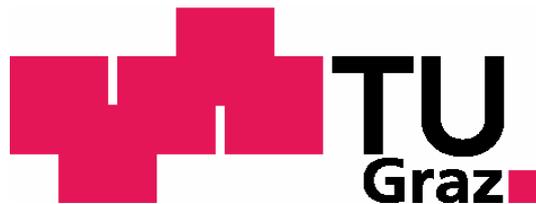


Bernd Katzbauer BSc.

**Simulation und Charakterisierung spezieller  
Testsubstanzen für  
Kern-Quadrupolresonanzspektroskopie**

Masterarbeit



Institut für Medizintechnik  
Technische Universität Graz  
Kronesgasse 5, A - 8010 Graz  
Vorstand: Univ.-Prof.Dipl.-Ing.-Dr.techn. Rudolf Stollberger

Betreuer: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Scharfetter

Begutachter: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Scharfetter

Graz, (12, 2014)

# Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Methode zu finden, die es ermöglicht die Quadrupolparameter einer Substanz zu simulieren. Die Simulationsergebnisse sollen mit Messergebnissen und Literaturdaten verifiziert werden. Zur Ermittlung der Quadrupolparameter ist es nötig den elektrischen Feldgradienten am Ort eines Atomkerns zu bestimmen. Dieser konnte mit dem Programm *Gaussian 09* für verschiedene Verbindungen simuliert werden. Die simulierten Parameter decken sich zum Teil sehr gut mit den Messergebnissen und den Literaturdaten. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass die Änderung der simulierten Quadrupolfrequenzen nach der Modifikation eines Triphenylbismut-Moleküls um drei Chlor Atome dem Trend der Literaturdaten entsprechen. Dies zeigt, dass es möglich ist den Trend der Frequenzveränderung nach einer Molekülmodifikation mittels Simulation zu beschreiben.

Schlüsselwörter: Kern-Quadrupolresonanzspektroskopie, Molekülsimulation, Zeeman-Splitting, Quadrupol-Splitting, Basisset

# Abstract

The aim of this work is to find a method that makes it possible to simulate the quadrupole parameters of a substance. The simulation results should be verified with measured data and literature data. To identify the quadrupole parameters it is necessary to determine the electric field gradient at the location of a nucleus. The electric field gradient could be simulated with the *Gaussian 09* program for different molecules. The simulated parameters coincide in part very well with the measured results and the literature data. In particular, it was shown that the change of the simulated quadrupole frequencies after the modification of a triphenylbismuth molecule by three chlorine atoms correspond to the trend of the literature data. This shows that it is possible to describe the trend of the frequency change after a molecular modification by means of simulation.

Keywords: nuclear quadrupole resonance spectroscopy, molecular modeling, zeeman-splitting, quadrupole-splitting, basisset

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
1.1	Der Kern-Quadrupol-Resonanz-Effekt (NQR) . . . . .	6
1.1.1	Energielevels und Übergangsfrequenzen . . . . .	7
1.1.2	Spin 3/2 Kerne . . . . .	8
1.1.3	Spin 9/2 Kerne . . . . .	11
1.1.4	Asymmetrieparameter $\eta$ . . . . .	13
1.2	Molekülsimulation . . . . .	14
1.2.1	Ab initio Berechnungen . . . . .	15
1.2.2	Geometrieoptimierung . . . . .	16
1.2.3	Optimierungsprozess . . . . .	16
1.2.4	Basissets . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Methoden</b>	<b>24</b>
2.1	Kristalldaten . . . . .	24
2.1.1	Cristallography Open Database - COD . . . . .	24
2.1.2	ICSD - FIZ Karlsruhe . . . . .	24
2.1.3	Cambridge Crystallographic Data Centre - CCDC . . . . .	25
2.2	Basisset Datenbanken . . . . .	25
2.2.1	Das Basis Set Exchange - EMSL Datenbank . . . . .	25
2.2.2	Crystal . . . . .	26
2.3	Verwendete Basissets . . . . .	26
2.3.1	Pople-Basissets . . . . .	26
2.3.2	Das DZP Basisset . . . . .	27
2.3.3	WTBS . . . . .	28
2.3.4	Das pob_TZVP Basisset . . . . .	28
2.4	Gauss View 5.0.9 - Mac . . . . .	28
2.5	Gaussian09 . . . . .	30
2.5.1	Das Com-File: . . . . .	30
2.5.2	Eingabe externer Basissets: . . . . .	33

2.5.3	Das Log-File: . . . . .	34
2.6	Messung . . . . .	35
2.6.1	Spektrometer . . . . .	35
2.6.2	Spin-Echo-Sequenz und Anregungsbandbreite . . . . .	35
2.6.3	$T_1$ Messung . . . . .	38
2.6.4	$T_2^*$ Messung . . . . .	39
2.6.5	Die Ermittlung der Parameter $\eta$ und $c_Q$ aus den Messdaten . . . . .	40
2.6.6	Berechnung des externen Magnetfelds aus NQR-Spektren . . . . .	40
2.7	Kristallstrukturen . . . . .	41
2.7.1	Zinkbromid - $ZnBr_2$ . . . . .	41
2.7.2	Aluminiumbromid - $AlBr_3$ . . . . .	42
2.7.3	Bismutoxid - $Bi_2O_3$ . . . . .	43
2.7.4	Triphenylbismut - $BiPh_3$ . . . . .	45
2.7.5	Bismuthine, tris (4-chlorophenyl) . . . . .	46
2.7.6	Weitere Bismut-Verbindungen . . . . .	47
2.8	Bcluster . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Resultate</b>	<b>49</b>
3.1	Simulation . . . . .	49
3.1.1	Zinkbromid - $ZnBr_2$ . . . . .	49
3.1.2	Aluminiumbromid - $AlBr_3$ . . . . .	51
3.1.3	Bismutoxid - $Bi_2O_3$ . . . . .	54
3.1.4	Triphenylbismut - $BiPh_3$ . . . . .	56
3.1.5	Weitere Bismut-Verbindungen . . . . .	57
3.2	Messungen . . . . .	58
3.2.1	Zinkbromid - $ZnBr_2$ . . . . .	59
3.2.2	Bismutoxid - $Bi_2O_3$ . . . . .	65
3.2.3	Triphenylbismut - $BiPh_3$ . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>71</b>
4.1	Simulation . . . . .	71
4.1.1	Atome mit hoher Kernladungszahl . . . . .	71
4.1.2	WTBS und DZP . . . . .	71
4.1.3	Unterschiedliche Basissets in einer Simulation . . . . .	72
4.1.4	Kristallstrukturen . . . . .	72
4.1.5	$ZnBr_2$ . . . . .	72
4.1.6	$AlBr_3$ . . . . .	73
4.1.7	$Bi_2O_3$ . . . . .	74

---

4.1.8	Triphenylbismut - $BiPh_3$ . . . . .	74
4.1.9	Weitere Bismut-Verbindungen . . . . .	75
4.2	Messungen . . . . .	75
4.2.1	Halbwertsbreite-FWHM . . . . .	75
4.2.2	$ZnBr_2$ . . . . .	76
4.2.3	$Bi_2O_3$ . . . . .	77
4.2.4	Triphenylbismut . . . . .	77
4.2.5	Temperaturabhängigkeit . . . . .	77
4.2.6	Conclusio . . . . .	78

# Kapitel 1

## Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist es herauszufinden, ob es möglich ist, den elektrischen Feldgradienten (EFG) von bestimmten Verbindungen am Ort des Quadrupolkerns zu simulieren, um daraus die zugehörigen Quadrupol-Frequenzen zu berechnen.

### 1.1 Der Kern-Quadrupol-Resonanz-Effekt (NQR)

Die Nuklear Quadrupol Resonanz (NQR) verwendet wie die Nuklear-Magnet-Resonanz (NMR) HF-Felder, um Übergänge zwischen Sublevels von nuklearen Grundzuständen zu induzieren und zu detektieren. NMR bezieht sich auf die Situation bei der das Sublevel Energie Splitting vorwiegend durch eine nukleare Interaktion mit einem statischen Magnetfeld entsteht, während bei der NQR das vorwiegende Splitting durch eine Wechselwirkung mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) im Material hervorgerufen wird [1].

NQR ist nur für Kerne mit Spin Quantenzahlen  $I > 1/2$  möglich, die ein elektrisches Quadrupolmoment  $Q$  ihrer elektrischen Ladungsdichte besitzen, das mit dem elektrischen Feldgradienten, der den Kern umgibt, interagiert. Dieser wird durch die Elektronenwolke des Atoms und der benachbarten elektrischen Umgebung verursacht [2].

$Q$  wird üblicherweise in der Einheit barn angegeben ( $1\text{barn} = 10^{-24}\text{cm}^2$ ) und kann aus der *Landolt Börnstein Tabelle - 2 Tables of nuclear quadrupole interaction parameters* für die angeführten Isotope entnommen werden [32]. Für Kerne mit prolater Ladungsverteilung (zigarrenförmig) gilt  $Q > 0$  wohingegen für oblate Ladungsverteilungen (linsenförmig)  $Q < 0$  gilt [1].

Wird angenommen, dass der EFG nur durch Ladungen außerhalb des Kerns zustande kommt, kann dieser als spurloser Tensor dargestellt werden. Dadurch kann der Feldgradient so transformiert werden, dass er nur noch aus den Hauptachsenkomponenten

$V_{xx}, V_{yy}$  und  $V_{zz}$  besteht [6], die in folgendem Bezug zueinander stehen:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (1.1)$$

Es wird folgende Definition getroffen:

$$eq = V_{zz} \quad (1.2)$$

Der Asymmetrieparameter  $\eta$  gibt an, wie stark der EFG von einer achsensymmetrischen Form um die Achse Z abweicht ( $0 \leq \eta \leq 1$ ). Für ihn gilt folgende Definition:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.3)$$

Axiale Symmetrie um die Achse Z herrscht vor, wenn  $V_{xx} = V_{yy} = -V_{zz}/2$  und  $\eta = 0$  [6]. Eines der Ziele der NQR Messung ist es, die Quadrupol-Koppelkonstante ( $c_Q$ )  $e^2qQ/h$  und den Asymmetrieparameter  $\eta$  zu ermitteln, die Informationen über die Kernumgebung beinhalten [1].

### 1.1.1 Energielevels und Übergangsfrequenzen

Durch die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments  $Q$  des Kerns mit dem EFG kommt es zum sogenannten Quadrupol-Splitting der Energieniveaus  $E_{Q_m}$ . Im Falle axialer Symmetrie ( $\eta = 0$ ) sind die Energielevels für Kerne mit Spin  $I$  folgendermaßen gegeben:

$$E_{Q_m} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} * (3m^2 - I(I+1)) \quad (1.4)$$

wobei  $m$  die magnetische Quantenzahl des Kerns darstellt.

$$m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (1.5)$$

Wenn  $\eta \neq 0$ , dann ist eine geschlossene Lösung nur für  $I=1$  und  $I=3/2$  bekannt [1]. Für Atomkerne mit Spin =  $5/2$ ,  $7/2$  oder  $9/2$  kann auf numerische Lösungen zurückgegriffen werden [32]. Zur vereinfachten Darstellung wird wie in (*Das/Hahn*) folgende Definition getroffen:

$$A = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \quad (1.6)$$

Für die Quadrupol-Energiesates aus Formel (1.4) und (1.5) ergibt sich folgende Definition:

$$E_{Q_m} = A * (3m^2 - I(I + 1)) \quad (1.7)$$

Die Quadrupol-Frequenzen  $f_Q$  entsprechen der korrespondierenden Frequenz zwischen zwei Energieniveaus.

$$f_Q = \frac{E_{Q_m} - E_{Q'_m}}{h} = \frac{3(m^2 - m'^2)}{h} * A \quad (1.8)$$

Bei  $h$  handelt es sich um das Plancksche Wirkungsquantum ( $E_{Q_m} > E_{Q'_m}$ ). In Systemen mit kleinen Asymmetrieparametern sind Übergänge nur bei  $\Delta m = \pm 1$  erlaubt [6].

### 1.1.2 Spin 3/2 Kerne

Elemente mit Kernspin  $I = 3/2$  weisen zwei Quadrupol-Energieniveaus für  $m = \pm 3/2$  bzw.  $m = \pm 1/2$  auf. Laut Formel (1.4) ergeben sich unter Berücksichtigung des  $\eta$ -Korrekturfaktors  $(1 + \eta^2/3)^{1/2}$  folgende Gleichungen:

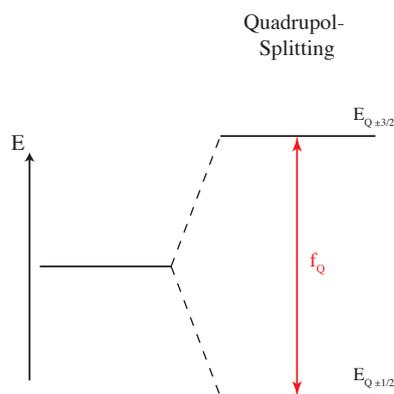
$$E_{Q_{\pm 3/2}} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} * \left( 3 \left( \pm \frac{3}{2} \right)^2 - I(I + 1) \right) * \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (1.9)$$

$$E_{Q_{\pm 1/2}} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} * \left( 3 \left( \pm \frac{1}{2} \right)^2 - I(I + 1) \right) * \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (1.10)$$

Die Übergangsfrequenz des Energielevel-Übergangs  $E_{Q_{\pm 3/2}}$  auf  $E_{Q_{\pm 1/2}}$  ist für Spin 3/2 Kerne mit positivem Quadrupolmoment  $Q$  folgendermaßen definiert:

$$f_{Q_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}} = \frac{E_{Q_{\pm 3/2}} - E_{Q_{\pm 1/2}}}{h} = \frac{e^2 q Q}{2h} * \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (1.11)$$

Da bei Spin 3/2 Kernen nur eine Übergangsfrequenz gemessen werden kann, ist es nicht möglich die Quadrupol-Koppelkonstante  $c_Q$  und den Asymmetrieparameter  $\eta$  mit einer einfachen NQR-Messung zu ermitteln. Hierfür ist es nötig ein kleines Magnetfeld anzulegen. Für einige Verbindungen wurde eine solche Messung nicht vorgenommen, was zu einem maximalen Fehler von 16% bei der Ermittlung von  $c_Q$  führen kann [1].



**Abbildung 1.1:** zeigt die Energielevels eines  $I=3/2$  Kerns mit positiver Quadrupol-Koppelkonstante  $Q$ , bei vorhandenem elektrischen Feldgradienten. Die aus der Energiedifferenz der beiden Zustände resultierende Frequenz wird  $f_Q$  bezeichnet und gibt die Quadrupolfrequenz an.

