Untersuchungen der Struktur von "Antiferroelektrischem" (NH₄)₂H₃IO₆ mit Kernresonanzmethoden

Doctoral Thesis**Author(s):**

Kind, Raymond

Publication date:

1971

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000107361>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. Nr. 4643

Untersuchungen der Struktur
von „Antiferroelektrischem“ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$
mit Kernresonanzmethoden

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

Eidgenössischen Technischen
Hochschule Zürich

vorgelegt von

Raymond Kind

Dipl. Phys. ETH
geboren am 6. April 1937
von Genf

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Gränicher, Referent
Prof. Dr. W. Känzig, Korreferent

Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York
1971

*Meinen Eltern und meiner Frau
in Dankbarkeit*

Sonderdruck aus
Physik der kondensierten Materie, 13, 217—245 (1971)
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
Printed in Germany — © by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1971

Untersuchungen der Struktur von „antiferroelektrischem“ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ mit Kernresonanzmethoden

R. KIND

Laboratorium für Festkörperphysik, Eidgenössische Technische Hochschule,
CH-8049 Hönggerberg, Zürich (Schweiz)

Eingegangen am 8. Juli 1971

Structure Investigations of “Antiferroelectric” $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ by Nuclear Resonance Methods

The orientations and asymmetry parameters of the EFG tensors at the different lattice sites of I^{127} in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ have been determined by proton-iodine crossover relaxation at room temperature and at 94°K . Based on these results it was possible to prove the existence of superstructure for the hexagonal a - and c -directions and to reduce the number of allowed space groups of the low temperature phase to two: $R\bar{3}c$ and $R32$. In both space groups half of the hydrogen bonds remain symmetric and only half of them become asymmetric (ordered) on lowering the temperature through the phase transition, but only in $R32$ there are antipolar sublattices. The transition entropies calculated for this model of the hydrogen arrangement agree fairly well with the measured value. With the evidence available it is not possible to rule out one of the two space groups.

In $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ wurden für beide Phasen die Orientierungen und Asymmetrieparameter der EFG-Tensoren für die verschiedenen Jodplätze mit Hilfe der Jod-Proton-Crossrelaxation bestimmt. Aufgrund der erhaltenen Resultate war es möglich, das Auftreten von Überstruktur in den hexagonalen a - und c -Richtungen nachzuweisen und die Anzahl der möglichen Raumgruppen der TT-Phase auf zwei zu reduzieren: $R\bar{3}c$ und $R32$. Für beide Raumgruppen bleibt unterhalb der Phasenumwandlung die eine Hälfte der Wasserstoffbrücken symmetrisch, während die andere Hälfte asymmetrisch wird; doch nur $R32$ besitzt antipolare Untergitter. Die Übergangsentropien, welche für diese Protonenanordnungen berechnet wurden, stimmen mit dem gemessenen Wert recht gut überein. Sie gestatten aber nicht zu entscheiden, welche Raumgruppe die richtige ist.

1. Einleitung

An Diammoniumtrihydrogenorthoperjodat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ besteht seit langem Interesse, weil seine Struktur bezüglich der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Koordinationspolyedern der Sauerstoffatome mit derjenigen des ferroelektrischen KH_2PO_4 (KDP) und des antiferroelektrischen $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) sehr verwandt ist. Man weiß heute, daß bei KDP der Übergang von der paraelektrischen zur ferroelektrischen Phase (Curietemperatur) mit einem spontan einsetzenden kollektiven Ordnen der Protonen verknüpft ist. Aus einer im Zeitmittel symmetrischen Lage zwischen benachbarten PO_4 -Tetraedern erfolgt eine Lokalisierung der Protonen innerhalb der Wasserstoffbrücken in einer asymmetrischen Lage, die mit der Richtung der Spontanpolarisation zusammenhängt und sich gleichzeitig mit ihr durch Anlegen eines elektrischen Feldes umklappen läßt. Aufgrund der Resultate, welche Baertschi [1] in seiner Dissertation über die Phasenumwandlung in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ beschreibt, mußte jedoch Ferro-

elektrizität für beide Substanzen ausgeschlossen werden. Die Anomalie in der spezifischen Wärme wurde dennoch einer Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung der Wasserstoffbrücken zugeschrieben, da damals röntgenographisch keine Strukturänderung festgestellt werden konnte.

Die Entdeckung der Antiferroelektrizität von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) [2] gab zu weiteren Untersuchungen in unserem Laboratorium Anlaß, deren Resultate im Übersichtsartikel von Gränicher und Mitarbeitern [3] ihren Niederschlag fanden. Die bisher erarbeiteten Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ ist gekennzeichnet durch eine Phasenumwandlung

- bei 253°K,
- mit einem DK-Abfall bei sinkender Temperatur,
- ohne Curie-Weiss-Verhalten in der Hochtemperaturphase,
- ohne Temperaturhysterese der DK,
- mit einer großen Umwandlungsentropie (1,40 cal/grd mol),
- mit einer Überstruktur in der Tieftemperaturphase in Richtung der hexagonalen a -Achse,
- ohne wesentliche Änderung der Gitterkonstanten, abgesehen von der Überstruktur,
- unter Beibehaltung des rhomboedrischen Translationsgitters, und
- mit einer Verschiebung der Umwandlungstemperatur zu einem wesentlich höheren Wert bei Deuterierung der Substanz.

Weder oberhalb noch unterhalb der Phasenumwandlung werden Feldabhängigkeit der DK, Piezoeffekt oder eine makroskopische spontane Polarisation beobachtet.

Die große Umwandlungsentropie und der Deuterierungseffekt zeigen, daß es sich bei der Phasenumwandlung von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ um eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung der Wasserstoffbrücken handelt. Einige der Resultate sprechen für eine paraelektrisch-antiferroelektrische Umwandlung. Es fehlten jedoch eindeutige Beweise für das Auftreten von antiparallel polarisierten Untergittern in der Tieftemperaturphase. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Bestimmung der elektrischen Feldgradiententensoren (EFG-Tensoren) mit Hilfe der Kernquadrupolwechselwirkung zum Nachweis von antipolaren Untergittern in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$.

Der Nachweis der Kernquadrupolübergänge des Jods war nur durch Crossrelaxation über das Protonenspinsystem des Kristalls möglich. Durch die Bestimmung der EFG-Tensoren aller Jodplätze in der Tieftemperaturphase gelang es, die Überstruktur auch in der hexagonalen c -Richtung nachzuweisen und die mit allen Daten verträglichen zwei Raumgruppen ($R\bar{3}c$ und $R32$) der Struktur zu bestimmen. Die Umwandlungsentropie, die aufgrund der gewonnenen Modellvorstellungen der Tieftemperaturphase berechnet wurde, brachte gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

2. Restriktionen im EFG-Tensor durch die Kristallsymmetrie

Durch Kernspinresonanzen läßt sich die Quadrupol-Wechselwirkung untersuchen, welche proportional zum elektrischen Quadrupolmoment eQ der untersuchten Kernart und zum elektrischen Feldgradient $V_{ij} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j}$ (EFG-Tensor)

am Ort des Kerns ist [4]. Da die Kristallfelder gewisse Symmetrieeigenschaften haben, treten unabhängig vom Bindungscharakter der Kristalle für den EFG-Tensor am Ort eines Gitterpunktes gewisse Restriktionen bezüglich Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ und den Orientierungen der Hauptachsen (x, y, z) auf. Der EFG-Tensor hat die Symmetrie des betrachteten Gitterpunktes. Für bestimmte Punktsymmetrien sind alle Komponenten des EFG-Tensors gleich null. So sind z. B. im Zentrum von regulären Atompolyedern keine Feldgradienten vorhanden. Jedoch können kleine Störungen in der Regularität der Polyeder oder kleine Verschiebungen des betrachteten Kerns aus dem Zentrum zu starken Quadrupolwechselwirkungen Anlaß geben.

Tabelle 1 zeigt den Zusammenhang zwischen dem EFG-Tensor am Ort eines Kerns und der Punktsymmetrie der betreffenden Atomlage.

Tabelle 1

Punktsymmetrie am Ort des Kerns	Auswirkungen auf den EFG-Tensor
1, $\bar{1}$	keine
2, $\bar{2}$	Eine der Hauptachsen parallel zu 2
m ($= \bar{2}$) und $2/m$	Eine der Hauptachsen normal zur Spiegelebene, die beiden andern liegen in der Spiegelebene.
3, $\bar{3}$, 4, $\bar{4}$, 6, $\bar{6}$,	V_{zz} parallel zur Rotationsachse; $\eta = 0$
<i>Kombinationen:</i>	
orthorhombisch: 222, mmm , $mm2$	Alle Hauptachsen parallel zu den kristallographischen Achsen.
kubisch: 23, $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$	$V_{zz} = V_{yy} = V_{xx} = 0$

Da der EFG-Tensor invariant ist gegenüber der Operation $\bar{1}$, kann man z. B. eine 2zählige Achse nicht von einer zu ihr senkrechten Spiegelebene unterscheiden. Außer den Restriktionen von Tabelle 1 gilt noch der folgende Satz: Atome in kristallographisch gleichwertigen Punktlagen besitzen äquivalente EFG-Tensoren, d. h. solche, deren Hauptachsenrichtungen und Komponenten sich durch die Symmetrioperationen des Kristalls ineinander überführen lassen.

Für die NQR-Spektroskopie ist vor allem die Umkehrung dieses Satzes von Bedeutung: Findet man in einem Kristall für Atomkerne der gleichen Sorte nach Betrag und Asymmetrieparameter gleiche EFG-Tensoren und lassen sich diese durch Symmetrioperationen (bezogen auf die Kristallachsen) ineinander überführen, so sind sie äquivalent und folglich gehören diese Kerne zu gleichwertigen Punktlagen.

Shimomura [5] benützt diese Umkehrung, allerdings ohne sie zu formulieren, für die Bestimmung der Kristallsymmetrie. Aus der Anzahl der Orientierungen von äquivalenten EFG-Tensoren läßt sich die Lauesymmetriegruppe bestimmen. Seine Schlußfolgerung, wonach die Zeemananalyse nicht mehr Aussagen liefert als die Lauenmethode in der Röntgenkristallographie, ist aber nicht richtig. In der NMR-NQR-Spektroskopie kann man z. B. sehr gut einzelne Atomsorten unterscheiden, was mit der Lauenmethode nicht möglich ist. Die Voraussetzung für eine

Auswertung dieser zusätzlichen Information ist selbstverständlich die Kenntnis der genauen chemischen Formel der untersuchten Substanz. Am Beispiel von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ wird unter 6.2 gezeigt, daß sogar der Nachweis eines Symmetrie-zentrums möglich ist, sofern man genügend viele verschiedene Punktlagen analysieren kann.

