Koordinationspolyeder-Schichten (dunkelgraue Kreise) und O(2)-H...O(2)' Wasserstoffbrückenbindungs-Schichten (hellgraue Kreise). b) monokline Phase; $\text{Rb} \cdots \text{H}[\text{SeO}_4]_2$ -Schicht c) trigonale Phase; $\text{Rb} \cdots \text{H}[\text{SeO}_4]_2$ -Schicht.

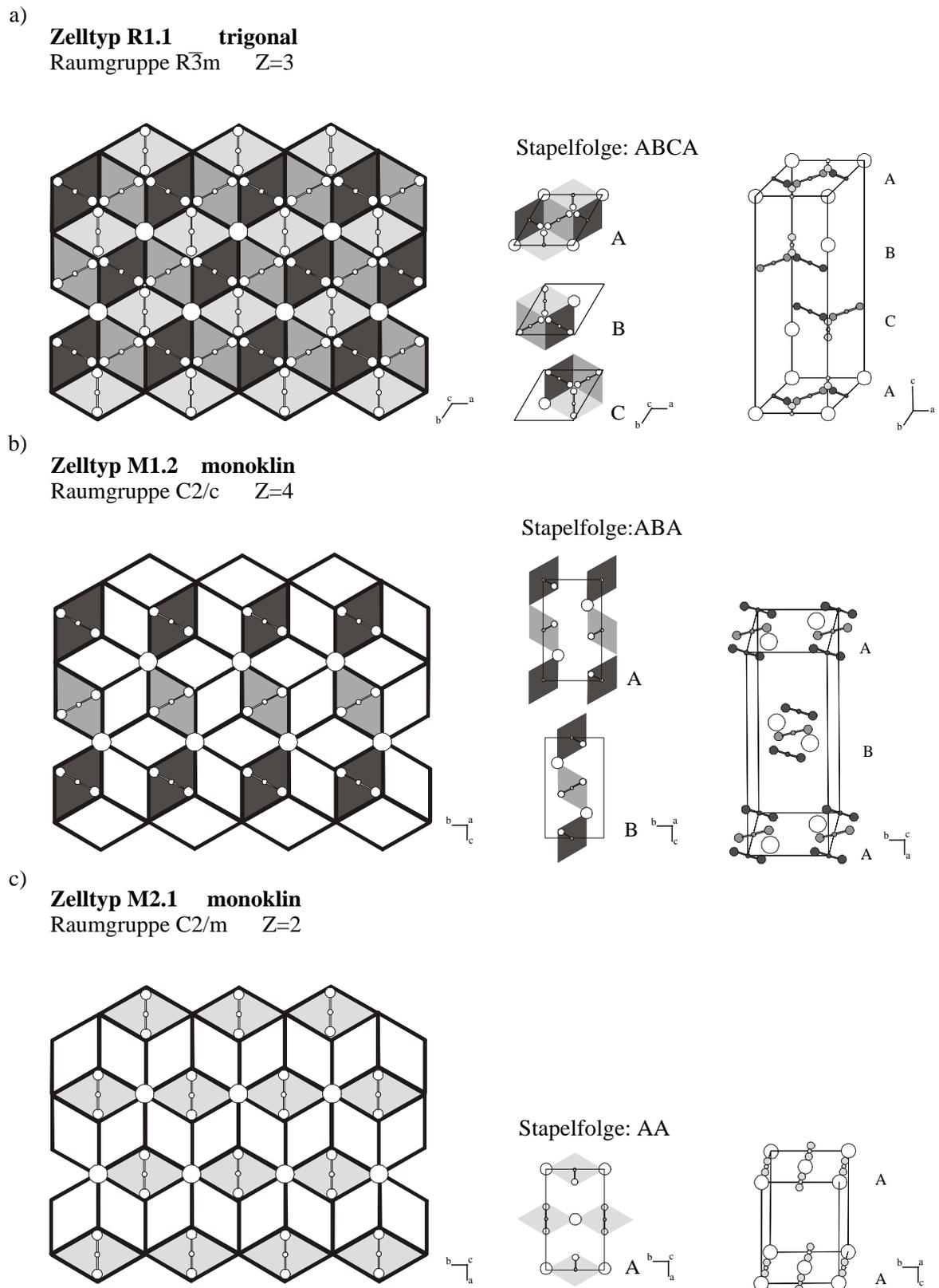


Abbildung 2.-2a bis c: Schematische Darstellung der drei Hauptzelltypen der $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ -Familie [Mel96a]. Große weiße Kreise: M(1), mittlere Kreise: O(2), kleine Kreise: H; hellgraue, mittelgraue und dunkelgraue Rhomben: drei mögliche Dimer-Orientierungen; die restlichen Atome der Strukturen sind nicht mitgezeichnet. Links: Dimer-Schicht, Projektion parallel (001); mitte und rechts: Stapelfolge und Zentrierung. a) $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Zelltyp R1.1 [Mel96c] (Dimere zu 1/3 besetzt); b) $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Zelltyp M1.2 [Mel96b]; c) $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Zelltyp M2.1 [Mer88].

Als Funktion der Temperatur sind verschiedene Fehlordnungs- bzw. Besetzungs-Modifikationen der Wasserstoffatome in den Dimerschichten der $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ -Familie beobachtet worden. Im wesentlichen kann zwischen einer „nulldimensionalen“ Dimeranordnung bei tiefen Temperaturen und einer zweidimensionalen Dimeranordnung bei hohen Temperaturen unterschieden werden. Die Hochtemperaturphase ist im allgemeinen trigonal, die Tieftemperaturphase meist monoklin (siehe Abbildungen 2.-1b und 2.-1c). Die Hauptzelltypen der $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ -Familie sind in den Abbildungen 2.-2a bis 2.-2c dargestellt. Die resultierenden Strukturen unterscheiden sich durch die unterschiedlichen Anordnungsmodifikationen der $\text{H}[\text{AO}_4]_2^{-3}$ -Dimere in den protonenleitenden Schichten. Die Hauptzelltypen weisen, verursacht durch die jeweilige Zellwahl, unterschiedliche Stapelfolgen auf (siehe Abbildung 2.-2). Für eine ergänzende Diskussion der strukturellen Aspekte von weiteren Mitgliedern der $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ -Familie sei auf die Arbeit von Melzer verwiesen [Mel96a].

Die vorliegenden Strukturuntersuchungen mit Neutronen-Einkristall- und Neutronen-Pulver-Methoden an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ zeigen eine monokline Tieftemperaturphase (als Phase III bezeichnet) mit der Raumgruppensymmetrie $\text{C}2/c$ (Zelltyp M1.2) [Boh94, Mel96b] und eine trigonale Hochtemperaturphase (als Phase I bezeichnet) mit der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}m$ (Zelltyp R1.1) [Boh94, Wes95, Mel96a]. Die beiden Kristallstrukturen von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ sollen in den folgenden Kapiteln diskutiert werden. Doch zunächst soll auf die Phasenumwandlungen und chemische Stabilität von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ näher eingegangen werden.

2.1. Phasenumwandlungen und Stabilität

Die reversible Phasenumwandlung von der monoklinen Phase III in die trigonale Phase I findet bei einer Temperatur von 449 K statt [Boh94]. Die Natur dieser Phasenumwandlung ist noch nicht vollständig geklärt. So wurden einerseits Hinweise auf eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung geschlossen, andererseits werden aber auch Aspekte beobachtet, die für eine Umwandlung erster Ordnung sprechen.

Für eine Umwandlung zweiter Ordnung spricht zum Beispiel der kontinuierliche Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit [Bar87], aber auch das Verhalten der optischen Doppelbrechung als Funktion der Temperatur [Sch91]. Schon am Anfang dieses Jahrhunderts wurden bezüglich der optischen Eigenschaften ähnliche Ergebnisse gefunden. Gossner konnte reversible, kontinuierliche Änderungen der optischen Eigenschaften beobachten [Gos04], nämlich die Umwandlung vom monoklinen, optisch zweiachsigen Fall bei niedrigen Temperaturen zum trigonalen, optisch einachsigen Fall bei höheren Temperaturen unter Domänenbildung und unter Beibehaltung der pseudohexagonalen Kristallmorphologie. Jedoch konnte die Frage, ob sich die Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei 449 K ändert oder nur die Ausmaße der Domänen immer kleiner werden, von Gossner nicht geklärt werden.

Bezüglich der Phasenumwandlung in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ gibt es auch viele Hinweise für einen diskontinuierlichen Verlauf, also für eine Phasenumwandlung erster Ordnung. So zum Beispiel in den von Bohn mit Synchrotron- und Röntgenstrahlung durchgeführten temperaturabhängigen Untersuchungen der Gitterkonstanten [Boh94]. Weitere Hinweise auf einen diskontinuierlichen Verlauf der Phasenumwandlung wurden in den von Lushnikov et al. durchgeführten Untersuchungen zur Brillouinstreuung beobachtet [Lus90, Lus91].

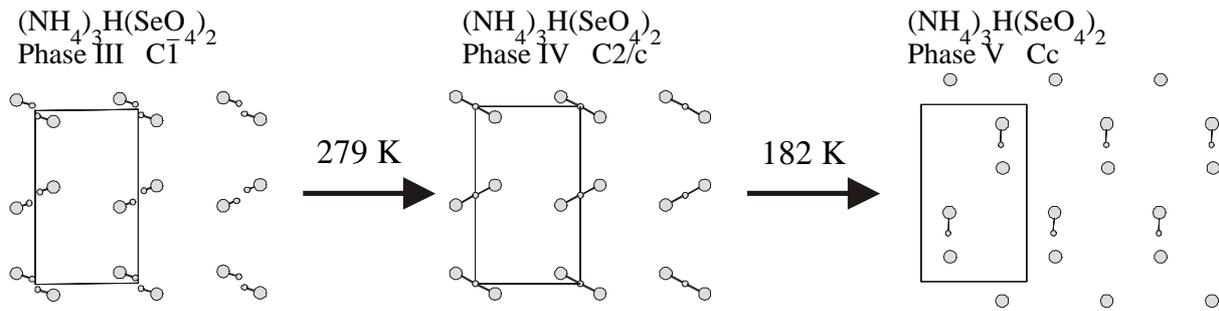


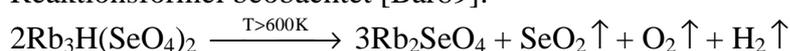
Abbildung 2.1.-1: Phasenumwandlungssequenz bei $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Dimerschicht; nur O(2) und H gezeichnet. Phase III [Pie92]; Phase IV [Pie93]; Phase V [Fuk96].

Auch in den von Shcheptil'nikov durchgeführten Untersuchungen zum elastischen Verhalten von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [Shc90] konnte ein diskontinuierlicher Verlauf der Phasenumwandlung beobachtet werden. Weiterhin gibt es auch Hinweise auf eine intermediäre Phase (Phase II), die in einem kleinen Temperaturbereich von 449 K bis 453 K stabil sein soll [Shc90, Dil94]. Die vorliegenden kristallographischen Untersuchungen konnten diese intermediäre Phase jedoch nicht bestätigen [Boh94, Wes95, Mel96a].

Auch für andere Mitglieder der $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ -Familie sind ähnliche komplexe Phasenumwandlungssequenzen beobachtet worden, die mit Änderungen der Wasserstoffatom-anordnung verknüpft sind. Zusätzlich kommen in fast allen Verbindungen noch weitere Tieftemperaturphasen vor. So konnten zum Beispiel in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ insgesamt sechs Phasen beobachtet werden [Mel96d, Pie99]. Die Wasserstoffatom-anordnung für einen Teil dieser Phasen ist in Abbildung 2.1.-1 dargestellt. Sowohl die Phase V von $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ als auch die Phase IV gehören zum Zelltyp M1.2 (Abbildung 2.-2b). Die trikline Phase III von $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ kann als eine verzerrte Modifikation der Phase IV interpretiert werden [Pie92]. In $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ dagegen kann eine andere Tieftemperaturstruktur beobachtet werden. Bei 354 K findet in $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ die monoklin/monoklin Phasenumwandlung von der Phase II (Zelltyp M1.2 und Raumgruppe C2/c) in die bei tieferen Temperaturen stabile Phase III (Zelltyp M2.1 und Raumgruppe C2/m) statt [Mer97]. Die Struktur der Tieftemperaturphase von $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ist in Abbildung 2.-2c dargestellt. Wie schon in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ wird also auch in $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ eine Ordnung der Wasserstoffatome bei tiefen Temperaturen beobachtet [Mer88, Mer97].

Bei Substitution des Wasserstoffs durch Deuterium tritt auch bei $\text{Rb}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SeO}_4)_2$ eine Tieftemperaturphase (Phase IV) auf. Die Temperatur der Phasenumwandlung von Phase III in die Phase IV ist abhängig von der Konzentration des substituierten Deuteriums [Ges92]. Bei vollständiger Deuterium-Substitution findet die Phasenumwandlung bei einer Temperatur von 92 K statt. Die Phase IV von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ soll nach den vorliegenden Untersuchungen die gleiche monokline Struktur besitzen wie die Phase III [Ich92]. Für die protonierte Verbindung von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ konnten die Phasenumwandlungen in die Phase IV nicht gefunden werden [Ich90, Boh94, Mel96a].

Bei hohen Temperaturen ist $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ chemisch nicht stabil. So konnte eine beginnende chemische Zersetzung von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei einer Temperatur von ca. 600 K beobachtet werden [Ich79, Bar87]. Von Baranov wurde eine chemische Umwandlung nach folgender Reaktionsformel beobachtet [Bar89]:



2.2. Die monokline Raumtemperaturstruktur C2/c

Ausgehend von den Strukturuntersuchungen von Makarova et al. (mit Röntgen-Einkristalldaten [Mak86]) und den Untersuchungen von Bohn (mit niedrig aufgelösten Neutronen-Pulverdaten [Boh94]), wurden von Melzer et al. hochaufgelöste Neutronen-Pulverdaten für die Strukturverfeinerung der monoklinen Phase III von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ verwendet [Mel96b]. Hochauflösende Diffraktionsmessungen wurden am HRPD-Flugzeitdiffraktometer des Rutherford Appleton Laboratory (England) bei einer Temperatur von 4 K durchgeführt. Zur Rietveldverfeinerung der Daten wurde die von Makarova gewählte nichtkonventionelle Aufstellung in der Raumgruppe A2/a von Melzer et al. beibehalten. Im weiteren wird jedoch statt dessen die konventionelle Aufstellung C2/c verwendet [Int87]. Die Zelltransformation von A2/a in C2/c erfolgt mit folgender Transformationsmatrix:

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Dabei bleibt jedoch die Größe der Zelle erhalten. Die C-zentrierte Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten ($Z=4$), weitere Strukturparameter sind in der Tabelle 2.2.-1 zusammengestellt. Jedes Rb(1)-Atom ist jeweils von zwei unterschiedlich ausgerichteten Wasserstoffbrücken-Dimeren umgeben (siehe Abbildung 2.-1b), die vier anderen O(2)-O(2)'-Bindungen sind nicht mit Wasserstoffatomen besetzt (siehe Abbildung 2.2.-1b). Die Sauerstoffatome O(1), O(2), O(3) und O(4) der verzerrten Selenat-Tetraeder sind nicht symmetrieäquivalent, dabei weist die Tetraederspitze O(2) mit 1.680 Å den größten Abstand vom Selenatom auf.

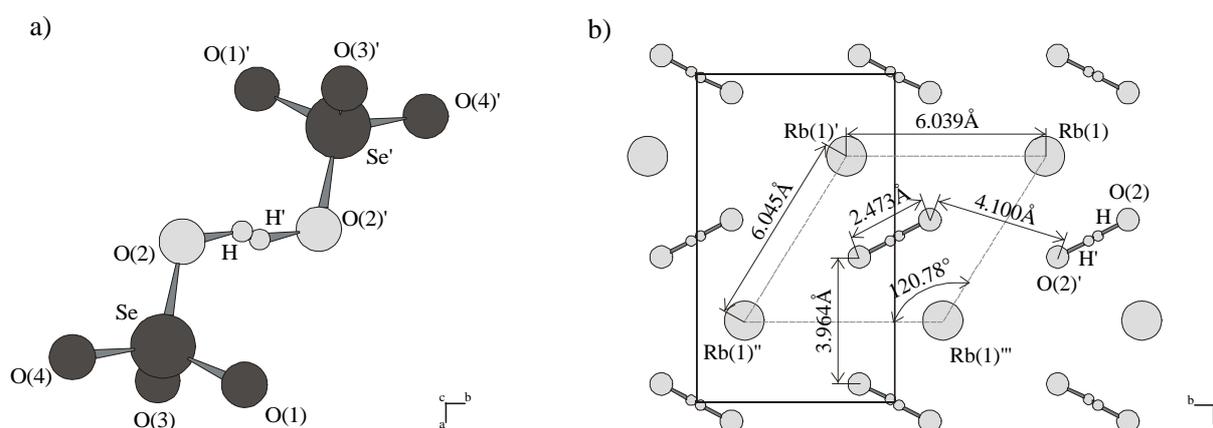


Abbildung 2.2.-1a bis b: Struktur der monoklinen Phase III von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der Raumgruppe C2/c bei 4 K [Mel96b]. a) Detailansicht der $\text{H}[\text{SeO}_4]_2$ -Dimer-Gruppe; Projektion parallel $(0\ 0\ 1)$. b) pseudohexagonale Wasserstoffbrückenbindungsschicht mit „nulldimensionalen“-Charakter der Dimere; monokline Gitterkonstanten b und c (durchgezogene Linie); eine pseudohexagonale Masche mit den beiden längeren Rb(1)-Rb(1)-Abständen (strichlierte Linie), der kurze Rb(1)'-Rb(1)'''-Abstand beträgt 5.971 Å; Projektion parallel $(1\ 0\ 0)$.

Tabelle 2.2.-1 Strukturdaten der monoklinen Phase III von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei 4 K (nach [Mel96b]).

Raumgruppe: C2/c (Nr.15)						
Temperatur: 4 K						
Messung: Neutronen-Pulverdiffraktometer HRPD, Rutherford Appleton Laboratory (England)						
Verfeinerung: Rietveld ($R_p = 0.0325$, $R_{wp} = 0.0382$)						
Gitterkonstanten: $a = 15.29563(7) \text{ \AA}$; $b = 6.03925(2) \text{ \AA}$; $c = 10.38719(8) \text{ \AA}$; $\beta = 102.8246(4)^\circ$						
Volumen: 935.572 \AA^3			Temperaturfaktor: $B = 8 \pi^2 U_{\text{iso}} [\text{Å}^2]$			
	x	Y	z	$U_{\text{iso}} [\text{Å}^2]$	Besetzung	Wyckoff-Bezeichnung (Zähligkeit)
Rb(1)	0	0.2439	0.2500	0.0091	1	e (4)
Rb(2)	0.1945	0.2654	0.6519	0.0079	1	f (8)
Se	0.1168	0.7731	0.4628	0.0066	1	f (8)
O(1)	0.1572	0.9840	0.3995	0.0096	1	f (8)
O(2)	0.0065	0.8233	0.4427	0.0085	1	f (8)
O(3)	0.1547	0.7582	0.6213	0.0084	1	f (8)
O(4)	0.1283	0.5430	0.3882	0.0108	1	f (8)
H	0.0040	0.9770	0.0090	0.0150	1/2	f (8)

Weiterhin fällt eine Verkippung der Tetraeder zum jeweiligen Dimerpartner auf, was sich auch in dem sehr kurzen O(2)-O(2)'-Abstand von 2.473 \AA äußert. Die zweifach fehlgeordneten Wasserstoffpositionen der zentrosymmetrischen Dimere verbinden die beiden inversionssymmetrischen $[\text{SeO}_4]$ -Gruppen unter Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung. Dabei sind die beiden, zu je 0.5 besetzten, Wasserstoffpositionen durch ein Inversionszentrum verknüpft (siehe Abbildung 2.2.-1a). Die Wasserstoffposition weist einen isotropen Verschiebungsparameter von $0.015(3) \text{ \AA}^2$ auf. Der $\text{H} \cdots \text{H}'$ Abstand von 0.34 \AA liegt nach Melzer et al. wahrscheinlich an der Auflösungsgrenze des Diffraktionsexperimentes [Mel96b].

Melzer et al. hatten mit dem gleichen HRPD-Datensatz auch Rietveld-Fitversuche durchgeführt, bei denen das Wasserstoffatom auf dem Inversionszentrum positioniert wurde (Wyckoff-Position a, Zähligkeit 4, Besetzung 1). Als Verfeinerungsergebnis wurde dabei ein entlang der Wasserstoffbrückenbindung elongierter anisotroper Temperaturfaktor des Wasserstoffatoms gefunden (zigarrenförmiges Verschiebungsparameter-Ellipsoid), der R-Wert der Rietveld-Verfeinerung verschlechterte sich bei Verwendung dieses Modells nur um 1 % [Mel96b]. Melzer et al. gehen aufgrund ihrer Verfeinerungsergebnisse nicht von einer dynamisch fehlgeordneten Wasserstoffbrückenbindung in den Dimeren aus, sondern nehmen an, daß die Fehlordnung in der Wasserstoffbrückenbindung statisch ist. Wird von den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse ausgegangen, so existieren keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den isolierten Dimeren, dies wird in der Literatur oft mit dem Begriff „nulldimensionales“ Wasserstoffbrücken-Netzwerk beschrieben [Ich93].

Die Neutronen-Einkristalluntersuchungen der Arbeitsgruppe Gustafsson et al. liefern Anzeichen für das Vorhandensein einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur mit der

Raumgruppe A2 (konventionelle Aufstellung: C2) in der Phase III von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [Gus98]. Allerdings liegt von den Autoren noch keine komplette Strukturverfeinerung für diese Raumgruppe vor, da die Verfeinerungsparameter stark gekoppelt sind. Wie auch schon von Melzer angedeutet [Mel96b], müßte in diesem Fall möglicherweise eine spezielle Verfeinerungsstrategie [Tho95] angewendet werden, bei der der wahrscheinlich „mehr“ nicht-zentrosymmetrische Charakter der Wasserstoffbrückenbindung genauso berücksichtigt wird wie der „mehr“ zentrosymmetrische Charakter der „Rubidium-Selenat-Reststruktur“. Es könnte in diesen Zusammenhang auch von einer dynamischen Wasserstoffatom-Überstruktur gesprochen werden, die die dynamischen Vorgänge in der $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Struktur möglicherweise besser beschreiben würde. Dabei ist der wichtigste dynamische Vorgang die hohe Protonenleitfähigkeit, die auch bei tiefen Temperaturen ($T < 449 \text{ K}$) vorhanden ist und welche mit einem statischen „nulldimensionalen“ Wasserstoffbrücken-Netzwerk nicht erklärt werden kann.

Gustafsson et al. [Gus98] fanden bei ihren Untersuchungen den in der Raumgruppe A2/a systematisch ausgelöschten Reflex-Typ ($h\ 0\ l$): $h \neq 2n$. Die Autoren stellten dabei aber sicher, daß die gefundenen Intensitäten nicht von Vielfachstreuung herrührten. Das Vorhandensein dieses Reflextyps könnte neben der Raumgruppe C2 auch auf eine der beiden Raumgruppen C_m oder $C2/m$ hindeuten, da diese drei Raumgruppen sich nicht durch zusätzliche Auslöschungen röntgenographisch unterscheiden (siehe z.B. [Wöl87]). Damit würde also möglicherweise auch ein anderer Zelltyp für die monokline Phase von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in Frage kommen (siehe auch Abbildung 2.-2).

Weiterhin wurde ein interessantes, temperaturabhängiges Verhalten des ($h\ 0\ l$)-Reflextyps gefunden. So nimmt die Intensität des Reflexes ($3\ 0\ -4$) bei tieferen Temperaturen zu, dabei ist dieser Reflex im gesamten Temperaturbereich von 25 K bis Raumtemperatur vorhanden. Gustafsson et al. [Gus98] deuten dieses Verhalten als Anzeichen für einen Anstieg des statischen Charakters der Fehlordnung des Wasserstoffatoms bei tiefen Temperaturen, die bei Raumtemperatur charakteristisch ist. Anzeichen für einen weiteren Phasenübergang von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Verbindungen bei tiefen Temperaturen ($< 100 \text{ K}$) [Ges92] konnten in reinem $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ nicht gefunden werden [Gus 98].

2.3. Die trigonale Hochtemperaturstruktur $R\bar{3}m$

Die trigonale Hochtemperaturphase von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (Phase I) wurde von Bohn et al. erstmals vollständig mit Hilfe von Neutronen-Pulverdiffraktionsexperimenten (E2) am Hahn-Meitner-Institut bestimmt [Boh95]. Die gefundenen Strukturparameter weisen aufgrund der geringen Auflösung des E2-Pulverdiffraktometers für einige Atome recht große Fehlerquadrate auf. Dies betrifft vor allem das Sauerstoffatom O(2). Außerdem ist der von Bohn et al. gefundene O-H-Abstand von 0.78 \AA extrem kurz, man würde bei einem O...O'-Abstand von 2.58 \AA einen O-H-Abstand von ca. 1 \AA erwarten [Now74, Jos82]. Aus diesen Gründen wurden von Melzer et al. Neutronen-Einkristallexperimente am E5-Einkristalldiffraktometer des Hahn-Meitner-Instituts bei einer Temperatur von 470 K durchgeführt [Mel96c]. Dabei konnte die von Bohn et al. [Boh95] gefundene R-zentrierte, trigonale Struktur bestätigt werden. Jedoch konnten die Atompositionen des Wasserstoffatoms und auch die Positionen der Sauerstoffatome mit kleineren Fehlerquadraten bestimmt werden.

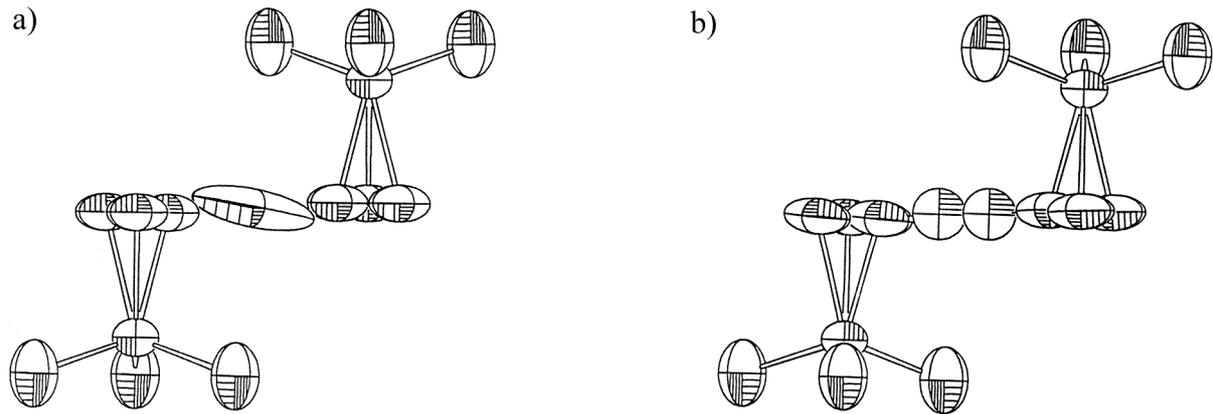


Abbildung 2.3.-1a und b: Struktur der trigonalen Phase I von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (aus [Mel96c]) a) Modell A: Verschiebungsparameter des Wasserstoffatoms sind anisotrop; eine zu einem Drittel besetzte Wasserstoffatomposition in der Mitte der Wasserstoffbrückenbindung (Einfachminimumpotential) b) Modell B: Verschiebungsparameter des Wasserstoffatoms ist isotrop; zwei je zu 1/6 besetzte Splitpositionen des Wasserstoffatoms in der Wasserstoffbrückenbindung (Doppelminimumpotential).

Tabelle 2.3.-1: Strukturdaten der trigonalen Phase I von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei 470 K (nach [Mel96c]).

Raumgruppe: $R\bar{3}m$ (Nr.166) Temperatur: 470 K					
Messung: Neutronen-Einkristalldiffraktometer E5, Hahn-Meitner-Institut (Berlin)					
Verfeinerung: XTAL					
Gitterkonstanten: $a = 6.125(1) \text{ \AA}$; $c = 22.648(2) \text{ \AA}$; Volumen: $735.8(2) \text{ \AA}^3$					
Modell A: ($R = 0.052$, $wR = 0.041$)					
	x	Y	z	Besetzung	Wyckoff-Bezeichnung (Zähligkeit)
Rb(1)	0	0	0	1	a (3)
Rb(2)	0	0	0.2030	1	c (6)
Se	0	0	0.4104	1	c (6)
O(1)	0.1453	-0.1453	0.5679	1	h (18)
O(2)	0.0445	-0.0445	0.3370	1/3	h (18)
H	0.5	0.5	0	1/3	e (9)
Modell B: ($R = 0.056$, $wR = 0.043$)					
	x	Y	z	Besetzung	Wyckoff-Bezeichnung (Zähligkeit)
Rb(1)	0	0	0	1	a (3)
Rb(2)	0	0	0.2031	1	c (6)
Se	0	0	0.4104	1	c (6)
O(1)	0.1452	-0.1452	0.5679	1	h (18)
O(2)	0.0448	-0.0448	0.3377	1/3	h (18)
H	0.464	-0.464	0.000(1)	1/6	h (18)

Im weiteren sollen nun einige Aspekte der aus der Einkristallverfeinerung von Melzer et al. [Mel96c] resultierenden Struktur diskutiert werden.

Die R-zentrierte Elementarzelle enthält drei Formeleinheiten, die übrigen Strukturparameter können der Tabelle 2.3.-1 entnommen werden. Die drei Sauerstoffatome der Tetraederbasis O(1), O(1)' und O(1)'' sind symmetrieäquivalent (sie entsprechen den O(1)-, O(3)- und O(4)-Positionen in der monoklinen Struktur). Der Abstand zum Selenatom beträgt dabei jeweils 1.616 Å. Dagegen beträgt der Abstand O(2)-Se 1.714 Å und ist damit wesentlich größer als der O(1)-Se-Abstand. Das Sauerstoffatom O(2) ist dreifach fehlgeordnet. Dabei beträgt der Abstand zwischen zwei O(2)-Positionen 0.82 Å. Wäre O(2) nicht fehlgeordnet, würde der O(2)...O(2)'-Dimer-Abstand 3.54 Å betragen.

Aufgrund der O(2)-Splitposition wird ein O(2)...O(2)'-Dimer-Abstand von 2.6 Å gefunden. Für die Tetraederbasis-Sauerstoffatome O(1) konnte ein in Richtung der c-Achse ausgelenkter anisotroper Temperaturfaktor gefunden werden (siehe Abbildung 2.3.-1a). Dieser deutet auf eine Librationsbewegung des kompletten Selenattetraeders hin.

Bei der Verfeinerung der Einkristalldaten wurden zwei Modelle für die fraktionellen Atomkoordinaten und atomaren Verschiebungsparameter des Wasserstoffatoms berücksichtigt. Die aus den beiden Modellen resultierenden Atomabstände in der protonenleitenden Schicht sind in Abbildung 2.3.-2a und b dargestellt.

Im Modell A ist das Wasserstoffatom auf dem Inversionszentrum in der Mitte der Wasserstoffbrückenbindung positioniert, diese Position ist dann zu 1/3 besetzt. Der Verschiebungsparameter des Wasserstoffatoms wurde anisotrop verfeinert und ist, analog zum monoklinen Fall, entlang der O(2)-O(2)'-Achse ausgerichtet (siehe Abbildung 2.3.-1a). Im Modell B befindet sich das mit einem isotropen Verschiebungsparameter verfeinerte Wasserstoffatom auf einer zu 1/6 besetzten Splitposition. Die Wasserstoffatompositionen pro Dimer sind also zweifach fehlgeordnet, was einem Doppelminimumpotential entspricht. Der H-H'-Abstand in der Wasserstoffbrückenbindung beträgt 0.77 Å. Der Abstand O(2)-H ist im Modell B mit 0.92 Å etwas größer als der von Bohn et al. gefundene O-H-Abstand von 0.78 Å [Boh95]. Von Melzer et al. [Mel96c] wurde die in beiden Verfeinerungen vorhandene O-H-Bindungslängen-Verkürzung auf eine temperaturabhängige Librationsbewegung des Selenattetraeders zurückgeführt. Von obigen Autoren wurde die Librationsamplitude $\varphi_{\text{O}(2)\text{-H}}$ aus der O-H-Bindungslängen-Verkürzung $d_{\text{O}(2)\text{-H}}$ wie folgt berechnet:

$$\varphi_{\text{O}(2)\text{-H}} = \cos^{-1}\left(\frac{d_{\text{O}(2)\text{-H}}}{1.08\text{Å}}\right)$$

Mit dieser Formel erhält man folgende Librationsamplituden:

$$\varphi_{\text{O}(2)\text{-H } 470\text{ K}} = 31.5^\circ \text{ (aus Modell B [Mel96a]) und } \varphi_{\text{O}(2)\text{-H } 498\text{ K}} = 44.5^\circ \text{ [Boh95]}$$

Aus diesen Werten wurde der Betrag der Librationsamplituden bei höheren Temperaturen extrapoliert. Für eine Temperatur von ca. 600 K wurde ein Wert von 60° gefunden. Dieser Winkel würde einer freien Rotation des Selenat-Tetraeders entsprechen, was aber gleichzeitig zur Zerstörung der $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Kristallstruktur führen würde. Tatsächlich wurde in diesem Temperaturbereich eine beginnende chemische Zersetzung von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ beobachtet.

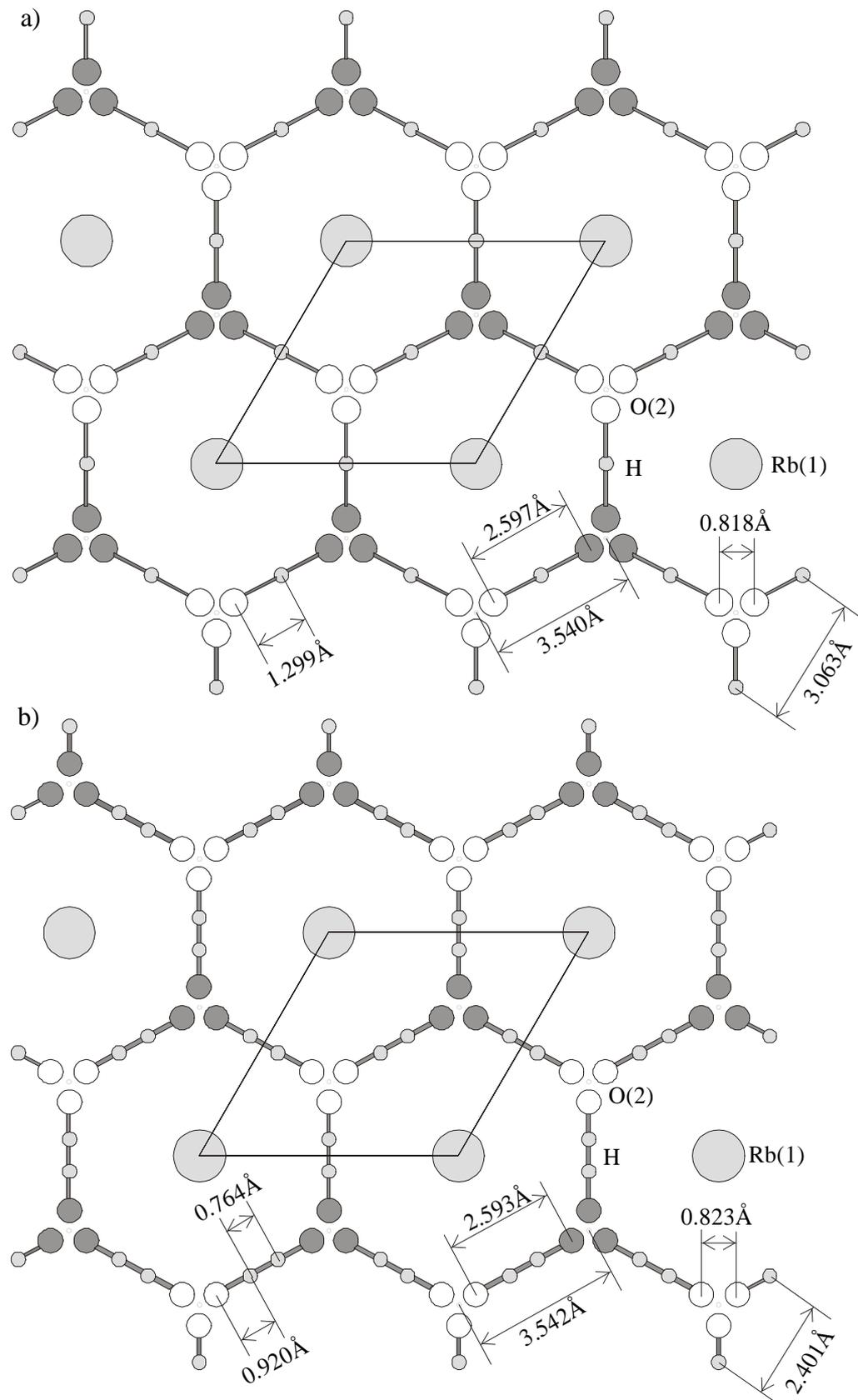


Abbildung 2.3.-2a und b: Struktur der trigonalen Phase I von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [Me196c]; protonenleitende Schicht; mittlere weiße Kreise: nach unten zeigende Tetraederspitzen O(2) und mittlere dunkelgraue Kreise: nach oben zeigende Tetraederspitzen O(2) (beide drei Splitpositionen); große mittelgraue Kreise: Rb(1); kleine mittelgraue Kreise: H; Projektion parallel (001). a) Modell A: $1/3$ Wasserstoff pro Dimer; b) Modell B: $1/3$ Wasserstoff pro Dimer, im Dimer jedoch zwei Splitpositionen, die H-Positionen sind also zu $1/6$ besetzt.

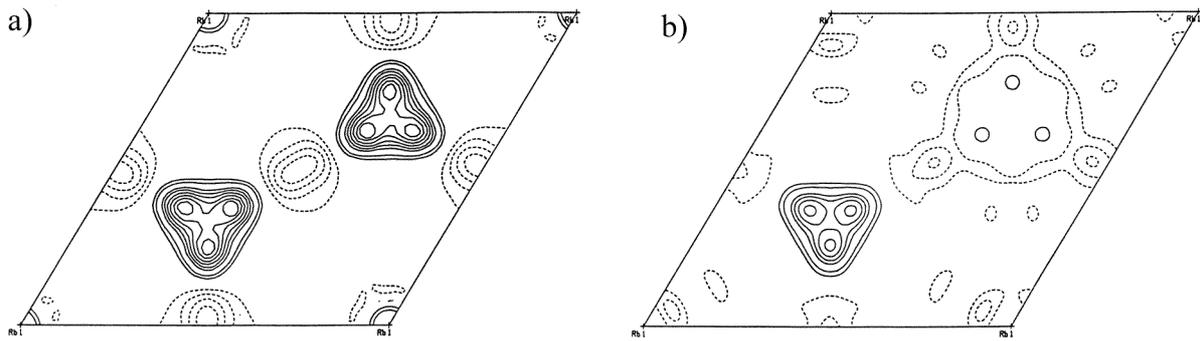


Abbildung 2.3.-3a und b: Differenzstreuichten-Untersuchung für die trigonale Phase I von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (aus [Mel96c]); Schnitt parallel zur protonenleitenden Schicht; durchgezogene Linien entsprechen positiver Streudichte; gestrichelte Linien negativer Streudichte a) Höhe $z = 0$; Anzeichen für ein Doppelminimumpotential konnten nicht gefunden werden b) Höhe $z = -0.298$; negative Reststreuichten sprechen für eine Librationsbewegung.

Die R-Werte aus der Verfeinerung der Neutronen-Einkristalldaten bei 470 K für die beiden untersuchten Strukturmodelle A und B unterscheiden sich kaum (Tabelle 2.3.-1). Aus diesem Grund wurden von Melzer et al. Differenz-Fourieranalysen durchgeführt (siehe Abbildung 2.3.-3) [Mel96c], dabei wurden für alle Atome, außer für O(2) und H, die aus Röntgenstrukturverfeinerungen gefundenen Strukturparameter von Baranov et al. [Bar87] verwendet. Mit dieser Methode sollten sich die Atompositionen der durch die dynamischen Vorgänge betroffenen Atome O(2) und H besonders gut bestimmen lassen, da ja die Atompositionen der schweren Rubidium- und Selenatome mit Röntgenmethoden besser bestimmt werden können als mit Neutronenstreuexperimenten (siehe auch [Mer97]). Als Ergebnis müßten dann also die fraglichen Sauerstoff- und Wasserstoffatom-Positionen erhalten werden.

Die dreifache Splitposition des O(2)-Atoms an der Selenat-Tetraederspitze konnte durch die Differenz-Fourieranalysen bestätigt werden (siehe Abbildung 2.3.-3a). Aufgrund ihrer Ergebnisse konnten von Melzer et al. keine Anzeichen für ein Doppelminimumpotential in der Wasserstoffbrücke gefunden werden [Mel96c]. Dieser Aspekt der Differenz-Fourieranalysen würde das Strukturmodell A bestätigen.

Zudem konnten in den Differenz-Fourieranalysen auch Hinweise auf eine Librationsbewegung des Selenat-Tetraeders als Ganzes gefunden werden. Dabei konnten negative Reststreuichten außerhalb der Wasserstoffbrückenbindung in der Nähe der Tetraederspitze beobachtet werden (siehe Abbildung 2.3.-3b), was wiederum nach Melzer et al. für die Gültigkeit des Strukturmodells B sprechen würde. Zusammenfassend wurde bezüglich eines Modells für das Wasserstoffbrückenbindungs-System in der trigonalen Hochtemperaturphase von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ von Melzer et al. festgehalten, daß keines der beiden von den Autoren diskutierten Modelle die statische und vor allem die dynamische Struktur vollständig erklärt [Mel96c]. Das heißt, die dynamischen Vorgänge in der trigonalen Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ können möglicherweise alleine mit einem rein kristallographischen, statischen Ansatz nicht vollständig erfaßt werden. Diese Tatsache wurde in der hier vorliegenden Arbeit auch in der schwingungsspektroskopischen dynamischen Symmetriebetrachtung von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bestätigt.

3. Schwingungsspektroskopie

Zunächst sollen einige allgemeine Bemerkungen zur Schwingungsspektroskopie gemacht werden. In der Schwingungsspektroskopie mißt man die Frequenzen, mit welchen Atome relativ zueinander schwingen. Um zu jedem Zeitpunkt die räumliche Lage aller Z Atome in einem freien Molekül erfassen zu können, sind $3 \cdot Z$ Koordinaten notwendig. Dem entsprechend besitzt ein Molekül $3 \cdot Z$ Freiheitsgrade der Bewegung. Von diesen Freiheitsgraden entfallen drei auf die Translation des gesamten Moleküls sowie drei Freiheitsgrade auf die Rotation des Moleküls als Ganzes. Jede mögliche Schwingungsbewegung in einem freien Molekül kann durch eine Überlagerung von $3 \cdot Z - 6$ voneinander unabhängigen Normalschwingungen beschrieben werden (die drei Translationsfreiheitsgrade und die drei Rotationsfreiheitsgrade zählen nicht zu den Normalschwingungen).

Analog zum freien Molekül läßt sich auch im Falle eines Kristalls die Anzahl der Normalschwingungen berechnen, dabei ist die primitive Bravais-Zelle zur Bestimmung der Atomanzahl zu verwenden. Freie Rotationsbewegungen treten im Kristall nicht auf, da die Elementarzelle im Kristall eine feste Orientierung besitzt. Die drei Translationsfreiheitsgrade entsprechen den akustischen Schwingungen, welche mit IR- und Raman-Methoden meßtechnisch nicht zugänglich sind. Die Anzahl der optischen Normalschwingungen in einem Kristall ist gegeben durch $3 \cdot Z - 3$. Die Berechnung der Frequenzen der Normalschwingungen kann mit der GF-Methode durchgeführt werden [Wil55]. Dafür ist aber die Kenntnis aller für das jeweilige Molekül relevanten Kraftkonstanten und Wechselwirkungskonstanten notwendig, die meist nicht vorhanden ist. Die Kraftkonstanten und Wechselwirkungskonstanten können nicht ohne weiteres experimentell bestimmt werden, da ihre Zahl fast immer größer ist als die Zahl der beobachteten Meßwerte. Mit Hilfe von charakteristischen Molekülgruppen-Frequenzen und schwingungsspektroskopischen Auswahlregeln (IR/Raman-Inaktivität) ist eine phänomenologische Interpretation von Schwingungsspektren bei Kenntnis der dynamischen Symmetrie jedoch möglich.

3.1. Dynamische Symmetrie in Kristallen

Der Begriff „schwingungsspektroskopischer Symmetriotyp“ zur Beschreibung der dynamischen Symmetrien in Kristallen soll im folgenden erläutert werden. Dabei werden die Kenntnisse zur Beschreibung der statischen Symmetrie in Kristallen vorausgesetzt. Die Beschreibung des dynamischen Gitters erfolgt durch die Faktorgruppe, die Beschreibung der dynamischen Basis durch die Punktlagensymmetrie.

Symmetriebetrachtungen an Kristallstrukturen in der Schwingungsspektroskopie geben Auskunft über Art und Anzahl der für diese Kristallstruktur relevanten schwingungsspektroskopischen Symmetriotypen und den daraus resultierenden Normalschwingungen. Schwingungsspektroskopische Symmetriotypen (im folgenden kurz Symmetriotypen genannt)¹ beschreiben die durch eine periodische Schwingung eines Atoms verursachte

¹ In der Literatur auch bezeichnet mit: Schwingungsklasse, Schwingungsrasse, Schwingungstyp, Symmetrierasse. Im Englischen werden die Begriffe symmetry types oder symmetry species verwendet.

Veränderung der lokalen Koordinations-Geometrie dieses Atoms, das heißt, sie beschreiben die dynamische Symmetrie.

Vom Standpunkt der Wellenmechanik beschreibt man damit die Symmetrie von Wellenfunktionen, z.B. für Schwingungen, bezüglich statischer Gleichgewichtsanordnungen. Bei Angabe der dynamischen Symmetrie eines Atoms muß immer Bezug genommen werden auf dessen statische Symmetrie. Die statische Symmetrie eines Atoms in einem Kristall ist einerseits gegeben durch die Raumgruppe der Kristallstruktur (Gitter bzw. Fernordnung des Atoms) und andererseits durch die eingenommene Punktlage (diese Punktlage besitzt eine bestimmte Punktlagensymmetrie, welche einer bestimmten Punktgruppe zuzuordnen ist) des betreffenden Atoms (Basis bzw. Nahordnung des Atoms).

Weil alle Elementarzellen eines Kristalls in gleicher Art und Weise schwingen (Normalschwingungen; d.h. (für $Q \rightarrow 0$): alle Zellen in Phase), genügt zur Beschreibung der „dynamischen Fernordnung“ im Kristall die Betrachtung einer einzelnen Elementarzelle. Mit dieser physikalischen Annahme ist die Beschreibung der dynamischen Elementarzellen-Fernordnung der Atome mit der von ihrem Translationsanteil befreiten Raumgruppe, d.h. mit der Faktorgruppe dieser Raumgruppe durchzuführen (zum Begriff Faktorgruppe siehe auch [Mat61], Seite 14: „...Dabei ist es wichtig, daß die Faktorgruppe einer Gruppe [Bem.: Raumgruppe] mit unendlich vielen Elementen [Bem.: unendlich vielen Translationen] endlich sein kann, indem endlich viel Nebengruppen auftreten, die ihrerseits unendlich viel Elemente enthalten [Bem.: Translationen in Translations-Symmetrietypen]...“).

Für jede Punktgruppe kann man mit Hilfe von gruppentheoretischen Überlegungen Charaktertafeln aufstellen, in denen die einer Punktgruppe angehörenden Symmetrieelemente mit Symmetrietypen verknüpft sind [Wil55]. Die Verknüpfung erfolgt dabei über sogenannte Charaktere. So kann der Charakter einer Wellenfunktion Ψ_v , die eine Schwingungsbewegung beschreibt, zum Beispiel symmetrisch (Charakter: +1) oder asymmetrisch (Charakter: -1) bezüglich eines Symmetrieelements der Punktgruppe sein. Eine bestimmte Kombination der Charaktere in einer Punktgruppe ergibt einen bestimmten Symmetrietyp. Kommen bei diesen Kombinationen nur die Charaktere +1 und -1 vor, so spricht man von „nicht entarteten“ Symmetrietypen. Im Falle von Punktgruppen, die eine mehr als zweizählige Achse enthalten, können auch entartete Symmetrietypen auftreten. So besitzt in der Punktgruppe $D_{3d} (\bar{3}2/m)$ der Symmetrietyp E_u bezüglich der Operation C_i (Inversion $\bar{1}$) den Charakter -2 (Charaktertafel der Punktgruppe D_{3d} siehe Tabelle A1.1.-7 im Anhang 1.1.). Als Beispiel für eine Eigenschaft, die zweifach entartet ist, seien zwei Schwingungen genannt, die die gleiche Energie besitzen, aber durch verschiedene Wellenfunktionen beschrieben werden müssen.

In den Charaktertafeln findet man auch die drei Rotations-Symmetrietypen R_x, R_y, R_z und die drei Translations-Symmetrietypen T_x, T_y, T_z (auch diese Symmetrietypen können gruppentheoretisch hergeleitet werden). Die aus diesen Symmetrietypen der Rotation und der Translation resultierenden Schwingungen werden in der Schwingungsspektroskopie als uneigentliche Schwingungen bezeichnet².

Zusätzlich zu den bisher genannten Inhalten der Charaktertafeln sind in der Literatur [Wei82, Hol75] oft auch Formeln angegeben, mit denen die Anzahl der einzelnen Symmetrietypen

² [Mat61] verwendet in diesen Zusammenhang den Begriff der starren Rotation bzw. den Begriff der starren Translation.

(und damit auch der Normalschwingungen) in einer bestimmten Punktgruppe für ein freies Molekül berechnet werden kann.

Die Herleitung dieser Formeln kann mit der Korrelationsmethode [Fat72] durchgeführt werden. Dabei muß bekannt sein, auf welchen Symmetrieelementen der entsprechenden Punktgruppe des Moleküls die einzelnen Atome liegen (Analyse der Molekülpunktgruppen).

Bei Kenntnis der Symmetrietypen hat man auch gleichzeitig die Information, ob die damit verbundenen Normalschwingungen IR oder Raman inaktiv sind, da bei Kenntnis der dynamischen Symmetrie gleichzeitig die Änderung des Dipolmoments und die Polarisierbarkeit bekannt ist. Im Anhang 1.1. - Charaktertafeln - ist die IR- und/oder Raman-Aktivität der jeweiligen Symmetrietypen bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Punktgruppen mit angegeben. Für die anderen hier nicht betrachteten Punktgruppen sei auf die Darstellung von Weidlein et al. verwiesen [Wei82].

Für freie Moleküle kann also mit Hilfe von Charaktertafeln der zutreffenden Punktgruppe eine Verknüpfung von statischer und dynamischer Symmetrie durchgeführt werden, da für jedes Atom des Moleküls die gleiche statische Punktgruppensymmetrie gilt. Im Falle einer Kristallstruktur müssen aber die dynamischen Symmetrien der möglicherweise verschiedenen Punktgruppen der symmetrieunabhängigen Atome mit der dynamischen Symmetrie der Faktorgruppe der Kristallstruktur korreliert werden.

3.2. Faktorgruppenanalyse nach der Korrelationsmethode

In diesem Kapitel wird die Korrelationsmethode zur Bestimmung der Normalschwingungsanzahl von einzelnen Faktorgruppen-Symmetrietypen einer Kristallstruktur vorgestellt. Dabei wird auch auf Molekülkristalle eingegangen.

Korreliert man die Punktgruppen-Symmetrietypen mit den Faktorgruppen-Symmetrietypen [Tur72], so kann die dynamische Struktur der Basis mit der dynamischen Struktur des Gitters in einer Kristallstruktur verknüpft werden. Analog zu Charaktertafeln bei den Punktgruppen gibt es auch für jede Faktorgruppe eine Verknüpfungstabelle (Korrelationstabelle). In dieser Korrelationstabelle werden die Symmetrietypen der Faktorgruppe mit den in der Kristallstruktur vorhandenen Punktgruppen verknüpft. Die in dieser Arbeit verwendeten Korrelationstabellen sind im Anhang 1.2. angegeben. Die verknüpfenden Elemente sind hierbei die Translations-Symmetrietypen der entsprechenden Punktgruppe. Betrachten wir das einzelne Atom in seiner Punktgruppe, so ist eine Verrückung aus dieser Punktgruppe eine Translationsbewegung bezüglich der Punktgruppensymmetrie, aus diesem Grund werden die Translations-Symmetrietypen verwendet. Um die Anzahl aller Normalschwingungen Γ_z der verschiedenen Faktorgruppen-Symmetrietypen \mathbf{z} einer Faktorgruppe bezüglich aller besetzten Punktgruppen in der Kristallstruktur zu bestimmen, wird die Korrelationsmethode [Fat72] verwendet. Für die Summe aller Normalschwingungen der verschiedenen Faktorgruppen-Symmetrietypen eines Kristalls gilt dabei folgendes:

$$\sum_{\mathbf{z}} \Gamma_{\mathbf{z}} = \Gamma_{\text{Kristall}} = \sum \Gamma_{\text{Bauteil}} \quad (3.2.-1)$$

und

$$\Gamma_{\text{optisch}} = \Gamma_{\text{Kristall}} - \Gamma_{\text{akustisch}} \quad (3.2.-2)$$

Γ_{Kristall} ist die Gesamtanzahl der akustischen und optischen Normalschwingungen im Kristall und $\sum \Gamma_{\text{Bauteil}}$ die Anzahl der Normalschwingungen der einzelnen Kristallstruktur-Bauteile (Atome, Ionen oder auch Moleküle).

Liegen im Kristall keine Molekül-Baueinheiten vor, so existieren im Kristall in erster Näherung nur Gitterschwingungen der einzelnen Atome. Um die Gesamtanzahl der Normalschwingungen Γ_{Kristall} zu berechnen, wird für jede mit einem Bauteil besetzte Punktlage folgendermaßen vorgegangen:

a) Bestimmung der Punktlagen-Zähligkeit n_{pB} in der primitiven Bravais-Zelle

Die Angabe der Anzahl der Normalschwingungen für eine Kristallstruktur erfolgt immer für eine primitive Bravais-Zelle. Bei zentrierten Zellen muß folgende Umrechnung durchgeführt werden, um die Anzahl der Formeleinheiten pro primitiver Bravais-Zelle Z_{pB} zu bestimmen:

$$\frac{Z}{LP} = Z_{pB} \quad (3.2.-3)$$

Z ist Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, LP die Anzahl der Gitterpunkte pro Elementarzelle (P-Zelle: LP = 1; A-, B- und C-zentriert: LP = 2; R-zentriert: LP = 3 usw.). Liegt zum Beispiel eine C-Zentrierung vor und ist $Z = 4$, so findet man pro primitive Bravais-Zelle zwei Formeleinheiten. Analog dazu gilt für die Zähligkeit der Punktlagen in der primitiven Bravais-Zelle:

$$\frac{n}{LP} = n_{pB} \quad (3.2.-4)$$

Die Zähligkeit der jeweiligen Punktlagen n kann den International Tables for Crystallography, Vol. A [Int87] entnommen werden.

b) Bestimmung der Translations-Symmetrietypen γ

Die Information, welche Translations-Symmetrietypen γ für die jeweilige Punktlage vorliegen, wird aus den Charaktertafeln (siehe auch Anhang 1.1.) der entsprechenden Punktlagensymmetrie entnommen (es können bis zu drei verschiedene Translations-Symmetrietypen vorkommen).

c) Anzahl der Translationen t_g des Translations-Symmetrietyps γ

Die Anzahl der Translationen t_g des Translations-Symmetrietyps γ wird der Charaktertafel entnommen (t_g kann folgende Werte annehmen: 0, 1, 2, 3).

d) Bestimmung der Vibrations-Freiheitsgrade f_g des Translations-Symmetrietyps γ

Die Anzahl der Vibrations-Freiheitsgrade f_g ist gegeben durch:

$$f_g = t_g * n_{pB} \quad (3.2.-5)$$

Weiterhin gilt:

$$3 * n_{pB} = \sum_g f_g = \text{Anzahl der Freiheitsgrade pro Punktlage.} \quad (3.2.-6)$$

e) Aufstellen der Korrelation von Translations-Symmetriotyp der Punktlagensymmetrie zum Faktorgruppen-Symmetriotyp

Die Korrelation wird mit Hilfe der Korrelationstabelle der entsprechenden Faktorgruppe durchgeführt (siehe Anhang 1.2.). Dabei wird die entsprechende Punktlagen-Spalte in der Korrelationstabelle aufgesucht und jedem Translations-Symmetriotyp die entsprechenden Faktorgruppen-Symmetriotypen zugeordnet.

f) Bestimmung der Normalschwingungsanzahl der Faktorgruppen-Symmetriotypen für ein bestimmtes Bauteil

Die Normalschwingungsanzahl $\Gamma_{z, \text{Bauteil}}$ eines Faktorgruppen-Symmetriotyps z für eine bestimmte Punktlage (Bauteil) ist gegeben durch:

$$\Gamma_{z, \text{Bauteil}} = a_z * C_z \quad (3.2.-7)$$

weiterhin gilt:

$$a_z = \sum a_g \quad (3.2.-8)$$

und:

$$a_g = \frac{f_g}{\sum C_{z(g)}} \quad (3.2.-9)$$

a

z beiträgt. Die Freiheitsgrade eines Faktorgruppen-Symmetriotyps a_z können aus verschiedenen Translations-Symmetriotypen γ herrühren. C_z und $C_{z(g)}$ ist der Entartungsgrad des Faktorgruppen-Symmetriotyps; (γ) meint alle Faktorgruppen-Symmetriotypen z bezüglich des Translations-Symmetriotyps γ . Für die Gesamtanzahl der Normalschwingungen eines bestimmtes Bauteils gilt dann:

$$\Gamma_{\text{Bauteil}} = \sum \Gamma_{z, \text{Bauteil}} = \sum a_z * C_z = 3 * n_{\text{Bauteil}} \quad (3.2.-10)$$

n_{Bauteil} ist die Anzahl der Bauteile in der primitiven Bravais-Zelle. Ist das Bauteil ein Molekül (wie in Molekülkristallen), so muß neben den Gitterschwingungen des Moleküls (äußere Schwingungen) natürlich auch die Rotation (Librationsschwingungen) des Moleküls im Kristall und die internen Schwingungen dieses Moleküls betrachtet werden.

Für die Gesamtanzahl der Normalschwingungen in einem Molekülkristall gilt dann:

$$\Gamma_{\text{Kristall}} = \sum \Gamma_{\text{Gitterschwingungen(Atome)}} + \Gamma_{\text{Rotation(Molekül)}} + \Gamma_{\text{Gitterschwingungen(Molekül)}} + \Gamma_{\text{Intramolekulare Schwingungen(Molekül)}} \quad (3.2.-11)$$

g) Rotationsschwingungen in Molekülkristallen

Analog zur Bestimmung der Translations-Symmetriotypen γ [siehe Punkt b)] können auch die Rotations-Symmetriotypen aus den Charaktertafeln der für die Translations-Symmetriotypen gültigen Punktlagensymmetrie (d.h. der Punktlage des Moleküls) bestimmt werden. Wie bei den Betrachtungen für die Translations-Symmetriotypen müssen auch hier die Schritte a) bis f) der Korrelationsmethode durchgeführt werden, um die Rotationsschwingungen zu bestimmen. Unter Punkt c) findet man dann die Anzahl der Rotationen r_g des Rotations-Symmetriotyps γ . Bei d) verwendet man $f_{g,R} = r_g * n_{pB,R}$. Zur Bestimmung der Rotationsschwingungsanzahl der Faktorgruppen-Symmetriotypen für das Molekül gilt dann [Punkt f)]:

$$\Gamma_{\text{Rotation}} = \sum a_{z,R} * C_{z,R} \quad (3.2.-12)$$

$$\text{mit: } a_{z,R} = \sum a_{g,R} \quad (3.2.-13)$$

$$\text{und mit: } a_{g,R} = \frac{f_{g,R}}{\sum C_{z(g),R}} \quad (3.2.-14)$$

Zur übersichtlicheren praktischen Durchführung wurde allen an der Rotationsschwingungsbestimmung beteiligten Parametern der Index R zugeordnet. Wie schon gesagt, sind sie aber analog zu den Vibrationsschwingungsberechnungen zu verstehen.

h) Bestimmung der internen Molekülschwingungen

Um die Anzahl der internen Molekülschwingungen und ihre Aufteilung nach Faktorgruppen-Symmetriotypen zu erhalten, müssen zwei Korrelationsdurchgänge durchgeführt werden [jeweils analog zu e)]. Zum einen werden die Symmetriotypen des freien Moleküls mit den Symmetriotypen der von diesem Molekül besetzten Punktlage verknüpft (Korrelation I). Dabei wird die Korrelationstabelle für die Punktgruppensymmetrie des freien Moleküls verwendet. Anschließend werden die in der Korrelation I gefundenen Punktlagen-Symmetriotypen mit den Faktorgruppen-Symmetriotypen korreliert (Korrelation II). Für die Korrelation II wird wieder die entsprechende Faktorgruppen-Korrelationstabelle verwendet.

$$\begin{array}{ccccc} & \text{Korrelation I} & & \text{Korrelation II} & \\ \text{Freies Molekül} & \rightarrow & \text{Punktgruppe} & \rightarrow & \text{Faktorgruppe} \\ f_{\text{vib}} & = & a_{\text{vib}} \cdot \sum C_{\gamma(\text{vib}),\text{Mol}} & = & a_{\gamma,\text{Mol}} \cdot \sum C_{\zeta(\gamma),\text{Mol}} \end{array} \quad (3.2.-15)$$

Die Anzahl der Vibrations-Freiheitsgrade des Moleküls f_{vib} ist gegeben durch:

$$f_{vib} = Z_{pB, Mol} * \nu_{vib} \quad (3.2.-16)$$

$Z_{pB, Mol}$ entspricht dabei der Anzahl der Moleküle in der primitiven Bravais-Zelle. ν_{vib} ist die Anzahl der Vibrations-Freiheitsgrade für ein freies Molekül. Für die Berechnung der Anzahl der Normalschwingungen für die verschiedenen Symmetriotypen gilt:

$$a_{g, Mol} = \sum a_{vib} \quad a_{vib} = \frac{f_{vib}}{\sum C_{g(vib), Mol}} \quad \text{Korrelation I} \quad (3.2.-17)$$

und

$$a_{z, Mol} = \sum a_{g, Mol} \quad a_{g, Mol} = \frac{f_{vib}}{\sum C_{z(g), Mol}} \quad \text{Korrelation II} \quad (3.2.-18)$$

In den folgenden Symmetriebetrachtungen soll nicht mehr von freien Molekülen ausgegangen werden, sondern von Baueinheiten bzw. Gruppen der $Rb_3H(SeO_4)_2$ -Kristallstruktur, da im chemischen Sinne keine diskreten Einheiten (Moleküle) in $Rb_3H(SeO_4)_2$ vorliegen. Die im diesem Kapitel vorgestellte Faktorgruppenanalyse nach der Korrelationsmethode kann jedoch Anwendung finden [Fat72].

3.3. Schwingungsspektroskopische Symmetriebetrachtungen an $[SeO_4]^{2-}$, $[HSeO_4]^{1-}$ - und $(H[SeO_4]_2)^{3-}$ -Gruppen

Mit Hilfe der „Molekülpunktlagen“-Analyse wird die Normalschwingungsanzahl der einzelnen Symmetriotypen in freien $[SeO_4]^{2-}$, $[HSeO_4]^{1-}$ - und $(H[SeO_4]_2)^{3-}$ -Gruppen unter Berücksichtigung von unterschiedlichen Punktgruppensymmetrien bestimmt.

Bei der Symmetriebetrachtung für die $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe ($Z = 5$; $3 * 5 - 6 = 9$ Normalschwingungen) geht man von der idealen Tetraedersymmetrie $T_d (\bar{4}3m)$ aus.

Das Selenatom besetzt die höchstsymmetrische „Molekülpunktlage“ T_d der Punktgruppe T_d mit der Zähligkeit 1, alle 24 Symmetrieelemente der Punktgruppe lassen diese Position invariant (d.h., es werden keine weiteren symmetrieäquivalenten Positionen erzeugt), das Sauerstoffatom hingegen besetzt eine Position, welche die Symmetrie C_{3v} aufweist. Durch diese Symmetrie werden insgesamt vier symmetrieäquivalente Atompositionen erzeugt (die Zähligkeit dieser Position ist also 4).

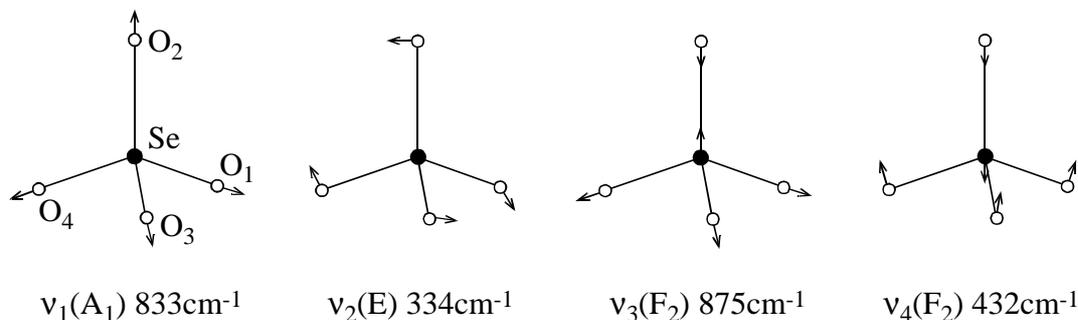


Abbildung 3.3.-1 Normalschwingungen des $[SeO_4]^{2-}$ -Tetraeders; Punktgruppe T_d ; die Sauerstoffatome O(1), O(2), O(3) und O(4) sind symmetrieäquivalent (nach [Nak86]).

Die Bestimmung der Anzahl der Normalschwingungen für die vorhandenen Symmetrietypen kann mit Hilfe der in der Literatur [Wei82, S.134] angegebenen Formeln erfolgen (Analyse der „Molekülpunktlagen“). Die Zuordnung der Normalschwingungen zu den vorkommenden Symmetrietypen ergibt sich damit zu:

$$\Gamma_{[\text{SeO}_4]^{2-}} = A_1 + E + 2F_2$$

Da F_2 dreifach und E zweifach entartet ist, gibt es wie erwartet insgesamt 9 Normalschwingungen (siehe Abbildung 3.3.-1). Von den 9 Normalschwingungen des freien $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Moleküls ist nur der Symmetriety F_2 IR-aktiv, die Symmetriety A_1 , E und auch F_2 sind Raman-aktiv. Die Punktgruppensymmetrie T_d erfordert, daß die vier Se-O-Abstände des idealen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Tetraeders gleich sind.

Wird ein Se-O-Abstand unter Beibehaltung aller anderen geometrischen Parameter vergrößert, so gehen von den 24 Symmetrieelementen der Punktgruppe T_d 18 Symmetrieelemente verloren. Zur Beschreibung der neuen Symmetrie dieses verzerrten Tetraeders kommt nur die Punktgruppe C_{3v} ($3m$) in Frage (siehe Abbildung 3.3.-2). Diese Punktgruppe besitzt die Ordnung 6 (die Ordnung einer Punktgruppe entspricht der Anzahl ihrer Symmetrieelemente) und ist eine Untergruppe von T_d (siehe Abbildung 3.3.-3). Mit Hilfe der Korrelationstabelle von T_d (siehe Tabelle A1.2.-6 im Anhang 1.2.) können nun die Normalschwingungen des verzerrten Tetraeders (mit der Punktlagensymmetrie C_{3v}) den Normalschwingungen des idealen Tetraeders zugeordnet werden.

Die Bestimmung der Normalschwingungsanzahl könnte zwar auch analog zum idealen Tetraeder über die Analyse der Molekülpunktlagen erfolgen, man erhält jedoch dann keine Zuordnung zu den charakteristischen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ „Molekülgruppen“-Frequenzen, welche für die ideale Tetraedersymmetrie bekannt sind [Nak86] (siehe auch Tabelle 3.3.-1). Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\begin{array}{l} T_d \quad C_{3v} \\ (v_1) \quad A_1 \longrightarrow A_1 \\ (v_2) \quad E \longrightarrow E \\ (v_3) \quad F_2 \begin{array}{l} \nearrow A_1 \\ \searrow E \end{array} \\ (v_4) \quad F_2 \begin{array}{l} \nearrow A_1 \\ \searrow E \end{array} \end{array}$$

In der Punktgruppe C_{3v} sind A_1 und E sowohl Raman- als auch IR-aktiv. Als nächstes betrachten wir das freie $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Molekül, hier erwarten wir (bei $Z = 6$ Atomen im Molekül) $3 * 6 - 6 = 12$ Normalschwingungen. Dabei können wir, wie auch im Falle der verzerrten $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Baugruppe, von der Punktgruppe C_{3v} ausgehen [Rud96].

Das Sauerstoffatom befindet sich, wie auch im freien $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Molekül, auf der 3-zähligen „Molekülpunktlage“ C_s , das Selen- und das Wasserstoffatom nehmen die 1-zählige höchstsymmetrische „Molekülpunktlage“ C_{3v} ein. Damit finden wir für die $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Baugruppe folgende Normalschwingungsverteilung (E und A_1 sind IR- und Raman-aktiv):

$$\Gamma_{[\text{HSeO}_4]^{1-}} = 4A_1 + 4E$$

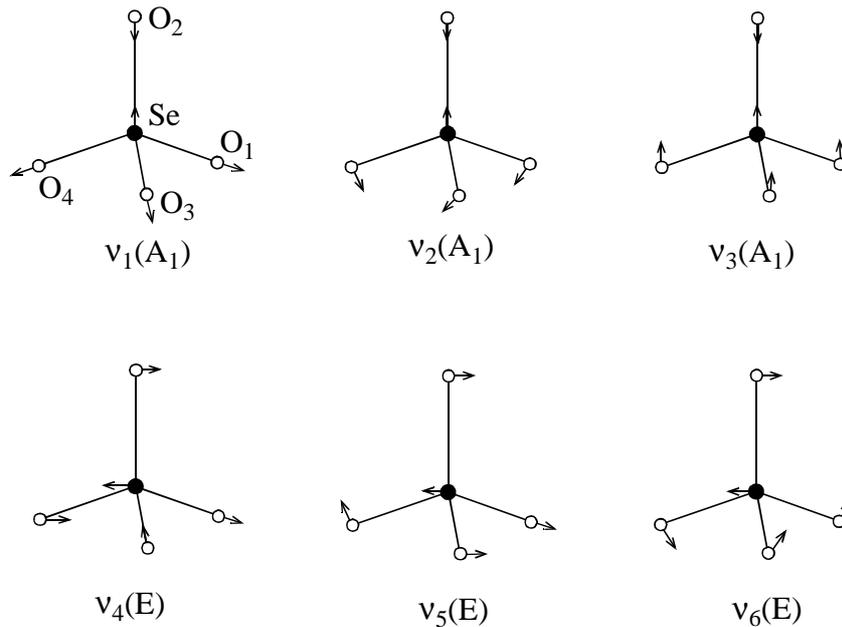


Abbildung 3.3.-2 Normalschwingungen des verzerrten $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Tetraeders; Punktgruppe C_{3v} ; die Sauerstoffatome O(1), O(3) und O(4) sind symmetrieäquivalent; der Abstand O(2)-Se ist größer als die anderen Sauerstoff-Selen-Abstände (nach [Nak86]).

Befindet sich das Wasserstoffatom nicht auf der „Molekülpunktlage“ C_{3v} , wird die Symmetrie der Baugruppe erniedrigt (die dreizählige Drehachse geht verloren), dabei wird die Entartung aufgehoben. Ist die resultierende Baugruppe spiegelsymmetrisch mit der Punktgruppensymmetrie C_s , so findet man folgende Normalschwingungen:

$$\Gamma_{[\text{HSeO}_4]^{-1}} = 8A' + 4A''$$

(A' und A'' sind IR- und Raman-aktiv). Für $[\text{SeO}_4]^{2-}$ - und $[\text{HSeO}_4]^{-1}$ -Gruppen sind in der Tabelle 3.3.-1 einige Beispiele für charakteristische Frequenzen der vorkommenden Normalschwingungen angegeben.

Im Falle des $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimers liegt eine zentrosymmetrische Baugruppe vor ($11 \cdot 3 - 6 = 27$ Normalschwingungen), welche mit der Punktgruppensymmetrie C_{2h} ($2/m$) beschrieben werden kann (siehe Abbildung 2.2.-1 ($\text{H}[\text{SeO}_4]_2$)³⁻-Baugruppe).

Dieses Molekül ist aus zwei symmetrieäquivalenten $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Gruppen aufgebaut, die durch eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden sind. Das Wasserstoffatom befindet sich dabei im Inversionszentrum („Molekülpunktlage“: $2/m$, Zähligkeit = 1), O(1) und O(3) sind symmetrieäquivalent („Molekülpunktlage“: 1, Zähligkeit = 4). Se, O(2) und O(4) liegen auf der Spiegelebene (alle drei besetzen die „Molekülpunktlage“: m , Zähligkeit = 2). Damit findet man folgende Normalschwingungsaufteilung:

$$\Gamma_{(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}} = 8A_g + 4B_g + 6A_u + 9B_u.$$

Dabei sind A_u und B_u nur IR-aktiv und A_g und B_g nur Raman-aktiv.

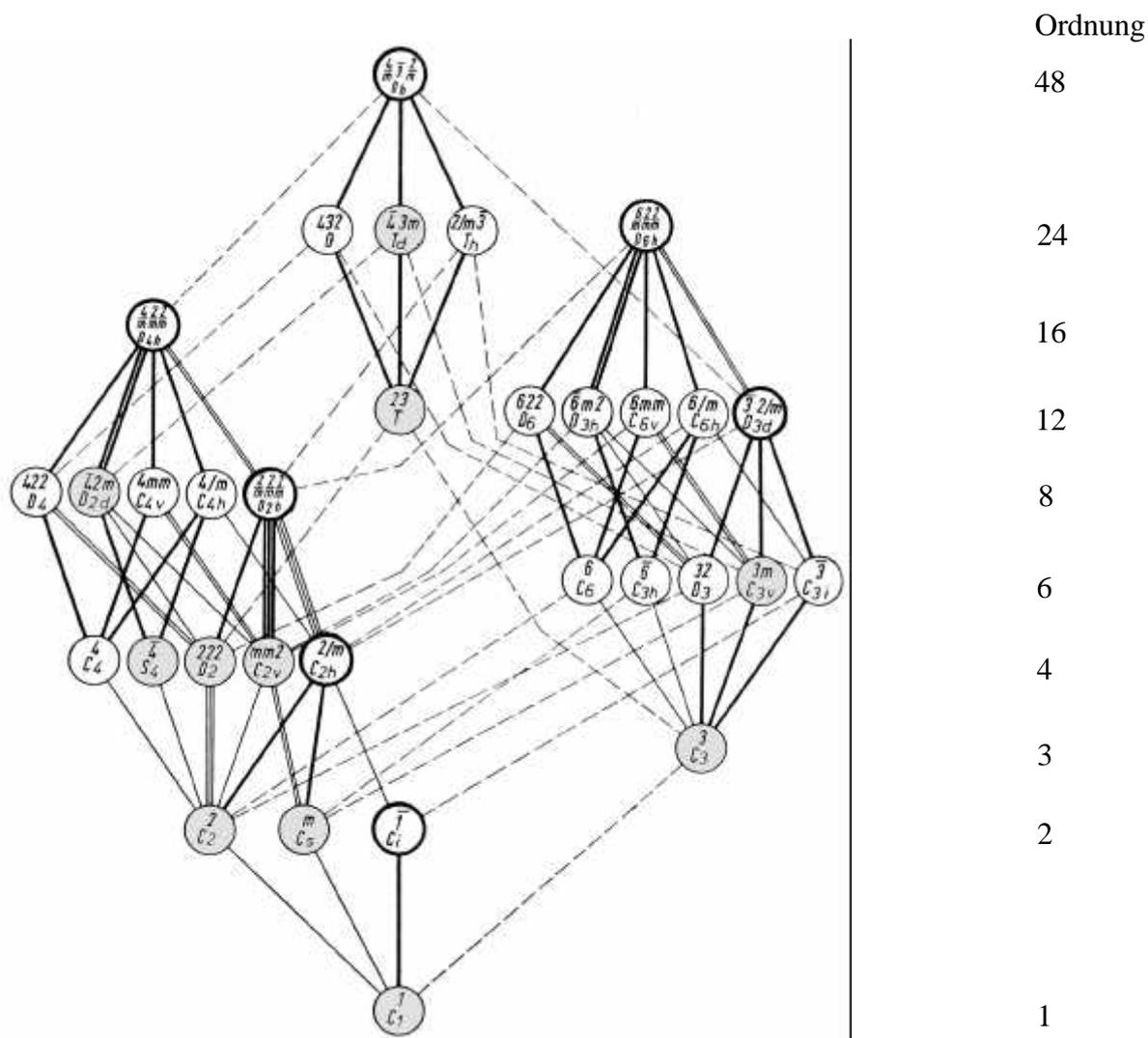


Abbildung 3.3.-3 Gruppe/Untergruppe-Beziehungen aller Punktgruppen. Die durchgezogenen Verbindungslinien zeigen die jeweilige Gruppe/Untergruppe-Beziehungen in einem Kristallsystem. Unterbrochene Linien zeigen Gruppe/Untergruppe-Beziehungen zwischen verschiedenen Kristallsystemen. Die höchstsymmetrischen Punktgruppen der einzelnen Kristallsysteme sind von einem dick ausgezogenen Kreis eingeschlossen. Die von der idealen Tetraedersymmetrie T_d ausgehenden Punktgruppen sind jeweils grau unterlegt. Die Ordnung der Punktgruppe entspricht der Anzahl der Symmetrieelemente der jeweiligen Punktgruppe (nach [Bor76]).

Sind O(1) und O(3) nicht symmetrieäquivalent, so ist die Punktgruppensymmetrie der $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Baugruppe auf C_i ($\bar{1}$) erniedrigt. H liegt auf dem Inversionszentrum („Molekülpunktlage“: $\bar{1}$, Zähligkeit = 1), und alle anderen Atome befinden sich dann auf der allgemeinen „Molekülpunktlage“ 1 (Zähligkeit = 2). Für diese Punktgruppe würde sich folgende Aufteilung der Normalschwingungen ergeben: $\Gamma_{(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}} = 12A_g + 15A_u$ (A_g nur Raman-aktiv und A_u nur IR-aktiv). Sobald sich das Wasserstoffatom nicht mehr auf dem Inversionszentrum befindet, geht die Zentrosymmetrie der $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Baugruppe verloren. Sind O(1) und O(3) symmetrieäquivalent, so erniedrigt sich die Symmetrie von C_{2h} zu C_s (m). In diesem Fall sind die beiden Tetraeder-Bauteile nicht mehr symmetrieäquivalent. Se, Se', O(2), O(2)', O(4), O(4)' und H liegen auf der Spiegelebene („Molekülpunktlage“: m, Zähligkeit = 1).

Alle anderen Atome nehmen eine allgemeine „Molekülpunktlage“ ein (Zähligkeit = 2). Die Normalschwingungen würden sich folgendermaßen aufteilen: $\Gamma_{\text{H}[\text{SeO}_4]_2}^{3-} = 17A' + 10 A''$ (beide Symmetrietypen sind IR- und Raman-aktiv).

Tabelle 3.3.-1 Charakteristische Frequenzen von $[\text{SeO}_4]^{2-}$ und $[\text{HSeO}_4]^{1-}$

$[\text{SeO}_4]^{2-}$				$[\text{HSeO}_4]^{1-}$			
$T_d (\bar{4}3m)$ [Nak86]		$C_{3v} (3m)$ [Gme81]		$C_{3v} (3m)$ [Pae62a]		$C_s (m)$ [Wal63]	
A_1 (R)	$\nu_1; \nu_s$ 833 cm^{-1}	A_1 (IR+R)	840 cm^{-1}	A_1 (IR+R)	742 cm^{-1}	A' (IR+R)	740 cm^{-1}
E (R)	$\nu_2; \delta_d$ 335 cm^{-1}	E (IR+R)	334 cm^{-1}	E (IR+R)	322 cm^{-1}	A' (IR+R)	320 cm^{-1}
						A'' (IR+R)	320 cm^{-1}
F_2 (IR+R)	$\nu_3; \nu_d$ 875 cm^{-1}	A_1 (IR+R)	873 cm^{-1}	A_1 (IR+R)	920 cm^{-1}	A' (IR+R)	945 cm^{-1}
		E (IR+R)	856 cm^{-1}	E (IR+R)	866 cm^{-1}	A' (IR+R)	915 cm^{-1}
						A'' (IR+R)	862 cm^{-1}
F_2 (IR+R)	$\nu_4; \delta_d$ 432 cm^{-1}	A_1 (IR+R)	445 cm^{-1}	A_1 (IR+R)	394 cm^{-1}	A' (IR+R)	395 cm^{-1}
		E (IR+R)	466 cm^{-1}	E (IR+R)	394 cm^{-1}	A' (IR+R)	395 cm^{-1}
						A'' (IR+R)	395 cm^{-1}
				A_1 (IR+R)	*1	A' (IR+R)	*1
				E (IR+R)	*1	A' (IR+R)	*1
						A'' (IR+R)	*1

*1 Die Wasserstoffschwingungen (ν -OH bei ca. 2500 cm^{-1} ; δ -OH bei ca. 1250 cm^{-1} und γ -OH bei ca. 800 cm^{-1}) werden in der Literatur meist getrennt angegeben.

3.4. Faktorgruppenanalyse von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der monoklinen Kristallstruktur

Für die monokline Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ werden ein zentrosymmetrischer Fall (Raumgruppe $C2/c$) und der hypothetische, nicht-zentrosymmetrische Fall (Raumgruppen $C2$ und Cc) betrachtet. Dabei wird die Faktorgruppenanalyse nach der Korrelationsmethode durchgeführt.

3.4.1. Raumgruppe $C2/c$

Um die Faktorguppenanalyse für die monokline zentrosymmetrische Kristallstruktur durchführen zu können, muß sich das Wasserstoffatom in der Mitte der Wasserstoffbrücke befinden (fraktionelle Atomkoordinaten des Wasserstoffatoms: 0, 0, 0; siehe Kapitel 2.2.), da eine Normalschwingungsanalyse mit gesplitteten Wasserstoffatomen nicht möglich ist. Die C-zentrierte Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten ($Z = 4$; $LP = 2$), damit gilt: $Z_{\text{pB}} = 2$, also zwei Formeleinheiten pro primitiver Bravais-Zelle.³

³ [Sur95a] führt die Faktorgruppenanalyse mit vier Formeleinheiten durch. Diese falsche Annahme führt zu einer Verdopplung der Anzahl der Normalschwingungen (165+3 an Stelle von 81+3).