Werden Moleküle, die eine messbare Quadrupolfrequenz  $f_Q$  aufweisen, einem magnetischen Feld ausgesetzt, kommt es zusätzlich zum Quadrupol-Splittung zu einem Zeeman-Splittung. Die Eigenstates  $E_{Z_m}$  des Zeeman-Splittings sind folgendermaßen definiert:

$$E_{Z_m} = m * f_0 * h \quad (1.12)$$

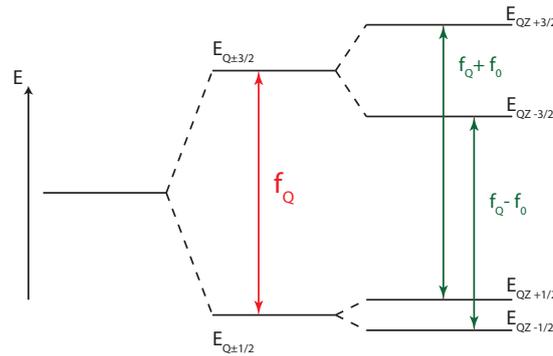
wobei  $f_0$  die Larmorfrequenz des Kerns bei herrschendem Magnetfeld  $B_0$  ist. Sie ergibt sich aus folgender Beziehung.

$$f_0 = \gamma * B_0 \quad (1.13)$$

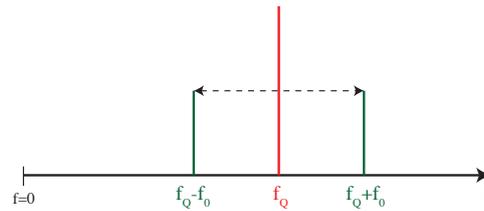
Bei  $\gamma$  handelt es sich um die kernspezifische gyromagnetische Konstante, die üblicherweise in MHz/T angegeben wird.

Das in Abbildung 1.1 angeführte Quadrupol-Energie-Spektrum wird durch das Anlegen eines kleinen Magnetfeldes um das Zeeman-Energielevel-Splittung erweitert. Abbildung 1.2 zeigt die Veränderung der Energielevels nach Anlegen eines kleinen Magnetfeldes. Kleine Magnetfelder sind folgendermaßen definiert [4]:

$$e^2qQ \gg \gamma h B_0 \quad (1.14)$$



**Abbildung 1.2:** zeigt die beiden Quadrupol Energielevels  $E_{Q\pm 3/2}$  und  $E_{Q\pm 1/2}$  mit der Übergangsfrequenz  $f_Q$  für einen Spin  $3/2$  Kern mit positiver Quadrupol-Koppelkonstante  $Q$  und positiver gyromagnetischer Konstante  $\gamma$ . Nach dem Anlegen eines kleinen Magnetfeldes  $B_0$  kommt es zu einem zusätzlichen Zeeman-Splitting. Die Kombination aus Zeeman- und Quadrupol-Effekt resultiert in den Energielevels  $E_{QZ\pm m}$



**Abbildung 1.3:** zeigt das Spektrums zu den in Abbildung 1.2 dargestellten Energielevels.  $f_Q$  gibt die reine Quadrupol-Frequenz an.  $f_Q \pm f_0$  geben die Frequenzen an, die nach Anlegen eines kleinen Magnetfeldes messbar sind. Die Frequenz  $f_Q$  ist nach Anlegen eines Magnetfeldes nicht mehr vorhanden. ( $Q > 0, \gamma > 0$ )

Die Energielevels  $E_{QZ_m}$ , sind eine Kombination aus Quadrupol-Splitting und Zeeman-Splitting. Sofern der Abstand zwischen Zeeman- und Quadrupol-Energie groß ist, haben sie die allgemeine Form:

$$E_{QZ_m} = A * (3m^2 - I(I - 1)) + m * \gamma * B_0 * h * \cos(\theta_0) \quad (1.15)$$

Der Term  $A * (3m^2 - I(I - 1))$  definiert die Energielevels des Quadrupol-Splittings, während der Term  $m * \gamma * B_0 * h * \cos(\theta_0)$  die Energielevels des Zeeman-Splittings darstellt.  $\theta_0$  gibt den Winkel des Magnetfeldes  $B_0$  zur Hauptachse des EFG an. Bei geringen  $\eta$ -Werten sind Übergänge nur zwischen Energielevels mit  $\Delta m \pm 1$  erlaubt. Bei großen  $\eta$ -Werten können auch Frequenzübergänge außerhalb dieser Bedingung

auftreten, wobei diese generell nur schwach ausgeprägt sind [6].  
Für Spin 3/2 Kerne gelten folgende Gleichungen [1]:

$$E_{QZ+3/2} = \frac{e^2qQ}{4} + \frac{3}{2} * \gamma * B_0 * h * \cos(\theta_0) \quad (1.16)$$

$$E_{QZ-3/2} = \frac{e^2qQ}{4} - \frac{3}{2} * \gamma * B_0 * h * \cos(\theta_0) \quad (1.17)$$

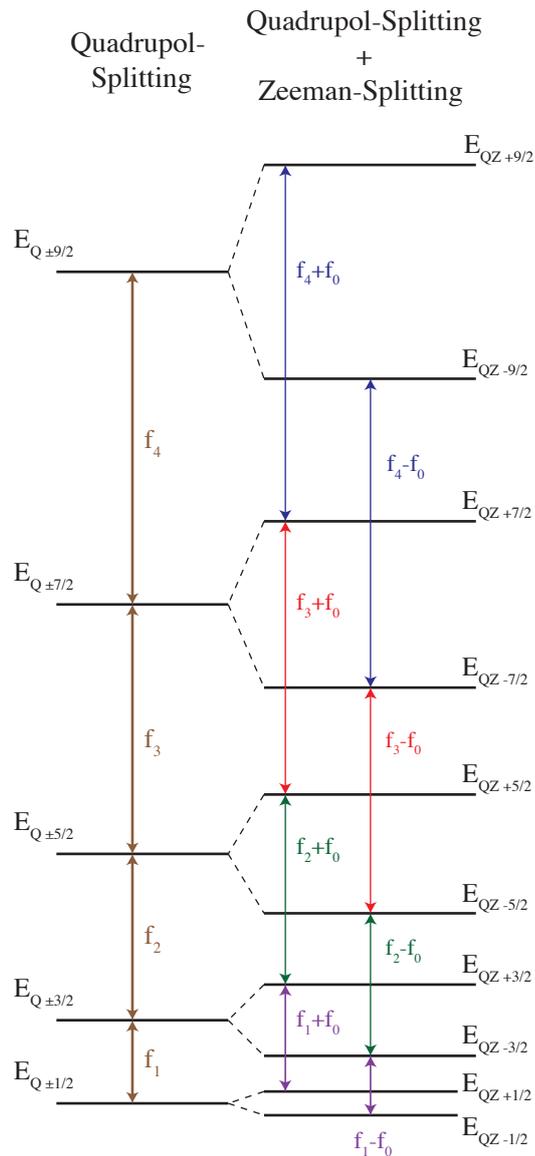
$$E_{QZ+1/2} = -\frac{e^2qQ}{4} + \frac{1}{2} * \gamma * B_0 * h * \cos(\theta_0) \quad (1.18)$$

$$E_{QZ-1/2} = -\frac{e^2qQ}{4} - \frac{1}{2} * \gamma * B_0 * h * \cos(\theta_0) \quad (1.19)$$

### 1.1.3 Spin 9/2 Kerne

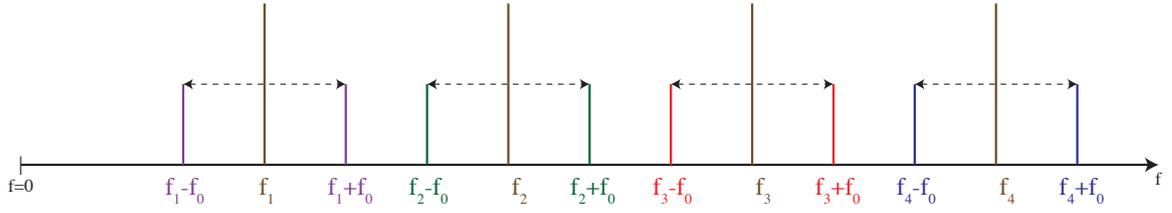
Wie bereits erwähnt, sind genaue Lösungen der Quadrupol-Energielevels für Kerne mit  $I > 3/2$  bei  $\eta \neq 0$  nicht bekannt. Ergebnisse numerischer Berechnungen können den Tabellen der *'Landolt Börnstein Datenbank'* entnommen werden [32].

Unter Kapitel *'2.10 Eigenvalues of nuclear quadrupole resonance spectra for I=9/2'* sind die Korrekturfaktoren zu den jeweiligen  $\eta$ -Werten angeführt.



**Abbildung 1.4:** zeigt die Quadrupol Energielevels  $E_{Q_m}$  und die Energielevels  $E_{QZ_m}$  (Kombination aus Quadrupol- und Zeeman-Splitting durch das Anlegen eines kleinen Magnetfeldes) eines  $I=9/2$  Kerns an. Die Frequenzen  $f_1, f_2, f_3$  und  $f_4$  geben die Quadrupol-Frequenzen des Kerns an. Durch das Zeeman-Splitting werden anstelle von vier Frequenzen acht messbar ( $f_{1,2,3,4} \pm f_0$ ).  $Q > 0, \gamma > 0$

Die in Abbildung 1.4 dargestellten Energielevels  $E_{QZ_m}$ , die eine Kombination aus Quadrupol-Splitting und Zeeman-Splitting sind, können mit Formel (1.15) berechnet werden. Die dargestellten Frequenzen  $f_1, f_2, f_3$  und  $f_4$  geben die vier Quadrupol-Frequenzen von Spin  $9/2$  Kernen an. Die Darstellung bezieht sich auf Moleküle mit einem Asymmetrieparameter  $\eta = 0$ , bei denen Übergänge nur für die Bedingung  $\Delta m = \pm 1$  erlaubt sind.



**Abbildung 1.5:** zeigt das Frequenzspektrum zu den in Abbildung 1.4 dargestellten Energieniveaus.  $f_{1,2,3,4}$  definieren die reinen Quadrupolfrequenzen.  $f_{1,2,3,4} \pm f_0$  definieren die messbaren Frequenzen nach Anlegen eines kleinen Magnetfeldes.

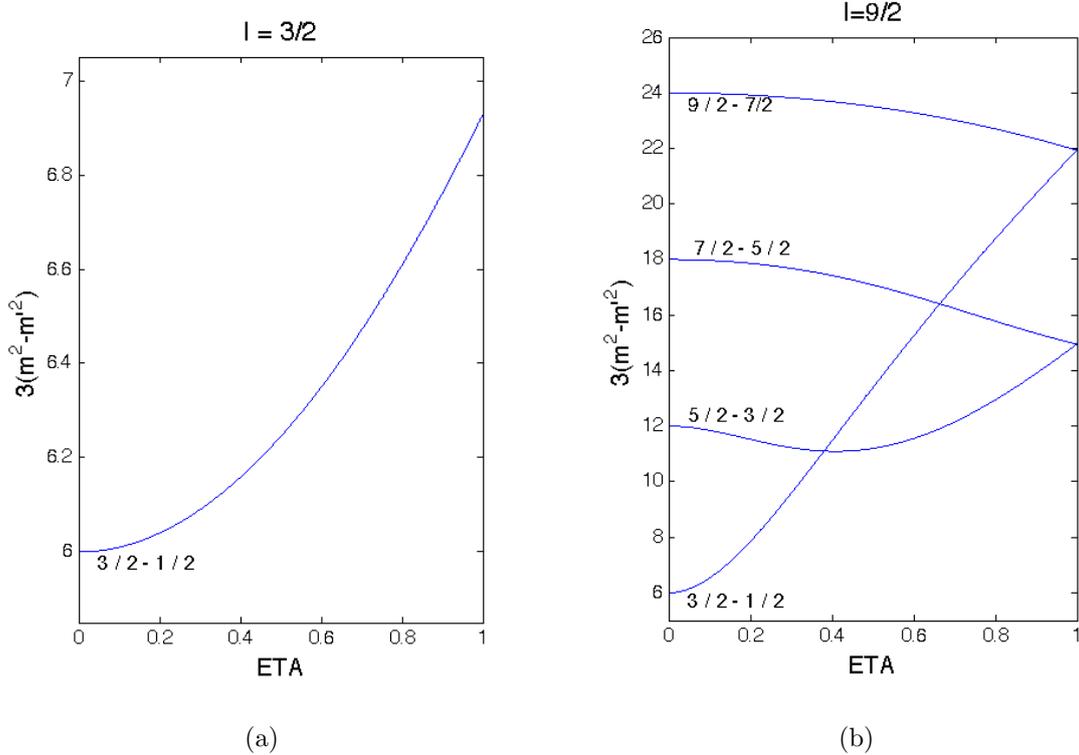
In Abbildung 1.5 sind die zu den Energielevels in Abbildung 1.4 zugehörigen Frequenzen angeführt. Die Darstellung bezieht sich auf  $\eta = 0$ . Nach dem Anlegen eines kleinen Magnetfeldes spalten sich die Quadrupol-Frequenzen  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  und  $f_4$  um  $\pm f_0$  auf. Die reinen Quadrupol-Frequenzen  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  und  $f_4$  sind nach Anlegen eines Magnetfeldes nicht mehr vorhanden.

#### 1.1.4 Asymmetrieparameter $\eta$

Der Asymmetrieparameter  $\eta$  wurde mittels Formel (1.3) bereits bestimmt. Er ist ein Indikator dafür, wie stark der EFG von einer achsensymmetrischen Form abweicht. Die Abbildungen 1.6 (a) und (b) zeigen die Abhängigkeit der Quadrupol-Frequenzen vom Asymmetrieparameter  $\eta$  für Spin 3/2 (a) und Spin 9/2 (b) Kerne. Auf der Abszisse sind die  $\eta$ -Werte von 0 bis 1 aufgetragen.  $f_Q$  wurde bereits für  $\eta = 0$  in Formel (1.8) mit  $f_Q = 3(m^2 - m'^2) * A/h$  definiert. Auf der Ordinate sind die Werte für den Term  $3(m^2 - m'^2) * f(\eta)$  aufgetragen. Die Abhängigkeit der Quadrupol-Frequenzen von  $\eta$  ist folgendermaßen definiert [1]:

$$f_{Q_{m-m'}} = \frac{A}{h} * 3(m^2 - m'^2) * f(\eta_{m-m'}) \quad (1.20)$$

$f(\eta_{m-m'})$  gibt die von  $\eta$  abhängige Korrekturfunktion für die jeweiligen Übergänge  $m - m'$  an.



**Abbildung 1.6:** zeigt den Frequenzverlauf von (a) Spin 3/2 und (b) Spin 9/2 Kernen in Abhängigkeit von  $\eta$ . Auf der Ordinate sind die Werte für  $3 * (m^2 - m'^2) * f(\eta_{m-m'})$  aufgetragen. Die Werte für  $m$  und  $m'$  sind in der Darstellung neben dem Verlauf angegeben, wobei der linke Wert gleich  $m$  ist und der rechte  $m'$  angibt.