3. Doppelresonanz

3.1 Thermodynamisches Modell

In vielen Fällen gelingt der direkte Nachweis eines Kernresonanzüberganges infolge geringer Spindichte oder großer Unschärfe der Energieniveaus nicht. Diese Erfahrung mußten wir leider auch beim Jodspinsystem von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ machen. Es erwies sich aber als möglich, durch Anwendung einer Doppelresonanzmethode solche Übergänge auf dem Umweg über ein zweites Spinsystem der Untersuchung zugänglich zu machen. Die Resonanz dieses zweiten Spinsystems, genannt *A*-Spinsystem, muß starke Signale mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen. Durch Verändern der äußeren Bedingungen bringt man die Resonanzfrequenzen beider Spinsysteme zur Übereinstimmung. Dadurch tritt zwischen den Systemen eine Kopplung auf, die als Änderung des Relaxationsverhaltens des *A*-Spinsystems beobachtet werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, Übergänge in *B*-Spinsystemen der Dichte $10^{15} - 10^{16}$ Spins/cm³ nachzuweisen.

Für die Beschreibung der Vorgänge bei der Doppelresonanz eignet sich am besten ein thermodynamisches Modell (Fig. 1). Man kann einem Spinsystem eine Spintemperatur T_s zuschreiben. Sie läßt sich von außen auf zwei Arten verändern:

a) Durch Anlegen oder Verändern eines äußeren Magnetfeldes H_0 (z. B. adiabatische Entmagnetisierung).

Fig. 1. Thermodynamisches Modell von zwei gekoppelten Spinsystemen

b) Durch Sättigung eines Kernresonanzüberganges durch Einstrahlen eines Hochfrequenzmagnetfelds H_1 bei der Larmorfrequenz.

Die Kopplung des Spinsystems mit dem „Gitter“ (Wärmereservoir der Temperatur T_G) wird in unserem Modell als Wärmeleiter dargestellt. Die dabei auftretende charakteristische Zeitkonstante T_1 (Spin-Gitter-Relaxationszeit) ist von der Wärmekapazität des Spinsystems und vom Widerstand des Wärmeleiters abhängig. Der systeminterne Energieausgleich wird durch die Spindiffusion gewährleistet. Dabei sind vor allem ‚Spin-Flips‘ (gekoppeltes Umkappen von zwei Spins) wirksam.

Sind mehrere Spinsysteme in einem Kristall vorhanden, so relaxiert jedes für sich mit einem eigenen T_1 gegen das Gitter. ‚Spin-Flips‘ zwischen zwei Spins aus verschiedenen Systemen werden durch einen bestimmten Term der Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Hamiltonoperator beschrieben.

Dieser Kopplungsterm ist verschwindend klein, sofern nicht in den beiden Systemen gleichgroße Differenzen zwischen zwei Energieniveaus auftreten und nicht gleichzeitig $\Delta m_1 + \Delta m_2 = 0$ gilt (Bedingung für Spin-Flips). Dies bedeutet, daß die als *Crossrelaxation* bezeichnete Kopplung dann groß wird, wenn beide Systeme eine Resonanz bei der gleichen Frequenz haben. Wegen der Unschärfe der Energieniveaus genügt dazu bereits ein Überlappen der Resonanzkurven. Für die exakte theoretische Behandlung der Crossrelaxation wird auf die Literatur [6, 13, 14, 15, 16] verwiesen. Diese Arbeiten ermöglichen Abschätzungen der Crossrelaxationsrate und der zu erwartenden Empfindlichkeit.

Im Rahmen des thermodynamischen Modells (Fig. 1) werden nun zwei grundsätzlich verschiedene Arten von Meßmethoden besprochen.

3.2 Die Nullfeldmethode

Die Nullfeldmethode nach Slusher und Hahn [6] beruht thermodynamisch gesehen auf einer Spintemperaturmessung im A -Spinsystem. Als Maß dafür dient die Magnetisierung M_z , welche mit der Spintemperatur in einfachen Fällen wie folgt verknüpft ist:

$$M_z = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3 k T_s} H_0$$

Die A -Spins werden solange in einem Magnetfeld H_0 belassen, bis sich das thermische Gleichgewicht mit dem Gitter eingestellt hat ($T_A = T_G$). Anschließend werden sie durch adiabatische Entmagnetisierung stark abgekühlt durch Reduktion des Magnetfeldes bis auf den Wert H_L , das lokale Feld der Kernmomente.

$$T_A = T_G H_L / H_0$$

Die Magnetisierung zerfällt jetzt mit einer Zeitkonstanten T_{1d} , welche im allgemeinen kürzer als das Hochfeld- T_1 ist. Unmittelbar nach dem Ausschalten von H_0 wird für eine bestimmte Dauer τ_0 ein Hochfrequenzfeld H_{1B} der Frequenz ν_B zur Anregung von B -Übergängen eingeschaltet. Die Crossrelaxation zwischen den beiden Systemen wird dann am größten, wenn die Bedingungen $\gamma_B H_{1B} = \gamma_A H_L$ und $\nu_B = \nu_Q$ erfüllt sind, wobei ν_Q eine Übergangsfrequenz im B -System ist. Durch die Anregung eines B -Überganges wird das B -Spinsystem geheizt und es tritt wegen der Crossrelaxation ein Energietransport von B nach A auf, welcher die

Spintemperatur im A -System erhöht. Sofort nach dem Ausschalten des H_{1B} -Feldes wird das Magnetfeld H_0 wieder eingeschaltet und mit einer Impulsmethode die übriggebliebene Magnetisierung im A -Spinsystem gemessen. Der beschriebene Zyklus wird mehrmals wiederholt, um durch das Variieren von ν_B über einen möglichst großen Bereich, die unbekannten B -Übergänge anzuregen. Eine Abnahme von M_{zA} am Ende eines Zyklus zeigt eine Resonanz im B -System an.

Die Problematik dieses Experiments ist das Ein- und Ausschalten von H_0 , da dies sehr schnell im Vergleich zu T_{1A} zu erfolgen hat. Auch das genaue Einhalten des Zeitplans (wichtig für reproduzierbare Messungen von M_z) stellt, namentlich bei kürzeren T_{1A} , einige Anforderungen an Apparatur und Experimentator. Aus diesem Grund sollte T_{1A} einen Wert von 20 sec nicht unterschreiten. Je länger T_{1A} ist, desto länger ist die verfügbare Zeit für die $A-B$ -Kopplung, was entscheidenden Einfluß auf die Empfindlichkeit der Methode hat.

3.3 Nebenschlußmethode

Die Nebenschlußmethode nach Woessner und Gutowsky [7] basiert auf einer T_1 -Messung des A -Spinsystems. Messungen an LiF haben gezeigt, daß ein Überlappen der Lithium- und der Fluor-Resonanzkurve zu einer starken Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit des Lithiums führt. Der Wärmetransport zum Gitter wickelt sich dann hauptsächlich über den Nebenschluß $\text{Li} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{Gitter}$ ab. Der gleiche Effekt wurde auch von Feher und Scovil [8] bei der EPR von Gd^{+++} und Ce^{+++} in Lanthanaethylsulfat im Zusammenhang mit MASER-Untersuchungen beobachtet. Bei einer Gd^{+++} - T_1 -Messung als Funktion des Winkels θ zwischen H_0 und der Kristallfeldachse wurde beim Übergang $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ bei einem bestimmten θ eine massive T_1 -Verkürzung festgestellt. Bei genau dieser Orientierung hat ein Übergang im Ce^{+++} -System die gleiche Resonanzfrequenz, was zu einem Nebenschluß $\text{Gd}^{+++} \rightarrow \text{Ce}^{+++} \rightarrow \text{Gitter}$ führt.

Woessner und Gutowsky [7] haben die systematische Verwendung dieses Effekts zum Nachweis von schwachen NQ-Übergängen vorgeschlagen. Die ersten Messungen wurden zur Bestimmung der Ba^{135} - und Ba^{137} -NQ-Kopplungskonstanten in $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9, 10] und in $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11] durchgeführt. Als A -Spinsystem dienten dabei die Protonen des Kristallwassers. Es handelt sich hier um die Detektion von sog. „rare spin systems“, weil die Isotopenanteile im natürlichen Vorkommen nur 6,6% für Ba^{135} und 11,3% für Ba^{137} betragen. In einer neueren Arbeit über KH_2AsO_4 hingegen war die Messung deshalb nur mit Hilfe der Crossrelaxation möglich, weil die Linienbreiten der reinen NQ-Übergänge groß sind [12].

Thermodynamisch läßt sich die Methode wie folgt erklären: Beide Spinsysteme werden durch das Einstrahlen der gemeinsamen Resonanzfrequenz geheizt, die zur Messung von T_{1A} dient. Infolge der verschiedenen T_1 , γ und C (Wärmekapazität) erhalten sie verschiedene Spintemperaturen $T_A \neq T_B$, wobei im Fall von Quadrupolwechselwirkung im B -System $T_{1A} \gg T_{1B}$ ist und deshalb $T_A > T_B$ wird. Die Temperatur des B -Systems wird sich dann so einstellen, daß die Bedingung $\dot{Q}_{A-B} + \dot{Q}_{HF-B} = \dot{Q}_{B-\text{Gitter}}$ erfüllt ist ($\dot{Q}$ = Energiefluß). Es zeigt sich, daß auch für die Nebenschlußmethode ein möglichst großes T_{1A} erwünscht ist, damit schwache Nebenschlüsse sichtbar werden.

4. Berechnung der Werte der äußeren Parameter, für welche Crossrelaxation eintritt

Als Beispiel für diese Berechnung dient die Jod¹²⁷-Proton-Crossrelaxation. In beiden Spinsystemen muß die Differenz zwischen zwei Energieniveaus mit $\Delta m = 1$ gleich groß sein. Für das Protonensystem wird die Berechnung sehr einfach, da keine Quadrupolwechselwirkung vorhanden ist.

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_\text{P} &= -\gamma_\text{P} \hbar H_0 I_z \\ E_m &= -\gamma_\text{P} \hbar H_0 m & m = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ \hbar \nu &= \Delta E & \nu = \gamma_\text{P} H_0\end{aligned}$$

Für das Jodspinsystem muß die Quadrupolwechselwirkung miteinbezogen werden.