Die Faktorgruppensymmetrie C_{2h} ($2/m$) folgt aus der Raumgruppe C_{2h}^6 ($C2/c$) unter Weglassung der Translationssymmetrie der Raumgruppe. Mit Hilfe der Charaktertafeln (Anhang 1.1.) für die entsprechenden Punktlagensymmetrien findet man die in Tabelle 3.4.1.-1 aufgeführten Translationssymmetrietypen („Ionen“-Kristall, es werden keine Baugruppen betrachtet).

Tabelle 3.4.1.-1 Translationssymmetrietypen für „Ionen“-Kristall; Raumgruppe $C2/c$.

Atom	Punktlagensymmetrie	n_{pB}	Translations-symmetrietypen γ	t_γ	f_γ
Rb(1)	C_2 (2) ^{*1}	2	A (T_z) B (T_x, T_y)	1 2	2 4
Rb(2)	C_1 (1)	4	A (T_x, T_y, T_z)	3	12
Se	C_1 (1)	4	A (T_x, T_y, T_z)	3	12
O(1)	C_1 (1)	4	A (T_x, T_y, T_z)	3	12
O(2)	C_1 (1)	4	A (T_x, T_y, T_z)	3	12
O(3)	C_1 (1)	4	A (T_x, T_y, T_z)	3	12
O(4)	C_1 (1)	4	A (T_x, T_y, T_z)	3	12
H	C_i ($\bar{1}$)	2	A_u (T_x, T_y, T_z)	3	6

^{*1} [Sur95a] und [Yuz96] verwenden für Rb(1) die Punktlagensymmetrie C_i .

Die Translationssymmetrietypen der entsprechenden Punktlagensymmetrien (C_2 , C_1 , C_i) müssen mit der Faktorgruppensymmetrie C_{2h} ($2/m$) der Raumgruppe C_{2h}^6 ($C2/c$) korreliert werden (siehe auch Tabelle A1.2.-3 im Anhang 1.2.). Korrelation von Punktlagensymmetrie C_2 und Faktorgruppensymmetrie C_{2h} :

$$\begin{array}{rcccl}
 & C_2 \longrightarrow C_{2h} & & & \\
 f_\gamma & t_\gamma & & C_\zeta & a_\zeta \\
 2 & 1 & A & \begin{array}{l} \nearrow A_g \\ \searrow A_u \end{array} & \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \\
 4 & 2 & B & \begin{array}{l} \nearrow B_g \\ \searrow B_u \end{array} & \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array}
 \end{array}$$

damit ist $\Gamma_{Rb(1)} = A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$.

Korrelation von Punktlagensymmetrie C_i und Faktorgruppensymmetrie C_{2h} :

$$\begin{array}{rcccl}
 & C_i \longrightarrow C_{2h} & & & \\
 f_\gamma & t_\gamma & & C_\zeta & a_\zeta \\
 6 & 3 & A_u & \begin{array}{l} \nearrow A_u \\ \searrow B_u \end{array} & \begin{array}{l} 1 \\ 3 \end{array}
 \end{array}$$

damit ist $\Gamma_H = 3A_u + 3B_u$.

Korrelation von Punktlagensymmetrie C_1 und Faktorgruppensymmetrie C_{2h} :

$$\begin{array}{rcccl}
 & C_1 \longrightarrow C_{2h} & & & \\
 f_\gamma & t_\gamma & & C_\zeta & a_\zeta \\
 12 & 3 & A & \begin{array}{l} \nearrow A_g \\ \nearrow A_u \\ \searrow B_g \\ \searrow B_u \end{array} & \begin{array}{l} 1 \\ 3 \\ 1 \\ 3 \\ 1 \\ 3 \end{array}
 \end{array}$$

daraus folgt $\Gamma_{Rb(2)} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$.

Die gleiche Normalschwingungszuordnung gilt auch für $\Gamma_{O(1)}$, $\Gamma_{O(2)}$, $\Gamma_{O(3)}$, $\Gamma_{O(4)}$ und Γ_{Se} . Aus der Charaktertafel von C_{2h} finden wir: $\Gamma_{akustisch} = A_u + 2B_u$. Damit ergibt sich für die optischen Normalschwingungen im $Rb_3H(SeO_4)_2$ -Kristall:

$$\Gamma_{optisch/Ionen-Kristall} = 19A_g + 21A_u + 20B_g + 21B_u.$$

Von diesen Normalschwingungen sind die Symmetriotypen A_g und B_g ausschließlich Raman-aktiv, A_u und B_u hingegen sind nur IR-aktiv. Die Anzahl stimmt mit den erwarteten $3 * (2*14) - 3 = 81$ Normalschwingungen für die beiden $Rb_3H(SeO_4)_2$ -Baueinheiten in der primitiven Bravais-Zelle überein.

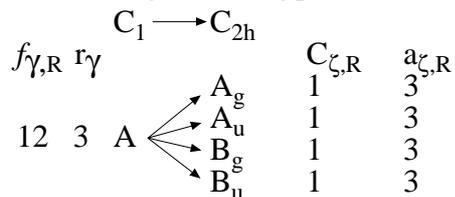
Nehmen wir nun an, daß in derselben monoklinen Kristallstruktur $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppen vorliegen, müssen wir zusätzlich zu den Gitterschwingungen von Rb(1), Rb(2) und H die inneren Schwingungen der $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppen, sowie dessen Rotations- und Gitterschwingungen betrachten. Die Gitterschwingungen der einzelnen Sauerstoffatome und des Selenatoms fallen weg. Für die Rotationsschwingungen ergibt sich folgender Rotationssymmetriotyp, wenn man annimmt, daß die $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe eine allgemeine Punktlage besetzt:

Baueinheit	Punktlagensymmetrie	n_{pB}	Rotationssymmetriotypen γ	r_γ	$f_{\gamma,R}$
$[SeO_4]^{2-}$	$C_1 (1)$	4	A (R_x, R_y, R_z)	3	12

Für die Gitterschwingungen der $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe (äußere Schwingungen der $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe) findet man:

Baueinheit	Punktlagensymmetrie	n_{pB}	Translationssymmetriotypen γ	t_γ	f_γ
$[SeO_4]^{2-}$	$C_1 (1)$	4	A (T_x, T_y, T_z)	3	12

Korrelation von Punktlagensymmetrie C_1 und Faktorgruppensymmetrie C_{2h} für den Rotationssymmetriotyp der $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe:



Für die Gitterschwingungen der $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe kann das Korrelationsdiagramm von Rb(2) verwendet werden. Damit ergibt sich folgende Normalschwingungsaufteilung für die Rotations- und Gitterschwingungen des $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe:

$$\Gamma_{Rotation [SeO_4]^{2-}} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$$

und

$$\Gamma_{Gitterschwingungen [SeO_4]^{2-}} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u .$$

Zur Bestimmung der internen „Molekülschwingungen“ geht man von einer idealen Tetraedersymmetrie (Punktgruppe T_d) der $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Gruppen aus, diese wird mit derjenigen Punktlagensymmetrie korreliert, auf welcher sich die $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Gruppe im Kristall befindet (siehe auch Tabelle A1.2.-6 im Anhang 1.2). Es gilt folgender Zusammenhang:

f_{vib}	ν_{vib}	$T_d \longrightarrow C_1$	$C_{\gamma, [\text{SeO}_4]}$	$a_{\gamma, [\text{SeO}_4]}$
4	1	$A_1 \longrightarrow A$	1	4
8	2	$E \begin{cases} \longrightarrow A \\ \longrightarrow A \end{cases}$	1 1	4 4
12	3	$F_2 \begin{cases} \longrightarrow A \\ \longrightarrow A \\ \longrightarrow A \end{cases}$	1 1 1	4 4 4
12	3	$F_2 \begin{cases} \longrightarrow A \\ \longrightarrow A \\ \longrightarrow A \end{cases}$	1 1 1	4 4 4

mit: $Z_{\text{pB}, [\text{SeO}_4]^{2-}} = 4$

Schließlich werden die Symmetrietypen der Punktlage mit den Symmetrietypen der Faktorgruppe der Kristallstruktur korreliert. Da für die Punktlage C_1 nur der Symmetriotyp A vorkommt, soll hier die Korrelation nur anhand eines Beispiels durchgeführt werden:

$C_{\gamma, [\text{SeO}_4]}$	$a_{\gamma, [\text{SeO}_4]}$	$C_1 \longrightarrow C_{2h}$	$C_{\zeta, [\text{SeO}_4]}$	$a_{\zeta, [\text{SeO}_4]}$
1	4	$A \begin{cases} \longrightarrow A_g \\ \longrightarrow A_u \\ \longrightarrow B_g \\ \longrightarrow B_u \end{cases}$	1 1 1 1	1 1 1 1

Damit lassen sich die charakteristischen Schwingungsmoden des Tetraeders (ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4) denen der $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Baueinheit in einem $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Kristall (interne Schwingungen) zuordnen, indem die jeweiligen Normalschwingungen addiert werden:

$$\Gamma_{\nu_1} = A_g + A_u + B_g + B_u$$

$$\Gamma_{\nu_2} = 2A_g + 2A_u + 2B_g + 2B_u$$

$$\Gamma_{\nu_3} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$$

$$\Gamma_{\nu_4} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$$

Somit haben wir wieder insgesamt $\Gamma_{\text{optisch/„Molekül“-Kristall}} = 19A_g + 21A_u + 20B_g + 21B_u$ Normalschwingungen (Summe aus internen Schwingungen, Rotations- und Gitterschwingungen). Anstelle der $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Baueinheiten kann auch eine zentrosymmetrische $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Gruppe (Punktgruppensymmetrie C_i) zur Beschreibung der internen Schwingungen angenommen werden, welche die Punktlagensymmetrie C_i besetzt. Die Gitterschwingungen von $\text{Rb}(1), \text{Rb}(2)$ bleiben erhalten ($\Gamma_{\text{Rb}(1)} = A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$ und $\Gamma_{\text{Rb}(2)} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$). Bei der $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Gruppe sind die Gitterschwingungen dann: $\Gamma_{\text{Gitterschwingungen } (\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}} = 3A_u + 3B_u$, für die Rotationsschwingungen der Baueinheit findet man: $\Gamma_{\text{Rotation } (\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}} = 3A_g + 3B_g$.

Bei der Bestimmung der internen „Molekülschwingungen“ muß die Symmetrie der Baugruppen mit der Punktlagensymmetrie und diese mit der Faktorgruppensymmetrie korreliert werden:

	$C_i \longrightarrow C_i$		$C_i \longrightarrow C_{2h}$	
f_{vib}	v_{vib}	$a_{\gamma, \text{H}[\text{SeO}_4]_2}$		$a_{\zeta, \text{H}[\text{SeO}_4]_2}$
24	12	$A_g \longrightarrow A_g$	24	$A_g \begin{cases} \longrightarrow A_g & 12 \\ \longrightarrow B_g & 12 \end{cases}$
30	15	$A_u \longrightarrow A_u$	30	$A_u \begin{cases} \longrightarrow A_u & 15 \\ \longrightarrow B_u & 15 \end{cases}$

Wir erhalten dann für die internen „Molekülschwingungen“:

$$\Gamma_{(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^3} = 12A_g + 12B_g + 15A_u + 15B_u .$$

In der Summe werden wieder $\Gamma_{\text{optisch/„Molekül“-Kristall}} = 19A_g + 21A_u + 20B_g + 21B_u = 81$ Normalschwingungen erhalten.

3.4.2. Raumgruppen C2 und Cc

Sobald das Wasserstoff-Atom aus seiner Lage im Zentrum der Wasserstoffbrücke ausgelenkt wird, geht die Inversionssymmetrie der Raumgruppe C2/c verloren, wenn angenommen wird, daß keine Splitpositionen des Wasserstoffatoms erlaubt sind.

Diese hypothetische Kristallstruktur ohne Inversionssymmetrie kann mit den Raumgruppen C2 oder Cc (translationengleichen Untergruppen von C2/c) beschrieben werden (siehe Abbildung 3.4.2.-1), die sich durch eine unterschiedliche Anordnung der $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Gruppen in der protonenleitenden Schicht unterscheiden. Die Zellengröße wird dabei nicht verändert. Die niedrigere Symmetrie muß in diesen Raumgruppen durch die doppelte Anzahl von Punktlagen der Rubidium-, Selen- und Sauerstoffatome ausgeglichen werden (diese zusätzlichen Punktlagen in C2 und Cc wurden in C2/c durch die Inversionssymmetrie erzeugt).

Die C-zentrierten Elementarzellen enthalten vier Formeleinheiten ($Z = 4$; $LP = 2$), damit gilt: $Z_{\text{pB}} = 2$. Die Faktorgruppensymmetrie C_2 (2) bzw. C_m (m) folgt aus dem jeweiligen Raumgruppensymbol unter Weglassung der Translationssymmetrie der Raumgruppe. Mit Hilfe der Charaktertafeln (Anhang 1.1.) für die entsprechenden Punktlagensymmetrien findet man folgende Translationssymmetrietypen („Ionen“-Kristall):

Raumgruppe Cc:

Atom	Punktlagensymmetrie	n_{pB}	Translations-symmetrietypen γ	t_γ	f_γ
Rb(1), Rb(2a), Rb(2b), Se(a), Se(b), O(1a), O(1b), O(2a), O(2b), O(3a), O(3b), O(4a), O(4b) und H(a)	C_1 (1)	2	A (T_x, T_y, T_z)	3	6

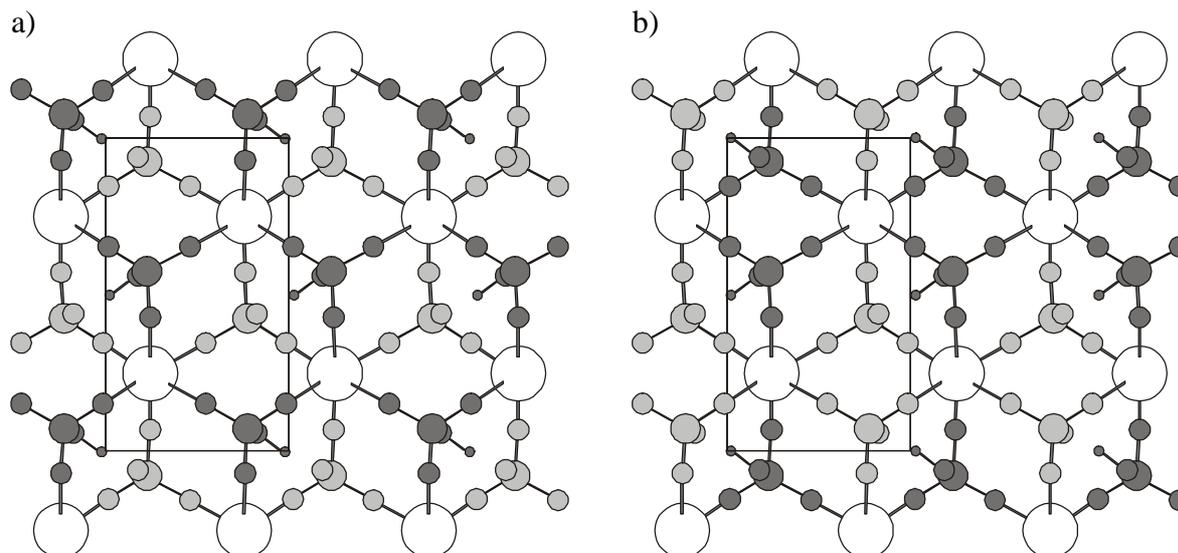


Abbildung 3.4.2.-1 Projektion parallel (001) der beiden nicht-zentrosymmetrischen, hypothetischen Strukturen von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei Raumtemperatur; weiße große Kreise Rb(1); $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ dunkelgrau; $[\text{SeO}_4]^{2-}$ hellgrau. Die möglichen Raumgruppensymmetrien leiten sich von $C2/c$ ab. a) Raumgruppe Cc; b) Raumgruppe C2.

Raumgruppe C2:

Atom	Punktlagensymmetrie	n_{pB}	Translations-symmetrietypen γ	t_γ	f_γ
Rb(1a) und Rb(1b)	C_2 (2)	1	A (T_z) B (T_x, T_y)	1 2	1 2
Rb(2a), Rb(2b), Se(a), Se(b), O(1a), O(1b), O(2a), O(2b), O(3a), O(3b), O(4a), O(4b) und H(a)	C_1 (1)	2	A (T_x, T_y, T_z)	3	6

Die Translationssymmetrietypen der entsprechenden Punktlagensymmetrien (C_1, C_2) müssen mit der Faktorgruppensymmetrie C_s bzw. C_2 (m bzw. 2) der Raumgruppen C_s^4 bzw. C_2^3 (Cc bzw. C2) korreliert werden. Korrelation von Punktlagensymmetrie C_1 und Faktorgruppensymmetrie C_s (Raumgruppe Cc):

$$\begin{array}{rcl}
 C_1 & \longrightarrow & C_s \\
 f_\gamma & t_\gamma & \\
 6 & 3 & A \begin{cases} \longrightarrow A' \\ \longrightarrow A'' \end{cases} \quad \begin{array}{cc} C_\zeta & a_\zeta \\ 1 & 3 \\ 1 & 3 \end{array}
 \end{array}$$

Daraus folgt für die Normalschwingungen eines Atoms auf der allgemeinen Punktlage mit der Raumgruppensymmetrie Cc:

$$\Gamma_{\text{allgemeine Punktlage (für Cc)}} = 3A' + 3A'';$$

für die Raumgruppe Cc ergibt sich dann:

$$\Gamma_{\text{optisch Cc "Ionen"-Kristall}} = 40A' + 41A''$$

(mit $\Gamma_{\text{akustisch Cc}} = 2A' + A''$), A' und A'' sind Raman- und IR-aktiv.

Korrelation von Punktlagensymmetrie C_1 und Faktorgruppensymmetrie C_2 (Raumgruppe C_2):

$$\begin{array}{ccc}
 & C_1 \longrightarrow C_2 & \\
 f_\gamma & t_\gamma & \\
 6 & 3 & A \begin{array}{l} \nearrow A \\ \searrow B \end{array} & C_\zeta & a_\zeta \\
 & & & 1 & 3 \\
 & & & 1 & 3
 \end{array}$$

Daraus folgt für die Normalschwingungen eines Atoms auf der allgemeinen Punktlage mit der Raumgruppensymmetrie C_2 : $\Gamma_{\text{allgemeine Punktlage (für } C_2)} = 3A + 3B$.

Korrelation von Punktlagensymmetrie C_2 und Faktorgruppensymmetrie C_2 (Raumgruppe C_2):

$$\begin{array}{ccc}
 & C_2 \longrightarrow C_2 & \\
 f_\gamma & t_\gamma & \\
 1 & 1 & A \longrightarrow A & C_\zeta & a_\zeta \\
 2 & 2 & B \longrightarrow B & 1 & 1 \\
 & & & 1 & 2
 \end{array}$$

für $Rb(1a)$ und $Rb(1b)$ gilt damit: $\Gamma_{\text{Punktlage } C_2} = A + 2B$.

Die Normalschwingungsverteilung in der Raumgruppe C_2 ist dann:

$$\Gamma_{\text{optisch } C_2 / \text{Ionen-Kristall}} = 40A + 41B$$

(mit $\Gamma_{\text{akustisch } C_2} = A + 2B$), A und B sind Raman- und IR-aktiv.

Zur Beschreibung der internen Schwingungen in den nicht-zentrosymmetrischen Strukturen kann das $(H[SeO_4]_2)^{3-}$ -Dimer ohne Inversionssymmetrie durch die beiden Monomere $[SeO_4]^{2-}$ und $[HSeO_4]^{1-}$ ersetzt werden. Zur Betrachtung der internen Schwingungen der $[SeO_4]^{2-}$ - und $[HSeO_4]^{1-}$ -Baueinheiten wird davon ausgegangen, daß beide Gruppen die Punktlage C_1 besetzen (sowohl in der Raumgruppe C_2 als auch in C_c). Damit ergibt sich für die $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe folgende Korrelation (mit $n_{pB} = 2$):

$$\begin{array}{ccc}
 & T_d \longrightarrow C_1 & \\
 f_{\text{vib}} & v_{\text{vib}} & \\
 2 & 1 & A_1 \longrightarrow A & C_{\gamma, [SeO_4]} & a_{\gamma, [SeO_4]} \\
 & & & 1 & 2 \\
 4 & 2 & E \begin{array}{l} \nearrow A \\ \searrow A \end{array} & 1 & 2 \\
 & & & 1 & 2 \\
 6 & 3 & F_2 \begin{array}{l} \nearrow A \\ \rightarrow A \\ \searrow A \end{array} & 1 & 2 \\
 & & & 1 & 2 \\
 & & & 1 & 2 \\
 6 & 3 & F_2 \begin{array}{l} \nearrow A \\ \rightarrow A \\ \searrow A \end{array} & 1 & 2 \\
 & & & 1 & 2 \\
 & & & 1 & 2
 \end{array}$$

Die Korrelation der allgemeinen Punktlage C_1 in den Raumgruppen C_2 und C_c mit der jeweiligen Faktorgruppensymmetrie führt dann zu folgenden Normalschwingungsverteilungen für die vier charakteristischen Schwingungen des Selenat-Tetraeders:

C2	Cc
interne Schwingungen $[SeO_4]^{2-}$	
$\Gamma_{v_1} = A + B$	$\Gamma_{v_1} = A' + A''$
$\Gamma_{v_2} = 2A + 2B$	$\Gamma_{v_2} = 2A' + 2A''$
$\Gamma_{v_3} = 3A + 3B$	$\Gamma_{v_3} = 3A' + 3A''$
$\Gamma_{v_4} = 3A + 3B$	$\Gamma_{v_4} = 3A' + 3A''$
Rotationsschwingung $[SeO_4]^{2-}$	
$\Gamma_{\text{Rotation } [SeO_4]^{2-}} = 3A + 3B$	$\Gamma_{\text{Rotation } [SeO_4]^{2-}} = 3A' + 3A''$
Gitterschwingungen $[SeO_4]^{2-}$	
$\Gamma_{\text{Gitterschwingungen } [SeO_4]^{2-}} = 3A + 3B$	$\Gamma_{\text{Gitterschwingungen } [SeO_4]^{2-}} = 3A' + 3A''$

Die Rotations- und Gitterschwingungen werden analog zur Betrachtung der internen Schwingungen für $C2/c$ gefunden. Für die $[HSeO_4]^{1-}$ -Gruppe findet man:

$C2$	Cc
interne Schwingungen $[HSeO_4]^{1-}$	
$\Gamma_{v_1} = A + B$	$\Gamma_{v_1} = A' + A''$
$\Gamma_{v_2} = 2A + 2B$	$\Gamma_{v_2} = 2A' + 2A''$
$\Gamma_{v_3} = 3A + 3B$	$\Gamma_{v_3} = 3A' + 3A''$
$\Gamma_{v_4} = 3A + 3B$	$\Gamma_{v_4} = 3A' + 3A''$
$\Gamma_{OH} = 3A + 3B$	$\Gamma_{OH} = 3A' + 3A''$
Rotationsschwingung $[HSeO_4]^{1-}$	
$\Gamma_{\text{Rotation } [HSeO_4]^{1-}} = 3A + 3B$	$\Gamma_{\text{Rotation } [HSeO_4]^{1-}} = 3A' + 3A''$
Gitterschwingungen $[HSeO_4]^{1-}$	
$\Gamma_{\text{Gitterschwingungen } [HSeO_4]^{1-}} = 3A + 3B$	$\Gamma_{\text{Gitterschwingungen } [HSeO_4]^{1-}} = 3A' + 3A''$

Zusammen mit den Gitterschwingungen für die Rubidiumatome erhält man dann wieder jeweils 81 optische Normalschwingungen. Eine Unterscheidung der beiden Raumgruppen $C2$ und Cc ist schwingungsspektroskopisch nicht möglich, da beide Raumgruppen die gleiche Anzahl äquivalenter Symmetrietypen aufweisen, die symmetrisch (A zu C_2 und A' zu C_s) bzw. antisymmetrisch (B zu C_2 und A'' zu C_s) zu dem in der jeweiligen Raumgruppe vorkommenden Symmetrieelement sind.

3.5. Faktorgruppenanalyse von $Rb_3H(SeO_4)_2$ in der trigonalen Kristallstruktur

Die Faktorgruppenanalyse nach der Korrelationsmethode wird für die trigonale Hochtemperaturphase von $Rb_3H(SeO_4)_2$ durchgeführt. Dabei werden ein zentrosymmetrischer Fall (Raumgruppe $R\bar{3}m$) und ein nicht-zentrosymmetrischer (Raumgruppe $R3m$) Fall betrachtet. Die Analyse wird jeweils auf zwei Arten durchgeführt, erstens ausgehend von den Punktlagensymmetrien der Atome, und zweitens unter Betrachtung der internen Schwingungen von „Molekülbaueinheiten“.

3.5.1. Raumgruppe $R\bar{3}m$

Die trigonal zentrosymmetrische Struktur von $Rb_3H(SeO_4)_2$ mit der Raumgruppensymmetrie $R\bar{3}m$ weist gesplittete Wasserstoffpositionen auf, auch wenn das Wasserstoffatom auf dem Inversionszentrum in der Mitte der Wasserstoffbrückenbindung plziert wird (vergleiche Kapitel 2.3.). Es ist nicht möglich, eine Faktorgruppenanalyse für diese Wasserstoffanordnung durchzuführen.

Zum besseren Verständnis der dynamischen Struktur von $Rb_3H(SeO_4)_2$ und um die trigonal zentrosymmetrische Hochtemperaturstruktur mit der monoklinen Phase vergleichen zu können, soll die Faktorgruppenanalyse unter Weglassung des Wasserstoffatoms durchgeführt werden. Das ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß H nicht an Schwingungen beteiligt ist. Zusätzlich weist auch O(2) eine dreifache Splitposition auf, welche jedoch auf eine ganze Position zurückgeführt werden kann. Zur Faktorgruppenanalyse wird O(2) auf 0, 0, z gesetzt.

Die R-zentrierte Elementarzelle enthält drei Formeleinheiten ($Z = 3$; $LP = 3$), damit ist Z_{pB} gleich 1, die Faktorgruppensymmetrie ist D_{3d} . Aufgrund der Punktlagenbesetzung erhält man folgende Translationssymmetrietypen:

Atom	Punktlage n- symmetrie	n_{pB}	Translations- symmetrietypen γ	t_γ	f_γ
Rb(1)	$D_{3d} (\bar{3}m)$	1	$A_{2u} (T_z)$ $E_u (T_x, T_y)$	1 2	1 2
Rb(2)	$C_{3v} (3m)$	2	$A_1 (T_x)$ $E (T_y, T_z)$	1 2	2 4
Se	$C_{3v} (3m)$	2	$A_1 (T_x)$ $E (T_y, T_z)$	1 2	2 4
O(1)	$C_s (m)$	6	$A' (T_x, T_y)$ $A'' (T_z)$	2 1	12 6
O(2) (ohne Splitposition; auf 0, 0, z)	$C_{3v} (3m)$	2	$A_1 (T_x)$ $E (T_y, T_z)$	1 2	2 4

Die Translationssymmetrietypen der entsprechenden Punktlagensymmetrien (D_{3d} , C_{3v} , C_s) müssen mit der Faktorgruppensymmetrie $D_{3d} (\bar{3}m)$ der Raumgruppe $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$ korreliert werden. Korrelation von Punktlagensymmetrie D_{3d} und Faktorgruppensymmetrie D_{3d} :

$$\begin{array}{rcccl}
 & D_{3d} \longrightarrow & D_{3d} & & \\
 f_\gamma & t_\gamma & & C_\zeta & a_\zeta \\
 1 & 1 & A_{2u} \longrightarrow & A_{2u} & 1 \\
 2 & 2 & E_u \longrightarrow & E_u & 2
 \end{array}$$

damit ist $\Gamma_{Rb(1)} = A_{2u} + E_u$. Korrelation von Punktlagensymmetrie D_{3v} und Faktorgruppensymmetrie D_{3d} :

$$\begin{array}{rcccl}
 & C_{3v} \longrightarrow & D_{3d} & & \\
 f_\gamma & t_\gamma & & C_\zeta & a_\zeta \\
 2 & 1 & A_1 \longrightarrow & A_{1g} & 1 \\
 & & & E_g & 2 \\
 4 & 2 & E \longrightarrow & A_{2u} & 1 \\
 & & & E_u & 2
 \end{array}$$

daraus folgt:

$$\Gamma_{Rb(2)} = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u ; \quad \Gamma_{Se} = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$$

$\Gamma_{O(2)}$ ohne Splitposition = $A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$. Korrelation von Punktlagensymmetrie C_s und Faktorgruppensymmetrie D_{3d} :

$$\begin{array}{rcccl}
 & C_s \longrightarrow & D_{3d} & & \\
 f_\gamma & t_\gamma & & C_\zeta & a_\zeta & a_\gamma & \\
 & & & & & a_{A'} & a_{A''} \\
 12 & 2 & A' \longrightarrow & A_{1g} & 1 & 2 & 2 + 0 \\
 & & & A_{2g} & 1 & 1 & 0 + 1 \\
 & & & E_g & 2 & 3 & 2 + 1 \\
 6 & 1 & A'' \longrightarrow & A_{1u} & 1 & 1 & 0 + 1 \\
 & & & A_{2u} & 1 & 2 & 2 + 0 \\
 & & & E_u & 2 & 3 & 2 + 1
 \end{array}$$

wir erhalten dann für $O(1)$:

$$\Gamma_{O(1)} = 2A_{1g} + A_{2g} + 3E_g + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u.$$

Damit ergibt sich für die optischen Normalschwingungen im trigonalen zentrosymmetrischen $Rb_3H(SeO_4)_2$ -Kristall ohne Wasserstoffatom folgende Verteilung:

$$\Gamma_{\text{optisch/"Ionen"-Kristall}} = 5A_{1g} + A_{2g} + 6E_g + A_{1u} + 5A_{2u} + 6E_u$$

mit: $\Gamma_{\text{akustisch}} = A_{2u} + E_u.$

Von diesen Normalschwingungen sind die Symmetrietypen A_{1g} und E_g (zweifach entartet) ausschließlich Raman-aktiv, A_{2u} und E_u (zweifach entartet) hingegen sind nur IR-aktiv, die beiden Symmetrietypen A_{2g} und A_{1u} sind IR- und Raman-inaktiv (sie sind Hyper-Raman- bzw. Resonanz-Raman-aktiv).

Die Anzahl stimmt mit den erwarteten $3 * (1 * 13) - 3 = 36$ optische Normalschwingungen für eine $Rb_3H(SeO_4)_2$ -Baueinheit (ohne Wasserstoff) in der primitiven Bravais-Zelle überein.

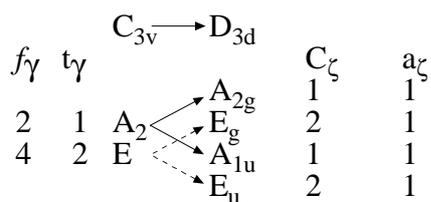
Zur Analyse der internen Schwingungen wird eine $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe auf der Punktlage C_{3v} ($3m$) angenommen ($n_{pB} = 2$). Die Rotations- und Translationssymmetrietypen der Rotations- bzw. Gitterschwingungen der $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe ergeben sich dabei wie folgt:

Baueinheit	Punktlagensymmetrie	n_{pB}	Rotationssymmetrietypen γ	r_γ	$f_{\gamma, R}$
$[SeO_4]^{2-}$	C_{3v} ($3m$)	2	$A_2 (R_z)$	1	2
			$E (R_x, R_y)$	2	4

Für die Gitterschwingungen der $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe (äußere Schwingungen der $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe) findet man:

Baueinheit	Punktlagensymmetrie	n_{pB}	Translationssymmetrietypen γ	t_γ	f_γ
$[SeO_4]^{2-}$	C_{3v} ($3m$)	2	$A_1 (T_z)$	1	2
			$E (T_x, T_y)$	2	4

Korrelation von Punktlagensymmetrie C_{3v} und Faktorgruppensymmetrie D_{3d} für den Rotationssymmetrietyper der $[SeO_4]^{2-}$ -Gruppe:



daraus folgt für die Rotationsschwingungen:

$$\Gamma_{\text{Rotation } [SeO_4]^{2-}} = A_{2g} + E_g + A_{1u} + E_u.$$

Für die Gitterschwingungen der $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Gruppe kann die Korrelationstabelle des Selenatoms verwendet werden, was dann zu folgender Normalschwingungsverteilung führt:

$$\Gamma_{\text{Gitterschwingungen } [\text{SeO}_4]^{2-}} = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u.$$

Schließlich müssen die Symmetrietypen des idealen $[\text{SeO}_4]$ -Tetraeders mit der Punktlagensymmetrie der Baugruppe C_{3v} und diese mit der Faktorgruppe D_{3d} korreliert werden:

f_{vib}	v_{vib}	$T_d \longrightarrow C_{3v}$	$a_{\gamma, [\text{SeO}_4]}$	$C_{3v} \longrightarrow D_{3d}$	C_ζ	$a_{\zeta, [\text{SeO}_4]}$
2	1	$A_1 \longrightarrow A_1$	2	$A_1 \begin{cases} \longrightarrow A_{1g} \\ \longrightarrow A_{2u} \end{cases}$	1	1
4	2	$E \longrightarrow E$	4	$E \begin{cases} \longrightarrow E_g \\ \longrightarrow E_u \end{cases}$	2	1
6	3	$F_2 \begin{cases} \longrightarrow A_1 \\ \longrightarrow E \end{cases}$	2	$A_1 \begin{cases} \longrightarrow A_{1g} \\ \longrightarrow A_{2u} \end{cases}$	1	1
			4	$E \begin{cases} \longrightarrow E_g \\ \longrightarrow E_u \end{cases}$	2	1
6	3	$F_2 \begin{cases} \longrightarrow A_1 \\ \longrightarrow E \end{cases}$	2	$A_1 \begin{cases} \longrightarrow A_{1g} \\ \longrightarrow A_{2u} \end{cases}$	1	1
			4	$E \begin{cases} \longrightarrow E_g \\ \longrightarrow E_u \end{cases}$	2	1

Das Korrelationsdiagramm liefert folgende Normalschwingungsverteilung für die charakteristischen Tetraederschwingungen:

$$\Gamma_{v_1} = A_{1g} + A_{2u}$$

$$\Gamma_{v_2} = E_g + E_u$$

$$\Gamma_{v_3} = A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$$

$$\Gamma_{v_4} = A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$$

Was zusammen mit den Gitterschwingungen von Rb(1) ($\Gamma_{\text{Rb}(1)} = A_{2u} + E_u$) und Rb(2) ($\Gamma_{\text{Rb}(2)} = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$), wie zu erwarten, wieder zu den 36 optischen Normalschwingungen führt (E_g und E_u sind je 2-fach entartet):

$$\Gamma_{\text{optisch/"Molekül"-Kristall}} = 5A_{1g} + A_{2g} + 6E_g + A_{1u} + 5A_{2u} + 6E_u.$$

3.5.2. Raumgruppe R3m

Analog zu den Betrachtungen in der monoklinen Phase kann auch in der trigonalen Phase eine nicht-zentrosymmetrische Struktur abgeleitet werden. Dabei geht man von der zu $R\bar{3}m$ translationengleichen Untergruppe $R3m$ aus. In $R3m$ werden die Atompositionen, die in $R\bar{3}m$ durch die Inversionssymmetrie erzeugt wurden, durch zusätzliche Punktlagen ersetzt. So sind für Rb(2), Se, O(1) und O(2) jetzt zwei Punktlagen anzugeben: Rb(2a) + Rb(2b); Se(a) + Se(b); O(1a) + O(1b) und O(2a) + O(2b). Bei Rb(1) wird die fehlende Inversionssymmetrie durch eine Änderung der Punktlagensymmetrie ausgeglichen ($R\bar{3}m \rightarrow R3m$). Im Falle des Wasserstoffs betrachten wir nur die Atomlage H(a) (vergleiche Kapitel 2.3.), H(b) ist in diesem Fall nicht besetzt. Die R-zentrierte Elementarzelle enthält drei Formeleinheiten ($Z = 3$; $LP = 3$), damit ist Z_{pB} gleich 1, die Faktorgruppensymmetrie ist C_{3v} .

Aufgrund der Punktlagenbesetzung erhält man folgende Translationssymmetrietypen:

Atom	Punktlagen-symmetrie	n_{PB}	Translations-symmetrietypen γ	t_γ	f_γ
Rb(1), Rb(2a), Rb(2b), Se(a), Se(b), O(2a), O(2b), H(a)	C_{3v} (3m)	1	A_1 (T_z) E (T_x, T_y)	1 2	1 2
O(1a), O(1b)	C_s (m)	3	A' ($T_{x,y}$) A'' (T_z)	2 1	6 3

Damit müssen also zwei Korrelationstabellen betrachtet werden. Wir wollen als Erstes die Korrelation für das O(1a) und O(1b)-Atom betrachten:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & C_s \longrightarrow C_{3v} & & & & \\
 f_\gamma & t_\gamma & & C_\zeta & a_\zeta & a_{A'} & a_{A''} \\
 6 & 2 & A' \begin{array}{l} \nearrow A_1 \\ \searrow A_2 \\ \dashrightarrow E \end{array} & 1 & 2 & 2 & + 0 \\
 3 & 1 & A'' \begin{array}{l} \nearrow A_1 \\ \searrow A_2 \\ \dashrightarrow E \end{array} & 1 & 1 & 0 & + 1 \\
 & & & 2 & 3 & 2 & + 1
 \end{array}$$

damit folgt für die Normalschwingungen:

$$\Gamma_{\text{O}(1a)} = 2A_1 + A_2 + 3E$$

$$\Gamma_{\text{O}(1b)} = 2A_1 + A_2 + 3E.$$

Für alle anderen Atompositionen finden wir:

$$\begin{array}{cccc}
 f_\gamma & t_\gamma & C_{3v} \longrightarrow C_{3v} & C_\zeta & a_\zeta \\
 1 & 1 & A_1 \longrightarrow A_1 & 1 & 1 \\
 2 & 2 & E \longrightarrow E & 2 & 1
 \end{array}$$

was dann folgenden Normalschwingungsverteilungen entspricht:

$$\Gamma_{\text{O}(2a)} = A_1 + E; \Gamma_{\text{O}(2b)} = A_1 + E; \Gamma_{\text{Se}(a)} = A_1 + E; \Gamma_{\text{Se}(b)} = A_1 + E; \Gamma_{\text{Rb}(1)} = A_1 + E; \Gamma_{\text{Rb}(2a)} = A_1 + E; \Gamma_{\text{Rb}(2b)} = A_1 + E \text{ und } \Gamma_{\text{H}} = A_1 + E.$$

Damit erhalten wir dann insgesamt 39 optische Normalschwingungen ($14 * 3 - 3 = 39$):

$$\Gamma_{\text{optisch/Ionen-Kristall}} = 11A_1 + 2A_2 + 13E$$

(mit: $\Gamma_{\text{akustisch}} = A_1 + E$).

Von diesen Normalschwingungen sind die Symmetrietypen A_1 und E (zweifach entartet) Raman- und IR-aktiv. Die Symmetrietype A_2 ist IR- und Raman-inaktiv (Hyper-Raman- bzw. Resonanz-Raman-aktiv). Bei der Betrachtung der internen Schwingungen kann, bedingt durch die fehlende Inversionssymmetrie, zwischen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ - und $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Baueinheiten unterschieden werden (im Gegensatz zum inversionssymmetrischen, trigonalen Fall, wo wir ja nur eine zentrosymmetrisches $[\text{SeO}_4]_2$ -Gruppe betrachten konnten).

Wir finden folgende Rotations- und Translationssymmetrietypen der beiden Baugruppen, wenn wir annehmen, daß beide Baueinheiten die Punktlage 3m besetzen:

Baueinheit	Punktlagensymmetrie	n_{pB}	Rotationssymmetrietypen γ	r_γ	$f_{\gamma, R}$
[SeO ₄] ²⁻	C _{3v} (3m)	1	A ₂ (R _z)	1	1
			E (R _x , R _y)	2	2
[HSeO ₄] ¹⁻	C _{3v} (3m)	1	A ₂ (R _z)	1	1
			E (R _x , R _y)	2	2

Baueinheit	Punktlagensymmetrie	n_{pB}	Translationssymmetrietypen γ	t_γ	f_γ
[SeO ₄] ²⁻	C _{3v} (3m)	1	A ₁ (T _z)	1	1
			E (T _x , T _y)	2	2
[HSeO ₄] ¹⁻	C _{3v} (3m)	1	A ₁ (T _z)	1	1
			E (T _x , T _y)	2	2

Die Korrelation von Punktlagensymmetrie C_{3v} und Faktorgruppensymmetrie C_{3v} liefert folgende Normalschwingungsverteilung für die Rotations- und Gitterschwingungen:

f_γ	t_γ	C _{3v} → C _{3v}	C _ζ	a _ζ
1	1	A ₁ → A ₁	1	1
2	2	E → E	2	1
1	1	A ₂ → A ₂	1	1

daraus folgt für die Rotationsschwingungen:

$$\Gamma_{\text{Rotation [SeO}_4\text{]}^{2-}} = A_2 + E; \Gamma_{\text{Rotation [HSeO}_4\text{]}^{1-}} = A_2 + E.$$

Für die Gitterschwingungen findet man:

$$\Gamma_{\text{Gitterschwingungen [SeO}_4\text{]}^{2-}} = A_1 + E; \Gamma_{\text{Gitterschwingungen [HSeO}_4\text{]}^{1-}} = A_1 + E.$$

Schließlich müssen die Symmetrietypen der [SeO₄]²⁻- und der [HSeO₄]¹⁻-Gruppe mit der Punktlagensymmetrie der Baueinheit C_{3v} und diese mit der Faktorgruppe C_{3v} korreliert werden. Für [SeO₄]²⁻ ist dann folgende Korrelationstabelle zu betrachten:

f_{vib}	ν_{vib}	T _d → C _{3v}	$a_{\gamma, [\text{SeO}_4]}$	C _{3v} → C _{3v}	C _ζ	$a_{\zeta, [\text{SeO}_4]}$
1	1	A ₁ → A ₁	1	A ₁ → A ₁	1	1
2	2	E → E	2	E → E	2	1
3	3	F ₂ → A ₁	1	A ₁ → A ₁	1	1
			2	E → E	2	1
3	3	F ₂ → A ₁	1	A ₁ → A ₁	1	1
			2	E → E	2	1

Damit findet man folgende Normalschwingungsverteilung für die charakteristischen Tetraeder-Schwingungen für die [SeO₄]²⁻-Gruppe:

$$\Gamma_{\nu_1} = A_1$$

$$\Gamma_{\nu_2} = E$$

$$\Gamma_{\nu_3} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{\nu_4} = A_1 + E$$

Analog findet man für die $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Gruppe: $\Gamma_{[\text{HSeO}_4]^{1-}} = 4A_1 + 4E$, was zusammen mit den Gitterschwingungen von Rb(1), Rb(2a) und Rb(2b) (jeweils $\Gamma_{\text{Rb}} = A_1 + E$) wieder zu den 39 optischen Normalschwingungen führt:

$$\Gamma_{\text{optisch/"Molekül"-Kristall}} = 11A_1 + 2A_2 + 13E.$$

3.6. Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse

Die Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse sind in Tabelle 3.6.-1 zusammengestellt. Für die beiden zentrosymmetrischen Raumgruppen fällt auf, daß die Normalschwingungen entweder ausschließlich IR- oder ausschließlich Raman-aktiv sind. Die Normalschwingungen der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen sind alle IR- und Raman-aktiv. Ist jedoch keine zentrosymmetrische Punktlage besetzt, sind immer die gleiche Anzahl von IR-aktiven und Raman-aktiven Symmetrietypen an einer Schwingungsmoden beteiligt. In der Raumgruppe $C2/c$ befindet sich nur das Wasserstoffatom auf einer zentrosymmetrischen Punktlage, so daß in diesem Fall keine Raman-aktiven Symmetrietypen vorkommen. Im trigonalen zentrosymmetrischen Fall ist dies auch für Rb(1) der Fall, da auch hier eine zentrosymmetrische Punktlage eingenommen wird. Die Ergebnisse für die monoklinen und trigonalen Strukturen lassen sich nur dann vergleichen, wenn von einer gleich großen primitiven Bravais-Zelle, bzw. von der gleichen Anzahl von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Gruppen, ausgegangen wird. Die Anzahl der Formeleinheiten in der primitiven monoklinen Bravais-Zelle ist zwei und in der primitiven trigonalen dagegen eins. Da eine Halbierung der monoklinen Normalschwingungsverteilung nicht möglich ist, bleibt nur eine Verdopplung der trigonalen Normalschwingungen (siehe dazu auch Diskussion der Bandenzuordnung in Kapitel 4.3.). Vergleichen wir dann die beiden zentrosymmetrischen Fälle $R\bar{3}m$ und $C2/c$, so zeigt sich, daß bei den meisten Schwingungsmoden $1/3$ der Normalschwingungen im trigonalen Fall entartet sind. Nur bei den internen Schwingungen ν_1 und ν_2 ist das anders. Bei ν_1 tritt keine Entartung auf, bei ν_2 dagegen sind die Hälfte der Normalschwingungen entartet. Im trigonalen Fall werden zwei Normalschwingungen (bzw. vier in der verdoppelten Zelle) sowohl IR- als auch Raman-inaktiv. Diese Normalschwingungen, welche sowohl für die Raumgruppensymmetrie $R\bar{3}m$ als auch für $R3m$ auftreten, können den Rotationsschwingungen der $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Baueinheit bzw. im nicht-zentrosymmetrischen Fall auch der $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Gruppe zugeordnet werden. Die Ergebnisse dieser Faktorgruppenanalyse werden unter besonderer Berücksichtigung der internen Selenatschwingungen ν_1 und ν_3 in Kapitel 4.3. für die in dieser Untersuchung experimentell bestimmten Banden diskutiert. Dabei werden neben den zentrosymmetrischen Raumgruppen auch die hypothetischen nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen betrachtet.

Tabelle 3.6.-1 Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse für die monoklinen und die trigonalen Kristallstrukturen von $\text{Rb}_3\text{H}[\text{SeO}_4]_2$. Dabei wird die Normalschwingungsaufteilung pro primitiver Bravais-Zelle für den Ionenkristall (nur Gitterschwingungen) und für den „Molekülkristall“ (separate Betrachtung der internen Schwingungen der $[\text{SeO}_4]^{2-}$ - und $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Gruppen) angegeben. Beide Schwingungsaufteilungen sind - hinsichtlich der erhaltenen Symmetrietypen - miteinander identisch.

Raumgruppe	Monoklin						Trigonal			
	C2/c		C2		Cc		$\text{R}\bar{3}\text{m}$		R3m	
Bestimmung Kristallstruktur	Neutronen-Pulver [Mel96b]		hypothetisch		hypothetisch		Neutronen-Einkristall [Mel96c]		hypothetisch	
Zentrosymmetrisch	ja		nein		nein		ja (Weglassung der H-Atome)		nein	
Kristalltyp	Ionen	Molekül	Ionen	Molekül	Ionen	Molekül	Ionen	Molekül	Ionen	Molekül
Rb(1a)	$A_g+A_u+2B_g+2B_u$	$A_g+A_u+2B_g+2B_u$	A+2B	A+2B	$3A'+3A''$	$3A'+3A''$	$A_{2u}+E_u$	$A_{2u}+E_u$	A_1+E	A_1+E
Rb(1b)	-	-	A+2B	A+2B	-	-	-	-	-	-
Rb(2a)	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	3A+3B	3A+3B	$3A'+3A''$	$3A'+3A''$	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$	A_1+E	A_1+E
Rb(2b)	-	-	3A+3B	3A+3B	$3A'+3A''$	$3A'+3A''$	-	-	A_1+E	A_1+E
Se(a)	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$	-	A_1+E	-
Se(b)	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	A_1+E	-
O(1a)	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	$2A_{1g}+A_{2g}+3E_g+A_{1u}+2A_{2u}+3E_u$	-	$2A_1+A_2+3E$	-
O(1b)	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	$2A_1+A_2+3E$	-
O(2a)	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$	-	A_1+E	-
O(2b)	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	A_1+E	-
O(3a)	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	-	-
O(3b)	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	-	-
O(4a)	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	-	-
O(4b)	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	-	-
H	$3A_u+3B_u$	$3A_u+3B_u$	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	A_1+E	-
$\nu_1 [\text{SeO}_4]^{2-}$	-	$A_g+A_u+B_g+B_u$	-	A+B	-	$A'+A''$	-	$A_{1g}+A_{2u}$	-	A_1
$\nu_2 [\text{SeO}_4]^{2-}$	-	$2A_g+2A_u+2B_g+2B_u$	-	2A+2B	-	$2A'+2A''$	-	E_g+E_u	-	E
$\nu_3 [\text{SeO}_4]^{2-}$	-	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$	-	A_1+E
$\nu_4 [\text{SeO}_4]^{2-}$	-	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$	-	A_1+E
$\nu_1 [\text{HSeO}_4]^{1-}$	-	-	-	A+B	-	$A'+A''$	-	-	-	A_1
$\nu_2 [\text{HSeO}_4]^{1-}$	-	-	-	2A+2B	-	$2A'+2A''$	-	-	-	E
$\nu_3 [\text{HSeO}_4]^{1-}$	-	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	A_1+E
$\nu_4 [\text{HSeO}_4]^{1-}$	-	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	A_1+E
$\nu_{\text{OH}} [\text{HSeO}_4]^{1-}$	-	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	A_1+E
Rotationsschw. $[\text{SeO}_4]^{2-}$	-	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	$A_{2g}+E_g+A_{1u}+E_u$	-	A_2+E
Gitterschw. $[\text{SeO}_4]^{2-}$	-	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$	-	A_1+E
Rotationsschw. $[\text{HSeO}_4]^{1-}$	-	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	A_2+E
Gitterschw. $[\text{HSeO}_4]^{1-}$	-	-	-	3A+3B	-	$3A'+3A''$	-	-	-	A_1+E
Z_{pB}	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
akustisch	A_u+2B_u	A_u+2B_u	A+2B	A+2B	$2A'+A''$	$2A'+A''$	$A_{2u}+E_u$	$A_{2u}+E_u$	A_1+E	A_1+E
Anzahl der optischen	81	81	81	81	81	81	36	36	39	39
IR-aktiv	42	42	81	81	81	81	17	17	39	39
Raman-aktiv	39	39	81	81	81	81	17	17	39	39
inaktiv	-	-	-	-	-	-	2	2	2	2
Anzahl der Normalsch.	84	84	84	84	84	84	39	39	42	42

4. IR Messungen

Die in der Literatur vorliegenden schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ im IR-Bereich wurden größtenteils mit der Raman-Methode durchgeführt [Yuz96, Sur95a, Sur96, Mats98a]. IR-Messungen in ausreichender Qualität liegen in der vorliegenden Literatur nicht vor [Zel90, Sur95a]. Um jedoch ein vollständiges Bild von den schwingungsspektroskopischen Vorgängen in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ zu erhalten, ist die Durchführung von hochqualitativen Untersuchungen mit der FTIR-MS-Methode an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Einkristallen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt worden, notwendig. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen sollen in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

4.1. Experimentelles

Die temperaturabhängigen IR-Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Einkristallen wurden mit einem IFS66/MCT-D26 FTIR-Mikroskop-Spektrometer der Firma Bruker an der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Die Temperaturregelung erfolgte mit dem Heiz/Kühltisch-System LINCAM FTIR 600 der Firma Lincam, dieses Gerät ermöglicht eine relative Temperaturgenauigkeit von ± 0.1 K. Temperaturabhängige Meßreihen, mit unterschiedlichen Meßbereichen und Temperaturschritten, wurden im Bereich von Raumtemperatur bis 503 K mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K pro Minute durchgeführt. Die Probenkammer des Heiz/Kühltisches sowie der Strahlengang vom Objektiv zur Probe wurden während der Messungen mit trockener Luft gespült. Damit konnte der Einfluß der Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen werden. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Messungen erst nach ausreichender Spülung mit trockener Luft begonnen (Spülzeit ca. 10 Minuten). Bei 15facher Vergrößerung des IR-Mikroskopobjektivs wurde eine Aperturblende von 0.6 mm verwendet. Mit dieser optischen Einstellung konnte ein Meßfleck von 60 μm Durchmesser betrachtet werden. Unpolarisierte Transmissionsmessungen wurden in einem Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} durchgeführt. Die verwendete spektrale Bandbreite betrug 4 cm^{-1} . Es wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Halbleiterdetektor (MCT) mit eingeschalteter elektronischer Verstärkung verwendet. Die für die Bandenauswertung verwendeten Probenmessungen wurden größtenteils mit ca. 1200 Scans (10 Minuten Meßzeit) durchgeführt, die Referenzmessung (Leermessung jeweils vor Beginn einer temperaturabhängigen Meßreihe) mit ca. 2400 Scans (20 Minuten Meßzeit). Durch die große Anzahl der Scans wurden die statistischen Schwankungen, welche zum Beispiel aus minimalen Temperaturbewegungen des außerordentlich filigranen Goldgitters beim Aufheizen und durch die geringe Probengröße resultierten, niedrig gehalten. Testmessungen wurden meist mit 100 Scans durchgeführt. Die Instrumentsteuerung, die Datenerfassung sowie erste Datenauswertungen erfolgten mit dem Programmpaket OPUS 2.1-OS2 der Firma Bruker. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig IR-Transmissionsmessungen mit einem Mikroskopspektrometer an kleinen $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Einkristallen durchgeführt. Die für die IR-Messungen verwendeten Kristalle zeigten eine tafelige, pseudohexagonale Ausbildung mit Kantenlängen von ca. 10 - 60 μm und Dicken von ca. 2 - 5 μm . Die durchsichtigen Kristalle wurden durch Rekristallisation von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Lösung auf Goldgittern gezüchtet.

Für die von Schranz et al. und Chen et al. durchgeführten optischen Untersuchungen (VIS) an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ wurden Kristalle verwendet, bei denen die Rekristallisation auf Glasträgern erfolgte [Sch91, Che97]. Die Verwendung von Glasträgern ist für IR-Transmissionsmessungen jedoch nicht möglich, da Glas im Bereich ab ca. 2000 cm^{-1} bis zu kleinen Wellenzahlen starke Absorption zeigt. Aus diesem Grund wurden die $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Kristalle auf Goldgittern, wie sie auch in der Elektronenmikroskopie verwendet werden, gezüchtet. Zur Durchführung der Kristallisation wurden $0.5\ \mu\text{l}$ $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Lösung mit einer μl -Pipette auf die Goldgitter aufgegeben. Es wurden Goldgitter mit einer Maschengröße von $63\ \mu\text{m}$ verwendet (TEM-Goldgitter der Firma Sigma, 600Mesh). Die Gitter waren während der Kristallisation mit Hilfe einer kleinen Zange freitragend montiert worden. Die $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Lösung verdunstete relativ schnell, und es rekristallisierten sehr schön ausgebildete, idiomorphe $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Kristalle.

Aufgrund der hohen Oberflächenspannung von hochkonzentrierter $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Lösung wuchsen die Kristalle sehr gut ausgerichtet, parallel zur Gitteroberfläche. Dabei traten einerseits größere Kristalle auf, die ganze Goldmaschen einnahmen. Diese größeren Kristalle waren häufig verzwillingt, dabei traten die typischen Zwillingsformen, Domänenstrukturen und Auslöschungen auf [Gos04, Sch91, Che97].

Neben den großen Kristallen wurden auch kleinere pseudo-hexagonale Kristalle erhalten. Diese kleinen Kristalle nahmen nur einen Teil einer Masche ein und waren häufig Einkristalle mit nur einer Domäne. Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops wurde sichergestellt, daß für die IR-Messungen nur einzelne Domäne verwendet wurden. Gleichzeitig wurde das optische Verhalten der für die Messungen verwendeten $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Einkristalle überprüft [Sch91]. Als Ausgangssubstanz für die Kristallzüchtung wurde sehr fein gemörsertes Material verwendet, welches aus bis zu 0.2 cm großen, klaren und farblosen $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Einkristallen bestand, das aus den Kristallzüchtungen von A. Bohn [Boh94] stammte.

Messungen an großen $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Einkristallen (bis ca. $100\ \mu\text{m}$ Durchmesser und ca. $20\ \mu\text{m}$ Dicke und größer) konnten nicht durchgeführt werden, da bei diesen Kristallen im interessanten Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} eine starke Absorptionskante auftrat (siehe Abbildung 4.1.-1), so daß eine IR-Messung nicht möglich war. Diese starke Absorptionskante war auch schon von Zelezny et al. [Zel90] und Melzer [Mel96e] beobachtet worden, was bei beiden Autoren dazu führte, daß keine Transmissionsmessungen durchgeführt wurden. Bei Kristallbruchstücken traten zusätzlich störende optische Effekte auf, die durch den muschligen Bruch von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Kristallen verursacht wurden.

Es wurden zahlreiche Transmissions-, Reflexions- sowie KBr-Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ durchgeführt, um einen Überblick über die Varianz und Qualität der Daten zu bekommen. So konnte zum Beispiel bei einigen Einkristallmessungen verschiedene, im Bereich von 7000 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} auftretende, breite Banden (FWHM ca. 500 cm^{-1}) beobachtet werden (siehe Abbildung 4.1.-2). Diese über den Frequenzbereich sinusförmig verteilten Banden zeigten Maxima und Minima bei unterschiedlichen Wellenzahlen. Vermutlich werden diese Erscheinungen durch IR-optische Effekte an den Kristalloberflächen induziert. Neben der bereits erwähnten starken IR-Absorption treten noch weitere Oberflächeneffekte auf, so ist eine Messung von Pulverproben in Reflexion [nach Hös96], sowie von unbehandelten großen Kristallen in Reflexion nicht möglich [siehe auch Zel90].

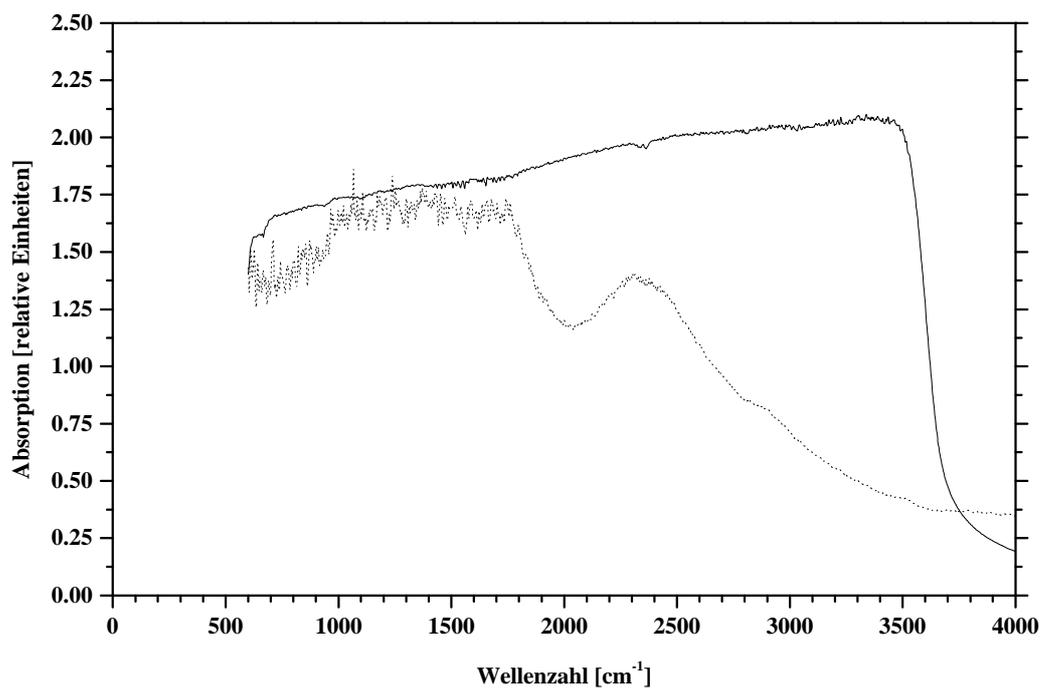


Abbildung 4.1.-1 IR-Einkristallspektren an großen $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Kristallen: a) an einem ca. 50 μm dicken Kristall (durchgezogene Linie) und b) an einem ca. 20 μm dicken Kristall (punktierte Linie).

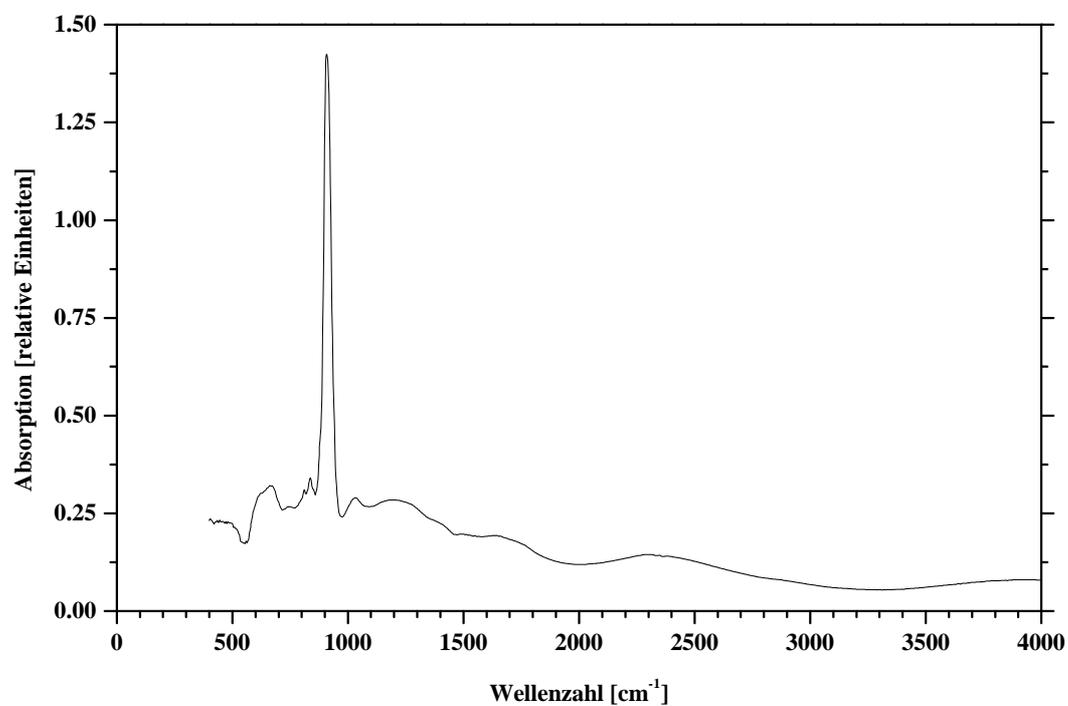


Abbildung 4.1.-2 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei 298 K; der Kristall wurde durch Rekrystallisation auf einem TEM-Goldgitter gezüchtet; die Dicke des Kristalls betrug ca. 5 μm (Messung RB5).

Des Weiteren konnten IR-optische Aufhellungen [Lan77] bei Einkristall-Transmissionsmessungen beobachtet werden. Diese traten vor allem bei Messungen auf, bei denen der Meßfleck auch die Grenzfläche von Kristall und Goldgitter mit einschloß. Dabei traten bei einigen Kristallen im Bereich von ca. 500 cm^{-1} recht starke negative Extinktionen auf.

Diese optischen Aufhellungen konnten bei den entsprechenden Kristallen auch unter dem Lichtmikroskop als einem der Beckeschen-Linie sehr ähnlichen Effekt [Kle90] beobachtet werden. Da dieser Effekt ab einer gewissen Intensität auch zu Bandenverschiebungen führen kann [Lan77], wurden nur Messungen betrachtet, bei denen die optische Aufhellung zu vernachlässigen war bzw. nur einen geringen Einfluß auf benachbarte Banden hatte (siehe Abbildung 4.1-2). Möglicherweise sind die in der Literatur zitierten und auch hier beobachteten breiten Absorptionsbanden sowie das sogenannte „Evan’s hole“ [Eva62, Fuk92] auch auf IR-optische Extinktionseffekte zurückzuführen (welche scheinbar in Ramanmessungen nicht auftreten). Diese werden wahrscheinlich durch die Oberflächenbeschaffenheit von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Kristallen induziert.

4.2. Messungen und Datenanalyse

Bei Durchführung erster temperaturabhängiger IR-Transmissionsmessungen zeigte sich, daß die Betrachtung eines kleinen Temperaturbereichs in der Nähe von T_C nicht ausreichend war, um die schwingungsspektroskopischen Vorgänge der Phasenumwandlung bei 449 K von der monoklinen Phase III in die trigonale Phase I zu studieren. Aus diesem Grund wurden die temperaturabhängigen Meßreihen an einem $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Einkristall in verschiedenen Temperaturbereichen durchgeführt (siehe Tabelle 4.2.-1).

Tabelle 4.2.-1 IR-Transmissionsmessungen an einem $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Einkristall; temperaturabhängige Meßreihen.

Meßreihenbezeichnung	Temperaturbereich [K]	Meßpunkte [K] bzw. ΔT [K]	Anzahl der Messungen	Abbildungen
RB5 ^{*1}	298 - 503	298 bis 423: $\Delta T = 25$ 443 bis 483: $\Delta T = 10$ + Messung bei 503 K	12	4.1.-2 S. 41; 4.2.-2 und 4.2.-3 S. 46; A2.-1 und A2.-2 S. 153
RB16	442 - 462	$\Delta T = 2$	11	4.2.-1 S. 43; A2.-3 und A2.-4 S. 154
RB24	403 - 503	$\Delta T = 5$	20	A2.-5 und A2.-6 S. 155
RB26	463 - 493	$\Delta T = 2$	16	A2.-7 und A2.-8 S. 156

^{*1} Bei RB5 wurden die Referenzmessungen für jeden Temperaturschritt durchgeführt.

Die Bandenanalyse wurde mit dem Programm PeakFit 4.0 [Pea95] durchgeführt. Zur Fitparameteroptimierung wurde die nicht-lineare Levenburg-Marquardt-Least-Squares Minimierungsfunktion von PeakFit verwendet. Diese Funktion eignet sich besonders beim Simultanfit von sehr unterschiedlichen Bandenparametern, wie sie auch in den hier vorgestellten Spektren vorkommen.

Um die Anzahl der Parameter so gering wie möglich zu halten, wurde eine einfache Gauss-Funktion (Gleichung 4.2-1) zur Beschreibung der Banden verwendet.

$$y = a_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right] \quad (4.2.-1)$$

mit a_0 = Amplitude; a_1 = Zentrum und $a_2 = \text{HWHM}/(2 \cdot \ln 2)^{1/2}$ = Standardabweichung; HWHM = Halbwertsbreite. Anhand der Raumtemperaturmessung des Datensatzes RB5 soll die Beschaffenheit der Spektren erläutert werden (siehe Abbildung 4.1.-2).

Im Bereich von 1200 cm^{-1} bis ca. 4000 cm^{-1} treten sehr breite (HWHM von ca. 118 cm^{-1}), sich gegenseitig überlagernde Banden auf. Diese breiten Banden zeigen auch eine relativ geringe Temperaturabhängigkeit.

Zwischen 650 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} treten Banden mit vergleichsweise geringen Halbwertsbreiten von ca. 12 cm^{-1} bis ca. 71 cm^{-1} auf, wobei die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Banden in diesem Teil des Spektrums jedoch sehr unterschiedlich sind. Dabei sind nahezu alle Banden in diesem Bereich von ihren benachbarten Banden überlagert. In diesem schmalen Frequenzbereich konnten recht starke temperaturabhängige Effekte gefunden werden (siehe auch Abbildung 4.2.-1). Der Untergrund dieses Bereichs ist von einigen sehr breiten Absorptionsmaxima bestimmt.

Im Bereich von 400 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} tritt ein Absorptionsminimum auf, wobei bei unterschiedlichen Messungen die Intensitätsverhältnisse jedoch sehr variabel sind (vergleiche Kapitel 4.1.). Zu kleinen Wellenzahlen hin wird die Qualität der Daten schlechter, da hier die meßanordnungsbedingte Frequenzgrenze des Spektrometers erreicht wird.

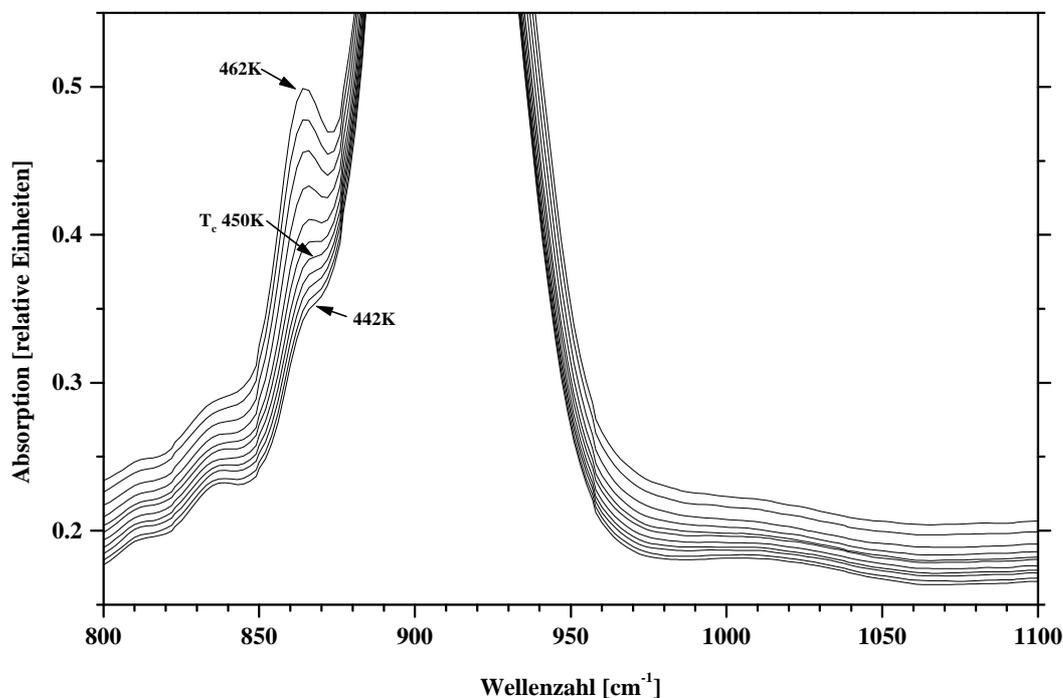


Abbildung 4.2.-1 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ als Funktion der Temperatur (442 K bis 462 K mit einem ΔT von 2 K); der untersuchte Temperaturbereich schließt den Phasenübergang bei ca. 450 K mit ein; besonders deutliche Intensitätsänderungen bei ca. 860 cm^{-1} ; Messung RB16.

Erste Datenfits waren in einem Bereich von 600 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} versucht worden. Im Anhang A2. ist ein Fitergebnis (Fit K3 für Meßreihe RB5) für diesen größeren Fitbereich angegeben (siehe Abbildung A2.-1 und A2.-2). Im Fit K3 wurden 16 Gauss-Funktionen und eine lineare Untergrundfunktion gefittet. Dabei wurde jedoch nach einigen Fitversuchen klar, daß eine simultane Bestimmung der teilweise doch sehr unterschiedlichen und zahlreichen Bandenparameter (bis zu 60 Fitparameter) für die verschiedenen temperaturabhängigen Datensätze nicht ohne weiteres möglich war.

Die Analyse der temperaturabhängigen IR-Spektren aller durchgeführten Meßreihen wurde aus diesem Grund auf einen Bereich von 800 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} beschränkt. Ein phänomenologisches Modell müßte dabei vor allem die extrem starken, temperaturabhängigen Intensitätsänderungen, die bei einer Wellenzahl von 860 cm^{-1} auftraten, erklären können (siehe Abbildung 4.2.-1). Augenscheinlich sollte dieser deutlich sichtbare Effekt einfach zu beschreiben sein, doch durch das Auftreten von Bandenüberlappungen und damit einhergehenden Parameterkopplungen konnte erst durch eine sorgfältige Parameteranalyse ein brauchbares phänomenologisches Modell gefunden werden. Bei dieser Parameteranalyse wurde von einem Startmodell ausgegangen, in dem alle Parameter frei variiert werden konnten. Durch eine iterative Vorgehensweise wurden diejenigen Parameter festgesetzt, welche durch konstante Werte oder lineare Funktionen beschrieben werden konnten. Auf diese Weise wurden nach und nach die freien Parameter immer weiter verringert. Dabei wurden die Parameter für einen Temperaturbereich in der Nähe der Phasenumwandlung optimiert. Das letztendlich für den betrachteten Frequenzbereich gefundene Fitmodell (U1c) umfaßte 9 Banden und drei Untergrundterme, zusammen also 12 Gauss-Funktionen mit insgesamt 20 freien Parametern.

In Abbildung 4.2.-2 und 4.2.-3 sind Spektrenfits der Meßreihe RB5 für die beiden Endpunkte (siehe auch Tabelle 4.2.-1) des untersuchten Temperaturbereichs bei 298 K und 503 K gezeigt. Aus den Fitplots ist ersichtlich, daß das gefundene Modell auch für diese, am weitesten von der Phasenumwandlung entfernten Temperaturen sehr gut paßt. Die gute Fitqualität konnte auch an den hier nicht angegebenen Meßfehlern und R-Werten beobachtet werden. Fitplots der Meßreihen RB16, RB24 und RB26 sind im Anhang A2. angegeben, dabei sind analog zu den Plots für die Meßreihe RB5 jeweils die niedrigste und die höchste Temperatur der jeweiligen Meßreihe angegeben.

Für alle Meßreihen konnte eine geringe oder eine lineare Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreitenwerte beobachtet werden. Im Verlauf des iterativen Verfeinerungsprozesses konnten alle Halbwertsbreiten festgelegt werden. Dabei wurden Gruppen von Banden, bei denen zwischen den einzelnen Halbwertsbreiten nur sehr geringe Unterschiede auftraten (Unterschied der Halbwertsbreiten mehr als eine Größenordnung kleiner als die spektrale Auflösung), mit der gleichen Halbwertsbreite beschrieben. So wurde für die vier Banden bei kleinen Wellenzahlen (810 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 860 cm^{-1} und 880 cm^{-1}) eine gemeinsame, für alle Meßreihen und Temperaturen konstante Halbwertsbreite von 8.0 cm^{-1} gefunden. Die Standardabweichungen der vier, zu einer Gruppe zusammengefaßten Banden bei 900 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 930 cm^{-1} und 940 cm^{-1} wurde für alle Meßreihen mit der linearen Funktion $y = 8.3 + 0.035 * T$ ($T = \text{Temperatur in } [^{\circ}\text{C}]$) beschrieben. Die für alle Temperaturen und Meßreihen gefundene Halbwertsbreite der Bande bei 1020 cm^{-1} beträgt 29.7 cm^{-1} und ist damit wesentlich größer als die Halbwertsbreite der anderen 8 Banden des betrachteten Fitbereichs.

Die Frequenz zeigt generell eine größere Temperaturabhängigkeit als die Halbwertsbreite (siehe Abbildung 4.2.-4). Banden mit konstanten Frequenzen konnten nicht beobachtet werden. Lineare Funktionen zur Beschreibung des monotonen Frequenzverlaufs wurden für die beiden Banden bei 810 cm^{-1} und 840 cm^{-1} gefunden (810 cm^{-1} : $y = 808.01 + 0.008 \cdot T\text{ [K]}$; 840 cm^{-1} : $y = 843.2 + [-0.02 \cdot T\text{ [K]}]$). Die meisten anderen Frequenzen zeigen nur einen näherungsweise linearen Verlauf als Funktion der Temperatur (siehe Abbildung 4.2.-4).

Dabei sind die Abweichungen von einer linearen Funktion nur gering. Jedoch verbessern diese kleinen Abweichungen die Qualität der Fits, so daß von einer Beschreibung des Frequenzverlaufs mit linearen Funktionen abgesehen wurde.

Die Frequenzen der einzelnen Bande zeigen für die verschiedenen Meßreihen RB16, RB24 und RB26 nur geringe Varianzen. Größere Unterschiede zwischen den verschiedenen Meßreihen treten lediglich bei der 1020 cm^{-1} -Bande auf. Diese Bande ist aufgrund ihrer geringen Intensität (vor allem bei höheren Temperaturen, siehe auch Abbildung 4.2.-5 und Abbildungen in Anhang A2.) und der vergleichsweise großen Halbwertsbreite schwieriger zu bestimmen. Die Meßreihe RB5 scheint generell etwas höhere Wellenzahlen zu liefern, jedoch ist der Verlauf der Frequenzen als Funktion der Temperatur in RB5 für alle Banden analog zu dem der anderen Meßreihen. Bei den beiden Banden 900 cm^{-1} und 910 cm^{-1} kann in der Nähe der Phasenumwandlung (bei ca. 450 K) ein stärkeres Abknicken der Frequenz in allen Meßreihen beobachtet werden. Für fast alle Banden konnte bei steigenden Temperaturen eine Änderung der Frequenz hin zu kleineren Wellenzahlen beobachtet werden.

Stärkere Intensitätsänderungen als Funktion der Temperatur zeigen sich nicht nur bei der 860 cm^{-1} Bande, nahezu alle Banden zeigen eine recht große Temperaturabhängigkeit der Intensität (siehe Abbildung 4.2.-5). Der Verlauf der temperaturabhängigen Intensitätsänderungen der Banden ist für die Meßreihen RB16, RB24 und RB26 sehr ähnlich. Analog zum Verhalten der Frequenz können auch beim Verhalten der Intensität größere Abweichungen für die Meßreihe RB5 und für die Bande bei 1020 cm^{-1} beobachtet werden.

Die Intensität der Banden bei 860 cm^{-1} , 940 cm^{-1} und für die Bande bei 930 cm^{-1} wird mit steigender Temperatur größer. Dabei zeigt sich die weitaus größte Amplitudenänderung, wie erwartet, bei der 860 cm^{-1} -Bande. Bei dieser Bande wächst die Intensität, in der Nähe der Phasenumwandlung, um den Faktor 6. Der Verlauf der Intensität als Funktion der Temperatur zeigt bei dieser Bande ein stufenförmiges Verhalten. Die Intensität der 860 cm^{-1} -Bande ist bei tieferen Temperaturen (298 K) zwar gering, jedoch zeigen die durchgeführten Fits eindeutig das Vorhandensein dieser Bande auch weit unterhalb des Phasenübergangs in der monoklinen Phase III (vergleiche Abbildung 4.2.-2 und Abbildungen in Anhang A2.).

Im Gegensatz zu den vorhergehend behandelten Banden nimmt die Intensität der Banden bei 810 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 910 cm^{-1} und 1020 cm^{-1} mit steigender Temperatur stark ab. Dabei verläuft die Abnahme über den gesamten Temperaturbereich mit unterschiedlicher Stärke, verstärkt sich aber bei allen Banden oberhalb von 450K. Die größte Abnahme zeigt die Bande bei 840 cm^{-1} (Faktor 10). Bei höheren Temperaturen wird die Bestimmung von Banden mit sehr kleinen Intensitäten beim gleichzeitigen Vorhandensein intensiver Banden und eines sehr hohen Untergrunds immer schwieriger. Jedoch konnte mit dem vorliegenden Fitmodell gezeigt werden, daß alle Banden im gesamten untersuchten Temperaturbereich erhalten bleiben.

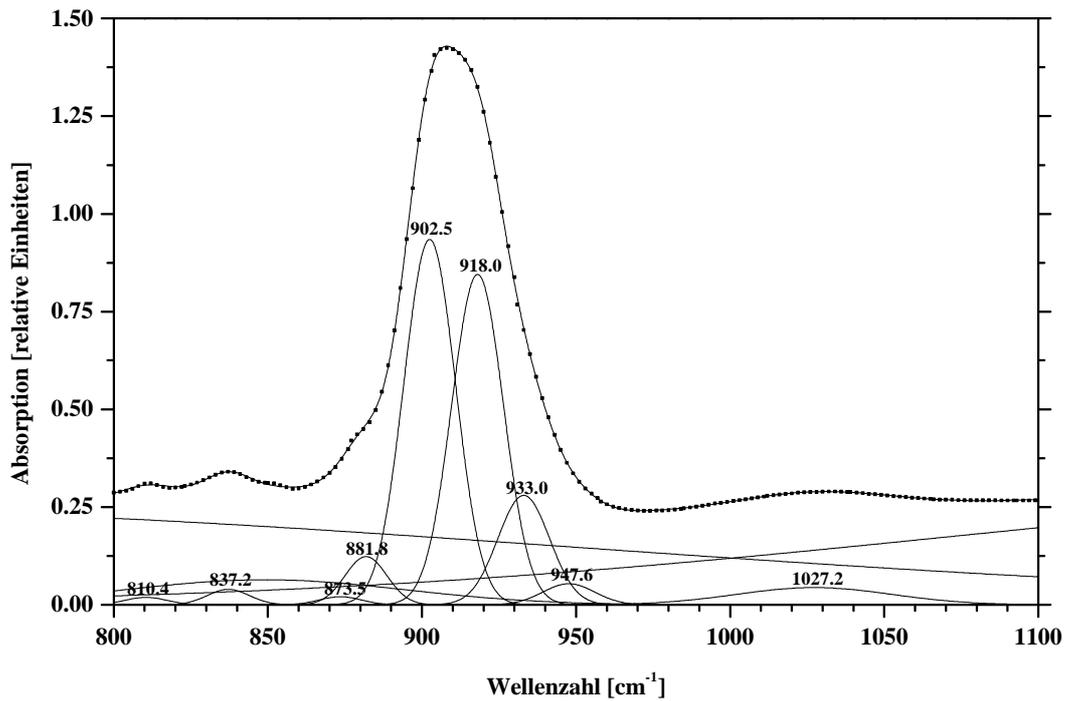


Abbildung 4.2.-2 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der monoklinen Phase III bei 298 K; Spektrenfit mit 9 Gauss-Funktionen (mit Wellenzahl) sowie mit drei Untergrundfunktionen; Messung RB5 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit U1c: Einhüllende, durchgezogene Linie).