Bei  $\eta = 0$  ergibt die Korrekturfunktion  $f(\eta)$  immer 1.

## 1.2 Molekülsimulation

Molekülsimulationen verwenden die Gesetze der Quantenmechanik als Basis für ihre Berechnungen. Die Quantenmechanik besagt, dass die Energie und darauf zurückzuführende Eigenschaften eines Moleküls durch das Lösen der Schrödingergleichung ermittelt werden können. Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (1.21)$$

Bei  $i$  handelt es sich um die imaginäre Einheit.  $\hbar$  ist die reduzierte Plancksche Konstante.  $\hat{H}$  ist der Hamiltonianoperator des Systems. Die Lösung der Gleichung liefert die Wellenfunktionen  $\Psi$ , die u.a. das Verhalten von Elektronen in Atomen und Molekü-

len beschreibt. Genaue analytische Lösungen können nur für einfache Fälle, wie z.B. dem Wasserstoffatom gefunden werden. Durch bestimmte Annahmen und Vereinfachungen ist es trotzdem möglich, größere Modelle bis zu tausenden von Atomen zu berechnen. Bei sehr großen Systemen (tausende Atome) wird auf semiempirische Methoden zurückgegriffen, bei denen Parameter verwendet werden, die aus experimentellen Messungen ermittelt wurden und somit die erforderte Rechenleistung erheblich minimieren[10]. Sie liefern keine guten Ergebnisse für Wasserstoffbrückenbindungen und für Moleküle, die Atome enthalten, die schlecht parametrisiert wurden [12]. Ab initio Berechnungen verzichten auf die Verwendung semiempirischer Daten, was zu einer deutlichen Verbesserung der Rechenergebnisse, aber auch zu einem deutlichen Anstieg der Rechenzeit führt. Bei ihnen werden nur mathematisch getestete Annäherungen verwendet. Eine davon ist die Born-Oppenheimer Approximation, die besagt, dass Atomkerne aufgrund ihrer gegenüber Elektronen geringen Beweglichkeit als statisch betrachtet werden können.

### 1.2.1 Ab initio Berechnungen

Die Hartree-Fock Methode (HF-Methode) liefert ein angemessenes Modell für ein breites Spektrum an Berechnungen, wobei Limitierungen gibt. Die HF-Theorie beinhaltet nicht die genaue Beachtung des Effekts der Elektronenkorrelation. Das heißt, die genaue Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird nicht berücksichtigt. Für Systeme bei denen Elektronenkorrelationseffekte wichtig sind, liefert die HF-Methode keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Methoden bei denen die Elektronenkorrelation berücksichtigt wird, nennen sich im Allgemeinen post-SCF Methoden, da sie Korrelationskorrekturen zum Hartree-Fock-Modell hinzu fügen. Einige dieser Methoden tragen die Abkürzungen MP2, MP4, QCSSD und QCISD [12]. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) liefert deutliche Verbesserungen gegenüber der Hartree-Fock Methode, bei einer moderaten Verlängerung der Rechenzeit (aber weit geringer als MP2 für mittlere und große Molekülsysteme). [12]

#### Dichtefunktionaltheorie - DFT

Die DFT stellt die Methode dar, die den geringsten Rechenaufwand für einen gewissen Grad an Genauigkeit benötigt. Der größte Unterschied zur HF-Theorie besteht darin, dass die DFT eine Elektronendichte  $\rho$  optimiert, wohingegen die HF-Theorie die Wellenfunktion  $\Psi$  optimiert [29]. In der Praxis ist es üblich hybride SCF-DFT Methoden zu verwenden, die dahingehend sehr attraktiv sind, dass sie nur gering rechenaufwändiger als Hartree-Fock-SCF Methoden sind, aber ähnlich gute Ergebnisse

---

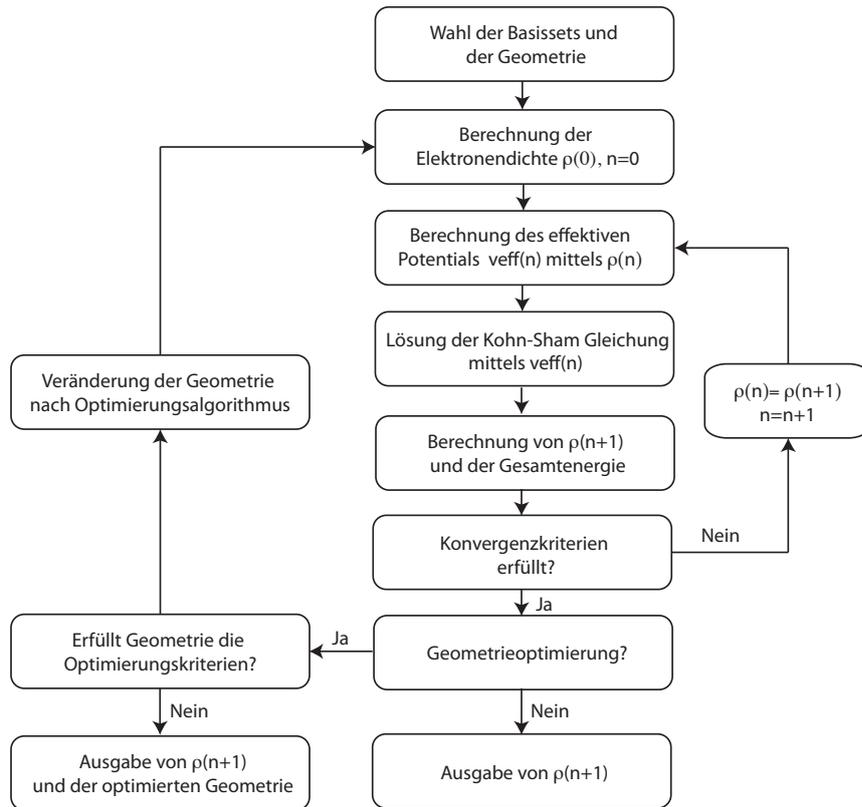
wie die weit aufwändigere MP2 Methode liefern [10]. Das Ziel der DFT-Methode ist es

### 1.2.2 Geometrieoptimierung

Die Geometrieoptimierung beinhaltet die mathematische Prozedur der nichtlinearen Optimierung, für die mehrere Algorithmen entwickelt wurden. Die Energie und die Wellenfunktion werden für eine Anfangsschätzung der Geometrie berechnet, die im Anschluss iterativ modifiziert wird, bis ein Energieminimum identifiziert wurde und die Kräfte im Molekül null sind. Das kann insofern schwierig sein, als für nichtrigide Moleküle mehrere Energieminima vorhanden sein können. Hier gilt es, ein globales Minimum zu finden. Auf dieses und weitere Probleme der Geometrieoptimierung wird in '*Computational Chemistry Using Modern Electronic Structure Methods*' näher eingegangen [10].

### 1.2.3 Optimierungsprozess

Der Optimierungsprozess bei DFT-Berechnungen erfolgt iterativ über die *Self-Consistent-Field*-Methode (SCF).



**Abbildung 1.7:** zeigt das Flussdiagramm eines Kohn-Sham-SCF Optimierungsprozesses [29] [30].

In der DFT wird die ortsabhängige Elektronendichte  $\rho(r)$  für den Grundzustand des Moleküls bestimmt. Aus ihr lässt sich die Gesamtenergie des Grundzustands berechnen. Das in Abbildung 1.7 dargestellte Flussdiagramm zeigt, den iterativen Optimierungsprozess der Molekülsimulation mit der DFT-Methode. Die Iterationsschritte werden als  $n$  bezeichnet. Anfangs wird die Elektronendichte  $\rho(0)$  aus den Daten der Basissets und der Molekülgeometrie berechnet. Mit dieser Information wird das effektive Potential  $v_{eff}$  ermittelt und anschließend die Kohn-Sham-Gleichung gelöst. Aus der dabei berechneten Elektronendichte  $\rho(n+1)$  kann wiederum ein effektives Potential  $v_{eff}$  berechnet werden. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Differenz der Gesamtenergien aufeinanderfolgender Iterationsschritte eine Konvergenzschranke unterschreitet [29] [30]. Die Elektronendichte wird mit nachfolgender Gleichung berechnet:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^M c_i \Omega_i(r) \quad (1.22)$$

Die  $M$  Basisfunktionen  $\Omega$  beschreiben die Wahrscheinlichkeitsdichten der einzelnen Elektronen. Die Koeffizienten  $c_i$  werden durch einen Least-Square-Fit an die Dichte, die durch die Kohn-Sham-Orbitale berechnet wurde, ermittelt. Auf die genaue

Beschreibung der Kohn-Sham-Gleichung und deren Lösung wird in *'Essentials of Computational Chemistry'* näher eingegangen [29].

Wird eine Geometrieoptimierung durchgeführt, wird die Molekülgeometrie so lange verändert, bis ein Energieminimum identifiziert wird und die Kräfte im Molekül null sind. Simulationen ohne Geometrieoptimierung werden als *Single-Point*-Berechnungen bezeichnet [10].

### 1.2.4 Basissets

Molekulare All-Elektron-Strukturberechnungen gehen davon aus, dass molekulare Wellenfunktionen als Linearkombination von Atomorbitalen repräsentiert werden können (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals) [10].

Das Basisset ist das Set an mathematischen Funktionen, aus dem die Wellenfunktion konstruiert wird [29]. Es ist aus Basisfunktionen aufgebaut, die das Verhalten der einzelnen Atomorbitale beschreiben. Der Anfangsschätzwert der Wellenfunktion eines Moleküls wird durch die Linearkombination der einzelnen Basisfunktionen gebildet. Formel (1.22) zeigt die Approximation der Wellenfunktion  $\Psi$  durch eine Linearkombination der einzelnen Basisfunktionen  $\phi_i$ .

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (1.23)$$

Die Koeffizienten  $c_i$  der einzelnen Basisfunktionen werden im Laufe des Optimierungsprozesses verändert, bis die Gesamtenergie den festgelegten Konvergenzkriterien entspricht. Das Set an N Funktionen  $\phi_i$  wird Basisset genannt. Das Quadrat der Elektronen-Wellenfunktion gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an [29].

In üblichen Anwendungen haben sich zwei Typen von Basisfunktionen durchgesetzt, die STO- (Slater Type Orbital) bzw. GTO- (Gauss Type Orbital) Funktionen [9].

Die Atomorbitalfunktion kann für das Wasserstoffatom als Lösung der Schrödinger-Gleichung angesehen werden. Diese hat eine Abhängigkeit von  $e^{-r}$ , wobei  $r$  die Kerndistanz angibt. Die Integration dieser Funktionen ist rechnerisch sehr aufwändig, wodurch in den meisten Fällen auf Gaußfunktionen der Form  $e^{-r^2}$  zurück gegriffen wird [10]. Die normalisierte Slater-Typ-Funktion des 1s Orbitals mit dem Ursprung  $R_A$  hat die Form:

$$\Phi_{1s}^{SF}(\zeta, r - R_A) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta|r-R_A|} \quad (1.24)$$

wobei es sich bei  $\zeta$  um den Slater-Orbital-Exponenten handelt. Die normalisierte 1s Gaussian-Typ-Funktion mit dem Ursprung bei  $R_A$  hat die Form:

$$\Phi_{1s}^{GF}(\alpha, r - R_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha|r-R_A|^2} \quad (1.25)$$

wobei es sich bei  $\alpha$  um den gaußschen Orbital-Exponenten handelt.

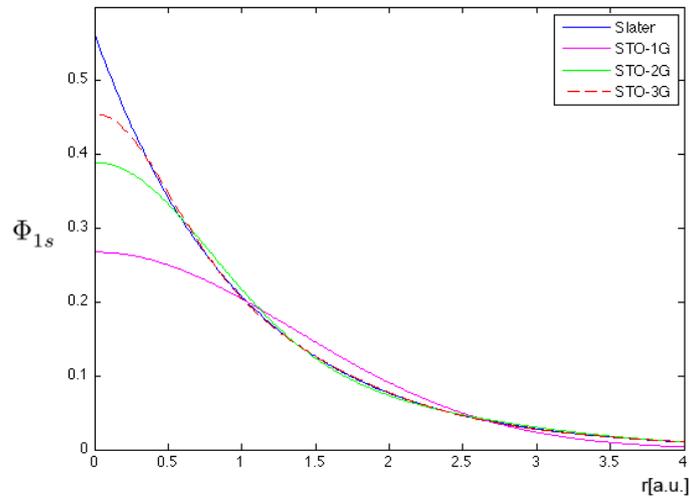
Die Hauptunterschiede zwischen den Funktionen  $e^{-\zeta r}$  und  $e^{-\alpha r^2}$  treten bei  $r=0$  und großem  $r$  auf. Bei  $r=0$  hat die Slater Funktion eine finite Steigung, während die Gaußfunktion die Steigung 0 aufweist. Bei großen  $r$ -Werten fällt die Gaußfunktion  $e^{-\alpha r^2}$  verglichen zur Slaterfunktion  $e^{-\zeta r}$  schneller ab. Für Elektronen-Wellenfunktions-Berechnungen beschreiben Slaterfunktionen die qualitativen Molekülorbital Eigenschaften besser als Gaußfunktionen.

Da die Gaußfunktionen keine zufriedenstellende Darstellung der Molekülorbitale liefern, werden Linearkombinationen von Gaußfunktionen erstellt, die sich kontrahierte Gaußfunktionen nennen (engl. Contracted Gaussian Functions...CGF) und folgende Form haben:

$$\Phi_{\mu}^{CGF}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \Phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu}, r - R_A) \quad (1.26)$$

wobei  $L$  die Länge der Kontraktion ist und  $d_{p\mu}$  der Kontraktionskoeffizient, der die Gewichtung jeder einzelnen Gaußfunktion bestimmt.  $\alpha_{p\mu}$  sind die Exponentenwerte der einzelnen Gaußfunktionen. Die kontrahierten Gaußfunktionen  $\Phi_{\mu}^{CGF}$  nennen sich Basisfunktionen und werden zur molekularen Wellenfunktionsberechnung verwendet. Eine weit verbreitete Methode um Basisfunktionen zu optimieren ist es, eine Linearkombination von primitiven Gaußfunktionen, durch Optimierung der Exponenten und Koeffizienten, an ein Slater-Typ-Orbital anzupassen. Die Gesamtheit der Basisfunktionen, die alle Atomorbitale beschreiben, nennt sich Basisset [9].