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_\text{I} &= -\gamma_\text{I} \hbar H_0 I - K \sum_{\mu=-2}^{\mu=+2} F_\mu Q_{-\mu} \\ K &= e Q/4 I (2 I - 1) \\ \left. \begin{aligned} F_0 &= e q \\ F_{\pm 1} &= 0 \\ F_{\pm 2} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \eta e q \end{aligned} \right\} \text{EFG-Tensor in Hauptachsenform} \\ Q_0 &= (3 I_z^2 - I^2) \\ Q_{\pm 1} &= \frac{\sqrt{6}}{2} [I_z (I_x \pm i I_y) + (I_x \pm i I_y) I_z] \\ Q_{\pm 2} &= \frac{\sqrt{6}}{2} (I_x \pm i I_y)^2\end{aligned}$$

Daraus lassen sich die Matrixelemente des Hamiltonoperators berechnen:

$$\begin{aligned}\langle m | \mathcal{H} | m \rangle &= -\gamma_\text{I} \hbar H_0^z m - e^2 q Q \frac{[3 m^2 - (I + 1) I]}{4 I (2 I - 1)} \\ \langle m \pm 1 | \mathcal{H} | m \rangle &= -\frac{1}{2} \gamma_\text{I} \hbar (H_0^x \mp i H_0^y) [I (I + 1) - m (m \pm 1)]^{1/2} \\ \langle m \pm 2 | \mathcal{H} | m \rangle &= -e^2 q Q \eta \frac{[I (I + 1) - (m \pm 1) (m \pm 2)]^{1/2}}{8 I (2 I - 1)} \\ &\quad \times [I (I + 1) - m (m \pm 1)]^{1/2}\end{aligned}$$

Die Einführung eines Parameters R [17], der das Verhältnis von magnetischer Energie zur Quadrupolenergie darstellt, erlaubt es, die Konstante $e^2 q Q$ aus der Matrix auszuklammern.

$$\begin{aligned}R &= \frac{4 \mu H_0}{e^2 q Q} = \frac{4 \gamma_\text{I} \hbar H_0 I_\text{I}}{e^2 q Q} \\ \langle m | \mathcal{H} | m \rangle &= -e^2 q Q \left\{ R \frac{H_0^z}{|H_0|} \cdot \frac{m}{4 I} - \frac{[3 m^2 - I (I + 1)]}{4 I (2 I - 1)} \right\} \\ \langle m \pm 1 | \mathcal{H} | m \rangle &= -e^2 q Q \left\{ R \frac{H_0^x \mp i H_0^y}{|H_0|} \frac{[I (I + 1) - m (m \pm 1)]^{1/2}}{8 I} \right\} \\ \langle m \pm 2 | \mathcal{H} | m \rangle &= -e^2 q Q \left\{ \eta \frac{[I (I + 1) - (m \pm 1) (m \pm 2)]^{1/2}}{8 I (2 I - 1)} \right. \\ &\quad \left. \times [I (I + 1) - m (m \pm 1)]^{1/2} \right\}\end{aligned}$$

Die Differenzen der Eigenwerte dieser Matrix werden mit der Übergangsenergie im Protonensystem verglichen.

$$E_I^{m+1} - E_I^m = \gamma_P \hbar H_0$$

Das Magnetfeld H_0 ist aber bereits durch die Konstante R festgelegt und muß durch diese ausgedrückt werden.

$$H_0 = \frac{e^2 q Q R}{4 \gamma_I \hbar I_I}, \quad E_I^{m+1} - E_I^m = e^2 q Q \frac{R \gamma_P}{4 I_I \gamma_I}$$

Die Quadrupolkopplungskonstante $e^2 q Q$ kann somit eliminiert werden und die Doppelresonanzbedingung läßt sich durch eine dimensionslose Gleichung ausdrücken.

$$\frac{E_I^{m+1} - E_I^m}{e^2 q Q} = F_I^{m+1} - F_I^m = \frac{R \gamma_P}{4 I_I \gamma_I}$$

Nur für sehr kleine R und für sehr große R kann diese Gleichung mit Hilfe der Störungsrechnung gelöst werden. Im Zwischengebiet, wo die Größe der magnetischen Energie vergleichbar wird mit der Größe der Quadrupolenenergie, führt nur die mehrmalige numerische Diagonalisierung der Matrix mit R als Iterationsparameter zum Ziel.

In der Matrix sind jetzt noch fünf Parameter enthalten; R , η und die Projektionen des Vektors $\mathbf{H}_0/|\mathbf{H}_0|$ auf die drei Hauptachsen des EFG-Tensors.

Diese Projektionen können durch Winkelfunktionen dargestellt werden. Die Euler'schen Winkel eignen sich schlecht für die Festlegung von $\mathbf{H}_0$, da sie den experimentellen Gegebenheiten nicht angepaßt sind. Bei einer T_1 -Anisotropiemessung wird ein Einkristall um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld $\mathbf{H}_0$ gedreht. Nimmt man die Hauptachsen eines EFG-Tensors, in irgendeiner Lage im Kristall, als festes Bezugssystem x, y, z , so bewegt sich der $\mathbf{H}_0$ -Vektor bei einer Drehung immer in einer Ebene, wie das in Fig. 2 dargestellt ist. Die Lage dieser Ebene kann durch die Winkel α und γ festgelegt werden. α ist der Winkel zwischen der H_0 -Ebene und der z -Achse, γ der Winkel zwischen der x -Achse und der Schnittgeraden der H_0 -Ebene mit der x - y -Ebene. Der Winkel β ist der Laufparameter für $\mathbf{H}_0$. Er wird von der Falllinie aus gemessen und entspricht bis auf eine additive Konstante, welche von der Wahl des Nullpunkts bei der Messung abhängt, dem Drehwinkel θ des Kristalls. Ausgedrückt durch diese drei Winkel erhält man für die Projektionen:

$$\begin{aligned} H_0^z / |\mathbf{H}_0| &= \cos \beta \cos \alpha \\ H_0^y / |\mathbf{H}_0| &= \cos \beta \sin \alpha \cos \gamma - \sin \beta \sin \gamma \\ H_0^x / |\mathbf{H}_0| &= \cos \beta \sin \alpha \sin \gamma + \sin \beta \cos \gamma. \end{aligned}$$

Für die Diagonalisierung der Matrix und die Iteration wurde ein Computerprogramm geschrieben. Da die Variation der fünf Parameter ($R, \eta, \alpha, \beta, \gamma$) zu sehr langen Rechenzeiten führt, mußte für die Diagonalisierung ein möglichst rationelles Verfahren gewählt werden. Am besten eignete sich ein Vorgehen in zwei Stufen. Zuerst wird die im allgemeinen Hermite'sche Matrix durch eine Householder-Transformation auf eine reelle, symmetrische Tridiagonalform gebracht. Die Unterdeterminanten dieser Tridiagonalmatrix bilden in aufsteigender Ordnung eine Sturm'sche Kette. Mit Hilfe der Eigenschaften der Sturm'schen

Fig. 2. Darstellung der experimentellen Situation bei einer Drehung eines Einkristalls um eine beliebige Achse senkrecht zu einem Magnetfeld H_0 . Nimmt man die Hauptachsen eines EFG-Tensors (x, y, z) als festes Bezugssystem, so bewegt sich der H_0 -Vektor in einer Ebene die durch die Winkel α und γ bestimmt ist

Fig. 3a und b. Berechnete Orientierungsabhängigkeit der normierten Übergangsfrequenzen für Crossrelaxation zwischen Protonen und I^{127} einerseits (3a) und O^{17} andererseits (3b) mit $\eta = 0$, $\alpha = 0$ und $\gamma = 0$

Fig. 4. Berechnete Orientierungsabhängigkeit der normierten Übergangsfrequenzen für Crossrelaxation zwischen Protonen und N^{14} einerseits und H^2 andererseits mit $\eta = 0$, $\alpha = 0$ und $\gamma = 0$

Kette lassen sich die Eigenwerte der Matrix durch Bisektion bestimmen. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß nicht alle Eigenwerte berechnet werden müssen, sondern nur die zwei, welche man gerade für die Iteration braucht.

Die theoretischen Kurven Fig. 3ff. wurden mit festgehaltenen η , α und γ berechnet. Für die verschiedenen Werte von β wurde ein bestimmtes R -Intervall nach Möglichkeiten für Crossrelaxation abgesucht. Die resultierenden R -Werte können den verschiedenen Übergängen im Jodsystem zugeschrieben werden. Darunter fallen auch Übergänge mit Δm größer als 1.

Um den direkten Vergleich zwischen Experiment und Theorie zu ermöglichen, wurden die Frequenzachse (bei den Messungen) und die dazu proportionale R -Achse (bei den Berechnungen) im gleichen logarithmischen Maßstab dargestellt. Die Proportionalitätskonstante ν_m/R ist ein Maß für die Quadrupolkopplungskonstante e^2qQ/h .

$$\frac{e^2qQ}{h} = \frac{\nu_m}{R} \frac{4I_1\gamma_1}{\gamma_P}.$$

Die Art der Darstellung erlaubt auch die Unterscheidung der verschiedenen Kernsorten mit gleichem Spin. In Fig. 3 sind die Crossrelaxationskurven von $I^{127}\text{-H}^1$ denen von $O^{17}\text{-H}^1$ gegenübergestellt, in Fig. 4 handelt es sich um $N^{14}\text{-H}^1$

und $\text{H}^2\text{-H}^1$. Die Unterschiede bei gleichem Spin entstehen durch die verschiedenen gyromagnetischen Verhältnisse der Kerne. Die Kurven wurden für $\eta = 0$, $\alpha = 0$ und $\gamma = 0$ gerechnet.

Aus den R -Bereichen, innerhalb derer Crossrelaxationen möglich sind, lassen sich die Frequenzgebiete für das Experiment abschätzen. Die obere Frequenzgrenze ergibt sich aus den oberen Grenzen der Erfahrungswerte für e^2qQ/h der verschiedenen Kernsorten bei anderen Substanzen. Diese Grenze liegt bei ca. 250 MHz für $\text{I}^{127}\text{-H}^1$, 5 MHz für $\text{O}^{17}\text{-H}^1$, 3,5 MHz für $\text{N}^{14}\text{-H}^1$ und 0,15 MHz für $\text{H}^2\text{-H}^1$.

Diese Werte zeigen, daß sich die Protonen als A -Spinsystem für eine T_1 -Anisotropiemessung nur dann eignen, wenn die B -Kerne große Quadrupolmomente aufweisen. N^{14} dürfte dabei einen Grenzfall darstellen.

Wegen der regulären Tetraederstruktur des NH_4^+ -Ions sind aber die elektrischen Feldgradienten am Ort des Stickstoffs wesentlich kleiner als bei anderen Stickstoffverbindungen, so daß in (NH_4) -Verbindungen mit einer oberen Grenzfrequenz der Größenordnung 0,4 MHz gerechnet werden muß.

5. Experimente an $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$

5.1 Möglichkeiten für Resonanz-Untersuchungen

In $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ sind sechs Kernsorten mit einem magnetischen Moment μ vorhanden. Vier davon haben einen Spin, welcher größer als $1/2$ ist und ein elektrisches Quadrupolmoment eQ , welches verschieden von null ist. Tabelle 2 gibt Aufschluß über die Aussichten, die für ein NQR-Experiment bestehen.

Tabelle 2

Isotop	Natürliches Vorkommen [%]	Spin	μ in Kernmagnetonen	ν/H_0 [MHz/kG]	eQ [$e \cdot 10^{-24}\text{cm}^2$]
H^1	99,9844	$1/2$	2,79268	4,25759	—
H^2	0,0156	1	0,857386	0,653566	$2,77 \cdot 10^{-3}$
N^{14}	99,635	1	0,40358	0,3076	$7,10 \cdot 10^{-2}$
N^{15}	0,365	$1/2$	— 0,28304	0,4315	—
O^{17}	0,037	$5/2$	— 1,8930	0,5722	$— 4,00 \cdot 10^{-3}$
I^{127}	100,0	$5/2$	2,7937	0,8519	— 0,75

Es zeigt sich, daß vor allem für I^{127} - und N^{14} -Übergänge günstige Voraussetzungen bestehen, während H^2 - und O^{17} -Resonanzen nur in angereicherten Substanzen nachweisbar sind.