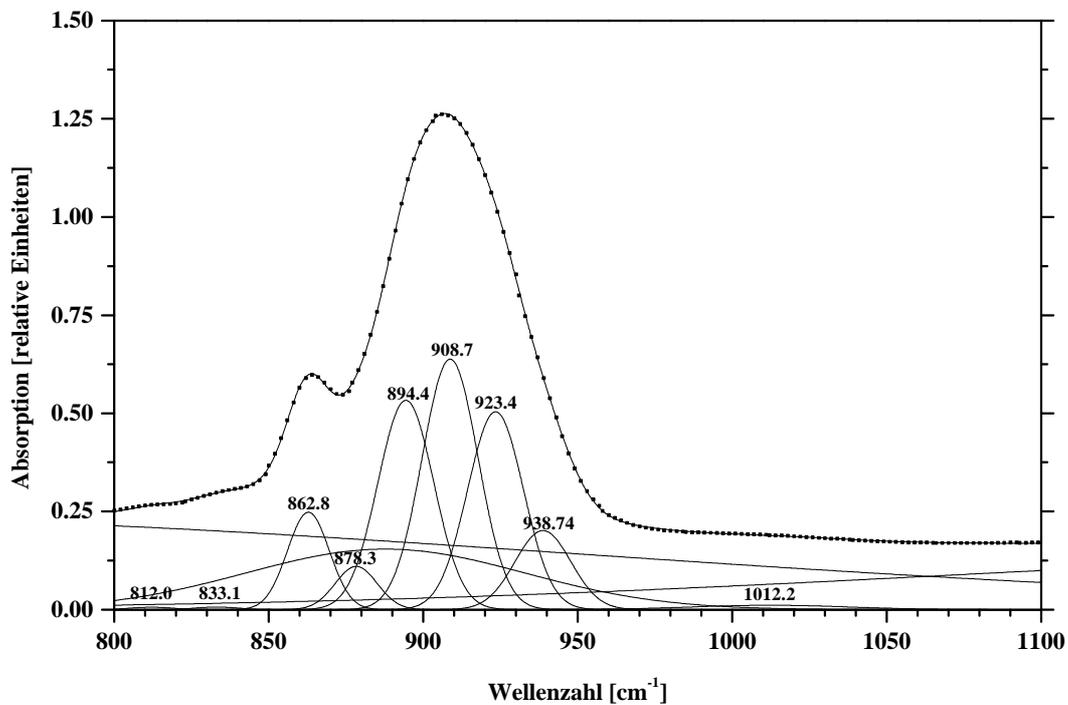


Abbildung 4.2.-3 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der trigonalen Phase I bei 503 K; Spektrenfit mit 9 Gauss-Funktionen (mit Wellenzahl) sowie mit drei Untergrundfunktionen; Messung RB5 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit U1c: Einhüllende, durchgezogene Linie).

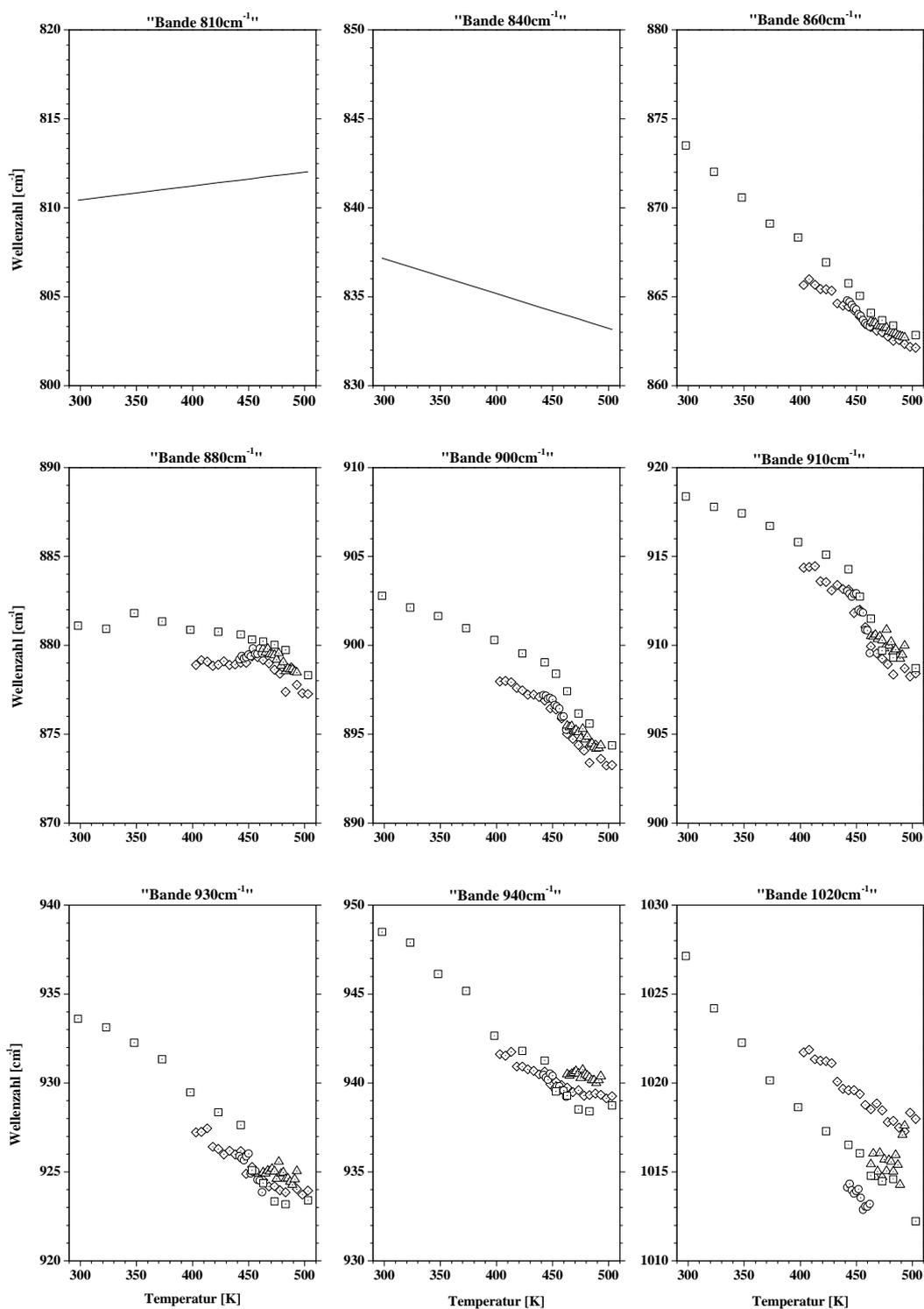


Abbildung 4.2.-4 Wellenzahl als Funktion der Temperatur; Fitfunktionen von IR-Einkristallspektren von $\text{RB}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$; Wellenzahlbereich: 800 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} ; Fit U1c; Wellenzahlen für Banden bei 810 cm^{-1} und 840 cm^{-1} als lineare Funktionen vorgegeben; (RB5: Quadrate; RB16: Kreise; RB24: Rauten; RB26: Dreiecke).

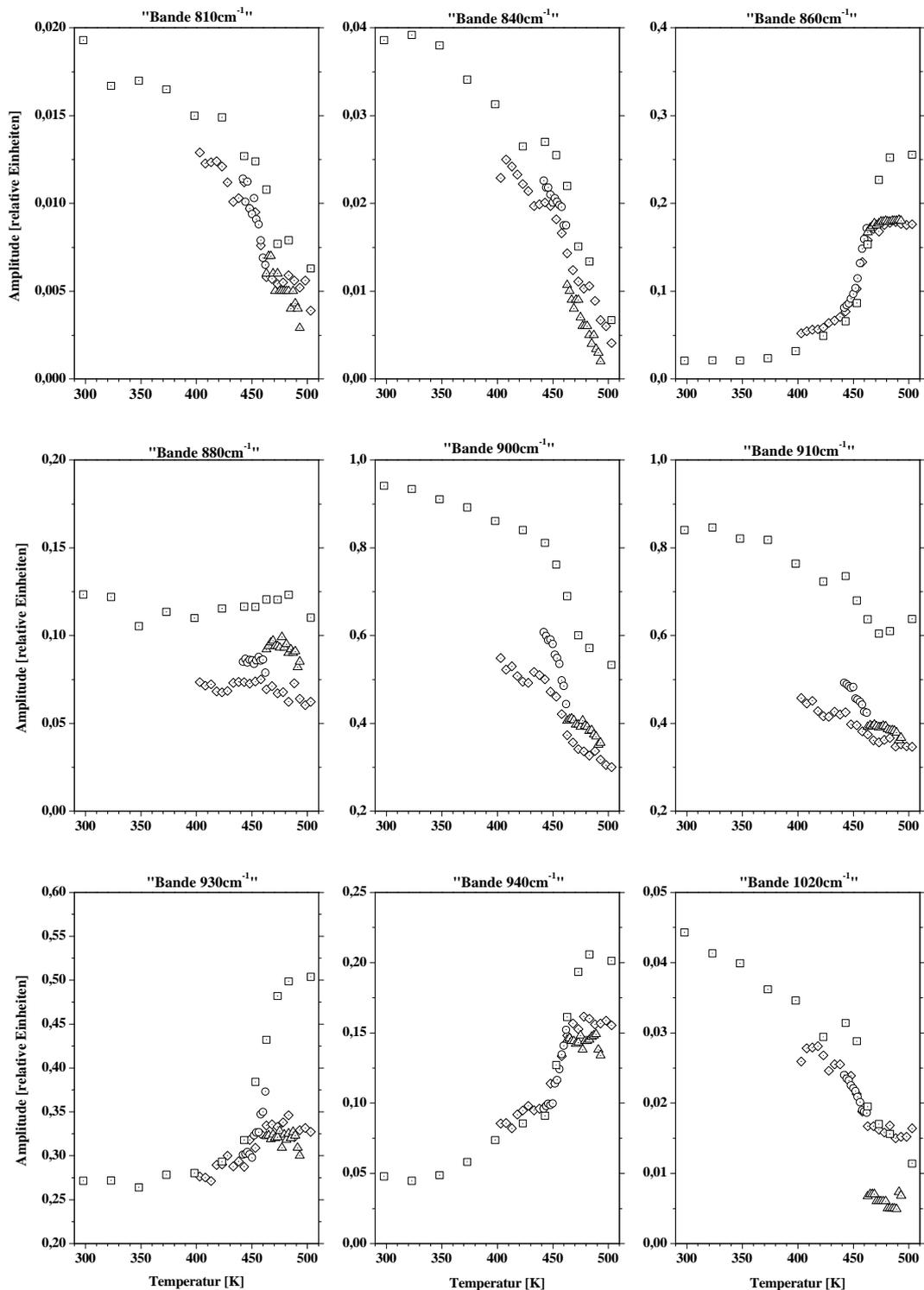


Abbildung 4.2.-5 Amplitude als Funktion der Temperatur; Fitfunktionen von IR-Einkristallspektren von $\text{RB}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$; Wellenzahlen: 800 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} ; Fit U1c; (RB5: Quadrate; RB16: Kreise; RB24: Rauten; RB26: Dreiecke).

Der Untergrund konnte für alle Meßreihen parameterisiert werden. Dabei wurden die Halbwertsbreiten der Untergrundfunktionen mit Konstanten beschrieben. Bei den beiden am Rand des betrachteten Fitbereichs befindlichen Untergrundtermen wurden die Frequenzwerte ebenfalls konstant gesetzt. In der Meßreihenabhängigkeit der verbleibenden Untergrundparameter (drei Amplitudenwerte und ein Frequenzwert) äußerten sich die leicht unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse und Spektrenformen der verschiedenen Meßreihen. Die Unterschiede der Intensitätsverhältnisse und Spektrenformen resultieren unter anderem auch aus der bei jeder Meßreihe unterschiedlichen, jeweils um einige Zehntel μm verschobenen Lage des Goldgitters und der daraus resultierenden, leicht variierenden Extinktionsparameter (sprich Änderungen bei Reflexion, Absorption, Brechung und Transmission).

4.3. Bandenzuordnung und Diskussion

Im untersuchten Bereich von 800 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} werden charakteristische Frequenzen der Selenatgruppe sowie OH-Schwingungen erwartet. Die Zuordnung der entsprechenden charakteristischen Frequenzen erfolgt in der Regel mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Raman- und IR-Spektroskopischen Untersuchungen an zu $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ verwandten Selenat- und Sulfatverbindungen. Dazu gehören unter anderem spektroskopische Untersuchungen der verschiedenen Monoselenate (zum Beispiel KHSeO_4), die zu $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ isostrukturellen Diselenate $\text{M}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) (mit K: [Sur95b]; mit Cs: [Zel89], [Mats98b]; NH_4 : [Kam87], [Rai92]) sowie weitere Verbindungen der Selensäure. Insbesondere auch wäßrige Lösungen der Selensäure zeigen im Vergleich zu $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ein sehr ähnliches schwingungsspektroskopisches Verhalten [Pae62a, Wal63, Rud96].

Eine sehr gute Zusammenstellung zu dieser Problematik findet man im Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry Selenium [Gme81]. Weiterhin können die zu den Selenverbindungen analogen Sulfatverbindungen für schwingungsspektroskopische Vergleiche herangezogen werden [Gme60, Rud96, Tom98], sowie die zu $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ isostrukturellen Disulfate $\text{M}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) (mit Rb: [Fou89], [Fil91] mit K: [Kau95], [Kau96]; NH_4 : [Hos94]; Na: [Vid90]).

Die bis dato vorliegenden IR-Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ können nur bedingt zur Bandenanalyse verwendet werden, da von den Autoren keine genauen Spektrenfits durchgeführt wurden. So wurden von Suresh et al. [Sur95a] Transmissionsmessungen an KBr-Pulverproben von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ und $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt. Von den Autoren wurden im Bereich von 800 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} drei Banden gefunden (siehe Tabelle 4.3.-2 und $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$: 836 cm^{-1} , 902 cm^{-1} und 1105 cm^{-1}). Die von Zelezny et al. [Zel90] durchgeführten temperaturabhängigen Reflexionsmessungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Einkristallen wurden wahrscheinlich aufgrund der geringen Datenqualität nicht konkret auf die Phasenumwandlung hin untersucht.

Die Autoren geben in ihrer Bandenanalyse auch lediglich zwei interne $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Schwingungsmoden an (siehe Tabelle 4.3.-2). Desweiteren sollen vor allem die bereits durchgeführten Raman-Untersuchungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [Yuz96, Sur95a, Sur96 und Mats98a] mit den hier vorliegenden experimentellen IR-Ergebnissen verglichen werden.

Zunächst soll auf die internen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Schwingungsmoden in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ eingegangen werden, welche in dem hier untersuchten Frequenzbereich liegen. Die charakteristischen Frequenzen von Selenatgruppen werden, ausgehend von der idealen Tetraedersymmetrie T_d , mit ν_1 , ν_2 , ν_3 und ν_4 bezeichnet (siehe Abbildung 3.3.-1). Im Frequenzbereich von 800 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} treten die Schwingungsmoden ν_1 (Symmetriotyp A_1) bei 833 cm^{-1} und ν_3 (Symmetriotyp F_2 ; dreifach entartet) bei 875 cm^{-1} auf (beide Frequenzangaben gelten für die ideale Punktgruppensymmetrie T_d). Abweichungen von der idealen tetraedrischen Punktgruppensymmetrie führen zu Aufspaltungen der drei entarteten Schwingungsmoden ν_2 , ν_3 und ν_4 (vergleiche Kapitel 3.3. und Tabelle 3.3.-1).

In der Faktorgruppenanalyse der Kristallstrukturen von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ im Kapitel 3.3. bis 3.5. wurde die Normalschwingungszuordnung für ν_1 und ν_3 in der monoklinen und in der trigonalen Phase bestimmt. Dabei zeigte sich aber auch, daß die monokline $C2/c$ - und die trigonale $R\bar{3}m$ -Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ nicht ohne weiteres schwingungsspektroskopisch miteinander verglichen werden konnten.

So sind in der trigonalen Phase nur halb so viele Formeleinheiten pro primitiver Bravais-Zelle (und damit nur halb so viele Normalschwingungen) vorhanden wie in der monoklinen Phase (siehe Kapitel 3.3. bis 3.5.). Die unterschiedliche Anzahl der Formeleinheiten pro primitiver Bravais-Zelle in der trigonalen und in der monoklinen Phase wird durch das Vorhandensein von zwei nach der Raumgruppensymmetrie $C2/c$ symmetrieäquivalenter $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimere in der ABA-Stapelfolge verursacht (siehe Kapitel 2. und Abbildung 2.-2b). Diese beiden Dimere werden durch eine Gleitspiegelebene c erzeugt und sind damit schwingungsspektroskopisch nicht unterscheidbar, da das erzeugende Symmetrieelement mit Translations-symmetrie behaftet ist (Gleitspiegelebene: Kopplung der Symmetrieelemente Spiegelung und Translation). In der trigonalen Hochtemperaturphase sind alle vorhandenen Dimer-ausrichtungen im zeitlichen Mittel symmetrieäquivalent ($1/3$ Wasserstoff pro Dimer; siehe auch Abbildung 2.-2a). Dadurch ist pro primitiver Bravais-Zelle nur eine Formeleinheit vorhanden.

Die Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse können jedoch durch Verdopplung der Formeleinheiten in der trigonalen primitiven Zelle direkt miteinander verglichen werden, da sich die Faktorgruppenanalyse dann auf die gleiche Anzahl von insgesamt vorhandenen Normalschwingungen bezieht (vergleiche auch Kapitel 3.6.), wobei allerdings die Anzahl der Frequenzen unverändert bleibt. Die resultierenden Normalschwingungen sind in Tabelle 4.3.-1 angegeben. Für die monokline Phase III werden in den hier betrachteten Frequenzbereich (vgl. Tab. 3.3.-1) aufgrund der Faktorgruppenanalyse vier Normalschwingungen A_g , B_g , A_u und B_u der internen $[\text{SeO}_4]$ -Schwingungsmode ν_1 und 12 Normalschwingungen $3A_g$, $3B_g$, $3A_u$, $3B_u$ für die $[\text{SeO}_4]$ -Schwingungsmode ν_3 erwartet.

Tabelle 4.3.-1 Normalschwingungsverteilung der internen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Schwingungsmoden ν_1 und ν_3 (für zentrosymmetrische Raumgruppensymmetrien); nur IR-aktiv: A_u , B_u , A_{2u} und E_u alle anderen Symmetrietypen sind nur Raman-aktiv.

Monoklin ($C2/c$)	Trigonal ($R\bar{3}m$) (nach Verdopplung der Formeleinheiten)
$\nu_1: A_g + B_g + A_u + B_u$	$\nu_1: 2A_{1g} + 2A_{2u}$
$\nu_3: 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$	$\nu_3: 2A_{1g} + 2E_g + 2A_{2u} + 2E_u$

Davon sind A_g und B_g nur Raman-aktiv, dagegen A_u und B_u nur IR-aktiv. Den acht IR-aktiven Normalschwingungen der beiden $[\text{SeO}_4]$ -Schwingungsmoden ν_1 und ν_3 können die im Fit ermittelten Banden wie folgt zugeordnet werden: die beiden Banden bei 810 cm^{-1} und 837 cm^{-1} den beiden ν_1 -Normalschwingungen A_u und B_u und die sechs Banden zwischen 874 cm^{-1} und 948 cm^{-1} den A_u - und B_u -Normalschwingungen der ν_3 -Schwingung (Tab.3.3.-1). Für die trigonale Phase I dagegen erhält man nach Verdopplung der Formel-einheiten für die interne Selenat-Schwingungsmode ν_1 je zwei Normalschwingungen, gleicher Frequenz, des Symmetrietyps A_{1g} (nur Raman-aktiv) und zwei Normalschwingungen, gleicher Frequenz, des Symmetrietyps A_{2u} (nur IR-aktiv), welche den im Fit gefunden Banden bei 812 cm^{-1} und 833 cm^{-1} zugeordnet werden können. Die Anzahl der ν_1 -Normalschwingungen würde also auch nach dem Phasenübergang gleich bleiben, die Anzahl der Frequenzen jedoch halbiert. In der trigonalen Phase werden für ν_3 die beiden zweifach entarteten Symmetrietypen E_g (nur Raman-aktiv) und E_u (nur IR-aktiv) sowie je zwei A_{1g} und A_{2u} erhalten. Die IR-aktiven Normalschwingungen ($E_u + A_{2u}$) können also selbst nach Verdopplung der Formeleinheiten die sechs in der trigonalen Phase experimentell gefundenen Banden nicht erklären.

Tabelle 4.3.-2 Beobachtete Banden im Frequenzbereich der internen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Schwingungsmoden ν_1 und ν_3 in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, H_2SeO_4 und KHSeO_4 bei verschiedenen Temperaturen (RT: Raumtemperatur). Die Spektren wurden entweder mit der IR-Methode (IR) oder mit der Raman-Methode (RA) gemessen.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Rb ₃ H(SeO ₄) ₂						H ₂ SeO ₄	KHSeO ₄		Rb ₃ H(SeO ₄) ₂		
	RB5	[Zel90]	[Sur95a]	[Sur96]	[Yuz96]	[Mats98a]	[Wal63]	[Pae62b]		RB5	[Yuz96]	[Mats98a]
	298K	RT	RT	RT	300 K	(79K) 301K	RT	RT	RT	503 K	450 K	483 K
	IR	IR	IR	RA	RA	RA	RA	IR	RA	IR	RA	RA
800											800 OH	
805												
810	810									812		
815									817			
820											828 OH	826 ?
825								830		833		
830												
835	837						837					
840												
845			845 ν_1						847			
850												
855												
860							862			863	867 ν_1	864 ν_1
865				866 ν_1		866 ν_1						
870	874				870 ν_1	(873) ν_1						
875							875			878		
880	882											
885								888				
890				890 ν_3						894	894 ν_3	
895				899 ν_3	898 ν_3		898					896 ν_3
900	903	904 ν_3	902 ν_3	904 ν_3		(900) ^{ν_3}				908	900 ν_3	
905					907 ν_3	904 ^{ν_3}						
910						(908) ν_3		913	908	908		
915	918					(915) ν_3	915					
920										923		
925											925 ν_3	
930	933											
935									937	939		
940												
945	948						945					
950												
955								958	957			
960												
965												
970												
975							975					

Aufgrund der Fitergebnisse kann die Entartung von ν_3 nicht beobachtet werden. Die Anzahl der Banden änderte sich im betrachteten Frequenzbereich nicht. Es ist dabei aber zu beachten, daß Entartungen nicht immer beobachtbar sein müssen. So könnten die entarteten Normalschwingungen auch schon im nicht-entarteten Fall, z.B. aufgrund sehr geringer Frequenzunterschiede, experimentell nicht unterscheidbar sein. Das würde aber bedeuten, daß im monoklinen Fall mehr Normalschwingungen vorhanden sein müßten als im Fit beobachtet worden sind. Das kann aufgrund der durchgeführten Untersuchungen jedoch nicht bestätigt werden. Auch in allen anderen bisher durchgeführten Arbeiten gibt es keine Anzeichen für dieses Verhalten (siehe Tabelle 4.3.-2). Vielmehr zeigen die vorliegenden Arbeiten im Bereich von 800 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} eine Zunahme der Bandenzahl mit höheren Temperaturen [Yuz96, Mat98a]. Dabei wurden aber generell weniger Banden als in der vorliegenden Untersuchung gefunden.

Die Bandenzuordnung kann also ausgehend von den Ergebnissen der Faktorgruppenanalyse der beiden $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Kristallstrukturen mit den Raumgruppen $C2/c$ und $R\bar{3}m$ nicht befriedigend durchgeführt werden. Zumal wenn zusätzlich betrachtet wird, daß für die zentrosymmetrische, trigonale Raumgruppe $R\bar{3}m$ eine schwingungsspektroskopische Symmetriebetrachtung der OH-Schwingungen aufgrund der Splitpositionen des Wasserstoffatoms gar nicht möglich war (siehe Kapitel 3.5.1. und 3.5.2.). So kommt es durch die zeitliche Mittelung der Wasserstoffatom-Positionen in der zentrosymmetrischen, trigonalen Phase zur Existenz von Wasserstoffatom-Splitpositionen, welche nur zu einem Drittel besetzt sind ($1/6$ im Modell B, siehe dazu Kapitel 2.3.). Generell kann eine Faktorgruppenanalyse jedoch nur für ganze Atome durchgeführt werden, Splitpositionen dürfen nicht auftreten. OH-Schwingungen konnten dagegen bei der Durchführung der Faktorgruppenanalyse, ausgehend von der monoklinen statischen Kristallstruktur, mit der Raumgruppe $C2/c$ betrachtet werden. Dabei mußte jedoch das Wasserstoffatom auf die spezielle Atomlage $0, 0, 0$ positioniert werden (Inversionszentrum; Wyckoff-Position a; vergleiche auch Kapitel 2.2.), da nur so das Auftreten von Wasserstoffatom-Splitpositionen ausgeschlossen werden konnte. Das Wasserstoffatom befindet sich dann genau in der Mitte der zentrosymmetrischen Wasserstoffbrückenbindung. Alle anderen Wasserstofflagen erzeugen schwingungsspektroskopisch nicht relevante Splitpositionen. Die Faktorgruppenanalyse liefert für diese spezielle Lage des Wasserstoffatoms auf dem Inversionszentrum eine Normalschwingungsverteilung der OH-Schwingungsmoden, welche nur die ausschließlich IR-aktiven Symmetrietypen A_u und B_u umfaßt.

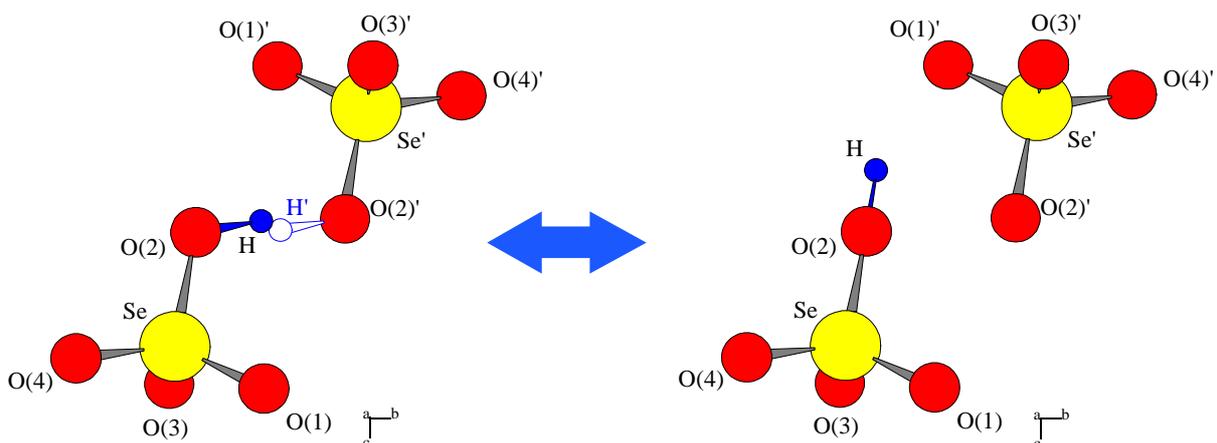
Jedoch konnten in allen Raman-Untersuchungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Banden gefunden werden, die von den jeweiligen Autoren mit OH-Schwingungen in Zusammenhang gebracht wurden. So fanden Yuzyuk et al. [Yuz96] bei ihren temperaturabhängigen Raman-Untersuchungen an Einkristallen eine Schwingungsbande bei 780 cm^{-1} , welche von den Autoren einer internen OH-Schwingung einer $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Gruppe zugeordnet wurde. Von den gleichen Autoren wurden auch weitere Banden beobachtet, welche möglicherweise OH-Schwingungen entsprechen, so zum Beispiel eine Bande bei 1765 cm^{-1} . Beide Banden traten bei allen untersuchten Temperaturen auf. Auch in den temperaturabhängigen Raman-Untersuchungen von Suresh et al. [Sur95a, Sur96] und von Matsumoto [Mats98a] konnte die Bande bei 780 cm^{-1} sowohl in der monoklinen als auch in der trigonalen Phase beobachtet werden.

Aus den vorliegenden Raman-Untersuchungen wurde von allen Autoren geschlossen, daß keine zentrosymmetrischen Dimere in der monoklinen und trigonalen Phase von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ vorliegen. Die Zuordnung der Bande bei 780 cm^{-1} ist zwar nicht trivial, jedoch scheint sich insbesondere durch den spektroskopischen Vergleich mit anderen Selenaten und Sulfaten sowie vor allem durch Vergleich mit den Raman-Spektren der Selensäure die Existenz eines nicht-zentrosymmetrischen Dimers in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ zu bestätigen (siehe Abbildung 4.3.-1). So wurde zum Beispiel die gleichzeitige Anwesenheit von $[\text{SO}_4]^{2-}$ - und $[\text{HSO}_4]^{1-}$ - ν_2 -Schwingungsmoden in den Raman-Untersuchungen von Kaung et al. an $\text{K}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ -Mischkristallen direkt nachgewiesen [Kau95 und Kau96]. Weiterhin müssen die bereits erwähnten Anzeichen für das Vorhandensein einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppensymmetrie der Raumtemperaturphase von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (Kapitel 2.2.) betrachtet werden. Aber auch die bei niedrigen Temperaturen noch vorhandene hohe Protonenleitfähigkeit von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ist zu berücksichtigen.

Gerade bei Betrachtung der hohen Protonenleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Kristallen wird klar, daß nicht nur zentrosymmetrische $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimere vorliegen können, da ja sonst eine Protonenleitfähigkeit gar nicht möglich wäre. Aus diesen Gründen war die Faktorgruppenanalyse von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ auch für die hypothetischen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppensymmetrien C_2 , C_c (Raumtemperaturphase) und $\text{R}3\text{m}$ (Hochtemperaturphase) durchgeführt worden. Als nächstes soll nun betrachtet werden, ob durch die Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse dieser hypothetischen Raumgruppensymmetrien eine Bandenzuordnung ermöglicht werden kann.

Im nicht-zentrosymmetrischen Modell für die dynamische Struktur der Hochtemperaturphase von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ mit der Raumgruppensymmetrie $\text{R}3\text{m}$ sind die Mittelpunkte aller Dimerbrücken unbesetzt. Die beiden mit ihren Tetraederspitzen aufeinanderzeigenden Selenatgruppen des ursprünglich zentrosymmetrischen $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimers sind bei dieser Raumgruppensymmetrie verschieden. Dabei bildet eine Sorte der Selenatgruppen zusammen mit dem Wasserstoffatom eine $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Gruppe, bei welcher die $\text{O}(2)$ -H-Bindung parallel zur dreizähligen Achse angeordnet ist (parallel zur c -Achse). Die OH-Bindungen bzw. die Tetraederspitzen des $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Moleküls zeigen hierbei in allen Dimerschichten des Kristallgitters von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in die gleiche Richtung.

Abbildung 4.3.-1 Aufbrechen der $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimere in $[\text{SeO}_4]^{2-}$ - und $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Monomere, dies entspricht der dynamischen Struktur der trigonalen Hochtemperaturphase mit der hypothetischen Raumgruppensymmetrie $\text{R}3\text{m}$.



Die anderen Selenatgruppen des aufgebrochenen Dimers, welche alle in die zum $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Molekül entgegengesetzte Richtung zeigen, bilden einen mehr oder weniger idealen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Tetraeder (siehe auch Abbildung 4.3.-1). Für die hypothetische, nicht-zentrosymmetrische monokline Raumtemperaturstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ wurden in der Faktorgruppenanalyse zwei verschiedene hypothetische Raumgruppensymmetrien betrachtet (Cc und C2), welche beide ein Modell für das Aufbrechen der Dimere liefern und die zu zwei verschiedenen Monomer-Anordnungs-Modellen der $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ - und $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Gruppen führen (vergleiche dazu auch Kapitel 3.4.2.). Im Fall der Raumgruppensymmetrie Cc wird eine zur trigonalen R3m-Struktur analoge Anordnung der beiden Selenat-Monomer-Typen erhalten. Die OH-Bindungen aller $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Monomere zeigen dabei in eine Richtung (siehe auch Abbildung 3.4.2-1a). In der Raumgruppe C2 dagegen existieren $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Monomer-Zweiergruppen, bei welchen die OH-Bindungen jeweils in entgegengesetzte Richtungen aufeinanderzeigen (siehe auch Abbildung 3.4.2-1b). Alle Normalschwingungen sind für die beiden monoklinen Raumgruppen und für die trigonale Raumgruppe sowohl Raman-aktiv als auch IR-aktiv. Für die beiden monoklinen Raumgruppensymmetrien werden in der Faktorgruppenanalyse jeweils zwei unterschiedliche Symmetrietypen gefunden: für die Raumgruppensymmetrie C2 die beiden schwingungsspektroskopischen Symmetrietypen A und B und für die Raumgruppensymmetrie Cc die beiden Symmetrietypen A' und A''. Pro primitiver Bravais-Zelle gibt es, wie auch schon im zentrosymmetrischen Fall, für die trigonale Raumgruppensymmetrie R3m eine Formeleinheit und für die beiden monoklinen Raumgruppensymmetrien C2 und Cc zwei Formeleinheiten. Damit ist auch wieder die Anzahl der Normalschwingungen in den beiden monoklinen Fällen doppelt so groß wie für die trigonale Raumgruppensymmetrie.

Wir wollen aus diesem Grund, analog zum zentrosymmetrischen Fall, die Verdopplung der trigonalen Formeleinheiten annehmen (siehe Tabelle 4.3.-3). Für die beiden monoklinen Raumgruppensymmetrien erhalten wir dann jeweils insgesamt 16 Normalschwingungen für die ν_1 - und ν_3 -Schwingungsmoden von $[\text{SeO}_4]^{2-}$ und $[\text{HSeO}_4]^{1-}$.

Tabelle 4.3.-3 Normalschwingungsverteilung der internen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ - und $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Schwingungsmoden ν_1 und ν_3 (für nicht-zentrosymmetrische Raumgruppensymmetrien); nach Verdopplung der trigonalen Formeleinheiten; alle Symmetrietypen sind IR-aktiv und Raman-aktiv.

Monoklin (Cc)	Monoklin (C2)	Trigonal (R3m)
		(nach Verdoppelung der Formeleinheiten)
$[\text{SeO}_4]^{2-}$ ν_1 : A' + A'' ν_3 : 3A' + 3A''	$[\text{SeO}_4]^{2-}$ ν_1 : A + B ν_3 : 3A + 3B	$[\text{SeO}_4]^{2-}$ ν_1 : 2A ₁ ν_3 : 2A ₁ + 2E
$[\text{HSeO}_4]^{1-}$ ν_1 : A' + A'' ν_3 : 3A' + 3A''	$[\text{HSeO}_4]^{1-}$ ν_1 : A + B ν_3 : 3A + 3B	$[\text{HSeO}_4]^{1-}$ ν_1 : 2A ₁ ν_3 : 2A ₁ + 2E

Im trigonalen Fall erhalten wir ebenfalls 16 Normalschwingungen, jedoch sind in diesem Fall vier Normalschwingungen entartet, so daß nur 12 Normalschwingungen übrig bleiben. Wegen der Verdoppelung der Formeleinheiten können jedoch höchstens 6 davon spektroskopisch unterscheidbar sein. Da die Anzahl der Normalschwingungen in der monoklinen und trigonalen Phase jetzt größer als die Anzahl der beobachteten Banden ist, kann davon ausgegangen werden, daß die Frequenzunterschiede einiger Normalschwingungen nur sehr gering sind, so daß nicht alle Normalschwingungen unterschieden werden können.

Die beobachteten Intensitätsänderungen können aufgrund der durchgeführten schwingungsspektroskopischen Symmetriebetrachtungen mit zentrosymmetrischen und nicht zentrosymmetrischen Raumgruppensymmetrien nicht direkt auf Symmetrieänderungen im Zuge der monoklinen/trigonalen Phasenumwandlung zurückgeführt werden.

Änderungen der Molekülsymmetrie konnten in dem in dieser Untersuchung betrachteten Frequenz- und Temperaturbereich nicht gefunden werden. Aus den Symmetriebetrachtungen kann jedoch geschlossen werden, daß die $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimere nicht inversionssymmetrisch sind. Damit liegen neben den $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Schwingungsmoden auch $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Schwingungsmoden vor. Alle beobachteten Bandenparameter (Wellenzahlen und Intensitäten) weisen deutlich auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung hin.

Im Vergleich mit den hier durchgeführten Untersuchungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ zeigen konzentrationsabhängige Raman-Untersuchungen an Selensäure in wäßriger Lösung [Wal63] ein sehr ähnliches Verhalten der Intensitäten. Dies läßt den Schluß zu, daß die hier beobachteten Intensitätsänderungen möglicherweise auch auf „Konzentrationsänderungen“ der beiden unterschiedlichen Selenatgruppen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ und $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ bzw. $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ zurückzuführen sind.

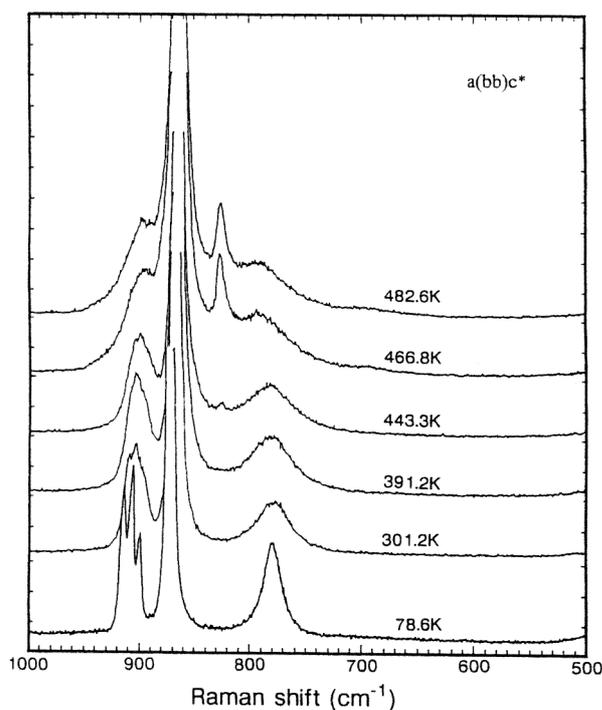


Abbildung 4.3.-3 Temperaturabhängige Raman-Spektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ im Frequenzbereich der internen Selenatschwingungsmoden ν_1 und ν_3 (aus: [Mats98a]).

Dabei treten die spektroskopischen Unterschiede der beiden Selenatgruppen $[\text{SeO}_4]^{2-}$ bzw. $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ mit steigender Temperatur deutlicher hervor. So konnten ähnliche Intensitätsänderungen auch von Matsumoto in seinen temperaturabhängigen Raman-Untersuchungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ beobachtet (siehe Abbildung 4.3.-3 [Mats98a]) werden. Die von Matsumoto gefundene Bande tritt bei einer Wellenzahl von 826 cm^{-1} auf, also bei einer Frequenz, bei der in den IR-Messungen bei steigender Temperatur eine Verringerung der Intensität gefunden wurde.

Das könnte möglicherweise für das Auftreten von hochsymmetrischen $[\text{SeO}_4]$ -Tetraedern sprechen (vergleiche Kapitel 3.3.), bei denen diese Bande nicht IR-aktiv ist (Punktgruppe T_d ; Symmetriotyp A_1). Gleichzeitig liegen aber auch niedersymmetrische $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Gruppen vor, welche wohl mit der benachbarten $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Dimergruppe stärker gekoppelt sind. Nach dieser Vorstellung würden bei tieferen Temperaturen mehr stärker gekoppelte Dimere als schwach gekoppelte Dimere vorliegen und bei höheren Temperaturen mehr schwach gekoppelte Dimere.

Die in dieser Untersuchung beobachteten Selenatbanden können nach dieser Vorstellung folgendermaßen eingeteilt werden (vergleiche auch Tabelle 4.3.-2):

stark gekoppelte Dimere:

$\nu_1[\text{SeO}_4]^{2-}$ bei 810 cm^{-1} und $\nu_1[\text{HSeO}_4]^{1-}$ 840 cm^{-1}
 $\nu_3[\text{SeO}_4]^{2-}$ bei 900 cm^{-1} und $\nu_3[\text{HSeO}_4]^{1-}$ 910 cm^{-1}

schwach gekoppelte Dimere:

$\nu_1[\text{SeO}_4]^{2-}$ bei 826 cm^{-1} (nur Raman aktiv) und $\nu_1[\text{HSeO}_4]^{1-}$ 860 cm^{-1}
 $\nu_3[\text{SeO}_4]^{2-}$ bei 880 cm^{-1} und $\nu_3[\text{HSeO}_4]^{1-}$ $930\text{-}940\text{ cm}^{-1}$

Zum Abschluß der IR-spektroskopischen Diskussion von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ soll die Bandenzuordnung der Bande bei 1020 cm^{-1} erläutert werden.

Die Intensität dieser Bande nahm mit steigender Temperatur ab (siehe Abbildung 4.2.-5). Die Frequenz wurde bei Raumtemperatur bei einer Wellenzahl von 1027 cm^{-1} und bei 503 K bei 1012 cm^{-1} bestimmt (Meßreihe RB5; siehe Abbildung 4.3.-4). Die Frequenz dieser Bande wurde auch aus den TFXA-Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, welche in Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ermittelt. So wurde bei 60 K eine Frequenz von 1093 cm^{-1} bestimmt (vergleiche auch Kapitel 6.).

Zur Bandenzuordnung sollen nun die experimentell bestimmten Frequenzen aus der TFXA-Messung bei 60 K und der IR-spektroskopischen Untersuchung mit den entsprechenden O(2)-O(2)'-Abständen für die jeweiligen Temperaturen korreliert werden (siehe Abbildung 4.3.-3 und 4.3.-4). Im Bereich der sehr starken OH-Bindungen (O...O-Abstand von 2.4 \AA bis 2.6 \AA) kommen mit diesen Wellenzahlen entweder die OH-Streckschwingung ν_{OH} oder die OH-Biegemode γ_{OH} in Frage.

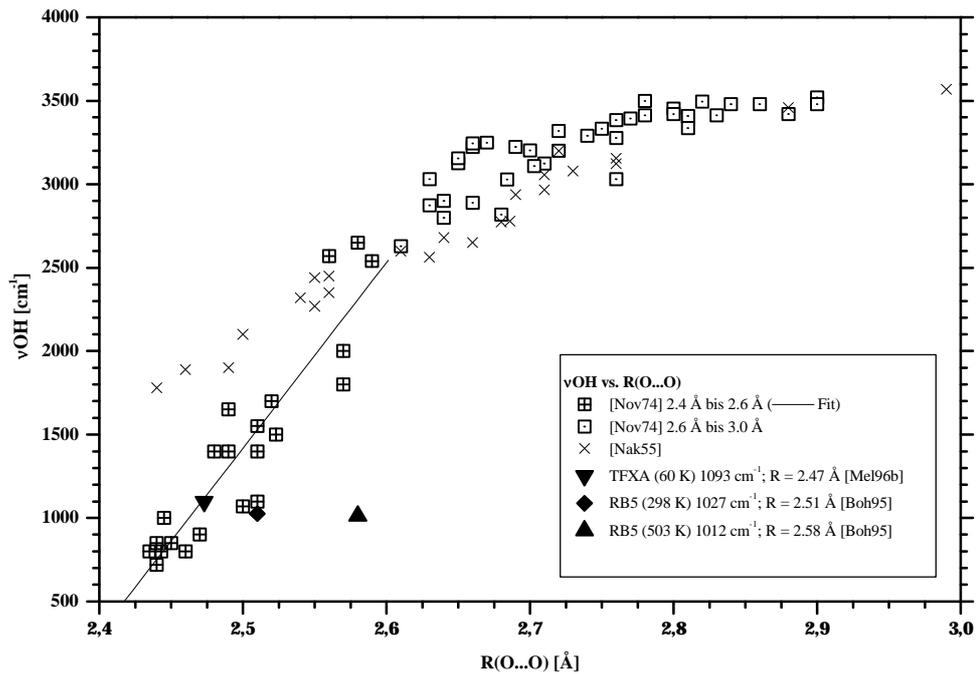


Abbildung 4.3.-3 Die Frequenz der OH-Streckmode ν_{OH} als Funktion des O(2)-O(2)′-Abstands $[R_{(\text{O} \dots \text{O})}]$.

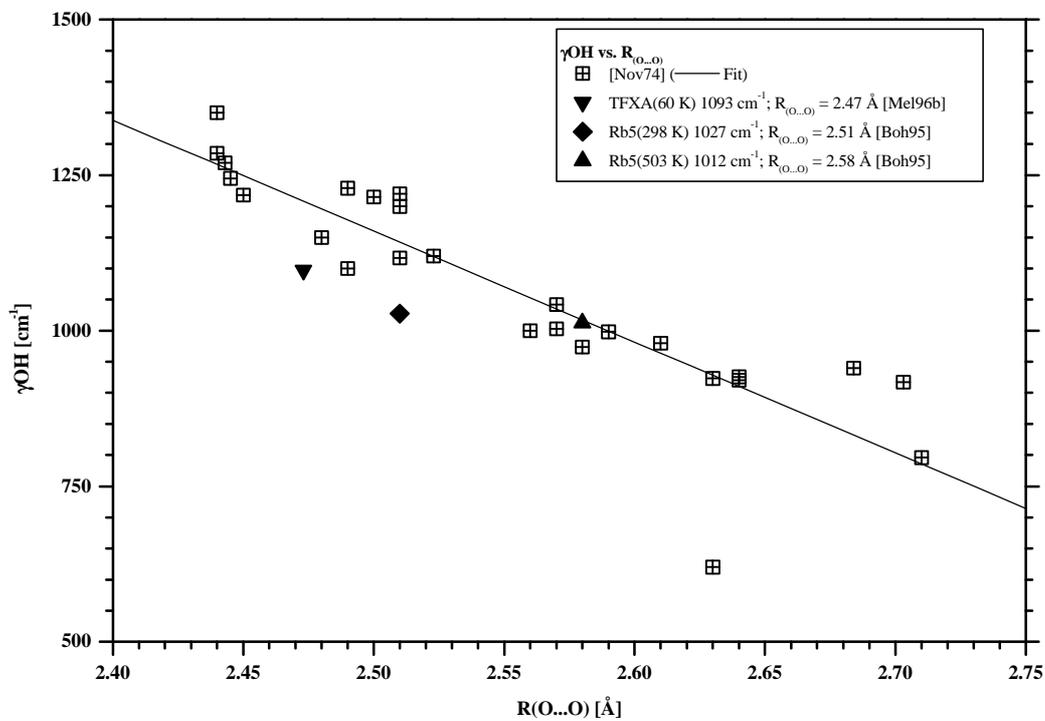


Abbildung 4.3.-4 Die Frequenz der OH-Biegemode γ_{OH} (Out-of-Plane) als Funktion des O(2)-O(2)′-Abstands $[R_{(\text{O} \dots \text{O})}]$.

Durch Vergleich mit vielen anderen spektroskopischen und kristallographischen Untersuchungen [Nak55 und Nov74] kann die Bande bei 1020 cm^{-1} der OH-Biegemode γOH (out of plane) zugeordnet werden. Diese Zuordnung wurde auch von Suresh et al. gefunden [Sur95a]. Die Intensität der γOH -Schwingungsmode kann möglicherweise zur Beschreibung des $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimer-Kopplungsgrades verwendet werden. In allen anderen vorliegenden Messungen konnte diese Bande nicht gefunden werden. Das ist für die Raman-Messungen auch plausibel, da nach Novak die Intensität der γOH -Bande nur sehr schwach ist [Nov74].

5. Neutronenstreuxperimente mit IINS und QINS

In diesem Kapitel sollen die Grundzüge eines Neutronenstreuxperiments mit inelastischer inkohärenter Neutronenstreuung (IINS) und mit quasielastischer inkohärenter Neutronenstreuung (QINS) vorgestellt werden. Dazu soll eine schematische Darstellung eines Neutronenstreuxperiments betrachtet werden, wie sie in Abbildung 5.-1 skizziert ist. In den folgenden Kapiteln 6. und 7. wird dann diese „black box“-Anordnung eines Neutronenstreuxperiments durch die jeweiligen Spektrometer ersetzt, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Doch zunächst sollen die wichtigsten Eigenschaften von Neutronen behandelt werden. Neutronen besitzen keine elektrische Ladung. Aufgrund ihres Aufbaus aus einem „Spin-up“-Quark und zwei „Spin-down“-Quarks kann dem Neutron jedoch ein magnetisches Moment und ein elektrisches Dipolmoment zugewiesen werden [Sche93]. Auf die magnetischen Eigenschaften des Neutrons sowie auf weitere kernphysikalische Details soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden. Nach der de Broglie-Beziehung (Gleichung 5.-1) kann einem Neutron mit der Masse m_n ($939.573\text{MeV}/c^2$) und der Geschwindigkeit v eine Wellenlänge λ zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{m_n v} \quad (5.-1)$$

Dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum ($\hbar = h / 2\pi$). Der Impuls $p = m_n v$ kann auch durch die Energie E ausgedrückt werden. Damit erhält man unter Einsetzen der Konstanten:

$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{0.286}{\sqrt{E [\text{eV}]} } \quad (5.-1b)$$

Im Vergleich mit Röntgenstrahlen ($\lambda [\text{\AA}] = 12398/E [\text{eV}]$) kann mit Neutronen eine Ortsauflösung im Bereich der atomaren Gitterabstände mit einer relativ kleinen Energie erfolgen. Außerdem liegen diese Energien im Bereich der atomaren Anregungen (Phononen, Gitterschwingungen, interne Molekülschwingungen). Neutronen zerfallen nach einer bestimmten Zeit ($1.10 \cdot 10^3 \text{ s}$) in ein Proton, ein Elektron und ein Antineutrino ($n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$). Die für das Neutronenstreuxperiment benötigten Neutronen treffen von der Neutronenquelle kommend auf ein Monochromatorsystem, in dem sie in einen wohldefinierten Anfangszustand gebracht werden. Dabei kann die Erzeugung der Neutronen durch Kernspaltung, wie zum Beispiel im BER II Forschungsreaktor (HMI, Berlin), erfolgen. Die Neutronen können aber auch durch Spallationsprozesse (Spallation = Zersplittern) mit Hilfe eines Teilchenbeschleunigers erzeugt werden, wie zum Beispiel bei der ISIS Spallationsquelle (Rutherford Appleton Laboratory, Didcot). Diese beiden Neutronenerzeugungsarten sind in Abbildung 5.-2 schematisch dargestellt.

Die in der Neutronenquelle erzeugten Neutronen haben in der Regel zunächst sehr hohe Energien ($\sim 1 \text{ MeV}$) und müssen daher in einem Moderator auf niedrigere Geschwindigkeiten abgebremst werden. Ist der Moderator (z.B. Graphit) sehr heiß ($\sim 2000 \text{ K}$), so haben die moderierten Neutronen hohe Geschwindigkeiten ($\sim 14000 \text{ ms}^{-1}$), in diesem Fall spricht man von sogenannten „heißen“ Neutronen.

Thermische Neutronen werden in einem Moderator bei Raumtemperatur, kalte Neutronen bei tiefen Temperaturen (~ 20 K) erzeugt. In Tabelle 5.-1 sind die wichtigsten Parameter der „heißen“, thermischen und der „kalten“ Neutronen zusammengestellt.

Tabelle 5.-1 Parameter von „heißen“ und „kalten“ Neutronen (nach [Sche93]).

		„heiße“ Neutronen	„thermische“ Neutronen	„kalte“ Neutronen
Energie	E	1000 meV	25 meV	1 meV
Wellenzahl	$1/\lambda$	8066 cm^{-1}	201.6 cm^{-1}	8.066 cm^{-1}
Wellenlänge	λ	0.3 \AA	1.8 \AA	9.045 \AA
Temperatur	T	12000 K	290 K	11.606 K
Geschwindigkeit	v	14000 ms^{-1}	2200 ms^{-1}	427.4 ms^{-1}

Das Monochromatorsystem kann aus Kristallmonochromatoren bestehen, die nur Neutronen weiterleiten, die den Beugungsbedingungen (Braggsches Gesetz: $n\lambda = 2d \sin \Theta$; $\Theta = \varphi / 2$) des jeweiligen Monochromatorkristalls entsprechen. Mit den Neutronen, die im Monochromatorsystem auf die gewünschte Geschwindigkeit und Flugrichtung gebracht wurden, kann das eigentliche Streuexperiment an der Probe durchgeführt werden. Beim Streuexperiment kann zusätzlich auch die Umgebung der Probe verändert werden, zum Beispiel durch Änderung der Temperatur oder auch durch Änderung der chemischen Zusammensetzung.

Die durch die Probe verursachte Zustandsänderung der gestreuten Neutronen wird mit dem Analysator (A) und einem Detektor (D) untersucht. Dabei werden meist ^3He -Detektoren verwendet, in denen der Nachweis durch Kernreaktion der in den Detektor eintretenden Neutronen mit ^3He -Gas erfolgt. Bei diesen Kernreaktionen werden elektrisch geladene Folgeprodukte erzeugt, die durch Ionisationswirkung nachweisbar sind ($n + ^3\text{He} \rightarrow p + ^3\text{H}$). Die Neutronen selbst besitzen keine elektrische Ladung und zeigen dadurch auch keine Ionisationswirkung.

Die Intensität der gestreuten Neutronen wird mit Hilfe des Detektors als Funktion der Richtung (Streuwinkelabhängigkeit) und im allgemeinen Fall mit Hilfe des Analysators auch als Funktion der Geschwindigkeit gemessen. Die Neutronenintensität entspricht dabei der Anzahl der pro Zeiteinheit gezählten Neutronen.

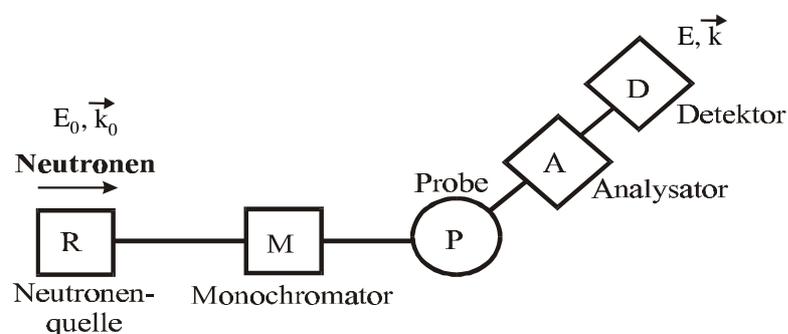


Abbildung 5.-1 Schematische Darstellung eines Neutronenstreuexperimentes. Die aus der Neutronenquelle (R) kommenden Neutronen werden an der Probe (P) gestreut. Mit dem Analysator (A) und dem Detektor (D) kann eine Zustandsänderung (Änderung des Impulses und/oder der Energie) der Neutronen gemessen werden.

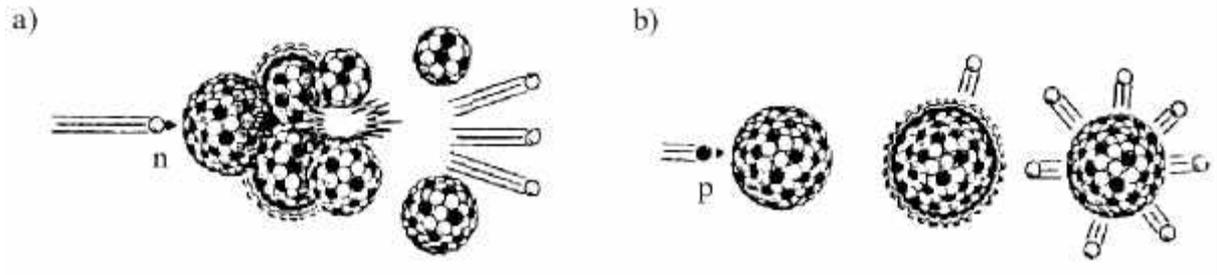


Abbildung 5.-2 Schematische Darstellung der Erzeugung von Neutronen. a) Kernspaltung; dabei ist eine typische Kernreaktion gegeben durch $^{235}\text{U} + n_{\text{therm}} \rightarrow A + B + 2.3n$. b) Bei der Spallation werden die Neutronen durch Beschuß schwerer Elemente mit hochenergetischen Protonen (E_p ca. 800 MeV) in einem Teilchenbeschleuniger erzeugt (Darstellung nach [Sche93]).

Die Ermittlung der Energie eines gestreuten Neutrons erfolgt über die Bestimmung seiner Geschwindigkeit. Neutronenstreuinstrumente, die die Geschwindigkeit und die Richtung der gestreuten Neutronen analysieren, werden als Spektrometer bezeichnet. Dabei kann die streuwinkelabhängige Geschwindigkeitsanalyse durch die Flugzeitmethode erfolgen (Flugzeit-spektrometer; z.B. NEAT, HMI Berlin).

Beim Diffraktometer erfolgt entweder nur die Richtungsanalyse (Einkristall- oder Pulverdiffraktometer; z.B. E6, HMI Berlin) oder nur die Geschwindigkeitsanalyse (Flugzeitdiffraktion; z.B. HRPD, ISIS Didcot).

Wichtige Parameter zur Beschreibung eines Neutronenstreuexperimentes sind die Änderung der Energie (Energietransfer):

$$\hbar\omega = E - E_0 \quad (5.-2)$$

sowie die Änderung des Impulses:

$$\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}_0) \quad (5.-3)$$

mit \vec{Q} : Streuvektor und \vec{k} : Wellenvektor.

Der Streuvektor \vec{Q} ist mit dem Streuwinkel φ auf folgende Art verknüpft:

$$Q^2 = k^2 + k_0^2 - 2kk_0 \cos \varphi \quad (5.-4)$$

Weiterhin gelten zwischen Energie, Wellenlänge und Wellenvektor folgende wichtige Zusammenhänge:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5.-5)$$

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (5.-6)$$

Durch Vergleich der Beträge der Wellenvektoren bzw. des Energietransfers können zwei inelastische Fälle, bei denen sich die Energie des Neutrons ändert, sowie ein elastischer Fall ohne Energieänderung unterschieden werden (siehe Abbildung 5.-3).

Dabei kann der Energietransfer im inelastischen Fall positiv (das gestreute Neutron gewinnt Energie) oder negativ sein (das gestreute Neutron verliert in diesem Fall Energie).

Die kohärente Braggstreuung an einem Kristallgitter ist ein elastischer Streuprozess. Die Messung der elastischen kohärenten Braggstreuung erfolgt mit einem Diffraktometer. Hingegen ist die durch die Wärmebewegung der Atome im Kristallgitter resultierende thermodiffuse Streuung ein kohärent inelastischer Streuvorgang. Neben der kohärenten elastischen Streuung tritt auch inkohärente elastische Streuung auf, so zum Beispiel bei der diffusen Streuung (Fehlstellen) oder auch bei der Kleinwinkelstreuung. Für eine tiefere Behandlung der elastischen kohärenten und inkohärenten Streuanteile sei zum Beispiel auf die Arbeiten von [Bac77], [Dac91] und [Scha92] verwiesen.

In einem QINS-Streuexperiment wird sowohl die Impulsänderung als auch der Energietransfer untersucht. Dabei sind die Beträge des Energietransfers aber in der Regel gering, das heißt die Streuung ist nahezu elastisch (sprich quasielastisch).

Je nach verwendeter Energieauflösung wird bei einem QINS-Experiment ein mehr oder weniger großer Energietransferbereich in der Nähe der elastischen Zentrallinie untersucht (siehe Abbildung 5.-4). Der betrachtete Energietransferbereich bei QINS-Messungen ist normalerweise etwa in der gleichen Größenordnung wie die verwendete experimentelle Auflösung des entsprechenden Spektrometers (von 0.001 meV bis 1 meV).

Normalerweise wird für ein QINS-Experiment ein bestimmter Energietransferbereich vorgegeben, der dann bei unterschiedlichen Wellenvektoren untersucht wird (siehe auch Abbildung 5.-5).

Bei IINS-Streuexperimenten wird meist ein wesentlich größerer Energietransferbereich als bei den QINS-Messungen betrachtet (siehe Abbildung 5.-4). Außerdem wird bei IINS-Messungen, bedingt durch den Aufbau des verwendeten Spektrometers, oft nur die Energieverlustseite oder nur die Energiegewinnseite betrachtet.

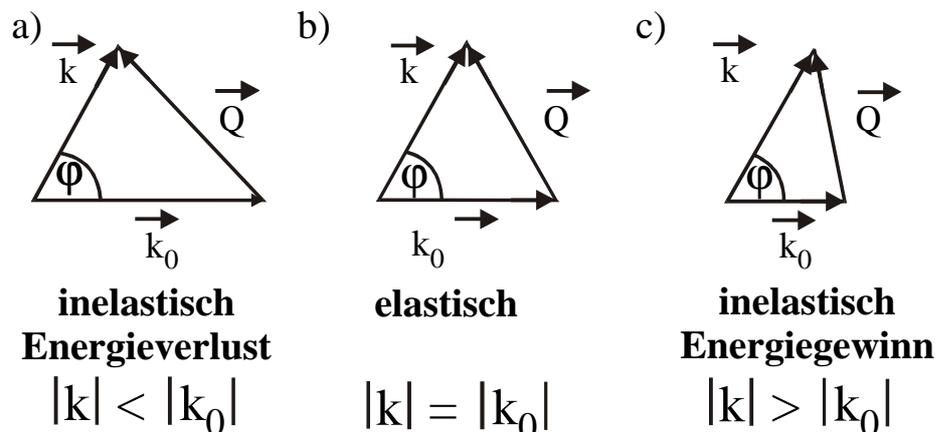


Abbildung 5.-3a bis c Zustandsänderungen der an der Probe gestreuten Neutronen. Streuvektordiagramme für a) Energieverlust der gestreuten Neutronen; b) keine Energieänderung der Neutronen (elastische Streuung); c) Energiegewinn der gestreuten Neutronen.

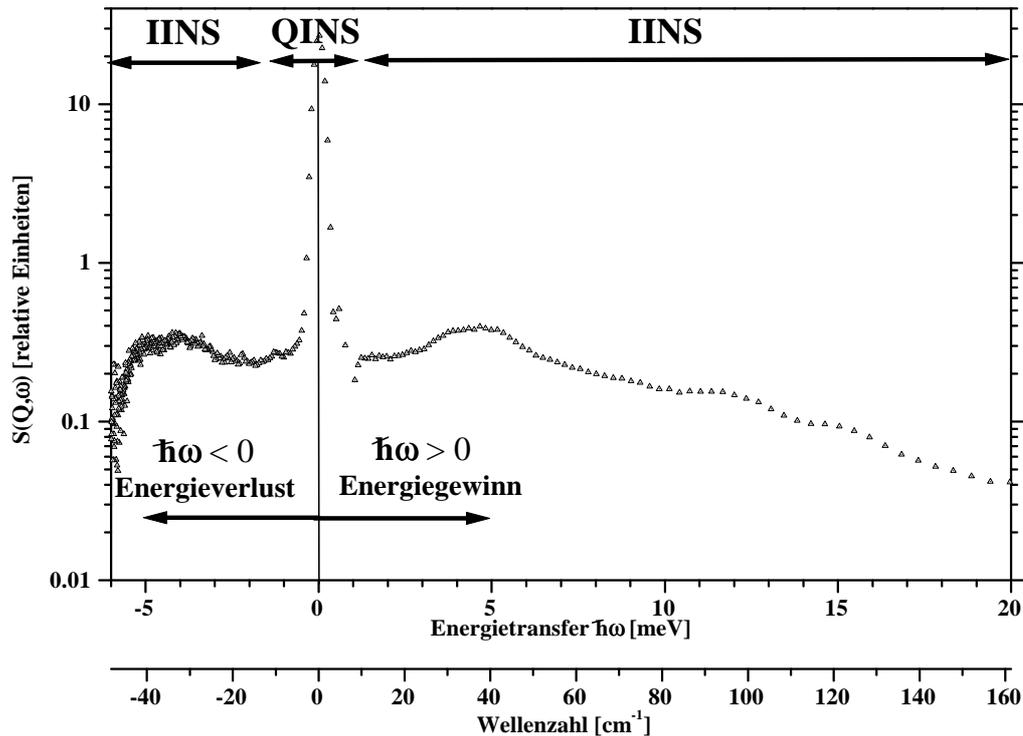


Abbildung 5.-4 Darstellung eines Neutronenstreuenspektrums. Die gemessene Streufunktion ist logarithmisch in Abhängigkeit vom Energietransfer und von der Wellenzahl dargestellt. **QINS-Bereich:** Die elastische Linie weist keine quasielastische Verbreiterung auf (die hier nicht eingezeichnete Auflösungsfunktion entspricht dieser Linie). **IINS-Bereich:** Auf der Energiegewinnseite können drei Gitterschwingungsbanden (Phononen) bei 5 meV, 12 meV und 15 meV beobachtet werden. Die Phononenbande bei 5 meV tritt auf der Energiegewinn- und auf der Energieverlustseite auf. Sie ist jedoch durch den „detailed balance“ Faktor asymmetrisch. Die Breite des elastischen Peaks bei einem Energietransfer von 0 meV ist durch die Auflösung des Neutronenstreuexperimentes bestimmt. NEAT-Messung ($\lambda = 3.4 \text{ \AA}$; Energieauflösung = 300 μeV) von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei 399 K; gemessen am NEAT-Flugzeitspektrometer am HMI Berlin [Lec99].

Der bei IINS-Messungen beobachtbare Energietransfer umfaßt einen Größenordnungsbereich von einigen cm^{-1} bis zu 10000 cm^{-1} . Das entspricht etwa auch dem mit IR-spektroskopischen Methoden zugänglichen Wellenzahl- bzw. Energietransferbereich. Dabei ist der bei den IINS-Messungen beobachtbare Energietransferbereich natürlich vor allem vom Aufbau des verwendeten Spektrometers abhängig.

Die Intensität der gestreuten Neutronen wird durch die Streuquerschnitte der in der Probe vorkommenden Atome bestimmt. Der Streuquerschnitt σ_s ist gegeben durch:

$$\sigma_s = 4\pi b^2 \text{ [barn]} \quad (5.-7)$$

mit $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$. Die Größe b wird als Streulänge bezeichnet. Sie ist von der Tiefe und dem Radius des entsprechenden Atomkernpotentials abhängig und ist im allgemeinen für jedes Isotop verschieden.

Der Streuquerschnitt σ_s kann in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil zerlegt werden:

$$\sigma_s = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}} \quad (5.-8)$$

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (5.-9)$$

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2). \quad (5.-10)$$

In Gleichung 5.9 und 5.10 ist $\langle b^2 \rangle$ gegeben durch:

$$\langle b^2 \rangle = \sum c_i b_i^2 \quad (5.-11)$$

für $\langle b \rangle$ gilt:

$$\langle b \rangle = \sum c_i b_i \quad (5.-12)$$

Dabei ist c_i die Konzentration der auftretenden Isotope.

Ähnlich wie die örtlichen Dichteschwankungen in einem Glas die diffuse Lichtstreuung bestimmen, die mittlere Dichte dagegen den Brechungsindex, wird die kohärente Streuung durch die über alle Kerne gemittelte Streuamplitude b^2 und die inkohärente Streuung durch die Schwankungen der Streuamplitude von Punkt zu Punkt bestimmt.

Der inkohärente Streuquerschnitt ist für jenen Anteil der gestreuten Intensität verantwortlich, bei dem die von verschiedenen Atomen gestreuten Neutronenwellen kein Interferenzbild erzeugen. Der kohärente Streuquerschnitt hingegen ist der Streuanteil, der die Interferenzeigenschaft der gestreuten Neutronen beschreibt. In Tabelle 5.-2 sind die für die $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Untersuchung relevanten Streuquerschnitte angegeben.

Tabelle 5.-2 Die verschiedenen Wirkungsquerschnitte (σ_{coh} [kohärenter Streuquerschnitt], σ_{inc} [inkohärenter Streuquerschnitt], σ_{abs} [Absorption] und σ_s [Streuquerschnitt]) einiger Elemente für Neutronenstreuung (aus [Bée88]). Die Absorptionsquerschnitte σ_{abs} beziehen sich auf eine Neutronenwellenlänge von $\lambda = 1.794 \text{ \AA}$ (das entspricht einer Neutronengeschwindigkeit von 2200 ms^{-1}).

Element	Z	Wirkungsquerschnitte [barn]			
		σ_{coh}	σ_{inc}	σ_s	σ_{abs}
H (Wasserstoff)	1	1.76	80.208 ^{*1}	81.66	0.3326
D (Deuterium)	1	5.60	2.04	7.64	0.0005
He (Helium)	3	4.42	1.20	5.62	0.0069
O (Sauerstoff)	8	4.23	0.00	4.23	0.0002
Al (Aluminium)	13	1.50	0.01	1.51	0.2310
V (Vanadium)	23	0.02	5.19	5.21	5.0800
Se (Selen)	34	7.98	0.33	8.31	11.7000

^{*1} Berechnet aus Streulängen für 2200 ms^{-1} [Koe77]

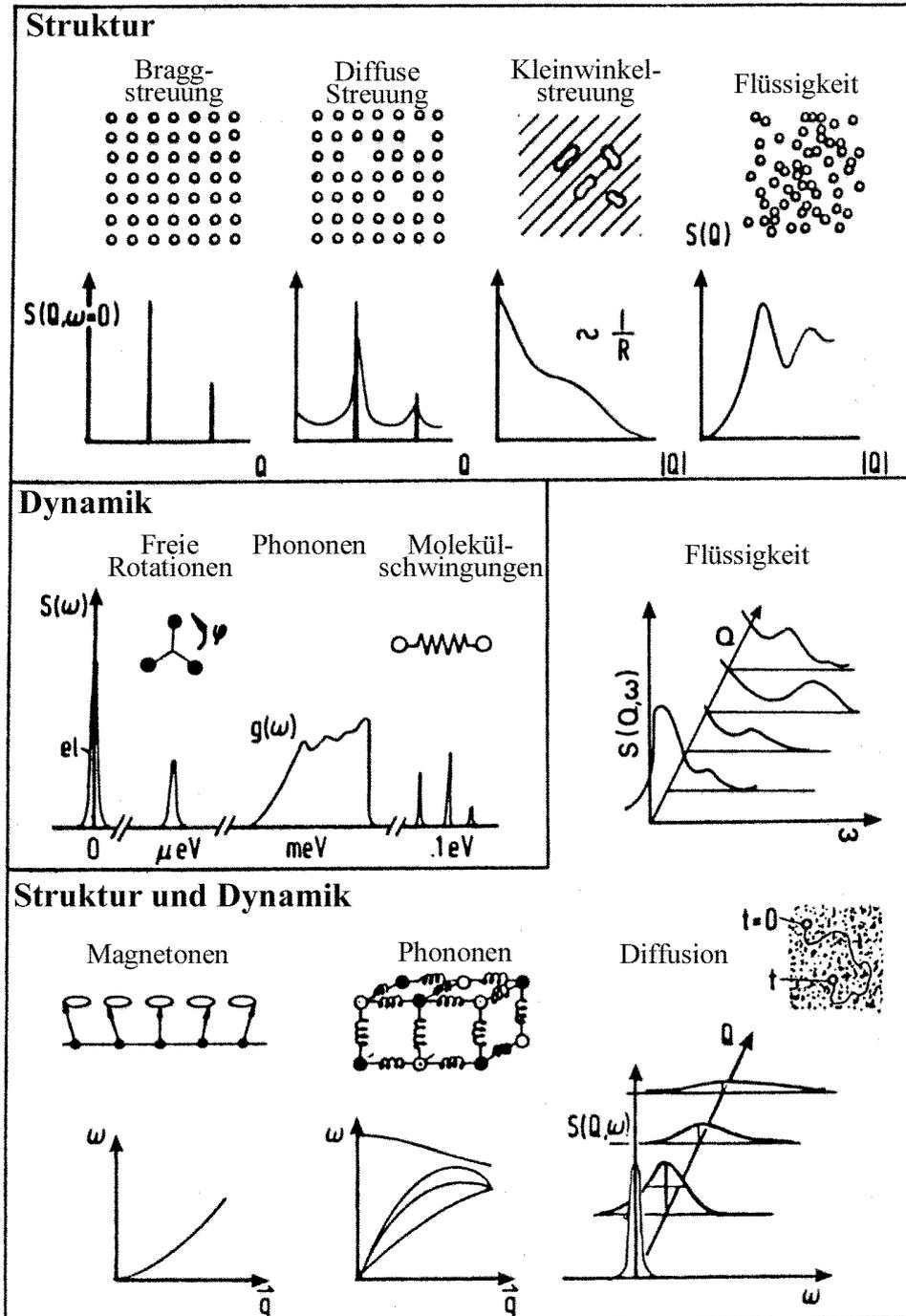


Abbildung 5-5 Schematische Klassifikation der relevanten Streufunktionen bei der Analyse von Festkörperproblemen. Bei Untersuchungen der **statischen Struktur** mit Neutronenstreuung (obere Reihe) tritt eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Q -Abhängigkeit des Strukturfaktors $S(Q, \omega=0)$ auf. Der Energietransfer ist null, die Streuung ist also elastisch. **Lokale dynamische Vorgänge** einzelner Baueinheiten in Festkörpern (mittlere Reihe, links) wie interne Molekülschwingungen oder Rotationsbewegungen geben Anlaß zu einem inelastischen Strukturfaktor $S(\omega)$, der nur schwach von Q abhängig ist. Sich fortplanzende, **kollektive Bewegungen (Diffusion)** zeigen eine Q -Abhängigkeit des Strukturfaktors $S(Q, \omega)$. Auch die Dispersionskurven von Phononen sind abhängig von Q und ω (Darstellung nach [Sche93]).

Der Absorptionsquerschnitt σ_{abs} ist durch folgenden Zusammenhang gegeben [Sea89]:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi}{k} \cdot \text{Im}(b) \quad (5.-13)$$

σ_{abs} ist also über dem Wellenvektor k von der verwendeten Wellenlänge abhängig. Dabei ist $\text{Im}(b)$ der imaginäre Anteil der komplexen Größe b . Der totale Wirkungsquerschnitt σ_{total} beschreibt sowohl die Wahrscheinlichkeit für Neutroneneinfang (Absorption) als auch die Wahrscheinlichkeit der Neutronenstreuung. Es gilt:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_s + \sigma_a \quad (5.-14)$$

Nach Betrachtung der integralen Streuquerschnitte soll jetzt auf die differentiellen Streuquerschnitte eingegangen werden. Es gilt für den doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt, pro Raumwinkel Ω und pro Energieintervall ω , folgender Zusammenhang [Lec82]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{k}{k_0} \cdot [b_{\text{coh}}^2 \cdot S_{\text{coh}}(Q, \omega) + b_{\text{inc}}^2 \cdot S_{\text{inc}}(Q, \omega)] \quad (5.-15)$$

Die Wellenvektoren k_0 und k sind von der Energie der einfallenden und gestreuten Neutronen abhängig (siehe Gleichung 5.-6). Die Streulängen b_{coh} und b_{inc} beschreiben die Neutronen-Kern-Wechselwirkung und sind bekannt.

Der Term $S_{\text{coh}}(Q, \omega)$ in Gleichung 5.-15 wird als kohärente Streufunktion und der Term $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ als inkohärente Streufunktion bezeichnet.

Diese beiden Streufunktionen $S_{\text{coh}}(Q, \omega)$ und $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ enthalten allein die gesamten Informationen über die zwischenatomaren Wechselwirkungen der Probe. Dabei entspricht $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ der Beschreibung der individuellen Bewegung einzelner Atome. Diese Funktion beschreibt Interferenzeffekte von Wellen, die an ein und demselben Atom zu verschiedenen Zeiten gestreut wurden (Selbstkorrelation).

Dagegen beschreibt $S_{\text{coh}}(Q, \omega)$ die aus kollektiver Bewegung von verschiedenen Atomen resultierenden Interferenzen. So beschreibt die kohärent elastische Streufunktion die räumliche Dichteverteilung in einem Kristall.

Die beiden Streufunktionen sind reine Stoffeigenschaften, die von einer bestimmten Experimentiertechnik völlig unabhängig sind. Die Bestimmung der entsprechenden Streufunktionen ist das eigentliche Ziel eines jeden Neutronenstreuexperimentes.

Eine tiefere Betrachtung der für die Auswertung und Analyse der QINS-Untersuchung von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ relevanten inkohärenten Streufunktionen, die vor allem bei der Betrachtung von Diffusionsvorgängen in Festkörpern maßgeblich sind, erfolgt in Kapitel 8.

6. IINS-Untersuchungen

Die Messungen mit inelastischer inkohärenter Neutronenstreuung (IINS) an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ wurden am Rutherford Appleton Laboratory (RAL) in Chilton (England) durchgeführt. Für die Messungen bei vier verschiedenen Temperaturen wurde das TFXA-Neutronenspektrometer verwendet.

Im folgenden Kapitel wird zunächst der prinzipielle Aufbau des TFXA-Spektrometers erläutert. Außerdem soll auf die praktische Durchführung der IINS-Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ eingegangen werden. Anschließend soll dann im Kapitel 6.2. die Auswertung der gemessenen IINS-Daten beschrieben werden sowie eine Diskussion der Ergebnisse dieser IINS-Messung erfolgen.

6.1. IINS-Messungen am zeitfokussierenden Neutronenspektrometer TFXA

Das TFXA (Time Focused Xtal Analyser) ist ein zeitfokussierendes Flugzeitspektrometer mit inverser Geometrie. Zum Betrieb des Spektrometers werden Neutronen der ISIS Spallationsquelle am RAL verwendet. Die Neutronen werden vor Verwendung moderiert (Wasser-Moderator). Der Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 6.1.-1 skizziert (siehe auch [Pen86] und [Par95]). Die ankommenden Neutronen weisen eine spektrale Energieverteilung auf. Dabei erfolgt die Monochromatisierung des Neutronenstrahls durch einen pyrolytischen Graphit-Analysator erst nach Wechselwirkung mit der Probe (inverse Geometrie) (vgl.: im Gegensatz zur inversen Geometrie erfolgt die Monochromatisierung beim zeitfokussierenden Flugzeitspektrometer IN6 vor der Probe).

Die monochromatischen, an der Probe inelastisch gestreuten Neutronen werden nach Durchgang durch einen Beryllium-Filter in den ^3He -Detektorbänken detektiert (insgesamt 16 ^3He -Einzeldetektoren je Analysatorstrecke; davon zwei Detektoren für Diffraktion). Gleichzeitig erfolgt auch die Flugzeitanalyse der gestreuten Neutronen. Es gilt für die Neutronengeschwindigkeit:

$$v = \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2} \quad (6.1.-1)$$

v ist die Geschwindigkeit der Neutronen, E ihre Energie und m die Masse der Neutronen. Man kann dann die Flugzeit T vom Moderator bis zum Detektor folgendermaßen schreiben:

$$T = t_i + t_f = L \sqrt{\frac{m}{2E_i}} + l \sqrt{\frac{m}{2E_f}} \quad (6.1.-2)$$

Dabei ist t_i die Flugzeit vom Moderator zur Probe und t_f die Flugzeit im Analysatorsystem. E_i ist die einfallende Energie und E_f die resultierende Energie. Weiterhin ist L der Abstand vom Moderator zur Probe (12.13 m) und l der Weg im Analysatorsystem (ca. 0.7 m).

Der Energietransfer an der Probe ist, unter Verwendung der bei ISIS üblichen Definitionen, gegeben durch:

$$E_{\text{Trans}} = E_i - E_f \quad (\cong \hbar\omega = E_0 - E) \quad (6.1.-3)$$

Anmerkung: vgl. Gleichung 5.-2: ($\hbar\omega = E - E_0$); die Definition von $\hbar\omega$ ist (in der Literatur hinsichtlich des Vorzeichens) nicht einheitlich.

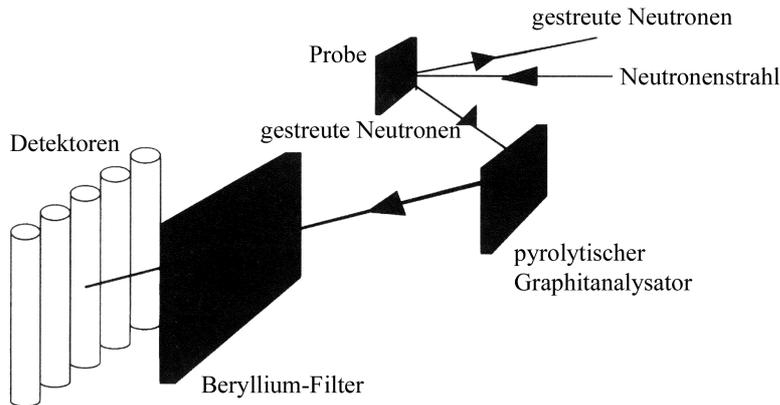


Abbildung 6.1.-1 Schematischer Aufbau des zeitfokussierenden Flugzeitspektrometers TFXA am RAL in Chilton (England). Der einfallende Neutronenstrahl ist bereits moderiert. Der Winkel der gestreuten Neutronen beträgt für beide Flugwege 43° [Pen86]. Für eine Seite der gestreuten Neutronen ist der Aufbau vollständig dargestellt (Analysator, Filter und Detektor). Für den zweiten Teil der gestreuten Neutronen erfolgt die Analyse analog. Darstellung nach [Par95].

Damit kann die Umrechnung von Flugzeit auf Energie einfach durchgeführt werden. Am TFXA-Spektrometer kann ein Energiebereich von 0 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1} analysiert werden (0 eV bis 2.5 eV). Jedoch ist der Spektrometere Aufbau des TFXA für einen Energiebereich von 16 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} optimiert. Die Auflösung des TFXA-Spektrometers beträgt ca. 2 % des jeweiligen Energietransfers. Die integrale Intensität einer IINS-Bande kann in der einfachsten Näherung durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$I_i \propto Q^2 U_i^2 \exp(-Q^2 U_{\text{Total}}^2) \sigma \quad (6.1.-4)$$

Dabei ist der Streuvektor gegeben durch:

$$Q = [k^2 + k_0^2 - 2kk_0 \cos \mathbf{j}]^{\frac{1}{2}} \quad (6.1.-5)$$

weiterhin gilt, im Energiebereich der betrachteten Banden:

$$S(Q, \omega) \propto I_i \quad (6.1.-6)$$

In Gleichung 6.1.-4 ist U_i die Amplitude der Schwingungsbewegungen, die an der betrachteten IINS-Schwingungs mode beteiligt sind. σ ist der inkohärente inelastische Neutronen-Streuquerschnitt der an der entsprechenden Schwingungs mode beteiligten Atome.

Aufgrund dieses Faktors können große Unterschiede in der Intensitätsverteilung zwischen Raman- oder IR-Spektren und IINS-Spektren resultieren (wie das auch im Falle von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ beobachtet worden ist). Der Exponentialterm in der Gleichung 6.1.-4 ist der Debye-Waller-Faktor. U_{total} ist der atomare Verschiebungsparameter der an der jeweiligen Schwingungsmode beteiligten Atome.

Beim TFXA-Spektrometer ist der Debye-Waller-Faktor bei höheren Temperaturen sehr groß. Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei tiefen Temperaturen (5 K, 40 K und 60 K) wurden bereits von Belushkin et al. durchgeführt [Bel93]. In Rahmen dieser Untersuchung sollte aber vor allem das IINS-spektroskopische Verhalten bei höheren Temperaturen untersucht werden. So wurden IINS-Messungen bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt (60 K, 100 K, 167 K und 298 K).

Leider konnten keine Messungen bei noch höheren Temperaturen durchgeführt werden, da das TFXA-Spektrometer nicht für solche Temperaturen ausgelegt ist. So ist die Verwendung eines Ofens, mit dem Temperaturen größer als 298 K erreicht werden können, gar nicht vorgesehen. Der Aluminium-Probenbehälter mit dem $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Pulver stand während der Messungen senkrecht zum einfallenden Strahl ($\alpha = 90^\circ$; siehe auch Abbildung 6.1.-1). Der gleiche Probenbehälter wurde auch für die QINS-Messungen am NEAT- und am IN10-Spektrometer verwendet (für weitere Details der Probenabmessung siehe Kapitel 7.1. und 7.2.). Eine Leermessung wurde nicht durchgeführt; die Normierung erfolgte gegen die Monitorspektren (siehe Kapitel 6.2.).