Der in Abbildung 1.8 dargestellte Verlauf zeigt eine Slaterfunktion des 1s Orbitals mit dem Slaterexponenten  $\zeta = 1$ . Zusätzlich werden die Basisfunktionen des 1s Orbitals der Basissets STO-1G, STO-2G und STO-3G dargestellt. Bei den Basisfunktionen der Basissets STO-2G und STO-3G handelt es sich um kontrahierte Gaußfunktionen mit zwei bzw. drei primitiven Gaußfunktionen. STO-1G besteht nur aus einer Gaußfunktion (unkontrahierte Gaußfunktion). Die Exponenten und Koeffizienten der drei Basisfunktionen wurden dahingehend optimiert, dass sie an den Slater-Verlauf angeglichen wurden (daher STO - Slater Type Orbital). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich durch Zunahme der Anzahl der primitiven Gaußfunktionen der Verlauf der Basisfunktionen an den Slater Verlauf annähert. Deutlich zu erkennen ist die zu geringe Steigung der kontrahierten Gaußfunktionen in Kernnähe und das zu schnelle Abfallen bei großen Kernentfernungen [9].



**Abbildung 1.8:** zeigt die Verbesserung des Fits zu einer Slater 1s Funktion ( $\zeta = 1$ ) durch Erhöhung der Anzahl der primitiven Gaußfunktionen in der Linearkombination (STO-1G, STO-2G, STO-3G).

Die allgemeine Form normalisierter GTO ist:

$$\Phi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (1.27)$$

wobei es sich bei  $\alpha$  um den Exponenten der GTO handelt. Die Indizes  $i, j$  und  $k$  sind nicht-negative ganzzahlige Werte, die die Art des Orbitals beschreiben. Sind alle drei Indizes 0, hat das GTO eine sphärische Form und wird s-Typ Orbital genannt. Ist genau ein Index 1, hat die Funktion axiale Symmetrie um eine kartesische Achse und wird p-Typ GTO genannt. Es gibt drei verschiedene Ausführungen, bei denen ein Index eins ist, die die Orbitale  $p_X$ ,  $p_Y$  und  $p_Z$  beschreiben. Das Orbital  $p_X$  ist achsensymmetrisch zur X-Achse. Ist die Summe der Indizes 2, handelt es sich um eine d-Typ GTO für die es 6 unterschiedliche Kombinationen der Indexwerte  $i, j$  und  $k$  gibt [29].

Für Atome in höheren Reihen als H und He kann die Recheneffizienz gesteigert werden, indem s- und p- Orbitale die selben Exponenten  $\alpha$  haben, aber unterschiedliche Koeffizientenwerte aufweisen[29].

### Single- $\zeta$ - bzw. Minimal-Basissets

Minimale Basissets haben die geringste Anzahl an Basisfunktionen, die pro Atom erforderlich sind, um die atomaren Orbitale zu beschreiben. Nachfolgende Gleichungen beschreiben den Aufbau von Basissets für Atome der ersten Reihe (Li-F). Die

kontrahierten Gaußfunktionen  $\Phi^{CGF}$  stellen die Basisfunktionen des Basissets dar.

$$\Phi_{1s}^{CGF} = \sum_{i=1}^L d_{i,1s} \Phi_{1s}^{GF}(\alpha_{i,1s}) \quad (1.28)$$

$$\Phi_{2s}^{CGF} = \sum_{i=1}^L d_{i,2s} \Phi_{2s}^{GF}(\alpha_{i,2s}) \quad (1.29)$$

$$\Phi_{2p}^{CGF} = \sum_{i=1}^L d_{i,2p} \Phi_{2p}^{GF}(\alpha_{i,2p}) \quad (1.30)$$

$L$  definiert die Anzahl der primitiven Gaußfunktion  $\Phi^{GF}(\alpha_i)$ , durch die eine Basisfunktion beschrieben wird.  $d_i$  entspricht den Koeffizienten der primitiven Gaußfunktionen.  $\alpha_i$  gibt den Exponenten der einzelnen primitiven Gaußfunktionen  $\Phi^{GF}(\alpha)$  an [9]. Ein Minimal-Basisset eines Wasserstoffatoms weist nur eine Basisfunktion für das 1s Orbital auf. Diese kann aus einer Gaußfunktion oder aus einer Linearkombination mehrerer Gaußfunktionen bestehen. Für ein Kohlenstoffatom müssen die Orbitale 1s,2s,2px,2py,2pz definiert werden [12].

### Multiple- $\zeta$ - und Split-Valenz-Basissets

Ein Weg, die Flexibilität von Basissets zu erhöhen, ist es, sie zu dekontrahieren. Bei dem Minimal-Basisset STO-3G besteht jedes Atomorbital aus einer Linearkombination von drei primitiven Gaußfunktionen. Die Dekontraktion erfolgt dadurch, dass jedes Atomorbital durch mehrere Basisfunktionen beschrieben wird. Ein Basisset mit zwei Basisfunktionen pro Atomorbital wird als Double- $\zeta$  bezeichnet.

Von einem chemischen Standpunkt aus betrachtet ist es wichtig, dass das Basisset im Valenzbereich flexibel ist. Basissets, die Valenzorbitale (VO) mit mehreren Basisfunktionen beschreiben, für Kernorbitale aber nur eine Basisfunktion verwenden nennen sich Split-Valenz-Basissets. Die weit verbreitetsten sind die von Pople entwickelten 3-21G, 4-21G, 6-31G und 6-311G. [29]

Die Abkürzung 6-31G besagt, dass die Kernorbitale aus 6 primitiven Gaußfunktionen zusammen gesetzt sind. Jedes Valenzorbital wird durch zwei Basisfunktionen beschrieben. Das innere VO wird durch eine Linearkombination aus drei primitiven Gaußfunktionen gebildet. Das äußeres VO besteht aus einer primitiven Gaußfunktion. Für Li- bis F-Atome gilt folgende Definition[9]:

$$\Phi_{1s}(r) = \sum_{i=1}^6 d_{i,1s} \Phi_{1s}^{GF}(\alpha_{i,1s}, r) \quad (1.31)$$

$$\Phi'_{2s}(r) = \sum_{i=1}^3 d'_{i,2s} \Phi_{2s}^{GF}(\alpha'_{i,2s}, r) \quad (1.32)$$

$$\Phi''_{2s}(r) = \Phi_{2s}^{GF}(\alpha''_{2s}, r) \quad (1.33)$$

$$\Phi'_{2p}(r) = \sum_{i=1}^3 d'_{i,2p} \Phi_{2p}^{GF}(\alpha'_{i,2p}, r) \quad (1.34)$$

$$\Phi''_{2p}(r) = \Phi_{2p}^{GF}(\alpha''_{2p}, r) \quad (1.35)$$

Ein Wasserstoffatom weist im Fall eines 6-31G Basissets zwei Basisfunktionen für das 1s Orbital auf (1s,1s'). Für ein Kohlenstoffatom müssen die Orbitale 1s, 2s, 2s', 2px, 2px', 2py, 2py', 2pz, 2pz' definiert werden. Multi- $\zeta$  Basissets erlauben den Orbitalen ihre Größe zu ändern, aber nicht ihre Form. Um das zu ermöglichen, ist das Hinzufügen von so genannten Polarisationsfunktionen zum Basisset nötig [12].

### Polarisierte Basissets

Um ein Basisset weiter zu verbessern kann auf triple-zeta, quadruple-zeta usw. erweitert werden. Eine wichtigere Erweiterung ist jedoch das Hinzufügen von Polarisationsfunktionen [9]. Die exakte Wellenfunktion für ein isoliertes H-Atom ist ein 1s Orbital. Wird das Wasserstoffatom jedoch einem elektrischen Feld ausgesetzt, so wird die Ladungsverteilung um den Kern asymmetrisch. Das Atom ist polarisiert [9]. Die Molekülorbitale, die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung sind, umfassen mehrere Kerne an verschiedenen Positionen im Raum und benötigen dadurch mehr mathematische Flexibilität als Atomorbitalen. Diese Flexibilität wird durch Basisfunktionen gewährleistet, die eine höhere Drehimpuls-Quantenzahl als die Valenzorbitale aufweisen. Für Basissets der Atome Li bis F bedeutet das ein Hinzufügen einer d-Typ Basisfunktion [29]. Polarisierte Pople-Basissets sind durch ein oder zwei Sterne gekennzeichnet. Bei 6-31G $\star$  handelt es sich um ein 6-31G Basisset mit zusätzlicher Polarisationsfunktion für schwere Atome. 6-31G $\star\star$  fügt auch H-Atomen Polarisationsfunktionen bei.

### Diffusionsfunktionen:

Diffuse Funktionen erlauben Orbitalen eine große Region im Raum einzunehmen. Basissets mit diffusen Funktionen sind für die Beschreibung von Systemen wichtig, in denen Elektronen relativ weit vom Kern entfernt liegen. Dazu gehören u.a. Moleküle

mit Ionenpaaren, Systeme mit signifikant negativer Ladung, Systeme in angeregten Zuständen und Systeme mit geringem Ionisationspotential. Die diffusen Funktionen werden als s-Typ und p-Typ Orbitale definiert und haben sehr kleine Exponenten ( $\alpha = 0,01$  bis  $0,1$ ). Das 6-31+G Basisset ist eine Erweiterung des 6-31G Basisset um diffuse Funktionen für schwere Atome. 6-31++G fügt auch zu Wasserstoffatomen diffuse Funktionen hinzu, wobei diese nur selten einen signifikanten Unterschied in den Berechnungen bewirken [12].

### Beschreibung der einzelnen Zeichen der Basissets 6-31+G\* 6-31++G\*\* von links nach rechts

6	Anzahl pGF Kernorbitale
3	Anzahl pGF inneres VO
1	Anzahl pGF äußeres VO
+, ++	Basisset beinhaltet diffuse Funktionen
G	Basisset ist aus Gaußfunktionen aufgebaut
*, **	Basisset beinhaltet Polarisationsfunktionen

**Tabelle 1.1:** Beschreibung der einzelnen Symbole eines 6-31++G\*\* Basissets

### Basissets mit effektivem Kernpotential - ECP

Berechnungen, die größere Atome enthalten, können aufgrund ihrer großen Anzahl an Orbitalen und somit benötigten Basisfunktionen sehr zeitaufwändig werden. Diese Berechnungen können durch die Verwendung von Basissets mit effektivem Kernpotential (ECP - Effective Core Potentials) erheblich beschleunigt werden. Dabei werden nur die Valenzelektronen genau berechnet. Die inneren Orbitale werden hingegen als effektives Kernpotential definiert. Ein in Gaussian integriertes ECP-Basisset ist das SDD. [10] In Basissets mit ECP können relativistische Effekte integriert werden, die für schwere Atome wichtig sein können. [12]

# Kapitel 2

## Methoden

### 2.1 Kristalldaten

Für eine gute Simulation der Moleküleigenschaften ist eine genaue Molekülstruktur nötig. Diese kann durch das händische Zusammensetzen der Moleküle mit Programmen wie GaussView und einer anschließenden Geometrieoptimierung erfolgen. Diese Strukturen definieren die Gasphase des Moleküls. Für eine genaue Simulation von Kristallen kann auf die Kristallstrukturen diverser Datenbanken zurück gegriffen werden. In dieser Arbeit wurden Strukturen aus den Datenbanken von 'Crystallography Open Database', 'ICSD - FIZ Karlsruhe' und 'CCDC - Cambridge Crystallographic Data Centre' verwendet.

#### 2.1.1 Crystallography Open Database - COD

In der COD sind diverse Kristallstrukturen von organischen, anorganischen, metallorganischen Verbindungen und Mineralien, ausgenommen von Biopolymeren, angeführt. Unter 'Search' können Kristallstrukturen mittels COD-ID und dem SMILES Code gesucht werden. Sind diese Informationen nicht vorhanden, ist es möglich die Datenbank unspezifisch zu durchsuchen. Hierzu können mittels Texteingabe, das Molekül bzw. Teile des Moleküls beschreiben werden (z.B. Phenyl). Gleichzeitig können Atome definiert werden, die enthalten bzw. nicht enthalten sein sollen. Diese unspezifische Suche führt meist zu sehr vielen Ergebnissen und ist nützlich, wenn keine bestimmte Verbindung gesucht wird [27].

#### 2.1.2 ICSD - FIZ Karlsruhe

Die Datenbank ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) bildet die größte Datenbank für anorganische Kristallstrukturen [26]. Der Button 'Structure Type' führt

zu der strukturbezogenen Suchfunktion. Unter 'Structure Type' kann die Zusammensetzung des gesuchten Moleküls eingegeben werden (z.B. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für Bismutoxid). Die Search Summary gibt die gefundenen Strukturtypen an, die direkt von der Seite herunter geladen werden können.

### 2.1.3 Cambridge Crystallographic Data Centre - CCDC

Das CCDC stellt die 'Cambridge Structural Database' (CSD) zur Verfügung, die experimentell ermittelte organische und metallorganische Kristallstrukturen beinhaltet [25].

Unter dem Menüpunkt *Get Structure* ist es möglich Kristallstrukturen anzufragen. Dazu muss entweder die *CCDC Deposition number* oder die *DOI Nummer* angegeben werden.

## 2.2 Basisset Datenbanken

### 2.2.1 Das Basis Set Exchange - EMSL Datenbank

Das Basis Set Exchange (BSE) liefert ein Web-basierendes User Interface um 'Gaussian-Type'-Basissets (GTO) und 'effektive Core Potentials'-Basissets (ECO) von der EMSL Basis Set Library down- und uploaden zu können [13] [16]. In der Datenbank sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Basissets für leichte Atome wie z.B. Kohlenstoff angeführt. Für schwere Atome, wie Bismut, gibt es an 'All Elektron'-Basissets nur eine begrenzte Auswahl.

The screenshot shows the Basis Set Exchange (BSE) website interface. On the left, there is a dropdown menu for 'All Electron' with a list of basis sets including '3-21++G', '3-21G', '3-21GSP', '4-22GSP', '4-31G', '52P', '52P-DKH', '6-31++G', '6-31++G\*\*', '6-311++G(2d, 2p)', '6-311++G(3df, 3pd)', '6-311++G\*\*', '6-311G', '6-311G(2df, 2pd)', and '6-311G\*\*'. Below the list is a search box labeled 'Search Basis Set Name'. On the right, there is a title 'Total: 253 published All Electron basis sets that contain H C' and a periodic table of elements. The elements H and C are highlighted in green. Below the periodic table, there is a 'Format:' dropdown menu set to 'Gaussian94' and a checked checkbox for 'Optimized General Contractions'. At the bottom right, there is a 'Get Basis Set' button. Red arrows point to the dropdown menu (1), the search box (2), and the 'Get Basis Set' button (3).

**Abbildung 2.1:** zeigt die Website der 'Basis Set Exchange' -Datenbank (<https://bse.pnl.gov/bse/portal>).

In Abbildung 2.1 ist die Website der 'Basis Set Exchange'-Datenbank dargestellt. Die Atome, für die Basissets gesucht werden, können durch Klicken der Atomsymbole im Periodensystem definiert werden. Im Kasten (1) wird angegeben, ob alle Basissets oder nur 'All-Elektron' bzw. 'Effective Core Potential' Basissets in (2) aufgelistet werden sollen. In (2) kann die gewünschte Art der Basissets ausgewählt werden. Die Website bietet eine Vielzahl an Basisset-Formaten. Das in dieser Arbeit verwendete Format ist Gaussian94. Mit Klicken des Knopfes (3) werden die ausgewählten Basissets im definierten Format angezeigt.