Trotz den günstigen Voraussetzungen und vielfältiger Versuche mit den verschiedensten Spektrometern ist es in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ nicht gelungen, auf direktem Wege eine Jodresonanz nachzuweisen. Wie wir jetzt wissen, ist das der *extrem großen Linienbreite* von ca. 400 kHz zuzuschreiben. Frühere Messungen an LiNbO_3 [19] haben gezeigt, daß der Übergang $m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ durch Quadrupoleffekte wenig verbreitert wird und daß seine Übergangsfrequenz erst in 2. Ordnung verändert wird. Das Verschwinden des entsprechenden Signals bei

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ kann nur durch eine mittlere bis starke Quadrupolwechselwirkung erklärt werden. Erst die Anwendung einer Doppelresonanzmethode mit ihrem Empfindlichkeitsgewinn von ca. 10^3 bis 10^4 brachte bei der Signalsuche den gewünschten Erfolg. Versuche, die N^{14} -Resonanzen zu finden, sind bis jetzt nicht geglückt. Es müssen auch hier ziemlich große Linienbreiten vorliegen, da von N^{14} in NH_4Cl mit dem gleichen Füllfaktor ein starkes Signal erhalten wurde. Messungen an deuteriertem Pulver brachten auf Anhieb gut sichtbare Deuteronsignale mit einem Signal—Rausch-Verhältnis von ca. 10, so daß für die Einkristalle gute Aussichten für den direkten Nachweis aller Satellitenlinien bestehen.

5.2 Die verwendete Meßmethode

Die Wahl der Meßmethode wird wesentlich von den Bedingungen beeinflusst, unter welchen Crossrelaxation in einer Substanz erzeugt werden kann. Sind keine Einkristalle vorhanden, so kommt wegen der Anisotropie der Zeemanaufspaltung im B -Spinsystem nur eine Nullfeldmethode in Frage. Das bedingt aber eine A -Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1A} von mindestens 20 sec. Bei Einkristallen kann die Orientierungsabhängigkeit der Übergangsfrequenzen im B -Spinsystem direkt dazu verwendet werden, um die Doppelresonanzbedingung zu erfüllen. Die Berechnungen zeigen, daß für die Erzeugung einer Jod-Proton-Crossrelaxation bestimmte Grenzen gesetzt sind. Nur wenn das Verhältnis von Zeemanenergie zu Quadrupolenergie $R = 4\mu H_0/e^2qQ$ im Jodsystem zwischen 0,22 und 0,75 liegt, existieren Orientierungen, für welche die Doppelresonanzbedingung erfüllt ist. Dieses Verhältnis kann aber durch geeignete Wahl von H_0 für einen großen Bereich der Quadrupolwechselwirkungskonstanten e^2qQ/h erreicht werden. Die obere Grenze für e^2qQ/h wird durch das Maximalfeld des Labormagneten bestimmt; für 22 kGauß sind es ca. 850 MHz. Während für eine Nullfeldmethode praktisch keine untere Grenze besteht, dürfte diese bei einer T_1 -Anisotropiemessung, je nach Empfindlichkeit der Apparatur und der Signalstärke des A -Spinübergangs, bei Größenordnung 1 MHz liegen. Die entsprechenden Meßfrequenzen $\gamma_P \cdot H_0$ liegen bei 90 MHz, resp. bei 500 kHz. Diese Zahlen zeigen, daß in den meisten Fällen das vorhandene Spektrometer den zugänglichen Bereich von e^2qQ/h noch einschränkt.

Wie bereits unter 5.1 erwähnt, war in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ eine mittlere bis große Jod-Quadrupolkopplungskonstante zu erwarten. Da Einkristalle in genügender Größe zur Verfügung standen, schien eine T_1 -Anisotropiemessung, wie sie uns von Blinc vorgeschlagen worden war, erfolgversprechend zu sein. Die ersten Messungen bei 9, 15,3 und 23 MHz zeigten bei bestimmten Orientierungen des Kristalls bezüglich dem äußeren Magnetfeld H_0 scharf ausgeprägte Minima der Protonen-Spin-Gitter-Relaxationszeit (Fig. 5). Das Spektrum war jedoch so komplex, daß eine Identifikation der Übergänge, welche diese Minima erzeugen, nicht möglich war. Streng genommen konnten sie nicht einmal ausschließlich dem I^{127} zugeschrieben werden, da sich mit O^{17} und N^{14} auf die gleiche Weise Crossrelaxation erzeugen läßt. Eine eindeutige Identifikation läßt sich nur erreichen, wenn man die Lage der Minima als Funktion der Meßfrequenz aufträgt und den Verlauf mit dem theoretisch berechneten vergleicht.

Für die Lokalisierung der Minima genügt es, den relativen Verlauf von T_1 als Funktion des Drehwinkels zu kennen; eine genaue absolute Bestimmung von T_1 ist dazu nicht notwendig. Die Sättigung eines Übergangs und damit die Größe des

Fig. 5. Protonen T_1 -Anisotropie in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ bei 18,5 MHz und 94°K. Die Drehung des Kristalls erfolgte dabei um eine a' -Achse senkrecht zu H_0

Fig. 6. Amplitude eines NMR Absorptions-Signals als Funktion der Hochfrequenzfeldstärke H_1 mit T_1 als Parameter in willkürlichen Einheiten

Absorptionssignals hängt sehr stark von T_1 ab (Fig. 6). Bei geeignet gewählter H_1 -Feldstärke reagiert das Absorptionssignal sehr empfindlich auf T_1 -Änderungen. Dieser Umstand wurde für die vorliegenden Messungen mit Erfolg verwendet.

5.3 Meßapparatur

Als Detektor für das Protonensignal diente ein leicht modifizierter Robinson-Autodynempfänger [18] mit einem Spulensatz für den Frequenzbereich 4—36 MHz. Damit nur die Protonen des Kristalls zum Signal beitragen, wurden die Spulen auf Teflonkörper gewickelt und die versilberten Spulendrähte mit Teflontüllen isoliert. Die Spulen haben einen Durchmesser von 11 mm und eine Länge von 15 mm. Da sie in einen Kryostaten eingebaut werden, ist eine Zuleitung von ca. 50 cm Länge bis zum Empfänger nicht zu vermeiden. Am besten eignete sich

dafür eine Lecherleitung. Sie ermöglichte über den ganzen Frequenzbereich eine Schwingkreisgüte $Q > 50$. Die Hochfrequenzspannung über der Spule wurde anhand der Signalform auf größte Empfindlichkeit für Crossrelaxation justiert. Sie bewegte sich je nach Frequenz und Meßtemperatur im Bereich von $0,1 - 2,0 V_{\text{eff}}$. Das Modulationsfeld der Frequenz 66 Hz wurde durch zwei Flachspulen¹ außerhalb des Kryostaten erzeugt. Die Messungen erfolgten bei festgehaltener Frequenz und konstanter Temperatur. Das Magnetfeld H_0 wurde mit 15 Gauß/min zwischen zwei festgelegten Grenzen variiert. Beim Erreichen der Grenzen wurde durch eine Automatik die Sweep-Richtung umgesteuert und der Kristall mit einem Schrittmotor um 1° weitergedreht.

Für den Aufbau des Kryostaten wurde das Verdampferprinzip von Klipping [20] gewählt. Der flüssige Stickstoff wird dabei nicht im Vorratsbehälter, sondern in einer speziellen Kammer in unmittelbarer Nähe des Probenraumes verdampft. Das kalte Abgas wird, bevor es den Kryostaten verläßt, noch zur Kühlung eines Wärmeschildes verwendet. Durch kompakte Bauweise mit dünnwandigen Edelstahl- und Kupferrohren konnte ein Probenraumdurchmesser von 18 mm bei einem Polabstand von 31 mm erreicht werden. Die Temperatur wird durch die Steuerung des Abgasstroms mit einem Spezialventil auf den gewünschten Wert reguliert. Als Temperaturfühler für die Regelautomatik dient ein Thermistor, der an der Verdampferkammer angebracht ist. Die erreichte Regelgenauigkeit beträgt $\Delta T/T = 2 \cdot 10^{-3}$. Dieses ökonomische Verfahren ermöglicht den Dauerbetrieb der Apparatur bei einer beliebigen Temperatur zwischen dem Siedepunkt der Kryoflüssigkeit und Zimmertemperatur. Mit einem Vorratsgefäß von 25 Liter Inhalt konnte die Probe mehr als acht Tage auf einer Temperatur von $94 \pm 0,2^\circ\text{K}$ gehalten werden. Das Auswechseln des Vorratsbehälters bedingt nur einen kleinen Unterbruch von ca. 30 min. bis zum erneuten Erreichen der Stabilität.

5.4 Auswertung der Doppelresonanzresultate

In Fig. 7 sind die Winkel mit T_1 -Minima bei Zimmertemperatur gegen die Meßfrequenz aufgetragen. Die Drehung erfolgte dabei um eine a' -Achse ($a' \perp a$) des Kristalls. Die Meßpunkte (Kreise) lassen sich sehr gut mit den theoretischen Kurven für $\alpha = 0$ und $\eta = 0$ (ausgezogene Linien) zur Deckung bringen. Es zeigt sich dabei, daß alle Jodplätze rotationssymmetrische Feldgradienten haben mit V_{zz} parallel zur c -Achse. Diese Aussage ist in Übereinstimmung mit der röntgenographisch bei Zimmertemperatur bestimmten Raumgruppe: $R\bar{3}$ mit drei Formeleinheiten in der hexagonalen Einheitszelle. Die Punktsymmetrie der Jodplätze ist darin $\bar{3}$. Aus dem Vergleich der Meßfrequenz mit dem zugehörigen Wert für R folgt die Quadrupolkopplungskonstante $e^2qQ/h = 25,35 \pm 0,02$ MHz. Die relativ kleine NQ-Wechselwirkung gegenüber anderen Jodverbindungen (z. B. KIO_3 mit einem e^2qQ/h von ca. 1000 MHz) hat ihre Ursache in der sehr kleinen Verzerrung des Sauerstoffoktaeders, welches das Jodatome umschließt (vgl. 6.1).

In Fig. 8 sind die Meßkurven für 94°K aufgetragen. Hier lassen sich zwei Sätze von Kurven unterscheiden. Die Kurven 1, 2, 3 und 4 gehören wieder zu rotationssymmetrischen Jodplätzen mit V_{zz} parallel zur c -Achse. Die Quadrupolkopplungs-

¹ Die Modulationsspulen konnten als gedruckte Schaltung auf einer Polyesterfolie in einer Dicke von 50μ hergestellt werden.