An der Rückseite der Probe (d.h. die dem Strahl abgewandte Seite des Probenbehälters) wurde ein Cadmiumblech angebracht, um die zurückgestreuten Neutronen zu absorbieren (siehe Abbildung 6.1.-1). Die Temperatursonde und die Heizdrähte wurden am Probenbehälter fixiert. Zusätzlich wurde bei den Messungen bei 100 K, 167 K und 298 K eine dünne Aluminiumfolie zweimal um die Probe gewickelt, um die zur Verfügung stehende Heizleistung effektiver ausnützen zu können und um eine bessere Temperaturstabilität zu erreichen. Die IINS-Messungen erfolgten gegen eine vorgegebene Monitorzählrate. Die Meßzeit pro Temperaturpunkt betrug ca. 24 Stunden. Das Monitorspektrum wurde für jede Messung zur Normierung der gemessenen Datensätze erfaßt.

6.2. Auswertung und Diskussion der IINS-Messungen

Die vier gemessenen Datensätze wurden mit Hilfe des am RAL zur Verfügung stehenden Programms REHACK von Flugzeitspektren in Energiespektren umgerechnet [Par95]. Dazu wurden die Flugzeitspektren der 28 Einzeldetektoren gegen die entsprechenden Monitorspektren normalisiert. Anschließend wurden die verschiedenen Detektoren aufsummiert und schließlich das resultierende Flugzeitspektrum in ein Energiespektrum umgerechnet. Die vier Datensätze der Energiespektren wurden in ein ASCII-Format umgewandelt und standen somit für eine weitere Auswertung zur Verfügung. Die resultierenden IINS-Spektren sind in folgenden Abbildungen dargestellt: $T = 60$ K (siehe Abbildung 6.2.-2), $T = 100$ K (siehe Abbildung 6.2.-3), $T = 167$ K (siehe Abbildung 6.2.-4) und $T = 298$ K (siehe Abbildung 6.2.-5). Die Banden wurden in den von Energie auf Wellenzahlen umgerechneten IINS-Spektren mit Hilfe von Gauss-Funktionen gefittet. Die Ergebnisse dieser Fits sind in der Tabelle 6.2.-1 zusammengestellt.

Tabelle 6.2.-1 Ergebnisse der temperaturabhängigen IINS-Messungen von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ mit dem TFXA-Spektrometer am RAL. Zum Vergleich sind die Wellenzahlenwerte von Belushkin et al. aufgeführt [Bel93].

[Bel93] Wellenzahl [cm^{-1}]			$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ TFXA Wellenzahl [cm^{-1}]				
5 K	40 K	60 K	60 K	100 K	167 K	297 K	
-	-	-	35.5	37.4	39.0	37.8	
-	-	-	104.1	102.2	99.9	95.8	
-	-	-	131.1	129.4	126.5	117.7	
-	-	-	219.5	211.1	197.6	171.2	
-	-	-	292.6	296.0	296.6	-	
328.3	332.3	-	-	-	-	-	
341.2	346.0	337.2	335.2	336.8	334.2	331.3	$\nu_2[\text{SeO}_4]^{-2}$
408.9	410.6	408.9	407.7	408.5	404.3	401.2	$\nu_4[\text{SeO}_4]^{-2}$
1097.0	1098.6	1096.2	1092.5	1087.9	1075.4	1045.9	γOH
1535.0	1536.6	1533.3	1526.8	1519.1	1506.1	1467.4	δOH

Das von Belushkin et al. gefundene lineare Verhalten der OH-Biegemode γOH bezüglich des Verlaufs der Wellenzahl als Funktion der Temperatur [Bel93] konnte für den untersuchten Temperaturbereich von 60 K bis 298 K nicht bestätigt werden. Für diese Bande konnte in dieser IINS-Untersuchung eine recht starke Abnahme der Wellenzahl zu größeren Temperaturen hin beobachtet werden (siehe Abbildung 6.2.-1). Dieses Verhalten wurde auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten IR-Untersuchungen beobachtet (vergleiche Abbildung 4.2.-4 in Kapitel 4.2.).

Bemerkenswert ist das vollständige Fehlen der internen $[\text{SeO}_4]^{-2}$ -Schwingungsmoden ν_1 und ν_3 im Wellenzahlenbereich von 800 cm^{-1} bis 975 cm^{-1} . Auch von Belushkin et al. konnten in diesem Wellenzahlenbereich keine Banden bestimmt werden [Bel93].

In den IR-Spektren und auch in den aus der Literatur bekannten Raman-Spektren [Yuz96] treten in diesem Wellenzahlenbereich die stärksten Banden auf. In den IINS-Spektren jedoch wurden in einem Wellenzahlenbereich von 500 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} keine Banden beobachtet. Das ist für diese $[\text{SeO}_4]^{-2}$ -Schwingungsmoden auch verständlich, wenn betrachtet wird, daß der inkohärente Wirkungsquerschnitt die Intensität der IINS-Banden mitbestimmt (Gleichung 6.1.-4).

Selen und Sauerstoff weisen einen wesentlich kleineren inkohärenten Wirkungsquerschnitt auf als Wasserstoff (siehe Tabelle 5.-2). Aus diesem Grund wären die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse in den IR- und in den IINS-Spektren verständlich. Ganz analog gelten diese Überlegungen auch für die in den Raman-Untersuchungen gefundene, Bande bei 780 cm^{-1} . Diese Bande wurde von einigen Autoren einer OH-Schwingung eines $[\text{HSeO}_4]^{-1}$ -Moleküls zugeordnet (siehe zum Beispiel [Yuz96]). In den hier vorliegenden IINS-Spektren kann jedoch keine Bande bei dieser Wellenzahl beobachtet werden. Da aber eine OH-Schwingungsmode aufgrund ihres großen, vom Wasserstoffatom herrührenden, inkohärenten Streuanteils gerade in den IINS-Spektren gut sichtbar sein müßte, kann die Zuordnung der Bande bei 780 cm^{-1} in diesem Fall bezweifelt werden.

Im Wellenzahlbereich von 200 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} können bei 60 K vier Banden beobachtet werden. Bei steigender Temperatur können diese Banden nicht mehr so gut bestimmt werden. Die Bande bei 200 cm^{-1} verlagert sich bei größer werdenden Temperaturen zu niedrigeren Wellenzahlen hin und nimmt an Intensität zu. Die Banden bei 330 cm^{-1} und 400 cm^{-1} können den internen Selenatschwingungen ν_2 bzw. ν_4 zugeordnet werden. Die Bande bei 300 cm^{-1} kann bei 298 K nicht mehr bestimmt werden.

Eine zweite OH-Schwingungsmode kann in den IINS-Spektren bei einer Wellenzahl von 1470 cm^{-1} beobachtet werden. Auch bei dieser Bande nimmt die Wellenzahl bei steigender Temperatur stark ab, im Gegensatz dazu war von Belushkin et al. eine Verlagerung dieser Bande hin zu größeren Energien beobachtet worden [Bel93]. Die δOH -Bande konnte auch in den IR-Spektren beobachtet werden (siehe Anhang 2.).

Der starke Einfluß des Deby-Waller-Terms auf die Intensität der IINS-Banden, wie sie in Gleichung 6.1.-4 angegeben ist, kann in den hier durchgeführten IINS-Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ vor allem bei höheren Temperaturen beobachtet werden.

So ist die Intensität der Banden zu größeren Wellenzahlen hin (1000 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1}) bei höheren Temperaturen wesentlich niedriger (vergleiche Abbildung 6.2.-2 [$T = 60\text{ K}$] und Abbildung 6.2.-5 [$T = 298\text{ K}$]).

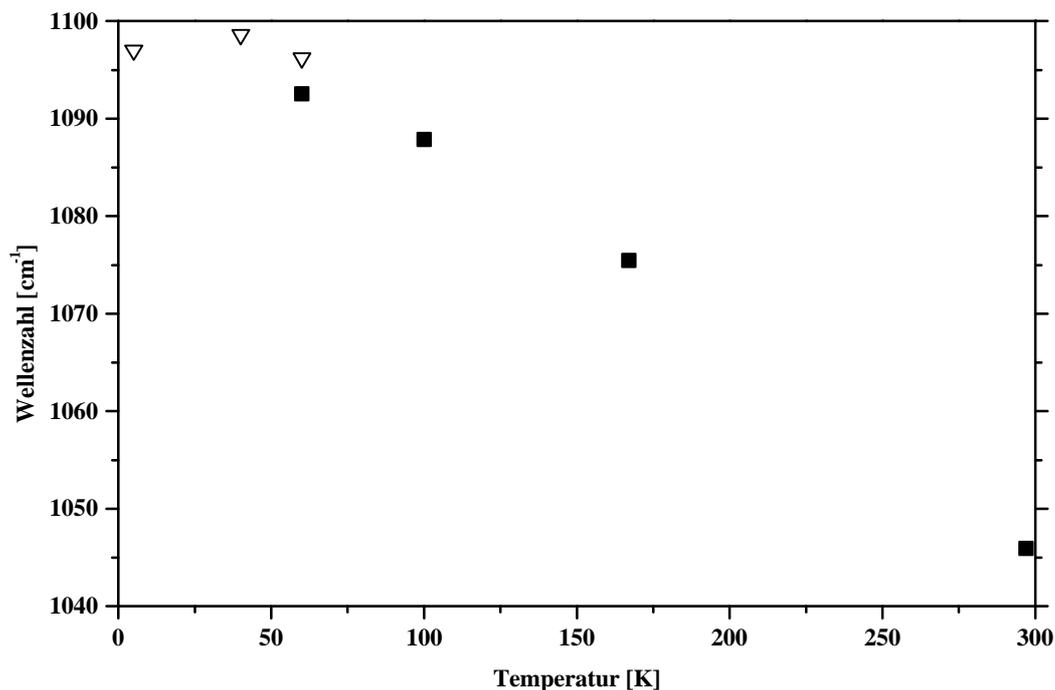


Abbildung 6.2.-1 Wellenzahl der OH-Biegemode γOH -Bande (out of plane) von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ als Funktion der Temperatur. IINS-Messung am TFXA: geschlossene Quadrate; zum Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind auch die von Belushkin et al. gefunden Wellenzahlenwerte angegeben: offene Dreiecke [Bel93].

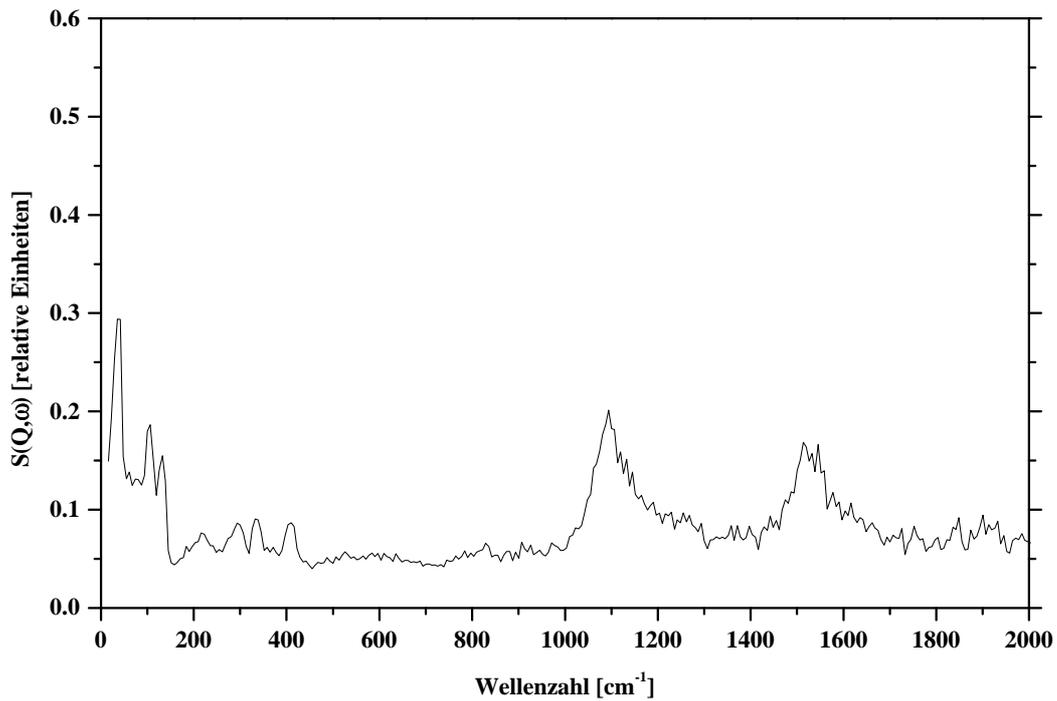


Abbildung 6.2.-2 IINS-Spektrum von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei einer Temperatur von 60 K. Das Spektrum wurde mit dem TFXA-Spektrometer am RAL gemessen.

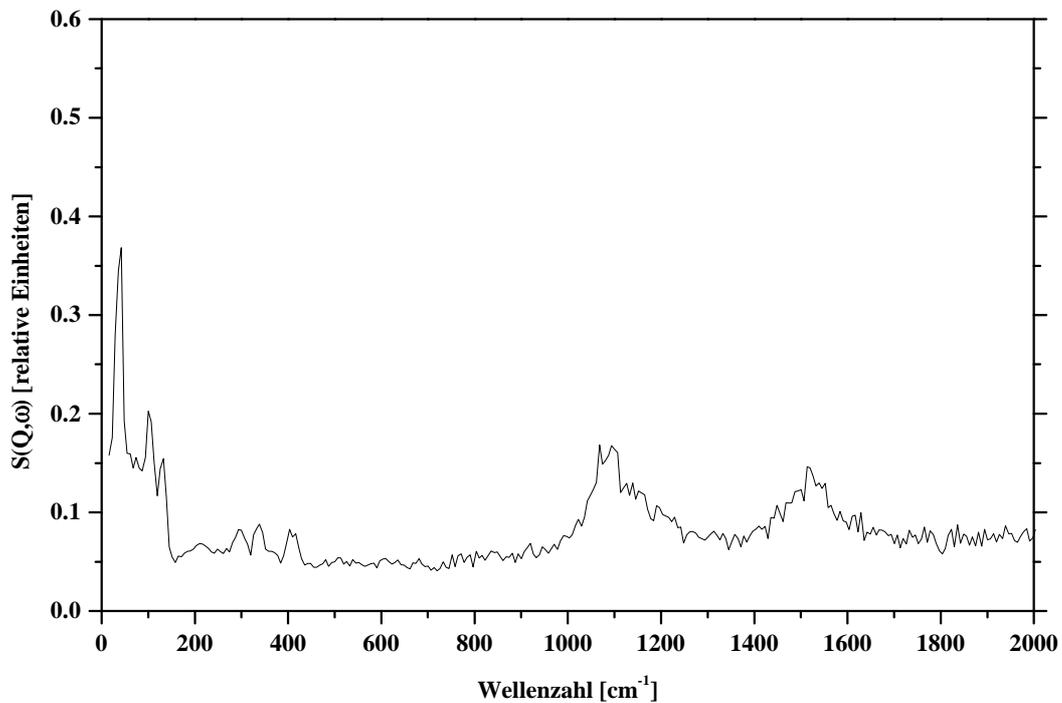


Abbildung 6.2.-3 IINS-Spektrum von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei einer Temperatur von 100 K. Das Spektrum wurde mit dem TFXA-Spektrometer am RAL gemessen.

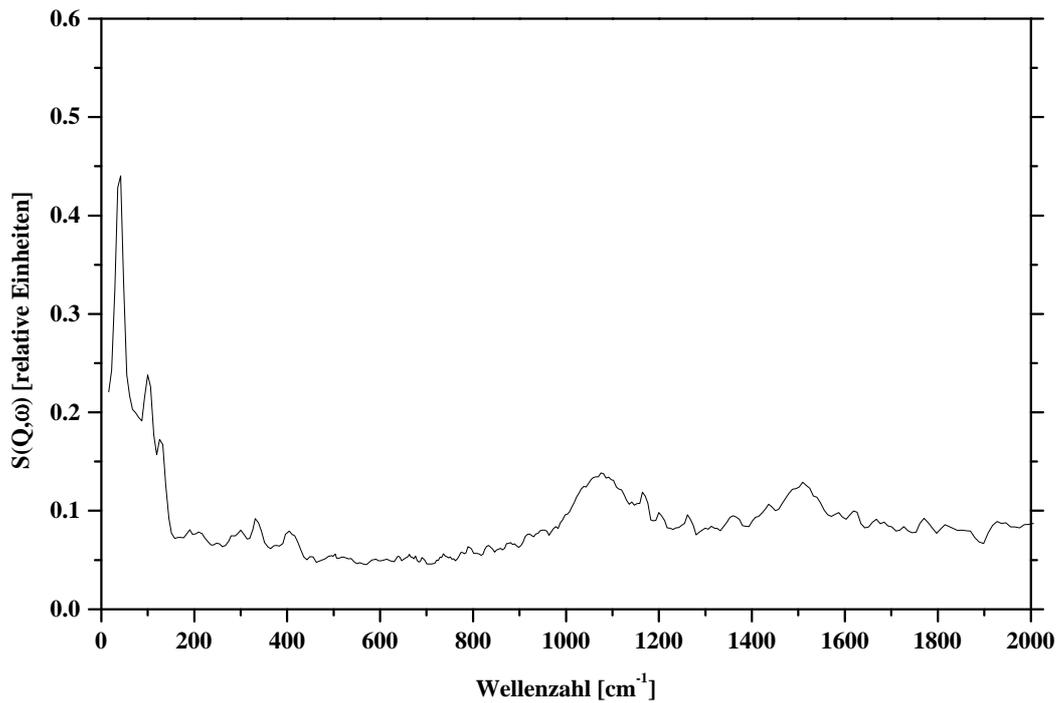


Abbildung 6.2.-4 IINS-Spektrum von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei einer Temperatur von 167 K. Das Spektrum wurde mit dem TFXA-Spektrometer am RAL gemessen.

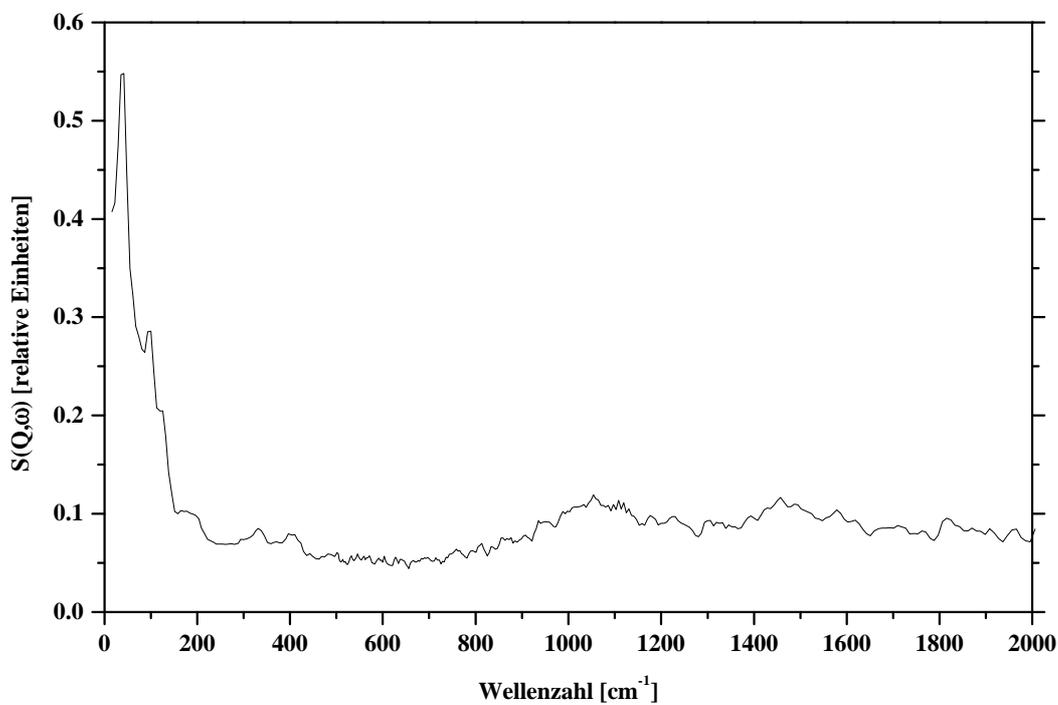


Abbildung 6.2.-5 IINS-Spektrum von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bei einer Temperatur von 297 K. Das Spektrum wurde mit dem TFXA-Spektrometer am RAL gemessen.

Der Einfluß der sogenannten Phononenwings [Kea95] (Multiphononbeiträge) bei größeren Wellenzahlen nimmt bei den beiden OH-Banden bei 1040 cm^{-1} und 1470 cm^{-1} mit steigender Temperatur zu.

Im Gegensatz zu der Intensitätsabnahme bei großen Wellenzahlen konnte ein Anstieg der Intensität bei kleinen Wellenzahlen beobachtet werden. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt im Wellenzahlenbereich der Banden bei 38 cm^{-1} , 96 cm^{-1} und 120 cm^{-1} . Diese Banden können den externen Gitterschwingungen von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ zugeordnet werden (siehe dazu zum Beispiel [Sur95a]). Die Intensitätszunahme erscheint dabei aber vor allem in Form eines mit steigender Temperatur stärker werdenden, breiten Untergrundterms. Dieser Term kann möglicherweise mit der zunehmenden Mobilität der Selenat-Moleküle in Zusammenhang gebracht werden.

7. QINS-Messungen

Untersuchungen mit quasielastischer inkohärenter Neutronenstreuung (QINS) an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Pulver wurden am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble (Frankreich) und am Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin durchgeführt.

Für die Messungen am HMI wurde das Multichopper-Flugzeitspektrometer V3 (NEAT) mit drei verschiedenen Energieauflösungen verwendet. Für jede der drei verwendeten NEAT-Energieauflösungen wurden QINS-Messungen bei 500 K durchgeführt. Für die niedrigste Energieauflösung wurden zusätzlich auch Messungen bei zwei weiteren Temperaturen durchgeführt. Die verwendeten Temperaturen von 460 K, 480 K und 500 K liegen oberhalb des Phasenübergangs in die trigonale Phase I von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ($T > 449$ K). Kontrollmessungen wurden auch bei 300 K und 440 K durchgeführt.

Die Messungen am ILL wurden am IN10-RückstreuSpektrometer bei den gleichen Temperaturen (460 K, 480 K und 500 K) durchgeführt. Jedoch wurde im Falle der IN10-Messungen nur mit einer Energieauflösung gearbeitet.

7.1. QINS-Messungen am Flugzeitspektrometer NEAT

Das Flugzeitspektrometer NEAT (Neutron Energy Analysis by Time-of-flight) wird mit Neutronen aus dem BER II Forschungsreaktor (thermische Leistung 10 MW) des Hahn-Meitner-Instituts betrieben. In Abbildung 7.1.-1a ist der Aufbau des Siebenchopper-Flugzeitspektrometers NEAT schematisch dargestellt. Durch eine weitgehende Optimierung der Spektrometerbauteile von NEAT wird im Vergleich zu anderen Multichopper-Flugzeitspektrometern älteren Typs, wie zum Beispiel dem IN5-Spektrometer am ILL, eine äußerst effektive Nutzung der zur Verfügung stehenden Neutronen erreicht (siehe auch [Lec96c], [Lec96a] und [Lec96b]). Dabei werden kalte Neutronen verwendet, die in einer sogenannte kalten Quelle (25-35 K kalter hyperkritischer Wasserstoff bei 14-17 bar) abgebremst worden sind. Das Energiespektrum der die kalte Quelle verlassenden Neutronen weist dabei annähernd eine Maxwell'sche Verteilung auf.

Die kalten Neutronen gelangen über einen Neutronenleiter in die Chopperkaskade des NEAT-Spektrometers. Die für den Bau des NEAT-Spektrometers verwendeten Neutronenleiter bestehen aus 2 cm dicken Glasplatten, die mit ^{58}Ni bedampft sind. Der Querschnitt des leicht gebogenen Neutronenleiters ist rechteckig. Durch die leichte Biegung ($10'/\text{m}$) des Neutronenleiters können sehr kurze Wellenlängen vermieden werden.

In der Siebenchopperkaskade des NEAT-Flugzeitspektrometers werden die von der kalten Quelle kommenden Neutronen monochromatisiert und gleichzeitig gepulst, d.h., aus dem kontinuierlichen Neutronen-Energiespektrum wurden die für das spezifische Streuexperiment benötigten Neutronen entnommen. Da die Chopperkaskade das wichtigste Bauteil des NEAT-Spektrometers ist, soll sie im folgenden ausführlicher diskutiert werden.

Die Wirkungsweise der NEAT-Chopperkaskade ist in Abbildung 7.1.-1b skizziert, und der Aufbau ist in Abbildung 7.1.-1a und c schematisch dargestellt. Die NEAT-Chopperkaskade besteht aus insgesamt sieben Chopperscheiben (siehe dazu auch [Lec91a und Lec92]). Davon sind sechs Chopperscheiben in drei Doppel-Choppersystemen zusammengefaßt, deren zwei Chopperscheiben jeweils gegenläufig rotieren.

Tabelle 7.1.-1 Choppereinstellungen und daraus resultierende Auflösung bzw. Wellenlänge der an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ mit dem NEAT-Flugzeitspektrometer durchgeführten QINS-Messungen.

Auflösung ΔE [μeV] (FWHM) bei kleinen Winkeln	Wellenlänge [\AA] (elastisch)	Führungsdrehzahl [U/min]	Untersetzungsfaktor Chopper Nr.4
34	6.20	20000	3
20	7.71	20000	4
10	10.00	20000	5

Chopperscheibe 4 und 5 weisen je zwei gleiche Fenster (60 mm breit) in einem Abstand von 180° auf. Die anderen Chopperscheiben besitzen je vier Fenster (je zwei mit gleicher Fensterbreite), wobei gleiche Fenster einen Abstand von 180° aufweisen. Alle Chopperscheiben haben einen Radius von 270 mm und bestehen aus einer speziellen, hochfesten Aluminiumlegierung.

Zur Absorption der nicht benötigten Neutronen sind die Scheiben im Bereich zwischen den Fenstern beidseitig mit einer neutronenabsorbierenden Beschichtung aus Gadoliniumoxyd versehen. Die Chopperscheiben sind magnetgelagert, dadurch können sehr hohe Drehzahlen mit hoher Phasenstabilität erreicht werden.

Durch die Wahl einer gemeinsamen Umdrehungsgeschwindigkeit aller Chopperscheiben (Führungsdrehzahl) sowie durch die Einstellung der entsprechenden Phasenwinkel für die einzelnen Chopperscheiben mittels der sehr genauen, elektronischen Phasenanschnittsteuerung (Genauigkeit: $\pm 0.01^\circ$) kann die gewünschte Wellenlänge bzw. Energieauflösung des Neutronenstreuexperimentes eingestellt werden.

Dabei wird die Phasenlage und die Drehgeschwindigkeit der Chopperscheiben mit Hilfe eines auf den Scheiben angebrachten Pickup-Magneten bestimmt. Es können Umdrehungsgeschwindigkeiten von 750 U/min, 1000 U/min bis 20000 U/min verwendet werden. Zusätzlich kann die Drehzahl von Chopperscheibe 4 zwecks Verlängerung des Beobachtungszeitraums zur Führungsdrehzahl der restlichen Chopperscheiben untersetzt werden (bei einer Führungsdrehzahl von 20000 U/min würde ein Untersetzungsfaktor von 3 für Chopper 4 eine Drehzahl von 6667 U/min bedeuten). Somit kann mit NEAT, bei Verwendung der Einzeldetektoren, ein Energieauflösungsbereich von 4 μeV bis 2000 μeV abgedeckt werden (für elastische Streuung). Das entspricht einem Wellenlängenbereich von 1.8 \AA bis 16 \AA (ebenfalls für elastische Streuung).

In den für die Untersuchung an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ durchgeführten Messungen wurde mit drei Energieauflösungen zwischen 37 μeV und 10 μeV gearbeitet. Im einzelnen wurden die in Tabelle 7.1.-1 aufgeführten Auflösungen verwendet.

Nach dem zweiten Doppelchoppersystem der NEAT-Chopperkaskade gelangen die Neutronen in die superverspiegelte Doppeltrompete. Dieses Bauteil erfüllt die Funktion eines Neutronenstrahlkompressors [Lec91b].

Die Doppel-Trompete besteht aus einem konvergierenden und einem divergierenden Neutronenleiterstück, in denen eine Optimierung des Chopper-Impulsbreitenverhältnisses erfolgt.

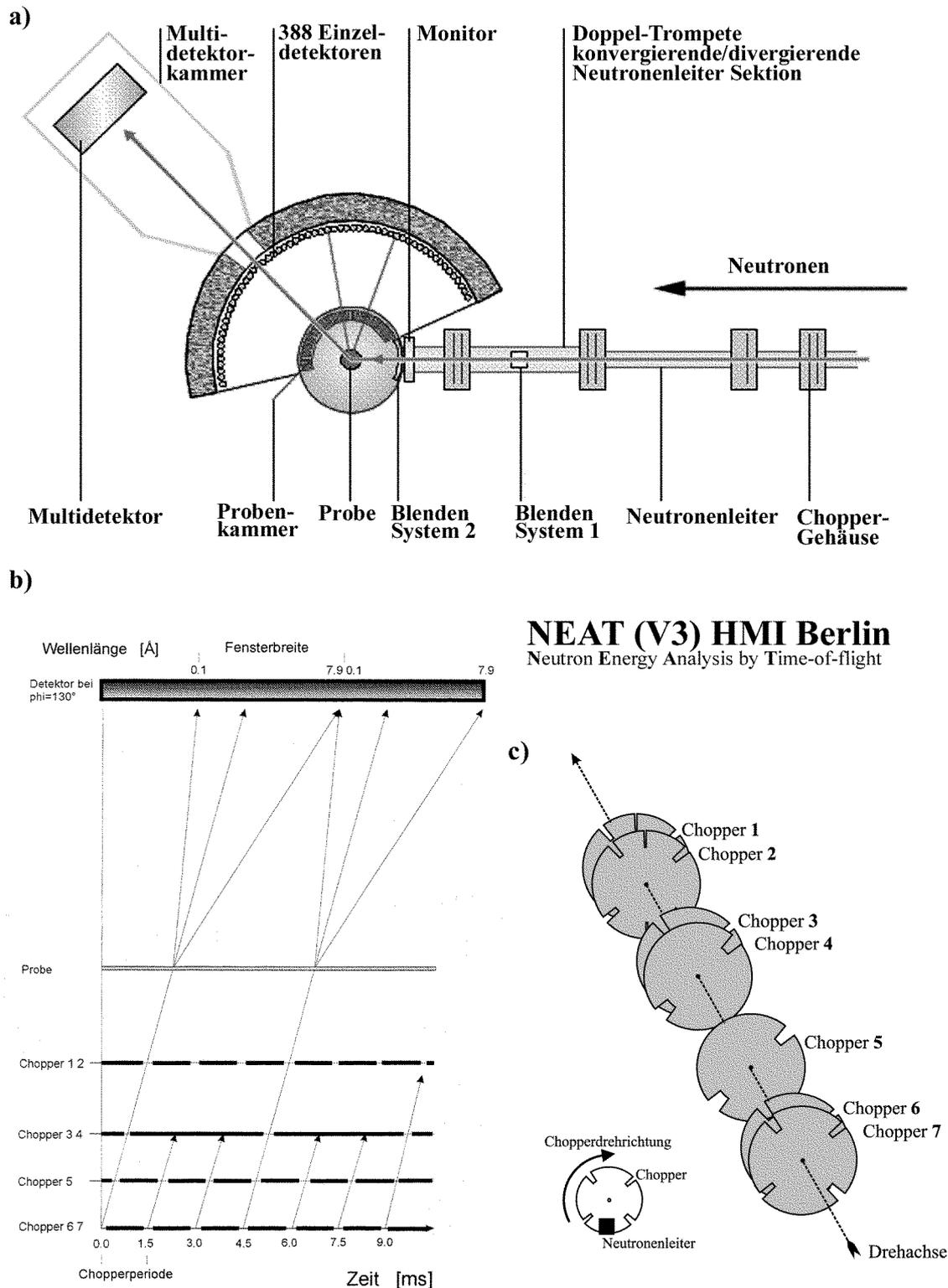


Abbildung 7.1.-1 a) Schematische Darstellung des Siebenchopper-Flugzeitspektrometers V3 (NEAT) am Hahn-Meitner-Institut Berlin (nach [Lec96a]). b) Zeit-Flugweg-Abhängigkeit beim NEAT-Spektrometer (für 6.2 \AA , 20000 U/min ; Chopper 4 mit Faktor 3 untersetzt), gegeben durch die Chopperkaskade, den Flugweg vom Chopper 7 bis Chopper 1 ($L_{17} = 12,022 \text{ m}$) und durch die Abstände Chopperkaskade - Probe ($L_{25} = 1,33 \text{ m}$), Probe - Detektor ($L_{SD} = 2,5 \text{ m}$); c) Schematische Darstellung der Funktionsweise der NEAT Chopperkaskade. Die ankommenden Neutronen werden durch die sieben Chopperscheiben monochromatisiert und gleichzeitig gepulst. Die gewünschten Zeit- und Energiebreiten werden durch die Chopper-Drehgeschwindigkeiten bzw. durch die verwendete Wellenlänge eingestellt.

Alternativ zur Doppel-Trompete kann für andere Aufgaben (zum Beispiel Kleinwinkelstreuung) auch ein Blendensystem verwendet werden. Nach Verlassen der Chopperkaskade und der Doppel-Trompete treffen die Neutronen erst auf den Monitor und dann auf die Probe. Der Neutronenfluß an der Probe ist von der Auflösung abhängig und beträgt z.B. bei $\Delta E = 250 \mu\text{eV}$ ca. $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, bei einem Strahlquerschnitt von $1.5 \times 5.5 \text{ cm}^2$ (Strahlquerschnitt bei Chopper 1,2 in der Doppel-Trompete). Das für die Messungen am NEAT-Flugzeitspektrometer verwendete $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Pulver befand sich in einem aus 0.2 mm starken Aluminiumblech bestehenden Probenbehälter. Die Probensubstanz stammt aus den von Bohn durchgeführten Zuchtansätzen [Boh94].

Der Probenbehälter befand sich während der Messungen in einer Heiz-Kühl-Einrichtung (Orange Standard Maxi Cryofurnace, Baugleich ILL-Typ). Damit konnten die gewünschten Probertemperaturen von 460 K, 480 K und 500 K eingestellt werden (siehe Tabelle 7.1.-3). Zur Kontrolle der Rohdaten waren auch Messungen bei 300 K und 440 K durchgeführt worden (ohne quasielastische Verbreiterung). Zur Optimierung der Neutronenausbeute wurde die Probenkammer während der Messungen mit He-Gas gespült. Dadurch konnten unerwünschte Streueffekte an Luft verhindert werden.

Der Probenbehälter hatte folgende Innenabmessungen: 0.5 cm x 3 cm x 6 cm (Dicke x Breite x Höhe). Die Füllhöhe betrug 5.7 cm, damit war das Probenvolumen 8.55 cm^3 , und das Probengewicht betrug 15.63 g. Somit konnte die Dichte des $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Pulver im Probenbehälter zu 1.828 g/cm^3 bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Instrumentauflösung und zur Normierung der Detektoren wurden Messungen an Vanadium bei Raumtemperatur für alle verwendeten Auflösungen durchgeführt. Zur Messung wurde 0.2cm dickes Vanadiumblech verwendet, das sich in einem Aluminium-Probenbehälter mit oben genannten Abmessungen befand. Weiterhin wurde die zur Datenkorrektur benötigte Messung des leeren Aluminium-Probenbehälters bei allen drei Auflösungen durchgeführt. Die Messungen bei $\lambda = 6.20 \text{ \AA}$ und $\lambda = 7.71 \text{ \AA}$ wurden mit einer Probenorientierung von $\alpha = 45^\circ$ zum einfallenden Strahl durchgeführt, die Messung bei $\lambda = 10.00 \text{ \AA}$ jedoch mit einer Probenorientierung von $\alpha = 148^\circ$. Mit den gewählten NEAT-Einstellungen konnte ein Energietransferbereich von ca. -0.5 meV bis $>1000 \text{ meV}$ betrachtet werden (zur Wahl des für die QINS-Analyse tatsächlich verwendeten Energiebereichs siehe Kapitel 7.1.2.).

Der NEAT-Multidetektor wurde für die Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ nicht verwendet. Die an der Probe gestreuten Neutronen wurden mit den radial angeordneten 388 He^3 -Einzeldetektoren detektiert. Dabei wurde für jede Messung ein Streuwinkelbereich von 13.35° bis 136.65° abgedeckt. Der Abstand der Einzeldetektoren zur Probe betrug jeweils 2.5 m. Dabei waren mehrere Hardwaregruppierungen der Einzeldetektoren möglich, d. h., es konnten bestimmte Detektor-Gruppen vorgegeben werden (siehe Tabelle 7.1.-3). Die gestreuten Neutronen wurden in den Einzeldetektoren entsprechend ihrer Flugzeit in 512 Zeitkanäle aufsummiert. Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der für die NEAT-Messung verwendeten Proben ist in Tabelle 7.1.-2 angegeben.

Die für die Verarbeitung und Korrektur der Proben-Rohdaten notwendigen Schritte sind in Kapitel 7.1.1. und folgenden näher ausgeführt. In der Tabelle 7.1.-3 sind die gemessenen Datensätze sowie die jeweiligen relevanten Spektrometereinstellungen für die NEAT-Messung aufgeführt.

Tabelle 7.1.-2 Eigenschaften der für die NEAT-Messungen verwendeten Proben.

Probe:	Probenbehälter:	Standard:
Rb ₃ H(SeO ₄) ₂ Pulver	Aluminiumblech Dicke: 0.02 cm	Vanadiumblech Dicke: 0.2 cm
Gewicht: 15.63 g	Abmessung (innen): 0.5 cm x 3 cm x 6 cm	Abmessungen: 0.5 cm x 3 cm x 6 cm
Dichte: 1.828 g/cm ³		Dichte: 5.960 g/cm ³
Volumen: 8.55 cm ³		

Tabelle 7.1.-3 Meßparamter und Spektrometereinstellungen bei den durchgeführten NEAT-Messungen.

Probe	λ [Å] ^{*1}	T [K]	α [°] ^{*2}	Flugzeit-Kanäle	Anzahl der Detektorgruppen ^{*3}	NEAT-Datensatz #	Meßzeit [h]
Rb ₃ H(SeO ₄) ₂	6.20	460	45	512	19	2584	12.0
Rb ₃ H(SeO ₄) ₂	6.20	480	45	512	19	2573 - 2574	22.2
Rb ₃ H(SeO ₄) ₂	6.20	500	45	512	19	2543 - 2544	24.0
Leermessung	6.20	300	45	512	19	2599 - 2600	24.0
Vanadium	6.20	300	45	512	19	2535	11.2
Rb ₃ H(SeO ₄) ₂	7.71	500	45	512	19	2566 - 2570	48.0
Leermessung	7.71	300	45	512	19	2603 - 2605	36.0
Vanadium	7.71	300	45	512	19	2594 - 2597	46.3
Rb ₃ H(SeO ₄) ₂	10.00	500	148	512	141	3296 - 3298	36.0
Leermessung	10.00	300	148	512	141	3300 - 3303	40.7
Vanadium	10.00	300	148	512	141	3290 - 3293	42.8

*1 siehe auch Tabelle 7.1-1

*2 Winkel zwischen einfallendem Strahl und Probe

*3 Hardwaregruppierung der Einzeldetektoren inklusive Monitorspektrum

7.1.1. Verarbeitung und Korrektur der Rohdaten mit INX

Um eine Auswertung der mit dem NEAT-Spektrometer gemessenen QINS-Daten durchführen zu können, ist es unter anderem erforderlich, die Spektren von der Flugzeitkanal-Darstellung in die Energietransfer-Darstellung umzurechnen. Die Transformation von Flugzeit t_j bzw. t_{elast} auf den Energieübertrag ΔE_j ist durch folgenden Zusammenhang gegeben [Rie90]:

$$\Delta E_j = E_j - E_{\text{elast}} = E_{\text{elast}} \cdot \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{\Delta t_j}{t_{\text{elast}}}\right)^2} - 1 \right] \quad (7.1.1.-1)$$

weiterhin gilt: $\Delta t_j = t_j - t_{\text{elast}}$. Dabei ist E_{elast} die einfallende Energie („elastische“ Energie) und E_j die durch Streuung an der Probe resultierende Energie (nach Energiegewinn oder Energieverlust). Die Flugzeit t_{elast} ist die „elastische“ Flugzeit der Neutronen von der Probe zum Detektor.

Gleichzeitig mußten noch weitere Korrekturen an den Rohdaten durchgeführt werden. So mußte die Leermessung von den Rohdaten abgezogen werden, um eine erste Untergrundkorrektur durchführen zu können. Dabei wurden diejenigen Streuanteile eliminiert, die nicht durch die Probensubstanz verursacht werden (dazu gehört zum Beispiel die Streuung des Probenbehälters). Weiterhin mußte die gemessene Intensität der Probe mit Hilfe der Vanadiummessung normiert werden. Eine Normierung mit Vanadium ist möglich, da diese Substanz bei Raumtemperatur hauptsächlich elastisch und nahezu isotrop streut.

Zusätzlich mußten noch die energieabhängige Empfindlichkeit der Detektoren (Detektoreffizienz) sowie die streuwinkelabhängige Selbstabschwächung von Probe und Vanadium berücksichtigt werden. Zur Verbesserung der Datenstatistik wurden diejenigen Rohdatensätze, die bei gleichen Temperaturen und Auflösungen durchgeführt worden waren, im Zuge der INX-Korrekturen jeweils zu einem Datensatz addiert. In Tabelle 7.1.-3 sind die NEAT Rohdaten-Bezeichnungen angegeben. So wurden zum Beispiel die Vanadiummessungen #2599 und #2600 (elastische Wellenlängen von jeweils 6.2 Å) in den entsprechenden INX-Rechnungen (für die $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Messungen mit 6.2 Å bei 460 K, 480 K und 500 K) zu einem Datensatz addiert. Für die Messungen bei 10.0 Å mußten zusätzlich die Winkelgruppierungen geändert werden, um diese Messungen mit den beiden anderen NEAT-Auflösungen (Messungen bei 6.2 Å und 7.7 Å) vergleichen zu können. So wurden die 141 Winkelgruppen der 10 Å-Messungen in 18 Winkelgruppen umgruppiert.

Ziel der durchgeführten Korrekturen war es, die Streufunktion $S(Q, \omega)$ zu erhalten. Die geschilderten Korrekturen, Normierungen und Datenreduktionen wurden mit Hilfe des FITMO-Unterprogramms INX durchgeführt. FITMO ist eine speziell für die Auswertung von NEAT-Daten konzipierte, auf PW-WAVE basierende graphische Oberfläche für VMS-Systeme, (Betriebssystem auf DEC Alpha-Workstations), die die Darstellung und Analyse der NEAT-Daten ermöglicht [Fit97].

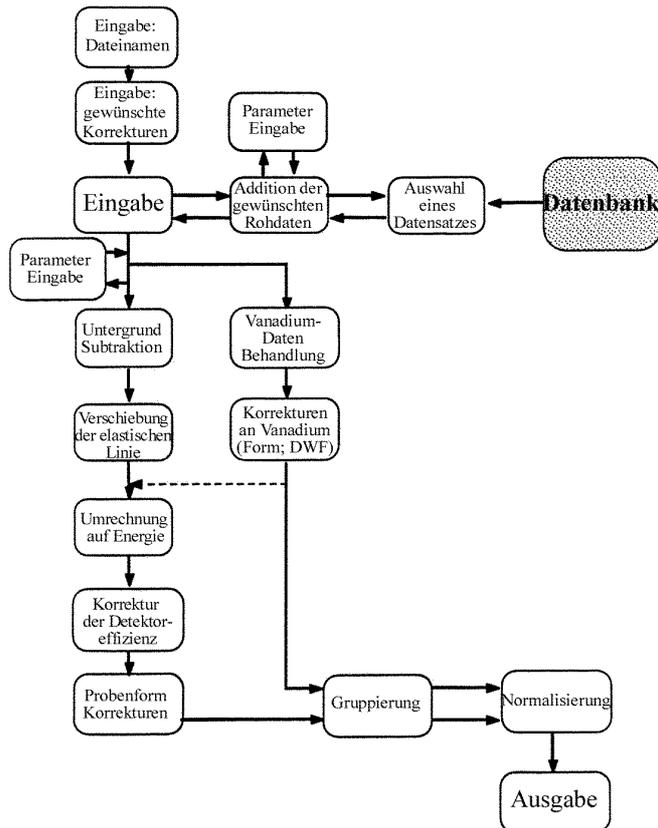


Abbildung 7.1.1.-1 Schematische Darstellung des programmtechnischen Flußdiagramms bei der Datenreduktion von NEAT-Flugzeitdaten mit INX unter FITMO (Zeichnung nach [Rie90]).

Das in FITMO verwendete Unterprogramm INX basiert auf einer am ILL in der Programiersprache FORTRAN 77 geschriebenen Korrektur-Routine [Rie90], die für die Verwendung in FITMO mit den erforderlichen Veränderungen versehen wurde [Fit97]. In Abbildung 7.1.1.-1 ist das programmtechnische Flußdiagramm der Datenreduktion von NEAT-Flugzeitdaten mit INX dargestellt.

Bei der praktischen Durchführung der Rohdaten-Korrektur wurde zunächst in der INX-Eingabemaske angegeben, welche Proben-, Vanadium- und Leermessungs-Datensätze verwendet werden sollten. Diese Datensätze wurden alle mit derselben Auflösung gemessen (bzw. mit der gleichen Temperatur). Weiterhin mußte angegeben werden, ob, und wenn ja, wie die Detektorgruppen der Datensätze gruppiert werden sollten.

Einige zur weiteren Durchführung der Berechnungen benötigten Parameter konnten vom INX-Programm aus den angegebenen Rohdatensätzen entnommen werden. Dazu gehören die Chopperparameter (Zeitkanalbreite, Chopperumdrehungsgeschwindigkeiten usw.), die Anzahl der Flugzeitkanäle und weitere Instrumentparameter (siehe Tabelle 7.1.-2). Zur Durchführung der Korrektur der Selbstabsorption von Probe und Vanadium mußten weitere Parameter angegeben werden. Dazu gehört auch die Wahl der Probengeometrie (tafelförmige Geometrie / Slab geometry). Die INX-Option zur Entfernung eines flachen Untergrunds wurde verwendet. Die endliche Ausdehnung der Probe senkrecht zum einfallenden Strahl wurde mit einer von Fitter in INX adaptierten Korrektur berücksichtigt [Fit97]. Auch die Dichte der Probe ($\rho = 1.828 \text{ g/cm}^3$), die „effektive“ Atommasse von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ sowie die Dicke der Proben wurden vom INX-Programm zur Durchführung der Korrektur-Berechnungen benötigt.

Weiterhin mußten die Transmission von Probe und Vanadium sowie die entsprechenden Streuquerschnitte und Absorptionsquerschnitte von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ angegeben werden. Die dafür notwendigen Berechnungen sind im Anhang 3 durchgeführt. Als Ergebnis der INX-Berechnung lagen für die fünf $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Messungen und für die Vanadiummessungen Energiespektren für die 18 Winkelgruppen bzw. Q-Werte (elastisch) vor (siehe Abbildung 7.1.1.-2). Darüberhinaus liefert INX aber auch für jede Messung ein normiertes „Diffraktogramm“, in dem für alle Q-Werte die Energien integriert wurden. Diese Integral-Darstellungen wurden für weitere Korrekturen benötigt (siehe Kapitel 7.1.4.).

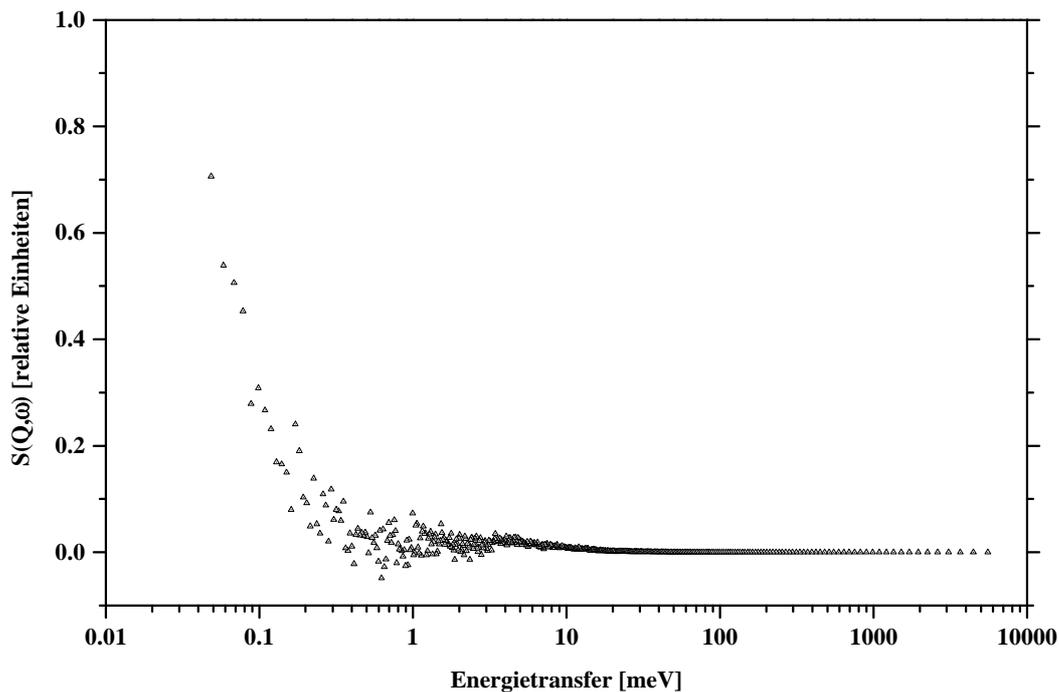


Abbildung 7.1.1.-2 Energiegewinnseite des INX-Energiespektrums von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ mit logarithmischer Energietransfer-Skala. Der Bereich zwischen 3 meV und 4 meV wurde zur Bestimmung eines Untergrundterms verwendet ($\lambda = 6.2 \text{ \AA}$; $T = 500 \text{ K}$; Winkelgruppe Nr.18 [132.88°]; $Q = 1.8578 \text{ \AA}^{-1}$; NEAT-Datensatz #2543).

7.1.2. Bearbeitung des INX-Output mit CRTOF

Mit Hilfe des FITMO-Unterprogramms CRTOF wurde der für die QINS-Analyse gewünschte Energietransferbereich ausgewählt. Dafür wurden als Ausgangsdaten für die CRTOF-Berechnung die mit INX erzeugten Energiespektren verwendet [Fit97]. Die Energieverlustseite in den INX-Energiespektren reicht bei den verwendeten Spektrometeereinstellungen etwa bis ca. -0.5 meV , die Energiegewinnseite hingegen wurde vom INX-Programm bis ca. 6000 meV berechnet (siehe auch Abbildung 7.1.1.-2). Diese großen Energieüberträge werden aber nicht für die Durchführung der eigentlichen QINS-Analyse verwendet, da die zu beobachtenden quasielastischen Verbreiterungen in einem viel kleineren Energiebereich auftreten und die Energieauflösung in diesem Bereich bei hohen Energieüberträgen wesentlich schlechter ist als in der Nähe der elastischen Linie [Lec85].

Aus diesem Grund ist es notwendig, einen sinnvollen Energietransferbereich auszuwählen. Zur QINS-Analyse wurde in CRTOF nach eingehender Analyse der Spektren für alle NEAT-Messungen ein Energietransferbereich von -0.5 meV bis 2.0 meV ausgewählt. Im Zuge der Energiebereichs-Umrechnung mit CRTOF wurden die Intensitäten der Probenspektren aus programmtechnischen Gründen um den Faktor 10 erhöht. Weiterhin wurden mit dem CRTOF-Programm die FWHM der Energie-Auflösungsfunktion $\Delta(\hbar\omega)$ an den Vanadiumdaten bestimmt. Dazu wurden die Vanadium-Energiespektren von der CRTOF-Fitroutine mit einer theoretischen Instrument-Auflösungsfunktion gefittet. Diese theoretische Auflösungsfunktion des NEAT-Flugzeitspektrometers kann sehr gut mit einer Gauss-Funktion beschrieben werden. Die experimentelle Bestimmung der FWHM der Energie-Auflösungsfunktion ist möglich, da Vanadium ein nahezu rein elastischer Streuer ist. Es treten bei den Vanadium-Messungen keine quasielastischen Verbreiterungen auf, und das Phononenspektrum von Vanadium liegt bei relativ hohen Energien, gut separiert vom elastischen Peak.

Vor der Durchführung des Fits zur Bestimmung der FWHM der Energie-Auflösungsfunktion wurde in der CRTOF-Parametereingabe derjenige Energietransferbereich gewählt, für den die Fits durchgeführt werden sollten. Für die beiden Vanadium-Messungen bei $\lambda = 6.2 \text{ \AA}$ und $\lambda = 7.71 \text{ \AA}$ wurde ein Energietransferbereich von -0.12 meV bis 0.12 meV gewählt (siehe Abbildung 7.1.2.-1). Für die Messung bei $\lambda = 10 \text{ \AA}$ wurde ein Energietransferbereich von -0.06 meV bis 0.06 meV verwendet. Durch die Wahl des Probenwinkels ($\alpha = 148^\circ$) bei dieser Messung konnte die Energie-Auflösungsfunktion nicht mit einer einfachen Gauss-Funktion beschrieben werden. Jedoch konnten für diese Vanadium-Messungen die Auflösungsfunktion durch die Summe dreier Gauss-Funktionen mit gleicher Halbwertsbreite beschrieben werden. Die FWHM der Energie-Auflösungsfunktion $\Delta(\hbar\omega)$ kann mit Hilfe der verwendeten Wellenlängen (Einfallende Wellenlänge λ_0 und gestreute elastische Wellenlänge λ) und den instrumentellen Parametern des verwendeten Choppersystems (Abstände, Flugzeiten) beschrieben werden.

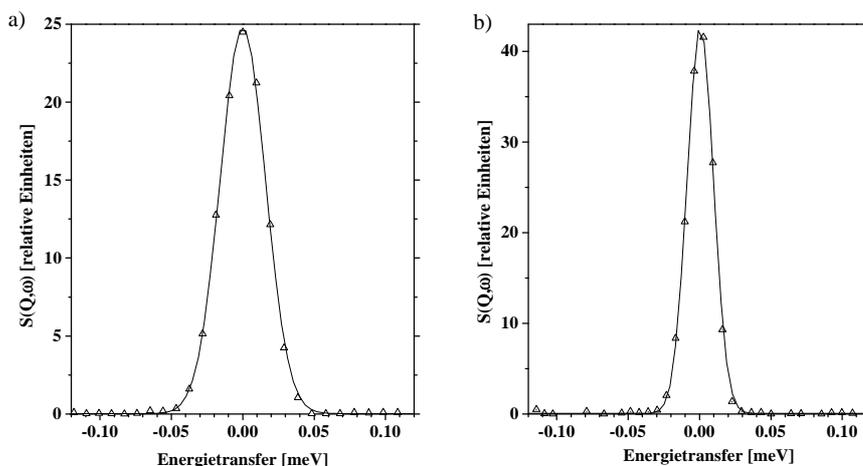


Abbildung 7.1.2.-1 CRTOF-Energiespektrum der „elastischen Linie“ von Vanadium (offene Dreiecke); Gauss-Fit der Energie-Auflösungsfunktion (durchgezogene Linie) a) $\lambda = 6.2 \text{ \AA}$; $T = 300 \text{ K}$; Winkelgruppe Nr.18 [132.88°]; $Q = 1.8578 \text{ \AA}^{-1}$; NEAT-Datensatz #2535; FWHM der Gauss-Funktion 37 \mu eV . b) $\lambda = 7.71 \text{ \AA}$; $T = 300 \text{ K}$; Winkelgruppe Nr.18 [132.88°]; $Q = 1.4939 \text{ \AA}^{-1}$; NEAT-Datensatz #2594; FWHM der Gauss-Funktion 22 \mu eV .

Die NEAT-Multi-Chopperkaskade kann zum Zweck der Berechnung der Auflösung durch ein System mit zwei Chopperrn (A und B) beschrieben werden, mit dem Abstand $L_{AB} = 11.97\text{m}$ [Lec85]. Ist $\lambda_0 = \lambda$, gilt bei der Berechnung der vollen Halbwertsbreite (FWHM) der Energie-Auflösungsfunktion $\Delta(\hbar\omega)$ unter Berücksichtigung des entsprechenden experimentellen Setups des NEAT-Spektrometers der im folgenden wiedergegebene Zusammenhang:

$$\Delta(\hbar\nu) [\mu\text{eV}] = 647.2 \cdot \frac{[(60.7 \cdot I)^2 + (t_1 \cdot 3.8)^2 + (t_2 \cdot 209.9)^2]^{0.5}}{29.925 \cdot I^3} \quad (7.1.2.-1)$$

Dabei sind die konstanten Abstände im Chopper/Proben/Detektor-System (siehe Abbildung 7.1.-1) und die Flugwegungenauigkeit ($\delta L = 0.02\text{ m}$) bereits eingesetzt worden. Neben der Wellenlänge ist nur noch die Chopperöffnungszeit τ zu berücksichtigen. Dabei gilt, daß die Öffnungszeit des Choppers 2 ($\tau_2 = 14.92\ \mu\text{s}$) nur halb so lang ist wie die Öffnungszeit des Choppers 1 ($\tau_1 = 29.84\ \mu\text{s}$). Für die bei den NEAT-Messungen verwendeten drei elastischen Wellenlängen können mit der Gleichung 7.1.2.-1 folgende theoretische Werte für die FWHM der Energie-Auflösungsfunktion $\Delta(\hbar\omega)$ berechnet werden: $34\ \mu\text{eV}$ (für $6.2\ \text{\AA}$), ca. $20\ \mu\text{eV}$ (für $7.71\ \text{\AA}$) und $10\ \mu\text{eV}$ (für $10\ \text{\AA}$); diese Werte sind bei kleinen Streuwinkeln gut erfüllt.

7.1.3. Korrektur des Untergrunds der NEAT-Daten

Eine erste Korrektur des Untergrunds erfolgte durch die Subtraktion der Leermessung sowie durch Berücksichtigung eines flachen Untergrundterms bei der INX-Berechnung.

Eine eingehende Analyse der QINS-Daten zeigte jedoch, daß noch ein weiterer Untergrundterm berücksichtigt werden muß. Dieser Untergrundterm zeigt für alle fünf NEAT-Messungen einen linearen, mit Q ansteigenden Verlauf der Form $f(x) = b \cdot Q$. Diese Untergrundfunktion wurde anstelle eines für jeden Winkelwert frei zu fittenden Untergrunds verwendet. Damit war der Untergrund für alle 18 Winkelgruppen einer NEAT-Messung fest vorgegeben und die Anzahl der freien Parameter reduziert worden. Die Bestimmung dieses Untergrundterms erfolgte zunächst durch Mittelung der Intensität in einem Energietransferbereich von 3meV bis 4meV . Dieser Energietransferbereich zeigt für alle betrachteten Messungen einen nahezu konstanten Verlauf (siehe Abbildung 7.1.1.-2).

Tabelle 7.1.3.-1 Untergrundterme der NEAT-Messungen.

Wellenlänge [\AA] (elastisch)	Temperatur [K]	Untergrundterm $f(x) = b \cdot Q$ Steigung b
6.20 \AA	500	0.0998
6.20 \AA	480	0.0875
6.20 \AA	460	0.0901
7.71 \AA	500	0.0929
10.00 \AA	500	0.1059

Außerdem ist dieser Energietransferbereich genügend weit von dem mit der verwendeten Energieauflösung gut zu analysierenden Bereich entfernt (eine Größenordnung mehr als die Linienbreite der Energie-Auflösungsfunktion). Der für die QINS-Analyse betrachtete Bereich umfaßt ja nur einen Energietransfer von -0.5 meV bis 2 meV.

Um die Untergrundmittelung im Bereich von 3 meV bis 4 meV durchführen zu können, waren zu diesem Zweck CRTOF-Berechnungen mit dem entsprechenden Energietransferbereich für alle fünf Messungen durchgeführt worden.

Für die einzelnen Winkelgruppen der resultierenden CRTOF-Datensätze wurden alle Datenpunkte im Bereich zwischen 3 meV und 4 meV mit Hilfe des Programms ORIGIN [Ori97] numerisch gemittelt. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 5.-2, 5.-4 und 5.-5 kann der Q-Wert für den mittleren Energietransferwert von 3.5 meV ausgerechnet werden. Man erhält den in Gleichung 7.1.3.-1 dargestellten Zusammenhang.

$$Q = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2} - 2 \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right) \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot \cos\varphi \quad (7.1.3.-1)$$

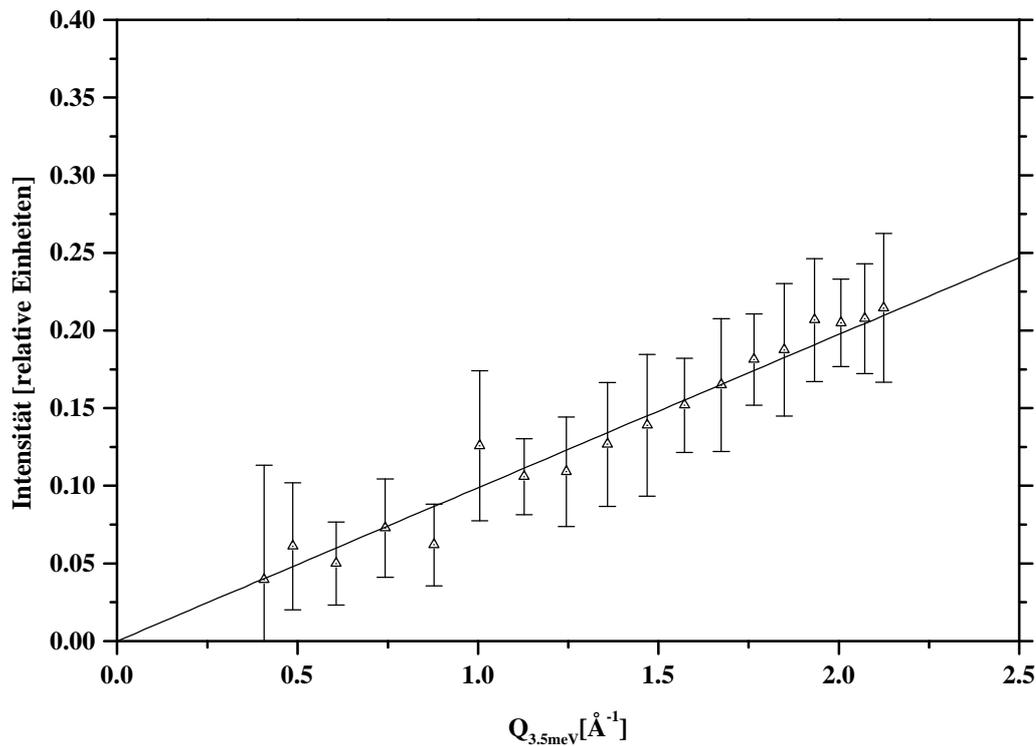


Abbildung 7.1.3.-1 Bestimmung eines zusätzlichen Untergrundterms für die NEAT-Messungen. Für jeden Winkelwert wurde im Energietransferbereich von 3meV bis 4meV eine mittlere Intensität bestimmt; diese mittlere Intensität wurde gegen den entsprechenden mittleren Q-Wert aufgetragen (gemittelter Energietransfer von 3.5 meV); aus dieser Geraden wurde dann die Steigung b der Funktion $f(x) = b \cdot Q$ bestimmt und diese schließlich zu Berechnung des Q-abhängigen Untergrundterms verwendet ($\lambda = 6.2 \text{ Å}$; $T = 500 \text{ K}$; NEAT-Datensatz #2543).

Die Q-Werte bei einem Energietransfer von 3.5 meV sind etwas größer als die Q-Werte bei einem Energieübertrag von Null (elastisch). Die gemittelten Intensitätswerte wurden im folgenden gegen die berechneten Q-Werte aufgetragen und mit Hilfe einer linearen Regression die Steigung b dieser Geraden bestimmt (siehe Abbildung 7.1.3.-1). Dabei wurde beim Fit der linearen Funktion ein Achsenabschnitt von 0 vorgegeben. Mit der aus dem Fit erhaltenen Steigung konnte nun für alle Q-Werte (-0.5 meV bis 2 meV) einer Winkelgruppe bzw. für alle 18 Winkelgruppen der fünf durchgeführten NEAT-Messungen die fragliche Untergrundfunktion $f(Q)$ berechnet werden. Die Steigung b des Untergrundterms ist in Tabelle 7.1.3.-1 für alle NEAT-Messungen zusammengestellt.

7.1.4. Korrektur des kohärent elastischen Anteils (Bragg-Peaks)

Aufgrund der großen Gitterkonstanten von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (siehe Kapitel 2.) konnten im untersuchten Streuwinkelbereich Bragg-Peaks erwartet werden. Für die NEAT-Messungen, die mit den Wellenlängen 6.2 Å und 7.71 Å durchgeführt wurden, mußten aus diesem Grund bei der Datenkorrektur der $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Messungen ein durch die auftretenden Bragg-Reflexe verursachter zusätzlicher kohärent elastischer Anteil berücksichtigt werden. Bei $\lambda = 10$ Å treten in dem durch die QINS-Messung zugänglichen Streuwinkelbereich von $13^\circ \leq 2\Theta \leq 137^\circ$ keine Bragg-Reflexe auf. Die Gegenwart der Bragg-Reflexe in einer Winkelgruppe wirkt sich in einer Erhöhung des elastischen Anteils dieses Winkels aus.

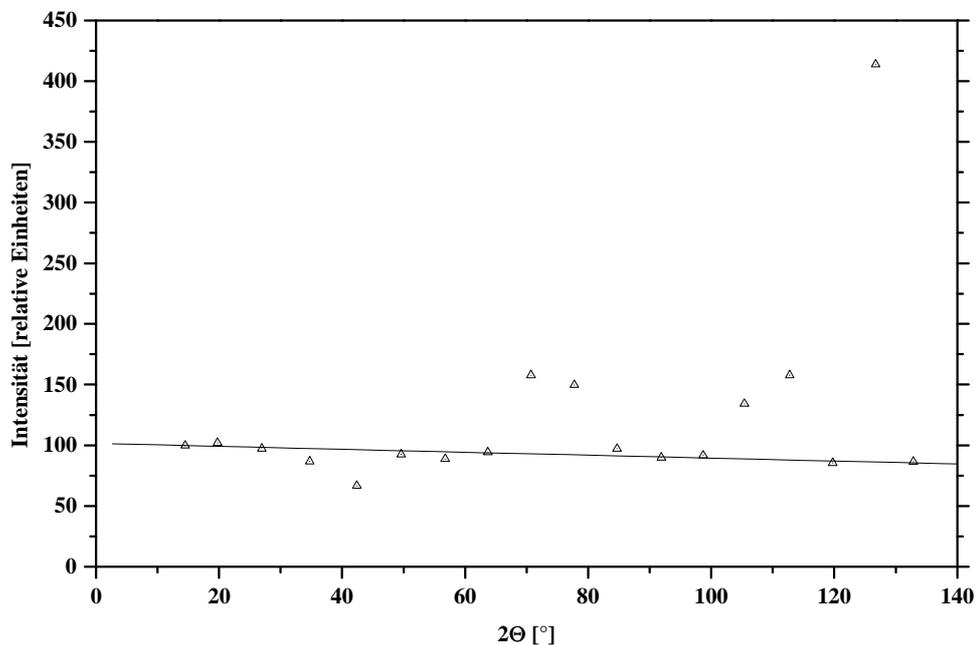


Abbildung 7.1.4.-1 Integrale Intensitäten der 18 Winkelgruppen einer NEAT-Messung von $\text{Rb}_3\text{H}[\text{SeO}_4]_2$ (offene Dreiecke). In diesem mit INX berechneten Diffraktogramm fallen die mit zusätzlichen kohärenten elastischen Streuanteilen behafteten Winkelgruppen [9, 10, 14, 15 und 17] durch eine höhere Intensität auf. Diese zusätzlichen Streuanteile werden durch Bragg-Reflexe von $\text{Rb}_3\text{H}[\text{SeO}_4]_2$ verursacht. Der Intensitätsabfall bei 45° ist auf die Orientierung der Probe zurückzuführen (Winkelgruppen [4 und 5]). Für die von 45° entfernten und nicht mit Bragg-Reflexen behafteten Winkelgruppen wurde ein linearer Verlauf der integralen Intensität angenommen. Damit konnte der inkohärente Streuanteil bestimmt werden [durchgezogene Linie] ($\lambda = 6.2$ Å; $T = 500$ K; NEAT-Datensatz #2543)

Die durch die Bragg-Reflexe verursachte zusätzliche elastische Intensität kann in den mit INX berechneten normierten „Diffraktogrammen“ beobachtet werden. Für die $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Messung bei 6.2 \AA und $T = 500 \text{ K}$ ist dieses Diffraktogramm in Abbildung 7.1.4-1 wiedergegeben. Besonders stark fällt die durch die Bragg-Reflexe verursachte Intensitätserhöhung bei der Winkelgruppe 17 auf. Für die beiden Wellenlängen treten die Braggreflexe in den in Anhang 4 zusammengestellten Winkelgruppen auf. Um eine Korrektur dieser kohärent elastischen Streuteile durchführen zu können, wurde zunächst davon ausgegangen, daß die integralen Intensitäten der nicht mit Bragg-Reflexen behafteten Winkelgruppen durch eine lineare Funktion beschrieben werden können. Dabei entsprechen diese integralen Intensitäten den inkohärenten Streuteilen. Die Winkelgruppen in der Nähe des Probenwinkel von 45° wurden nicht zur Bestimmung des inkohärenten Streuteils verwendet. Aus der zur Beschreibung der inkohärenten Streuteile gefundenen Geradengleichung konnte der inkohärente Streuteil für die mit Bragg-Reflexen behafteten Winkelgruppen ausgerechnet werden. Um den kohärenten Streuteil zu erhalten, wurde der berechnete inkohärente Streuteil von dem aus INX bekannten Gesamtstreubetrag abgezogen. Der kohärente Term wurde abschließend mit Hilfe des inkohärenten Streuteils normiert. Dabei wurde bei der Normierung davon ausgegangen, daß — entsprechend der Definition in den theoretischen Modellen — der inkohärente Streuteil gleich 1 ist. Zur Durchführung der QINS-Analyse wird der gefundene normierte, kohärente Streuteil fest vorgegeben. Die für die Korrektur verwendeten Werte sind im Anhang A4. zusammengestellt.

7.2. QINS-Messungen am Rückstreuspektrometer IN10

Im Rückstreuspektrometer IN10 werden Neutronen aus dem Hoch-Fluß-Reaktor (HFR) des Instituts Laue-Langevin (ILL) verwendet [Coo92]. Der Reaktor am ILL liefert eine thermische Leistung von 57 MW. Das Spektrometer ist 50 m vom Reaktorkern entfernt.

Wie beim Flugzeitspektrometer NEAT werden auch im IN10 kalte Neutronen zur Messung verwendet. Der gewünschte Zustand der Neutronen wird beim IN10 jedoch nicht durch eine Chopperkaskade eingestellt, sondern durch einen bewegten Monochromatorkristall. Beim Rückstreuspektrometer IN10 werden Neutronen mit einer Wellenlänge von 6.275 \AA verwendet, das entspricht einer einfallenden Neutronen-Energie von $E_0 = 2.08 \text{ meV}$. Die Wellenlänge der Neutronen wird durch Rückstreuung an $(1\ 1\ 1)$ -orientierten Silizium-Monochromatoren- und Analysator-Kristallen bestimmt. Zur Durchführung der Messung wurden unpolierte Monochromator- und Analysatorkristalle verwendet. Damit konnte eine Energieauflösung von 1.6 \mu eV erreicht werden. Der schematische Aufbau des IN10 Rückstreuspektrometers ist in Abbildung 7.2.-1 dargestellt. Um eine Änderung der einfallenden Energie E_0 zu erreichen, „oszilliert“ der Monochromatorkristall parallel zum Strahl (Doppler-Antrieb; Instrument-Setup IN10A). Die Dopplerbewegung des Monochromatorkristalls verändert die Bedingungen, die zur $(1\ 1\ 1)$ - Bragg-Reflexion führen. Da die Analysator-Kristalle nicht bewegt wurden, war der zugängliche Bereich des Energietransfers durch die Dopplergeschwindigkeit gegeben, d.h. durch die Geschwindigkeit, mit der der Monochromatorkristall bewegt wurde. Mit der zur Verfügung stehenden maximalen Dopplergeschwindigkeit (11.8 Hz) konnte ein Energietransferbereich von $\Delta E_{\text{max}} \approx \pm 14 \text{ \mu eV}$ untersucht werden.

Nach Durchlaufen des Monochromators werden die Neutronen von einem (0 0 2)-orientierten Graphitkristall in einen Neutronenleiter reflektiert. Nach Passieren des Choppers und des Monitors treffen die Neutronen auf die Probe. Der Neutronenfluß an der Probe beträgt $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei einem Strahlquerschnitt von $3.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$. Die an der Probe gestreuten Neutronen treffen auf die Analysatorkristalle. Von diesen Analysatorkristallen werden die Neutronen fokussierend zurückgestreut und mit den acht ^3He -Einzeldetektoren detektiert. Die verwendeten Winkel- und Höhen-Einstellungen der acht Detektoren sind aus Tabelle 7.2-1 ersichtlich. Zur Untergrundreduzierung wurde die Detektorkammer während der Messungen mit Heliumgas gefüllt.

Zur Durchführung der IN10-Messungen wurden die gleichen Proben wie bei den NEAT-Messungen verwendet (siehe dazu auch Tabelle 7.1-2). So wurden die eigentlichen Probenmessungen an den mit $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Pulver gefüllten Aluminium-Probenbehälter durchgeführt.

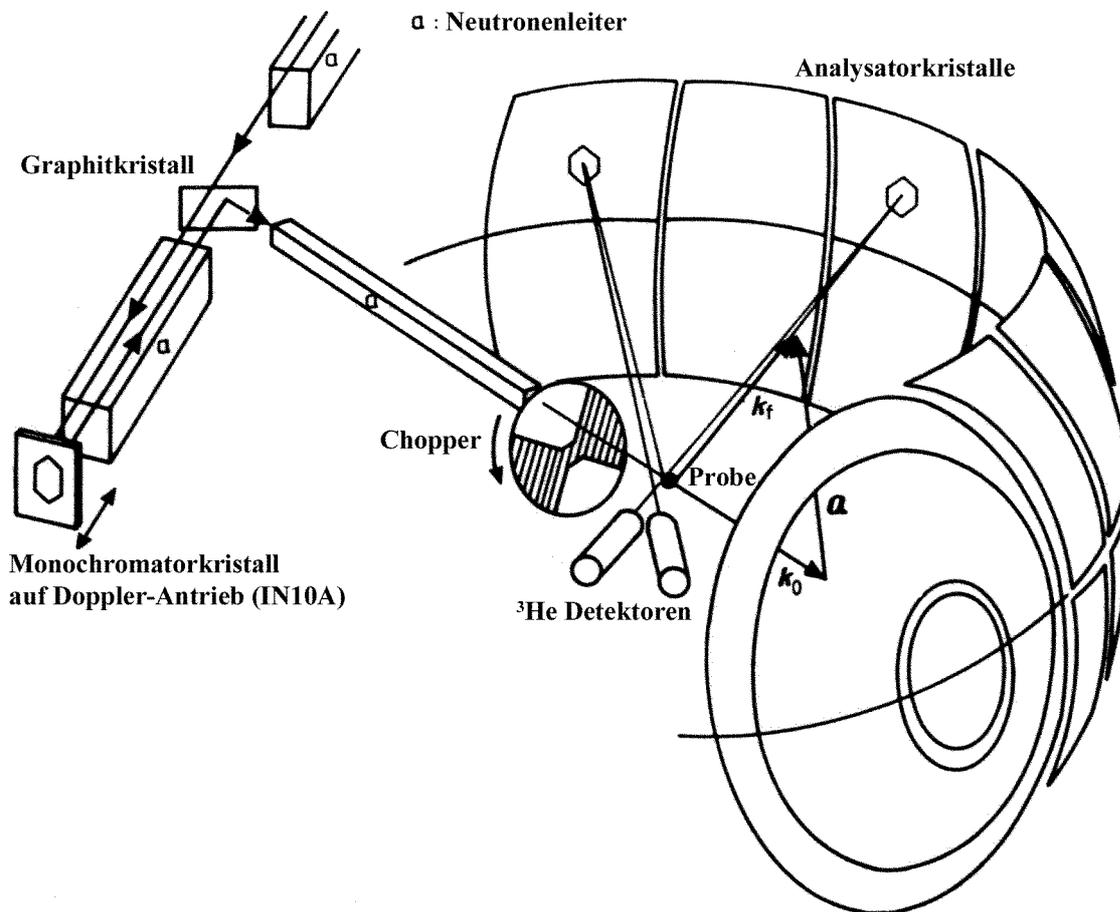


Abbildung 7.2-1 Schematische Darstellung des Rückstreuenspektrometers IN10 am ILL Grenoble. Der Monochromator und der Analysator bestehen aus unpolierten (1 1 1)-orientierten Siliziumkristallen. Der Chopper unterbricht den Neutronenstrahl und wurde elektronisch so gesteuert, daß direkt von der Probe in die Detektoren gestreute Neutronen aussortiert wurden (Chopper-Umdrehungsgeschwindigkeit: 2898 U/min). Der Doppler-Antrieb wurde mit 11.8 Hz betrieben, was einen Energietransferbereich von $\pm 14 \mu\text{eV}$ entspricht. Alternativ zum für die Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ verwendeten Doppler-Antrieb (IN10A) kann auch ein gekühlter Monochromatorkristall verwendet werden (IN10B) [Coo92]. Zeichnung nach [Bée88].

Die Leermessung erfolgte an einem leeren Aluminium-Probenbehälter gleicher Bauart. Für die Standard-Messungen wurde in den für die Leermessung verwendeten Aluminium-Probenbehälter das in Kapitel 7.1. spezifizierte Vanadiumblech eingegeben und die Messung damit durchgeführt. Eine Zusammenstellung der am IN10-Spektrometer durchgeführten temperaturabhängigen Messungen ist in Tabelle 7.2.-2 angegeben.

Die Proben befanden sich während der Messungen in einer Heiz-Kühl-Einrichtung (Cryofurnace, ILL-Typ 87ILHV49), mit der die für die QINS-Messungen gewünschten Probertemperaturen (460 K, 480 K und 500 K) eingestellt werden konnten. Zur Kontrolle der QINS-Messungen in der trigonalen Phase von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ waren zusätzlich auch Probenmessungen bei 300 K und 440 K (monokline Phase) durchgeführt worden. Die Vanadium-Messung und die Leer-Messung des Aluminium-Probenbehälters erfolgten bei einer Temperatur von 300 K.

Tabelle 7.2.-1 Winkel- und Höhen-Einstellungen der acht ^3He -Einzeldetektoren bei der Messung am IN10-RückstreuSpektrometer. Dabei wurden die drei Analysatoren (Nummer 1, 2 und 3) bei kleinen Winkeln zu einer Detektor-Gruppe zusammengefaßt.

Analysator Nr.	2Θ [°]	Detektor Nr.	Detektor Höhe (relativ)
1	13.2	(zu 1)	
2	15.5	1	0
3	17.8	(zu 1)	
4	23.4	2	-1
5	34.7	3	0
6	61.0	4	-1
7	88.0	5	0
8	110.0	6	-1
9	130.5	7	0
10	151.0	8	+1

Tabelle 7.2.-2 Meßparamter und Spektrometereinstellungen bei den durchgeführten IN10-Messung.

Probe	λ [Å]	T [K]	Winkel α [°] ^{*1}	Zeit-Kanäle	Anzahl der Datengruppen ^{*2}	IN10-Datensatz #	Meßzeit [h]
$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	6.275	460	45	256	9	9586	8.2
$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	6.275	480	45	256	9	9587	12.0
$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	6.275	500	45	256	9	9588	11.3
Leermessung	6.275	300	45	256	9	9581	8.5
Vanadium	6.275	300	45	256	9	9580	12.3

^{*1} Winkel zwischen einfallendem Strahl und Probe

^{*2} Einzeldetektoren inklusive Monitorspektrum

7.2.1. Verarbeitung und Korrektur der Rohdaten mit SQW

Die IN10-Daten wurden mit der am ILL entwickelten Programmroutine SQW in die experimentelle Streufunktion $S(Q, \omega)$ umgerechnet [Ran95]. Dabei ist die Vorgehensweise analog zur Behandlung der NEAT-Rohdaten mit dem Programm INX unter FITMO (siehe Kapitel 7.1.1.). Im Zug der SQW-Korrektur der IN10-Daten wurde jeweils die Leermessung von den drei Probenmessungen abgezogen. Damit wurde der durch den Probenbehälter verursachte Untergrund berücksichtigt. Die Normierung der Probenmessungen erfolgte mit Hilfe der Vanadium-Daten. Zur Durchführung der Selbstabschwächungskorrektur wurden die in Anhang 3 hergeleiteten Wirkungsquerschnitte unter Berücksichtigung der IN10-Wellenlänge ($\lambda = 6.275 \text{ \AA}$) verwendet ($\sigma_s = 84.87 \text{ barn}$ und $\sigma_a = 24.87 \text{ barn}$).

Weiterhin wurden die Probenbehältertransmission ($T_c = 0.99$), der Winkel zwischen Probe und Strahl ($\alpha = 45^\circ$), der Anteil des die Probe durchquerenden, zurückgestreuten Strahls ($fb = 0.26$), die geometrische Probenform (flat slab geometry) und die Anzahl der streuenden Atome pro cm^3 der Probe ($n = 2.026 \cdot 10^{21}$) zur Durchführung der Korrektur vorgegeben.

Der fb -Term wurde dabei durch Optimierung der aus den SQW-Berechnungen resultierenden normierten Intensitäts-Integrale bestimmt. Dabei wurde angenommen, daß sich die Integrale der nicht von Bragg-Reflexen beeinflussten Winkelgruppen linear als Funktion von Q verhalten müßten. Vom SQW-Programm wurden mit diesen Parameter-Angaben die Energiespektren für die bei den drei verwendeten Temperaturen durchgeführten Probenmessungen berechnet (siehe auch Tabelle 7.2.-2). Darüberhinaus wurde auch für die bei einer Temperatur von 300 K gemessenen Probenmessungen eine SQW-Korrektur durchgeführt, da diese Messung zur Korrektur des IN10-Untergrunds verwendet werden (siehe Kapitel 7.2.3.) sollte. Weiterhin wurde eine SQW-Berechnung von Vanadium gegen Vanadium durchgeführt, um im nächsten Korrekturschritt mit CRTOF unter FITMO die Auflösungsfunktion bestimmen zu können. In dieser SQW-Berechnung wurde derselbe Vanadium-Datensatz sowohl als Probenmessung als auch als Normierungsdatensatz verwendet. Zur Korrektur des Untergrunds wurde, wie auch bei der SQW-Korrektur der $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Messung, die Leermessung des Aluminium-Probenbehälters verwendet.