Für die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Molekülsimulationen wurden die Basissets 3-21G, 6-31++G, 6-311++G, DZP, ADZP und WTBS der EMSL Datenbank verwendet.

### 2.2.2 Crystal

Die Homepage <http://www.crystal.unito.it> stellt Basissets zur Verfügung, die speziell für die Berechnung von Kristallstrukturen entwickelt, bzw. modifiziert wurden. Es sind neben einigen All-Elektron Basissets auch solche mit effektivem Kernpotenzial (ECP) angeführt. Das Basisset pob\_pVTZ, das in dieser Arbeit zur Simulation von bromhaltigen Verbindungen verwendet wurde, stammt von dieser Homepage.

## 2.3 Verwendete Basissets

Neben dem relativ kleinen Basisset 3-21G, wurden im Laufe dieser Arbeit auch größere Basissets wie 6-31G, 6-31++G, 6-31++G\*\*, DZP, WTBS oder das pob\_TZVP verwendet. Die Basissets WTBS und DZP sind zwei der wenigen All-Elektron-Basissets, die auch für Bismut definiert wurden. Alle verwendeten Basisfunktionen sind aus primitiven Gaußfunktionen aufgebaut (GTO-Basisset) und betrachten Spin-up und Spin-down Elektronen eines Orbitals nicht separat (Closed Shell Orbital).

### 2.3.1 Pople-Basissets

Bei den Basissets der Pople-Familie handelt es sich um Split-Valenz-Basissets. Die kernnahen Atomorbitale werden durch eine Basisfunktion beschrieben, wobei Valenzorbitale durch mehrere Basisfunktionen beschrieben werden. Polarisationsfunktionen werden durch das Hinzufügen von ein oder zwei '\*' gekennzeichnet (z.B. 6-31G \* bzw. 6-31G \*\*). Zwei Sterne bedeuten, dass auch bei Wasserstoffatomen Polarisationsfunktionen hinzugefügt werden. Diffuse Funktionen werden durch das Hinzufügen von ein oder zwei '+' gekennzeichnet (6-31+G bzw. 6-31++G). ++ bedeutet, dass

auch zu Wasserstoffatomen diffuse Funktionen hinzugefügt werden. Die Bezeichnungen sind nach dem Schema M-XYG bzw. M-XYZG aufgebaut. M gibt die Anzahl der primitiven Gaußfunktionen an, aus denen die Basisfunktion kernnaher Orbitale gebildet werden. XY bzw. XYZ gibt an ob es sich um ein Double-Zeta (XY) oder ein Triple-Zeta (XYZ) Basisset handelt. Die Werte für XY bzw. Z geben an, aus wie vielen primitiven Gaußfunktionen die einzelnen Basisfunktionen der Valenzorbitale aufgebaut sind. G definiert, dass es sich um ein Basisset handelt, das aus primitiven Gaußfunktionen aufgebaut ist.

Das Basisset 3-21G wurde zur Berechnung der  $ZnBr_2$ -Kristallstruktur eingesetzt. Es handelt sich dabei um ein sehr kleines Basisset, dessen Ergebnisse kritisch betrachtet werden müssen. Für die Simulation von Bismut-Verbindungen wurde das Basisset 6-31++G eingesetzt. Dabei wurde für Bismut-Atome das Basisset WTBS und für die übrigen Atome des Moleküls das Basisset 6-31++G verwendet. Diese Kombination von Basissets wurde angewandt, um die Rechenzeiten der Simulationen zu vermindern.

### 2.3.2 Das DZP Basisset

Beim Basisset DZP für die Atome Au bis Rn handelt es sich um Split-Valence-Double-Zeta-Basissets mit Polarisationsfunktion. Sie wurden für die Verwendung mit den nicht-relativistischen und in Verbindung mit den Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamiltonians konstruiert. Trotz der kompakten Größe liefert dieses Basisset eine konsistente, effiziente und zuverlässiger Performanc. Es ist speziell für Berechnungen molekularer Eigenschaften nützlich, bei denen eine explizite Berücksichtigung der Kernelektronen nötig ist [22].

Für Bi Atome sind 8 Basisfunktionen für s-Orbitale, 7 Basisfunktionen für p-Orbitale, 4 Basisfunktionen für d-Orbitale und 1 Basisfunktion für f-Orbitale definiert worden (8s,7p,4d,1f). Die Basisfunktionen der jeweiligen Orbitale setzen sich folgendermaßen aus primitiven Gaußfunktionen zusammen [22].

- 8s: 8,2,2,2,2,2,1,1
- 7p: 7,1,1,2,3,1,1
- 4d: 4,3,1,1
- 1f: 4

Das Basisset ADZP ist eine Erweiterung des DZP Basissets um diffuse Basisfunktionen.

Beim DZP-Basisset für H und He Atome, bzw. für Atome der ersten und zweiten Reihe, handelt es sich um ein Double-Zeta-Basisset mit Polarisationsfunktion [21]. Das

Basisset DZP wurde für die Berechnung von Bismut-Verbindungen eingesetzt. Es zeichnet sich durch eine geringe Rechendauer und gute Ergebnisse für die Simulation des EFG aus.

### 2.3.3 WTBS

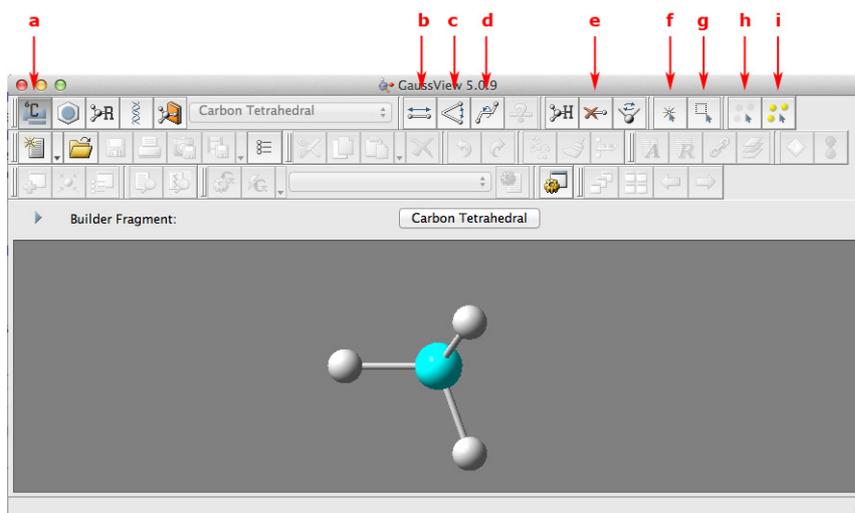
Beim WTBS handelt es sich um ein Minimal-Basisset, wobei jedes Atomorbital nur durch eine Basisfunktion beschrieben wird. Polarisationsfunktionen bzw. Diffusionsfunktionen sind in diesem Basisset nicht integriert. Für Bi weist WTBS 28 primitive Gaußfunktionen (pGF) pro s-Orbital, 24 pGF pro p-Orbital, 18 pGF pro d-Orbital und 12 pGF pro f-Orbital auf [23]. Es ist zu erkennen, dass die einzelnen Basisfunktionen aus vielen Gaußfunktionen aufgebaut sind, wodurch das Basisset den realen Verlauf der Atomorbitale gut beschreiben kann. Die große Anzahl an Gaußfunktionen führt jedoch zu einem erheblichen Anstieg der Rechenzeit, die durch die Kombination mit kleineren Basissets verringert werden kann. Das Basisset WTBS wurde für die Berechnung von Bismut-Verbindungen in Kombination mit dem Basisset 6-31++G eingesetzt.

### 2.3.4 Das pob\_TZVP Basisset

Bei pob\_TZVP handelt es sich bei Br, Zn und Al Atomen um ein Triple-Zeta-Valenz Basisset mit Polarisationsfunktion. Es basiert auf dem def2-TZVP Basisset und wurde speziell für die Berechnung von Kristallstrukturen modifiziert. Die Orbitalexponenten und Kontraktionskoeffizienten wurden modifiziert und reoptimiert, um eine robuste und stabile SCF-Konvergenz (self-consistent field) für eine große Auswahl an Verbindungen zu gewährleisten [24]. Das Basisset pob\_TZVP wurde zur Berechnung bromhaltiger Verbindungen eingesetzt ( $AlBr_3$ ,  $ZnBr_2$ ).

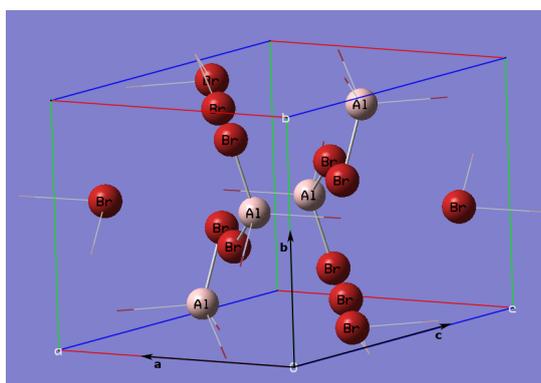
## 2.4 Gauss View 5.0.9 - Mac

GaussView 5.0.9 ist ein Programm, mit dem Molekülstrukturen dargestellt und verändert werden können. Zusätzlich können ganze Kristallstrukturen geladen und in ihrer Größe einfach modifiziert werden. Es bietet zusätzlich die Möglichkeit, Simulationen direkt am PC durchzuführen. (Hinweis: Alle angeführten Simulationen dieser Arbeit wurden am *bcuster* der TU-Graz berechnet.) In dieser Arbeit wurde GaussView zum Darstellen und Verändern der verwendeten Molekül- bzw. Kristallstrukturen verwendet.



**Abbildung 2.2:** zeigt die Oberfläche des GaussView Programms. Die verwendeten Werkzeuge sind mit a-i markiert.

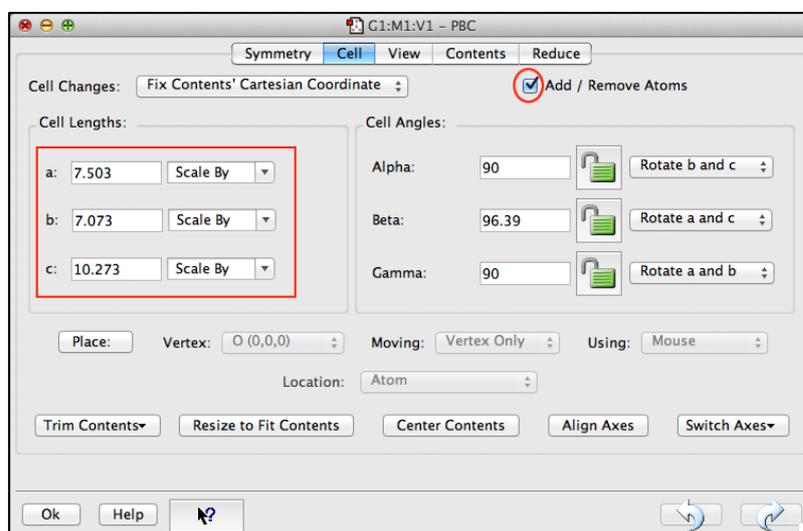
In Abbildung 2.2 ist das Menüfenster von GaussView dargestellt. Die gebräuchlichen Werkzeuge sind mit a-i markiert. Durch Klicken des Knopfes (a) öffnet sich das Fenster 'Element Fragments'. Hier können Elemente aus dem Periodensystem mit unterschiedlichen Bindungszahlen ausgewählt und anschließend zum Aufbau neuer oder zur Modifikation bestehender Molekülstrukturen verwendet werden. Mit (b-c) ist es möglich Entfernungen und Winkel zwischen Atomen und Molekülfragmenten zu messen und zu modifizieren. Mit (d) können Verbindungen um eine bestimmte Achse gedreht werden. Mit (e-i) können einzelne Atome bzw. Atomgruppen ausgewählt und gelöscht werden.



**Abbildung 2.3:** zeigt einen in *GaussView* dargestellten Aluminiumbromid Kristall.

Kristallstrukturen werden in GaussView, wie in Abbildung 2.3 ersichtlich, mit Grenzflächen dargestellt. Offene Verbindungslinien, die aus den Kristallgrenzen her-

ausragen, werden mit Atomen der gegenüberliegenden Kristallseite verbunden. Eine Kristallstruktur stellt somit eine periodische Struktur dar. Die Größe der Kristalle kann durch Einstellungen im Fenster PBC verändert werden. (*Edit* → *PBC*)



**Abbildung 2.4:** zeigt das Fenster PCB, in dem Kristallgittergrößen verändert werden können

Im Menüfenster 'PBC' (Abbildung 2.4) ist es möglich, die Größe von Kristallstrukturen zu verändern. Hierbei ist es wichtig, das Kästchen 'add/remove Atoms' auszuwählen, damit bei Kristallgrößenveränderungen Atome automatisch hinzugefügt bzw. entfernt werden. Die Cell-Lengths-Regler ermöglichen es die Kristallgröße in den Koordinatenachsen a, b und c beliebig zu verändern. Es empfiehlt sich hierbei nur ganzzahlige Skalierungsfaktoren zu wählen, da es sonst zu verfälschten Kristallverbindungen an den Grenzflächen kommt.

## 2.5 Gaussian09

Um Molekülsimulationen mit dem Programm *Gaussian* durchführen zu können, muss ein Eingabe-File, ein sogenanntes Com-File, erstellt werden (\*.com). Die Simulationsergebnisse werden im sogenannten Log-File abgespeichert (\*.log).

### 2.5.1 Das Com-File:

Das Com-File beinhaltet u.a. Informationen zur Anzahl der Rechenressourcen, den Namen der Ausgabedatei, die verwendete Methode, Konvergenzkriterien, Ladung bzw. Spin Multiplizität des Moleküls, die räumliche Anordnung der Atome im Mole-

kül und die verwendeten Basissets. Es besteht grob genommen aus den Teilen Route-Section, Titel und Molekülspezifikation. Werden anstelle von den in Gaussian integrierten Basissets externe verwendet, sind die Basisset-Parameter im Anschluss an die Molekülspezifikation anzugeben.

```
%nprocshared=12
%mem=4GW
#p opt hseh1pbe/gen iop(5/13=1,5/33=1) pop=regular prop=efg
scf=(novaracc,noincfock,tight)
```

**Abbildung 2.5:** zeigt die Route Section eines Com-Files

Die Parameter *nprocshared* und *mem* bestimmen die zu verwendenden Rechenressourcen und geben die Prozessorzahl bzw. den Arbeitsspeicher an. In Abbildung 2.5 wurden 12 Prozessoren und ein Arbeitsspeicher von vier Gigawords gewählt. Der Arbeitsspeicher kann alternativ in Gigabyte (GB) angegeben werden. In folgender Auflistung werden die Keywords der in Abbildung 2.5 dargestellten Route-Section eines Com-Files beschrieben.