Fig. 7. Winkelabhängigkeit der gemessenen ^{127}P -Proton-Crossrelaxationsfrequenzen (Kreise) bei Zimmertemperatur und einer Drehung des Kristalls um eine a' -Achse. Die ausgezogenen Linien sind die theoretischen Kurven von Fig. 3a. Der Skalenvergleich ergibt für den EFG-Tensor $e^2qQ/h = 25,4$ MHz

Fig. 8. Gleiche Situation wie bei Fig. 7, jedoch bei 94°K . Die Kurven 1, 2, 3, 4 gehören zu rotationssymmetrischen EFG-Tensoren mit $e^2qQ/h = 93,2$ MHz. Die übrigen Kurven gehören zu äquivalenten EFG-Tensoren mit $\eta = 0,33$ und $e^2qQ/h = 123,4$ MHz

Fig. 9. Gleiche Situation wie bei Fig. 8, jedoch mit einer Drehung des Kristalls um eine a -Achse. Die Kurven 1, 2, 3, 4 von Fig. 8 sind nicht eingezeichnet

konstante ist aber wesentlich größer, $e^2qQ/h = 93,2 \pm 0,1$ MHz. Das entspricht einer Verkürzung der Sauerstoffoktaeder in c -Richtung. Der zweite Satz von Kurven gehört zu einer allgemeinen Punktlage des Jods (Punktsymmetrie 1 oder $\bar{1}$). Da bei einer allgemeinen Orientierung des EFG-Tensors über die Zuordnung der Übergänge $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ und $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ zu den Meßkurven nicht mit genügender Sicherheit entschieden werden kann, wurden zusätzlich noch die Spektren für die Drehung um die c -Achse (Fig. 10a) und um eine a -Achse (Fig. 9) aufgenommen. In Fig. 9 wurden die Kurven der rotationssymmetrischen Jodplätze weggelassen. Für das schraffierte Band in Fig. 10a wurde gesamthaft eine Verkürzung von T_1 festgestellt, eine Bestimmung der Minima war wegen der Überlappung der Resonanzen nicht möglich. Eine derart schwache Winkelabhängigkeit der Resonanzfrequenz zeigt nur der Übergang $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ bei einer Drehung von H_0 in der $x-z$ -Ebene mit einem Asymmetrieparameter $\eta > 0,3$. Diese Aussage reicht für die eindeutige Zuordnung aller Meßkurven zu ihren Übergängen. In Fig. 10a zeigt es sich deutlich, daß alle Kurven zu gleichwertigen Punktlagen gehören. Insgesamt sind sechs, nach Betrag und Asymmetrieparameter gleiche, EFG-Tensoren vorhanden, welche sich durch Symmetrioperationen ineinander überführen lassen. Die erste, eine Drehung von $\pm 120^\circ$ um die dreizählige c -Achse, bringt eine Verknüpfung von je drei der sechs EFG-Tensoren. Das zweite Symmetrieelement muß eine Spiegelebene oder eine zweizählige Achse sein. Gelingt es, die Richtungen der EFG-Tensor-Hauptachsen zu bestimmen, so erhält man gleichzeitig auch die Lage dieses Symmetrieelements. Der Übergang $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ eignet sich am besten für die Bestimmung der z -Achse. Unabhängig vom Asymmetrieparameter η ist die Resonanzfrequenz immer dann am klein-

Fig. 10a. Gleiche Situation wie bei Fig. 8, jedoch mit einer Drehung des Kristalls um die c -Achse. Wegen der dreizähligen Achse in c -Richtung und der 180° -Symmetrie des Hamiltonoperators können die Kurven durch eine Verschiebung um 60° zur Deckung gebracht werden.

Fig. 10b. Berechnete Winkelabhängigkeit der normierten Übergangsfrequenzen für die I^{127} -Proton-Crossrelaxation in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ bei einer Drehung des Kristalls um die c -Achse mit den angegebenen Parametern: $\alpha = 14^\circ$, $\gamma = 11^\circ$, 169° und $\eta = 0,33$

sten, wenn die z -Achse die Richtung von $\mathbf{H}_0$ hat. Die tiefste Frequenz dieses Übergangs findet man in Fig. 9, d.h., die z -Achse liegt auf $\pm 5^\circ$ genau in der a' - c -Ebene, 14° von der a' -Achse entfernt. Es zeigt sich hier, daß nur die a' - c -Ebene als Spiegelebene oder die a -Achse als zweizählige Achse in Frage kommt. Mit der Richtung der x -Achse (ungefähre Richtung der a -Achse) und der Schätzung für den Asymmetrieparameter $\eta > 0,3$ sind dann alle Ausgangswerte für eine Anpassung mit dem Computer vorhanden. Fig. 10b zeigt die angepaßten theoretischen Kurven für die Drehung um die c -Achse. Für die Parameter wurden die folgenden Werte ermittelt: $\alpha = 14^\circ$, $\gamma = 11^\circ$, 169° und $\eta = 0,33$. Die z -Achse liegt somit auf $\pm 1^\circ$ genau in der oben angegebenen Position. Die x -Achsen sind durch eine Drehung um die z -Achse um $+$ und -11° ($\pm 2^\circ$) aus der a -Achse herausgedreht. Die y -Achsen bilden mit der c -Achse einen Winkel von $17 \pm 2^\circ$. Der Skalenvergleich ergab für die Quadrupolkopplungskonstante $e^2 q Q/h = 123,4 \pm 0,5$ MHz.

5.5 Temperaturabhängigkeit des EFG-Tensors

Aufgrund von Berechnungen, die von P. Kesselring in unserem Laboratorium gemacht wurden [21], konnte bei Ferroelektrika ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Temperaturverlauf der Spontanpolarisation P_s und dem von eq gefunden werden. Aus dem Temperaturverlauf von eq kann somit auf die inneren elektrischen Felder geschlossen werden.

Infolge der starken Verkürzung der Protonen-Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1P} in der Umgebung der Phasenumwandlung war es leider nicht möglich, in diesem Gebiet den Temperaturverlauf von eq zu bestimmen. Bei einem T_{1P} von 50 msec waren die stärksten Übergänge gerade noch sichtbar, was bei einer Meßfrequenz von 15 MHz ein meßtotes Gebiet von 135–275°K ergibt. Der Robinson-Autodynempfänger muß hier unter sehr ungünstigen Bedingungen arbeiten. Die großen, zur Sättigung der NMR-Übergänge benötigten HF-Amplituden und die Kennlinienkrümmung der Verstärkerröhre bewirken eine starke Zumischung von Schrotrauschen. Unter Umständen kann man mit einem Impuls-Spektrometer noch bei kleineren T_1 -Werten Crossrelaxation feststellen. In dem der Messung zugänglichen Gebiet von 80–135°K konnte keine Veränderung der Kopplungskonstanten festgestellt werden.

Bei Zimmertemperatur ($T_{1P} = 160$ msec) ist der Betrag von eq um einen Faktor 3,7 resp. 4,9 kleiner als die beiden Werte der Tieftemperaturphase. Die Quadrupolkopplungskonstante von As^{77} im ferroelektrischen KH_2AsO_4 zeigt die gleiche Größenordnung (Faktor 10) für die Änderung von eq bei der Phasenumwandlung. Die größeren Feldgradienten in der Tieftemperaturphase sind eine Folge der mikroskopischen Polarisierung und der damit verbundenen Sauerstoffpolyederverzerrung durch die in asymmetrischer Lage lokalisierten Protonen der Wasserstoffbrücken. Mangels röntgenographischer Strukturbestimmung der TT-Phase von $(NH_4)_2H_3IO_6$ sind Berechnungen der elektrischen inneren Felder aus den Atompunktlagen nicht möglich.

5.6 Thermoanalytische Untersuchungen

Die bekannten Verwitterungserscheinungen an $(NH_4)_2H_3IO_6$ [1] machten eine Überprüfung der Kristallqualität unumgänglich. Zu diesem Zweck wurde die Phasenumwandlung an mehreren Proben von verschiedenem Verwitterungsgrad mit Differentialthermoanalyse (DTA) untersucht. Arend und Helg [23] haben gezeigt, daß DTA eine außerordentlich rasche und empfindliche Versuchsmethode für das Studium von ferroelektrischen Phasenübergängen ist, wobei die Kristallqualität vor allem die Form der DTA-Kurven beeinflusst.

Die Messungen an $(NH_4)_2H_3IO_6$ zeigen bei neuen, glasklaren Kristallen zwei ausgeprägte Spitzen im Abstand von nur zwei Grad, die der Form nach wie zwei Umwandlungen erster Art aussehen. Bei älteren Kristallen mit sichtbarer Verwitterung sowie bei neuerem Pulver konnten bis zu vier Spitzen von variabler Größe, Breite und Lage beobachtet werden. Die Umwandlung erstreckt sich dabei über einen Bereich von nahezu zehn Grad. Vollständig zersetztes Material (NH_4IO_4) zeigt keine Umwandlung mehr. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß beim angenommenen Verwitterungsprozeß

offensichtlich noch unbekannte Zwischenprodukte auftreten, die die zusätzlichen Linien erzeugen.

Das Material, das Baertschi [1] für seine Untersuchungen verwendet hat, kann aufgrund seiner Meßkurven beurteilt werden. Wir haben festgestellt, daß schon ein ganz minimaler Verwitterungsgrad genügt, um seine Kurvenform zu reproduzieren. Innerhalb der Meßgenauigkeit des Dupont-Thermoanalysers ($\pm 10\%$ für

den kalorimetrischen Kopf) konnten jedoch keine Abweichungen von der damals bestimmten Umwandlungsentropie (1,40 cal/grd. mol) festgestellt werden, so daß mit diesem Wert weiterhin gerechnet werden darf.

Die rasche Verwitterung einer dünnen Oberflächenschicht verlangt besondere Sorgfalt bei der Präparierung von Kristallen für DK-Messungen. Für unsere Kontrollmessungen wurden die Kristalle unmittelbar nach dem Schleifen mit Leitsilberelektroden versehen und noch am gleichen Tag die DK als Funktion der Temperatur mehrmals gemessen. Auch hier wurde für die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Umwandlungen ein Wert von zwei Grad gefunden. In allen übrigen Punkten stimmten die Kurven mit der früheren Messung überein. Es konnte wiederum keine Temperaturhysterese der DK festgestellt werden (Auflösungsvermögen der Apparatur: 0,1 Grad).

Als bester Schutz gegen die Verwitterung erwies sich ein dünner Oberflächenfilm aus Paraffinöl. Derart behandelte Kristalle sind unter Laborbedingungen über mehrere Jahre haltbar und zeigen gleichgute DTA-Kurven wie neue Kristalle.

Die Umwandlung in zwei Stufen, die nach neuesten Messungen in unserem Laboratorium auch beim isomorphen Silbersalz $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ auftritt, verunmöglicht vorderhand eine Deutung des Umwandlungsmechanismus. Bessere Kenntnisse können nur durch die Bestimmung der unbekannten Zwischenphase gewonnen werden.