Die Berechnung von Vanadium gegen Vanadium war erforderlich, da das SQW-Programm, im Gegensatz zum INX-Programm, das Vanadium-Energiespektrum (Auflösung) nicht zusammen mit dem Probenspektrum berechnet. Zur Bestimmung der FWHM der Energie-Auflösungsfunktion $\Delta(\hbar\omega)$ müssen die Vanadium-Daten ebenfalls in Form eines normierten Energiespektrums vorliegen. Für die SQW-Berechnung von Vanadium gegen Vanadium wurden bis auf die Wirkungsquerschnitte ($\sigma_s = 5.21 \text{ barn}$ und $\sigma_a = 5.08 \text{ barn}$) und die Anzahl der streuenden Atome pro cm^3 ($n = 0.72 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) dieselben Parameter wie bei der SQW-Korrektur der $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Daten verwendet.

7.2.2. Bearbeitung des SQW-Output mit CRTOF

Wie auch bei den NEAT-Daten, erfolgt der Fit der Energie-Auflösungsfunktion und die Wahl des für die weitere QINS-Analyse der IN10-Daten gewünschten Energietransferbereichs mit dem unter der FITMO-Oberfläche laufenden Programm CRTOF.

Allerdings wurde zur Durchführung der Korrektur eine an die speziellen Erfordernisse der IN10-Daten angepaßte Programm-Version von CRTOF verwendet. Im Gegensatz zur CRTOF-Korrektur für die NEAT-Daten (siehe Kapitel 7.1.2.) wurde eine Verkleinerung des aus der SQW-Berechnung resultierenden Energietransferbereichs für die IN10-Daten nicht durchgeführt, da der maximal zugängliche Energietransferbereich aufgrund des prinzipiellen Aufbaus des IN10 wesentlich kleiner als beim Flugzeitspektrometer NEAT ist. In CRTOF wurde aus diesen Gründen der bei der Durchführung der Streuexperimente verwendete Energietransferbereich von $-14 \mu\text{eV}$ bis $14 \mu\text{eV}$ genutzt.

Zur Bestimmung der FWHM der Energie-Auflösungsfunktion $\Delta(\hbar\omega)$ an den Vanadium-Daten mußte aus programmtechnischen Gründen ein etwas kleinerer Energietransferbereich von $-13 \mu\text{eV}$ bis $13 \mu\text{eV}$ verwendet werden. Dabei konnte die Energie-Auflösungsfunktion des IN10-Spektrometers nicht wie bei den NEAT-Daten durch eine einfache Gauss-Funktion beschrieben werden. Vielmehr mußte zur analytischen Beschreibung der Energie-Auflösungsfunktion des IN10-Spektrometers eine Summe von fünf Lorentz-Funktionen berücksichtigt werden. Zur Bestimmung der IN10-Energie-Auflösungsfunktion waren insgesamt 15 Parameter (je fünf Amplituden A_i , Halbwertsbreiten H_i und Nullpunktverschiebungen $\Delta\omega_i$) durch den CRTOF-Fit zu bestimmen. In Abbildung 7.2.2.-1 ist das Ergebnis eines Fits der Energie-Auflösungsfunktion mit der Summe von fünf Lorentzfunktionen für eine der acht Winkelgruppen der IN10-Messung von Vanadium dargestellt.

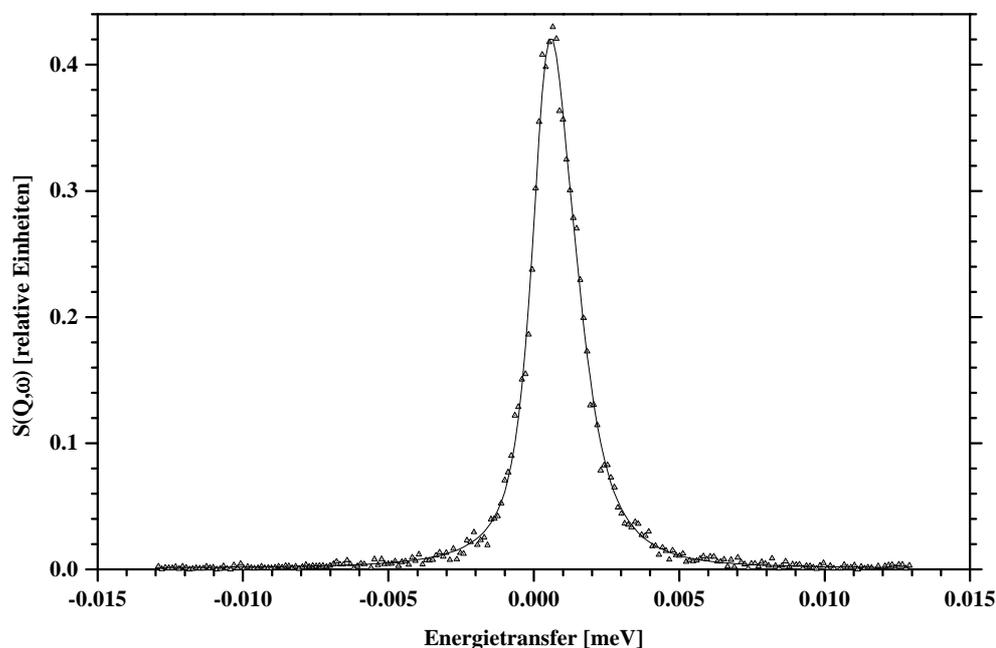


Abbildung 7.2.2.-1 CRTOF-Energiespektrum der „elastischen Linie“ von Vanadium gemessen mit IN10 (offene Dreiecke); Fit der Energie-Auflösungsfunktion (durchgezogene Linie) durch eine Summe von fünf Lorentz-Funktionen mit einer resultierenden FWHM von $1.65 \mu\text{eV}$ [Winkelgruppe Nr.6 [110.00°]; $Q = 1.6415 \text{ \AA}^{-1}$; IN10-Datensatz #9580;].

Die aus den CRTOF-Fits resultierende Energie-Auflösungsfunktion F_{res} kann auf einfache Weise mit der Modellfunktion F_{mod} gefaltet werden [Fit94]. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$F_{\text{res}} \otimes F_{\text{mod}} = \left[\sum_{i=1}^{i=5} A_i^{\text{res}} \cdot L(H_i^{\text{res}}, \bar{\omega} + \Delta\omega_i) \right] \otimes \left[\sum_n A_n^{\text{mod}} \cdot L(H_n^{\text{mod}}, \omega) \right]$$

$$= \sum_n \sum_{i=1}^{i=5} A_i^{\text{res}} \cdot A_n^{\text{mod}} \cdot L(H_{i,n}^s, \omega + \Delta\omega_i) \quad (7.2.2.-1)$$

mit:

$$H_{i,n}^s = H_i^{\text{res}} + H_n^{\text{mod}} \quad (7.2.2.-2)$$

Auf die Herleitung der bei der Analyse der QINS-Daten verwendeten Modellfunktionen wird in Kapitel 9 näher eingegangen.

7.2.3. Korrektur des Untergrunds der IN10-Daten

Bei der Durchführung der CRTOF-Berechnung zur Bestimmung der Energie-Auflösungsfunktion für die IN10-Messungen (CRTOF-Berechnung von Vanadium gegen Vanadium) erfolgte durch das CRTOF-Programm auch automatisch eine Bestimmung des Untergrunds. Ähnlich wie bei den NEAT-Daten ist auch bei den IN10-Daten nach der SQW-Korrektur noch ein nicht zu vernachlässigender Untergrundterm vorhanden. Eine eingehende Analyse zeigte, daß es sich bei diesem Term um einen reinen Instrument-Untergrund handelt (Vergleich der Rohdaten von Vanadium, Leermessung und Probenmessung).

Ein ganz ähnlicher Untergrund wurde mit Hilfe eines CRTOF-Fits an den bei 300 K gemessenen IN10-Daten von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bestimmt (CRTOF-Berechnung von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [300 K] gegen $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [300 K]; analog zu CRTOF-Berechnung an den Vanadium-Daten). Die Ergebnisse dieser beiden Untergrund-Fits sind in Abbildung 7.2.3.-1 dargestellt. Ein Vergleich der beiden aus CRTOF-Berechnungen resultierenden Untergrund-Terme zeigt Unterschiede zwischen beiden Fits. Jedoch weisen beide CRTOF-Fits einen parabelförmigen Verlauf als Funktion von Q auf.

Vergleichend zu diesen beiden mit CRTOF durchgeführten Untergrund-Bestimmungen wurde auch ein phänomenologischer Fit an den bei 300 K gemessenen $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Daten mit FITMO durchgeführt. In diesem Fit wurde lediglich eine elastische Linie und ein Untergrundterm gefittet (dieser phänomenologische Fit entspricht der Bestimmung der Auflösungsfunktion mit dem CRTOF-Programm).

Auch der mit dieser Methode ermittelte Untergrund ist in Abbildung 7.2.3.-1 angegeben. Aufgrund der unterschiedlichen Fitverfahren sind die Unterschiede zwischen den CRTOF-Fit und den FITMO-Fit an den bei 300 K gemessenen $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Daten zu verstehen. Jedoch sind diese Unterschiede sehr gering, so daß angenommen wurde, daß ein Mittelwert aus diesen beiden Termen den Instrumentuntergrund des IN10-Spektrometers recht gut beschreibt.

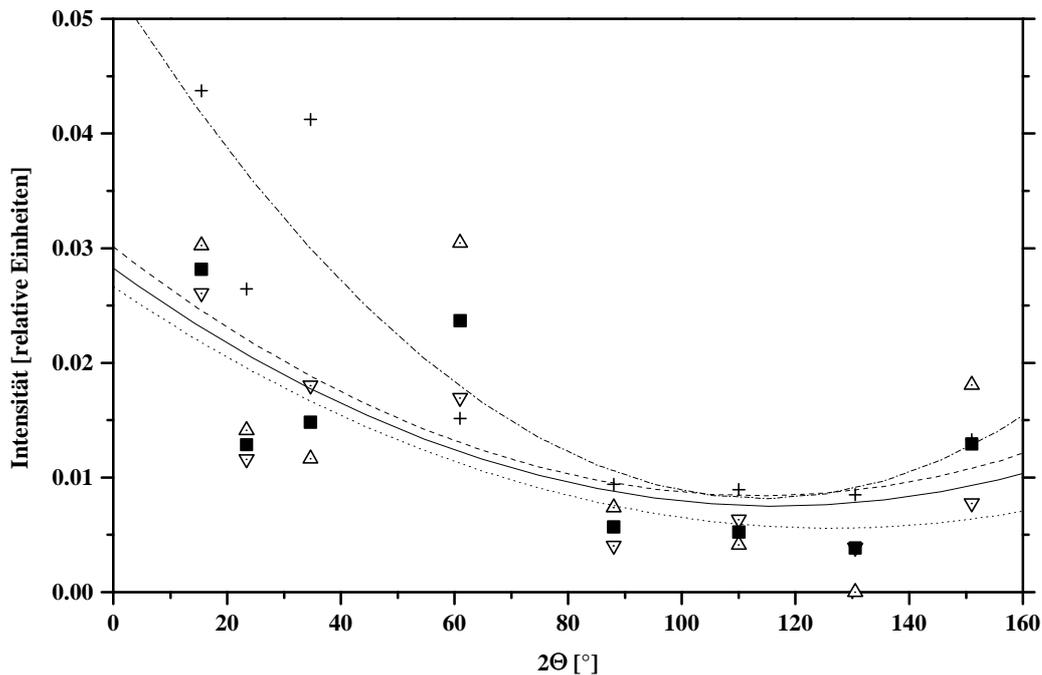


Abbildung 7.2.3.-1 Fit des Untergrunds für die IN10-Daten. Aus: a) Vanadium gegen Vanadium CRTOF-Fit (Kreuze) [Polynom-Fit dieses Untergrunds (Strich-Punkt-Linie)]; b) phänomenologischem Fit der $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Daten bei 300 K mit FITMO (offene nach oben zeigende Dreiecke) [Polynom-Fit dieses Untergrunds (Strichlinie)]; c) $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Daten bei 300 K gegen $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Daten bei gleicher Temperatur CRTOF-Fit (offene nach unten zeigende Dreiecke) [Polynom-Fit dieses Untergrunds (punktierte-Linie)]; d) Die Mittelwerte von Fit b und Fit c wurden für die Untergrund-Korrektur der IN10-Daten von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ verwendet (schwarze Quadrate), außer für Winkelgruppe 7; dort nur Wert aus Fit c [Polynom-Fit dieses Untergrunds (durchgezogene-Linie)].

Im weiteren Verlauf der QINS-Analyse an den IN10-Daten wurde dieser mittlere Untergrund für die acht Winkelgruppen fest vorgegeben.

7.2.4. Korrektur des kohärent elastischen Anteils (Bragg-Peaks)

Der bei der Korrektur der NEAT-Daten ermittelte, durch Bragg-Reflexe verursachte, zusätzliche kohärent elastische Anteil (siehe Kapitel 7.1.4.) mußte auch bei der Korrektur der IN10-Daten berücksichtigt werden.

Mit der für die IN10-Messungen verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 6.275 \text{ \AA}$ und den betrachteten Streuwinkelbereich von $13.2 \leq 2\Theta \leq 151^\circ$ traten fünf Bragg-Reflexe von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ auf. Zur Bestimmung der kohärent elastischen IN10-Anteile wurde genau wie bei der Korrektur für die NEAT-Daten vorgegangen. Im Anhang 5 sind die für die drei IN10-Messungen berechneten Werte des kohärent elastischen Anteils angegeben.

Die berechneten normierten Werte wurden bei der weiteren Durchführung der QINS-Analyse der IN10-Daten fest vorgegeben und so der durch die Bragg-Reflexe verursachte kohärent elastische Streuanteil korrigiert.

8. Methodik zur Analyse von QINS-Messungen

Die Methodik zur Analyse der quasielastischen inkohärenten Neutronenstreuung [Lea79, Lec83, Bée88, Lec94] die durch das dynamische Verhalten der Protonen in der trigonalen Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ verursacht wird, soll in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

Allgemein ist es das Ziel jeder QINS-Analyse, eine gemessene Streufunktion $S_{\text{Mess}}(\mathbf{Q}, \omega)$ durch eine theoretische Streufunktion $S_{\text{Theo}}(\mathbf{Q}, \omega)$ so gut wie möglich zu beschreiben. Rein phänomenologisch betrachtet, verursachen dynamische, diffusionsartige Vorgänge eine Verbreiterung der elastischen Linie. Unabhängig von einem konkreten physikalischen Modell kann die Linienform der gemessenen Spektren untersucht werden. Zu diesem Zweck werden die Spektren mit mindestens einer Lorentzlinie beschrieben. Dabei werden die verwendeten Lorentzlinien jeweils mit der entsprechenden Auflösungsfunktion $S_{\text{Res}}(\mathbf{Q}, \omega)$ gefaltet. Als Beispiel für die praktische Durchführung einer Faltung (mathematisches Symbol für die Faltung: \otimes) zweier Funktionen soll im folgenden die Faltung zweier Lorentzkurven L_1 und L_2 (mit den Halbwertsbreiten H_1 bzw. H_2) betrachtet werden:

$$L_1(H_1, \omega) \otimes L_2(H_2, \omega) = L_{12}(H_{12}, \omega) \quad (8.-1)$$

wobei $H_{12} = H_1 + H_2$ ist. Das Ergebnis einer Faltung zweier Lorentzkurven L_1 und L_2 ist also wieder eine Lorentzkurve L_{12} , wobei die Linienbreite des Faltungsproduktes H_{12} einfach die Summe der einzelnen Linienbreiten ist. Allgemein ist eine Lorentzkurve L_i gegeben durch:

$$L_i(H_i, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{H_i}{H_i^2 + \omega^2} \quad (8.-2)$$

weiterhin gilt folgende Normierung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} L_i(H_i, \omega) d\omega = 1 \quad (8.-3)$$

Die Summe aller verwendeten Linien bzw. die Ergebnisse der Faltungen entsprechen dann einer phänomenologischen Streufunktion $S_{\text{Phen}}(\mathbf{Q}, \omega)$. Eine theoretische Streufunktion ist im einfachsten Fall gegeben durch den elastisch inkohärenten Strukturfaktor EISF (auch mit A_0 bezeichnet), quasielastischen Strukturfaktoren $QISF_n$ (A_n) sowie die entsprechenden Linienbreiten der verwendeten Lorentzkurven Γ_n . Im allgemeinen sind n quasielastische Komponenten zu betrachten. Die theoretische Streufunktion S_{Theo} kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$S_{\text{Theo}}(\mathbf{Q}, \omega) = A_0(\mathbf{Q}) \cdot \delta(\omega) + \sum_n A_n(\mathbf{Q}) \cdot L_n(\Gamma_n, \omega) \quad (8.-4)$$

dabei gilt:

$$\text{EISF} = 1 - \sum_n QISF_n \quad (8.-5)$$

Im folgenden Kapitel wird zunächst auf den für die Analyse von QINS-Daten benötigten elastischen inkohärenten Strukturfaktor näher eingegangen.

8.1. Elastisch inkohärenter Strukturfaktor (EISF)

Wie schon im Kapitel 5 angedeutet, enthält die inkohärente Streufunktion $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ sämtliche Informationen über die individuellen Bewegungen einzelner Atome.

Die bei der Untersuchung von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ auftretende inkohärente Neutronenstreuung wird vor allem durch das dynamische Verhalten der Protonen verursacht. Alle anderen Atomsorten weisen nur kleine inkohärente Streuanteile auf, so daß sie im weiteren vernachlässigt werden können und nur die inkohärenten Streuanteile des Wasserstoffatoms betrachtet werden müssen.

Das Raum-Zeit-Verhalten eines diffundierenden Protons kann mit Hilfe der sogenannten Selbstkorrelationsfunktionen $G_S(r, t)$ beschrieben werden (unter Verwendung der klassischen Näherung). Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein bestimmtes Atom zum Zeitpunkt t in einem Abstand r vom Ursprung r_0 anzutreffen ist, wenn sich dieses Atom zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ursprung r_0 befand (siehe auch Abbildung 8.1.-1). Diese Beschreibung von dynamischen Vorgängen mit Hilfe von Raum/Zeit-Korrelationsfunktionen wurde von van Hove entwickelt [Hov54]. Für die inkohärente Streufunktion gilt demnach folgender Zusammenhang:

$$S_{\text{inc}}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \int e^{iQr} \cdot G_S(r, t) dr dt \quad (8.1.-1)$$

Die inkohärente Streufunktion $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ ist die Fourier-Transformierte der Selbstkorrelationsfunktion $G_S(r, t)$.

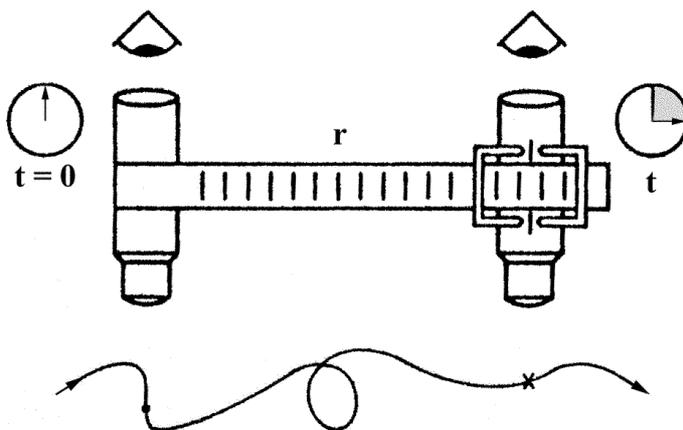


Abbildung 8.1.-1 Schematische Darstellung eines „Korreloskops“, mit dessen Hilfe die Bewegungen eines Protons beobachtet werden können. Die Beobachtung eines Protons startet an einem willkürlich gewählten Ortsursprung r_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ und endet beim Zeitpunkt t in der Entfernung r vom Ursprung. Nach vielen Beobachtungen kann die Selbstkorrelationsfunktion $G_S(r, t)$ für das gewählte Proton aufgestellt werden (Darstellung nach [Sche93]).

Für eine weitere Diskussion der inkohärenten Streufunktion ist es zweckmäßig, die intermediäre Streufunktion $I_S(Q,t)$ einzuführen. In dieser Funktion ist die Selbstkorrelationsfunktion $G_S(r,t)$ bezüglich des Ortes, nicht aber bezüglich der Zeit fouriertransformiert. Es gilt dann folgende Beziehung:

$$I_S(Q,t) = \int e^{iQr} G_S(r,t) dr \quad (8.1.-2)$$

Mit Hilfe der intermediären Streufunktion kann die inkohärente Streufunktion folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$S_{inc}(Q,\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \cdot I_S(Q,t) dt \quad (8.1.-3)$$

Weiterhin gilt für die Selbstkorrelationsfunktion folgender Zusammenhang [Lec82]:

$$G_S(r,t) = \langle \delta[r + r_i(0) - r_i(t)] \rangle \quad (8.1.-4)$$

Dabei ist: $r_i(0) = r_0$ = Aufenthaltsort des i-ten Atoms zum Zeitpunkt $t = 0$; $r_i = r_i(t)$ Aufenthaltsort des i-ten Atoms zum Zeitpunkt t . $G_S(r,t)$ kann in dem hier betrachteten Zusammenhang als Wahrscheinlichkeitsfunktion interpretiert werden. In diesem Fall ist die Selbstkorrelationsfunktion $G_S(r,t)$ dann die Wahrscheinlichkeit, ein Atom zum Zeitpunkt t am Ort r zu finden, wenn dieses Atom zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $r = 0$ war. Es gilt die folgende Normierung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G_S(r,t) dr = 1 \quad (8.1.-5)$$

Die Selbstkorrelationsfunktion $G_S(r,t)$ kann in einen zeitunabhängigen $G_S(r,\infty)$ und einen zeitabhängigen Anteil $G'_S(r,t)$ zerlegt werden:

$$G_S(r,t) = G_S(r,\infty) + G'_S(r,t) \quad (8.1.-6)$$

Dabei entspricht der erste Term der elastischen inkohärenten Streuung und der zweite Term der inelastischen inkohärenten Streuung. Es kann dann für den elastischen Term der inkohärenten Streuung folgender Zusammenhang angegeben werden [Lec82]:

$$S_{inc}^{el}(Q,\omega) = \delta(\omega) \left| \int dr e^{iQr} p(r) \right|^2 = \delta(\omega) I_S(Q,\infty) \quad (8.1.-7)$$

Dabei wurde in Gleichung 8.1.-7 ein System mit N äquivalenten Atomen betrachtet. Der Q -abhängige Grenzwert $I_S(Q,t \rightarrow \infty)$ wird als elastisch inkohärenter Strukturfaktor (EISF) bezeichnet [Lea79, Lec94].

Der EISF enthält als wichtige Information die zeitlich gemittelte Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Atome (in der Funktion $p(r)$). Daher geht man beim Erstellen von Modellen für die inkohärente Streufunktion meist von Hypothesen für den EISF aus.

8.2. Überlagerung verschiedener Bewegungen

Die theoretische Streufunktion ist in der Regel aus mehreren Bewegungsarten zusammengesetzt. Um die einzelnen Bewegungskomponenten untersuchen zu können, wird zur Vereinfachung von einer dynamischen Unabhängigkeit der einzelnen Komponenten ausgegangen. Dies ist der Fall, wenn die zu untersuchenden Bewegungen in unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. So sind die in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ auftretenden Gitterschwingungen wesentlich schneller als die Translation oder Rotation verursachenden diffusiven Prozesse.

Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, daß die Gitterschwingungen keinen Einfluß auf die Linienform des quasielastischen Spektrums haben und — in dem hier relevanten Energiebereich — in Form eines flachen Untergrunds von den zu untersuchenden Bewegungskomponenten abgezogen werden können. Allgemein gilt für beliebige Bewegungen eines Streuzentrums, die durch den Ortsvektor $\vec{R}(t)$ beschrieben werden, folgender Zusammenhang:

$$\vec{R}(t) = \vec{d}(t) + \vec{r}(t) + \vec{u}(t) \quad (8.2.-1)$$

Dabei bezeichnet $\vec{d}(t)$ die durch Translation (Trans) verursachten Bewegungen des Streuzentrums, $\vec{r}(t)$ ist die Rotationsbewegung (Rot) und $\vec{u}(t)$ bezeichnet die Vibrationsbewegung (Vib) der Streuzentren. Sind diese Bewegungen voneinander unabhängig und nicht gekoppelt, so läßt sich die thermische Mittelung für die einzelnen Komponenten separat durchführen, und die bereits erwähnte intermediäre Streufunktion kann faktorisiert werden [Lea79]:

$$I_S(Q, t) = I_{\text{Trans}}(Q, t) \cdot I_{\text{Rot}}(Q, t) \cdot I_{\text{Vib}}(Q, t) \quad (8.2.-2)$$

Für die Gesamtstrefunktion erhält man nach Fouriertransformation:

$$S_S(Q, \omega) = e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} \cdot [S_{\text{Trans}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{Rot}}(Q, \omega)] \quad (8.2.-3)$$

Dabei wurde die Vibrationsbewegung in Form eines Debye-Waller Faktors berücksichtigt, bei der $\langle u^2 \rangle$ dem mittleren Auslenkungsquadrat des Streuzentrums entspricht. Das Faltungsprodukt kann auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$[S_{\text{Trans}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{Rot}}(Q, \omega)] = \int S_{\text{Trans}}(Q, \omega_1) \cdot S_{\text{Rot}}(Q, \omega - \omega_1) \cdot d\omega_1 \quad (8.2.-4)$$

Neben diesen einfachen Bewegungen kommen in der Regel wesentlich komplexere Bewegungen vor, die im allgemeinen in Form von Lorentzlinien im quasielastischen Spektrum vorliegen (Gleichung 8.-2).

Die quasielastische Linienbreite ist von der Zeitskala der entsprechenden Bewegung abhängig. Je breiter eine quasielastische Linie ist, desto schneller ist die entsprechende Bewegung.

Um die verschiedenen Bewegungen zu trennen und Aussagen über die räumliche Ausdehnung und die Zeitkonstanten dieser Bewegungen zu erhalten, müßten die verschiedenen Linien, aus denen das quasielastische Spektrum zusammengesetzt ist, entfaltet werden.

Da dies aber im allgemeinen nicht durchführbar ist, geht man bei der praktischen Durchführung einer QINS-Analyse den umgekehrten Weg. Ausgehend von einer Modellvorstellung wird eine theoretische Streufunktion berechnet und diese mit der durch das Streuexperiment vorgegebenen Auflösungsfunktion gefaltet. Das Ergebnis dieser Berechnung wird mit den experimentellen Daten verglichen und, wenn möglich, werden die Modellparameter mit Hilfe eines Parameterfits optimiert.

Ist das theoretische Modell nicht gut genug, muß ein neues theoretisches Modell erstellt werden. Die Erstellung von Fitmodellen und die praktische Durchführung der Parameterfits soll im folgenden Kapitel behandelt werden.

8.3. Erstellung und Optimierung von theoretischen Streufunktionen

Die zur Beschreibung von dynamischen Vorgängen benötigten Bewegungsmodelle werden mit Hilfe des QINS-Auswerteprogramms FITMO an die gemessenen QINS-Daten angefitet [Fit97]. Dabei erfolgt die Optimierung der Modellparameter mit Hilfe der Methode der „Kleinsten Fehler Quadrate“ unter Verwendung des Marquart-Levenberg-Algorithmus.

Zur Erstellung neuer Bewegungsmodelle waren modellspezifische Fortran-Unterprogramme zu programmieren, in denen die einzelnen Lorentzkurven der fraglichen Streufunktionen parameterisiert wurden. Dabei mußten zur Definition der einzelnen Lorentzkurven jeweils die Halbwertsbreitenberechnung und die entsprechende Wichtungsfaktoren-Berechnung (EISF/QISF) angegeben werden. Neben der Erstellung des Modell-Unterprogramms mußte bei komplexen Bewegungsmodellen auch die Darstellung der Berechnungsergebnisse definiert werden, da aus programmtechnischen Gründen nur eine begrenzte Anzahl von Kurven dargestellt werden konnte.

Die eigentlichen Fit- und Berechnungsprozeduren von FITMO, in denen auch die Faltungen der beteiligten Lorentzkurven mit der Auflösungsfunktion erfolgten, brauchten zur Erstellung neuer Bewegungsmodelle nicht modifiziert zu werden. Für weitere Details der praktischen Durchführung der Bewegungsmodellerstellung sei auf das FITMO-User Manual verwiesen [Fit97].

Nachdem die modellspezifischen Fortran-Unterprogramme in FITMO durch Compilierung der eigentlichen Berechnungsprogramme (FITNEAT, FITIN10) eingebunden worden waren, konnten die zur Verwendung der neuen Modelle benötigten Parameter eingegeben werden. Zu diesem Zweck wurden die neuen Modelle in der FITMO-Oberfläche aufgerufen und die zur Berechnung benötigten Parameter eingegeben (FITMO-Eingabemaske CALC). Weiterhin wurde in diesem Arbeitsabschnitt definiert, ob die angegebenen Modellparameter verfeinert werden sollten oder nicht. Zur Durchführung der Modellfits wurde dann schließlich in einer weiteren Eingabemaske definiert, an welchen Datensätzen und mit welchen Verfeinerungsparametern die Modellfits durchgeführt werden sollten (FITMO-Eingabemaske FIT). Das modellspezifische Unterprogramm wurde nun aufgerufen und die Modellfits durchgeführt.

Nach Beendigung der Verfeinerung lagen die Fitergebnisse einerseits in Form von QINS-Spektrenplots vor und andererseits in Form von Ergebnislisten, in denen die gefitteten Modellparameter und ihre berechneten Fehler zusammengestellt waren.

Durch eine visuelle und numerische Kontrolle der Fitergebnisse konnten die resultierenden theoretischen QINS-Spektren mit den experimentellen Daten verglichen werden. Dabei wurden bei der praktischen Durchführung der Modellfits die einzelnen Winkelgruppen zunächst unabhängig voneinander betrachtet. Mit dieser Methode konnten die QINS-Spektren phänomenologisch beschrieben werden.

Im nächsten Schritt wurden dann bestimmte Modellparameter für alle Winkelgruppen vorgegeben. Dabei traten neben konstanten Parametern auch Modellparameter auf, die eine Abhängigkeit von Q zeigten. In diesem Fall wurden Funktionen $f(Q)$ vorgegeben.

9. Analyse der QINS-Daten

Zur Analyse der QINS-Daten wurde in erster Linie die hochaufgelöste 500K-IN10-Messung (1.6 μeV) und die mit geringerer Energieauflösung durchgeführte 500K-NEAT-Messung (34 μeV) verwendet. Diese Messungen weisen den größten Energieauflösungs-Unterschied auf, so daß bei Verwendung dieser Daten eine maximale Spannweite an unterschiedlich schnellen Bewegungsarten beobachtbar sein sollte.

Ein gutes Modell zur Beschreibung der dynamischen Vorgänge in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ mußte für beide Datensätze passen. Um die Anzahl der verwendeten Fitparameter so gering wie möglich zu halten, wurden die beiden anderen Temperaturen (460 K und 480 K) erst am Schluß der QINS-Analyse miteinbezogen.

9.1. Einfaches Translationsdiffusions-Modell

Als erstes Modell zur Beschreibung der QINS-Messungen wurde ein einfaches Translationsdiffusions-Modell (TD) angenommen. Die quasielastische Verbreiterung wird in diesem Fall mit nur einer Lorentzkurve beschrieben [Lec93]. Die Streufunktion für dieses Modell ist gegeben durch:

$$S_{\text{theo}}^{\text{TD}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{f(\mathbf{Q})}{[f(\mathbf{Q})]^2 + \omega^2} = L_{\text{TD}}[f(\mathbf{Q}), \omega] \quad (9.1.-1)$$

Entsprechend ist die quasielastische Linienbreite L_{TD} gegeben durch die isotrope Chudley-Elliott-Funktion [Lec93]:

$$f(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\tau} \left[1 - \frac{\sin(Ql)}{Ql} \right] \quad (9.1.-2)$$

Dabei ist l die Sprungdistanz und τ^{-1} die Sprungrate. Gleichzeitig sind im Falle von isotroper dreidimensionaler oder zwei-dimensionaler Diffusion die Selbstdiffusions-Koeffizienten $D_{3\text{D}}$ bzw. $D_{2\text{D}}$ gegeben durch:

$$D_{3\text{D}} = D_{2\text{D}} \cdot \frac{2}{3} = \frac{l^2}{6 \cdot \tau} \quad (9.1.-3)$$

In den Abbildungen 9.1.-1, 9.1.-3 und 9.1.-4 sind beispielhaft Fit-Ergebnisse für die NEAT-Messung mit 6.2 Å und die IN10-Messung dargestellt. Die Spektren lassen sich mit diesem einfachen Modell auf den ersten Blick relativ gut beschreiben. Näher betrachtet zeigen die Fits jedoch recht große Abweichungen (siehe Abbildung 9.1.-2).

Um die entsprechenden Selbstdiffusions-Koeffizienten zu erhalten, wurden zuerst die aus den Fits der QINS-Daten mit den TD-Modell erhaltenen Halbwertsbreiten der elastischen Linie gegen die entsprechenden Q -Werte aufgetragen und dann die Parameter der Chudley-Elliott-Funktion aus diesen Kurven bestimmt.

In Abbildung 9.1.-5 sind die gefundenen Halbwertsbreiten und die entsprechenden Chudley-Elliott-Funktionen für die vier Energieauflösungen dargestellt. Dabei fällt in Abbildung 9.1.-5 besonders die mit steigender Energieauflösung kleiner werdende quasielastische Linienbreite auf. Diese Änderung der Linienbreite als Funktion der Energieauflösung entspricht einer Auflösungsabhängigkeit der Diffusionskonstante. Für die vier bei einer Temperatur von 500 K betrachteten Energieauflösungen erhält man die in Tabelle 9.1.-1 zusammengestellten Parameter. Die NEAT-Messungen mit der geringsten Auflösung ($\lambda = 6.2 \text{ \AA}$) liefert für den Selbstdiffusions-Koeffizienten einen Wert von $D_{3D} = 8.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, hingegen ergibt die IN10-Messungen mit der höchsten Energieauflösung einen wesentlich kleineren Wert von $D_{3D} = 2.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In der von Lechner et al. zur Kontrolle der QINS-Messungen durchgeführten PFG-NMR-Messungen an $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ wurde bei einer Temperatur von 500 K ein Selbstdiffusions-Koeffizient von $D_{2D} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt [Lec95a]. Die PFG-NMR-Messung erfolgte dabei ganz analog zu Untersuchungen an $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, die von den gleichen Autoren früher durchgeführt worden waren [Lec93]. Im Falle des polykristallinen Pulvers ist eine Beschreibung mit Gleichung (9.1.-2) zulässig, wobei der entsprechende 3D-Wert des Diffusionskoeffizienten dann $D_{3D} = 1.333 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ beträgt.

Aus den hier erhaltenen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß sich die QINS-Daten nicht mit einer einzelnen Lorentzkurve beschreiben lassen. Die systematische Auflösungsabhängigkeit der Linienbreite und damit auch des Pseudo-„Selbstdiffusions-Koeffizienten“ beweist, daß die Beschreibung der QINS-Daten mit einem einfachen TD-Modell nicht ausreichend ist. Gleichzeitig heißt das auch, daß die in der Arbeit von Belushkin et al. [Bel94] publizierte Interpretation (die Autoren nahmen die Gültigkeit eines einfachen Chudley-Elliott-Modells an) falsch ist. Die Selbstdiffusions-Konstante muß völlig unabhängig von der für das QINS-Experiment verwendeten Energieauflösung sein. Aus dem Verlauf der gefundenen Pseudo-„Selbstdiffusions-Koeffizienten“ kann geschlossen werden, daß nur die mit PFG-NMR bestimmte Diffusionskonstante richtig ist und daß in den QINS-Spektren zusätzliche Bewegungskomponenten enthalten sind. Diese zusätzlichen Komponenten verursachen offensichtlich eine stärkere Verbreiterung der quasielastischen Linie. Im weiteren Verlauf der QINS-Analyse von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ wurde also zunächst einmal untersucht, auf welche Art und Weise sich die gemessenen Spektren von einer einfachen Lorentz-Funktion unterscheiden.

Tabelle 9.1.-1 Zusammenstellung der Modell-Parameter bei Verwendung eines einfachen Translationsdiffusions-Modells zur Beschreibung der QINS-Daten, die mit verschiedenen Energieauflösungen gemessen wurden. Zum Vergleich ist dem Pseudo-„Selbstdiffusion-Koeffizienten“ der mit PFG-NMR bestimmte Wert des Selbstdiffusion-Koeffizienten D_{3D} gegenübergestellt.

Instrument	Auflösung [μeV]	l [\AA]	τ [10^{-10}s]	„ D_{3D} “ [$10^{-7}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$]	Temperatur [K]
NEAT, $\lambda = 6.20 \text{ \AA}$	33.9	2.438	1.1938	8.298	500
NEAT, $\lambda = 7.71 \text{ \AA}$	19.6	2.624	1.6305	7.036	500
IRIS ^{*1}	15.0	2.89	3.26	4.27	533
NEAT, $\lambda = 10.00 \text{ \AA}$	10.0	4.16	3.41	4.12	500
IN10, $\lambda = 6.275 \text{ \AA}$	1.6	3.796	8.5651	2.801	500
PFG-NMR ^{*2}				$D_{3D} = 1.333$	500

*1 [Bel94]; *2 [Lec95a]

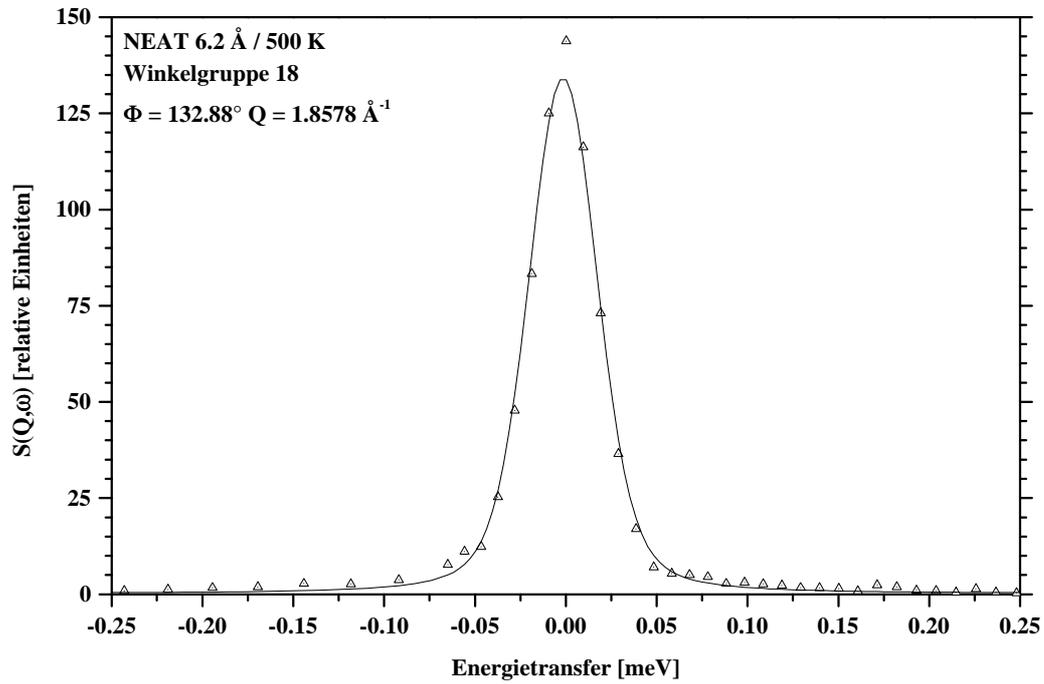


Abbildung 9.1-1 Fit eines einfachen Translationsdiffusions-Modells mit einer Lorentzkurve an die NEAT-Daten ($T = 500 \text{ K}$; $\Delta\hbar\omega = 34 \text{ } \mu\text{eV}$ (FWHM); Winkelgruppe Nr.18 (132.88°); $Q = 1.8578 \text{ \AA}^{-1}$).

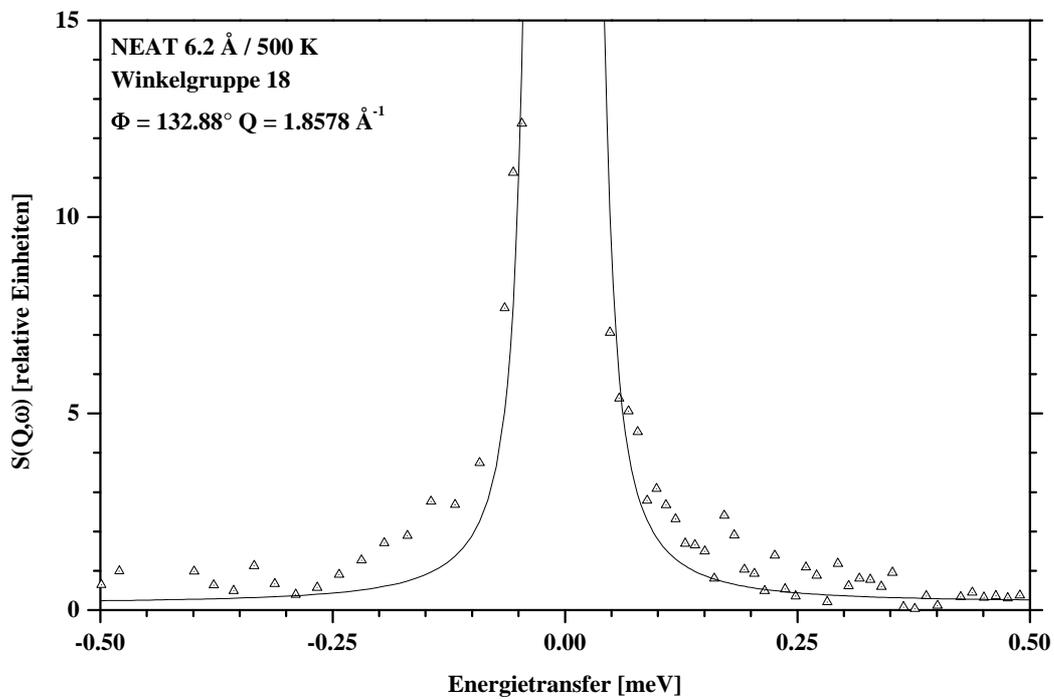


Abbildung 9.1-2 Fit eines einfachen Translationsdiffusions-Modells mit einer Lorentzkurve an die NEAT-Daten ($T = 500 \text{ K}$; $\Delta\hbar\omega = 34 \text{ } \mu\text{eV}$ (FWHM); Winkelgruppe Nr.18 (132.88°); $Q = 1.8578 \text{ \AA}^{-1}$).

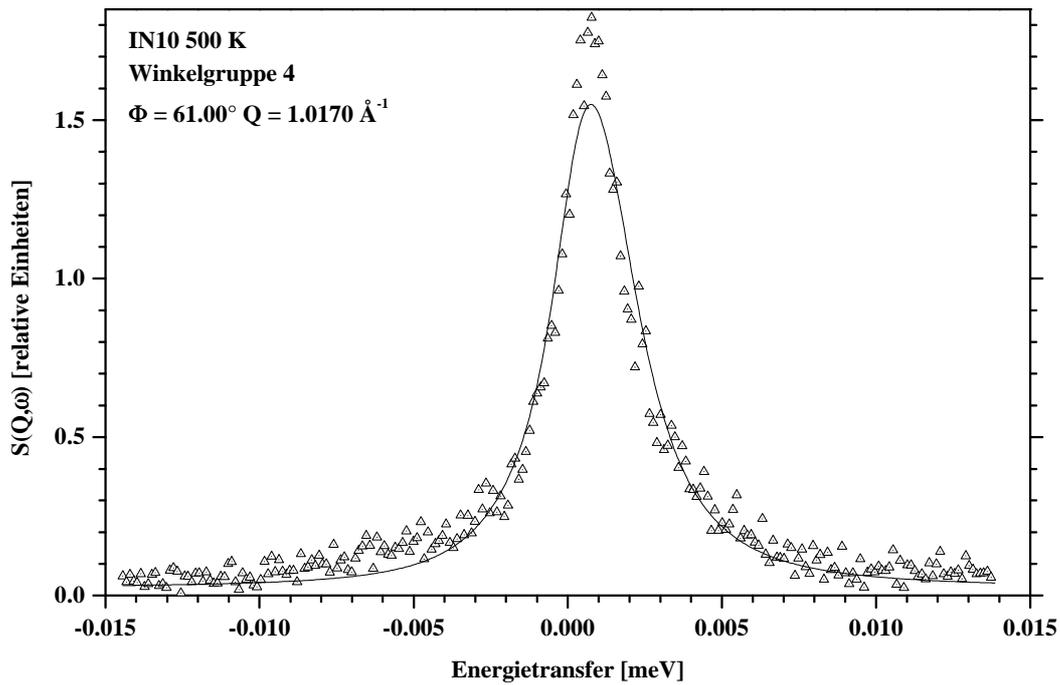


Abbildung 9.1.-3 Fit eines einfachen Translationsdiffusions-Modells mit einer Lorentzkurve an die IN10-Daten ($T = 500 \text{ K}$; $\Delta\hbar\omega = 1.6 \mu\text{eV}$ (FWHM); Winkelgruppe Nr.4 (61.00°); $Q = 1.0170 \text{ \AA}^{-1}$).

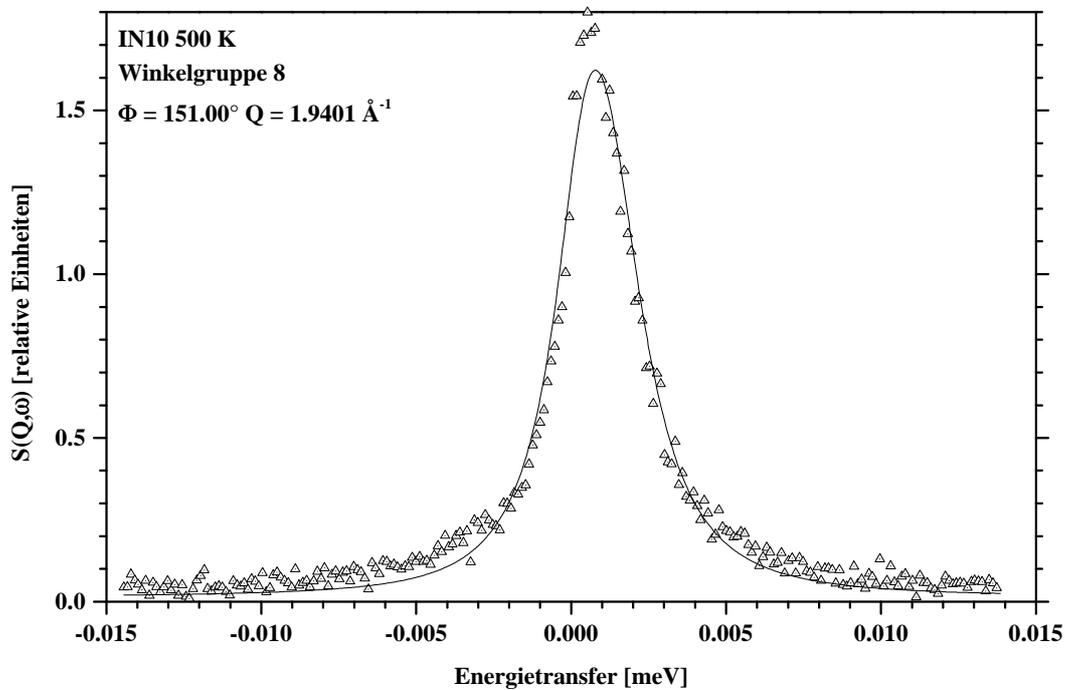


Abbildung 9.1.-4 Fit eines einfachen Translationsdiffusions-Modells mit einer Lorentzkurve an die IN10-Daten ($T = 500 \text{ K}$; $\Delta\hbar\omega = 1.6 \mu\text{eV}$ (FWHM); Winkelgruppe Nr.8 (151.00°); $Q = 1.9401 \text{ \AA}^{-1}$).

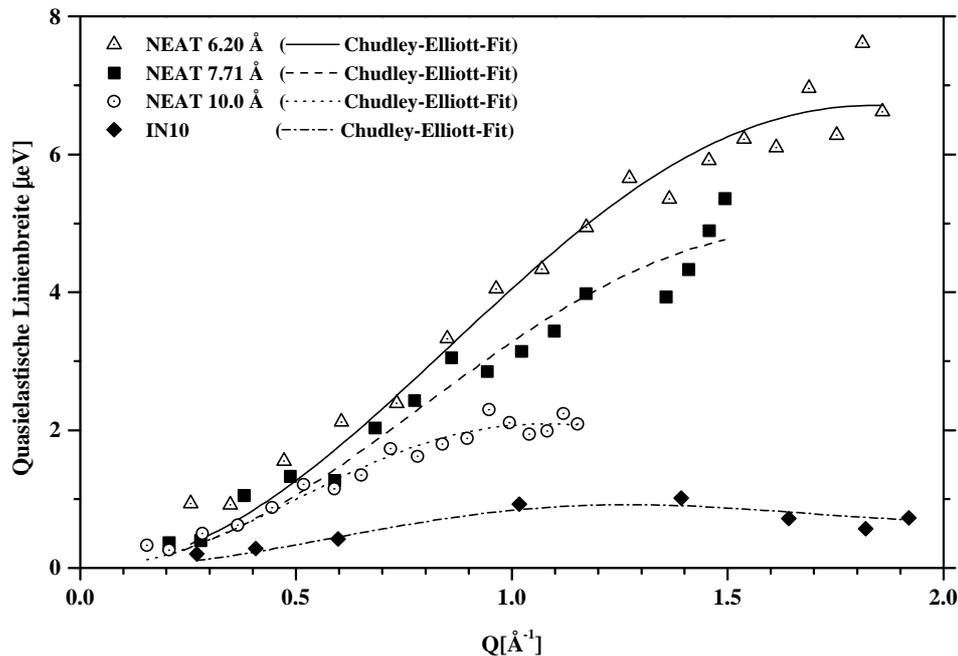


Abbildung 9.1-5 Verlauf der quasielastischen Linienverbreiterung (HWHM) als Funktion von Q . Die in der Abbildung dargestellten Linienverbreiterungen wurden bei Verwendung eines einfachen Translationsdiffusions-Modells mit einer auflösungs-verbreiterten Lorentzkurve erhalten. Die Linienbreiten wurden mit der Chudley-Elliott-Funktion gefittet. Dargestellt sind die drei bei einer Temperatur von 500 K mit unterschiedlichen Energieauflösungen durchgeführten NEAT-Messungen und die IN10-Messung. Die quasielastische Linienbreite bei konstantem Q zeigt eine nahezu lineare Energieauflösungsabhängigkeit.

Die mit geringeren Auflösungen gemessenen NEAT-Spektren können erste Erklärungsansätze für die beobachtete Auflösungsabhängigkeit des Pseudo-„Selbstdiffusions-Koeffizienten“ liefern. So zeigt das in Abbildung 9.1-2 dargestellte NEAT-Spektrum eindeutig einen zusätzlichen, schwachen Streubeitrag einer gut aufgelösten, weil breiten, quasielastischen Komponente. Der Anteil dieser Komponente wird mit steigenden Q -Werten größer. Dies würde für das Vorhandensein einer zusätzlichen, vergleichsweise schnellen, lokalisierten Diffusionsbewegung der Protonen sprechen. Da aber im einfachen Translationsmodell nur eine einzelne verbreiterte Linie angenommen wurde, führt das offensichtlich zu einer fehlerhaften ΔE -Abhängigkeit des Pseudo-„Selbstdiffusions-Koeffizienten“. In den folgenden Kapiteln wird aufgezeigt, welche Streufunktionsmodelle betrachtet wurden, um die zusätzliche breite quasielastische Komponente zu erklären. Desweiteren wurde aber auch untersucht, ob die hier beobachteten Effekte auf die Niedrigdimensionalität des Diffusionsmechanismus zurückzuführen sein könnten.

9.2. Einfluß der Niedrigdimensionalität des Diffusionsmechanismus

Im Falle zweidimensionaler Diffusion besitzt die QINS-Streufunktion eine logarithmische Singularität bei $\omega = 0$ [Lec95b]. Da aufgrund der trigonalen Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ein zweidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem vorliegt, wurde der Einfluß der Niedrigdimensionalität des Diffusionsmechanismus untersucht.

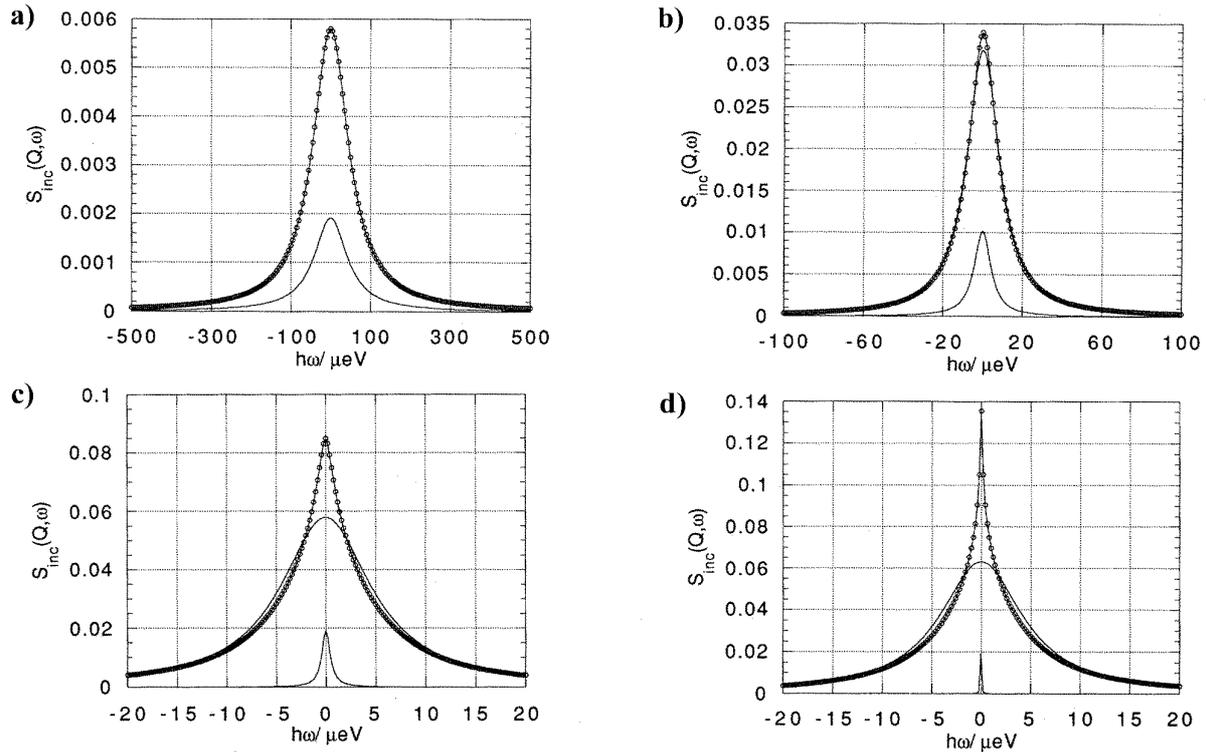


Abbildung 9.2.-1 Theoretische QINS-Spektren, die einen zweidimensionalen Diffusionskoeffizienten D_{2D} berücksichtigen (Linie mit offenen Kreisen). Dabei ist D_{2D} gegeben durch $D_{2D}Q^2 = 7,5 \mu\text{eV}$. Die auflösungsverbreiterte Streufunktion wurde für vier verschiedene Energieauflösungen berechnet: a) $50 \mu\text{eV}$; b) $5 \mu\text{eV}$; c) $0,5 \mu\text{eV}$ und d) $0,05 \mu\text{eV}$. Zum Vergleich ist auch eine einfache, theoretische durch dreidimensionale Translationsdiffusion verbreiterte Lorentzlinie (durchgezogene Linie), die für denselben „effektiven“ Diffusionskoeffizienten berechnet wurde, dargestellt (Abbildungen aus [Lec95b]).

In Abbildung 9.2.-1 sind theoretische QINS-Spektren dargestellt, welche die Niedrigdimensionalität der Diffusion berücksichtigen. Dabei zeigen die mit sehr guter Energieauflösung berechneten Spektren (Abbildungen 9.2.-1c und 9.2.-1d) ähnliche Abweichungen, wie sie auch bei Anwendung eines einfachen Translationsdiffusionsmodells auf die IN10-Daten beobachtet werden konnten (Abbildung 9.1.-3 und 9.1.-4).

Es konnte jedoch gezeigt werden, daß der Einfluß der Niedrigdimensionalität im betrachteten Energieauflösungsbereich (NEAT $6,2 \text{ \AA}$ bis IN10) sehr gering ist und die Abweichungen, wie sie in den Abbildungen 9.1.-3 und 9.1.-4 zu finden sind, nicht durch die Niedrigdimensionalität des Diffusionsprozesses erklärt werden können. Da die Berechnungen zur Berücksichtigung der Niedrigdimensionalität sehr komplex und zeitaufwendig sind (zylindrische Bessel-Funktionen aus der IMSL-Mathematik-Fortran-Bibliothek, eingebunden in FITMO; siehe auch [Ims91] und [Lec95b]), ihr Einfluß jedoch sehr gering ist, wurden sie im weiteren Verlauf der QINS-Analyse nicht mehr durchgeführt.

9.3. Lokale Einfachsprung-Modelle mit Translationsdiffusion

Bei der Einführung von lokalen Einfachsprung-Modellen zur Beschreibung der QINS-Spektren wurde davon ausgegangen, daß neben einer schmalen lorentzförmigen Komponente (verursacht durch Translationsdiffusion TD) gleichzeitig eine weitere, wesentlich breitere, Lorentzkurve vorliegt (verursacht durch lokale Diffusion LD).

Zur Beschreibung dieses zusätzlichen lokalen Bewegungsanteils wurden einfache 2-Platz- und 3-Platz-Sprungmodelle verwendet [Lec93]. Aufgrund der Atomabstände in der protonenleitenden Schicht der trigonalen $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Struktur kommen Sprungabstände zwischen 1 \AA und 3.5 \AA in Frage (siehe Kapitel 2.3.).

Ein 2-Platz-Sprungmodell entspricht einer lokalen Bewegung in einer Wasserstoffbrückenbindung, also einer Bewegung eines Protons zwischen zwei $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Monomeren. Die Größe der möglichen Sprungabstände in der Wasserstoffbrückenbindung liegt zwischen 1 \AA und 1.785 \AA . Bei Betrachtung eines 3-Platz-Sprungmodells kommen nur Bewegungen zwischen verschiedenen Wasserstoffbrücken in Frage. Das 3-Platz-Sprungmodell ähnelt einer Rotationsbewegung um eine einzelne $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Tetraederspitze. Die Sprungabstände bei Verwendung eines 3-Platz-Sprungmodells liegen zwischen 2.18 \AA und 3.5 \AA . Die Streufunktion eines einfachen lokalen Diffusionsmodells ohne Translationsdiffusion ist:

$$S_S^{\text{LD}}(Q, \omega) = \text{EISF}_{\text{LD}} \cdot \delta(\omega) + \text{QISF}_{\text{LD}} \cdot S_{\text{qel}}(Q, \omega) \quad (9.3.-1)$$

Dabei gilt: $\text{QISF}_{\text{LD}} = 1 - \text{EISF}_{\text{LD}}$. Die Streufunktion ist zusammengesetzt aus der mit dem EISF-Wert gewichteten elastischen Linie $\delta(\omega)$ und der mit dem QISF-Wert gewichteten Lorentzlinie $S_{\text{qel}}(Q, \omega)$ (mit der Breite H_{LD}). Die Lorentz-Funktion S_{qel} ist gegeben durch:

$$S_{\text{qel}} = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{H_{\text{LD}}}{H_{\text{LD}}^2 + \omega^2} \quad (9.3.-2)$$

Bei Verwendung eines 3-Platz-Sprungmodells ist der EISF_{LD} -Wert:

$$\text{EISF}_{\text{LD}} = \text{EISF}_{3\text{s}} = \frac{1}{3} \cdot \left[1 + 2 \cdot \frac{\sin(Qd)}{Qd} \right] \quad (9.3.-3)$$

Bei Verwendung eines 2-Platz-Sprungmodells ist der EISF_{LD} -Wert:

$$\text{EISF}_{\text{LD}} = \text{EISF}_{2\text{s}} = \frac{1}{2} \cdot \left[1 + \frac{\sin(Qd)}{Qd} \right] \quad (9.3.-4)$$

Die Streufunktion zur Beschreibung der experimentellen Daten bei Verwendung eines lokalen Einfachsprungmodells mit Translationsdiffusion (LTD) wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\begin{aligned} S_S^{\text{LTD}}(Q, \omega) &= \text{EISF}_{\text{LD}} \cdot \delta(\omega) \otimes L_{\text{TD}} + \text{QISF}_{\text{LD}} \cdot S_{\text{LD}} \otimes L_{\text{TD}} \\ &= \text{EISF}_{\text{LD}} \cdot L_{\text{TD}}[f(Q), \omega] + \text{QISF}_{\text{LD}} \cdot L_{\text{LTD}}[f(Q) + H_{\text{LD}}, \omega] \end{aligned} \quad (9.3.-5)$$

$f(Q)$ in Gleichung 9.3.-5 ist die schon in der Gleichung 9.1.-2 behandelte Chudley-Elliott-Funktion.

Die durch die Translationsdiffusion verbreiterte elastische Linie wird in Gleichung 9.3.-5 mit der durch die lokale Bewegung verursachten quasielastischen Linie gefaltet. Zur Berechnung der durch die Translationsdiffusion verursachten Verbreiterung der elastischen Linie wurde der mit PFG-NMR bestimmte Wert verwendet ($D_{3D} = 1.333 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Als Sprungabstand der Translationsdiffusion wurde ein Wert von $l_{TD} = 3.54 \text{ \AA}$ angenommen. Dies entspricht einem Abstand von zwei $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Tetraederspitzen (Mittelpunkt der drei O(2)-Splitpositionen, siehe auch Abbildung 2.3.-2).

In Abbildung 9.3.-1 sind EISF-Werte für je zwei Sprungabstände bei Verwendung eines 2-Platz- und eines 3-Platz-Sprungmodells dargestellt. Im Vergleich dazu sind auch die durch Fit an den NEAT-Daten ($6.2 \text{ \AA} / 500 \text{ K}$) bestimmten, experimentellen EISF-Werte angegeben. Zur Durchführung dieser EISF-Fits wurde zunächst ein durch ein lokales Sprungmodell definierter EISF-Verlauf vorgegeben und dann die resultierende quasielastische Linienbreite für den größten Winkel (Winkelgruppe No.18) durch Fit bestimmt.

Aus diesen Fitergebnissen wurde eine gemittelte quasielastische Linienbreite erhalten.

Bei Verwendung eines 3-Platz-Sprungmodells (mit einem Sprungabstand von $l_{3S} = 2.18 \text{ \AA}$) wurde eine quasielastische Linienbreite von $8.5 \mu\text{eV}$ bestimmt, mit dem EISF-Wert eines 2-Platz-Sprungmodells (mit einem Sprungabstand von $l_{2S} = 1.02 \text{ \AA}$) eine quasielastische Linienbreite von $54.4 \mu\text{eV}$. Im nächsten Schritt wurden dann diese quasielastischen Linienbreiten fest vorgegeben und wiederum der EISF-Wert für alle Winkelgruppen durch Fit bestimmt (siehe Abbildung 9.3.-1).

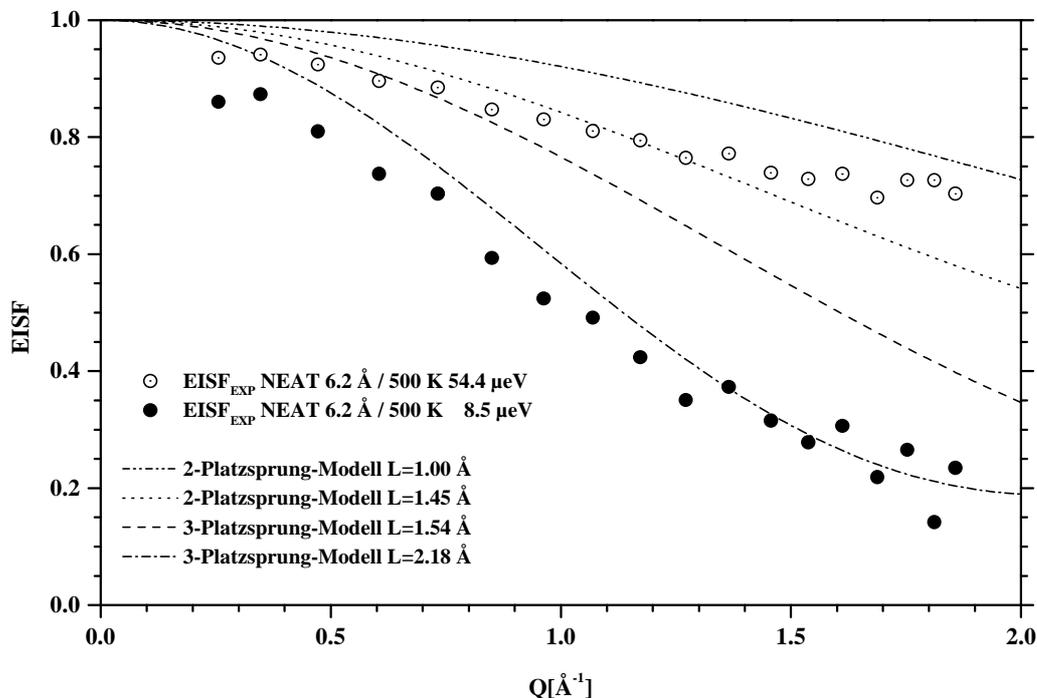


Abbildung 9.3.-1 EISF-Werte für je zwei verschiedene Sprungabstände bei Verwendung eines 2-Platz- und eines 3-Platz-Sprungmodells. Dazu vergleichend sind experimentelle EISF-Werte mit konstanten quasielastischen Linienbreiten für die breite Komponente dargestellt [NEAT; 6.2 \AA ; 500 K].

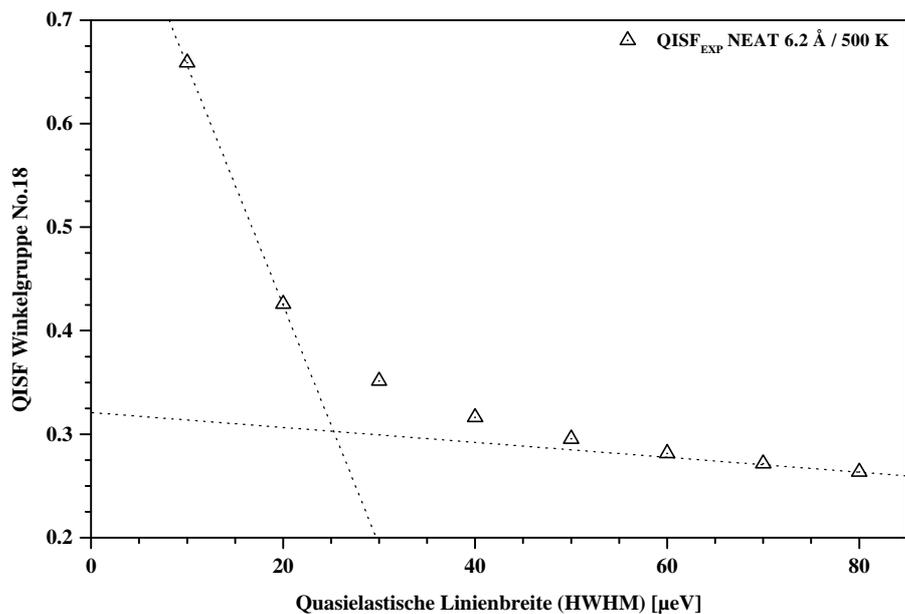


Abbildung 9.3.-2 QISF als Funktion der quasielastischen Linienbreite L_{LD} (HWHM). Die Linienbreite und der Wichtungsfaktor (QISF) der breiten quasielastischen Komponente (lokale Bewegung) sind offensichtlich sehr stark gekoppelt. Zur Durchführung des Fits wurde L_{LD} vorgegeben und der QISF der Winkelgruppe No.18 (132.8°) durch Fit bestimmt [NEAT; 6.2 \AA ; 500 K].

Dabei zeigte sich, daß eine starke Korrelation zwischen der jeweiligen verwendeten Linienbreite L_{LD} und den gefundenen EISF-Werten vorliegt (siehe Abbildung 9.3.-2). Weiterhin zeigte sich, daß die durch einen freien Fit bestimmten EISF-Werte nicht befriedigend mit 2-Platz- oder 3-Platz-Sprungmodellen erklärt werden können. So wurden bei Verwendung eines 2-Platz-Sprungmodells Abweichungen vor allem bei größeren Q-Werten gefunden. Diese Abweichungen können auch nicht durch andere 2-Platz-Sprungabstände ausgeglichen werden, da die Kurvenform des experimentellen EISF offensichtlich eine grundsätzlich unterschiedliche Gestalt aufweist (siehe Abbildung 9.3.-1).

Die EISF-Fits der NEAT-Daten unter Verwendung eines 3-Platz-Sprungmodells zeigen vor allem im vorderen Q-Bereich große Abweichungen von den theoretischen EISF-Verläufen.

Die aus den EISF-Fits resultierenden Spektren der NEAT-Daten (6.2 \AA / 500 K) bei Verwendung der beiden quasielastischen Linienbreiten ($8.5 \mu\text{eV}$ und $54.4 \mu\text{eV}$) sind in Abbildung 9.3.-3 und 9.3.-4 mit jeweils zwei Winkelgruppen dargestellt. Die mit $54.4 \mu\text{eV}$ durchgeführten EISF-Fits der NEAT-Daten zeigen recht gute Fitergebnisse (Abbildung 9.3.-3). Die Fitergebnisse bei Verwendung der schmalen quasielastischen Linienbreite ($8.5 \mu\text{eV}$) sind dagegen vor allem im Bereich der quasielastischen Flanken sehr schlecht (Abbildung 9.3.-4d). Aber auch im Bereich der elastischen Linie sind die mit einer schmaleren lokalen Komponente durchgeführten Fits deutlich schlechter als die mit $54.4 \mu\text{eV}$ erhaltenen Fitergebnisse.

An den IN10-Daten für 500 K wurden analoge Fits durchgeführt. Dabei wurden die mit den NEAT-Daten bestimmten Halbwertsbreiten und die entsprechenden EISF-Verläufe vorgegeben. Das heißt es wurde bei Verwendung des 2-Platz-Sprungmodells ein Sprungabstand von 1.01 \AA und eine quasielastische Linienbreite von $54.4 \mu\text{eV}$ angenommen.

Bei Verwendung des 3-Platz-Sprungmodells wurde ein Sprungabstand von 2.18 \AA sowie eine quasielastische Linienbreite von 8.5 \mu eV vorgegeben. Für beide Modelle wurde der mit PFG-NMR bestimmte Diffusionskoeffizient $D_{3D} = 1.333 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ verwendet.

In Abbildung 9.3.-5 und 9.3.-6 sind die IN10-Spektren, bei denen ein 2-Platz-Sprungmodell mit Translationsdiffusion verwendet wurde, dargestellt. Die QINS-Spektren zeigen für beide Q-Werte größere Abweichungen, vor allem im Bereich der quasielastischen Flanken. Dagegen ist der Bereich der elastischen Linie recht gut durch das vorgegebene Streufunktionsmodell erklärt. Bei Verwendung eines 3-Platz-Sprungmodells mit Translationsdiffusion werden die in den Abbildung 9.3.-7 und 9.3.-8 dargestellten Spektren erhalten. Die Winkelgruppe [4] zeigt recht gute Fitergebnisse der quasielastischen Flanken (Abbildung 9.3.-7). Jedoch ist hier die elastische Linie nicht gut gefittet, da zu wenig Intensität gefunden wurde. Noch deutlicher werden die Abweichungen im Bereich der elastischen Linie bei Betrachtung der Winkelgruppe [8] (Abbildung 9.3.-8). Hier wurde an der quasielastischen Flanke zu viel Intensität gefunden, und auch die elastische Linie ist sehr schlecht gefittet, d.h., bei großen Q-Werten ist der Anteil der quasielastischen Komponente (QISF) viel zu groß.

Aus diesen Fitergebnissen der IN10- und NEAT-Daten konnte geschlossen werden, daß die beobachteten Abweichungen der Spektren von einem reinen TD-Modell (siehe Abbildungen 9.1.-1 bis 9.1.-4) nicht auf einen durch 2-Platz- oder 3-Platz-Sprungbewegungen verursachten zusätzlichen breiten quasielastischen Anteil zurückzuführen sind. Im weiteren wurde versucht, die vor allem in den NEAT-Spektren gut beobachtbare breite quasielastische Komponente phänomenologisch zu beschreiben. Dieser Teil der QINS-Analyse wird im folgenden Kapitel dargestellt.

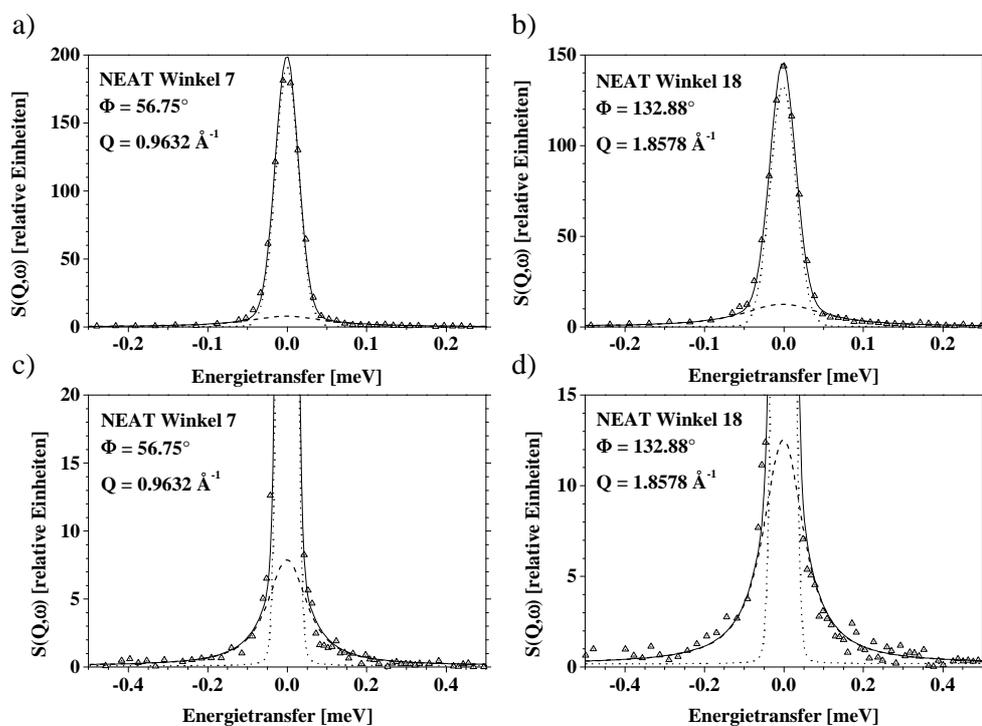


Abbildung 9.3.-3 Lokale Bewegung (entspricht einem 2-Platz-Sprungmodell mit $l_{2S} = 1.02 \text{ \AA}$) beschrieben mit einem 54.4 \mu eV breiten (HWHM) quasielastischen Anteil (---) und mit einer durch Translationsdiffusion verbreiterten elastischen Komponente (...) [NEAT; 6.2 \AA ; 500 K].

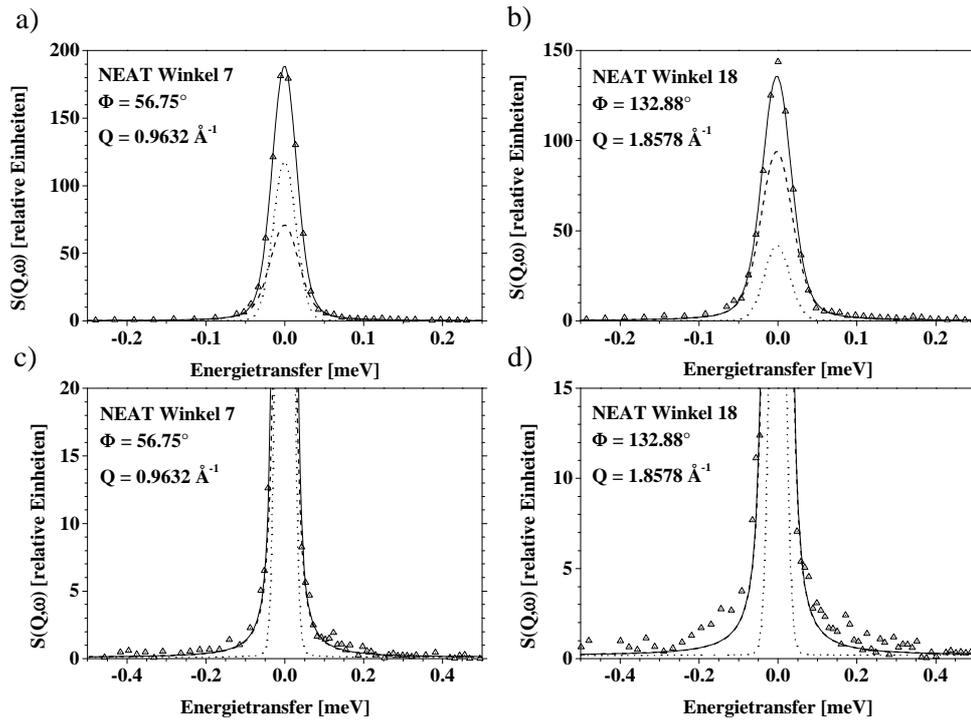


Abbildung 9.3.-4 Lokale Bewegung (entspricht einem 3-Platz-Sprungmodell mit $l_{2S} = 2.18 \text{ \AA}$) beschrieben mit einem 8.5 \mu eV breiten (HWHM) quasielastischen Anteil (---) und mit einer durch Translationsdiffusion verbreiterten elastischen Komponente (...) [NEAT; 6.2 \AA ; 500 K].

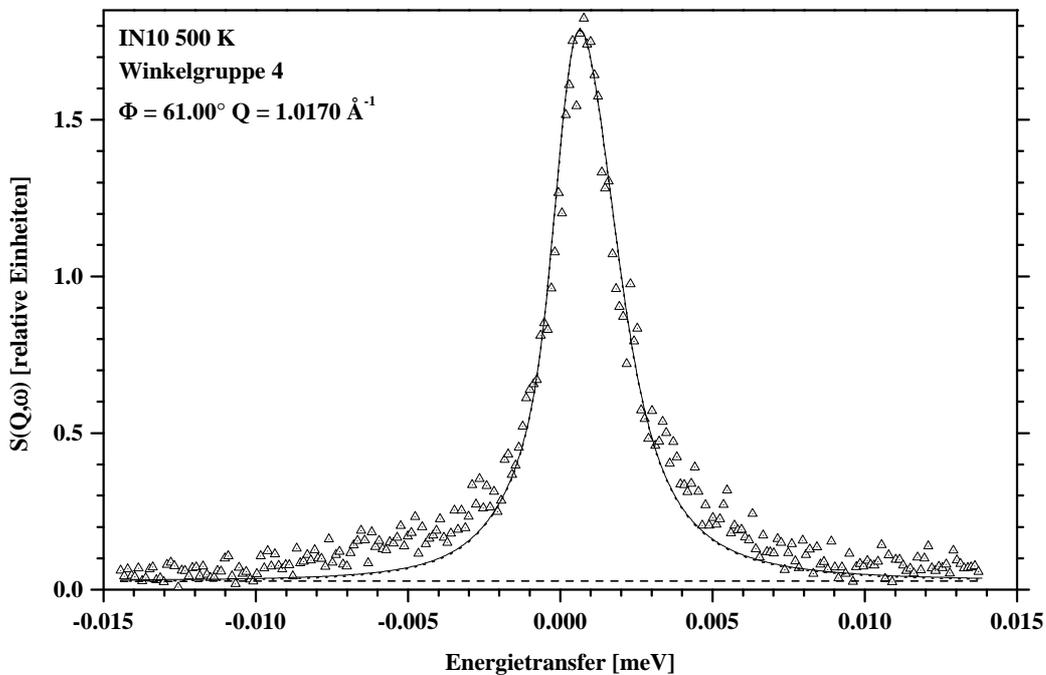


Abbildung 9.3.-5 Lokale Bewegung (entspricht einem 2-Platz-Sprungmodell mit $l_{2S} = 1.02 \text{ \AA}$) beschrieben mit einem 54.4 \mu eV breiten (HWHM) quasielastischen Anteil (---) und mit einer durch Translationsdiffusion verbreiterten elastischen Komponente (...) [IN10; 500 K].

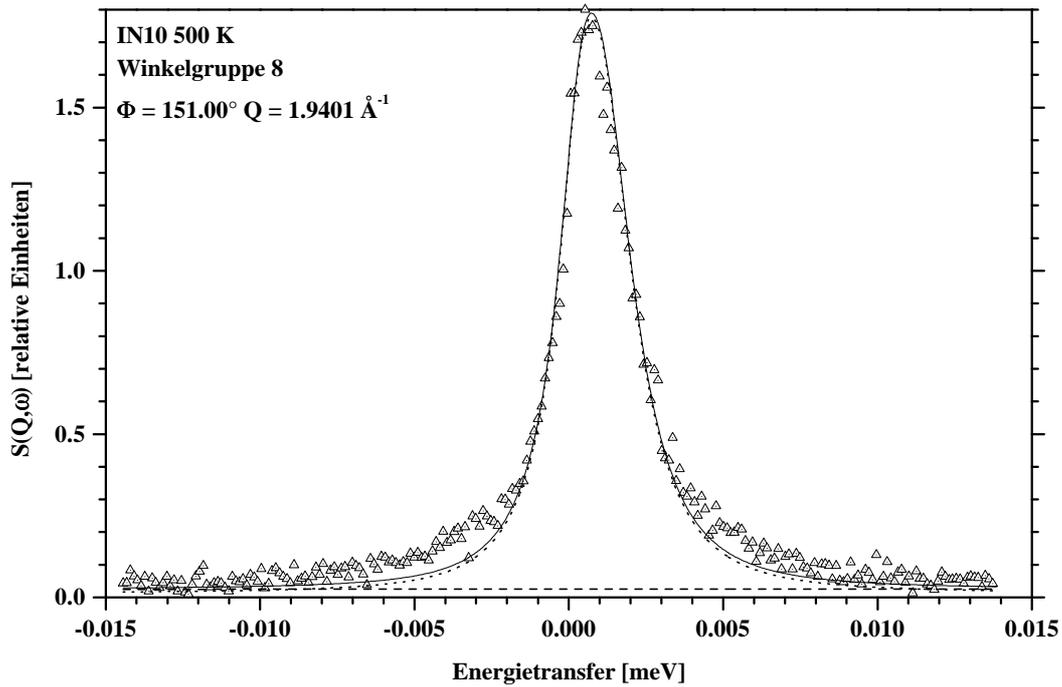


Abbildung 9.3.-6 Lokale Bewegung (entspricht einem 2-Platz-Sprungmodell mit $l_{2S} = 1.02 \text{ \AA}$) beschrieben mit einem $54.4 \mu\text{eV}$ breiten (HWHM) quasielastischen Anteil (---) und mit einer durch Translationsdiffusion verbreiterten elastischen Komponente (...) [IN10; 500 K].