- #: definiert den eigentlichen Beginn der Route-Section nach der Definition der Rechenressourcen.
- p: Es werden u.a. die Prozessorrechenzeit und die Konvergenzbedingungen der Simulation im Log-File abgespeichert.
- opt: Es wird eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Ohne das Anführen von *opt* erfolgt eine Singlepoint-Rechnung.
- hseh1pbe/gen:
  - *hseh1pbe*: Bestimmt die verwendete Methode (z.B. HF, MP2, DFT), bzw. bei DFT-Berechnungen das Funktional.
  - *gen*: definiert, dass im Anschluss an die Molekülspezifikation, die Basisset-Parameter eingegeben werden. Wird *gen* durch das Keyword eines in Gaussian integrierten Basissets ersetzt (z.B. 3-21G), brauchen die Basisset-Parameter nicht separat eingegeben werden.
- iop(5/13=1, 5/33=1):
  - *5/13=1*: Simulation wird fortgeführt, wenn Konvergenzkriterien nicht erfüllt werden.
  - *5/33=1* Eigenwerte der Molekülorbitale werden im Log-File angegeben.

- `prop=efg`: gibt die Werte für den EFG im Log-File an.
- `scf=(novaracc, noincfock, thight)`:
  - `novaracc`: verhindert, dass die ersten Integrale der SCF-Berechnung mit geringerer Genauigkeit durchgeführt werden.
  - `noincfock`: verhindert die Verwendung inkrementeller Fock-Matrix Bildungen.
  - `tight`: bestimmt engere Konvergenzkriterien für die SCF-Berechnung gegenüber den Standardeinstellungen.

Durch die Eingabe des Funktionals `hsehlpbe`, wird die Simulation mit der DFT-Methode durchgeführt. Durch das Verwenden des Keywords `HF` würde sie mit der HF-Methode erfolgen. Funktionale sind generell aus zwei Teilen aufgebaut. Die Namen sind eine Kombination aus den Funktionalen für das Elektronen-Austausch- und das Elektronen-Korrelations Funktional der DFT-Gleichung. Bei `hsehlpbe` handelt es sich um ein so genanntes *range separated hybrid*-Funktional. Das Ende der Route-Section wird mit einer Leerzeile festgelegt.

Title Card Required

Ladung	→	0	1	← Spin Multiplizität	Atomkern Koordinaten
C		-0.07567567	0.13513513	0.00000000	
H		0.28097875	-0.87367487	0.00000000	
H		0.28099717	0.63953332	0.87365150	
H		0.28099717	0.63953332	-0.87365150	
H		-1.14567567	0.13514832	0.00000000	

**Abbildung 2.6:** zeigt den Ausschnitt des Com-Files, dass die Title Section, die Ladung (0) und Spin Multiplizität (1) des Moleküls und die Molekülstruktur in kartesischen Koordinaten beschreibt.

Im Anschluss an die Route-Section kann der Titel der Simulation eingegeben werden. Dieser wird im Log-File dargestellt, wirkt sich aber nicht auf das Speicherverhalten oder die Berechnung aus. Das Ende des Titels wird mit einer Leerzeile festgelegt. Die Molekülspezifikation beginnt mit der Ladung und der Spin-Multiplizität des Moleküls (in Abbildung 2.6 rot bzw. blau gekennzeichnet). Die Ladung wird als ganzzahliger positiver bzw. negativer Wert angegeben und bestimmt wie stark das Molekül geladen ist. Ein einfach geladenes Anion hat den Wert -1. Die Spin-Multiplizität ist durch die Gleichung  $2S+1$  gegeben, wobei S den Gesamtspin des Moleküls angibt. Jedes ungepaarte Elektron trägt mit  $+1/2$  zu S bei. Dadurch hat ein Singulett-System

(System mit keinen ungepaarten Elektronen) die Spin Multiplizität 1 und ein Dublett-System (ein ungepaartes Elektron) die Spin Multiplizität 2 [12].

Nach der Eingabe der Ladung und Spin-Multiplizität folgt die räumliche Orientierung der Atomkerne in kartesischen Koordinaten. Wie in Abbildung 2.6 ersichtlich, wird in jeder Zeile ein Atomkern und dessen Orientierung im Raum angegeben. Die Molekülspezifikation wird mit einer Leerzeile beendet.

## 2.5.2 Eingabe externer Basissets:

Für Simulationen mit *Gaussian09* können interne, oder externe Basissets verwendet werden. Es ist zu beachten, dass bei internen Basissets keine Kombination von Basissets innerhalb einer Rechnung stattfinden kann. Werden externe Basissets verwendet, müssen im Anschluss an die Molekülstruktur die Basisset-Parameter für die verwendeten Atome angegeben werden, die mit der Zeile `***` getrennt sind.

		Exponenten			Koeffizienten
H	0				
S	2	1.00			
		5.4471780			0.1562850
		0.8245470			0.9046910
S	1	1.00			
		0.1831920			1.0000000
S	1	1.00			
		0.0360000			1.0000000
****					
C	0				
S	3	1.00			
		172.2560000			0.0617669
		25.9109000			0.3587940
		5.5333500			0.7007130
SP	2	1.00			
		3.6649800			-0.3958970
		0.7705450			1.2158400
SP	1	1.00			
		0.1958570			1.0000000
SP	1	1.00			
		0.0438000			1.0000000
****					

s-Koeffizienten

p-Koeffizienten

**Abbildung 2.7:** zeigt die Basissets 3-21++G für H und C Atome.

In Abbildung 2.7 ist die Definition des 3-21++G Basissets für C- und H-Atome dargestellt. *H bzw. C* definieren für welches Atom die folgenden Basisfunktionen bestimmt sind. *S bzw. SP* gibt an, welchem Orbital die nachfolgenden Gaußparameter zugehörig sind. Die linke Spalte gibt die Exponenten und die rechte(n) Spalte(n) die Koeffizienten der Gauß-Funktionen an. Die Orbitalbezeichnung *SP* definiert, dass sich die Basisfunktionen der Orbitale S und P den selben Exponenten teilen, aber unterschiedliche Koeffizienten besitzen (siehe Abbildung 2.7).

### 2.5.3 Das Log-File:

Im Log-File sind die Ergebnisse der Simulation enthalten. Dabei werden u.a. der elektrische Feldgradient (EFG), die Konvergenzbedingungen der Simulation und die Rechenzeit angeführt. Wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt, werden zusätzlich die optimierten Atomkernkoordinaten des Moleküls angegeben.

Center	---- Electric Field Gradient ---- ( tensor representation ) ---- Eigenvalues ----		
1 Atom	-0.278889	-0.051262	0.330151
2 Atom	-3.217840	1.500823	1.717017
3 Atom	-3.202115	1.403574	1.798541
4 Atom	-1.810270	-0.913567	2.723837
5 Atom	-0.267658	-0.046637	0.314295
6 Atom	-0.278889	-0.051262	0.330151
7 Atom	-0.267658	-0.046637	0.314295
8 Atom	-3.176231	1.482235	1.693996
9 Atom	-3.217840	1.500823	1.717017
10 Atom	-3.176231	1.482235	1.693996
11 Atom	-3.204807	1.411223	1.793584
12 Atom	-3.202115	1.403574	1.798541
13 Atom	-3.204807	1.411223	1.793584
14 Atom	-1.814976	-0.901716	2.716691
15 Atom	-1.810270	-0.913567	2.723837
16 Atom	-1.814976	-0.901716	2.716691

**Abbildung 2.8:** zeigt die im Log-File enthaltene Tabelle der Feldgradienten jedes Atoms. Die zu den Atomnummern zugehörigen Elemente können aus dem Log-File entnommen werden.

Der für die Quadrupol-Frequenz-Berechnung benötigte elektrische Feldgradient (EFG) findet sich im LOG-File (`star.log`) unter dem Kapitel *'Electrostatic Properties Using The SCF Density'*. Wird angenommen, dass der EFG nur durch Ladungen außerhalb des Kerns erzeugt wird, so kann dieser als symmetrischer spurloser Tensor dargestellt werden [6]. Die Eigenwerte dieses Tensors ( $V_{XX}, V_{YY}, V_{ZZ}$ ) werden in der Tabelle *'Electric Field Gradient (tensor representation) Eigenvalues'*, in atomaren Einheiten (a.u.) angegeben. Für die Berechnung des EFG in SI-Einheiten ergibt sich folgende Beziehung:

$$1 \text{ a.u.} = 9.727 \times 10^{21} \text{ V/m}^2 \quad (2.1)$$

Unter *SCF-Done* ist angeführt, wie gut die Berechnung konvergiert ist, bzw. ob die Konvergenzkriterien erfüllt wurden.

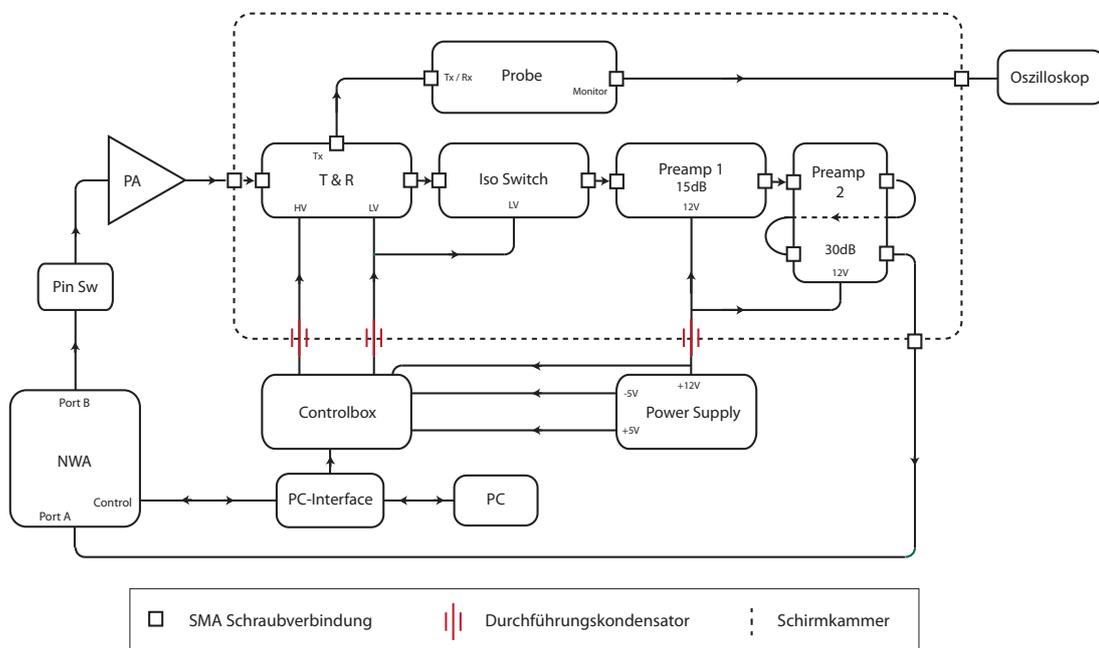
Am Ende des Log-Files ist die Prozessorrechenzeit angeführt. Um auf Echtzeit umzurechnen, muss diese Angabe durch die Anzahl der verwendeten Prozessoren dividiert werden. Es ist ratsam einen Blick auf die Rechenzeiten zu behalten, damit die Dauer

von Simulationen abschätzbar bleibt. Durch die Verwendung großer Basissets, bzw. großer Systeme kann die Prozessorrechenzeit mehrere Wochen betragen.

## 2.6 Messung

### 2.6.1 Spektrometer

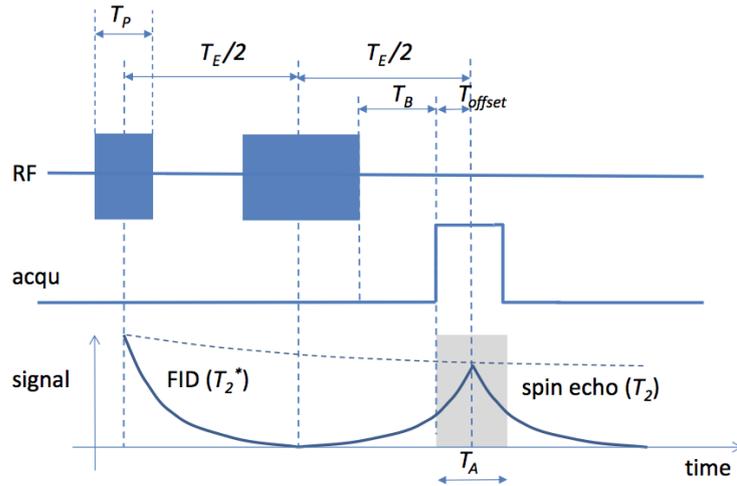
Das verwendete Spektrometer wird in Abbildung 2.9 dargestellt. Es handelt sich um einen Eigenbau, der in 'A no-tune no-match wideband probe for nuclear quadrupole resonance spectroscopy in the VHF frequency range' beschrieben wird [2].



**Abbildung 2.9:** zeigt das Blockschaltbild des verwendeten Spektrometers. Die gestrichelte Linie stellt die Schirmkammer dar. NWA...Netzwerkanalysator, PA...Power Amplifier, Probe...Messspule mit eingesetzter Messsubstanz, Controlbox...Kontrollboard, Power Supply...Stromversorgung.

### 2.6.2 Spin-Echo-Sequenz und Anregungsbandbreite

Für die Spektroskopie der Quadrupol-Frequenzen wurde eine Spin-Echo-Sequenz verwendet, deren Pulsabfolge in Abbildung 2.10 dargestellt ist.



**Abbildung 2.10:** zeigt die Pulsfolge und den Signalverlauf einer Spin-Echo-Sequenz. Die Aufnahme des Signals startet mit der Offset-Zeit  $T_{offset}$  vor der Echozeit  $T_E$ . Die graue Fläche kennzeichnet den aufgezeichneten Signalebereich. Die gestrichelte Linie stellt den  $T_2$  Zerfall des Signals dar.  $T_E$ : Echozeit,  $T_p$ : Pulsdauer [2].