6. Bestimmung der Kristallstruktur

6.1 Parameter der Zimmertemperaturphase

Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturphase $R\bar{3}$ wurde 1937 von Helmholtz [24] bestimmt. Genauere Bestimmungen der Gitterkonstanten [3] und der Atompunktlagen wurden von Petter mit einem automatischen Röntgendiffraktometer durchgeführt [25]. Dabei wurden auch die Debye-Waller-Faktoren und ihre Anisotropie für die verschiedenen Atomlagen ermittelt. Die Daten in Tabelle 3

Tabelle 3

Strukturdaten von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ bei Zimmertemperatur (nach [24] und [25])

Raumgruppe: $R\bar{3} - C_{3i}^2$ Nr. 148 $Z = 3$

Gitterkonstanten: $a = 6,928 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $c = 11,159 \pm 0,005 \text{ \AA}$

Atom od. Molekül	Anzahl	Punktlage	Punkt-symmetrie	B-Wert	Koordinaten
I	3	0, 0, 0	$\bar{3}$	$0,90 \pm 0,02$	—
NH_4	6	0, 0, z	3	$2,00 \pm 0,10$	$z = 0,340 \pm 0,010$
O	18	x, y, z	1	$1,35 \pm 0,05$	$x = 0,232 \pm 0,003$ $y = 0,216 \pm 0,003$ $z = 0,135 \pm 0,005$
H (Brückenmitte)	9	$1/2, 1/2, 1/2$	$\bar{1}$	—	—
Abstände im IO_6 -Oktaeder	I—O		1,884 $\text{\AA}$	gleiche z -Werte verschiedene z -Werte verschiedene z -Werte	
	O—O		2,671 $\text{\AA}$		
	O—O		2,658 $\text{\AA}$		
	O—O		3,768 $\text{\AA}$		
Wasserstoffbrückenlänge	O—O		2,627 $\text{\AA}$		
Ammoniumabstand	$\text{NH}_4\text{—NH}_4$		3,147 $\text{\AA}$		

Fig. 11. Projektion der Zimmertemperaturstruktur ($R\bar{3}$) von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ in Richtung der c -Achse. Es sind vier hexagonale Einheitszellen gezeichnet. Alle Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linien) besitzen in ihrer Mitte ein Symmetriezentrum $\bar{1}$. Die NH_4 -Ionen sind nicht eingezeichnet

beziehen sich auf die hexagonale Einheitszelle mit $Z = 3$. Fig. 11 zeigt die Anordnung der Sauerstoffoktaeder und die Lage der Wasserstoffbrücken in einer Projektion auf die c -Ebene.

Es zeigt sich, daß gegenüber den Helmholzdaten nur der NH_4 — NH_4 -Abstand wesentlich verändert wurde (5% kürzer). Das IO_6 -Oktaeder ist jetzt beinahe regulär, was sich auch in der relativ kleinen Quadrupolkopplungskonstanten des Jods ausdrückt. Aus der Anisotropie der Debye-Waller-Faktoren geht hervor, daß die Sauerstoffatome in Richtung der Wasserstoffbrücken die größte Schwingungsamplitude haben. Die Jod- und die Ammoniumschwingung erfolgt hauptsächlich in c -Richtung.

6.2 Raumgruppenbestimmung der Tieftemperaturphase mit Hilfe der Resonanzdaten

Die folgende Aufstellung der für die Jodplätze bestimmten Symmetrieelemente dient zur Bestimmung der Raumgruppe in der Tieftemperaturphase:

6 allgemein orientierte EFG-Tensoren, welche durch die Symmetrieeoperationen $3 \parallel [0001]$; und entweder $m \parallel (11\bar{2}0)$ oder $2 \parallel [11\bar{2}0]$ ineinander übergeführt werden können.

1 rotationssymmetrischer EFG-Tensor mit $z \parallel [0001]$.

Nach Shimomura [5] führen diese Angaben zur Lauesymmetriegruppe $3m$, welche die Punktgruppen 32 , $3m$ und $\bar{3}m$ enthält, d.h., insgesamt 19 Raumgruppen. Die sieben verschiedenen Jodpositionen verlangen mindestens acht Formeleinheiten für die primitive Einheitszelle. Eine Verachtfachung der Einheitszelle erfordert aber das Auftreten einer Überstruktur für die hexagonalen a - und c -

Richtungen. Aus Symmetriegründen müssen zwei der acht Jodplätze auf Triglyren liegen. Sie haben die gleiche NQ-Kopplungskonstante und gehören deshalb zu gleichwertigen Punktlagen mit Punktsymmetrie 3 oder größer. Die allgemeine Orientierung der EFG-Tensoren für die anderen sechs Jodplätze läßt für diese nur die Punktsymmetrien 1 oder $\bar{1}$ zu. Zusammen mit der bekannten Lage des zweizähligen Symmetrieelements reduzieren diese Resultate die Anzahl der möglichen Raumgruppen auf sechs. Tabelle 4 zeigt die sechs Raumgruppen, die alle diese Bedingungen erfüllen.

Tabelle 4

Raumgruppe		Punktgruppe	Punktsymmetrie		Lage des zweizähligen Symmetrieelements
<i>P</i>	<i>R</i>		zweizählige Punktlage	sechszählige Punktlage	
<i>P321</i>	<i>R32</i>	32	3	1	$2 \parallel a$
<i>P3c1</i>	<i>R3c</i>	$3m$	3	1	$c \perp a$
<i>P\bar{3}c1</i>	<i>R3c</i>	$\bar{3}m$	$\bar{3}$ od. 32	$\bar{1}$	$2 \parallel a$ und $c \perp a$

Eine weitere Reduktion könnte man durch die Untersuchung der 16 N^{14} -Plätze erreichen. Von diesen 16 Plätzen müssen 4 auf der dreizähligen Achse liegen. Durch die Bestimmung der NQ-Kopplungskonstanten für diese rotationssymmetrischen Plätze kann festgestellt werden, ob alle vier zu gleichwertigen Punktlagen gehören. Trifft dies zu, so fallen die Raumgruppen ohne Symmetriezentren außer Betracht, da nur in *P\bar{3}c1* und in *R3c* eine vierzählige Punktlage vorhanden ist. Auf diese Weise kann die Existenz eines Symmetriezentrums nachgewiesen werden. Leider war es bis jetzt nicht möglich, die N^{14} -Übergänge nachzuweisen. Hingegen lassen das Fehlen einer makroskopischen spontanen Polarisierung und des Piezoeffekts die polare Struktur *R3c* als wenig wahrscheinlich erscheinen. Röntgenuntersuchungen der Tieftemperaturphase [3] haben gezeigt, daß auch hier die Auslöschungsregel für ein rhomboedrisches Translationsgitter erfüllt ist. Damit bleiben nur noch die beiden Raumgruppen *R32* und *R3c* mit 24 Formeleinheiten in der hexagonalen Einheitszelle übrig.

In *R3c* liegen die Jodatome auf speziellen Punktlagen für die ein zusätzliches Auslöschungsgesetz gilt ($hkl: h+k+l=2n$). Es ist daher verständlich, daß die Überstrukturreflexe sehr schwach ausfallen [3].

Die Raumgruppe *R32* hingegen besitzt in *c*-Richtung antiparallel polarisierte Untergitter (vgl. 7.1), hat aber kein zusätzliches Auslöschungsgesetz für die Jodatome.

Es ist denkbar, daß *R32* vorliegt mit einem *z*-Parameter der Jodatome von gleichem Wert wie für die speziellen Punktlagen in *R3c* (zufällige Auslöschung). Die nachfolgenden Schlußfolgerungen gelten in allen wichtigen Punkten für beide Raumgruppen. Es wird daher *R3c* behandelt und allfällige Abweichungen für *R32* sind in Klammern beigefügt.

6.3 Konsequenzen für die Deutung der Phasenumwandlung

Wie bereits unter 1. erwähnt, wurde auf Grund des Deuterierungseffekts, die Phasenumwandlung als ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang der Wasserstoff-

Fig. 12. Strukturvorschlag für die Tieftemperaturphase ($R\bar{3}c$) von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$. In c -Richtung ist nur die untere Hälfte der Einheitszelle gezeichnet. Es wurde eine mittlere Wasserstoffbrückenlänge von 2,6 Å angenommen, was eine Verdrehung der Oktaeder gegenüber Fig. 11 bewirkt. Die Hälfte der Wasserstoffbrücken wird von zweizähligen Achsen geschnitten

brücken erkannt. Die Anordnung der IO_6 -Oktaeder und ihre Lage bleiben somit erhalten. Der Übergang erfolgt aus der Zimmertemperaturphase $R\bar{3}$ über eine unbekannte Zwischenstufe in die Tieftemperaturphase $R\bar{3}c$ ($R\bar{3}2$) mit einer achtmal größeren Einheitszelle. Dieser Übergang erfordert je nach der Länge der Wasserstoffbrücken in der TT-Phase eine mehr oder weniger große Verdrehung der Sauerstoffoktaeder um Achsen parallel zur c -Achse. Fig. 12 zeigt die Anordnung der Sauerstoffoktaeder in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in c -Richtung nur die untere Hälfte der Einheitszelle dargestellt.

Es gibt drei (sechs) verschiedene Längen von Wasserstoffbrücken. In der Zeichnung sind sie durch gestrichelte Linien dargestellt und zur Vereinfachung wurde eine einheitliche Länge von 2,6 Å angenommen.

Im IR-Absorptionsspektrum weist die OH-Streckenschwingungsbande in der Tieftemperaturphase im Vergleich zur Zimmertemperaturphase eine leichte Strukturierung auf. Ihre Lage bei 2900 cm^{-1} wird durch die Umwandlung nicht beeinflusst, was für alle Temperaturen auf eine mittlere Brückenlänge von 2,6 Å schließen läßt. Der Zusammenhang zwischen der Lage der OH-Streckschwingung und der Brückenlänge wird nach Blinc [26] unterhalb von 2,6 Å unzuverlässig. Man kann deshalb der Angabe der Brückenlänge keine zu große Genauigkeit zubilligen.

In der Zimmertemperaturphase $R\bar{3}$ besitzt jede Wasserstoffbrücke in ihrer Mitte ein Symmetriezentrum $\bar{1}$. Dies läßt auf eine symmetrische mittlere Ladungsverteilung der Protonen schließen. Das trifft mindestens für das räumliche Mittel, wahrscheinlich auch für das zeitliche Mittel zu. Ein Vergleich mit der in beiden

Phasen genau bekannten Strukturen von KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bestätigt diese Aussage. Bei diesen Substanzen enthalten die Wasserstoffbrückenmitten in der hochsymmetrischen Phase ein zweizähliges Symmetrieelement (Punktsymmetrie 2), welches beim Übergang in die Phase niedrigerer Symmetrie verschwindet.