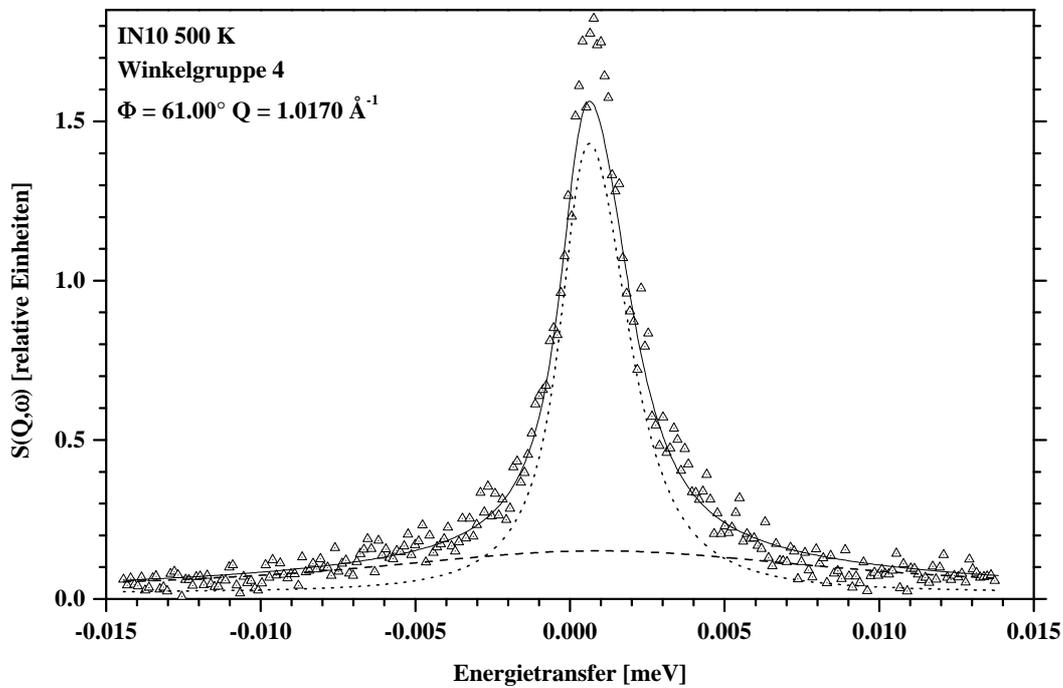


Abbildung 9.3.-7 Lokale Bewegung (entspricht einem 3-Platz-Sprungmodell mit $l_{3S} = 2.18 \text{ \AA}$) beschrieben mit einem $8.5 \mu\text{eV}$ breiten (HWHM) quasielastischen Anteil (---) und mit einer durch Translationsdiffusion verbreiterten elastischen Komponente (...) [IN10; 500K].

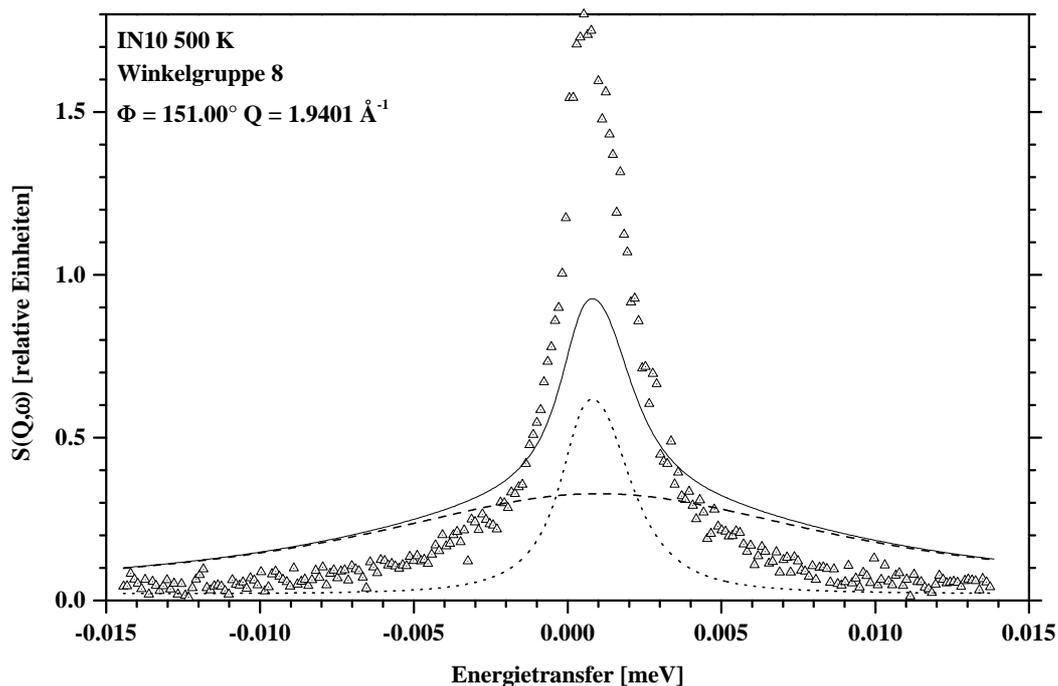


Abbildung 9.3.-8 Lokale Bewegung (entspricht einem 3-Platz-Sprungmodell mit $l_{3S} = 2.18 \text{ \AA}$) beschrieben mit einem 8.5 \mu eV breiten (HWHM) quasielastischen Anteil (---) und mit einer durch Translationsdiffusion verbreiterten elastischen Komponente (...) [IN10; 500 K].

9.4. Phänomenologische Beschreibung der breiten Komponente

Um entscheiden zu können, ob neben der in den NEAT-Daten gut sichtbaren breiten quasielastischen Komponente (im folgenden einfach mit „breite Komponente“ bezeichnet) möglicherweise noch weitere quasielastische Komponenten vorliegen, wurde zunächst versucht, die NEAT-Komponente möglichst gut rein phänomenologisch zu beschreiben.

Dabei zeigte sich, daß zur phänomenologischen Beschreibung der NEAT-Daten auch eine Korrektur der Vielfachstreuung (MSC) durchgeführt werden mußte. Der MSC-Einfluß auf die NEAT-Daten kann qualitativ in den bereits in Kapitel 9.3. dargestellten EISF-Fits beobachtet werden. So tritt in Abbildung 9.3.-1 bei kleinen Q-Werten (Winkelgruppen [1] und [2]) eine besonders große Abweichung von den theoretischen EISF-Werten auf. Der durch MSC verursachte Einfluß tritt aber besonders bei der Ermittlung der quasielastischen Linienbreiten negativ in Erscheinung. So wurden für die beiden vorderen NEAT-Winkelgruppen [1] und [2] in der Regel um eine Größenordnung breitere Linienbreiten beobachtet. Aus diesem Grund wurden diese Winkelgruppen auch nicht zur Bestimmung der gemittelten quasielastischen Halbwertsbreite herangezogen.

Die Durchführung der MSC-Korrektur erfolgte mit Hilfe der Berechnung des effektiven EISF-Wertes. Ohne MSC-Anteil gilt bei $Q = 0$:

$$\text{EISF} = 1 \text{ und } \text{QISF} = 0.$$

$$(9.4.-1)$$

Sobald jedoch ein MSC-Anteil berücksichtigt werden muß, gilt:

$$\text{EISF}_{\text{eff}} < 1 \text{ und } \text{QISF}_{\text{eff}} > 0. \quad (9.4.-2)$$

Dabei ist EISF_{eff} der effektive EISF-Wert und QISF_{eff} der effektive QISF-Wert. Für diese beiden effektiven Wichtungsfaktoren gilt:

$$\text{EISF}_{\text{eff}} + \text{QISF}_{\text{eff}} = 1. \quad (9.4.-3)$$

Der MSC-Anteil wurde mit Hilfe der Proben Transmission beim verwendeten Streuwinkel von 45° bestimmt. Dabei ist die Probendicke bei einem Streuwinkel von 45° nicht 0.5 cm, sondern $d_{45^\circ} = 0.7071$ cm. Wir erhalten dann analog zur Berechnung mit der Gleichung A3.-2 eine Proben Transmission von $T_{45^\circ} = 0.87359$. Der Anteil der Vielfachstreuung M und der Anteil der Einfachstreuung R sind gegeben durch [Ste91]:

$$M = \frac{1 - T_{45^\circ}}{2 - T_{45^\circ}} = 0.88778 \quad (9.4.-4)$$

$$R = \frac{1}{2 - T_{45^\circ}} = 0.11222 \quad (9.4.-5)$$

Weiterhin gilt unter Vereinfachung der in [Sea74] dargestellten Theorie für die effektive Streufunktion näherungsweise [Lec98]:

$$\begin{aligned} [S_s(Q, \omega)]_{\text{eff}} = & R \cdot \text{DWF} \cdot \sum_{i=0}^n A_i L(H_i) + \\ & + M \cdot \text{DWF} \cdot \overline{\text{DWF}} \cdot \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n A_i \overline{A_j} L(H_i + H_j) \end{aligned} \quad (9.4.-6)$$

Dabei entspricht $\overline{A_j}$ den mittleren EISF- bzw. QISF-Werten bei einem Streuwinkel von 90° , weiterhin gelten die in [Fit94] gemachten Annahmen. Der Faktor DWF wurde aus dem Verlauf der Skalierungsfaktoren als Funktion von Q bestimmt. Es gilt:

$$\text{DWF} = e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} \quad (9.4.-7)$$

Für die NEAT-Daten konnte ein $u = 0.28225$ bestimmt werden. Die Berechnung des wellenlängenabhängigen $\overline{\text{DWF}}$ erfolgte mit folgendem Zusammenhang:

$$\overline{\text{DWF}} = \frac{1 - e^{-\langle u^2 \rangle \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2}}{\langle u^2 \rangle \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2} \quad (9.4.-8)$$

Ausgehend von der Streufunktion 9.3.-5 für ein lokales Einfachsprungmodell mit Translationsdiffusion (LTD) erhält man nach Anwendung der Gleichung 9.4.-6 einen zusätzlichen quasielastischen MSC-Term, für den die quasielastische Linienbreite $2 \cdot H_{BR}$ angenommen wurde. Bei Verwendung einer lokalen Komponente mit Translationsdiffusion und unter Berücksichtigung der MSC-Korrektur dieser lokalen Komponente müssen insgesamt drei Linien betrachtet werden. Dabei wird die breite Komponente (BR) nicht durch einen theoretischen EISF-Verlauf (2-Platz- oder 3-Platz-Sprungmodell) bestimmt, sondern wird mit Hilfe eines phänomenologisch bestimmten EISF-Werts beschrieben (Bezeichnung des Modells: PMSC). Für das Modell PMSC gilt folgende Streufunktion:

$$S_S^{PMSC}(Q, \omega) = \left\{ \left[K_1 \cdot EISF_{BR} \right] \cdot \delta(\omega) + \left[K_1 \cdot QISF_{BR} + K_2 \cdot EISF_{BR} \right] \cdot L(H_{BR}, \omega) + \left[K_2 \cdot QISF_{BR} \right] \cdot L(2H_{BR}, \omega) \right\} \cdot DWF \quad (9.4.-9)$$

Die MSC-Korrektur-Konstanten K_1 und K_2 sind gegeben durch:

$$K_1 = R + M \cdot \overline{DWF} \cdot \overline{EISF} \quad (9.4.-10)$$

und

$$K_2 = M \cdot \overline{DWF} \cdot \overline{QISF} \quad (9.4.-11)$$

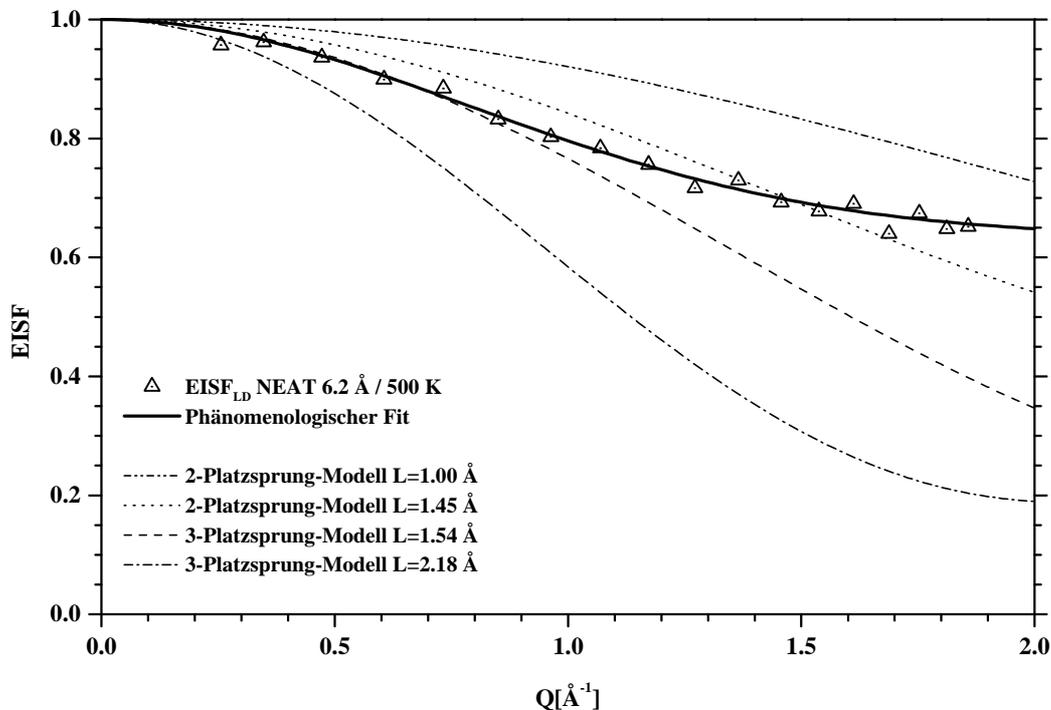


Abbildung 9.4.-1 Phänomenologischer $EISF_{BR}$ -Fit mit dem Modell PMSC (mit MSC-Korrektur der breiten Komponente). Für die breite Komponente wurde eine quasielastische Linienbreite von $26.704 \mu\text{eV}$ verwendet. Der Verlauf der $EISF_{BR}$ -Werte wurden mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschrieben (durchgezogene Linie). Zum Vergleich sind $EISF_{Theo}$ -Werte für je zwei verschiedene Sprungabstände bei Verwendung eines 2-Platz- und eines 3-Platz-Sprungmodells dargestellt [NEAT; 6.2 \AA ; 500 K].

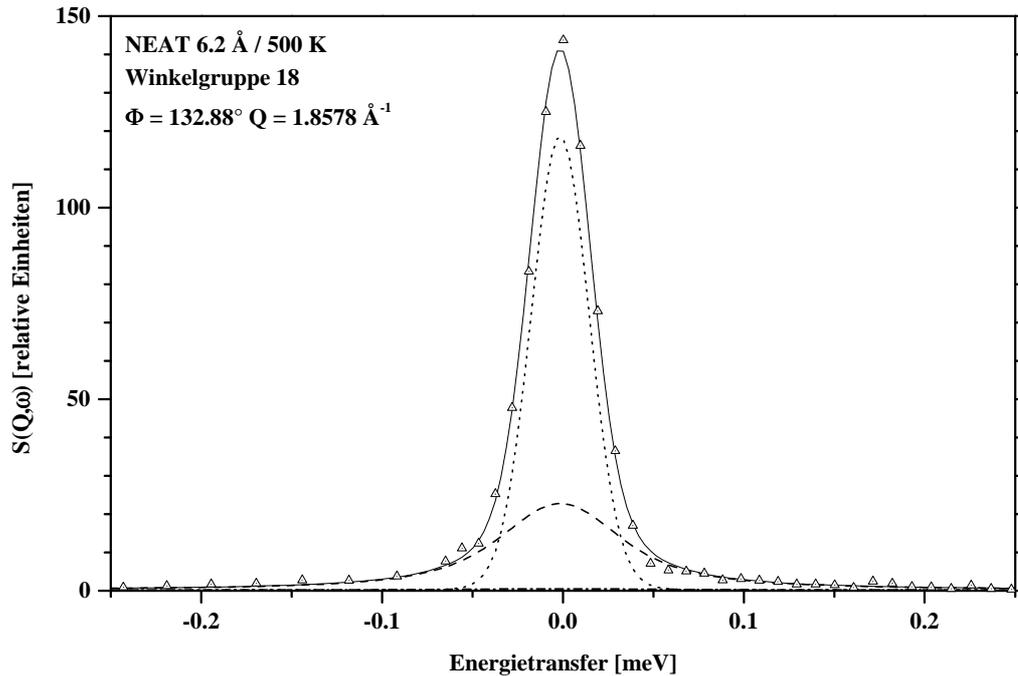


Abbildung 9.4.-2 Phänomenologischer Fit mit dem PMSC-Modell. Lokale Bewegung beschrieben mit einem $26.704 \mu\text{eV}$ breiten (HWHM) quasielastischen Anteil (---), welcher um einem MSC-Anteil korrigiert ist (-.-); durch Translationsdiffusion verbreiterte elastische Komponente (...) [NEAT; 6.2 Å; 500K].

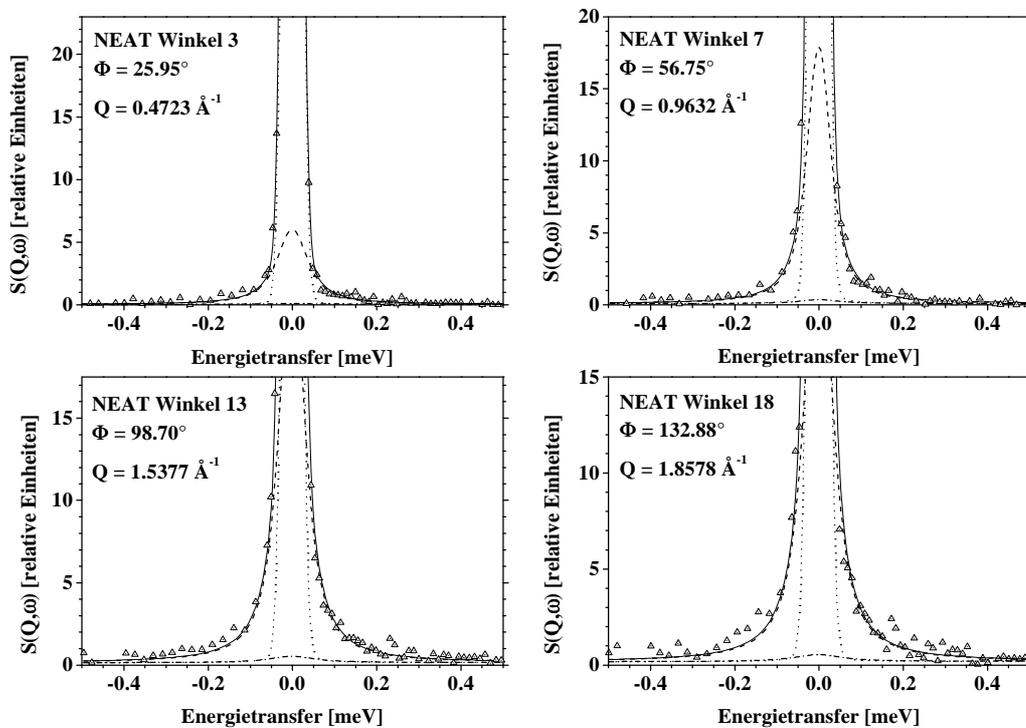


Abbildung 9.4.-3 Phänomenologischer Fit mit dem PMSC-Modell. Lokale Bewegung beschrieben mit einem $26.704 \mu\text{eV}$ breiten (HWHM) quasielastischen Anteil (---), welcher um einem MSC-Anteil korrigiert ist (-.-); durch Translationsdiffusion verbreiterte elastische Komponente (...) [NEAT; 6.2 Å; 500 K].

Die in Gleichung 9.4.-9 noch nicht durchgeführte Berücksichtigung der Translationsdiffusion erfolgte analog zu Gleichung 9.3.-5. Nach Einführung der Translationsdiffusion mußten insgesamt drei Lorentzkurven berücksichtigt werden (1. Kurve: Halbwertsbreite = H_{TD} ; 2. Kurve: Halbwertsbreite = $H_{BR} + H_{TD}$; 3. Kurve: Halbwertsbreite = $2 \cdot H_{BR} + H_{TD}$).

Zur Berechnung der Verbreiterung der elastischen Linie wurde der mit PFG-NMR bestimmte Diffusionskoeffizient $D_{3D} = 1.333 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und der Sprungabstand $l_{TD} = 3.54 \text{ \AA}$ verwendet. Zur praktischen Durchführung der PMSC-Fits an den NEAT-Daten ($6.2 \text{ \AA} / 500 \text{ K}$) wurden zunächst die Modellparameter $EISF_{BR}$ und H_{BR} für alle Winkelgruppen gefittet. Aus diesem PMSC-Fit wurde eine gemittelte quasielastische Linienbreite $\overline{H}_{BR, 500K} = 26.704 \text{ \mu eV}$ für die NEAT-Komponente bestimmt.

Die Linienbreite \overline{H}_{BR} wurde in einem weiteren PMSC-Fit fest vorgegeben und der phänomenologische $EISF_{BR}$ -Wert ermittelt. In Abbildung 9.4.-1 ist der aus diesem PMSC-Fit gefundene $EISF_{BR}$ -Wert als Funktion von Q dargestellt. Zum Vergleich wurden in dieser Abbildung auch einige mit Hilfe von 2-Platz- und 3-Platz-Sprungmodellen berechnete $EISF$ -Verläufe dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß der mit dem PMSC-Modell gefundene $EISF$ -Verlauf offensichtlich nicht mit einfachen 2-Platz- oder 3-Platz-Sprungmodellen erklärt werden kann. Aus diesem Grund wurde die Q -Abhängigkeit der aus dem PMSC-Fit stammenden $EISF_{BR}$ -Werte mit Hilfe einer phänomenologischen Exponentialfunktion beschrieben:

$$EISF_{BR}(Q) = w_1 \cdot e^{-u^2 Q^2} + w_2 \quad (9.4.-12)$$

Dabei gilt für die Faktoren w_1 und w_2 : $w_1 + w_2 = 1$. Im Vergleich zu dem mit dem LTD-Modell erhaltenen $EISF$ -Verlauf (siehe Abbildung 9.3.-1) weist der mit dem PMSC-Modell gefundene $EISF$ im vorderen Q -Bereich und auch für große Q -Werte eine wesentlich geringere Fluktuation auf. Dies ist auf die erfolgreiche MSC-Korrektur zurückzuführen. Die in den Abbildungen 9.4.-2 und 9.4.-3 dargestellten NEAT-Spektren zeigen die recht gute Fitqualität der mit dem PMSC-Modell durchgeführten Berechnungen.

Analog zu den PMSC-Fits an den 500K-NEAT-Messungen wurden auch für die beiden anderen mit NEAT betrachteten Temperaturen PMSC-Fits durchgeführt. Dabei wurden wieder zwei PMSC-Fits durchgeführt. Im ersten PMSC-Fit erfolgte der Fit der gemittelten Halbwertsbreite \overline{H}_{BR} und im zweiten PMSC-Fit dann die $EISF_{BR}$ -Bestimmung (unter Verwendung der konstanten Halbwertsbreite \overline{H}_{BR}).

Die 480K-NEAT-Daten lieferten für die breite Komponente ein $\overline{H}_{BR, 480K} = 23.4 \text{ \mu eV}$ und die 460K-NEAT-Daten eine Linienbreite von $\overline{H}_{BR, 460K} = 20.7 \text{ \mu eV}$. Genau wie für die 500K-NEAT-Messung wurden nach Bestimmung der Linienbreite der breiten Komponente PMSC-Fits zur Bestimmung der $EISF_{BR}$ -Werte durchgeführt.

Bei diesen Fits wurde die im ersten PMSC-Fit gefundene Linienbreite wieder fest vorgegeben und der $EISF_{BR}$ -Verlauf durch Fit bestimmt. Die aus den entsprechenden PMSC-Fits gefundenen $EISF_{BR}$ -Werte sind in Abbildung 9.4.-4 für alle drei Temperaturen dargestellt. Der aus den Fits gefundene $EISF_{BR}$ -Verlauf wurde wiederum mit Hilfe der in Gleichung 9.4.-12 angegebenen Exponentialfunktion beschrieben. Die aus diesen Fits resultierenden Parameter sind in Tabelle 9.4.-1 zusammengestellt.

Tabelle 9.4.-1 Beschreibung des aus temperaturabhängigen PMSC-Fits (mit konstanter Linienbreite \bar{H}_{BR}) gefundenen $EISF_{BR}$ -Verlaufs mit Hilfe einer Exponentialfunktion [$EISF_{BR}(Q) = w_1 * e^{-u2Q^2} + w_2$].

Messung	Temperatur [K]	\bar{H}_{BR} [μeV]	u	w_1	w_2	D_{3D} [$*10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
NEAT, $\lambda = 6.20 \text{ \AA}$	500	26.7	0.903	0.366	0.634	1.333
NEAT, $\lambda = 6.20 \text{ \AA}$	480	23.4	0.865	0.345	0.655	0.927
NEAT, $\lambda = 6.20 \text{ \AA}$	460	20.7	0.886	0.281	0.719	0.623

Nachdem die NEAT-Daten mit dem PMSC-Modell beschrieben werden konnten, wurde im nächsten Schritt untersucht, ob auch die 500K-IN10-Daten mit dem PMSC-Modellparametern zu beschreiben sind. Zur Durchführung der IN10-Fits wurde $\bar{H}_{BR, 500K}$ und der $EISF_{BR}$ -Verlauf fest vorgegeben.

Spektren der IN10-Fits sind in den Abbildungen 9.4.-5 und 9.4.-6 dargestellt. Ähnlich wie in den IN10-Fits mit einem 2-Platz-Sprungmodell (Abbildungen 9.3.-5 und 9.3.-6) zeigen auch diese Fits Abweichungen vor allem im Bereich der quasielastischen Flanken. Es wurde in diesem Bereich zu wenig quasielastische Streuung gefunden, was für die Existenz einer weiteren quasielastische Komponente sprach.

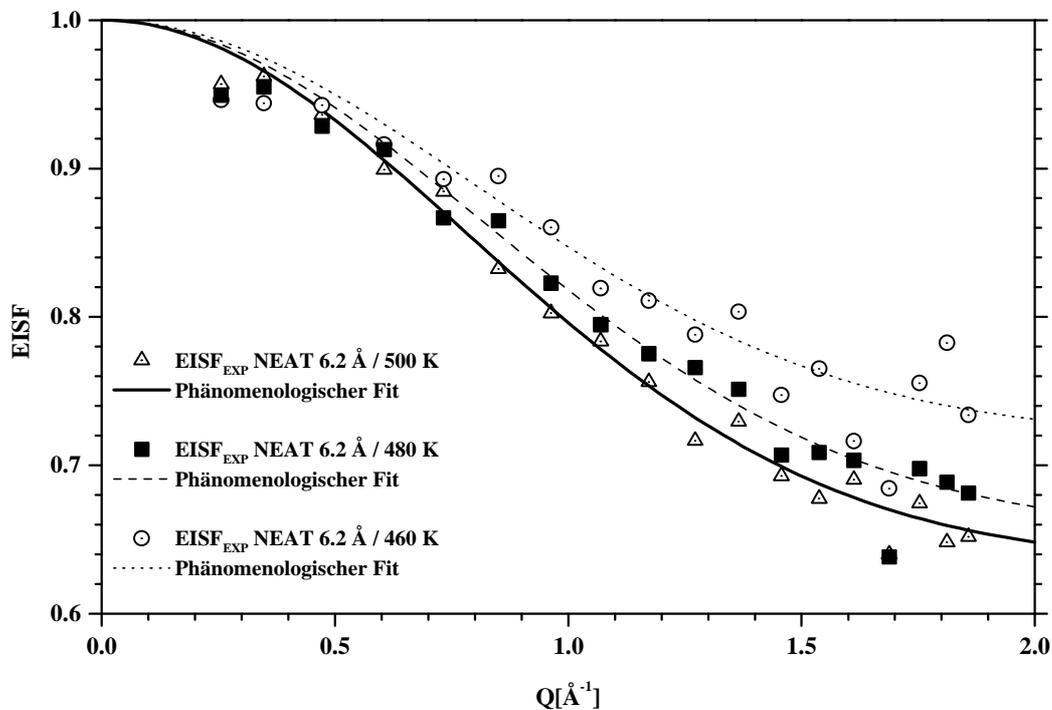


Abbildung 9.4.-4 Phänomenologischer $EISF_{BR}$ -Fit der breiten NEAT-Komponente, welche mit dem Modell PMSC für die drei betrachteten Temperaturen bestimmt wurde. H_{BR} für 500 K: 26.7 μeV (offene Dreiecke); für 480 K: 23.4 μeV (geschlossene Quadrate) und für 460 K: 20.7 μeV (offene Kreise).

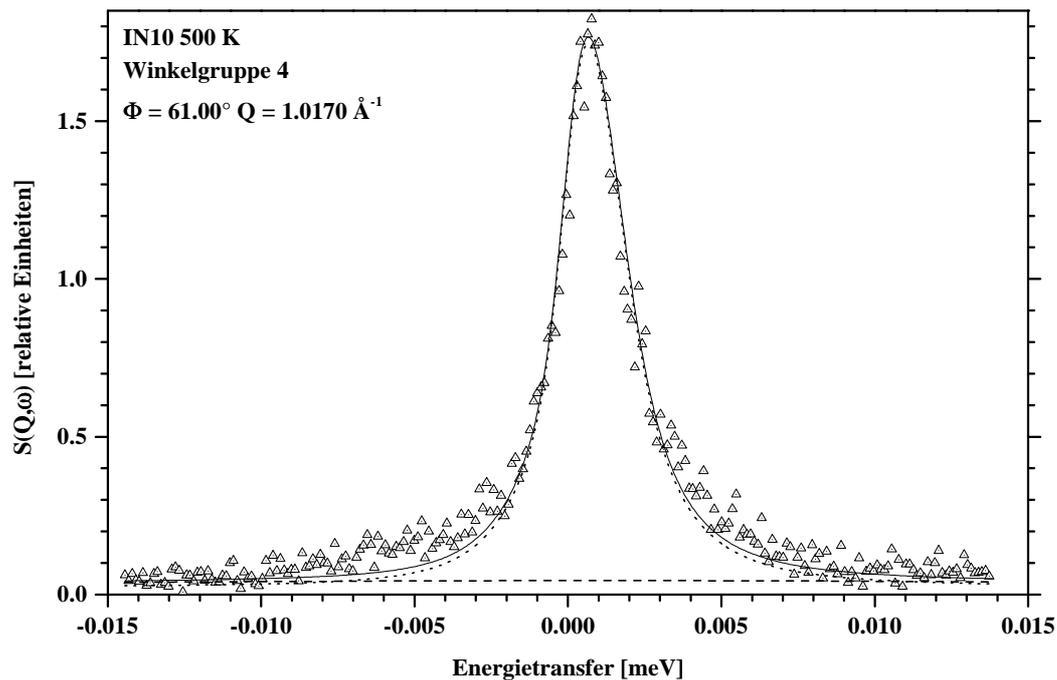


Abbildung 9.4.-5 Phänomenologischer Fit mit dem PMSC-Modell. Lokale Bewegung, beschrieben mit einem $26.704 \mu\text{eV}$ breiten (HWHM) quasielastischen Anteil; durch Translationsdiffusion verbreiterte elastische Komponente (...) [IN10; 500 K].

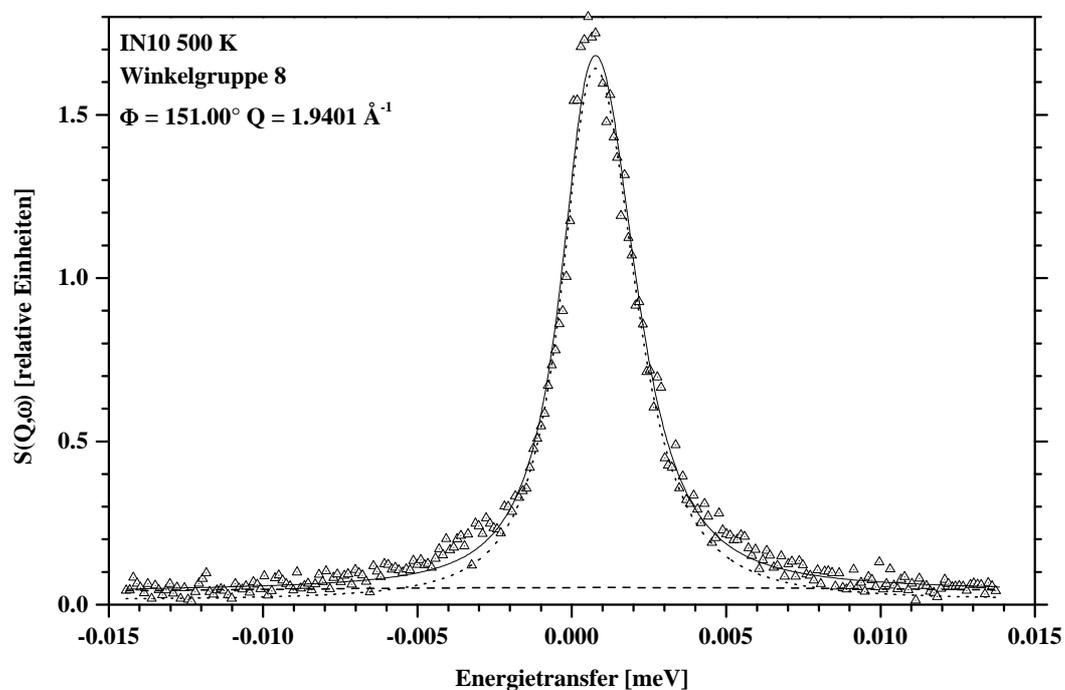


Abbildung 9.4.-6 Phänomenologischer Fit mit dem PMSC-Modell. Lokale Bewegung, beschrieben mit einem $26.704 \mu\text{eV}$ breiten (HWHM) quasielastischen Anteil; durch Translationsdiffusion verbreiterte elastische Komponente (...) [IN10; 500 K].

Die neue Komponente konnte offensichtlich mit den IN10-Daten besser als mit den NEAT-Daten aufgelöst werden, da sie eine geringere quasielastische Linienbreite als die breite Komponente aufweist. Die Halbwertsbreite dieser neuen Komponente ist zwar kleiner als die der breiten Komponente, aber auch wesentlich größer als die durch die Translationsdiffusion verursachte Verbreiterung der elastischen Linie. Im folgenden Kapitel wird näher auf die Analyse dieser quasielastischen Komponente eingegangen.

9.5. Phänomenologische Beschreibung der mittleren Komponente

Zur Analyse der zweiten quasielastischen Linie mit mittlerer Halbwertsbreite (Bezeichnung: „mittlere Komponente“ [abgekürzt: MI]) wurde der durch die Translationsdiffusion verbreiterte elastische Term in zwei Komponenten aufgespalten (Modellname: LTD+MI). Wir gehen von einer Gleichung vom Typ 9.3.-5 aus, in der jedoch die elastische Linie durch den $EISF_{BR}$ (beschrieben durch die im PMSC-Fit ermittelte phänomenologische Exponentialfunktion) und die quasielastische Linie, als breite Komponente bezeichnet [abgekürzt: BR]), durch eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite H_{BR} gegeben ist. Dann gilt im Falle der Aufspaltung der elastischen Komponente, $EISF_{BR} \cdot \delta(\omega)$, an deren Stelle folgender Ausdruck:

$$EISF_{BR} \cdot \left[EISF_{MI} \cdot L_{TD} + QISF_{MI} \cdot L_{MI+TD} (H_{TD} + H_{MI}) \right] \quad (9.5.-1)$$

H_{MI} ist die quasielastische Halbwertsbreite der neuen Komponente und $EISF_{MI}$ (bzw. $QISF_{MI} = 1 - EISF_{MI}$) der Wichtungsfaktor dieses neuen Terms. Die aus dieser Annahme resultierende Gesamtstreuung weist vier Lorentzkurven auf (1. Kurve: Halbwertsbreite = H_{TD} ; 2. Kurve: Halbwertsbreite = $H_{BR} + H_{TD}$; 3. Kurve: Halbwertsbreite = $H_{MI} + H_{TD}$; 4. Kurve: Halbwertsbreite = $H_{BR} + H_{MI} + H_{TD}$) und hat die folgende Form:

$$\begin{aligned} S_S^{LTD+MI}(Q, \omega) = & \left[EISF_{BR} \cdot EISF_{MI} \cdot L(H_{TD}, \omega) \right] + \\ & + \left[QISF_{BR} \cdot EISF_{MI} \cdot L([H_{BR} + H_{TD}], \omega) \right] + \\ & + \left[EISF_{BR} \cdot QISF_{MI} \cdot L([H_{MI} + H_{TD}], \omega) \right] + \\ & + \left[QISF_{BR} \cdot QISF_{MI} \cdot L([H_{BR} + H_{MI} + H_{TD}], \omega) \right] \end{aligned} \quad (9.5.-2)$$

Wird zusätzlich noch die in Kapitel 9.4. durchgeführte MSC-Korrektur für die breite Komponente berücksichtigt, müssen zusammen mit den in Gleichung 9.5.-2 angegebenen vier Termen insgesamt fünf Lorentzkurven betrachtet werden. Dabei erfolgt die Aufstellung der Gesamtstreuung, die die MSC-Korrektur berücksichtigt, analog zu der im Kapitel 9.4. durchgeführten Herleitung.

Zur Durchführung der 500K-IN10-Fits mit dem neuen Modell LTD+MI wurden der in der PMSC-Verfeinerung gefundene phänomenologische $EISF_{BR}$ -Verlauf (beschrieben mit einer Exponentialfunktion) und die Halbwertsbreite \bar{H}_{BR} für die NEAT-Komponente sowie die bisher verwendete Translationsdiffusion fest vorgegeben. Erste Fits mit dem neuen Modell lieferten eine gemittelte Halbwertsbreite von $H_{MI} = 3 \mu\text{eV}$ für die neue Komponente (MI).

Diese Halbwertsbreite wurde in einem weiteren LTD+MI-Fit fest vorgegeben und der $EISF_{MI}$ -Verlauf phänomenologisch bestimmt. In den Abbildungen 9.5.-1 und 9.5.-2 sind die aus diesem Fit resultierenden Spektren für zwei Winkelgruppen der 500K-IN10-Messung wiedergegeben. Diesen Darstellungen kann entnommen werden, daß die bei Anwendung des PMSC-Modells auf die IN10-Daten (Kapitel 9.4.) fehlenden quasielastischen Streuanteile, vor allem im Bereich der quasielastischen Flanken, durch die Einführung der neuen mittleren Komponente mit dem Modell LTD+MI recht gut erklärt werden können.

Die Fitergebnisse konnten mit Hilfe eines zusätzlichen elastisch kohärenten Anteils, der in die Streufunktion des Modells LTD+MI eingeführt wurde, noch weiter verbessert werden. Fitergebnisse unter Verwendung dieses zusätzlichen Terms für die IN10-Daten sind in den Abbildungen 9.5.-3 und 9.5.-4 dargestellt.

Der aus dem IN10-Fit resultierende $EISF_{MI}$ -Verlauf ist in Abbildung 9.5.-5 geplottet (aus LTD+MI-Fits ohne zusätzlichen kohärent elastischen Anteil). Bei Verwendung eines symmetrischen 2-Platz-Sprungmodells (Gleichung 9.3.-4) zur Beschreibung des $EISF_{MI}$ -Verlaufs wurde eine viel zu große Sprungweite erhalten ($l_{2S} = 3.7 \text{ \AA}$). Dabei fällt bei Betrachtung der Fitergebnisse eine systematische Abweichung der theoretischen von den beobachteten Werten auf, insbesondere bei kleinen $EISF$ -Werten. Aufgrund dieser recht großen Abweichungen wurde zur Beschreibung des phänomenologischen $EISF_{MI}$ -Verlaufs neben dem symmetrischen 2-Platz-Sprungmodell auch ein asymmetrisches 2-Platz-Sprungmodell betrachtet.

Im Falle eines asymmetrischen 2-Platz-Sprungmodells muß die Besetzungswahrscheinlichkeit der beiden Doppelminimumpotentialtöpfe nicht mehr gleich sein. Die Asymmetrie des Bewegungsmodells wird mit Hilfe der beiden Wichtungsfaktoren p_1 und p_2 ($p_1 = W_1^\infty$ und $p_2 = (1 - W_1^\infty)$; $W_1^\infty =$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $t \rightarrow \infty$) sowie mit dem aus diesen Faktoren resultierenden Ordnungsparameter η beschrieben. Es gilt dabei folgender Zusammenhang:

$$p_1 + p_2 = 1 \quad (9.5.-3)$$

und

$$\eta = p_1 - p_2 \quad (9.5.-4)$$

Weiterhin ist der Ordnungsparameter η für den Bereich $0 \leq \eta \leq 1$ definiert. Der $EISF$ für das 2-Platz-Sprungmodell nimmt im asymmetrischen Fall folgende Gestalt an:

$$EISF_{\text{asym}} = EISF_{\text{sym}} (1 - \eta^2) + \eta^2 = EISF_{\text{sym}} + QISF_{\text{sym}} \cdot \eta^2 \quad (9.5.-5)$$

Für die beiden Wichtungsfaktoren konnten aus dem in Abbildung 9.5.-5 dargestellten $EISF_{MI}$ -Verlauf folgende Werte bestimmt werden: $p_1 = 0.67$ und $p_2 = 0.33$. Bei Verwendung des asymmetrischen 2-Platz-Sprungmodells zur Beschreibung des $EISF_{MI}$ -Verlaufs wurde ein Sprungabstand von $l_{2S \text{ asymmetrisch}} = 3.59 \text{ \AA}$ gefunden.

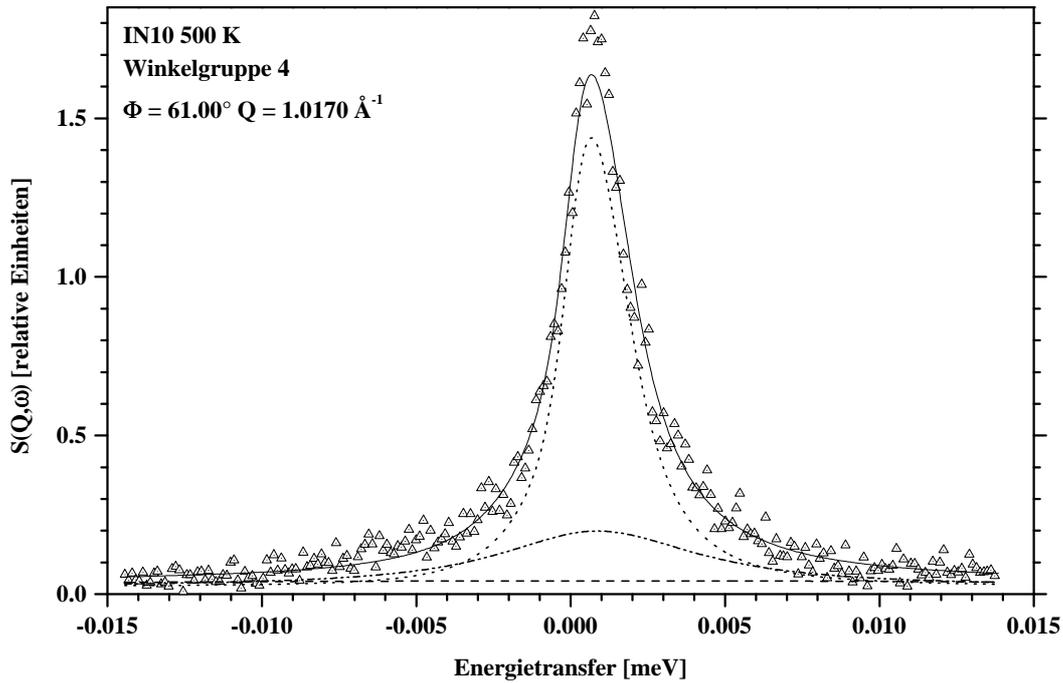


Abbildung 9.5.-1 Fit der IN10-Daten mit dem LTD+MI-Modell. Der EISF der breiten Komponente ist vorgegeben [(---); $H_{BR} = 26.704 \text{ \mu eV}$]. EISF-Fit eines mittleren [(...-.-); ($H_{MI} = 3 \text{ \mu eV}$)] quasielastischen Anteils. Durch TD verbreiteter, elastischer Anteil (...) [IN10; 500 K].

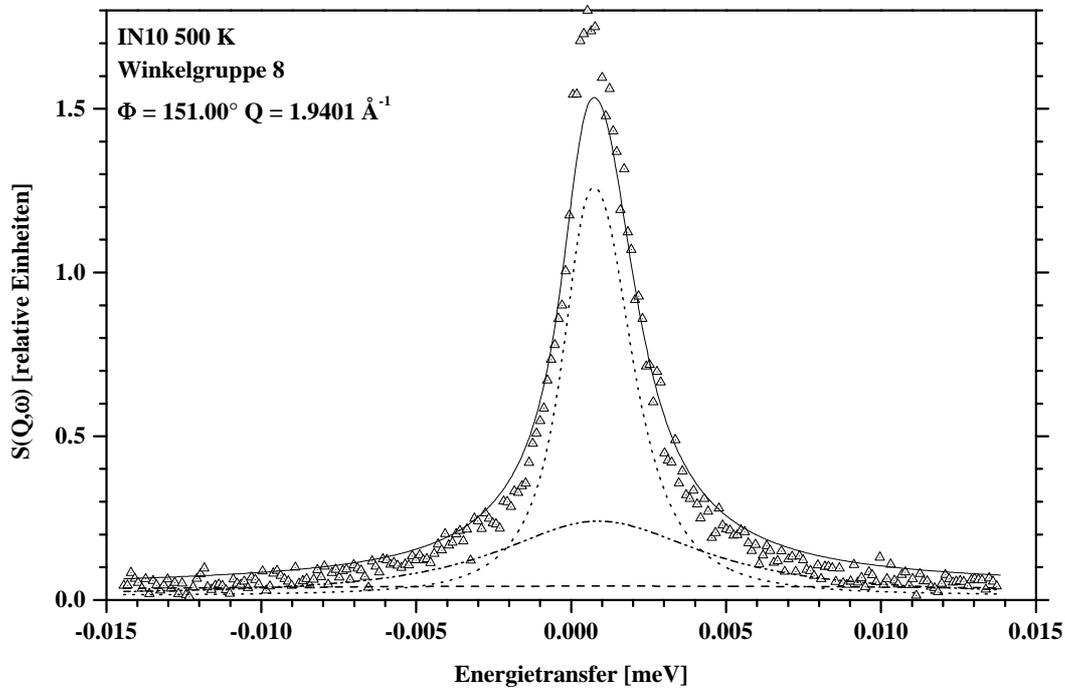


Abbildung 9.5.-2 Fit der IN10-Daten mit dem LTD+MI-Modell. Der EISF der breiten Komponente ist vorgegeben [(---); $H_{BR} = 26.704 \text{ \mu eV}$]. EISF-Fit eines mittleren [(...-.-); ($H_{MI} = 3 \text{ \mu eV}$)] quasielastischen Anteils. Durch TD verbreiteter, elastischer Anteil (...) [IN10; 500 K].

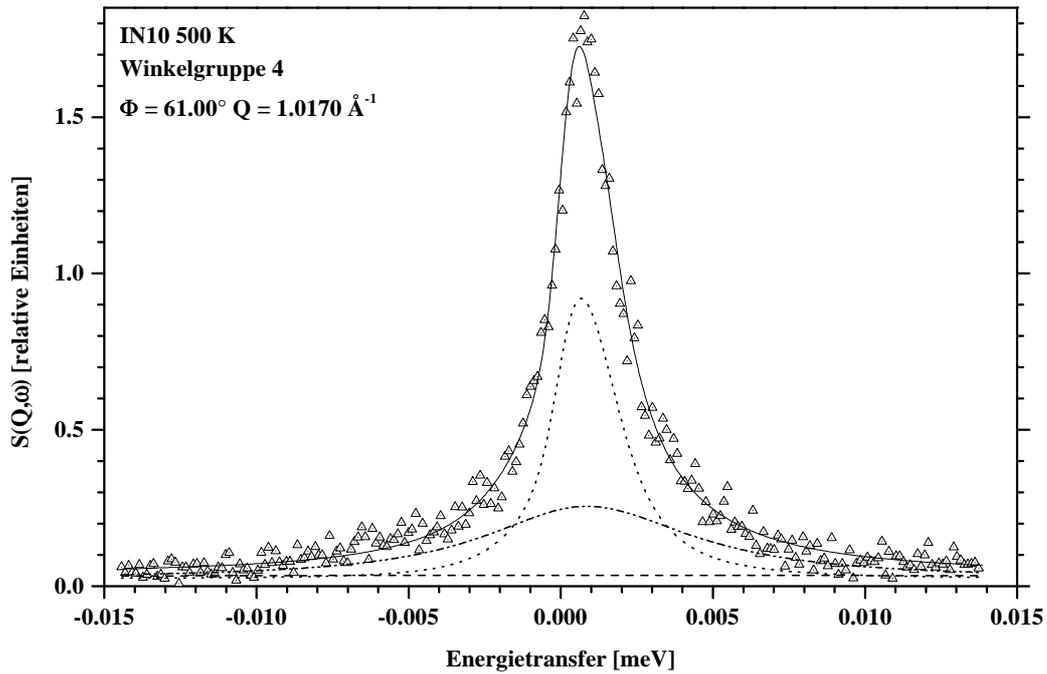


Abbildung 9.5.-3 Fit der IN10-Daten mit dem LTD+MI-Modell. Der EISF der breiten Komponente ist vorgegeben [(- - -); $H_{BR} = 26.704 \mu\text{eV}$]. EISF-Fit eines mittleren [(...-.-); ($H_{MI} = 3 \mu\text{eV}$)] quasielastischen Anteils. Durch TD verbreiteter, elastischer Anteil (...). Mit zusätzlichen kohärent elastischen Anteil [IN10; 500 K].

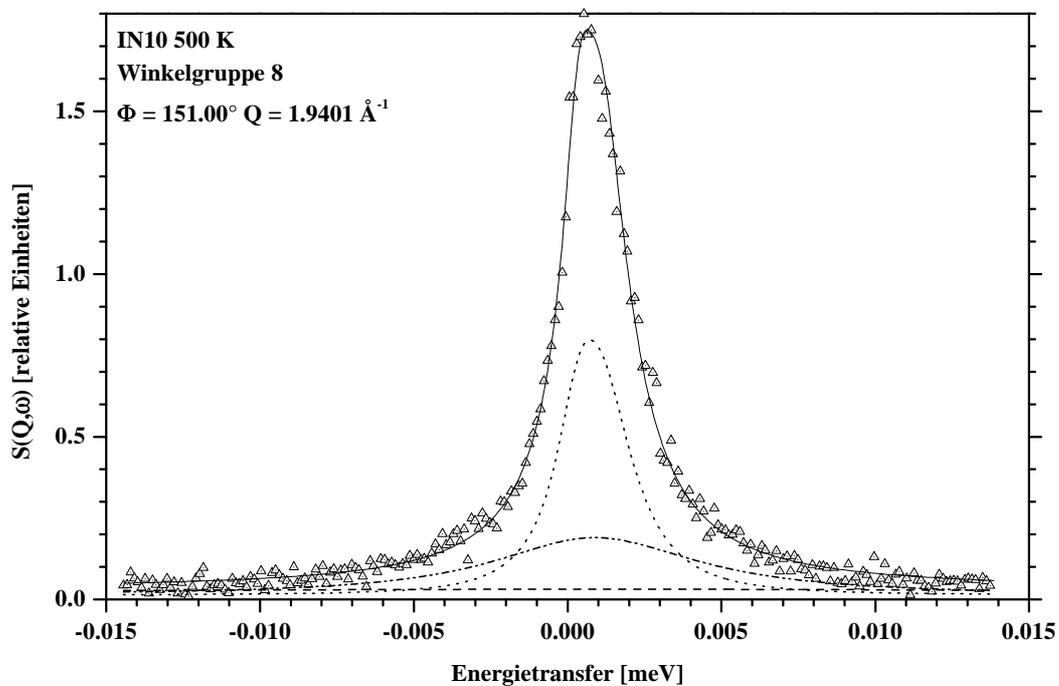


Abbildung 9.5.-4 Fit der IN10-Daten mit dem LTD+MI-Modell. Der EISF der breiten Komponente ist vorgegeben [(- - -); $H_{BR} = 26.704 \mu\text{eV}$]. EISF-Fit eines mittleren [(...-.-); ($H_{MI} = 3 \mu\text{eV}$)] quasielastischen Anteils. Durch TD verbreiteter, elastischer Anteil (...). Mit zusätzlichen kohärent elastischen Anteil [IN10; 500K].

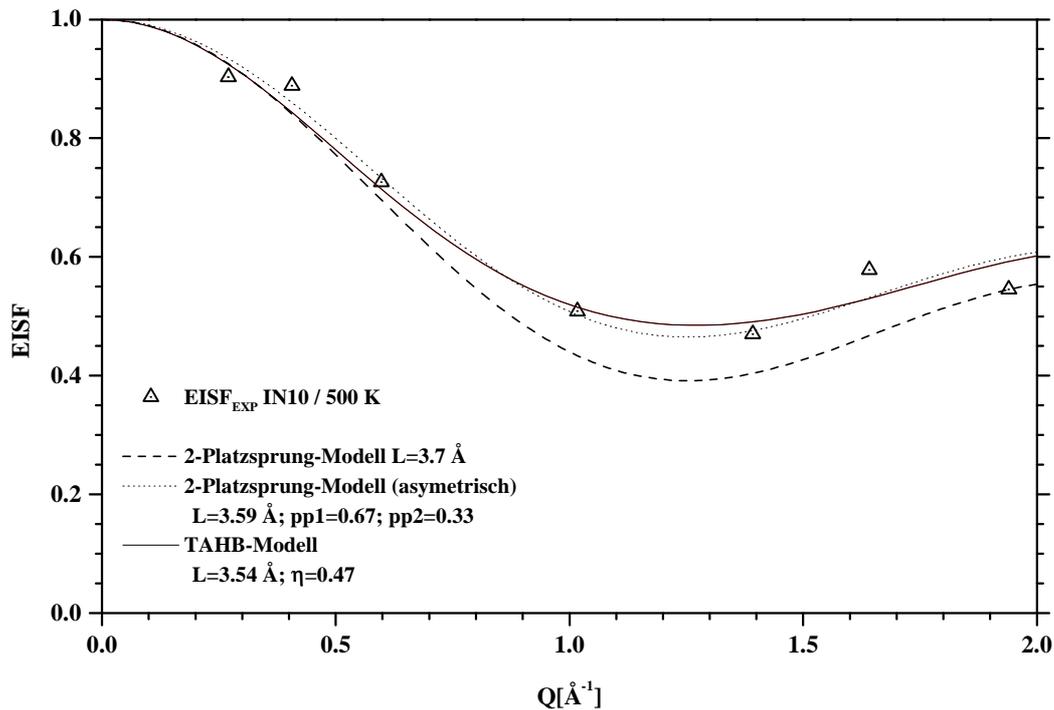


Abbildung 9.5.-5 Phänomenologischer $EISF_{MI}$ -Fit der mittleren Komponente, die mit dem Modell LTD+MI bestimmt wurde. $H_{MI} = 3 \mu\text{eV}$ (offene Dreiecke); der $EISF_{BR}$ -Verlauf und die Halbwertsbreite der breiten Komponente ($H_{BR} = 26.704 \mu\text{eV}$ aus PMSC-Fit) wurden genau wie die Translationsdiffusion fest vorgegeben. Zur Beschreibung des phänomenologischen $EISF_{MI}$ -Verlaufs der mittleren Komponente wurde ein symmetrisches (strichlierte Linie) und ein asymmetrisches (punktierte Linie) 2-Platz-Sprungmodell verwendet [IN10; 500 K].

Die mit dem asymmetrischen 2-Platz-Sprungmodell bestimmten Parameter konnten zwar für eine phänomenologische Beschreibung des $EISF_{MI}$ -Verlaufs der mittleren Komponente verwendet werden, jedoch ist eine physikalisch sinnvolle Beschreibung der quasielastischen Komponenten mit diesem Modell noch nicht erreicht, da die gefundenen Sprungabstände zu groß sind, um sie mit dem vermuteten Doppelminimumpotential der H-Brücke in Einklang zu bringen. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel ein weiteres theoretisches Bewegungsmodell eingeführt, mit dessen Hilfe eine sinnvolle Beschreibung der QINS-Daten ermöglicht werden soll.

9.6. Trigonal asymmetrisches Wasserstoff-Brücken-Modell (TAHB)

Zur Herleitung des trigonal asymmetrischen Wasserstoff-Brücken-Modells wird von einem asymmetrischen 3-Platz-Sprungmodell (Sternmodell) ausgegangen, in dem die in Abbildung 9.6.-1 schematisch dargestellten vier Sprungpositionen zu berücksichtigen sind.

Eine mathematische Analyse der relevanten Wahrscheinlichkeitsverteilungen ist durch Lösung der auftretenden Differenzialgleichungen und durch Lösung der entsprechenden Eigenwertprobleme zu erreichen [Lec98].

Als Randbedingung zur Lösung der relevanten Gleichungssysteme wird unter anderem davon ausgegangen, daß sowohl die drei Sprungabstände R_{21} , R_{31} und R_{41} als auch die drei Sprungabstände R_{32} , R_{42} und R_{43} jeweils äquivalent sind (R_{21} ist dabei der Radius a ; dementsprechend gilt für R_{32} : $d = a\sqrt{3}$).

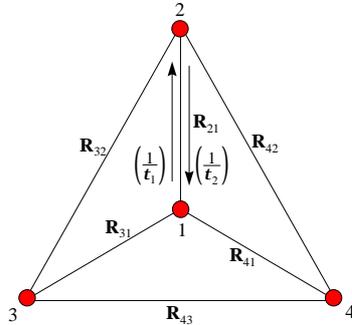


Abbildung 9.6.-1 Schematische Darstellung der im trigonal asymmetrischen Wasserstoff-Brücken-Modell (TAHB-Modell) auftretenden Sprungpositionen j (Kreise) mit den entsprechenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (W_j), Sprungabständen (R_{ij}) und Sprungraten ($1/\tau$).

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten W_j der vier Sprungpositionen j gilt:

$$\sum_{j=1}^4 W_j = 1 \quad (9.6.-1)$$

Die Raten-Gleichungen für W_1 , W_2 , W_3 und W_4 können dann wie folgt aufgestellt werden:

$$\text{I} \quad \frac{\partial W_1}{\partial t} = -\frac{3}{\tau_1} W_1 + \frac{1}{\tau_2} W_2 + \frac{1}{\tau_2} W_3 + \frac{1}{\tau_2} W_4 \quad \text{II} \quad \frac{\partial W_2}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1} W_1 - \frac{1}{\tau_2} W_2 \quad (9.6.-2)$$

$$\text{III} \quad \frac{\partial W_3}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1} W_1 - \frac{1}{\tau_2} W_3 \quad \text{IV} \quad \frac{\partial W_4}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1} W_1 - \frac{1}{\tau_2} W_4 \quad (9.6.-3)$$

Dabei gelten für die Wahrscheinlichkeiten $W_j(t)$ folgende Ausgangsbedingungen: [1. Fall]: $W_1(0) = 1$, $W_2(0) = 0$ und $W_2(t) = 1/3 (1 - W_1(t))$; [2. Fall]: $W_2(0) = 1$, $W_{1,3,4}(0) = 0$. Das zu untersuchende Eigenwertproblem kann folgendermaßen formuliert werden:

$$\left| A_{ij} - \lambda \delta_{ij} \right| = D = \begin{vmatrix} -\left(\frac{3}{\tau_1} + \lambda\right) & \frac{1}{\tau_2} & \frac{1}{\tau_2} & \frac{1}{\tau_2} \\ \frac{1}{\tau_1} & -\left(\frac{1}{\tau_2} + \lambda\right) & 0 & 0 \\ \frac{1}{\tau_1} & 0 & -\left(\frac{1}{\tau_2} + \lambda\right) & 0 \\ \frac{1}{\tau_1} & 0 & 0 & -\left(\frac{1}{\tau_2} + \lambda\right) \end{vmatrix} = 0 \quad (9.6.-4)$$

Auf die Lösung der aus Gleichung 9.6.-4 resultierenden Gleichungssysteme soll jedoch an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

Es müssen nur die beiden mittleren Verweilzeiten τ_1 und τ_2 betrachtet werden. Dabei ist τ_1 die mittlere Verweilzeit auf dem Platz 1 und τ_2 die mittlere Verweilzeit auf dem Platz 2 (τ_2 entspricht auch der mittleren Verweilzeit auf Platz 3 und Platz 4). Die Verweilzeiten können mit Hilfe des Ordnungsparameters η ausgedrückt werden. In diesem Fall gelten die folgenden Gleichungen:

$$H_2 = \frac{3}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} = \frac{6}{\tau_1(1-\eta)} \quad (9.6.-5)$$

$$H_3 = \frac{1}{\tau_2} = \frac{3(1+\eta)}{\tau_1(1-\eta)} \quad (9.6.-6)$$

Der Ordnungsparameter η ist gegeben durch $\eta = p_1 - p_2$. Der Parameter p_1 entspricht der Wahrscheinlichkeitsverteilung W_1^∞ , p_2 ist gegeben durch: $p_2 = 1 - W_1^\infty$. H_2 und H_3 sind die Halbwertsbreiten der Lorentzkurve L_k :

$$L_k(\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{H_k}{(H_k)^2 + \omega^2} \quad (9.6.-7)$$

Die aus der Herleitung des TAHB-Modells resultierende Streufunktion hat die folgende Form:

$$S_S^{\text{TAHB}}(Q, \omega) = \text{EISF}_{\text{TAHB}} \cdot \delta(\omega) + \text{QISF}_{1,\text{TAHB}} \cdot L_2(H_2, \omega) + \text{QISF}_{2,\text{TAHB}} \cdot L_3(H_3, \omega) \quad (9.6.-8)$$

Die Strukturfaktoren $\text{EISF}_{\text{TAHB}}$, $\text{QISF}_{1,\text{TAHB}}$ und $\text{QISF}_{2,\text{TAHB}}$ für das TAHB-Modell lauten:

$$\text{EISF}_{\text{TAHB}} = \left[\frac{1}{3} \cdot (1 + \eta + \eta^2) + \frac{1}{6} \cdot (1 - \eta^2) \cdot A + \frac{1}{18} (1 - \eta)^2 \cdot B \right] \quad (9.6.-9)$$

$$\text{QISF}_{1,\text{TAHB}} = \left[\frac{1}{6} \cdot (1 - \eta^2) \cdot \left(2 - A + \frac{1}{3} \cdot B \right) \right] \quad (9.6.-10)$$

$$\text{QISF}_{2,\text{TAHB}} = \left[\frac{1}{3} \cdot (1 - \eta) \cdot \left(1 - \frac{1}{3} \cdot B \right) \right] \quad (9.6.-11)$$

In der Formulierung für den Einkristall-Fall sind A und B gegeben durch:

$$A = \cos(Q \cdot R_{21}) + \cos(Q \cdot R_{31}) + \cos(Q \cdot R_{41}) \quad (9.6.-12)$$

$$B = \cos(Q \cdot R_{32}) + \cos(Q \cdot R_{42}) + \cos(Q \cdot R_{43}) \quad (9.6.-13)$$

(wobei R_{ij} die Abstandsvektoren sind, siehe Abbildung 9.6.-1). Für die hier diskutierten QINS-Messungen an polykristallinem $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Pulver muß jedoch die orientierungsgemittelte Version der Streufunktion (Gleichung 9.6.-8) für das TAHB-Modell betrachtet werden.

In diesem Fall müssen in den Gleichungen 9.6.-12 und 9.6.-13 die Funktionen $\cos(Q \cdot R_{ij})$ durch folgenden Ausdruck ersetzt werden:

$$j_0(Q \cdot R_{ij}) = \frac{\sin(Q \cdot R_{ij})}{Q \cdot R_{ij}} \quad (9.6.-14)$$

9.7. Anwendung des TAHB-Modells zur Beschreibung der mittleren Komponente

In den beiden folgenden Kapiteln wird ein iteratives Fit-Verfahren beschrieben, mit dem es durch abwechselnde Anwendung des TAHB-Modells auf die IN10-Daten, sowie auf die NEAT-Daten, schließlich gelang, eine gemeinsame Beschreibung für alle gemessenen Spektren (vier verschiedene Auflösungen, bei drei Temperaturen) zu finden. Das TAHB-Modell wurde zunächst nur zur Beschreibung der quasielastischen Komponente mit mittlerer Linienbreite verwendet (MI). Die breite quasielastische Komponente und die Translationsdiffusion wurden wie in dem vorherigen Modell (siehe Modell LTD + MI in Kapitel 9.5.) parameterisiert. Zur Einführung des neuen Modells mußte die TAHB-Streufunktion mit der LTD-Streufunktion gefaltet werden. Dabei wurde zur Beschreibung des EISF-Verlaufs der breiten Komponente die im PMSC-Fit (Kapitel 9.4.) ermittelte phänomenologische Exponentialfunktion verwendet (Gleichung 9.4.-12). Unter Berücksichtigung der Translationsdiffusion führt die Faltung zu sechs Lorentzkurven:

$$\begin{aligned} S_S^{\text{TAHB+LTD}}(Q, \omega) = & \left[\text{EISF}_{\text{BR}} \cdot \text{EISF}_{\text{TAHB}} \right] \cdot L_1([H_{\text{TD}}], \omega) + \\ & + \left[\text{EISF}_{\text{BR}} \cdot \text{QISF}_{1,\text{TAHB}} \right] \cdot L_2([H_2 + H_{\text{TD}}], \omega) + \\ & + \left[\text{EISF}_{\text{BR}} \cdot \text{QISF}_{2,\text{TAHB}} \right] \cdot L_3([H_3 + H_{\text{TD}}], \omega) + \\ & + \left[\text{QISF}_{\text{BR}} \cdot \text{EISF}_{\text{TAHB}} \right] \cdot L_4([H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\ & + \left[\text{QISF}_{\text{BR}} \cdot \text{QISF}_{1,\text{TAHB}} \right] \cdot L_5([H_2 + H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\ & + \left[\text{QISF}_{\text{BR}} \cdot \text{QISF}_{2,\text{TAHB}} \right] \cdot L_6([H_3 + H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}], \omega) \end{aligned} \quad (9.7.-1)$$

Die Halbwertsbreiten dieser Lorentzkurven sind gegeben durch: 1. Kurve: H_{TD} ; 2. Kurve: $H_2 + H_{\text{TD}}$; 3. Kurve: $H_3 + H_{\text{TD}}$; 4. Kurve: $H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}$; 5. Kurve: $H_2 + H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}$; 6. Kurve: $H_3 + H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}$. Zur Durchführung der ersten Fits mit dem TAHB-Modell an den 500K-IN10-Daten wurde zunächst von der phänomenologisch bestimmten mittleren quasielastischen Komponente ausgegangen. Der in Kapitel 9.5. für die mittlere quasielastische Komponente gefundene phänomenologische EISF_{MI} -Verlauf kann mit dem $\text{EISF}_{\text{THAB}}$ aus Gleichung 9.6.-9 beschrieben werden ($R_{ij} = 3.54 \text{ \AA}$ und $\eta = 0.47$). Der Fit der phänomenologischen EISF_{MI} -Werte mit dem TAHB-Modell ist in Abbildung 9.5.-5 dargestellt. Weiterhin wurde von einer gemittelten Halbwertsbreite von $3 \mu\text{eV}$ ausgegangen. Mit dieser Halbwertsbreite von $3 \mu\text{eV}$ und dem aus dem EISF_{MI} -Fit resultierenden η -Wert sind die beiden Halbwertsbreiten H_2 und H_3 gegeben, wenn man mit Hilfe der Gleichungen 9.6.-5 und 9.6.-6 den Mittelwert $(H_2 + H_3)/2 = 3 \mu\text{eV}$ bildet und daraus \bar{t}_1 berechnet:

$$\bar{t}_1[\mu\text{eV}^{-1}] = \frac{3 + \eta}{2(1 - \eta)} \quad (9.7.-2)$$

Damit wurde ein gemittelter $\bar{\tau}_1$ -Wert von $3.27 \mu\text{eV}^{-1}$ erhalten. Mit diesem $\bar{\tau}_1$ -Wert wiederum wurden nach Einsetzen anstelle von τ_1 in Gl.9.6.-5 bzw. Gl.9.6.-6 dann H_2 und H_3 berechnet ($H_2 = 3.458 \mu\text{eV}$ und $H_3 = 2.542 \mu\text{eV}$). Die MI-TAHB-Parameter für die mittlere Komponente sollten den phänomenologisch bestimmten Parametern für diese quasielastische Komponente entsprechen. Zur Überprüfung des neuen Modells wurden die dem phänomenologischen EISF_{MI} entsprechenden MI-TAHB-Parameter ($\tau_1 = 3.27$, $R_{12} = 3.54 \text{ \AA}$ und $\eta = 0.47$) auf die IN10-Daten angewendet. Bei konstanten TAHB-Parametern konnten nahezu identische IN10-Spektren erhalten werden (analog zu Abbildungen 9.5.-1 und 9.5.-2 bzw. 9.5.-3 und 9.5.-4). Nachdem damit sichergestellt worden war, daß bei Anwendung der TAHB-Parameter auf die IN10-Daten identische Spektren wie bei Verwendung des rein phänomenologischen IN10-Modells erhalten wurden, konnte das neue Modell zur Beschreibung der mittleren quasielastischen Komponente auch auf die NEAT-Daten angewendet werden. Die THAB-Parameter der mittleren quasielastischen Komponente wurden für die NEAT-Daten fest vorgegeben und die daraus resultierenden neuen phänomenologischen Parameter des EISF_{BR} -Verlaufs für die breite quasielastische Komponente bestimmt.

Die Durchführung der QINS-Fits mit den NEAT-Daten erfolgte dabei aber im Gegensatz zu der Modellerstellung für die IN10-Daten unter Berücksichtigung der MSC-Korrektur für die breite quasielastische Komponente. Dabei erfolgt die Berücksichtigung der MSC-Korrektur analog zu der bei der Einführung des Modells PMSC durchgeführten Herleitung (siehe Gleichung 9.4.-9). Die Wichtungsfaktoren aus Gleichung 9.7.-1 mußten um die entsprechenden MSC-Korrektur-Konstanten K_1 und K_2 (Gleichungen 9.4.-10 und 9.4.-11) erweitert werden. Es mußte dann eine zusätzliche Lorentzkurve (L_7) berücksichtigt werden (Halbwertsbreite dieser Lorentzkurve: $2 \cdot H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}$), so daß im Modell TAHB-PMSC insgesamt 7 Lorentzkurven enthalten waren:

$$\begin{aligned}
S_{\text{S}}^{\text{TAHB+PMSC}}(Q, \omega) = & \left\{ \left[K_1 \cdot \text{EISF}_{\text{BR}} \cdot \text{EISF}_{\text{TAHB}} \right] \cdot L_1([H_{\text{TD}}], \omega) + \right. \\
& + \left[K_1 \cdot \text{EISF}_{\text{BR}} \cdot \text{QISF}_{1,\text{TAHB}} \right] \cdot L_2([H_2 + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[K_1 \cdot \text{EISF}_{\text{BR}} \cdot \text{QISF}_{2,\text{TAHB}} \right] \cdot L_3([H_3 + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[(K_2 \cdot \text{EISF}_{\text{BR}} + K_1 \cdot \text{QISF}_{\text{BR}}) \cdot \text{EISF}_{\text{TAHB}} \right] \cdot L_4([H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[(K_2 \cdot \text{EISF}_{\text{BR}} + K_1 \cdot \text{QISF}_{\text{BR}}) \cdot \text{QISF}_{1,\text{TAHB}} \right] \cdot L_5([H_2 + H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[(K_2 \cdot \text{EISF}_{\text{BR}} + K_1 \cdot \text{QISF}_{\text{BR}}) \cdot \text{QISF}_{2,\text{TAHB}} \right] \cdot L_6([H_3 + H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& \left. + \left[K_2 \cdot \text{QISF}_{\text{BR}} \right] \cdot L_7([2 \cdot H_{\text{BR}} + H_{\text{TD}}], \omega) \right\} \cdot \text{DWF}
\end{aligned}$$

(Gleichung 9.7.-3)

Die 500K-NEAT-Spektren mit dem neuen Modell TAHB-PMSC sind in den Abbildungen 9.7.-1 und 9.7.-2 dargestellt. Unter Verwendung der quasielastischen Halbwertsbreite aus dem PMSC-Fit für die breite Komponente ($26.704 \mu\text{eV}$; HWHM) wurde mit dem neuen Modell der in Abbildung 9.7.-1 dargestellte EISF-Verlauf erhalten (Parameter der Exponentialfunktion zur Beschreibung des EISF_{BR} : $w_1 = 0.418$, $w_2 = 0.582$ und $u = 0.610$).

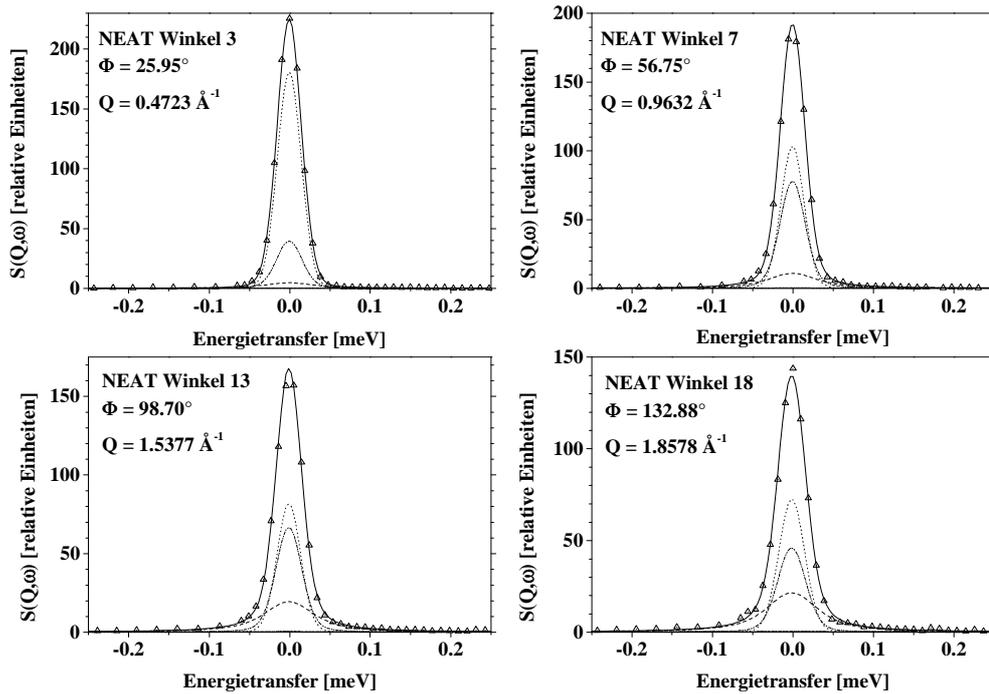


Abbildung 9.7-1 Anwendung des TAHB-PMSC-Modells auf die NEAT-Daten. Mittlere quasielastische Komponente aus MI-TAHB-Fit (...); breite quasielastische Komponente (---), welche um einen MSC-Anteil korrigiert ist (-.-); durch Translationsdiffusion verbreiterte elastische Komponente (...) [NEAT; 6.2 Å; 500 K].

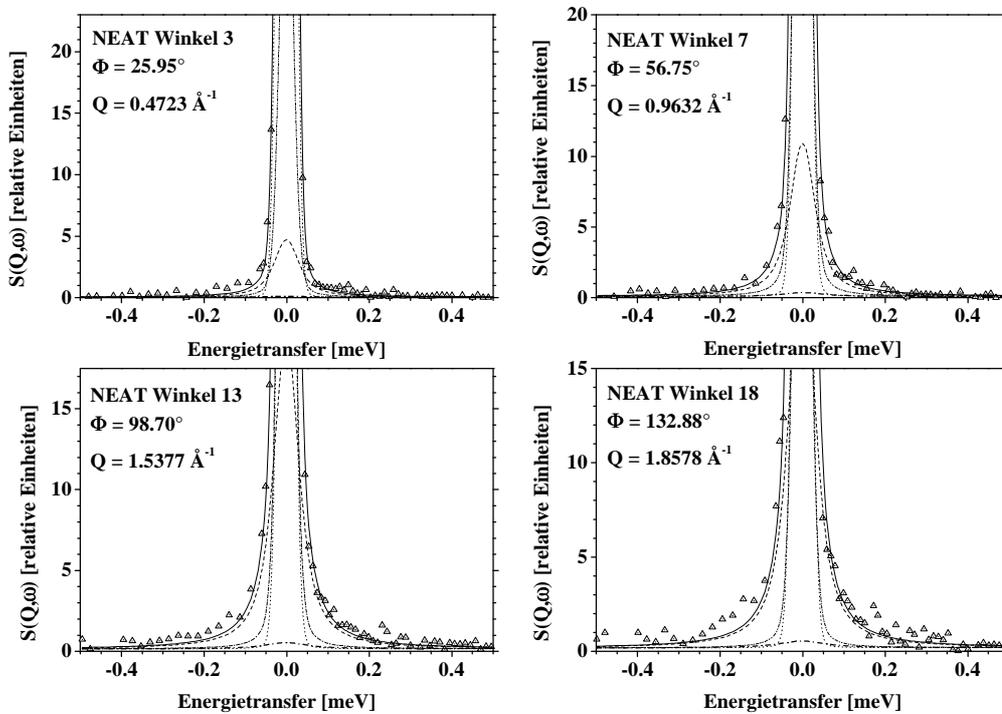


Abbildung 9.7-2 Anwendung des TAHB-PMSC-Modells auf die NEAT-Daten. Mittlere quasielastische Komponente aus MI-TAHB-Fit (...); breite quasielastische Komponente (---), welche um einen MSC-Anteil korrigiert ist (-.-); durch Translationsdiffusion verbreiterte elastische Komponente (...) [NEAT; 6.2 Å; 500 K].

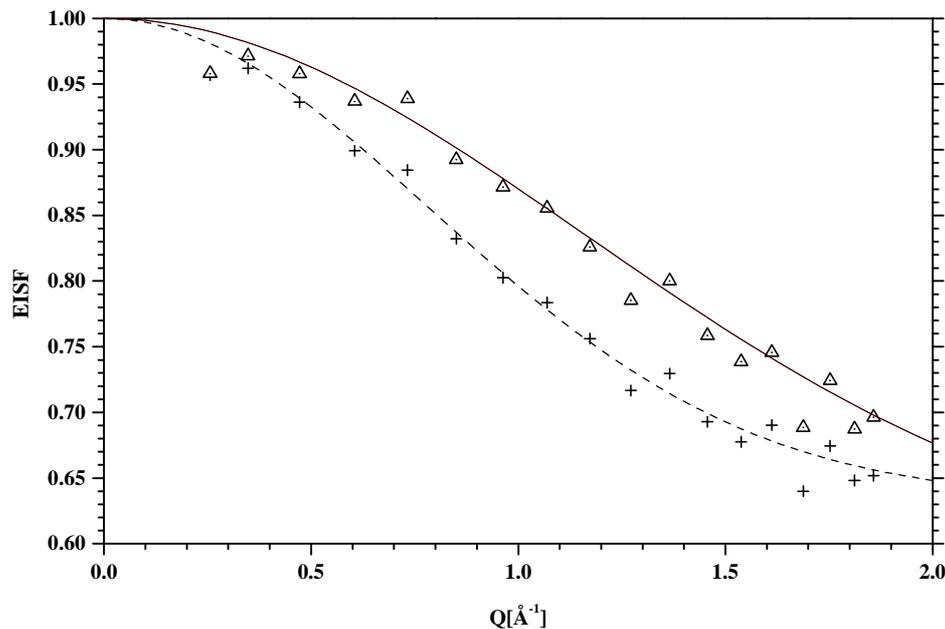


Abbildung 9.7.-3 Vergleich von zwei $EISF_{BR}$ -Fits der breiten Komponente a) mit einer quasielastischen Linie aus dem PMSC-Fit (Kreuze) und b) mit zwei quasielastischen Komponenten (breite Komponente und mittlere, aus MI-TAHB-Fit resultierende Komponente) aus dem TAHB-PMSC-Fit (offene nach oben zeigende Dreiecke). Für die breite Komponente wurden bei beiden Fits eine quasielastische Linienbreite von $26.704 \mu\text{eV}$ verwendet. Der Verlauf der $EISF_{BR}$ -Werte wurde jeweils mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschrieben (durchgezogene Linie: Fit der $EISF_{BR}$ -Werte aus TAHB-PMSC-Fit; unterbrochene Linie: Fit der $EISF_{BR}$ -Werte aus PMSC-Fit) [NEAT; 6.2 \AA ; 500 K].

Im Vergleich zu dem ebenfalls in dieser Abbildung angegebenen EISF-Verlauf aus dem PMSC-Fit sind die neuen Werte systematisch größer (dementsprechend sind die neuen QISF-Werte der breiten Komponente kleiner), da ja im neuen TAHB-PMSC-Fit ein Teil der quasielastischen Streuanteile durch die mittlere Komponente aus dem MI-TAHB-Fit erklärt wird.

In Fortsetzung des Iterationsverfahrens wurden sodann diese Ergebnisse bei der Untersuchung der IN10-Daten angewandt. Unter Verwendung des neuen $EISF_{BR}$ -Verlaufs (Exponentialfunktion) für die breite quasielastische Komponente wurden nun an den IN10-Daten neue TAHB-Modell-Parameter für die mittlere Komponente ermittelt. Als Ausgangspunkt wurden gemittelte τ_1 - und η -Werte bestimmt (Ergebnis dieses 500K-IN10-Fits: $\tau_1 = 3.33 \mu\text{eV}^{-1}$ und $\eta = 0.668$).