Bei Spin-Echo Sequenzen werden die Spins mit dem Anregungspuls der Länge  $T_p$  um  $90^\circ$  ausgelenkt und nach der halben Echozeit  $T_E/2$  mit einem  $180^\circ$  Puls refokussiert. Nach der Echozeit  $T_E$  wird das Signal ausgelesen.  $T_A$  definiert die Abtastdauer, die umgekehrt proportional zur Messbandbreite  $MBW$  steht ( $MBW = 1/T_A$ ). Die Offset-Zeit  $T_{offset}$  muss laut Abbildung 2.10 der Anforderung  $T_{offset} = 2/(MBW)$  entsprechen. Für alle Messungen wurden folgende Parameter gewählt:

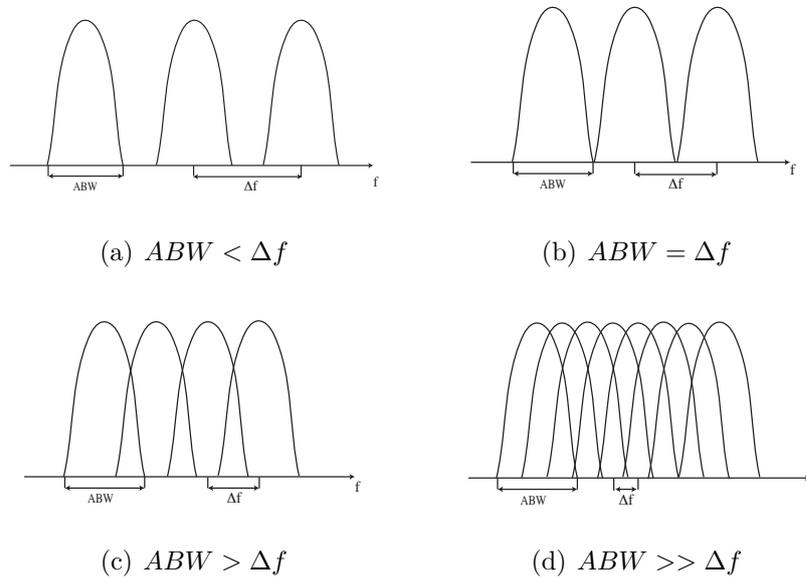
- $T_p$ :  $32 \mu s$
- $T_E$ :  $220 \mu s$
- $MBW$ :  $50 kHz$

Die Pulslänge  $T_p$  steht in direktem Zusammenhang mit der Anregungsbandbreite  $ABW$  ( $T_p \sim 1/ABW$ ) und definiert die Dauer des Anregungspulses. Die Echozeit  $T_E$  gibt die Zeit zwischen Anregungspuls und dem Auslesen des Signals an. Die Repetitionszeit  $T_R$  gibt die Zeit zwischen zwei  $90^\circ$  Anregungspulsen an. Der Frequenzabstand zweier Anregungspulse wird als  $\Delta f$  bezeichnet und ist folgendermaßen definiert:

$$\Delta f = Span/N \quad (2.2)$$

Bei  $Span$  handelt es sich um die Frequenzbreite des aufgenommenen Spektrums.  $N$  gibt die Anzahl der aufgenommenen Messpunkte in diesem Spektrum an. Abbildung 2.11 zeigt eine ungefähre Darstellung der Anregungsspektren, um das Problem

bezüglich unterschiedlicher Verhältnisse von  $ABW$  zu  $\Delta f$  zu illustrieren.

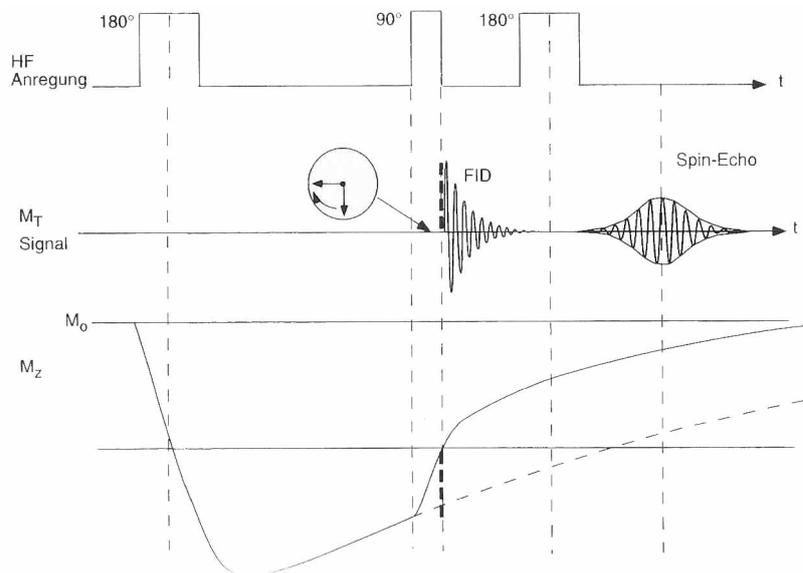


**Abbildung 2.11:** zeigt vier Darstellungen von Anregungsspektren mit konstanter Anregungsbandbreite ( $ABW \sim 1/T_P$ ) und unterschiedlichem Frequenzabstand  $\Delta f$ .

Ist die Bedingung  $ABW \leq \Delta f$  nicht erfüllt (c bzw. d), kommt es zu Überlappungen der Anregungspulse im Frequenzbereich. Wird die Repetitionszeit  $T_R$  zu kurz gewählt, so kann die longitudinale Magnetisierung vor dem nächsten Anregungspuls nicht vollständig relaxieren, was zu Sättigungseffekten führt und die Signalamplitude reduziert. Werden große Repetitionszeiten gegenüber der Längsrelaxationszeit  $T_1$  gewählt, kann die Längsmagnetisierung fast vollständig relaxieren und der Sättigungseffekt kann vernachlässigt werden. Im Fall (a)  $\Delta f < ABW$  kommt es zu Anregungslücken im Spektrum. Wenn ein schmaler Peak mit seiner Zentralfrequenz in eine solche Lücke fällt, muss mit geringeren als den maximalen Signalamplituden gerechnet werden. Zusätzlich kann aufgrund der geringen Frequenzauflösung keine genaue Aussage bezüglich der Halbwertsbreite  $FWHM$  getroffen werden. Insbesondere bei sehr schmalen Signalpeaks ( $FWHM \leq ABW$ ) ist es nötig, einander überlappende Anregungsspektren zu generieren, da es sonst zu einer sehr ungenauen Bestimmung der Signalamplitude und der  $FWHM$  kommt. In diesem Fall muss eine hohe  $T_R$ -Zeit gegenüber der  $T_1$ -Zeit gewählt werden.

### 2.6.3 $T_1$ Messung

Eine Möglichkeit, die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  eines Elementes zu ermitteln, ist eine Inversion-Recovery Sequenz (IR) mit angeschlossener Spin-Echo Sequenz (SE), bei der die Signalamplituden in Abhängigkeit der Inversions-Zeit  $T_i$  aufgezeichnet werden. Die folgende Beschreibung der Inversion-Recovery Sequenz bezieht sich auf den Fall, dass ein externes Magnetfeld  $B_0$  vorliegt, das eine Netto-Magnetisierung  $M_z$  zur Folge hat. Bei NQR-Messungen ohne externes Magnetfeld  $B_0$  liegt keine Netto-Magnetisierung vor. Die Pulssequenzen IR bzw. SE können trotzdem angewandt werden.



**Abbildung 2.12:** zeigt die Pulsfolge einer Inversion-Recovery-Sequenz mit anschließendem Spin-Echo [5].

Wie in in Abbildung 2.12 dargestellt wird bei einer Inversion-Recovery-Sequenz die Längsmagnetisierung ( $M_z$ ) um  $180^\circ$  gedreht. Nach der so genannten Inversion-Time  $T_i$  wird eine Spin-Echo-Sequenz gestartet. Je größer die  $T_i$ -Zeit gewählt wird, desto mehr Spins können vollständig relaxieren und die Längsmagnetisierung  $M_z$  nimmt zu. Diese wird in der anschließenden Spin-Echo-Sequenz um  $90^\circ$  und nach  $T_E/2$  um  $180^\circ$  ausgelenkt. Je größer  $M_z$  nach der Inversionszeit  $T_i$  war, desto höher ist die messbare Signalamplitude der Spin-Echo-Sequenz.

Der Verlauf der Signalamplitude entspricht der Formel:

$$M_z(t) = M_{z(0)} * (1 - 2e^{-t/T_1}) \quad (2.3)$$

Wird der Signalamplitudenverlauf in Abhängigkeit der Inversionszeit  $T_i$  aufgezeich-

net, kann auf die  $T_1$ -Zeit zurück gerechnet werden.

$$T_1 = \frac{-T_i}{\ln\left(\frac{1}{2} - \frac{M_{z(t)}}{2 * M_{z(0)}}\right)} \quad (2.4)$$

Bei  $M_{z(t)}$  handelt es sich um die zeitabhängige Längsmagnetisierung.  $M_{z(0)}$  gibt die maximale Längsmagnetisierung an. Werden mehrere Signalamplitudenwerte in Abhängigkeit der  $T_i$ -Zeit aufgenommen, kann an diesen Verlauf nach Formel (2.1) gefittet werden.

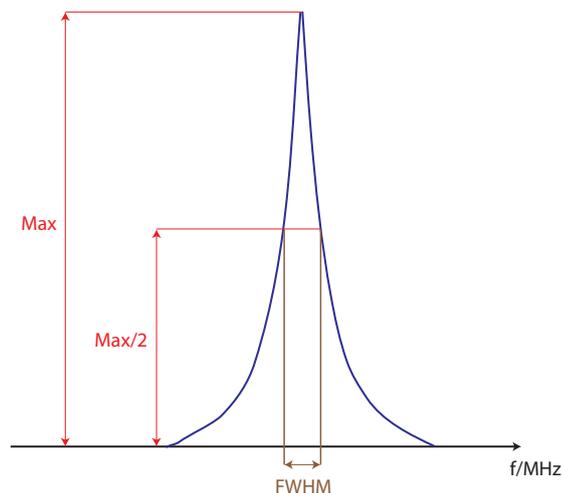
Die in dieser Arbeit angefertigten Signalfits wurden mit der *cftool*-Toolbox in *MATLAB* angefertigt und die  $T_1$ -Zeiten ausgegeben.

#### 2.6.4 $T_2^*$ Messung

Bei einem perfekten Monokristall hängt die Halbwärtsbreite *FWHM* eines durch eine Spin-Echo-Sequenz aufgenommenen Quadrupol-Signalpeaks mit folgender Beziehung von der  $T_2^*$ -Zeit ab.

$$FWHM = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (2.5)$$

Es ist zu beachten, dass es aufgrund sehr fein gemahlener Proben, oder einer Temperaturveränderung während der Messung zu einer Verbreiterung der Signalpeaks kommen kann [8].



**Abbildung 2.13:** zeigt einen Signalpeak (blau) und dessen FWHM (braun).

In Abbildung 2.13 ist ein Signalpeak mit der Amplitude 'Max' dargestellt. Die Halbwertsbreite des Peaks wird durch FWHM angegeben. Dieser steht in direktem Zusammenhang zur  $T_2^*$ -Zeit, die aus Formel (2.3) ermittelt werden kann.

### 2.6.5 Die Ermittlung der Parameter $\eta$ und $c_Q$ aus den Messdaten

Für Spin  $> 3/2$  Kerne ist die Ermittlung des Asymmetrieparameters  $\eta$  und der Quadrupol Koppelkonstante  $c_Q$  einfach, solange mindestens zwei Messpeaks aufgenommen werden konnten und bekannt ist, um welche Übergangsfrequenzen es sich dabei handelt.

Da für Spin  $> 3/2$  Kerne für die Bedingung  $\eta \neq 0$  keine geschlossene Lösung für die Energieniveaus  $E_{Q_m}$  gegeben ist, muss der von  $\eta$  abhängige Korrekturfaktor aus den *Landolt-Börnstein-Tabellen* entnommen werden [32]. In den Spalten  $R_1, R_2$ , und  $R_3$  sind die Frequenzverhältnisse der einzelnen Übergänge in Abhängigkeit von  $\eta$  aufgelistet, wobei  $R_1$  das Verhältnis der Übergangsfrequenz der Energielevels  $\frac{E_{Q_{9/2}} - E_{Q_{7/2}}}{E_{Q_{7/2}} - E_{Q_{5/2}}}$  angibt. Dieses Verhältnis kann aus den beiden aufgenommenen Messpeaks ermittelt und mit der jeweiligen Spalte verglichen werden.

Über die Spalten A, B, C und D, die Korrekturwerte für die Energiedifferenzen  $E_{Q_m} - E_{Q_{m-1}}$  in Abhängigkeit von  $\eta$  angeben, lässt sich bei bekanntem  $\eta$  auf die Quadrupol-Koppelkonstante  $c_Q$  zurück rechnen. Für Spin  $9/2$  Kerne gilt folgende Beziehung:

$$c_Q = f_{Q_{9/2 \rightarrow 7/2}} * A_\eta \quad (2.6)$$

Für die Übergangsfrequenzen  $f_{Q_{7/2 \rightarrow 5/2}}$ ,  $f_{Q_{5/2 \rightarrow 3/2}}$  und  $f_{Q_{3/2 \rightarrow 1/2}}$  ist der Wert aus Spalte A durch die Werte der Spalte B, C bzw. D des bekannten  $\eta$  zu ersetzen.

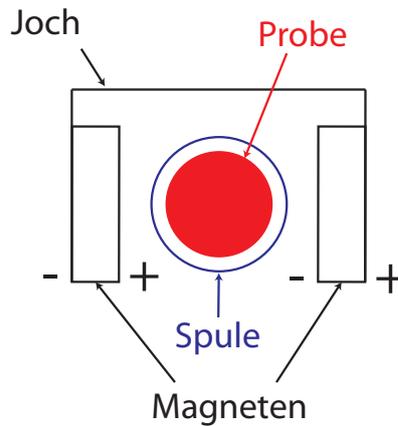
### 2.6.6 Berechnung des externen Magnetfelds aus NQR-Spektren

Die Frequenzen NQR-aktiver Substanzen  $f_Q$  spalten sich nach Anlegen eines externen Magnetfeldes aufgrund des Zeeman-Splittings in die Frequenzen  $f_Q \pm f_0$  auf. Bei Pulvern kommt es nicht zu einer scharfen Aufspaltung, sondern zu einer Verbreiterung der Peaks, die aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der Pulverpartikel zum Magnetfeld zustande kommt. Wird das Spektrum eines Peaks vor und nach Anlegen eines Magnetfeldes aufgenommen, kann aufgrund der Verbreiterung auf die Magnetfeldstärke zurück gerechnet werden.

$$f_0 = \gamma * B_0 \quad (2.7)$$

$f_0$  gibt die Verbreiterung des Peaks in eine Richtung an. Bei  $\gamma$  handelt es sich um die materialabhängige gyromagnetische Konstante, die für die meisten Elemente aus den *Landolt-Börnstein-Tabellen* entnommen werden kann [32].  $B_0$  definiert das externe Magnetfeld. Mit der ursprünglichen Halbwertsbreite  $FWHM$  des Peaks und der  $FWHM_{B_0}$  nach Anlegen eines Magnetfelds, kann dessen Stärke folgendermaßen ermittelt werden.

$$B_0 = \frac{FWHM_{B_0} - FWHM}{2\gamma} \quad (2.8)$$



**Abbildung 2.14:** zeigt die Ausrichtung des Magnetsystems zur Spule.

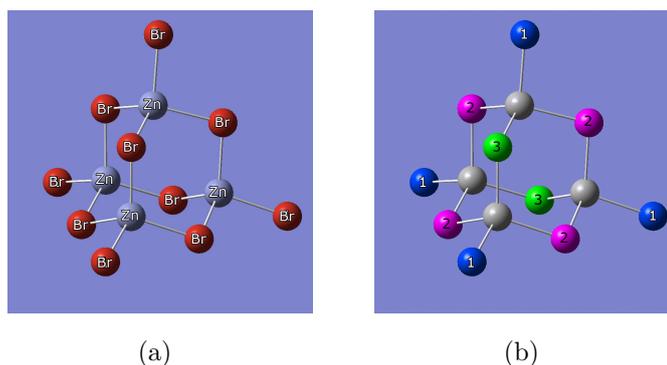
Abbildung 2.14 zeigt die Vorderansicht des Magnetsystemaufbaus. Das externe Magnetfeld  $B_0$  steht normal auf das Anregungsmagnetfeld  $B_1$ .