Beim Übergang von $R\bar{3}$ in $R\bar{3}c$ verliert nur die Hälfte der Brückenmitten ihr Symmetrieelement der Multiplizität 2. Bei der anderen Hälfte erfolgt lediglich eine Umwandlung von Punktsymmetrie $\bar{1}$ in 2. Das bedeutet aber, daß beim Phasenübergang nur jede zweite Brücke asymmetrisch wird. Die asymmetrischen Brücken verbinden immer Sauerstoffoktaeder auf Trigyre mit ihren stärker verzerrten Nachbaroktaedern, während diese unter sich durch die symmetrischen Brücken verbunden sind. Diese entscheidend wichtige Aussage, welche für $R\bar{3}c$ und $R32$ zutrifft, ermöglicht die Berechnung der Konfigurationsentropie in der TT-Phase.

7. Umwandlungsentropie

7.1 Problemstellung

Die durch die Phasenumwandlung (d. h. dem damit verbundenen „Einfrieren“ von Wasserstoffbrücken) hervorgerufene Änderung in der Zustandssumme der Protonenkonfiguration zeigt sich in einer Anomalie in der spezifischen Wärme beim Umwandlungspunkt. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die gemessene Umwandlungsentropie allein unter der in 6.3 beschriebenen Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung der Wasserstoffbrücken zugeschrieben werden kann. Zur theoretischen Klärung dieser Frage muß für beide Phasen ein Modell gefunden werden, das energetisch und strukturell den Gegebenheiten entspricht. Hier zeigt sich bereits ein gewisser Widerspruch:

Die Anordnung $(\text{H}_3\text{IO}_6)^{-2}$ entspricht dem Zustand der niedrigsten potentiellen Energie, d. h. auf den sechs Wasserstoffbrücken, die von jedem IO_6 -Oktaeder ausgehen, halten sich drei Protonen nahe (*A*-Bindungen) und drei Protonen fern (*B*-Bindungen) vom betrachteten Oktaeder auf. Die anders geladenen Konfigurationen liegen energetisch so viel höher, daß ihr Auftreten wegen des Boltzmannfaktors sehr unwahrscheinlich wird. Die Raumgruppen $R\bar{3}$ und $R\bar{3}c$ besitzen im Zentrum von jedem Oktaeder ein Symmetriezentrum $\bar{1}$. Dies ist mit dem Zustand mit drei Protonen pro Oktaeder nicht verträglich. Der Widerspruch läßt sich lösen, falls die Art der Bindungen (*A* oder *B*) sehr rasch wechselt, so daß im Zeitmittel eine symmetrische Ladungsverteilung resultiert. Für die Zimmertemperaturphase entspricht dies den an anderen Kristallen (wie KH_2PO_4) entwickelten Vorstellungen. In der Tieftemperaturphase, wo eindeutig ein Teil der Protonen in einer asymmetrischen Lage lokalisiert ist, kann eine Pseudosymmetrie $\bar{1}$ in den Oktaederzentren nur durch räumliche Mittelwertbildung vorgetäuscht werden. ($R32$ besitzt keine Symmetriezentren, so daß diese Schwierigkeit nicht auftritt.) Für die Darstellung der Situation eignet sich am besten ein kubisches Modell der rhomboedrischen Einheitszelle (Fig. 13). Die eingezeichneten Kugeln sitzen auf den Jodplätzen, d. h. in den Zentren der Sauerstoffoktaeder. Die sechs Würfelkanten, die von jeder Kugel ausgehen, stellen die Wasserstoffbrücken dar. Die

Fig. 13. Kubisches Modell der rhomboedrischen Einheitszelle in der Tieftemperaturphase. Die Kugeln stellen die Zentren der IO_6 -Oktaeder dar. Die Punktsymmetrie des Jodplatzes ist für die schwarzen Kugeln $\bar{3}$, für die weißen $\bar{1}$. Die Würfelkanten stellen die Wasserstoffbrücken dar

zwei Jodpunktlagen der Tieftemperaturphase sind verschieden markiert:

Punktsymmetrie $\bar{3}$ (3) schwarz,

Punktsymmetrie $\bar{1}$ (1) weiß.

Die Schwarz-weiß-Verbindungen sind demnach die asymmetrischen, die Weiß-weiß-Verbindungen die symmetrischen H-Brücken. In der Zimmertemperaturphase sind alle Jodplätze gleichwertig (Punktsymmetrie $\bar{3}$).

Für die sechs Wasserstoffbrücken, die zu einem IO_6 -Oktaeder führen, bestehen $2^6 = 64$ Möglichkeiten der Protonen-Anordnung. Davon entsprechen $\binom{6}{3} = 20$ der Formel $(\text{H}_3\text{IO}_6)^{-2}$. Innerhalb dieser zwanzig erlaubten Möglichkeiten müssen zwei Gruppen unterschieden werden. Die erste Gruppe enthält zwölf Anordnungen der Energie ε_1 , die eine Polarisierung in eine $\{100\}$ -Richtung erzeugen. Die zweite Gruppe enthält acht Anordnungen der Energie ε_2 , die eine Polarisierung in eine $\{111\}$ -Richtung erzeugen. Dieses einfache Modell mit zwei Energiezuständen gilt nur für reguläre Oktaeder. Es wird jedoch für die folgenden Berechnungen angenommen, daß die Energiedifferenzen innerhalb der zwei Untergruppen immer sehr klein gegenüber kT sind.

In der Tieftemperaturphase bestehen nur noch für die „weißen“ Oktaeder verschiedene Konfigurationen, doch sind auch diese in ihrer Anzahl eingeschränkt weil pro Oktaeder zwei gegenüberliegende Protonen stillgelegt sind. Die Anzahl der möglichen Anordnungen hängt von der Art (A oder B) dieser zwei Bindungen ab:

Bindung 1—2	Bindung 2—3	Anzahl mit ε_1	Anzahl mit ε_2
A	A	4	0
A	B	2	4
B	A	2	4
B	B	4	0

Bestehen in c -Richtung *antipolare* Untergitter, d.h. sind die schwarzen H_3IO_6 beim Fortschreiten längs c alternierend in die positive oder negative c -Richtung polarisiert, so können nur die Kombinationen AB und BA auftreten. Diese Situation würde der Raumgruppe $R\bar{3}2$ entsprechen. Sind hingegen die asymmetrischen Brücken beliebig angeordnet, aber immer noch mit H_3IO_6 verträglich, d.h. besteht eine *statistische* Polarisation der schwarzen H_3IO_6 in die $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Richtungen, so sind alle vier Kombinationen gleichberechtigt. In diesem Fall kann die Raumgruppe $R\bar{3}c$ als räumlicher Mittelwert auftreten. Im folgenden werden beide Fälle durchgerechnet, da die Zustandssummen nicht gleich sind.

7.2 Berechnung der Konfigurationsentropie

Mit Hilfe des beschriebenen Modells läßt sich die Zustandssumme Z der Protonenkonfiguration für beide Phasen berechnen. Dabei werden die H_3IO_6 -Anordnungen als unabhängig betrachtet. Erfahrungsgemäß weichen die so berechneten Werte nur wenige Prozente von den genaueren Werten ab, die unter Berücksichtigung der „Fortpflanzung“ der Anordnung durch den Kristall und der Randfehler berechnet wurden. Die einfachere Behandlung ist beim heutigen Stand der Kenntnisse über die Phasenumwandlung in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ durchaus berechtigt, vor allem weil die Sauerstoffpunktlagen und damit die genaue Länge der Wasserstoffbrücken in der Tieftemperaturphase noch nicht bekannt sind

$$Z = \sum_{n_1, n_2}^N g(n_1, n_2) \exp \left[\frac{\varepsilon_1}{kT} n_1 - \frac{\varepsilon_2}{kT} n_2 \right]$$

n_1 und n_2 sind die Anzahl der IO_6 -Oktaeder mit den Energien ε_1 und ε_2 , wobei die Summe $n_1 + n_2 = N$ der Gesamtzahl entspricht. Durch die Substitutionen $x_1 = \exp - \varepsilon_1/kT$ und $x_2 = \exp - \varepsilon_2/kT$ wird

$$Z = \sum_{n_1, n_2}^N g(n_1, n_2) x_1^{n_1} x_2^{n_2}.$$

Im folgenden werden für die verschiedenen Phasen: Zimmertemperatur, Tieftemperatur antipolar und Tieftemperatur statistisch die Indizes Z , TA und TS verwendet.

Die Anzahl der Konfigurationen der *Zimmertemperaturphase* beträgt

$$g_z(n_1, n_2) = \left(\frac{1}{2} \right)^{3N} \frac{N!}{n_1! n_2!} 12^{n_1} 8^{n_2}.$$

Der Normierungsfaktor $(\frac{1}{2})^{3N} = 2^{3N} (\frac{1}{64})^N$ berücksichtigt die Anzahl der Wasserstoffbrücken ($3N$) und die Mehrfachzählung von Zuständen. Durch die Substitution $n_2 = N - n_1$ und durch Ausklammern von $(8 \cdot x_2)^N$ erhält man:

$$Z_z = (x_2)^N \sum_{n_1}^N \binom{N}{n_1} (3x_1/2x_2)^{n_1}.$$

In der *Tieftemperaturphase* sind noch $3N/2$ Wasserstoffbrücken aktiv. Die Anzahl der „weißen“ IO_6 -Oktaeder beträgt $N' = 3N/4$.

Pro Oktaeder sind $2^4 = 16$ Anordnungen möglich. Der Normierungsfaktor be-

trägt somit: $2^{2N'} \cdot (1/16)^{N'} = (1/2)^{2N'}$.

$$\begin{aligned} g_{\text{TA}} &= \left(\frac{1}{2}\right)^{2N'} \frac{N'!}{n_1'! n_2'!} 2_1' 4_2' \\ Z_{\text{TA}} &= (x_2)^{N'} \sum_{n_1'}^{N'} \binom{N'}{n_1'} (x_1/2x_2)^{n_1'} \\ g_{\text{TS}} &= \left(\frac{1}{2}\right)^{2N'} \frac{N'!}{n_1'! n_2'!} 3^{n_1'} 2^{n_2'} \\ Z_{\text{TS}} &= \left(\frac{x_2}{2}\right)^{N'} \sum_{n_1'}^{N'} \binom{N'}{n_1'} (3x_1/2x_2)^{n_1'}. \end{aligned}$$

Für sehr große N ist nur ein Summand in der Zustandssumme von Bedeutung. Das zugehörige $n_1 \rightarrow \bar{n}$ wird wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} \bar{n}_Z &= N \frac{3x_1}{3x_1 + 2x_2} \\ \frac{\partial \log Z}{\partial n_1} &= 0 \quad \bar{n}_{\text{TA}} = N' \frac{x_1}{x_1 + 2x_2} \\ \bar{n}_{\text{TS}} &= N' \frac{3x_1}{3x_1 + 2x_2}. \end{aligned}$$

Für die verschiedenen Konfigurationsentropien $S = k \log g(\bar{n})$ erhält man somit:

$$\begin{aligned} S_Z &= N k \log \frac{3x_1 + 2x_2}{2x_2} \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^{3x_1/(3x_1 + 2x_2)} \\ S_{\text{TA}} &= N' k \log \frac{x_1 + 2x_2}{2x_2} \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^{x_1/(x_1 + 2x_2)} \\ S_{\text{TS}} &= N' k \log \frac{1}{2} \frac{3x_1 + 2x_2}{2x_2} \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^{3x_1/(2x_2 + 3x_1)}. \end{aligned}$$

Im Grenzfalle $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \ll kT_u$ wird $x_1 = x_2$ und

$$\begin{aligned} S_Z &= R \log \frac{5}{2} = 1,82 \text{ cal/grd mol} \\ S_{\text{TA}} &= R \log \left(\frac{3}{2}\right)^{3/4} = 0,60 \text{ cal/grd mol} \\ S_{\text{TS}} &= R \log \left(\frac{5}{4}\right)^{3/4} = 0,33 \text{ cal/grd mol}. \end{aligned}$$

T_u = Umwandlungstemperatur

Die Umwandlungsentropien betragen somit:

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= S_Z - S_{\text{TA}} = 1,22 \text{ cal/grd mol} \\ \Delta S_S &= S_Z - S_{\text{TS}} = 1,49 \text{ cal/grd mol}. \end{aligned}$$

Der allgemeine Fall ist in Fig. 14 in Funktion von $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/kT_u$ als noch unbekanntem Parameter dargestellt. Für $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/kT_u > 1$ werden S_{TA} und S_{TS} negativ, d.h. hier werden die Vernachlässigungen bei der Berechnung der Zustandssumme wirksam.