Im nächsten Schritt wurden für sechs konstante η -Werte (0.6 bis 0.85) τ_1 -Fits durchgeführt, d.h., es wurden sechs 500K-IN10-Fits mit konstanten η durchgeführt, bei denen die entsprechenden gemittelten τ_1 -Parameter bestimmt wurden.

In Abbildung 9.7.-4 sind die Ergebnisse dieser τ_1 -Bestimmung dargestellt. Mit konstanten τ_1 -Werten und konstanten η -Werten wurden daran anschließend IN10-Fits durchgeführt, aus denen die Summe der Fehlerquadrate für alle Winkelgruppen bestimmt wurde (Abbildung 9.7.-5). Mit Hilfe dieser Fehlerquadrat-Darstellungen konnte der η -Wert durch Bestimmung des Fehlerquadrat-Minimums (durch eine Polynom-Anpassung) gefunden werden (Ergebnis: $\tau_1 = 4.53 \mu\text{eV}^{-1}$ und $\eta = 0.7$).

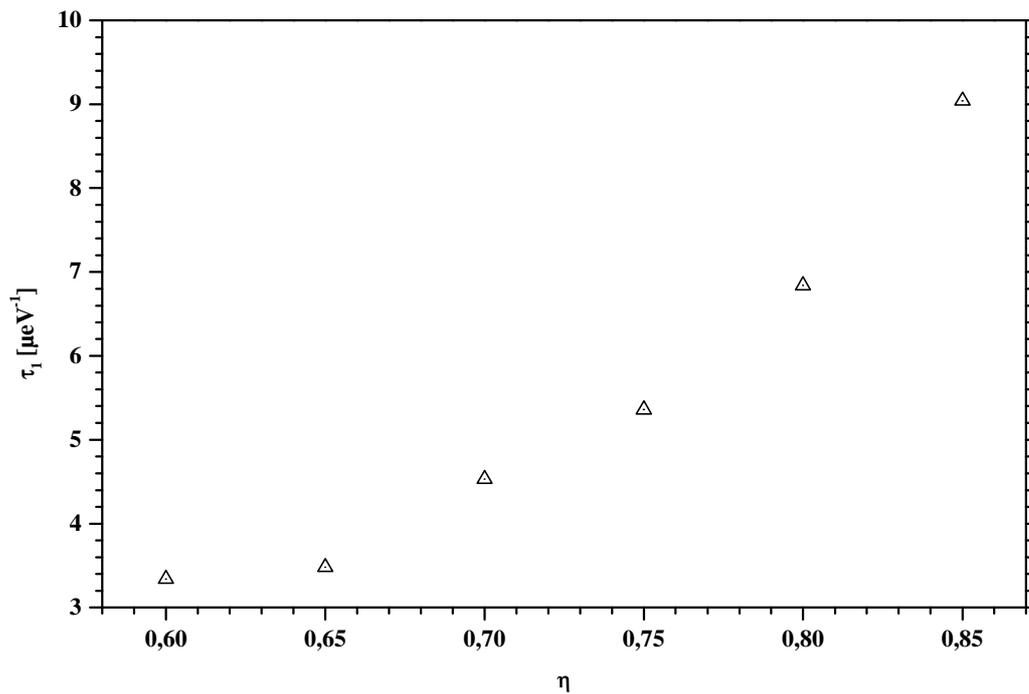


Abbildung 9.7.-4 Ergebnisse der Bestimmung von τ_1 bei konstanten η für die mittlere quasielastische Komponente (TAHB-Modell). Breite quasielastische Komponente: 26.704 μeV (HWHM); EISF_{BR}-Verlauf gegeben durch $w_1 = 0.418$, $w_2 = 0.582$ und $u = 0.610$ [IN10; 500 K].

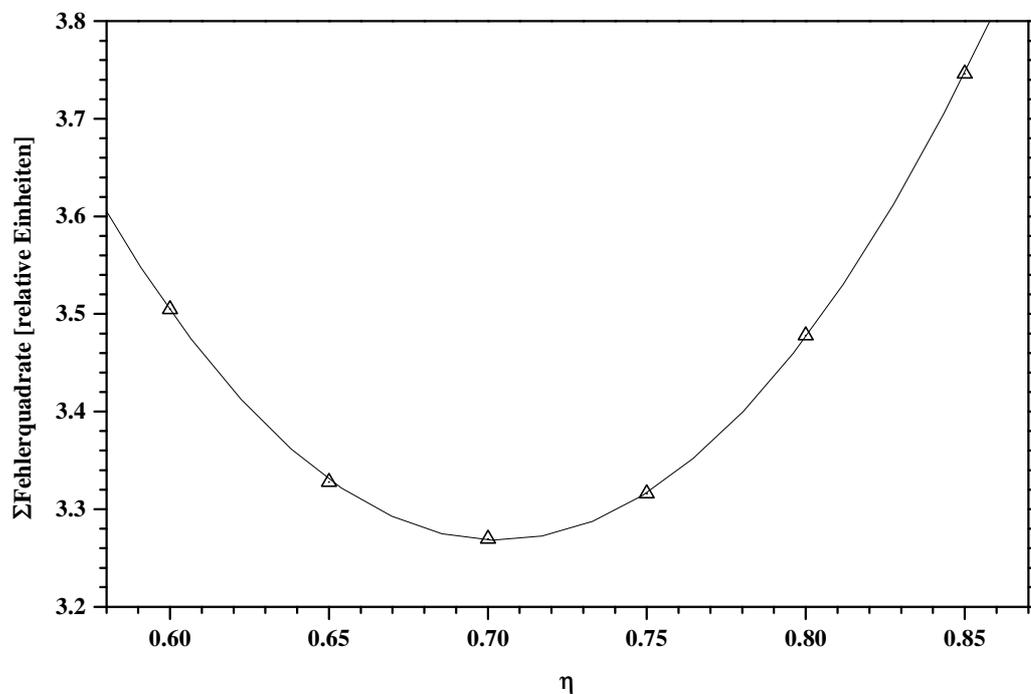


Abbildung 9.7.-5 Bestimmung von η für die mittlere quasielastische Komponente (TAHB-Modell) durch Minimalisierung der Summe der Fehlerquadrate. Minimum bei $\eta = 0.7$ ($\tau_1 = 4.53 \mu\text{eV}^{-1}$). Breite Komponente: 26.704 μeV (HWHM); EISF_{BR}-Verlauf gegeben durch $w_1 = 0.418$, $w_2 = 0.582$ und $u = 0.610$ [IN10; 500 K].

Diese Werte wurden als Parameter für eine erneute $EISF_{BR}$ -Bestimmung an den NEAT-Daten verwendet. Für die NEAT-Daten wurde vor der Durchführung neuer Fits eine weitere Komponente in die Streufunktion eingefügt, welche eine vergleichsweise sehr schnelle, stark gedämpfte Librationsbewegung berücksichtigen soll. Diese Komponente wurde als 0.3meV breite Lorentzfunktion, $L(H_{lib})$ (H_{LIB} durch Fit bestimmt), mit Debye-Waller-Faktor (DWF)-artigem EISF dargestellt. Es gilt:

$$DWF = e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} \quad (9.7.-4)$$

Die Streufunktion der Gl. 9.7.-3 wurde folgendermaßen erweitert:

$$\left[S_S^{TAHB+PMSC}(Q, \omega) \right]_{\text{eff}} = AMP \cdot \left\{ \begin{array}{l} R \cdot \left[DWF \sum_{i=1}^n A_i \cdot L(H_i) + (1 - DWF) \cdot L(H_{LIB}) \right] + \\ + M \cdot DWF \cdot \overline{DWF} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n A_i A_j \cdot L \cdot (H_i + H_j) \end{array} \right\}$$

(Gleichung 9.7.-5)

Für $\langle u^2 \rangle$ wurde ein Wert von 0.08 bestimmt (alle anderen Modell-Parameter wurden bei Ermittlung der DWF-Parameter festgesetzt). Nach Berücksichtigung des Librations-Terms konnten die neuen NEAT-Fits durchgeführt werden. Dabei wurde zunächst eine neue Bestimmung der Halbwertsbreite der breiten Komponente durchgeführt. Es wurde ein Wert von $H_{BR} = 30.17 \mu\text{eV}$ gefunden. Die neue Halbwertsbreite wurde fest vorgegeben und der daraus resultierende $EISF_{BR}$ -Verlauf ermittelt.

In den darauf folgenden IN10-Fits wurden zunächst wieder die τ_1 -Werte und mit diesen dann der η -Wert mit der kleinsten Summe der Fehlerquadrate bestimmt ($\eta = 0.69$, $\tau_1 = 3.94 \mu\text{eV}^{-1}$). Das gleiche iterative Verfahren (abwechselnde Fits der NEAT- und IN10-Daten) wurden an diesem Punkt der QINS-Analyse von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ auch für die beiden anderen Temperaturen (480 K und 460 K) durchgeführt. Als Ausgangspunkt dienten die an den NEAT-Daten durchgeführten PMSC-Fits.

Aus den 480K- und 460K-IN10-Fits wurden kleinere η -Werte als für die 500K-IN10-Daten erhalten. So wurde für die 480K-IN10-Daten ein Wert von $\eta = 0.67$ ermittelt. Aus nahe liegenden Gründen sollte jedoch ein Anstieg des Ordnungsparameters bei tieferen Temperaturen erwartet werden. Außerdem zeigt die Bestimmung des Fehlerquadrat-Minimums im Bereich der gesuchten η -Werte stets einen relativ flachen Verlauf (siehe Abbildung 9.7.-5), und es wurde eine Standardabweichung von ca.1% bei der Bestimmung von η erhalten. Aus diesen Gründen wurde zunächst ein konstanter η -Wert von $\eta = 0.7$ für alle drei Temperaturen festgelegt.

Der daraus resultierende $EISF_{MI}$ -Verlauf für die mittlere Komponente ist ebenso wie die $EISF_{BR}$ -Werte für die drei NEAT-Temperaturen in Abbildung 9.7.-6 dargestellt. In Tabelle 9.7.-1 sind die mit dem TAHB-PMSC-Modell für die NEAT- und IN10-Daten gefundenen Parameter zusammengestellt. Für die beiden anderen 500K-NEAT-Energieauflösungen wurden analoge Ergebnisse erhalten. Es wurde keine Energieauflösungsabhängigkeit der TAHB-PMSC-Modellparameter beobachtet.

Tabelle 9.7.-1 TAHB-PMSC-Modell. Beschreibung der NEAT- und IN10-Daten mit einem für alle Energieauflösungen gültigen Bewegungsmodell. Das Modell umfaßt eine breite quasielastische Komponente (BR), deren EISF-Verlauf durch eine Exponentialfunktion $[EISF_{BR}(Q) = w_1 * e^{-u_2 Q^2} + w_2]$ beschrieben wird. Die elastische Linie ist durch Translationsdiffusion (TD) verbreitert und in zwei quasielastische Komponenten (davon eine mit mittlerer Halbwertsbreite) aufgespalten. Der EISF und die Halbwertsbreiten dieser aus zwei Lorentzkurven bestehenden Komponente sind durch die entsprechenden TAHB-Parameter bestimmt.

Parameter	Komponente	500 K	480 K	460 K
H_{BR} [μeV] (HWHM)	Breit	28.56	25.48	23.97
w_1 (Exp. Funktion)	Breit	0.334	0.666	0.707
w_2 (Exp. Funktion)	Breit	0.289	0.711	0.673
u (Exp. Funktion)	Breit	0.195	0.805	0.761
η	Mittel	0.7	0.7	0.7
τ_1 [μeV^{-1}]	Mittel	3.74	4.38	5.28
R [\AA]	Mittel	3.54	3.54	3.54
H_2 [μeV] (HWHM)	Mittel	5.35	4.57	3.79
H_3 [μeV] (HWHM)	Mittel	4.55	3.88	3.22
D_{3D} [$10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	TD	1.333	0.927	0.623
l_{TD} [\AA]	TD	3.54	3.54	3.54

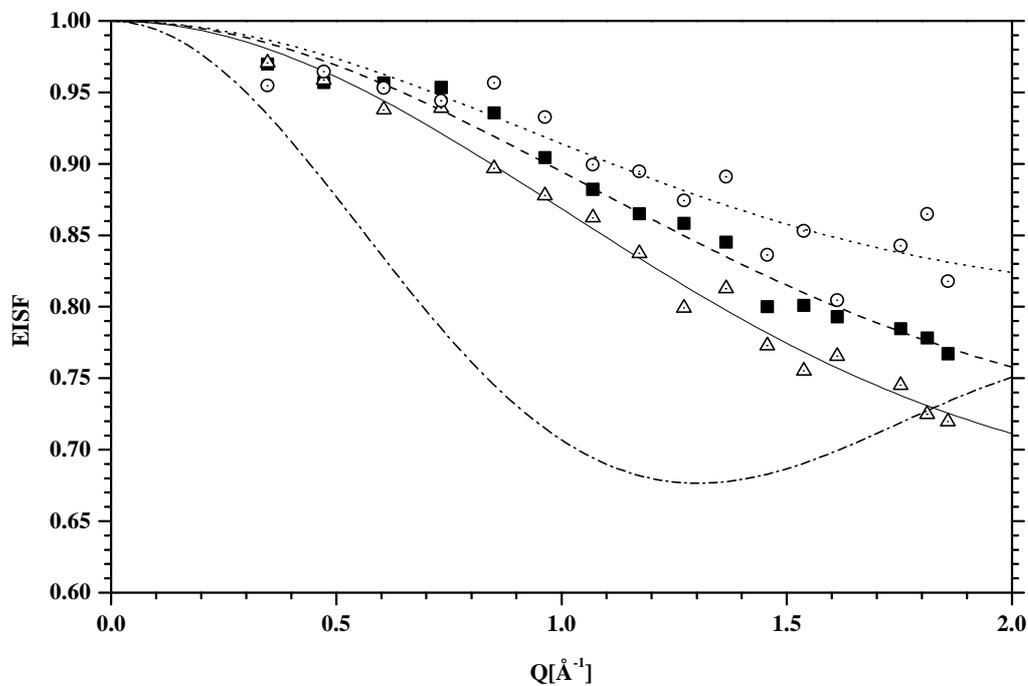


Abbildung 9.7.-6 Vergleich der mit dem TAHB-PMSC-Modell gefundenen $EISF_{BR}$ -Verläufe bei verschiedenen Temperaturen (500 K: Dreiecke; 480 K: Quadrate; 460 K: Kreise; jeweils durch Exponentialfunktion beschrieben) und $EISF_{MI}$ -Verlauf [-.-.] (TAHB-Modell: $\eta = 0.7$, $R = 3.54 \text{\AA}$) [NEAT 6.2 \AA].

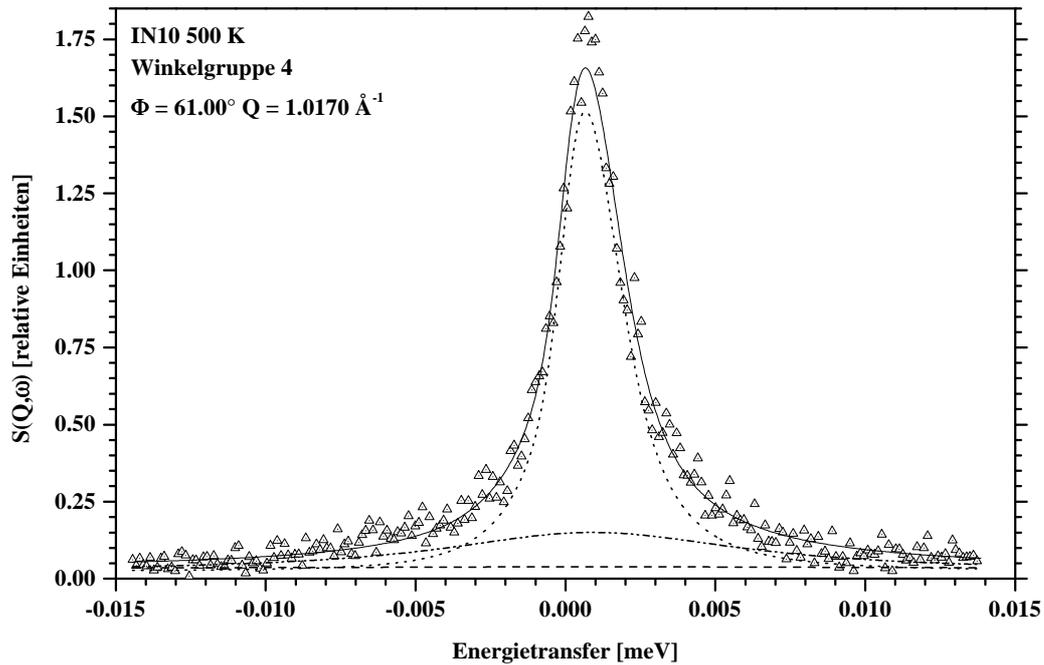


Abbildung 9.7.-7 Fit mit dem TAHB-PMSC-Modell. Breite Komponente [(- - -); $H_{BR} = 28.56 \mu\text{eV}$]. Mittlere Komponente [(.-.-.) (TAHB-Parameter: $\eta = 0.7$; $\tau_1 = 3.74 \mu\text{eV}^{-1}$); Translationsdiffusion (...) [IN10; 500 K].

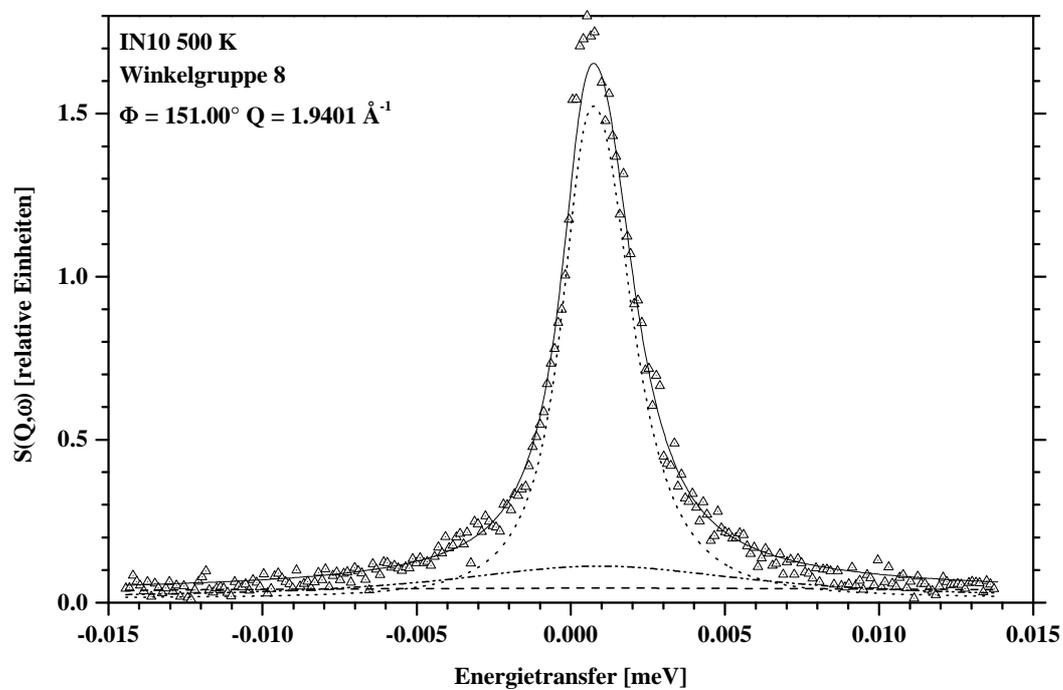


Abbildung 9.7.-8 Fit mit dem TAHB-PMSC-Modell. Breite Komponente [(- - -); $H_{BR} = 28.56 \mu\text{eV}$]. Mittlere Komponente [(.-.-.) (TAHB-Parameter: $\eta = 0.7$; $\tau_1 = 3.74 \mu\text{eV}^{-1}$); Translationsdiffusion (...) [IN10; 500 K].

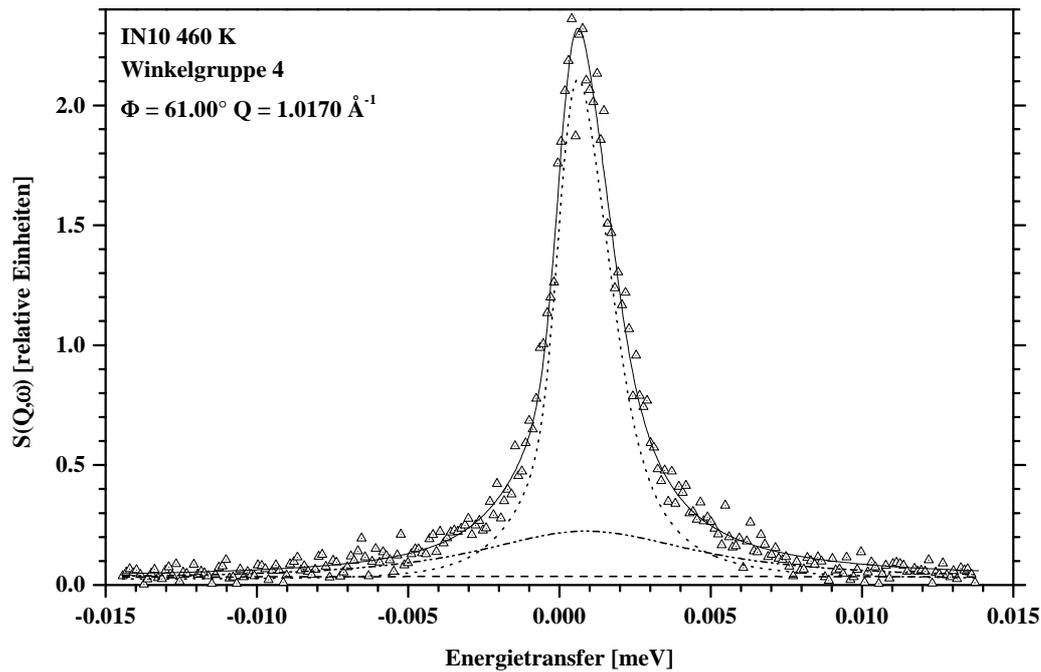


Abbildung 9.7.-9 Fit mit dem TAHB-PMSC-Modell. Breite Komponente [(---); $H_{BR}=23.97 \mu\text{eV}$]. Mittlere Komponente [(...-...)] (TAHB-Parameter: $\eta = 0.7$; $\tau_1 = 5.28 \mu\text{eV}^{-1}$); Translationsdiffusion (...) [IN10; 460 K].

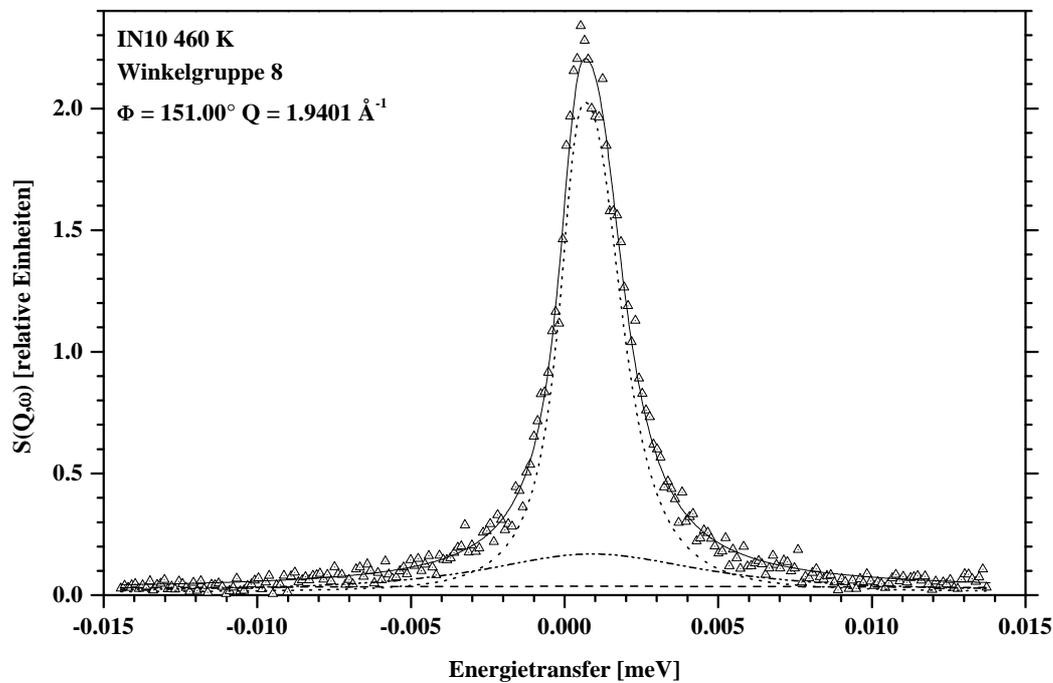


Abbildung 9.7.-10 Fit mit dem TAHB-PMSC-Modell. Breite Komponente [(---); $H_{BR}=23.97\mu\text{eV}$]. Mittlere Komponente [(...-...)] (TAHB-Parameter: $\eta = 0.7$; $\tau_1 = 5.28 \mu\text{eV}^{-1}$); Translationsdiffusion (...) [IN10; 460 K].

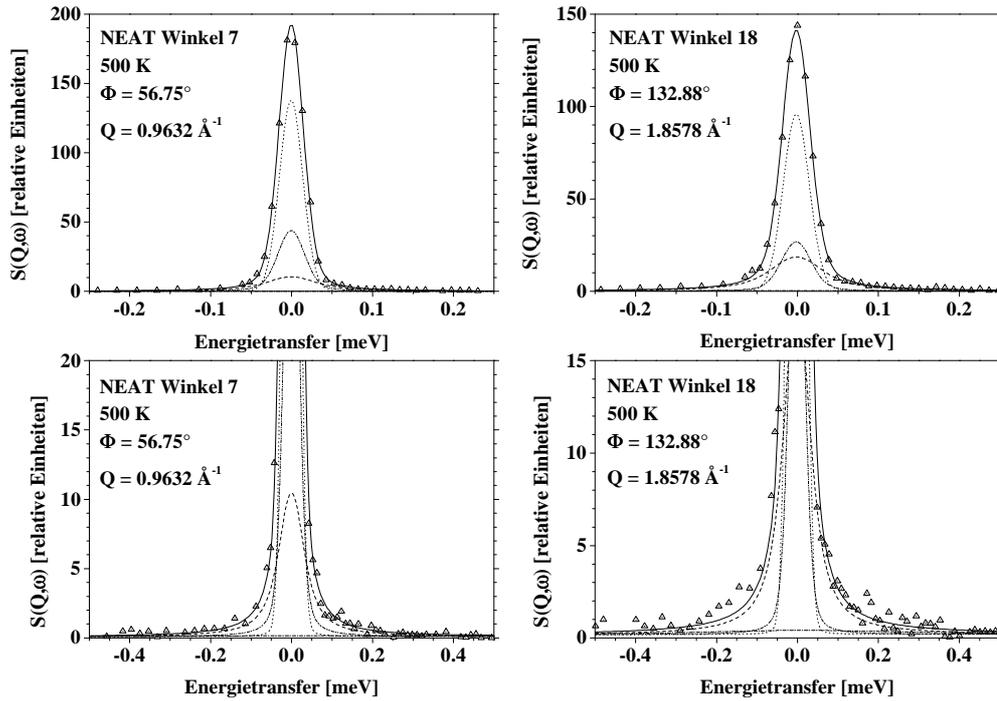


Abbildung 9.7.-11 Anwendung des TAHB-PMSC-Modells auf die NEAT-Daten. Mittlere Komponente [$\eta = 0.7$; $\tau_1 = 3.74 \mu\text{eV}^{-1}$] (...); breite Komponente [$H_{\text{BR}} = 28.56 \mu\text{eV}$] (---); MSC_{BR}-Anteil (-.-); Translationsdiffusion (...) [NEAT; 6.2 \AA ; 500 K].

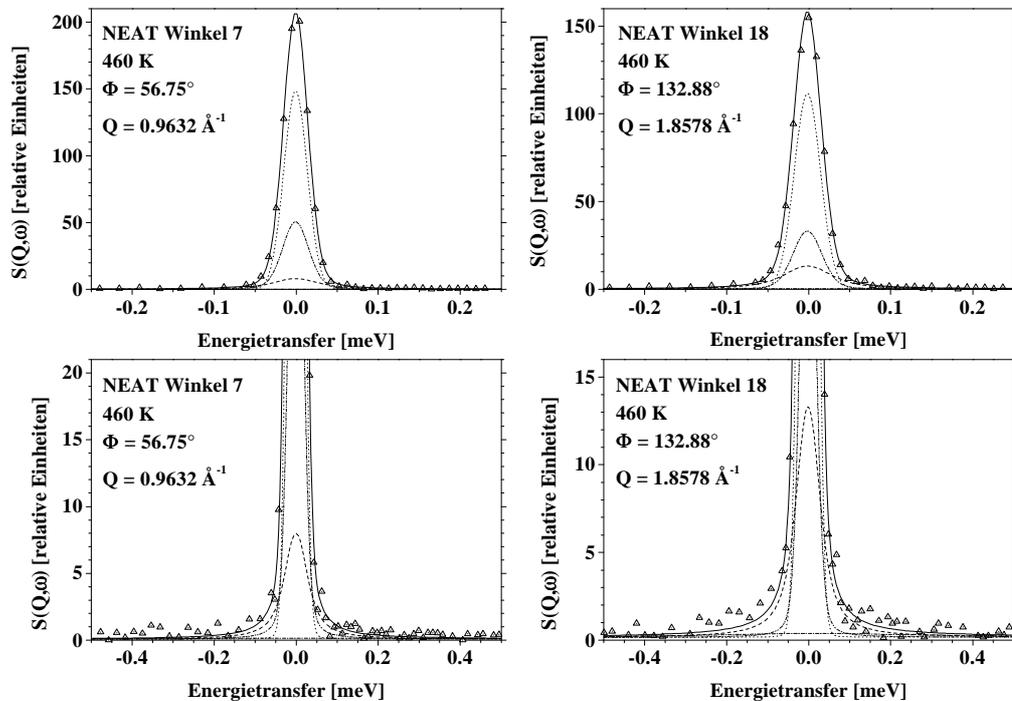


Abbildung 9.7.-12 Anwendung des TAHB-PMSC-Modells auf die NEAT-Daten. Mittlere Komponente [$\eta = 0.7$; $\tau_1 = 5.28 \mu\text{eV}^{-1}$] (...); breite Komponente [$H_{\text{BR}} = 23.97 \mu\text{eV}$] (---); MSC_{BR}-Anteil (-.-); Translationsdiffusion (...) [NEAT; 6.2 \AA ; 460 K].

In den Abbildungen 9.7.-7 und 9.7.-8 sind Ergebnisspektren für die 500K-IN10-Daten dargestellt, im Vergleich zur rein phänomenologischen Beschreibung der mittleren Komponente (ohne Optimierung der breiten Komponente) konnte die Fitqualität verbessert werden (vergleiche Abbildungen 9.5.-1 und 9.5.-2). Die 460K-IN10-Daten zeigen bei Verwendung des TAHB-PMSC-Modells ein sehr gutes Fitergebnis (Abbildungen 9.7.-9 und 9.7.-10). In den Abbildungen 9.7.-11 und 9.7.-12 sind die Ergebnisspektren für die 500K- und 460K-NEAT-Daten dargestellt. Auch hier sind die Fitergebnisse gut. Als letzter Schritt der QINS-Analyse soll im nächsten Kapitel eine Interpretation des $EISF_{BR}$ -Verlaufs angegeben werden.

9.8. Vollständige Beschreibung der QINS-Daten mit dem TAHB-Modell

Im abschließenden Teil der QINS-Analyse zeigte es sich, daß auch eine Beschreibung des $EISF_{BR}$ der breiten Komponente mit dem TAHB-Modell möglich ist. Damit konnte die phänomenologische $EISF_{BR}$ -Funktion für die breite Komponente durch ein physikalisch zu interpretierendes Modell ersetzt werden.

Zur Reduzierung der Fitparameter wurden die $EISF_{BR}$ -Fits mit konstantem Sprungradius R_{BR} durchgeführt. Als Sprungradius für das TAHB-Modell der breiten Komponente (mit „TAHB_{BR}“ bezeichnet) wurde $R_{BR} = 1.785 \text{ \AA}$ verwendet; dieser Radius entspricht einem Protonensprung vom Zentrum der drei O(2)-Splitpositionen (an der $[\text{SeO}_4]^{-2}$ -Tetraederspitze) zum Mittelpunkt der Wasserstoffbrückenbindung. Die entsprechenden η_{BR} -Werte wurden durch Fit des $EISF_{BR}$ -Verlaufs bestimmt. Man erhält für die drei Temperaturen die in Tabelle 9.8.-1 zusammengestellten TAHB_{BR}-Parameter.

$$\begin{aligned}
S_S^{\text{TAHB}^2}(Q, \omega) = & \left\{ \left[K_1 \cdot EISF_{\text{TAHB, BR}} \cdot EISF_{\text{TAHB, MI}} \right] \cdot L_1([H_{\text{TD}}], \omega) + \right. \\
& + \left[K_1 \cdot EISF_{\text{TAHB, BR}} \cdot QISF_{1, \text{TAHB, MI}} \right] \cdot L_2([H_{2, \text{MI}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[K_1 \cdot EISF_{\text{TAHB, BR}} \cdot QISF_{2, \text{TAHB, MI}} \right] \cdot L_3([H_{3, \text{MI}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[(K_2^* \cdot EISF_{\text{TAHB, BR}} + K_1 \cdot QISF_{1, \text{TAHB, BR}}) \cdot EISF_{\text{TAHB, MI}} \right] \cdot L_4([H_{2, \text{BR}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[(K_2^* \cdot EISF_{\text{TAHB, BR}} + K_1 \cdot QISF_{1, \text{TAHB, BR}}) \cdot QISF_{1, \text{TAHB, MI}} \right] \cdot L_5([H_{2, \text{BR}} + H_{2, \text{MI}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[(K_2^* \cdot EISF_{\text{TAHB, BR}} + K_1 \cdot QISF_{1, \text{TAHB, BR}}) \cdot QISF_{2, \text{TAHB, MI}} \right] \cdot L_6([H_{2, \text{BR}} + H_{3, \text{MI}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[(K_2^* \cdot EISF_{\text{TAHB, BR}} + K_1 \cdot QISF_{2, \text{TAHB, BR}}) \cdot EISF_{\text{TAHB, MI}} \right] \cdot L_7([H_{3, \text{BR}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[(K_2^* \cdot EISF_{\text{TAHB, BR}} + K_1 \cdot QISF_{2, \text{TAHB, BR}}) \cdot QISF_{1, \text{TAHB, MI}} \right] \cdot L_8([H_{3, \text{BR}} + H_{2, \text{MI}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[(K_2^* \cdot EISF_{\text{TAHB, BR}} + K_1 \cdot QISF_{2, \text{TAHB, BR}}) \cdot QISF_{2, \text{TAHB, MI}} \right] \cdot L_9([H_{3, \text{BR}} + H_{3, \text{MI}} + H_{\text{TD}}], \omega) + \\
& + \left[K_{2, \text{TAHB}} \cdot (QISF_{1, \text{TAHB, BR}} + QISF_{2, \text{TAHB, BR}}) \right] \cdot L_{\text{MSC}} \left(\left[2 \cdot \left[\frac{H_{2, \text{BR}} + H_{3, \text{BR}}}{2} + H_{\text{TD}} \right] \right], \omega \right) \\
& \left. + [(1 - e^{-\langle u^2 \rangle Q^2}) / e^{-\langle u^2 \rangle Q^2}] \cdot L_{\text{LIB}}([H_{\text{LIB}}], \omega) \right\} \cdot \text{DWF}
\end{aligned}$$

(Gleichung 9.8.-1)

Tabelle 9.8.-1 Neue Beschreibung des $EISF_{BR}$ mit dem TAHB-Modell (Parameter: η_{BR} , R_{BR}). Zusammengestellt sind die mit dem TAHB-PMSC-Modell bestimmten $EISF_{BR}$ -Werte (siehe Kapitel 9.7.). Die alte Beschreibung des $EISF_{BR}$ mit einer rein phänomenologischen Exponentialfunktion ist mit angegeben (Parameter: w_1, w_2, u).

Parameter	$EISF_{BR}$ -Modell	500 K	480 K	460 K
H_{BR} [μeV] (HWHM)		28.56	25.48	23.97
w_1 (Exp. Funktion)	phänomenologisch	0.334	0.666	0.707
w_2 (Exp. Funktion)	phänomenologisch	0.289	0.711	0.673
u (Exp. Funktion)	phänomenologisch	0.195	0.805	0.761
η_{BR}	TAHB _{BR}	0.703	0.759	0.816
R_{BR} [Å]	TAHB _{BR}	1.785	1.785	1.785

Diese dienten als Anfangswerte für eine Verfeinerung der NEAT-Daten mit einem Bewegungsmodell, in dem sowohl die mittlere als auch die breite quasielastische Komponente mit Hilfe des TAHB-Modells beschrieben wurden (neuer Modellname: „TAHB2“). Zur Aufstellung der theoretischen Gesamtstreuungsfunktion des TAHB2-Modells wurde die TAHB-Streuungsfunktion der mittleren Komponente (TAHB,MI) mit der TAHB-Streuungsfunktion der breiten Komponente (TAHB,BR) gefaltet (Teil-Streuungsfunktionen jeweils Gleichung 9.6.-8).

Aus dieser Faltung resultierten acht Lorentzkurven. Zur vollständigen Beschreibung mußten weiterhin auch die Translationsdiffusion, die MSC-Korrektur (der breiten Komponente) sowie der Librationsterm berücksichtigt werden. Insgesamt führt dies bei der Aufstellung der Gesamtstreuungsfunktion zu 11 Lorentzkurven (Gleichung 9.8.-1).

Die TAHB_{BR}-Parameter der breiten quasielastischen Komponente in Gleichung 9.8.-1 wurden mit dem Index „BR“ versehen, die Parameter der mittleren Komponente mit dem Index „MI“. Die zur MSC-Korrektur der breiten Komponente benötigten Konstanten lauten:

$$K_{2,TAHB} = M \cdot \overline{DWF} \cdot (\overline{QISF}_{1,TAHB,BR} + \overline{QISF}_{2,TAHB,BR}) \quad \text{und} \quad K_2^* = \frac{1}{2} K_{2,TAHB}$$

Wie schon im letzten Kapitel angedeutet, ist die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters η durch das Arrhenius-Gesetz bestimmt. In diesem Zusammenhang ist die Aktivierungsenergie E_A durch die Arrhenius-Gleichung gegeben:

$$\ln k = \ln A - E_A / R \cdot T \quad (9.8.-2)$$

Dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante, A ein präexponentieller Faktor und R die universelle Gaskonstante ($R = 8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Für die hier betrachtete Problematik kann der Arrhenius-Zusammenhang folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\frac{3}{\tau_1} = \left(\frac{3}{\tau_1} \right)_{\infty} \cdot e^{-E_1/T[K]} \quad (9.8.-3)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \left(\frac{1}{\tau_2} \right)_{\infty} \cdot e^{-E_2/T[K]} \quad (9.8.-4)$$

Dabei ist $\tau_1 = 3 / (H_2 - H_3)$ und $\tau_2 = 1 / H_3$ (siehe Kapitel 9.6.). Durch die Aktivierungsenergien E_1 und E_2 ist die Potentialdifferenz ΔV bestimmt, es gilt $E_1 - E_2 = \Delta V$.

Weiterhin ist:

$$\Delta V = T \cdot \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (9.8.-5)$$

Zur Durchführung der Fits mit dem TAHB2-Modell wurde von einer konstanten Potentialdifferenz ΔV ausgegangen. Ist ΔV bekannt, so kann η für eine Temperatur T mit Hilfe der Gleichung 9.8.-5 berechnet werden:

$$\eta_{(T)} = \frac{e^{\Delta V/T} - 1}{e^{\Delta V/T} + 1} \quad (9.8.-6)$$

Die 500K-NEAT-Daten wurden mit dem TAHB2-Modell gefittet. In diesen Fits wurden die TAHB-Parameter $\eta_{BR, 500 K}$ und $\tau_{1, BR, 500 K}$ bestimmt ($\tau_{1, BR, 500 K} = 0.660 \mu\text{eV}^{-1}$ und $\eta_{BR, 500 K} = 0.723$). Für die Fits wurden für die mittlere Komponente die in Tabelle 9.7.-1 angegebenen TAHB_{MI} -Werte verwendet. Der im Fit gefundene $\tau_{1, BR}$ -Wert entspricht einer gemittelten quasielastischen Halbwertsbreite der breiten Komponente von $\bar{H}_{BR} = 30.57 \mu\text{eV}$ ($\bar{H}_{BR} = [H_{2, BR} + H_{3, BR}]/2$).

Unter der Annahme, daß $\Delta V_{BR, 500 K}$ konstant ist ($\Delta V_{BR, 500 K} = 914.28 \text{ K}$), konnte η_{BR} mit Hilfe der Gleichung 9.8.-6 für die beiden anderen NEAT-Temperaturen (480 K und 460 K) berechnet werden: $\eta_{BR, 480 K} = 0.741$ und $\eta_{BR, 460 K} = 0.759$.

Mit diesen beiden η_{BR} -Werten wurden die entsprechenden $\tau_{1, BR}$ -Parameter für 480 K und 460 K ermittelt (dabei blieb η_{BR} beim Fit konstant). Zusammenfassend sind in Tabelle 9.8.-2 die Ergebnisse der TAHB2-Fits an den NEAT-Daten (6.2 \AA) zusammengestellt.

Tabelle 9.8.-2 Zusammenstellung der mit dem TAHB2-Modell an den NEAT-Daten (6.2 \AA) ermittelten Parameter. Unter Verwendung der mit dem alten TAHB-PMSC-Modell (Kapitel 9.7.) gefundenen Parameter für die mittlere Komponente ($\eta_{MI} = 0.7$ für alle Temperaturen) und mit konstanten ΔV_{BR} (aus η_{BR} der 500K-NEAT-Daten, mit dessen Hilfe η_{BR} für 480 K und 460 K berechnet wurde).

TAHB _{BR} -Parameter	NEAT 500 K (6.2 Å)	NEAT 480 K (6.2 Å)	NEAT 460 K (6.2 Å)
$\tau_{1, BR} [\mu\text{eV}^{-1}]$	0.660	0.932	1.453
$\tau_{2, BR} [\mu\text{eV}^{-1}]$	0.035	0.046	0.092
$H_{2, BR} [\mu\text{eV}]$ (HWHM)	32.85	24.85	17.14
$H_{3, BR} [\mu\text{eV}]$ (HWHM)	28.30	21.63	15.07
$\bar{H}_{BR} [\mu\text{eV}]$ (HWHM)	30.57	23.24	16.11
η_{BR}	0.723	0.741	0.759
$R_{BR} [\text{Å}]$	1.785	1.785	1.785
$\Delta V_{BR} [\text{K}]$	914.28	914.28	914.28

Die aus dem Fit der NEAT-Daten resultierenden TAHB_{BR} -Parameter für die breite quasielastische Komponente wurden im nächsten Schritt für eine erneute Verfeinerung der mittleren quasielastischen Komponente verwendet.

Zu diesem Zweck wurden IN10-Fits unter Verwendung des TAHB2 -Modell durchgeführt, bei denen erneut von einem konstanten ΔV_{MI} ausgegangen wurde. Aufgrund der Ergebnisse der letzten Fits der mittleren Komponente wurde der bei 480 K bestimmte η_{MI} -Wert zur Berechnung des ΔV_{MI} verwendet (mit $\eta_{\text{MI}, 480 \text{ K}} = 0.7$ ist $\Delta V_{\text{MI}} = 832.61 \text{ K}$).

Damit wurde $\eta_{\text{MI}, 500 \text{ K}} = 0.682$ und $\eta_{\text{MI}, 460 \text{ K}} = 0.719$ berechnet. Mit diesen Werten und den neuen TAHB_{BR} -Parametern wurden die entsprechenden $\tau_{1, \text{MI}}$ -Parameter mit dem im letzten Kapitel beschriebenen Verfeinerungsverfahren ermittelt (Minimierung der Summe der Fehlerquadrate).

Mit Hilfe der $\tau_{1, \text{MI}}$ -Werte für 500 K und 460 K ($\tau_{1, \text{MI}, 500 \text{ K}} = 3.289 \mu\text{eV}^{-1}$ und $\tau_{1, \text{MI}, 460 \text{ K}} = 10.224 \mu\text{eV}^{-1}$) wurden die Aktivierungsenergien E_1 und E_2 aus den Arrhenius-Diagrammen bestimmt. Dazu wurden die Aktivierungsenergien aus den Steigungen folgender Funktionen von $1/T$ bestimmt: $\ln(3/\tau_{1, \text{MI}})$ zur Bestimmung von E_1 und $\ln(1/\tau_{2, \text{MI}})$ zur Bestimmung von E_2 (siehe auch Gleichung 9.8.-3 und 9.8.-4). Für die mittlere Komponente wurden folgende Aktivierungsenergien erhalten: $E_{1, \text{MI}} = 6521.39 \text{ K}$ und $E_{2, \text{MI}} = 5679.63 \text{ K}$.

Die durch Fit der beiden Aktivierungsenergien bestimmte Potentialdifferenz von $\Delta V_{\text{MI}} = 841.75 \text{ K}$ entsprach nahezu der vorgegebenen Potentialdifferenz (Abweichung ca. 1 %). Da die Änderungen der TAHB_{MI} -Parameter nicht zu vernachlässigen waren, wurde ein letzter iterativer Verfeinerungsdurchlauf der QINS-Daten von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ mit dem TAHB2 -Modell für die IN10- und NEAT-Daten unternommen (ähnlich der in Kapitel 9.7. beschriebenen iterativen Verfeinerung:-).

Die Potentialdifferenz ΔV zur Berechnung der jeweiligen Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur wurde zunächst aus den entsprechenden Arrhenius-Diagrammen bestimmt. Für die breite Komponente wurde dann aber der Ordnungsparameter η_{BR} frei gefittet. Für die mittlere Komponente hingegen wurden die Ordnungsparameter wie bisher für alle Temperaturen als fest vorgegeben (Berechnung aus für alle Temperaturen konstanten ΔV_{MI}). Nach einigen Verfeinerungszyklen waren die Änderungen der TAHB2 -Modell-Parameter nur noch sehr gering (um 0.1 %), so daß die Konvergenz des Bewegungsmodells als erreicht betrachtet werden konnte.

In Tabelle 9.8.-3 sind alle endgültigen Parameterwerte des TAHB2 -Modells zur Beschreibung der NEAT- und IN10-Daten zusammengestellt. Die entsprechenden Aktivierungsenergien E_1 und E_2 und die daraus resultierenden Potentialdifferenzen ΔV sind in Tabelle 9.8.-4 jeweils für die breite und die mittlere quasielastische Komponente angegeben.

Beispiele für die resultierenden Spektren sind für die IN10-Daten in den Abbildungen 9.8.-1 bis 9.8.-4 und für die NEAT-Daten in den Abbildungen 9.8.-5 und 9.8.-6 dargestellt. Die Qualität der Spektren ist sowohl für die IN10-Daten als auch für die NEAT-Daten gut.

Die gute Qualität der Ergebnisse konnte auch anhand von TAHB2 -Fits mit freien R_{TAHB} -Parametern für die jeweiligen quasielastischen Komponenten gezeigt werden (alle anderen Parameter konstant; siehe Tabelle 9.8.-3). Die resultierenden „experimentellen“ EISF-Verläufe für die drei Temperaturen sind in den Abbildungen 9.8.-7 (NEAT) und 9.8.-9 (IN10) dargestellt.

Tabelle 9.8.-3 Zusammenstellung der mit dem TAHB2-Modell an den NEAT-Daten (6.2 Å) und IN10-Daten bestimmten TAHB-Parameter für die breiten und die mittleren quasielastischen Streuteile. Für die breite Komponente ergeben sich die ΔV_{BR} -Werte aus einem η_{BR} -Fit. Für die mittlere Komponente wurde der zur Berechnung der drei η_{MI} -Werte verwendete ΔV_{MI} -Wert als konstant angenommen.

TAHB-Parameter	Komponente	500 K	480 K	460 K
$\tau_{1,BR} [\mu\text{eV}^{-1}]$	TAHB _{BR}	0.675	0.926	1.155
$\tau_{1,BR} [10^{-10}\text{s}]$	TAHB _{BR}	8.871	12.184	15.183
$\tau_{2,BR} [\mu\text{eV}^{-1}]$	TAHB _{BR}	0.033	0.042	0.048
$\tau_{2,BR} [10^{-10}\text{s}]$	TAHB _{BR}	0.430	0.549	0.625
$H_{2,BR} [\mu\text{eV}]$ (HWHM)	TAHB _{BR}	35.03	27.22	23.65
$H_{3,BR} [\mu\text{eV}]$ (HWHM)	TAHB _{BR}	30.58	23.98	21.05
$\bar{H}_{BR} [\mu\text{eV}]$ (HWHM)	TAHB _{BR}	32.80	25.60	22.58
η_{BR}	TAHB _{BR}	0.746	0.762	0.780
$\Delta V_{BR} [\text{K}]$	TAHB _{BR}	963.87	960.91	962.47
$R_{BR} [\text{Å}]$	TAHB _{BR}	1.785	1.785	1.785
$\tau_{1,MI} [\mu\text{eV}^{-1}]$	TAHB _{MI}	2.966	4.034	7.91
$\tau_{1,MI} [10^{-10}\text{s}]$	TAHB _{MI}	38.703	51.943	103.887
$\tau_{2,MI} [\mu\text{eV}^{-1}]$	TAHB _{MI}	0.202	0.257	0.468
$\tau_{2,MI} [10^{-10}\text{s}]$	TAHB _{MI}	2.658	3.383	6.149
$H_{2,MI} [\mu\text{eV}]$ (HWHM)	TAHB _{MI}	5.97	4.65	2.52
$H_{3,MI} [\mu\text{eV}]$ (HWHM)	TAHB _{MI}	4.95	3.89	2.14
$\bar{H}_{MI} [\mu\text{eV}]$ (HWHM)	TAHB _{MI}	5.46	4.27	2.33
η_{MI}	TAHB _{MI}	0.661	0.680	0.699
$\Delta V_{MI} [\text{K}]$	TAHB _{MI}	795.25	795.25	795.25
$R_{MI} [\text{Å}]$	TAHB _{MI}	3.54	3.54	3.54
$D_{3D} [10^{-7}\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$	TD	1.333	0.927	0.623
$l_{TD} [\text{Å}]$	TD	3.54	3.54	3.54

mit:

$$\tau_{2,BR} [\text{s}] = \frac{0.13159 \cdot 10^{-8}}{H_{3,BR} [\mu\text{eV}]}$$

$$\tau_{1,BR} [\text{s}] = \frac{3 \cdot 0.13159 \cdot 10^{-8}}{H_{2,BR} [\mu\text{eV}] - H_{3,BR} [\mu\text{eV}]}$$

$$\tau_{2,BR} [10^{-10}\text{s}] = \frac{13.159}{H_{3,BR} [\mu\text{eV}]}$$

$$\tau_{1,BR} [10^{-10}\text{s}] = \frac{3 \cdot 13.159}{H_{2,BR} [\mu\text{eV}] - H_{3,BR} [\mu\text{eV}]}$$

Auch für die beiden anderen NEAT-Energieauflösungen (7.71 \AA und 10 \AA) wurden solche EISF-Fits durchgeführt (Abbildung 9.8.-8).

Dabei konnten nahezu keine energieauflösungsabhängigen Unterschiede der „experimentellen“ EISF-Werte gefunden werden. In Abbildung 9.8.-10 ist das Produkt der beiden quasielastischen Komponenten ($EISF_{BR}$ und $EISF_{MI}$) als Funktion von Q dargestellt.

Abschließend betrachtet, kann aufgrund der Fitergebnisse also von einer generellen Gültigkeit des TAHB2-Modells zur Beschreibung der mit NEAT und IN10 gemessenen, temperatur- und auflösungsabhängigen QINS-Spektren von $Rb_3H(SeO_4)_2$ ausgegangen werden.

Tabelle 9.8.-4 Aktivierungsenergien und daraus resultierende Potentialdifferenzen für die beiden quasielastischen Komponenten des TAHB2-Modells. Die Aktivierungsenergien wurden aus den Steigungen der entsprechenden Arrhenius-Diagramme bestimmt. Die Potentialdifferenzen stimmen gut mit den aus Gleichung 9.8.-5 bestimmten Werten (siehe auch Tabelle 9.8.-3) überein.

TAHB _{BR} -Parameter	
$E_{1,BR}$ [K]	3081
$E_{2,BR}$ [K]	2136
ΔV_{BR} [K]	945
$E_{1,BR}$ [eV]	0.265
$E_{2,BR}$ [eV]	0.184
ΔV_{BR} [eV]	0.081

TAHB _{MI} -Parameter	
$E_{1,MI}$ [K]	5666
$E_{2,MI}$ [K]	4871
ΔV_{MI} [K]	795
$E_{1,MI}$ [eV]	0.488
$E_{2,MI}$ [eV]	0.420
ΔV_{MI} [eV]	0.069

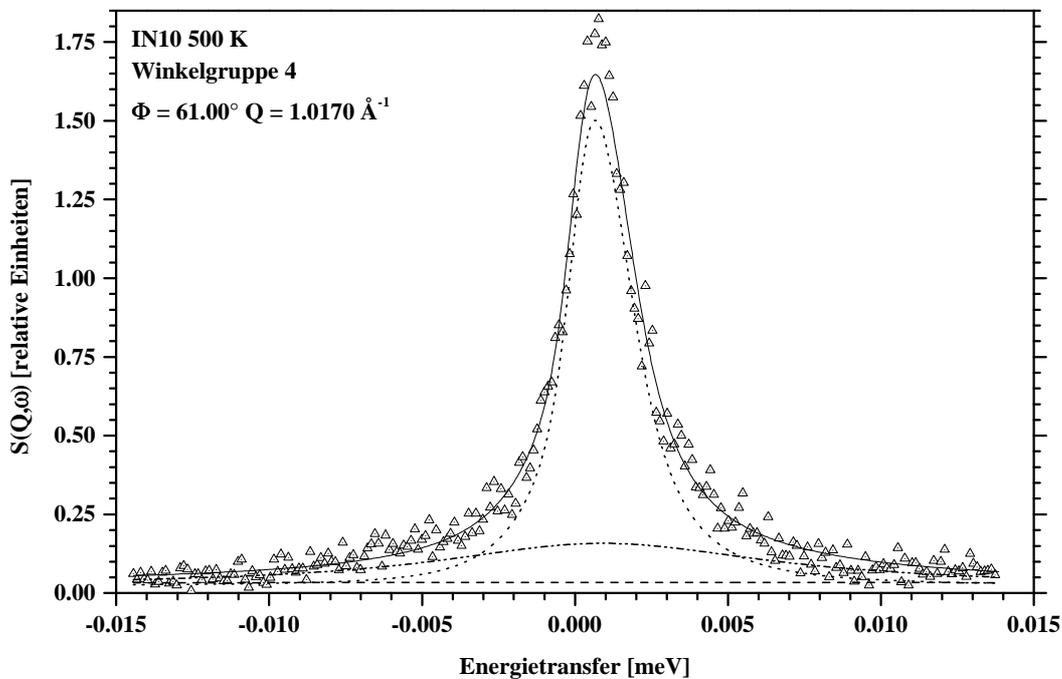


Abbildung 9.8.-1 Beschreibung der IN10-Daten mit dem TAHB2-Modell. Mittlere Komponente [$\eta_{MI} = 0.661$; $\tau_{1, MI} = 2.97 \mu\text{eV}^{-1}$] (...); breite Komponente [$\eta_{BR} = 0.746$; $\tau_{1, BR} = 0.675 \mu\text{eV}^{-1}$] (---); MSC_{BR}-Anteil (-.-); Translationsdiffusion (...); Gesamtstreuung (durchgezogene Linie) [IN10; 500 K].

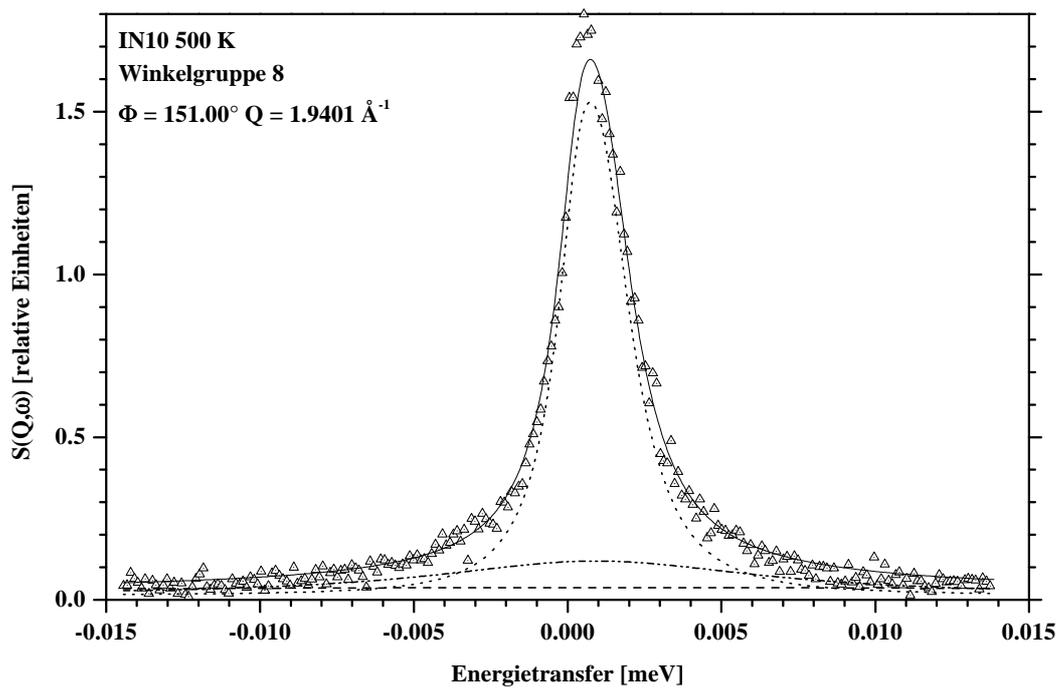


Abbildung 9.8.-2 Beschreibung der IN10-Daten mit dem TAHB2-Modell. Mittlere Komponente [$\eta_{MI} = 0.661$; $\tau_{1, MI} = 2.97 \mu\text{eV}^{-1}$] (...-); breite Komponente [$\eta_{BR} = 0.746$; $\tau_{1, BR} = 0.675 \mu\text{eV}^{-1}$] (---); MSC_{BR} -Anteil (-.-); Translationsdiffusion (...); Gesamtstrefunktion (durchgezogene Linie) [IN10; 500 K].

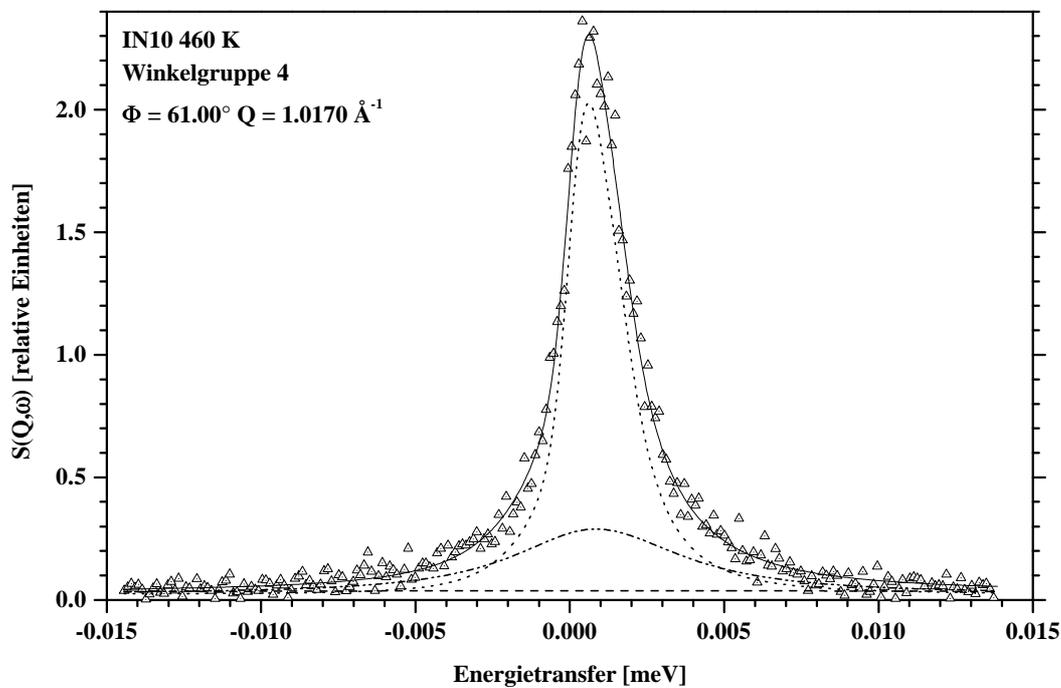


Abbildung 9.8.-3 Beschreibung der IN10-Daten mit dem TAHB2-Modell. Mittlere Komponente [$\eta_{MI} = 0.699$; $\tau_{1, MI} = 7.91 \mu\text{eV}^{-1}$] (...-); breite Komponente [$\eta_{BR} = 0.780$; $\tau_{1, BR} = 1.155 \mu\text{eV}^{-1}$] (---); MSC_{BR} -Anteil (-.-); Translationsdiffusion (...); Gesamtstrefunktion (durchgezogene Linie) [IN10; 460 K].

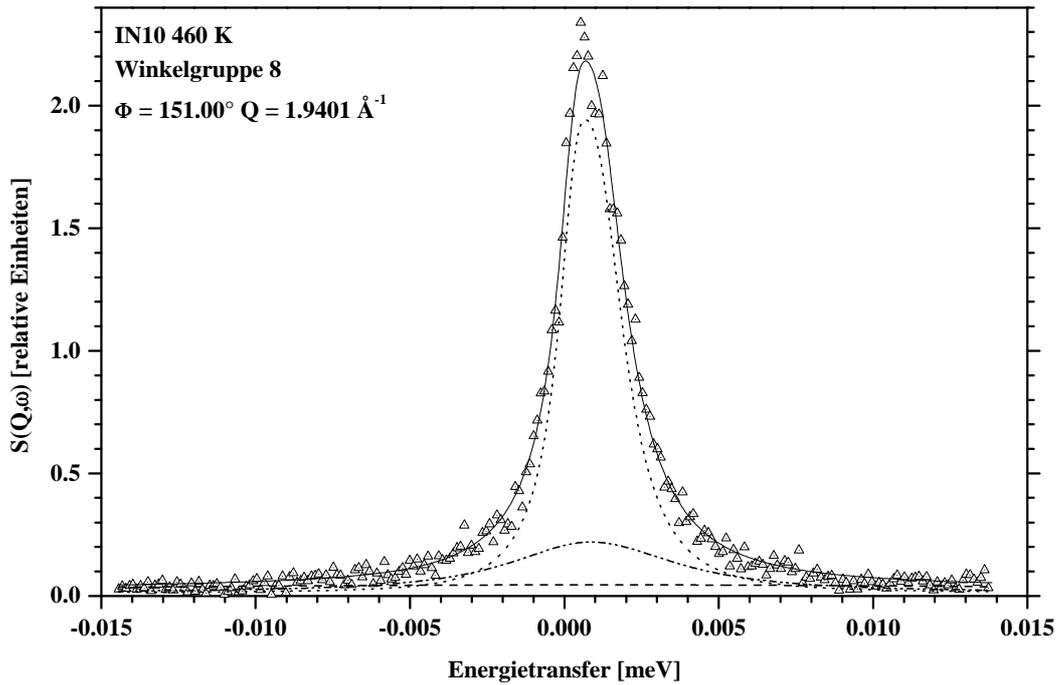


Abbildung 9.8.-4 Beschreibung der IN10-Daten mit dem TAHB2-Modell. Mittlere Komponente [$\eta_{MI} = 0.699$; $\tau_{1, MI} = 7.91 \mu\text{eV}^{-1}$] (...); breite Komponente [$\eta_{BR} = 0.780$; $\tau_{1, BR} = 1.155 \mu\text{eV}^{-1}$] (---); MSC_{BR} -Anteil (-.-); Translationsdiffusion (...); Gesamtstreuung (durchgezogene Linie) [IN10; 460 K].

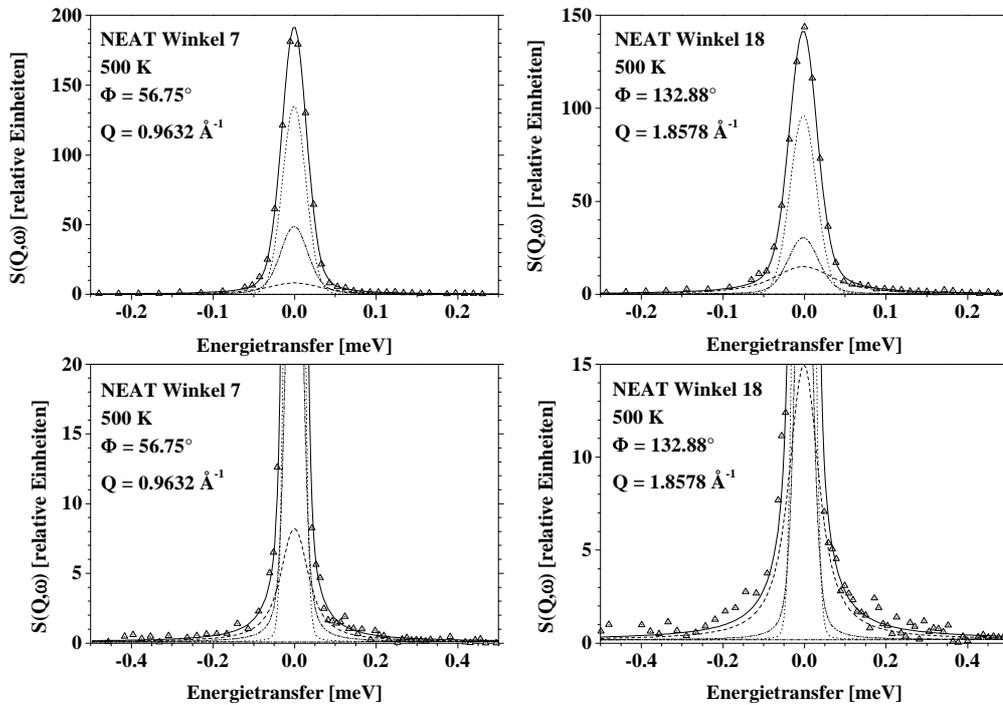


Abbildung 9.8.-5 Anwendung des TAHB2-Modells auf die NEAT-Daten. Mittlere Komponente [$\eta_{MI} = 0.661$; $\tau_{1, MI} = 2.97 \mu\text{eV}^{-1}$] (...); breite Komponente [$\eta_{BR} = 0.746$; $\tau_{1, BR} = 0.675 \mu\text{eV}^{-1}$] (---); MSC_{BR} -Anteil (-.-); Translationsdiffusion (...); Gesamtstreuung (durchgezogene Linie) [NEAT; 6.2 Å; 500 K].

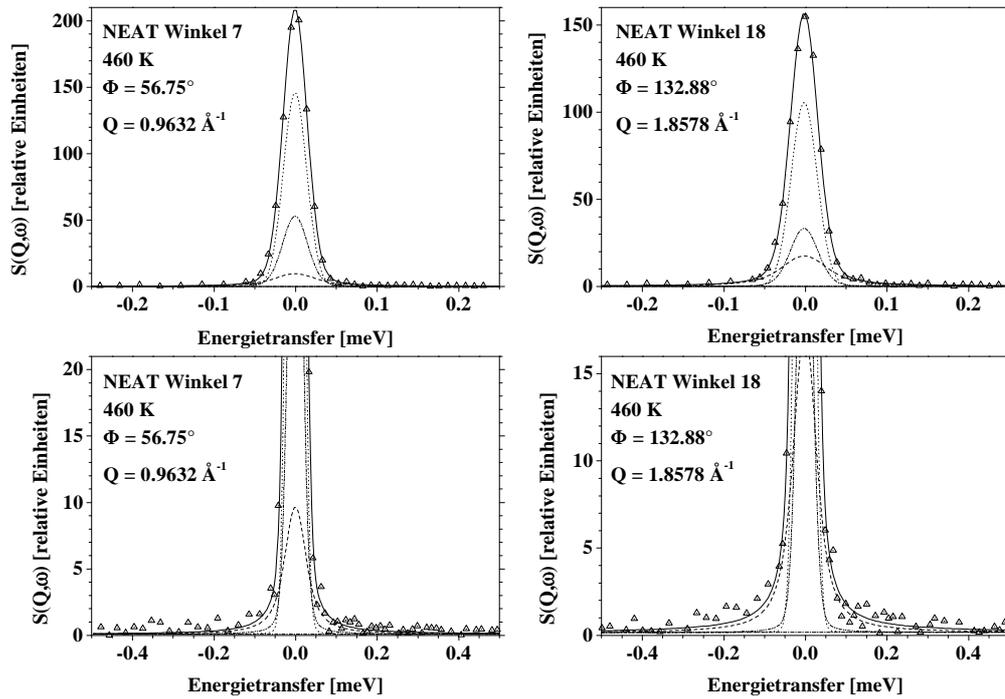


Abbildung 9.8.-6 Anwendung des TAHB2-Modells auf die NEAT-Daten. Mittlere Komponente [$\eta_{MI} = 0.699$; $\tau_{1, MI} = 7.91 \mu\text{eV}^{-1}$] (...); breite Komponente [$\eta_{BR} = 0.780$; $\tau_{1, BR} = 1.155 \mu\text{eV}^{-1}$] (---); MSC_{BR} -Anteil (-.); Translationsdiffusion (...); Gesamtstreufunction (durchgezogene Linie) [NEAT; 6.2 \AA ; 460 K].

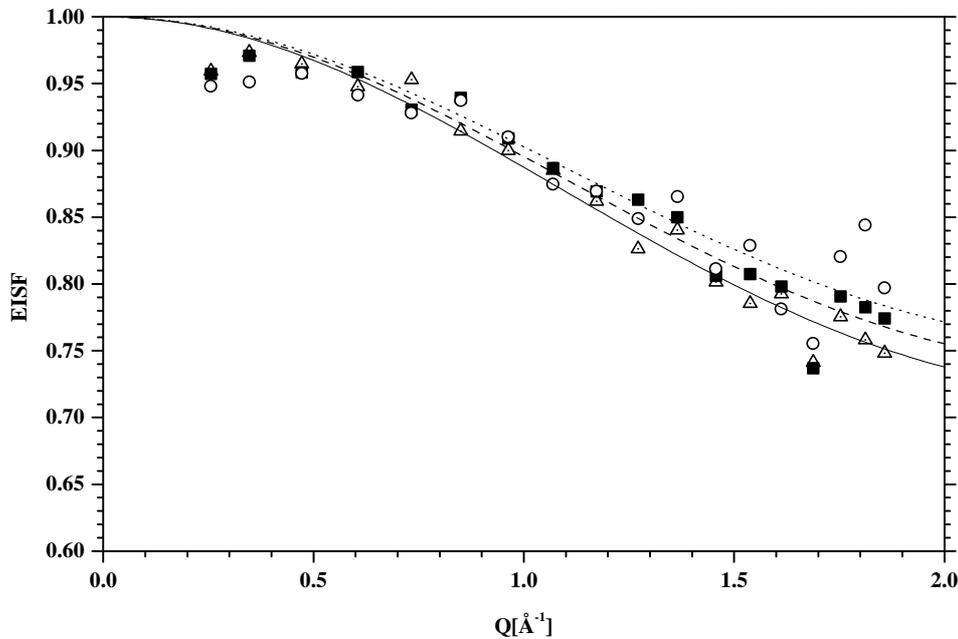


Abbildung 9.8.-7 Dargestellt ist der aus der Anwendung des TAHB2-Modells auf die QINS-Daten resultierende EISF_{BR} -Verlauf. Linien: endgültige TAHB_{BR} -Parameter [durchgezogen: 500 K; strichliert: 480 K; punktiert: 460 K]. Zum Vergleich sind „experimentelle“ EISF_{BR} -Werte aus NEAT-Fits (6.2 \AA) mit angegeben [Dreiecke: 500 K; Quadrate: 480 K; Kreise: 460 K].

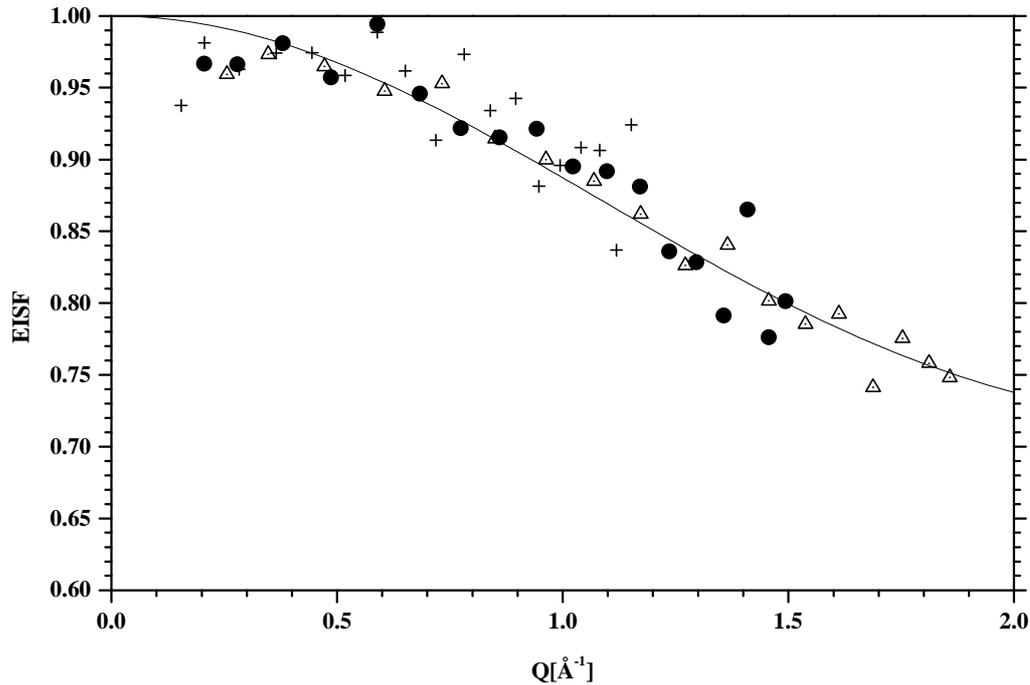


Abbildung 9.8.-8 Dargestellt ist der aus der Anwendung des TAHB2-Modells auf die QINS-Daten resultierende $EISF_{BR}$ -Verlauf. $TAHB_{BR}$ -Parameter für 500 K [durchgezogene Linie]. Die „experimentellen“ $EISF_{BR}$ -Werte der drei bei den 500K-NEAT-Fits verwendeten Energieauflösungen unterscheiden sich kaum [Dreiecke: 6.2 Å ($\Delta\hbar\omega = 34 \mu\text{eV}$); Kreise: 7.71 Å ($\Delta\hbar\omega = 20 \mu\text{eV}$); Kreuze: 10 Å ($\Delta\hbar\omega = 10 \mu\text{eV}$)].

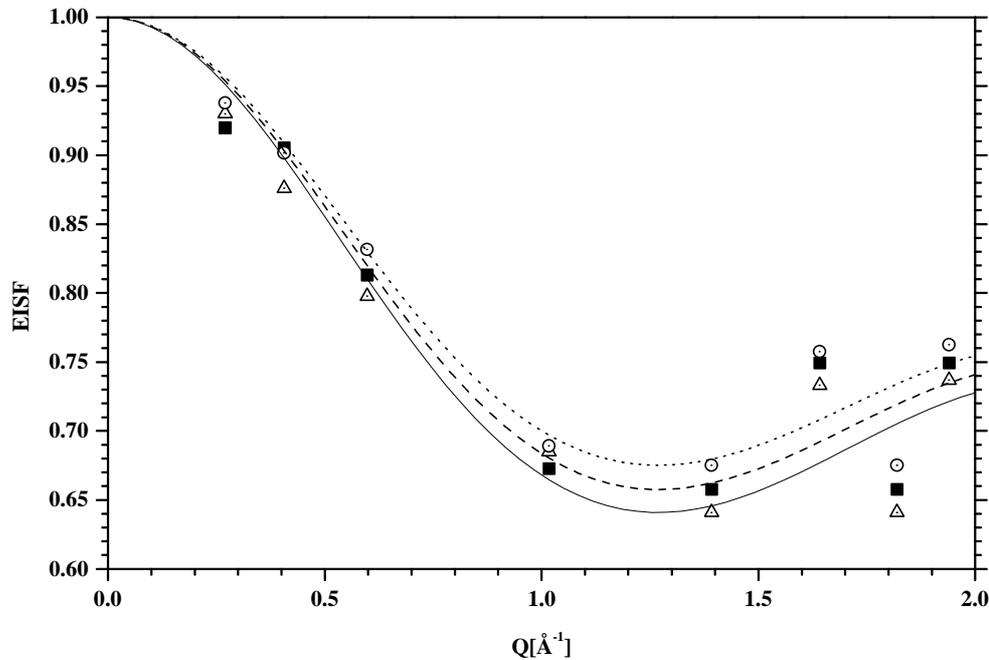


Abbildung 9.8.-9 Dargestellt ist der aus der Anwendung des TAHB2-Modells auf die QINS-Daten resultierende $EISF_{MI}$ -Verlauf. Linien: endgültige $TAHB_{MI}$ -Parameter [durchgezogen: 500 K; strichliert: 480 K; punktiert: 460 K]. Zum Vergleich sind „experimentelle“ $EISF_{MI}$ -Werte aus IN10-Fits mit angegeben [Dreieck: 500 K; Quadrat: 480 K; Kreis: 460 K].

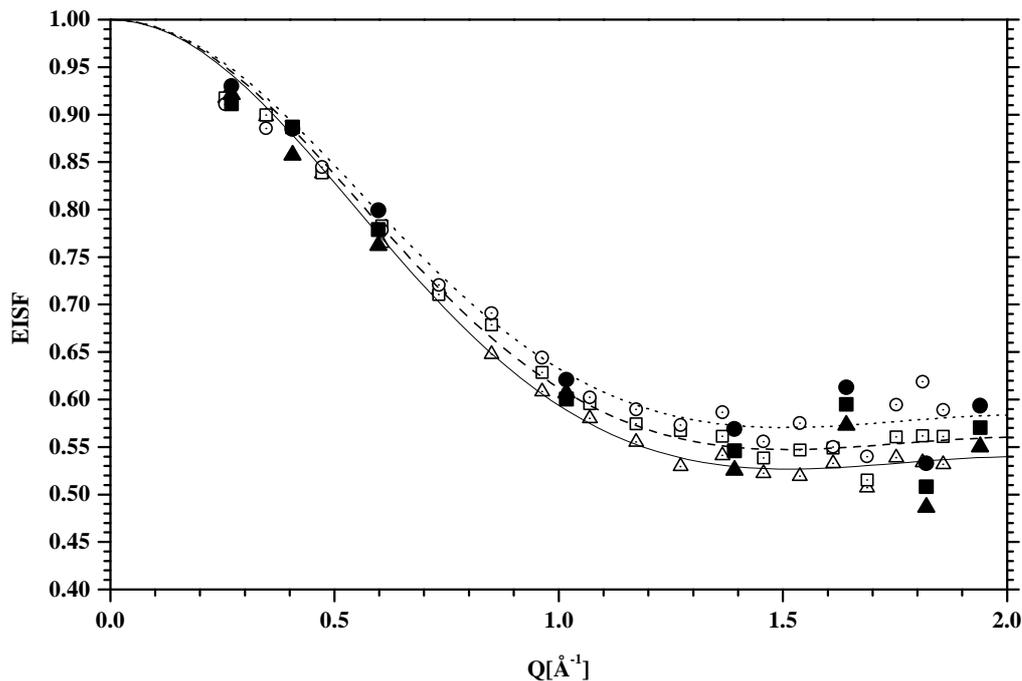


Abbildung 9.8.-10 Dargestellt ist der aus der Anwendung des TAHB2-Modells auf die QINS-Daten resultierende $EISF_{BR*MI}$ -Verlauf. Linien: aus endgültigen $TAHB_{BR*MI}$ -Parametern [durchgezogen: 500 K; strichliert: 480 K; punktiert: 460 K]. „Experimentelle“ $EISF_{BR*MI}$ -Werte aus IN10-Fits (geschlossene Symbole) und NEAT-Fits (offene Symbole) sind mit angegeben [Dreiecke: 500 K; Quadrate: 480 K; Kreise: 460 K].

10. Zusammenfassung und Diskussion

Durch die in dieser Arbeit durchgeführte Verknüpfung von QINS-Untersuchungen und spektroskopischen Messungen mit FTIR-MS und IINS konnten neue Erkenntnisse über die Protonen-Dynamik in $Rb_3H(SeO_4)_2$ erhalten werden.

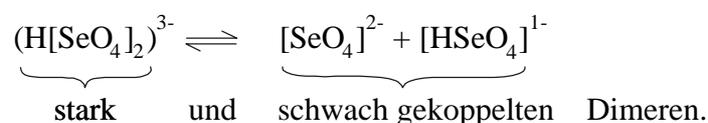
Die aus den vorliegenden kristallographischen Arbeiten postulierten zentrosymmetrischen, monoklinen und trigonalen Kristallstrukturen dienten als Grundlage zur Analyse der strukturellen Eigenschaften des zweidimensionalen Wasserstoffbrücken-Netzwerks. Jedoch konnte mit Hilfe der hier durchgeführten Faktorgruppenanalysen und der FTIR-MS-Messungen gezeigt werden, daß die zentrosymmetrischen, zeitlich gemittelten Kristallstrukturen nicht zur Beschreibung der zeitaufgelösten Nahordnung der Protonen geeignet sind. Die spektroskopische Analyse weist auf das Vorhandensein einer dynamischen Wasserstoff-„Überstruktur“ hin, die nur bedingt mit einer rein statischen Kristallstruktur zu beschreiben ist. So kann die bereits in der monoklinen Phase vorliegende Protonenleitfähigkeit nicht mit der rein statischen Modellvorstellung eines „null-dimensionalen“ Wasserstoffbrücken-Netzwerks mit zentrosymmetrischen $(H[SeO_4]_2)^{3-}$ -Dimeren erklärt werden. Vielmehr zeigen die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig erfolgreich durchgeführten FTIR-MS-Transmissionsmessungen an kleinen Einkristallen, wie auch die bereits vorliegenden Raman-Untersuchungen, eindeutig das Vorhandensein von nicht-zentro-symmetrischen $(H[SeO_4]_2)^{3-}$ -Dimeren.

Aus diesem Grund wurde die Faktorgruppenanalyse für die monokline Phase auch erstmalig mit den beiden hypothetischen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppensymmetrien C2 und Cc durchgeführt. Diese Modellvorstellung legte es nahe, die mit FTIR-MS beobachteten Banden in $[\text{SeO}_4]^{2-}$ - und $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Monomer-Schwingungsmoden zu unterteilen. Die für die Raumtemperaturphase durchgeführte Symmetrieanalyse wird durch neuere kristallographische Arbeiten unterstützt, in denen Hinweise auf eine nicht-zentrosymmetrische Raumgruppensymmetrie, wie C2, beobachtet wurden.

Die Vorstellung einer Fernordnung mit dieser Symmetrie erwies sich aber aus spektroskopischer Sicht als nicht haltbar, da in diesem Falle alle optischen Normalschwingungen sowohl IR- als auch Raman-aktiv sein müßten. Dies ist aber nicht der Fall: mit den beiden Methoden werden z.T. ganz verschiedene Banden beobachtet.

Für die trigonale Hochtemperaturstruktur von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ oberhalb von 449 K wurde neben der zentrosymmetrischen Raumgruppensymmetrie $R\bar{3}m$ auch erstmals eine hypothetische, nicht-zentrosymmetrische Anordnung der $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimere mit der Raumgruppensymmetrie R3m betrachtet. Nur durch Verwendung der nicht-zentrosymmetrischen Anordnung konnte eine Analyse der OH-Schwingungen, in der Form interner Schwingungen der $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Gruppe, für die Hochtemperaturphase durchgeführt werden. Damit wird auch für die trigonale Struktur eine Unterscheidung zwischen $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ - und $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Selenat-Monomeren nahegelegt.

Die mit FTIR-MS bei Raumtemperatur identifizierten internen $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ - und $[\text{SeO}_4]^{2-}$ -Schwingungsmoden wurden mit Einkristall-Transmissionsmessungen als Funktion der Temperatur untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf das Verhalten in der Nähe des monoklin-trigonalen Phasenübergangs bei 449 K gerichtet war. Die Anzahl der untersuchten Banden bleibt im betrachteten Temperaturbereich zwischen 298 K und 503 K konstant. Die Wellenzahlen der Banden werden meist mit steigender Temperatur kleiner. Es konnten am Phasenübergang keine Entartungen von Selenat-Schwingungsmoden nachgewiesen werden. Die untersuchten ν_1 - und ν_3 -Selenatbanden konnten in zwei Gruppen aufgeteilt werden, und zwar in Schwingungen, die entweder von stark oder von schwach gekoppelten $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimeren herrühren, entsprechend dem „quasi-chemischen“ Gleichgewicht, zwischen:



Beide Dimer-Typen sind nicht-zentrosymmetrisch. Die Intensitäten der schwach gekoppelten Dimere nehmen zu, die der stark gekoppelten Dimere nehmen ab, mit wachsender Temperatur.

Besonders stark ist die Intensitätszunahme der ν_1 - $[\text{HSeO}_4]^{1-}$ -Monomer-Schwingung bei 860 cm^{-1} , die von einem schwach gekoppelten Dimer herrührt. Die Intensität der OH-Biegemode γ_{OH} nimmt mit steigender Temperatur stark ab, was als Verringerung des Dimer-Kopplungsgrades interpretiert werden kann (oder auch: Abnahme der Konzentration stark gekoppelter Dimere). Mit Hilfe der IINS- und der FTIR-MS-Messungen konnten die Schwingungsfrequenzen der γ_{OH} Schwingung in einem Temperaturbereich von 60 K bis 503 K untersucht werden, damit konnte die aus den kristallographischen Arbeiten bekannte Vergrößerung des $R_{(\text{O}\dots\text{O})}$ -Abstands bestätigt werden.

Das Verhalten der γOH -Bande und der Selenat-Schwingungsmoden kann als Konzentrationsänderung gedeutet werden, bei der sich das Reaktionsgleichgewicht bei höheren Temperaturen zur Seite der schwach gekoppelten $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimere verschiebt. Die kontinuierliche Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich und bedingt den strukturellen Phasenübergang von der monoklinen in die trigonale Kristallstruktur. Es liegt demnach eine Phasenumwandlung höherer Ordnung vor.

Durch die dynamische Unordnung in der Hochtemperaturphase von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ gilt für je drei der jeweils zu einem Drittel mit einem Proton besetzten Dimere im zeitlichen Mittel die trigonale Symmetrie. Die dynamische Unordnung führt zu einem Austausch der Protonen zwischen verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen und damit zur translatorischen Protonendiffusion durch das Gitter.

Mit Hilfe der mit NEAT und IN10 gemessenen temperatur- und energieauflösungsabhängigen QINS-Messungen konnte der dem langreichweitigen Protonentransport zugrundeliegende Mechanismus aufgeklärt werden. Sie lieferten eine unabhängige Bestätigung für das o.g. Reaktionsgleichgewicht.

Im Vorfeld der QINS-Datenanalyse wurden umfangreiche Datenkorrekturen durchgeführt. Bei der Suche nach einem zur Beschreibung der dynamischen Vorgänge in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ passenden Bewegungsmodell war dabei zunächst von einfachen Streufunktionen ausgegangen worden. So wurde als erstes versucht, die bei einer Temperatur von 500 K gemessenen energieauflösungsabhängigen QINS-Daten mit einem Translationsdiffusions-Modell (TD) zu beschreiben. Die mit einer isotropen Chudley-Elliott-Funktion parameterisierte Verbreiterung der elastischen Linie führte allerdings zu einem energieauflösungsabhängigen Pseudo-„Selbstdiffusions-Koeffizienten“. So wurden für die bei 500 K gemessenen QINS-Spektren mit der niedrigsten Energieauflösung (NEAT, 34 μeV) ein Wert von „ $D_{3\text{D}}$ “ = $8.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten und aus den mit der besten Energieauflösung (IN10, 1.6 μeV) ein wesentlich kleinerer Wert von „ $D_{3\text{D}}$ “ = $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Da aber der Selbstdiffusions-Koeffizient nicht von der verwendeten Energieauflösung abhängig sein kann, mußten weitere Bewegungsmodelle zur Beschreibung der QINS-Daten betrachtet werden. Zur Durchführung der QINS-Analyse wurde die in den QINS-Spektren sichtbare TD-Komponente mit Parametern beschrieben, die aus temperaturabhängigen PFG-NMR-Messungen stammten (z.B.: $D_{3\text{D}, 500\text{K}} = 1.333 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die bei Verwendung eines einfachen TD-Modells beobachteten Abweichungen nicht auf die Niedrigdimensionalität des Diffusionsmechanismus zurückzuführen sind, da der Einfluß des zweidimensionalen Aufbaus des Wasserstoffbrücken-Netzwerks bei den verwendeten Energieauflösungen nicht meßbar ist. Damit konnte aus den Fitergebnissen des TD-Modells auf die Existenz von mindestens einem zusätzlichen, schnellen, lokalisierten Diffusionsprozess geschlossen werden. Zur Beschreibung einer zusätzlichen lokalen Komponente wurde zunächst von einfachen lokalen Protonenbewegungen ausgegangen, bei denen die Anzahl der äquivalenten Plätze gleich zwei oder drei ist.

In diesem Fall liefern die entsprechenden Ratengleichungen eine einzige Lorentzförmige Komponente für die lokale Bewegung, die dann in der entsprechenden Gesamtstreuungsfunktion des neuen Bewegungsmodells zur Beschreibung des lokalen Einfachsprungmodells mit Translationsdiffusion (LTD) mitberücksichtigt wurde.

Unter Verwendung der zur Betrachtung der trigonalen Protonenleitungsschicht von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ relevanten Sprungabstände konnten jedoch weder mit einem 2-Platz-Sprungmodell noch mit einem 3-Platz-Sprungmodell zu den experimentellen Daten passende EISF-Verläufe erhalten werden. Durch eine phänomenologische Beschreibung des EISF der breiten lokalen Komponente mit einer Exponentialfunktion und durch die erfolgreiche Korrektur der Vielfachstreuanteile konnte schließlich noch auf eine weitere quasielastische Komponente mit mittlerer quasielastischer Linienbreite geschlossen werden. Die Halbwertsbreite der mittleren Komponente ist rund 10mal kleiner als die der breiten quasielastischen Komponente. Auch für die neue quasielastische Komponente mit mittlerer Linienbreite wurde zunächst eine rein phänomenologische Beschreibung erstellt.

In Form des trigonal asymmetrischen Wasserstoff-Brücken-Modells (TAHB) konnte schließlich ein Bewegungsmodell entwickelt werden, mit dem eine sinnvolle Beschreibung aller gemessenen winkel-, energie-, energieauflösungs- und temperaturabhängigen QINS-Daten möglich war. Die durch die dynamische Unordnung der Protonen verursachte im zeitlichen Mittel trigonale Symmetrie kommt in diesem Modell zum Ausdruck. Es werden sowohl die TD-Komponente als auch die breite und die mittlere quasielastische Komponente berücksichtigt. Das TAHB-Modell beinhaltet ein System von Reaktionsgleichungen zur Beschreibung des dynamischen chemischen Gleichgewichtes zwischen den Selenat-Monomeren und Selenat-Dimeren, welches auf der Annahme von zeitlich variablen Potentialen basiert. Darüber hinaus wurde in der TAHB-Gesamtstreuungsfunktion auch eine 300 μeV breite Lorentzfunktion mit einem Debye-Waller-artigen Strukturfaktor berücksichtigt, der einer Librationsbewegung in der Wasserstoffbrückenbindung entspricht.

Ausgehend von den jeweiligen Sprungabständen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der beiden quasielastischen Komponenten können die gefundenen asymmetrischen Potentialbarrieren den relevanten Teilreaktionen der Monomer-Dimer-Gleichgewichtsreaktion zugeordnet werden.

Für die breite quasielastische Komponente (Zeitfenster von 10^{-11} s bis 10^{-9} s) wurde eine Potentialbarriere von 3081 K (Bildung von Wasserstoffbindungen) und eine Potentialbarriere von 2136 K (Aufbrechen von Wasserstoffbindungen) gefunden. Die Asymmetrie des Doppelminimumpotentials der breiten Komponente beträgt 945 K.

Das TAHB-Modell liefert für die mittlere quasielastische Komponente (Zeitfenster von 10^{-10} s bis 10^{-8} s) eine Potentialbarriere von 5666 K (Protonensprung zum nächsten Sauerstoffatom) und eine Potentialbarriere von 4871 K (Protonensprung zum Ausgangs-Sauerstoffatom). Die Asymmetrie des Potentials beträgt hier 795 K.

Das aus der Analyse der QINS-Daten gewonnene Bewegungsmodell beschreibt in guter Übereinstimmung mit den aus den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnissen die dynamischen Eigenschaften der Protonen in der Hochtemperaturphase von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Es ist besonders bemerkenswert, daß die beiden parallel durchgeführten Untersuchungen (QINS bzw. FTIR-MS und IINS) unabhängig zum gleichen qualitativen Ergebnis führten, nämlich zum Nachweis der Existenz eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen stark oder schwach gekoppelten $(\text{H}[\text{SeO}_4]_2)^{3-}$ -Dimeren, welches eine zentrale Rolle im Mechanismus des Ladungsträgertransports in diesem Protonenleiter spielt.

Anhang 1 Charaktertafeln und Korrelationstabellen

Anhang 1.1. Charaktertafeln

(zur Erklärung der folgenden Tabellen siehe auch unter [Wei82 und Hol75])

Punktgruppen: Schoenflies-Symbol (z.B.: C_i ; Tabelle A1.1.-2)

Untergruppen der jeweiligen Punktgruppe (z.B. für C_i ; Tabelle A1.1.-2): C_1 und C_i (Schoenflies-Symbol) bzw. 1 und $\bar{1}$ (Hermann/Mauguin-Symbol)

Symmetrietypen der jeweiligen Punktgruppe (z.B. für C_i ; Tabelle A1.1.-2): A_g und A_u

Charaktere: 0, 1, -1, 2, -2 und 3

Rotations-Symmetrietypen: R_x, R_y, R_z Translations-Symmetrietypen: T_x, T_y, T_z

IR-Aktivität:

- a = aktiv
- = inaktiv

Raman-Aktivität:

- p = Raman-aktiv als polarisierte Bande
- dp = Raman-aktiv als depolarisierte Bande
- tp = Raman-aktiv als totalpolarisierte Bande
- = inaktiv

Tabelle A1.1.-1 Charaktertafel der Punktgruppe C_1 (1).

C_1	C_1		IR	Raman
A	1	$R_x, R_y, R_z, T_x, T_y, T_z$	a	p

Tabelle A1.1.-2 Charaktertafel der Punktgruppe C_i ($\bar{1}$).

C_i	C_1	C_i		IR	Raman
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	-	p
A_u	1	-1	T_x, T_y, T_z	a	-

Tabelle A1.1.-3 Charaktertafel der Punktgruppe C_2 (2).

C_2	C_1	C_2		IR	Raman
A	1	1	T_z, R_z	a	p
B	1	-1	T_x, T_y, R_x, R_y	a	dp

Tabelle A1.1.-4 Charaktertafel der Punktgruppe C_s (m).

C_s	C_1	C_s		IR	Raman
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	a	p
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	a	dp

Tabelle A1.1.-5 Charaktertafel der Punktgruppe C_{2h} ($2/m$).

C_{2h}	C_1	C_2	C_i	C_s		IR	Raman
	1	2	$\bar{1}$	m			
A_g	1	1	1	1	R_z	-	p
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	-	dp
A_u	1	1	-1	-1	T_z	a	-
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	a	-

Tabelle A1.1.-6 Charaktertafel der Punktgruppe C_{3v} ($3m$).

C_{3v}	C_1	$2C_3$	$3C_2$		IR	Raman
	1	3	m			
A_1	1	1	1	T_z	a	p
A_2	1	1	-1	R_z	-	-
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	a	dp

Tabelle A1.1.-7 Charaktertafel der Punktgruppe D_{3d} ($\bar{3}m$).

D_{3d}	C_1	$2C_3$	$3C_2$	C_i	$2S_6$	$3C_2$		IR	Raman
	1	3	2	$\bar{1}$	$\bar{3}$	m			
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		-	p
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	-	-
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	-	dp
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		-	-
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	T_z	a	-
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(T_x, T_y)	a	-

Tabelle A1.1.-8 Charaktertafel der Punktgruppe T_d ($\bar{4}3m$).

T_d	C_1	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6C_2$		IR	Raman
	1	3	2	$\bar{4}$	m			
A_1	1	1	1	1	1		-	tp
A_2	1	1	1	-1	-1		-	-
E	2	-1	2	0	0		-	dp
F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	-	-
F_2	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)	a	dp

Anhang 1.2. Korrelationstabellen

(zur Erklärung der folgenden Tabellen siehe auch unter [Wei82 und Hol75])

Punktgruppen: Schoenflies-Symbol z.B.: C_{2h} ; Tabelle A1.2.-3

Untergruppen der jeweiligen Punktgruppe (z.B. für C_{2h} ; Tabelle A1.2.-3): C_2 , C_s , C_i und C_1 (Schoenflies-Symbol) bzw. 2, m, $\bar{1}$ und 1 (Hermann/Mauguin-Symbol)

Symmetrietypen der jeweiligen Punktgruppe (z.B. für C_{2h} ; Tabelle A1.2.-3): A_g , B_g , A_u und B_u

Symmetrietypen der jeweiligen Untergruppe (z.B. für die Untergruppe C_2 der Punktgruppe C_{2h} ; Tabelle A1.2.-3): A und B

Tabelle A1.2.-1 Korrelationstabelle der Punktgruppe $C_2(1)$.

C_2	C_1
	1
A	A
B	A

Tabelle A1.2.-2 Korrelationstabelle der Punktgruppe $C_s(m)$.

C_s	C_1
	1
A'	A
A''	A

Tabelle A1.2.-3 Korrelationstabelle der Punktgruppe $C_{2h}(2/m)$.

C_{2h}	C_2	C_s	C_i	C_1
	2	m	$\bar{1}$	1
A_g	A	A'	A_g	A
B_g	B	A''	A_g	A
A_u	A	A''	A_u	A
B_u	B	A'	A_u	A

Tabelle A1.2.-4 Korrelationstabelle der Punktgruppe $C_{3v}(3m)$.

C_{3v}	C_3	C_s	C_1
	3	m	1
A_1	A	A'	A
A_2	A	A''	A
E	E	A' + A''	2A

Tabelle A1.2.-5 Korrelationstabelle der Punktgruppe $D_{3d}(\bar{3}m)$ (auszugsweise; nur die in der Faktorgruppenanalyse von $Rb_3H(SeO_4)_2$ (Phase I) benötigten Untergruppen sind aufgeführt).

D_{3d}	C_{3v}	C_s	C_1
	$3m$	m	1
A_{1g}	A_1	A'	A
A_{2g}	A_2	A''	A
E_g	E	A' + A''	2A
A_{1u}	A_2	A''	A
A_{2u}	A_1	A'	A
E_u	E	A' + A''	2A

Tabelle A1.2.-6 Korrelationstabelle der Punktgruppe $T_d(\bar{4}3m)$

(zu Gruppe/Untergruppe Beziehungen der Punktgruppe T_d siehe auch Abbildung 3.3.-3).

T_d	T	D_{2d}	C_{3v}	S_4	D_2	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
	23	$\bar{4}2m$	$3m$	$\bar{4}$	222	mm2	3	2	m	1
A_1	A	A_1	A_1	A	A	A_1	A	A	A'	A
A_2	A	B_1	A_2	B	A	A_2	A	A	A''	A
E	E	A_1+B_1	E	A+B	2A	A_1+A_2	E	2A	A'+A''	2A
F_1	F	A_2+E	A_2+E	A+E	$B_1+B_2+B_3$	$A_2+B_1+B_2$	A+E	A+2B	A'+2A''	3A
F_2	F	B_2+E	A_1+E	B+E	$B_1+B_2+B_3$	$A_1+B_1+B_2$	A+E	A+2B	2A'+A''	3A

Anhang 2 - IR-Einkristallspektren

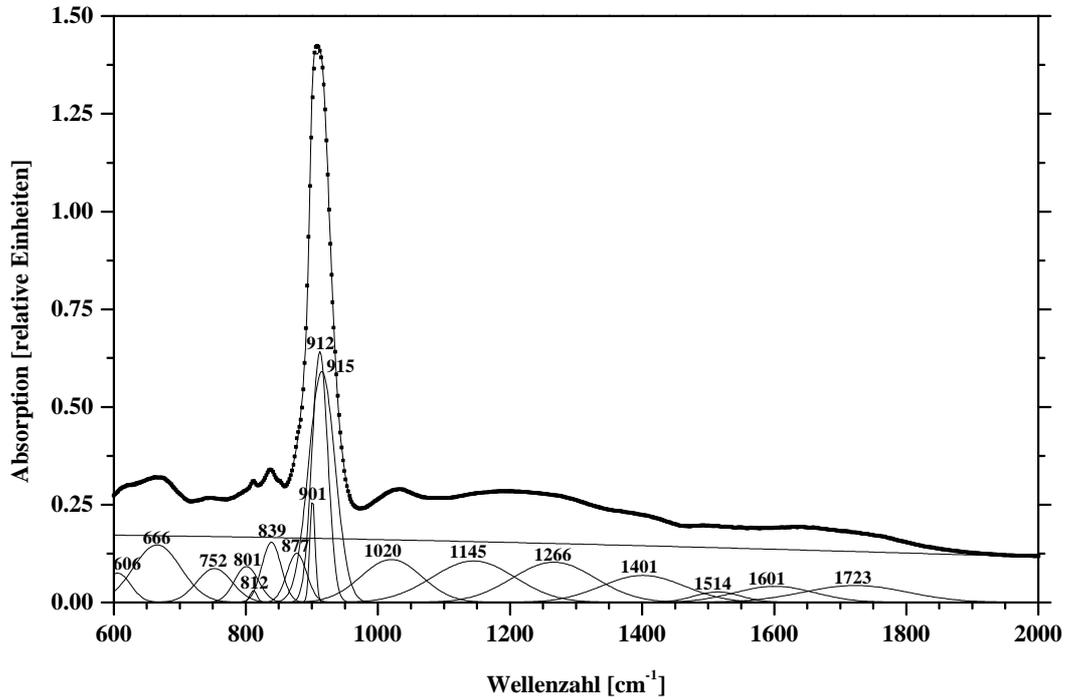


Abbildung A2.-1 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der monoklinen Phase III bei 298 K; Spektrenfit mit 16 Gauss-Funktionen (mit Frequenzangabe) sowie mit einer Untergrundfunktion; Messung RB5 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit K3: einhüllende, durchgezogene Linie).

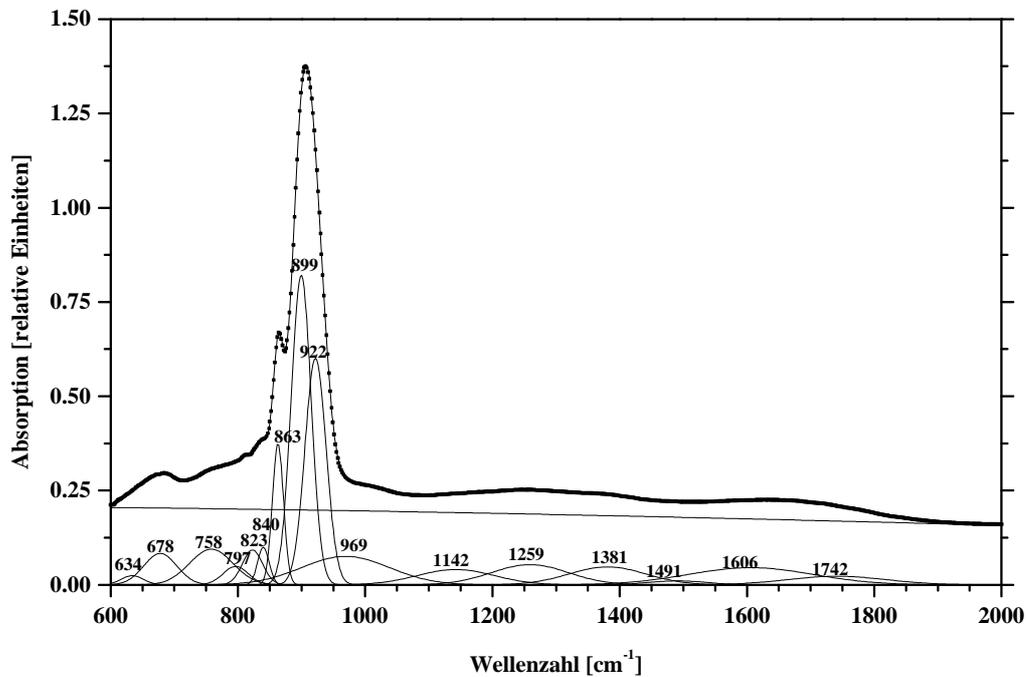


Abbildung A2.-2 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der trigonalen Phase I bei 483 K; Spektrenfit mit 16 Gauss-Funktionen (mit Frequenzangabe) sowie mit einer Untergrundfunktion; Messung RB5 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit K3: einhüllende, durchgezogene Linie).

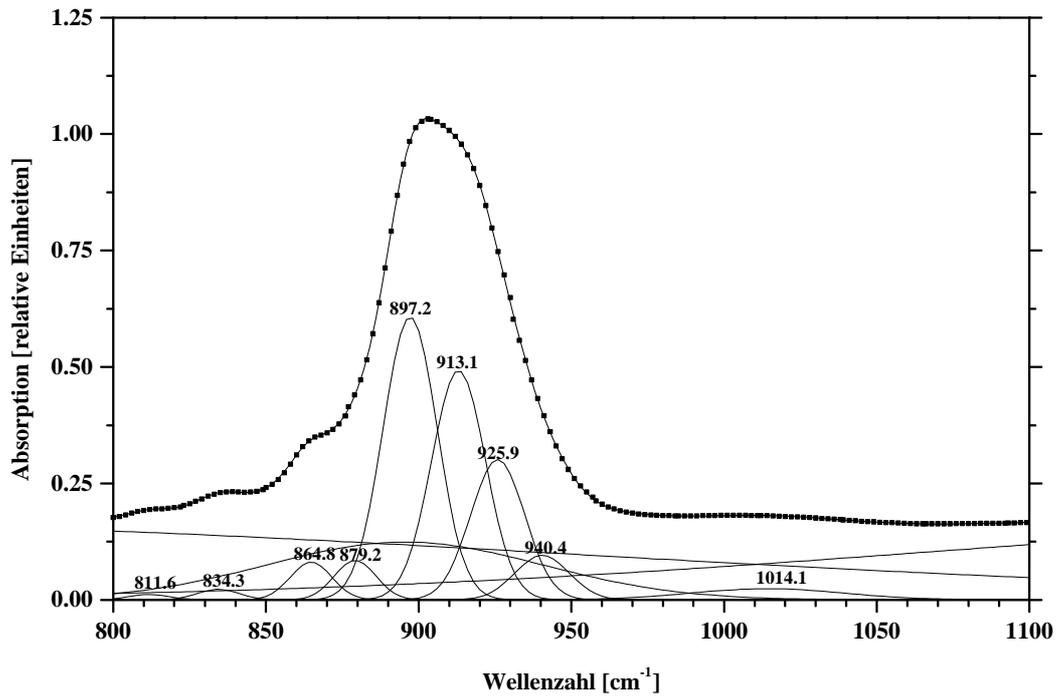


Abbildung A2.-3 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der monoklinen Phase III bei 442 K; Spektrenfit mit 9 Gauss-Funktionen (mit Frequenzangabe) sowie mit drei Untergrundfunktionen; Messung RB16 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit U1c: einhüllende, durchgezogene Linie).

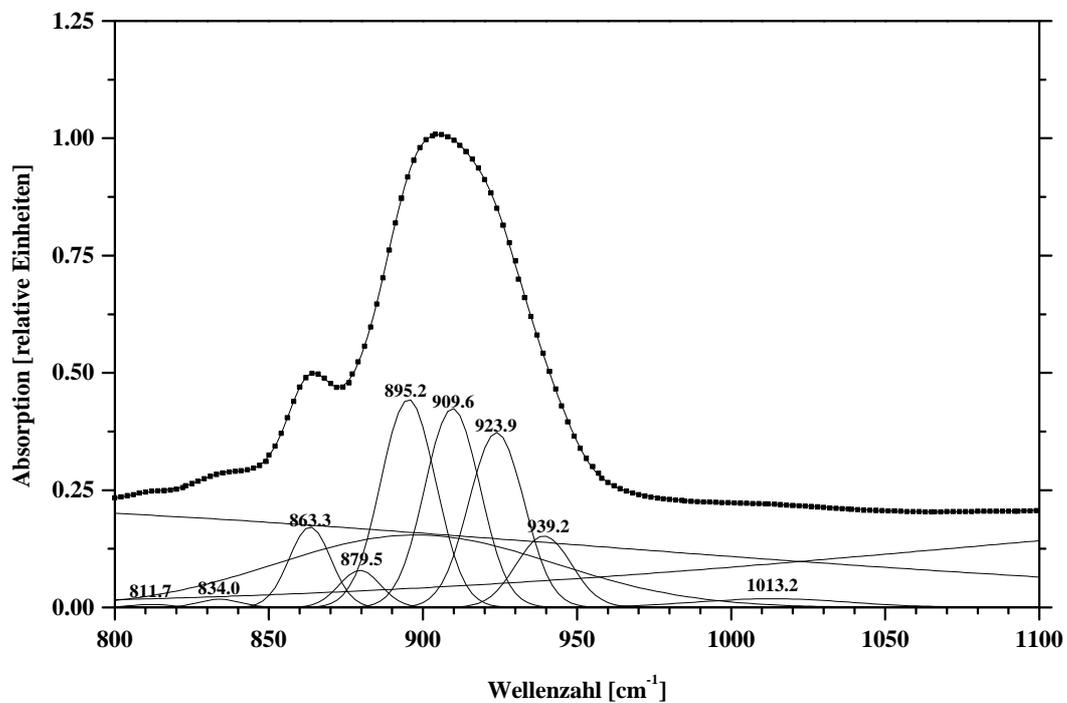


Abbildung A2.-4 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der trigonalen Phase I bei 462 K; Spektrenfit mit 9 Gauss-Funktionen (mit Frequenzangabe) sowie mit drei Untergrundfunktionen; Messung RB16 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit U1c: einhüllende, durchgezogene Linie).

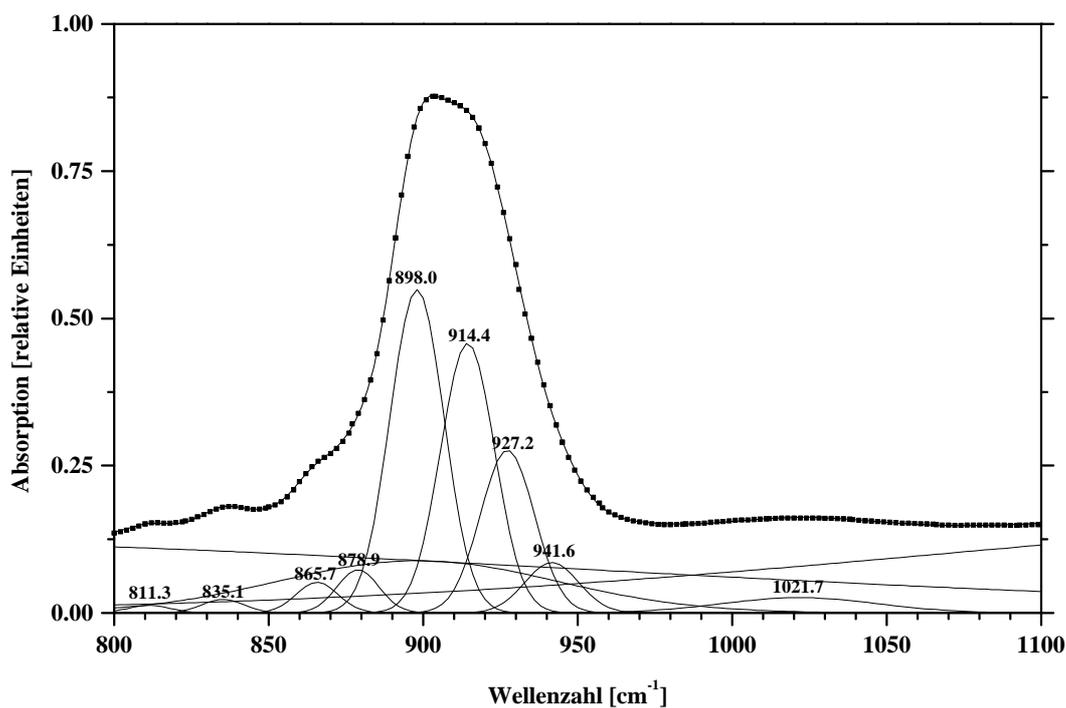


Abbildung A2.-5 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der monoklinen Phase III bei 403 K; Spektrenfit mit 9 Gauss-Funktionen (mit Frequenzangabe) sowie mit drei Untergrundfunktionen; Messung RB24 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit U1c: einhüllende, durchgezogene Linie).

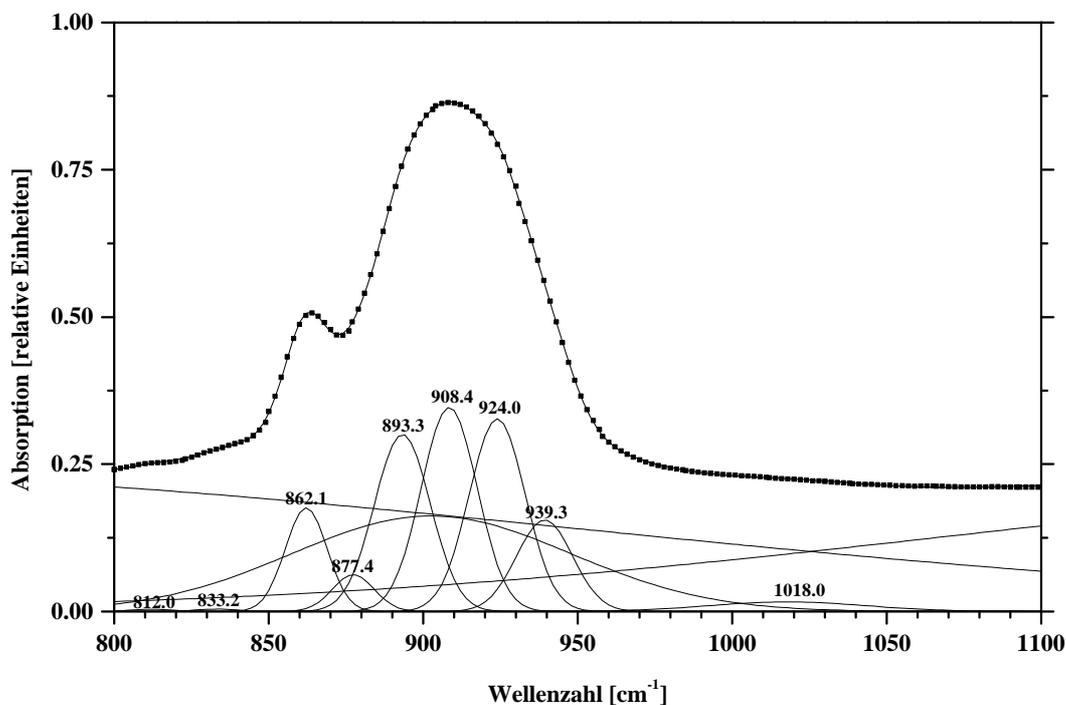


Abbildung A2.-6 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der trigonalen Phase III bei 503 K; Spektrenfit mit 9 Gauss-Funktionen (mit Frequenzangabe) sowie mit drei Untergrundfunktionen; Messung RB24 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit U1c: einhüllende, durchgezogene Linie).

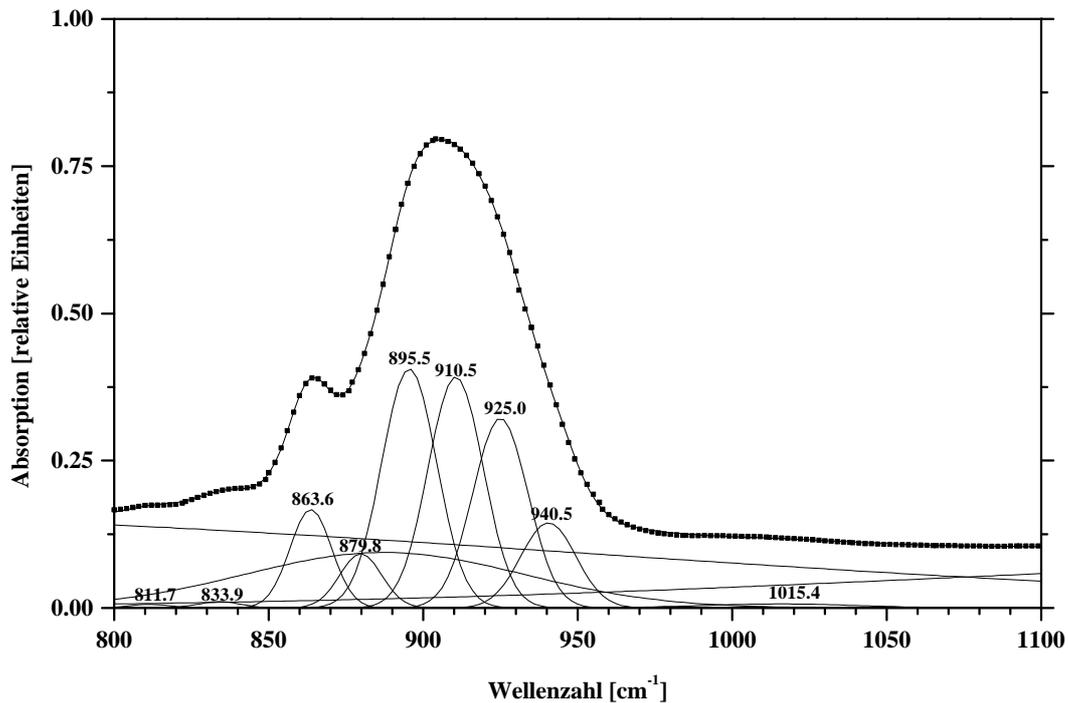


Abbildung A2.-7 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der trigonalen Phase I bei 463 K; Spektrenfit mit 9 Gauss-Funktionen (mit Frequenzangabe) sowie mit drei Untergrundfunktionen; Messung RB26 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit U1c: einhüllende, durchgezogene Linie).

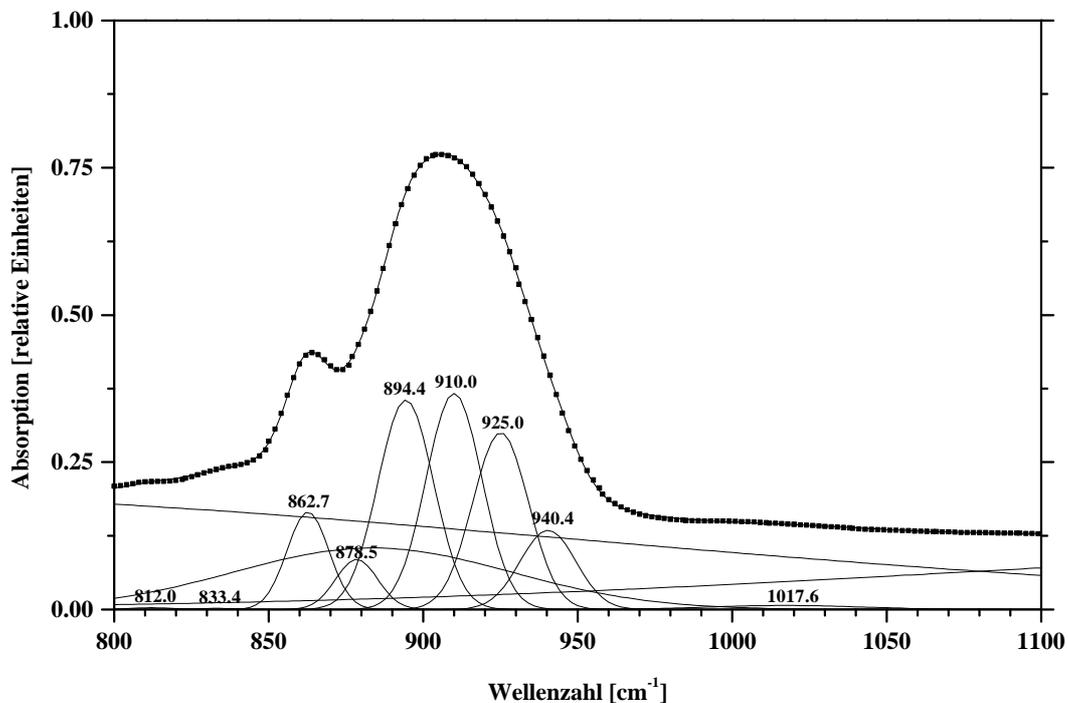


Abbildung A2.-8 IR-Einkristallspektren von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in der trigonalen Phase I bei 493 K; Spektrenfit mit 9 Gauss-Funktionen (mit Frequenzangabe) sowie mit drei Untergrundfunktionen; Messung RB26 (Meßwerte: schwarze Quadrate; Fit U1c: einhüllende, durchgezogene Linie).

Anhang 3 - Transmission und Wirkungsquerschnitte der NEAT-Daten

Die Transmission T bei einem Winkel von 90° zum einfallenden Neutronenstrahl und für eine bestimmte Wellenlänge λ ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$T_{90^\circ, \lambda} = \exp(-\sigma_{\text{total}} \cdot d \cdot N) \quad (\text{A3.-1})$$

Dabei ist d die Probendicke (für $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$: $d = 0.5$ cm und für Vanadium: $d = 0.2$ cm) und N_A die Anzahl der Wasserstoffatome pro Mol. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro cm^3 ist gegeben durch:

$$N = \frac{N_A \cdot \rho}{M_A} \quad (\text{A3.-2})$$

N_A ist die Avogadro-Konstante ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$), ρ die Probendichte ($\rho = 1.828$ g/cm³) und M_A das Molekulargewicht von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ($M_A = 542.34$ g/mol). Für die hier verwendete Probe ist damit $N = 2.026 \cdot 10^{21}$ Protonen pro cm^3 . Für σ_{total} gilt der in Gleichung 5.-14 gegebene Zusammenhang. Es müssen also zur Bestimmung des totalen Wirkungsquerschnitts sowohl die Absorptionsquerschnitte als auch die Streuquerschnitte der Substanz bekannt sein. Dabei müssen für den Streuquerschnitt die kohärenten und die inkohärenten Streuanteile betrachtet werden (siehe Gleichung 5.-8).

Der Absorptionsquerschnitt σ_a ist nach Gleichung 5.-13 vom Wellenvektor und damit von der Wellenlänge abhängig. Die Absorptionsquerschnitte für die gewünschten elastischen Wellenlängen wurden aus den Absorptionsquerschnitten für $\lambda = 1.794$ Å ($v = 2200$ ms⁻¹) berechnet. Diese Absorptionsquerschnitte wurden der Tabelle 5.-2 entnommen. Zur Durchführung der Umrechnung wurde folgende Gleichung verwendet:

$$\sigma_{a, \lambda} = \frac{\sigma_{a, 1.794 \text{ \AA}} \cdot \lambda}{1.794} \quad (\text{A3.-3})$$

Dabei setzt sich der Absorptionsquerschnitt von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ aus den Absorptionsquerschnitten der einzelnen Atomsorten des Selenats zusammen. Allgemein gilt folgender Zusammenhang:

$$\sigma_{a, \lambda, s} = \sum n_i \cdot \sigma_{a, \lambda, i} \quad (\text{A3.-4})$$

$\sigma_{a, \lambda, i}$ ist der Absorptionsquerschnitt einer Atomsorte der Substanz s und der Wert n_i die Anzahl der Atome dieser Sorte i in der betrachteten Formeleinheit. Für die bei den NEAT-Messungen verwendeten elastischen Wellenlängen sind die resultierenden Absorptionsquerschnitte für $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in Tabelle A3.-1 angegeben.

Zur Berechnung der Transmission mußten nun noch die Streuquerschnitte bestimmt werden. Dabei wurde zur Bestimmung des kohärenten Anteils der effektive kohärente Streuquerschnitt $\sigma_{\text{coh}}^{\text{eff}}$ verwendet.

Dieser Streuquerschnitt wurde aus Diffraktionsdaten von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ bestimmt. Diese Daten waren am E2 mit einer Wellenlänge von 1.221 \AA (siehe Abbildung A3.-2) und am NEAT mit einer Wellenlänge von 6.2 \AA gemessen worden. Bei der NEAT-Diffraktionsmessung wurden alle Zeitkanäle der 141 verwendeten Winkelgruppen aufsummiert, das resultierende NEAT-Diffraktogramm ist in Abbildung A3.-1 dargestellt.

Tabelle A3.-1 Absorptionsquerschnitte $\sigma_{a, \lambda}$ für $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ für die bei den NEAT-Messungen verwendeten elastischen Wellenlängen und für eine Wellenlänge von 1.794 \AA .

Wellenlänge λ [\AA] (elastisch)	$\sigma_{a, \lambda}$ [barn]
(1.794)	24.7843
6.20	85.6535
7.71	106.9005
10.00	138.6517

Zur Durchführung der Diffraktionsmessung am NEAT-Spektrometer wird eine spezielle Hardware-Detektorgruppierung verwendet. Die Diffraktionsmessungen am E2 wurden bei 498 K und die NEAT-Messung bei 460 K durchgeführt (NEAT-Datensatz #2583). Aus den trigonalen Strukturdaten von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ konnten die bei 6.2 \AA im Streuwinkelbereich von $0 \leq 2\Theta \leq 137^\circ$ vorhandenen fünf Bragg-Reflexe (bzw. sechs Bragg-Reflexe bis 180°) ausgerechnet werden (siehe Abbildung A3.-1).

Die Peakintegrale der fünf Bragg-Reflexe wurden aus den E2-Daten (Peakintegral bezeichnet mit $F_{(hkl)}$) und aus den NEAT-Daten (Peakintegral bezeichnet mit $N_{(hkl)}$) mit Hilfe von Gauss-Kurvenfits bestimmt. Dabei konnte durch Vergleich der theoretischen Reflexpositionen mit den gefitteten Reflexpositionen für das NEAT-Diffraktogramm eine Streuwinkelabweichung von $-0.39(3)^\circ$ bestimmt werden.

Mit der Annahme, daß sich die E2-Peakintegrale untereinander so verhalten wie die entsprechenden NEAT-Peakintegrale, war es möglich, eine Normierung der NEAT-Peakintegrale durchzuführen. Vor allem konnte dadurch die Intensität des $(1\ 1\ 0)$ -Reflexes für NEAT berechnet werden.

Dies war notwendig, da zur Bestimmung des effektiven kohärenten Streuquerschnitts alle Bragg-Reflexe im Winkelbereich bis 180° betrachtet werden müssen, mit NEAT jedoch nur Messungen bis 137° möglich waren. Die normierten NEAT-Peakintegrale $N_{(hkl)}$ für die sechs Bragg-Reflexe wurden folgendermaßen berechnet:

$$N_{(hkl)} = F_{(hkl)} \cdot N_{(015)} / F_{(015)} \quad (\text{A3.-5})$$

Weiterhin wurde die Fläche des inkohärenten „Untergrunds“ U_{inc} der NEAT-Messung pro Winkeleinheit $[\circ]$ bestimmt. Aus diesen Werten konnten nun die Integrale der gestreuten Intensitäten über 180° bestimmt werden.

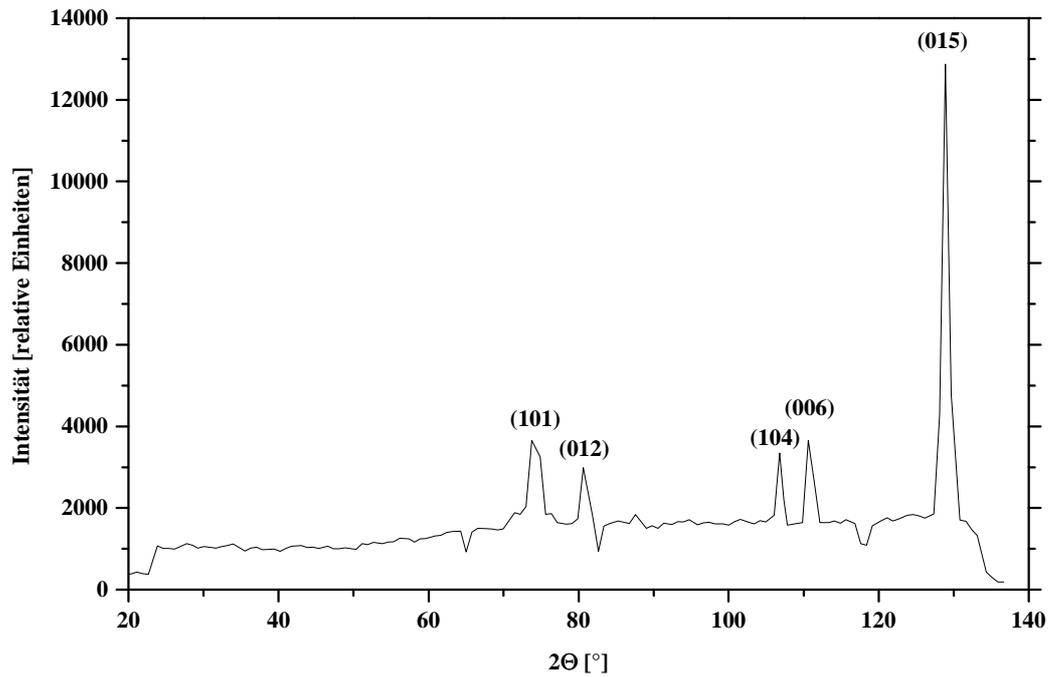


Abbildung A3.-1 NEAT-Diffraktionsmessung von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ mit einer elastischen Wellenlänge von 6.2 Å bei einer Temperatur von 460 K. Die Meßzeit betrug 2.7 Stunden (NEAT-Datensatz #2583).

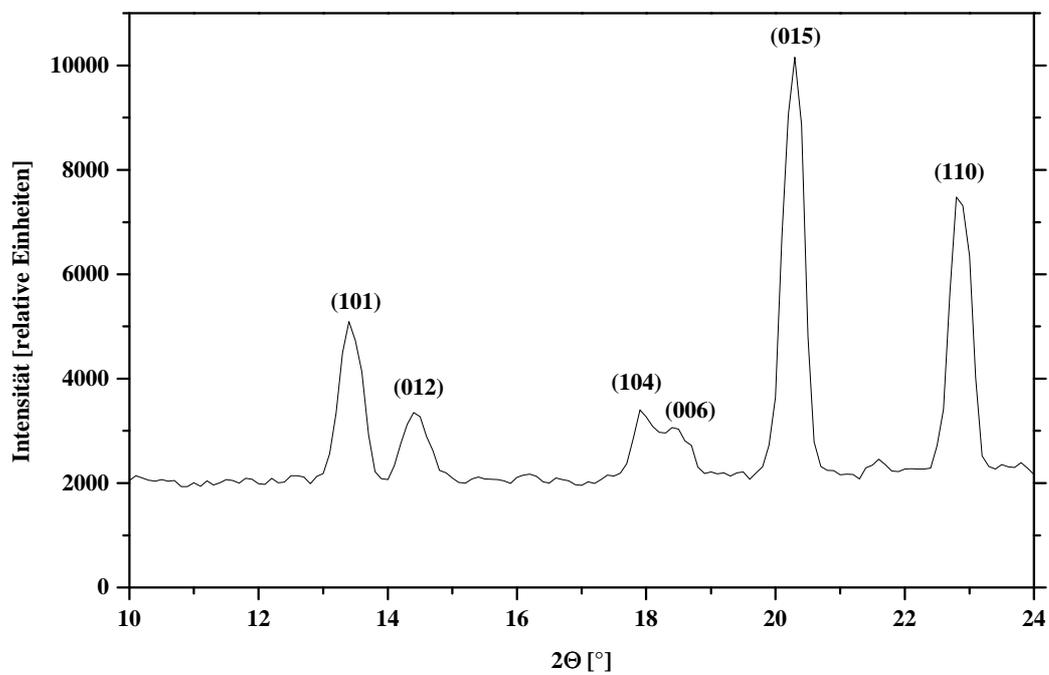


Abbildung A3.-2 E2-Diffraktionsmessung von $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ mit einer Wellenlänge von 1.221 Å bei einer Temperatur von 498 K.

Für den integralen kohärenten Anteil $\sum_{\text{coh}}^{\text{el}}$ (elastisch) gilt:

$$\sum_{\text{coh}}^{\text{el}} = \sum_{(\text{hkl})}^6 N_{(\text{hkl})} \cdot \sin \varphi_{(\text{hkl})} \quad (\text{A3.-6})$$

Für den Untergrund (nahezu vollständig inkohärent inelastisch) \sum_{U} gilt:

$$\sum_{\text{U}} = 180^\circ \cdot U_{\text{inc}} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{2/\pi} \sin \varphi \, d\varphi = \frac{720}{\pi} \cdot U_{\text{inc}} \quad (\text{A3.-7})$$

Der effektive kohärente Streuquerschnitt $\sigma_{\text{coh}}^{\text{eff}}$ der NEAT-Messung kann dann mit folgenden Zusammenhang ausgedrückt werden:

$$\sigma_{\text{coh}}^{\text{eff}} \approx \sigma_{\text{inc}}^{\text{Wasserstoff}} \cdot \sum_{\text{coh}}^{\text{el}} / \sum_{\text{U}} \quad (\text{A3.-8})$$

Der inkohärente Streuanteil wird mit dem des Wasserstoffs gleichgesetzt. Zusammen mit den effektiven kohärenten Streuquerschnitten der beiden anderen elastischen Wellenlängen werden die in Tabelle A3.-2 zusammengestellten Streuquerschnitte erhalten. Mit diesen Streuquerschnitten konnten die totalen Wirkungsquerschnitte und schließlich die Transmission der Probe bei den entsprechenden Auflösungen berechnet werden.

Tabelle A3.-2 Streuquerschnitte, totaler Wirkungsquerschnitt und Transmission für $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$.

Wellenlänge [Å] (elastisch)	σ_{inc} [barn]	$\sigma_{\text{coh}}^{\text{eff}}$ [barn]	σ_{s} [barn]	σ_{total} [barn]	T_{90°
6.20	80.208	4.659	84.867	170.5205	0.8414
7.71	80.208	2.500	82.708	189.6085	0.8252
10.00	80.208	2.000	82.208	220.8597	0.7995

Anhang 4 - Durch Bragg-Reflexe verursachte Streuanteile bei den NEAT-Messungen

Tabelle A4.-1 Durch Bragg-Reflexe verursachte zusätzliche kohärente elastische Streuanteile der NEAT-Messung mit $\lambda = 6.2 \text{ \AA}$ und $T = 500 \text{ K}$ (NEAT-Datensatz #2543).

Rb₃H(SeO₄)₂ Bragg-Reflex [hkl]	Betroffene Winkel- gruppe	Streu- winkel 2Θ [°]	Q [\AA^{-1}] elastisch	inkohärenter Streuanteil, nicht normiert	kohärenter Streuanteil, nicht normiert	normierter kohärenter Streuanteil
101	9	70.70	1.173	0.9305	0.6468	0.6951
012	10	77.75	1.272	0.9220	0.5764	0.6252
104	14	105.40	1.612	0.8886	0.4528	0.5096
006	15	112.75	1.688	0.8797	0.6979	0.7933
015	17	126.75	1.812	0.8628	3.2747	3.7954

Tabelle A4.-2 Durch Bragg-Reflexe verursachte zusätzliche kohärente elastische Streuanteile der NEAT-Messung mit $\lambda = 6.2 \text{ \AA}$ und $T = 480 \text{ K}$ (NEAT-Datensatz #2573).

Rb₃H(SeO₄)₂ Bragg-Reflex [hkl]	Betroffene Winkel- gruppe	Streu- winkel 2Θ [°]	Q [\AA^{-1}] elastisch	inkohärenter Streuanteil, nicht normiert	kohärenter Streuanteil, nicht normiert	normierter kohärenter Streuanteil
101	9	70.70	1.173	0.9132	0.5280	0.5782
012	10	77.75	1.272	0.9062	0.5708	0.6299
104	14	105.40	1.612	0.8788	0.4564	0.5194
006	15	112.75	1.688	0.8716	0.6831	0.7837
015	17	126.75	1.812	0.8577	3.2270	3.7624

Tabelle A4.-3 Durch Bragg-Reflexe verursachte zusätzliche kohärente elastische Streuanteile der NEAT-Messung mit $\lambda = 6.2 \text{ \AA}$ und $T = 460 \text{ K}$ (NEAT-Datensatz #2584).

Rb₃H(SeO₄)₂ Bragg-Reflex [hkl]	Betroffene Winkel- gruppe	Streu- winkel 2Θ [°]	Q [\AA^{-1}] elastisch	inkohärenter Streuanteil, nicht normiert	kohärenter Streuanteil, nicht normiert	normierter kohärenter Streuanteil
101	9	70.70	1.173	0.9200	0.4064	0.4417
012	10	77.75	1.272	0.9131	0.6242	0.6835
104	14	105.40	1.612	0.8862	0.4911	0.5541
006	15	112.75	1.688	0.8791	0.6879	0.7825
015	17	126.75	1.812	0.8655	3.354	3.8751

Tabelle A4.-4 Durch Bragg-Reflexe verursachte zusätzliche kohärente elastische Streuanteile der NEAT-Messung mit $\lambda = 7.71 \text{ \AA}$ und $T = 500 \text{ K}$ (NEAT-Datensatz #2566).

Rb₃H(SeO₄)₂ Bragg-Reflex [hkl]	Betroffene Winkel- gruppe	Streu- winkel 2Θ [°]	Q [\AA^{-1}] elastisch	inkohärenter Streuanteil, nicht normiert	kohärenter Streuanteil, nicht normiert	normierter kohärenter Streuanteil
101	13	98.70	1.237	0.1398	0.2173	1.5548
012	14	105.40	1.296	0.1387	0.1174	0.8464

Anhang 5 - Durch Bragg-Reflexe verursachte Streuanteile bei den IN10-Messungen

Tabelle A5.-1 Durch Bragg-Reflexe verursachte zusätzliche kohärente elastische Streuanteile der IN10-Messung mit T = 500 K (IN10-Datensatz #9588).

Rb₃H(SeO₄)₂ Bragg-Reflex [hkl]	Betroffene Winkel- gruppe	Streu- winkel 2Θ [°]	Q [\AA^{-1}] elastisch	inkohärenter Streuanteil, nicht normiert	kohärenter Streuanteil, nicht normiert	normierter kohärenter Streuanteil
101 + 012	5	88.00	1.392	0.8106	0.1614	0.1991
104 + 006	6	110.00	1.642	0.7912	0.2258	0.2853
015	7	130.50	1.820	0.7732	1.0768	1.3927

Tabelle A5.-2 Durch Bragg-Reflexe verursachte zusätzliche kohärente elastische Streuanteile der IN10-Messung mit T = 480 K (IN10-Datensatz #9587).

Rb₃H(SeO₄)₂ Bragg-Reflex [hkl]	Betroffene Winkel- gruppe	Streu- winkel 2Θ [°]	Q [\AA^{-1}] elastisch	inkohärenter Streuanteil, nicht normiert	kohärenter Streuanteil, nicht normiert	normierter kohärenter Streuanteil
101 + 012	5	88.00	1.392	0.8339	0.2002	0.2400
104 + 006	6	110.00	1.642	0.8169	0.2451	0.3000
015	7	130.50	1.820	0.8011	1.1139	1.3904

Tabelle A5.-3 Durch Bragg-Reflexe verursachte zusätzliche kohärente elastische Streuanteile der IN10-Messung mit T = 460 K (IN10-Datensatz #9586).

Rb₃H(SeO₄)₂ Bragg-Reflex [hkl]	Betroffene Winkel- gruppe	Streu- winkel 2Θ [°]	Q [\AA^{-1}] elastisch	inkohärenter Streuanteil, nicht normiert	kohärenter Streuanteil, nicht normiert	normierter kohärenter Streuanteil
101 + 012	5	88.00	1.392	0.8924	0.2346	0.2629
104 + 006	6	110.00	1.642	0.8825	0.2535	0.2872
015	7	130.50	1.820	0.8730	1.1730	1.3437

Literaturverzeichnis

- [Bac77] Bacon G.E., Neutron Scattering in Chemistry, Butterworths (1977), London
- [Bar87] Baranov A.I., Makarova I.P., Muradyan L.A., Tregubchenko A.V., Shuvalov L.A. und Simonov V.I., Phase Transitions and Proton Conductivity in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Crystals, Sov. Phys. Crystallogr., **32**(1987)400-407
- [Bar89] Baranov A.I., Neutron Diffraction Data of Phase Transitions of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, Communication of the Joint Institut for Nuclear Research, P14-89-592, Dubna 1989
- [Bée88] Bée M., Quasielastic Neutron Scattering, Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science, Adam Hilger (1988), Bristol
- [Bel93] Belushkin A.V., Tomkinson J., Shuvalov L.A., Inelastic Neutron Scattering Study of Proton dynamics in $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, J. Phys. II France, **3**(1993)217-225
- [Bel94] Belushkin A.V., Carlile C.J., Shuvalov L.A., The Diffusion of Protons in some Hydrogen Bonded Crystals by Quasielastic Neutron Scattering, in Quasielastic Neutron Scattering, World Scientific (1994), Singapore
- [Boh94] Bohn A., Strukturelle Untersuchungen am Protonenleiter $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, Diplomarbeit, TU Berlin (1994)
- [Boh95] Bohn A., Melzer R., Sonntag R., Lechner R.E., Schuck G. und Langer K., Structural Study of the High and Low Temperature Phases of the Proton Conductor $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, Solid States Ionics, **77**(1995)111-117
- [Bor76] Borchardt-Ott W., Kristallographie - Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Springer Verlag (1976), Berlin
- [Che97] Chen R.H., Chen T.M., Studies of Ferroelastic Domain Structures in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Cystals, J. Physy. Chem Solids, **58**(1997)161-171
- [Col92] Colomban Ph., Novak A., in: Proton Conductors, ed. Ph. Colomban, Cambridge University Press (1992), Cambridge
- [Coo92] Cook J.C., Petry W., Heidemann A., Barthélemy, A Dynamic Range Upgrade for Neutron Backscattering Spectroscopy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **A312**(1992)553-560
- [Dac91] Dachs H., Beugungsmethoden zum Studium der kondensierten Materie, Berichte des Hahn-Meitner-Instituts (HMI-B), HMI-B 496 (1991), Berlin
- [Dia75] Dianoux A.J., Ghosh R.E., Hervet H., Lechner R.E., IN5-Program Package for Experiment Preparation and Data Reduction, User's Guide, Technical Report Nr. 75D16T, ILL (1975), Grenoble

- [Dil94] Dilanyan P.A, Sinitsyn V.V., Shekhtman V.Sh., Baranov A.I. und Shuvalov L.A., The Discovery of an Intermediate Phase between the Low-Conducting and Super-Protonic Phases in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Crystal, *Crystallography Reports*, **39**(1994)428-430
- [Eva62] Evans J.C., Narrow Transmission Regions within broad Infrared Absorption Bands in Solids, *Spectrochimica Acta*, **18**(1962)507-512
- [Fat72] Fateley W.G., Dollish F.R., McDevitt N.T. und Bentley F.F., *The Correlation Method*, Wiley-Interscience (1972), New York
- [Fey97] Feynman R.P., *Six Not-So-Easy Pieces*, Addison-Wesley Publishing Company (1997), Reading
- [Fil91] Fillaux F., Lautié A., Tomkinson J., Kearley G.J., Proton Transfer Dynamics in the Hydrogen Bond. Inelastic Neutron Scattering, Infrared and Raman Spectra of $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, *Chem. Phys.*, **154**(1991)135-144
- [Fit94] Fitter J., Untersuchung der molekularen Dynamik in Purpurmembranen mit quasielastisch inkohärenter Neutronenstreuung, Dissertation, FU Berlin (1994)
- [Fit97] Fitter J., User Manual for FITMO (NEAT TOF-Data Analysing Programm), HMI (1997), Berlin
- [Fou89] Fourati N., Kamoun M., Daoud A., Vibrational Study of Trirubidium Hydrogen Disulfate $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, *Phase Transitions*, **18**(1989)87-92
- [Fuk92] Fukai M., Matsuo T., Suga H. und Ichikawa M., Calorimetric Study of the Deuteration Effect on the Phase Behaviour in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$, *Solid State Communications*, **84**(1992)545-549
- [Fuk96] Fukami T., Nakasone K. und Furukawa K., Crystal Structure of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in Phase V, *phys. Stat. Sol. (a)*, **153**(1996)1-4
- [Ges92] Gesi K., Low-Temperature Phase Transitions in $\text{Rb}_3\text{H}_{1-x}\text{D}_x(\text{XO}_4)$ (X: S,Se), *J. Phys. Soc. Japan*, **61**(1992)162-167
- [Gme60] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, Teil B, Lieferung 2, Verlag Chemie (1960), Weinheim
- [Gme81] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Selenium, Supplement Volume B1, 8th Edition, Springer Verlag (1981), Berlin
- [Gos04] Gossner B., Untersuchung polymorpher Körper, *Z. Krist.*, **38**(1904)157-168
- [Gus98] Gustafsson T., Ichikawa M., Olovsson I., Studies on the Symmetry of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$, *Journal of the Korean Physical Society*, **32**(1998)199-201
- [Hös96] Hösch A. (1996), private Mitteilung
- [Hol75] Hollas J.M., *Die Symmetrie von Molekülen*, Walter de Gruyter (1975), Berlin

- [Hos94] Hossain M.A., Srivastava J.P., Sattar A., Khulbe P.K., Bist H.D., A Study of Phase Transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ Crystals through Raman Scattering, Phys. Stat. Sol., **141**(1994), 335-344
- [Hov54] Van Hove L, Correlation in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles, Phys. Rev., **95**(1954)249-262
- [How80] Howe A.T., Shilton M.G., J. Solid State Chem, **34**(1989)149
- [Ich79] Ichikawa M., Phase Transitions in Trirubidium Hydrogen Diselenate $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, J. Phys. Soc. Jpn., **47**(1979)681-682
- [Ich90] Ichikawa M., Gustafsson T., Motida K., Olovsson I. und Gesi K., Temperature Dependence of Lattice Constants of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, a 'Zero-Dimensional' H-bonded Crystal, Ferroelectrics, **108**(1990)307-312
- [Ich92] Ichikawa M., Gustafsson T. und Olovsson I., Structure of $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ at 25, 110 and 297 K, Acta Cryst., **C48**(1992)603-607
- [Ich93] Ichikawa M., Gustafsson T. und Olovsson I., Linear Relation between Transition Temperature and H-bond Distance in $\text{M}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -Type Crystals (M = K, Rb, Cs) with 0-Dimensional H-Bond Network, Solid State Communications, **87**(1993)349-353
- [Im91] IMSL Math/Library, Fortran subroutines for mathematical applications, User's Manual, Version 2.0, IMSL (1991)
- [Int87] International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry, D. Reidel Publishing Company (1987), Dordrecht
- [Jos82] Joswig W., Fuess H., Neutron Diffraction Study of the Hydrogen Bond in Trisodium Hydrogenbissulphate and a Survey of Very Short O-H · · · O Bonds, Acta Cryst., **B38**(1982)2798-2801
- [Kam87] Kamoun M., Halouani M., Daoud A., Phase Transitions in Triammonium Hydrogen Diselenate $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, Phase Transitions, **9**(1987)327-335
- [Kau95] Kaung P., Kasahara M., Yagi T., Raman Scattering of $\text{K}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ Single Crystals, Ferroelectrics, **170**(1995)175-180
- [Kau96] Kaung P., Kasahara M., Yagi T., Study on the Phase Transition of $\text{K}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ by the Raman Scattering of the Internal ν_2 Mode, J. of the Phys.Soc. of Japan, **65**(1996)1114-1118
- [Kea95] Kearley G.J., A Review of the Analysis of Molecular Vibrations Using INS, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **354**(1995)53-58
- [Kle90] Kleber W., Einführung in die Kristallographie, 17.Auflage, Verlag Technik (1990), Berlin

- [Koe77] Koester L., Steyerl A., Neutron Physics, Springer Tracts in Modern Physics Vol.80, Springer Verlag (1977), Berlin
- [Kre88] Kreuer K.D., Hampele M., Dolde K., Rabenau A., Solid State Ionics, **28-30**(1988)589
- [Kre92] Kreuer K.D., Dippel Th., Hainovsky N.G., Maier J., Proton Conductivity and their Structural and Chemical Peculiarities, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **96**(1992)1736-1742
- [Lan77] Langer K., Abu-Eid R.M., Measurement of the Polarized Absorption Spectra of Synthetic Transition Metal-Bearing Silicate Microcrystals in the Spectral Range 44,000 - 4,000 cm^{-1} , Physics and Chemistry of Minerals, **1**(1977)273-299
- [Lea79] Leadbetter A.J., Lechner R.E., in „The Plastically Crystalline State“, ed. Sherwood J.N., J. Wiley & sons (1979), Chichester, pp. 285-320
- [Lec82] Lechner R.E., Riekel C., Anwendungen der Neutronenstreuung in der Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft (1982), Wiesbaden
- [Lec83] Lechner R.E., Neutron Scattering Studies of Diffusion in Solids, in: Mass Transport in Solids, Plenum Press (1983), New York, pp. 169-226
- [Lec85] Lechner R.E., Resolution and Intensity of TOF-TOF Spectrometer, Neutron Scattering in the 'Nineties, IAEA-CN-46/72P, International Atomic Energy Agency (1985), Wien, pp. 401-407
- [Lec91a] Lechner R.E., Optimization of a Multi-Disk Chopper Spectrometer for Cold Neutron Scattering Experiments, ICANS-XI Proceedings, KEK Report 90-25, 717-732, KEK (1991), Tsukuba
- [Lec91b] Lechner R.E. and Mezei F., Optimization of the Transmission of a Double-Trumpet Neutron Beam Compressor, ICANS-XI Proceedings, KEK Report 90-25, 919-929, KEK (1991), Tsukuba
- [Lec92] Lechner R.E., Optimization of the chopper system for the cold-neutron time-of-flight spectrometer NEAT at the HMI, Berlin, Physica B, **180&181**(1992)973-977
- [Lec93] Lechner R.E., Dippel Th., Marx R., Lamprecht I., Proton Diffusion Mechanism in three Solid Phases of $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Solid State Ionics, **61**(1993)47-54
- [Lec94] Lechner R.E., Structural aspects of diffusive proton motion in some complex systems, in: Proceedings of the Quasielastic Neutron Scattering Workshop QENS'93 in San Sebastián (Spain), World Scientific (1994), Singapore, pp. 62-92
- [Lec95a] Lechner R.E. (1995), Dippel T., Renz W., Unveröffentlichte Untersuchung die am MPI Stuttgart durchgeführt wurde.
- [Lec95b] Lechner R.E., Effects of low-dimensionality in Solid-State Protonic Conductors, Solid State Ionics, **77**(1995)280-286

- [Lec95c] Lechner R.E., Neutron Investigations of Superprotonic Conductors, *Ferroelectrics*, **167**(1995)83-98
- [Lec96a] Lechner R.E., Melzer R., Fitter J., First QINS Results from the TOF-Spectrometer NEAT, *Physica B*, **226**(1996)86-91
- [Lec96b] Lechner R.E., NEAT experiments at BENSC, *Neutron News*, **7**(1996)9-11
- [Lec96c] Lechner R.E., Quasielastische Neutronenstreuung mit dem Spektrometer „NEAT“, HMI Jahresbericht 1995, Hahn-Meitner-Institut (1996), Berlin
- [Lec98] Lechner R.E. (1998), persönliche Mitteilung
- [Lec99] Lechner R.E. (1999), Unveröffentlichte Untersuchung.
- [Lus90] Lushnikov S.G., Siny I.G., Acoustic Anomalies at Superionic-Ferroelastic Phase Transition in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, *Ferroelectrics*, **106**(1990)237-242
- [Lus91] Lushnikov S.G., Shuvalov L.A., Brillouin Scattering and Dispersion of the Sound Velocity in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, *Ferroelectrics*, **124**(1991)409-414
- [Mak86] Makarova I.P., Verin I.A., Shchagina N.M., Crystal Structure of Rubidium Hydroselenate $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **31**(1986)105-106
- [Mat61] Matossi F., Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen, Springer Verlag (1961), Berlin
- [Mats98a] Matsumoto Y., Raman Scattering Study of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Single Crystal in High Temperature Phases, *Journal of the Physical Society of Japan*, **67**(1998)2215-2217
- [Mats98b] Matsumoto Y., Raman Scattering Study of $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Single Crystal in High Temperature Phases, *Journal of the Physical Society of Japan*, **67**(1998)3316-3317
- [Mel96a] Melzer R., Struktur und Dynamik in zwei-dimensionalen Protonenleitern $\text{Me}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (Me = NH_4 , K, Rb, Cs), Habilitationsschrift, TU Berlin (1996)
- [Mel96b] Melzer R., Sonntag R., Knight K.S., $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ at 4K by Neutron Powder Diffraction, *Acta Cryst.*, **C52**(1996)1061-1063
- [Mel96c] Melzer R., Wessels T., Reehuis M., The Structure of the Proton Conducting Phase of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ at 470K, *Solid State Ionics*, **92**(1996)119-127
- [Mel96d] Melzer R., The Rhombohedral-Rhombohedral Phase Transition of the Proton Conductor $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ at 337K, *Solid State Ionics*, **83**(1996)275-282
- [Mel96e] Melzer R. (1996), Unveröffentlichte Untersuchungen.
- [Mer88] Merinov B.V., Bolotina N.B., Baranov A.I., Shuvalov L.A., Crystal Structure of $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (T=295K) and its Changes at Phase Transitions, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **33**(1988)824-827

[Mer97] Merinov B-V., Localization of Hydrogen Atoms in Protonic Conductors with a Dynamically Disordered Network of Hydrogen Bonds: Effect of Anomalous Manifestation of Hydrogen Atoms on Electron-Density Maps, *Crystallography Reports*, **42**(1997)906-917

[Nak55] Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R.E., Stretching Frequencies as a Function of Distances in Hydrogen Bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(1955)6480-6486

[Nak86] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience (1986), New York

[Nov74] Novak A., Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of Spectroscopic and Crystallographic Data, in *Structure and Bonding*, Springer Verlag, Berlin, **18**(1974)177-216

[Ori97] ORIGIN, Version 5.0, Windows NT, Microcal Software, Inc. (1997), Northampton

[Pae62a] Paetzold R., Amoulong H., Die Schwingungsspektren von Hydrogenselenaten und die Struktur wäßriger Alkalihydrogenselenatlösungen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **317**(1962)166-175

[Pae62b] Paetzold R. und Amoulong H., Das Schwingungsspektrum der Selensäure und des Selensäuremonohydrats sowie die Konstitutio wäßriger Selensäurelösungen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **317**(1962)288-301

[Par95] Parker S.F., Horton K.E., Tomkinson J., The TFXA User-Guide, Internal Report No. RAL-95-036, Rutherford Appleton Laboratory (1995), Chilton UK

[Paw88] Pawlowski A., Pawlaczyk Cz., Electric Conductivity and Capacity Studies of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Single Crystal near the High Temperature Phase Transition, *Ferroelectrics*, **81**(1988)201-206

[Pea95] Peakfit Version 4.0 (1995), PC-Version, Win32, Jandel Scientific Europe, Erkrath

[Pen86] Penfold J., Tomkinson J., The ISIS Time Focused Crystal Spectrometer, TFXA, Internal Report No. RAL-86-019, Rutherford Appleton Laboratory (1986), Chilton UK

[Pie92] Pietraszko A., Lukaszewicz K. und Augustyniak M.A., Structure of Phase III of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, *Acta Cryst.*, **C48**(1992)2069-2071

[Pie93] Pietraszko A., Lukaszewicz K., Crystal Structure of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in the Low Temperature Phase IV, *Bulletin of the polish academy of sciences, chemistry*, **41**(1993)157-162

[Pie99] Pietraszko A., Hilczer B., Pawlowski A., Structural Aspects of Fast Proton Transport in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Single Crystals, *Solid State Ionics*, **119**(1999)281-288

[Rai92] Raimbault G., Romain F., Lautié A., Raman and Infrared Study of Structural Phase Transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$, *J. Raman Spectroscopy*, **23**(1992)147-154

- [Ran95] Randel O.G., SQW for Beginners Version 1.0, Technical Report, ILL (1995), Grenoble
- [Rie90] Rieutord F., INX - Program for Time-Of-Flight Data Reduction, Users's Guide, Technical Report Nr. 90RI17T, ILL (1990), Grenoble
- [Rud96] Rudolph W., Structure and Dissociation of the Hydrogen Sulphate Ion in Aqueous Solution over a Broad temperature Range: A Raman Study, Z. Phys. Chem., **194**(1996)73-95
- [Scha92] Schatz G., Weidinger A., Nukleare Festkörperphysik, 2.Auflage, Teubner Verlag (1992), Stuttgart
- [Sche93] Scherm R., Fak. B., Properties and Production of Neutrons, in: Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies, Volume I, Kapitel V, HERCULES, ed. Baruchel J., Hodeau J-L, Lehmann M.S., Regnard J-R., Schlenker C., Springer Verlag (1993), Berlin
- [Sch91] Schranz W., Dolinar P., Fuith A., Warhanek H., Optical Studies of the Ferroelastic Phase Transitions in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, Phase Transitions, **34**(1991)189-204
- [Sea74] Sears V.F., Slow-neutron Multiple Scattering, Advances in Physics, **24**(1974)1-45
- [Sea89] Sears V.F., Neutron Optics, Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter, ed. Lovesey S.W., Mitchell E.W., Oxford Univ. Press (1989), New York
- [Shc90] Shchepetil'nikov B.V., Baranov A.I., Shuvalov L.A. und Shchagina N.M., Interaction of Elastic Waves with the Proton Subsystem in the $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Crystal, Sov. Phys. Solid State **32**(1990)1676-1681
- [Ste91] Steiner Th., Saenger W., Lechner R.E., Dynamics of Orientationally Disordered Hydrogen Bonds and of Water Molecules in a Molecular Cage - A Quasielastic Neutron Scattering Study of β -cyclodextrin*11H₂O, Molecular Physics, **72**(1991)1211-1232
- [Sur95a] Suresh G., Ratheesh R., Nayar V.U., Ichikawa M., Keresztury G., IR and Polarized Raman Spectra of a Single Crystal $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in the Ferroelastic Phase, Spectrochimica Acta, **51A**(1995)429-435
- [Sur95b] Suresh G., Ratheesh R., Nayar V.U., Ichikawa M., Spectroscopic Investigation of a Single Crystal $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, Ferroelectrics, **173**(1995)257-265
- [Sur 96] Suresh G., Ratheesh R., Nayar V.U., Ichikawa M., Raman Spectroscopic Investigation on the Phase Transitions in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ Single Crystals, Spectrochimica Acta, **52A**(1996)465-470
- [Tho95] Thomas J., Refinement Strategy in Structural Studies of Crystalline Solid State Proton Conductors, Solid State Ionics, **77**(1995)275-279
- [Tom98] Tomikawa K., Kanno H., Raman Study of Sulfuric Acid at Low Temperatures, J. Phys. Chem., **A102**(1998)6082-6088

- [Tur72] Turrell G., Infrared and raman spectra of crystals, Academic Press (1972), London
- [Vid90] Videnova-Adrabinska V., Polarized IR and Raman Study of the $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ Single Crystal, J. of Mol. Structure, **237**(1990)367-388
- [Wal63] Walrafen G.E., Raman Spectral Studies of Aqueous Solution of Selenic Acid, J. Chem. Phys., **39**(1963)1479-1492
- [Wei82] Weidlein J., Müller U., Dehnicke K., Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag (1982), Stuttgart
- [Wes95] Wessels T., $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ und seine $(\text{NH}_4)^+$ -führenden Mischkristalle: Struktur, Protonenleitfähigkeit und deren Dimensionalität, Diplomarbeit, TU Berlin (1995)
- [Wil55] Wilson E.B., Decius J.C. und Cross P.C., Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Dover Publications, Inc. (1955), New York
- [Wöl87] Wölfel E.R., Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse, 3. Auflage, Verlag Vieweg (1987), Braunschweig
- [Yuz96] Yuzyuk Y.I., Dmitriev V.P., Rabkin L.M., Gregora I., Smutny F., Shuvalov L.A., Raman Scattering in the Proton Conductor $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, Solid State Ionics, **91**(1996)145-153
- [Zel89] Zelezny V., Petzelt J., Goncharov Yu.G., Kozlov G.V., Volkov A.A., Pawlowski A., Far Infrared Properties of $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Protonic Conductor, Solid State Ionics, **36**(1989)175-178
- [Zel90] Zelezny V., Petzelt J., Pawlowski A., Baranov A.I., Shchagina N.M., Infrared Properties of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ and $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, Ferroelectrics, **107**(1990)145-149

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Hahn-Meitner-Institut Berlin und am Institut für Angewandte Geowissenschaften I der Technischen Universität Berlin.

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

- meinem Betreuer und „Doktorvater“ Dr. R.E. Lechner, der sich geduldig mit meinen Datenfits auseinandersetzte, mir mit vielen gemeinsamen Diskussionen weiterhalf, stets hilfreich zur Seite stand und mir viel über die Wunderwelt der Neutronen erklären konnte,
- meinem „Doktorvater“ Prof. Dr. K. Langer für geduldige Erklärungen, gelegentliche Belehrungen und viele fruchtbare Diskussionen, auf meinen Weg zum Abschluß dieser Arbeit,
- dem Instrument-Team des IN10-Spektrometers am ILL für die Betreuung bei den Messungen und für die schöne Zeit in Grenoble,
- dem Instrument-Team des TFXA-Spektrometers am Rutherford Appleton Laboratory für die Hilfestellung bei der Durchführung der Messung,
- dem „guten Geist“ des FTIR-MS Spektrometers an der TU Berlin, Dr. A. Hösch für tatkräftige Unterstützung und Erklärungen,
- Dr. R. Melzer für einige „Tips“ und angeregtes Fachsimpeln,
- meiner Mutter für alle Hilfe, freundliche Unterstützung und „Nervennahrung“,
- meiner Lebensgefährtin Alexandra Eßl für ihre Geduld, gute Laune und Hilfe,
- meinem Weggefährten und Freund Andreas Bohn für produktive Gespräche, Probenherstellung und gemeinsame Projekte,
- meinen Freunden Andreas Fürstenau, Dorte und Bente Christiansen sowie dem Team in der Torstrasse für die Unterstützung und Hilfe,
- allen Kollegen vom HMI und vom Institut für Angewandte Geowissenschaften I der TU Berlin für ihre vielfältige Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliches:

URL: <http://www.b-net.de/schuck>

Email: schuck@b-net.de

Geboren:

am 2. Oktober 1968, in Berlin

Eltern:

Fliesenlegermeister Jürgen Schuck und Hotelfachfrau Helga Schuck, geb. Schwidewsky.

Schul- und Universitätsausbildung:

1975-1981

Einschulung und Besuch der Hans-Fechner-Grundschule in Berlin.

1981-1985

Besuch der Herbert-Hoover-Oberschule in Berlin.

1985-1988

Besuch des Oberstufenzentrums für Elektrotechnik-Nachrichtentechnik in Berlin, 7. Juni 1988 Abitur.

1988-1994

Studium der Mineralogie an der TU Berlin.

Letzte mündliche Prüfung am 8. Juli 1993. Abgabe der Diplomarbeit am 30. September 1994.

Beschäftigungsverhältnisse:

1991-1994

Studentische Hilfskraft am Institut für Mineralogie und Kristallographie der TU Berlin.

1994

Mitarbeiter am HMI Berlin. Strukturuntersuchungen im Rahmen meiner Diplomarbeit.

1995

Mitarbeiter am HMI Berlin, Mitarbeit an der Inbetriebnahme des NEAT-Flugzeitspektrometers.

1996-1999

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Geowissenschaften I. der TU Berlin im Rahmen des DFG-Projekts LA 324/33-1.

2000

Freier Mitarbeiter und freier Berater im IT-Bereich (Datendesign, XML-Entwicklung).

Wissenschaftliche Veröffentlichungen:

- G. Schuck, R. Melzer, R. Sonntag, R.E. Lechner, A. Bohn, K. Langer und M. Casciola, Structural aspects of the dehydation of $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, *Solid State Ionics*, **41** (1995) 55-62
- A. Bohn, R. Melzer, R. Sonntag, R.E. Lechner, G. Schuck und K. Langer, Structural study of the high and low temperature phases of the proton conductor $Rb_3H(SeO_4)_2$, *Solid State Ionics*, **41** (1995) 111-117
- M. Koch-Müller, K. Langer, G. Schuck und H. Behrens, Crystal chemistry and infrared spectroscopy in the OH-stretching region of synthetic staurolites, *Eur. J. Mineral.*, **9** (1997) 67-82

Mitgliedschaften:

- a. Deutsche Mineralogische Gesellschaft (DMG)
- b. Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (DGK)