7.3 Diskussion und Vergleich mit dem Experiment

Die geringe Abhängigkeit der Umwandlungsentropien vom Energieparameter liefert eine a posteriori Rechtfertigung für das gewählte einfache Modell mit nur

Fig. 14. Berechnete Entropie-Differenzen für den Übergang von der Zimmertemperaturphase in je eine der beiden Varianten der Tieftemperaturphase in Funktion von $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/kT_u$ als (unbekanntem) Parameter, die ε_i sind Konfigurationsenergien, T_u die Umwandlungstemperatur

zwei scharf definierten Konfigurationsenergiwerten ε_1 und ε_2 . Der flache Verlauf der Kurven gestattet aber auch keine Bestimmung der Energiedifferenz $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ mit Hilfe des experimentellen Wertes.

Der Vergleich der gemessenen Entropiedifferenz ($1,40 \pm 0,05$ cal/grd mol) mit den berechneten Werten läßt noch keine Entscheidung über die Konfiguration der Tieftemperaturphase zu. Die Entropiedifferenz für die statistische Polarisierung der H_3IO_6 liegt zwar näher beim gemessenen Wert, doch ist die Genauigkeit von Theorie und Experiment nicht genügend für eine sichere Entscheidung.

Bis jetzt wurden nur die Hoch- und die Tieftemperaturphase betrachtet. Nimmt man die unbekannte Zwischenphase dazu, so müssen die Beiträge von beiden Stufen aufgelöst werden. Messungen mit dem kalorimetrischen Kopf der DTA-Apparatur lieferten für die Umwandlungsentropie der zweiten Stufe einen mittleren Anteil von 10% des gesamten Betrages, d.h. die Entropiedifferenz zwischen Hochtemperaturphase und Zwischenphase beträgt $1,26 \pm 0,06$ cal/grd mol, was eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die antipolare Anordnung (1,22 cal/grd mol) ergibt. Demnach wäre die Zwischenphase als antipolar und die Tieftemperaturphase als statistisch zu betrachten.

Es stellt sich die Frage, ob überhaupt beide Stufen mit der Konfiguration der Wasserstoffbrücken zusammenhängen. Denkbar wäre eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung der Wasserstoffbrücken, gefolgt von einer „displacive“ Umwandlung. Die Umwandlungsentropie der zweiten Stufe ($0,14 \pm 0,03$ cal/grd mol) liegt durchaus im Rahmen der Erfahrungswerte für solche Umwandlungen.

7.4 Symmetrie-Betrachtungen

Die Frage der Antiferroelektrizität von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ läßt sich auch von der gruppentheoretischen Seite her beleuchten. In ihrer Arbeit über die Kristallographie von Antiferroelektrika [27] beschreiben Shuvalov und Sonin mehrere

wichtige Resultate über antiferroelektrische Phasenumwandlungen. Für uns sind davon vor allem zwei von Bedeutung:

a) Bei einer antiferroelektrischen Phasenumwandlung bleibt ein vorhandenes Symmetriezentrum erhalten; es können aber keine neuen Symmetriezentren erzeugt werden.

b) Die Antipolarisation kann bei einer antiferroelektrischen Phasenumwandlung nicht in Richtung einer ausgezeichneten Achse der paraelektrischen Phase erfolgen.

Diese Aussagen basieren auf der Annahme, daß die Phasenumwandlung in eine Untergruppe der Hochtemperatur-Raumgruppe führt. Für unseren Fall $R\bar{3}$ müßte das Symmetriezentrum wegen a) erhalten bleiben. Die Raumgruppe $P\bar{1}$ wäre dann die einzig mögliche Untergruppe. Ein solcher Symmetrieverlust wurde auch tatsächlich beim isomorphen Silbersalz $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ beobachtet [28]. Nach Shuvalov und Sonin erwartet man in diesem Falle die Bildung von antiferroelektrischen Domänen (Gebiete mit gleicher Antipolarisationsrichtung), welche sich durch eine Drehung von $\pm 120^\circ$ um die ursprüngliche Trigyre bezüglich Struktur zur Deckung gebracht werden können.

Bei $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ liegt der Fall insofern anders, als die Phasenumwandlung unerwarteterweise, aber eindeutig in eine höher symmetrische Lauegruppe ($\bar{3} \rightarrow \bar{3}m$) führt. Die Dichte der Symmetrieelemente nimmt hingegen wegen der auftretenden Überstruktur stark ab. Diese Möglichkeit ist jedoch in den theoretischen Behandlungen nicht vorgesehen und deshalb läßt sich der Satz b), der die Möglichkeit von Antiferroelektrizität von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ ausschließt, nicht anwenden.

Es ist zu erwähnen, daß bereits 1947 Buerger [29] Fälle untersucht hat, bei denen die Tieftemperaturphase keine Untergruppe der Hochtemperatur-Raumgruppe ist. Dabei tritt stets eine Überstruktur und eine Verminderung der Dichte der Symmetrieelemente auf.

Die Frage der Antiferroelektrizität von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ muß somit noch offen bleiben, bis es gelingt, mit Röntgenanalyse, Spinresonanzen an deuterierten Einkristallen oder mit einer ionischen, bzw. pyroelektrischen Thermostrommethode² Näheres über den Mechanismus der Phasenumwandlung auszusagen.

Es ist mir ein großes Anliegen, allen herzlich zu danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Prof. H. Gränicher für die Leitung und die wissenschaftliche Unterstützung, Prof. W. Känzig für die kritische Durchsicht des Manuskripts, W. Huber und H. Vetsch für die Herstellung der Ausgangsmaterialien und die Kristallzucht, Prof. A. Niggli und Dr. W. Petter für fruchtbare Diskussionen in struktureller Hinsicht, Prof. R. Blinc und G. Lahainar für ihre Gastfreundschaft und Hilfe bei den ersten Crossrelaxationsmessungen und Dr. H. Arend für die Anleitung zu den DTA-Messungen.

Literatur

1. Baertschi, P.: *Helv. phys. Acta* **18**, 267 (1945).
2. Nagamiya, T.: *Progr. theor. Phys. Japan* **7**, 275 (1952).
3. Gränicher, H., Kind, R., Meier, W. M., Petter, W.: *Helv. phys. Acta* **41**, 843 (1968).
4. Das, T. P., Hahn, E. L.: *Solid State Physics Suppl.* **1**, Academic Press New York (1958).

² Derartige Messungen an $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ sind zur Zeit im Laboratorium für Dielektrika und Ferroelektrika der Universität Dijon im Gange.

5. Shimomura, K.: J. Phys. Soc. Japan **12**, 652 (1957).
6. Slusher, R. E., Hahn, E. L.: Phys. Rev. **166**, 332 (1968).
7. Woessner, D. E., Gutowsky, H. S.: J. chem. Phys. **29**, 804 (1958).
8. Feher, G., Scovil, H. E. D., Phys. Rev. **105**, 760 (1957).
9. McGrath, J. W., Silvidi, A. A.: J. chem. Phys. **36**, 1496 (1962).
10. Williams, R. M., McGrath, J. W.: Phys. Rev. **127**, 184 (1962).
11. Nakamura, S., Enokiya, H.: J. Phys. Soc. Japan **18**, 183 (1963).
12. Beezhold, W., Uehling, E. A.: Phys. Rev. **175**, 624 (1968).
13. Bloembergen, N., Shapiro, S., Pershan, P. S., Artmann, J. O.: Phys. Rev. **114**, 445 (1958).
14. Slichter, C. P.: Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, New York (1963).
15. Abragam, A.: The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford at the Clarendon Press, Oxford England (1961).
16. Schwab, M.: Thesis (1968), University of California UCRL-18278.
17. Lamarche, G., Volkoff, G. M.: Canad. J. Phys. **31**, 1010 (1953).
18. Edmonds, D. T., Robinson, F. N. H.: J. sci. Instrum. **44**, 475 (1967).
19. Kind, R., Gränicher, H., Derighetti, B., Waldner, F., Brun, E.: Solid State Commun. **6**, 439 (1968).
20. Klipping, G., Vetterkind, D., Walentowitz, G.: Cryogenics **5**, 76 (1965).
21. Kesselring, P.: Zur Publikation vorgesehen.
22. Miller, S. R., Blinc, R., Brenman, M., Waugh, J. S.: Phys. Rev. **126**, 528 (1962).
23. Arend, H., Helg, U.: Helv. phys. Acta **42**, 933 (1969).
24. Helmholtz, L.: J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2036 (1937).
25. Petter, W.: Private Mitteilung.
26. Blinc, R.: Advances in Magnetic Resonance **3**, 141 (1968).
27. Shuvalov, L. A., Sonin, A. S.: Soviet Physics Crystallography **6**, 258 (1961).
28. Peterson, E. R., Thesis (1964), Washington State Univ. (Univ. Microfilms, Inc. Ann Arbor USA).
29. Buerger, M. J.: J. chem. Phys. **15**, 1 (1947).

R. Kind
Laboratorium für Festkörperphysik
der ETH Zürich
Hönggerberg
CH-8049 Zürich (Schweiz)

Lebenslauf

Ich bin am 6. April 1937 in Zürich geboren, wo ich meine Jugend verbrachte. Im Herbst 1956 schloß ich die kantonale Oberrealschule mit der Maturität, Typus C ab.

Ab Herbst 1956 studierte ich an der Abteilung für Mathematik und Physik der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich und erwarb im Herbst 1961 das Diplom in Experimentalphysik. Seit 1. Dezember 1961 bin ich als Assistent am Laboratorium für Festkörperphysik der ETH tätig, wo mir Gelegenheit geboten wurde, die vorliegende Arbeit durchzuführen.

Zürich, im Januar 1971

R. Kind