## 2.7 Kristallstrukturen

### 2.7.1 Zinkbromid - $ZnBr_2$

Die verwendete Kristallstruktur wurde von der Homepage des Fachinformationszentrums (FIZ) Karlsruhe heruntergeladen.

In einer  $ZnBr_2$ -Kristallstruktur ist Zink tetraedrisch von vier Brom-Atomen umgeben. Alle Brom Atome sind mit zwei Zink Atomen verbunden. Die mittlere Zn-Br Distanz beträgt 2,42. Die Winkel Zn-Br-Zn reichen von  $105.3^\circ$  für Bindungen innerhalb eines Subelements und  $107.9^\circ$  für Zn-Br-Zn Verbindungen der einzelnen Subelemente miteinander. Die Kristall-Subelemente haben eine käfigartige Form, die aus 4 Zn- und 10 Br-Atomen bestehen und die Summenformel  $Zn_4Br_6Br_{4/2}$  aufweisen. 6 der 10 Br-Atome sind mit den 4 Zn Atomen des selben Subelements verbunden, während 4 Br Atome als Verbindungspunkte mit anderen Subelementen dienen [17].



**Abbildung 2.15:** zeigt ein  $ZnBr_2$  Subelement. (a) stellt die Zn und Br Atome dar. (b) zeigt die unterschiedlichen kristallographischen Gruppen 1-3.

Die Bindungslängen (Br-Zn) und Winkel (Zn-Br-Zn) des Kristallgitters wurden mit *GaussView* vermessen. Dabei ergaben sich drei unterschiedliche kristallographische Anordnungen der Brom-Atome, die in Abbildung 2.15 dargestellt sind. Gruppe 1 stellt die äußeren Brom-Atome dar, die die einzelnen Subelemente im Kristallgitter miteinander verbinden. Die Bindungslängen Br-Zn betragen 2,4256. Der Winkel Zn-Br-Zn beträgt  $107,86^\circ$ . Gruppe 2 beinhaltet zwei Brom-Atome eines Subelements. Die Bindungslängen Br-Zn betragen 2,4123 bzw. 2,4232. Der Winkel Zn-Br-Zn beträgt  $105,22^\circ$ . Gruppe 3 beinhaltet vier Brom-Atome eines Subelements. Die Bindungslängen Br-Zn betragen 2,3992. Der Winkel Zn-Br-Zn beträgt  $105,63^\circ$ . Das Kristallstruktur-File ( $\star.cif$ ) besteht aus 96 Atomen (64 Br, 32 Zn).

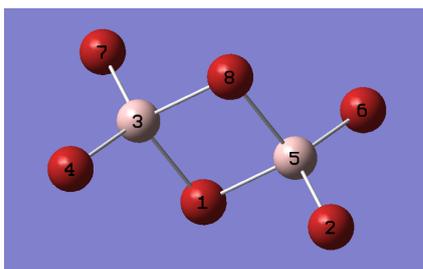
### NQR - Frequenzen

Der NQR-Effekt konnte für  $ZnBr_2$  bei den Isotopen  $^{79}Br$  und  $^{81}Br$  beobachtet werden. Für das Isotop  $^{81}Br$  sind drei nahe beieinanderliegende Frequenzpeaks (81.425MHz, 83.1MHz und 84.137MHz bei 77K ) mit den relativen Intensitäten 1:2:1 dokumentiert, die durch drei unterschiedliche kristallographische Orientierungen der Br-Atome im Kristall zustande kommen. Bei Raumtemperatur (298K) betragen die drei Frequenzen 79.765MHz, 81.404MHz und 82.35MHz [7].

### 2.7.2 Aluminiumbromid - $AlBr_3$

Die verwendete Kristallstruktur wurde von der Homepage des Fachinformationszentrums (FIZ) Karlsruhe heruntergeladen.

$Al_2Br_6$  besteht aus dimeren Molekülen mit tetraedrischer Koordination der Al-Atome [18].



**Abbildung 2.16:** zeigt ein Subelement eine  $AlBr_3$  Kristalls. Al (rosa), Br (rot)

Durch das Vermessen der  $AlBr_3$ -Subelemente in *GaussView* konnten drei unterschiedliche kristallographische Orientierungen festgestellt werden. Gruppe 1 und 3 werden durch die in Abbildung 2.1 dargestellten Br-Atome 2 und 7 bzw. 4 und 6 gebildet. Sie unterscheiden sich durch ihre Al-Br Bindungslängen 2,2065 bzw. 2.2003. Gruppe 2 bilden die zwei Br-Atome die jeweils zwei Verbindungen zu Al-Atomen aufweisen (siehe Abbildung 2.16, Atome 1 bzw. 8). Die Br-Al Bindungslängen betragen 2,3987 bzw. 2,3881. Die gesamte Kristallstruktur enthält 16 Atome (4 Al, 12 Br).

### NQR - Frequenzen

Laut den *Landolt-Börnstein*-Tabellen weist das  $^{79}Br$  Isotop bei einer Temperatur von 295K drei Quadrupol-Frequenzen auf [32]. Diese kommen aufgrund der drei unterschiedlichen kristallographischen Ausrichtungen der Br-Atome im  $AlBr_3$ -Kristall zustande. Die drei unterschiedlichen Werte für die Frequenzen, Koppelkonstanten und Asymmetrieparametern bei einer Temperatur von 295K sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

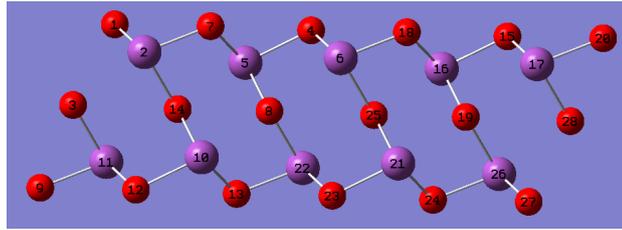
Frequenz [MHz]	$c_Q$ [MHz]	$\eta$
112.05	223.69	0.106
110.66	221.12	0.073
95.57	189.22	0.248

**Tabelle 2.1:** NQR-Frequenzen, Koppelkonstanten  $c_Q$  und Asymmetrieparameter  $\eta$  eines  $AlBr_3$ -Kristalls bei 295K [32]

### 2.7.3 Bismutoxid - $Bi_2O_3$

Die verwendete Kristallstruktur wurde von der Homepage des Fachinformationszentrums (FIZ) Karlsruhe herunter geladen.

Monoklines  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  hat die kristallographische Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Struktur weist zwei unterschiedliche kristallographische Orientierungen für Bi-Atome auf. Die Bi-O Distanzen reichen von 2,08 bis 2,8 [19].



**Abbildung 2.17:** zeigt einen Strang eines  $Bi_2O_3$ -Kristalls. Bi (violett), O (rot)

Der in Abbildung 2.17 dargestellte Kristallausschnitt eines  $Bi_2O_3$ -Kristalls zeigt einen Teil eines Strangs, der als Subelement des Kristalls betrachtet werden kann. Die gesamte Kristallstruktur ist aus parallel angeordneten Bi-O-Strängen aufgebaut.

### NQR - Frequenzen

Laut den *Landolt-Börnstein*-Tabellen weist  $Bi_2O_3$  für eine Temperatur von 77K zwei unterschiedliche Werte für die Koppelkonstante  $c_Q$  und zwei unterschiedliche Werte für den Asymmetrieparameter  $\eta$  auf [32]. Die Frequenzwerte der einzelnen Übergänge sind in Tabelle 2.2 in Abhängigkeit von  $c_Q$  und  $\eta$  für eine Temperatur von 77K aufgelistet. Bei den angegebenen Werten für  $c_Q$  und  $\eta$  handelt es sich um Mittelwerte.

$\eta$	$c_Q$ [MHz]	$f_{Q_{9/2 \rightarrow 7/2}}$	$f_{Q_{7/2 \rightarrow 5/2}}$	$f_{Q_{5/2 \rightarrow 3/2}}$	$f_{Q_{3/2 \rightarrow 1/2}}$
0.106	555.532	92.790	69.556	45.525	25.470 (25.295)
		92.585	69.370	45.345	25.145 (24.990)
0.414	483.105	79.520	58.400	37.350	39.430
		79.320	58.200	37.095	39.250

**Tabelle 2.2:** NQR-Frequenzen, Koppelkonstanten  $c_Q$  und Asymmetrieparameter  $\eta$  eines  $Bi_2O_3$ -Kristalls bei 77K.

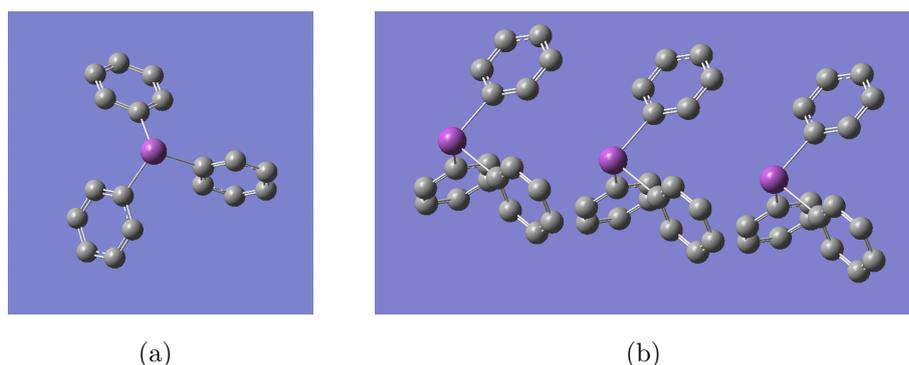
Quadrupol-Frequenzen für eine Temperatur von 293K sind in Tabelle 2.3 dargestellt [32]. Die Werte für  $\eta$  und  $c_Q$  sind in den *Landolt-Börnstein*-Tabellen nicht angeführt und wurden aus den Frequenzverhältnissen berechnet.

$\eta$	$c_Q$ [MHz]	$f_{Q_{9/2 \rightarrow 7/2}}$	$f_{Q_{7/2 \rightarrow 5/2}}$	$f_{Q_{5/2 \rightarrow 3/2}}$	$f_{Q_{3/2 \rightarrow 1/2}}$
0,085	543,83	90.585	67.9	44.83	24.685 (24.385)
0,1025	542,69	90.370	67.7	44.655	24.51 (24.22)
0,4075	468,46	77.015	56.65	36.135	37.49
0,4065	467,4	76.845	56.47	35.895	37.315

**Tabelle 2.3:** NQR-Frequenzen, Koppelkonstanten  $c_Q$  und Asymmetriparameter  $\eta$  eines  $Bi_2O_3$ -Kristalls bei 293K. Die Werte für  $\eta$  und  $c_Q$  wurden aus den Frequenzverhältnissen berechnet [32].

### 2.7.4 Triphenylbismut - $BiPh_3$

Die verwendete Kristallstruktur wurde von der Homepage des CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) heruntergeladen.



**Abbildung 2.18:** zeigt ein  $BiPh_3$ -Molekül (a) und die Anordnung dieser Moleküle im Kristall (b). Bi (violett), C (grau). H-Atome sind ausgeblendet.

In Abbildung 2.18 ist ein einzelnes  $BiPh_3$ -Molekül dargestellt (a). Die Bindungslängen Bi-Ph betragen zwischen 2,237 und 2,274. Die Winkel Ph-Bi-Ph betragen  $92,6^\circ$  bis  $94,73^\circ$ . Die einzelnen  $BiPh_3$ -Moleküle sind, wie in Abbildung 2.18 (b) dargestellt, im Kristall orientiert.

### NQR - Frequenzen

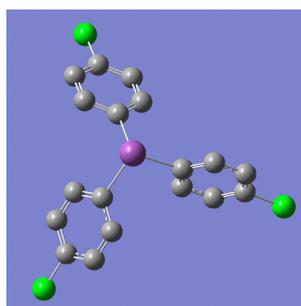
Laut der Landolt-Börnstein-Tabelle *Table 63. Bismuth resonance data* weist Triphenylbismut für eine Temperatur von 300K vier unterschiedliche Quadrupol-Frequenzwerte auf, die einer Koppelkonstante  $c_Q$  und einem Asymmetriparameter  $\eta$  zuzuordnen sind [32]. Diese Werte sind in Tabelle 2.4 aufgelistet.

$\eta$	$c_Q$ [MHz]	$f_{Q_{9/2 \rightarrow 7/2}}$	$f_{Q_{7/2 \rightarrow 5/2}}$	$f_{Q_{5/2 \rightarrow 3/2}}$	$f_{Q_{3/2 \rightarrow 1/2}}$
0.0887	669.06	111.438	83.516	55.214	29.785

**Tabelle 2.4:** Asymmetriparameter  $\eta$ , Koppelkonstante  $c_Q$  und NQR-Frequenzen  $f_Q$  [MHz] eines Triphenylbismut-Kristalls

### 2.7.5 Bismuthine, tris (4-chlorophenyl)

Die Bismuthine, tris (4-chlorophenyl) Molekülstruktur entspricht der eines  $BiPh_3$  Moleküls mit Cl-Atomen an den Para-Positionen der Phenylringe. Da keine Kristallstruktur gefunden werden konnte, wurde die Struktur des  $BiPh_3$ -Moleküls mit *GaussView* manuell um drei Chlor Atome erweitert. Das somit entstandene Bismuthine, tris (4-chlorophenyl)-Molekül ist in Abbildung 2.19 dargestellt.



**Abbildung 2.19:** zeigt ein Triphenylbismut Molekül mit Cl Atomen an den Para-Positionen der Phenylringe (Bismuthine, tris (4-chlorophenyl)). Bi (violett), C (grau), Cl (grün)

#### NQR - Frequenzen

Laut den *Landolt-Börnstein*-Tabellen weist Bismuthine, tris (4-chlorophenyl) für eine Temperatur von 300K vier unterschiedliche Frequenzwerte auf, die einer Koppelkonstante  $c_Q$  und einem Asymmetriparameter  $\eta$  zuzuordnen sind [32].

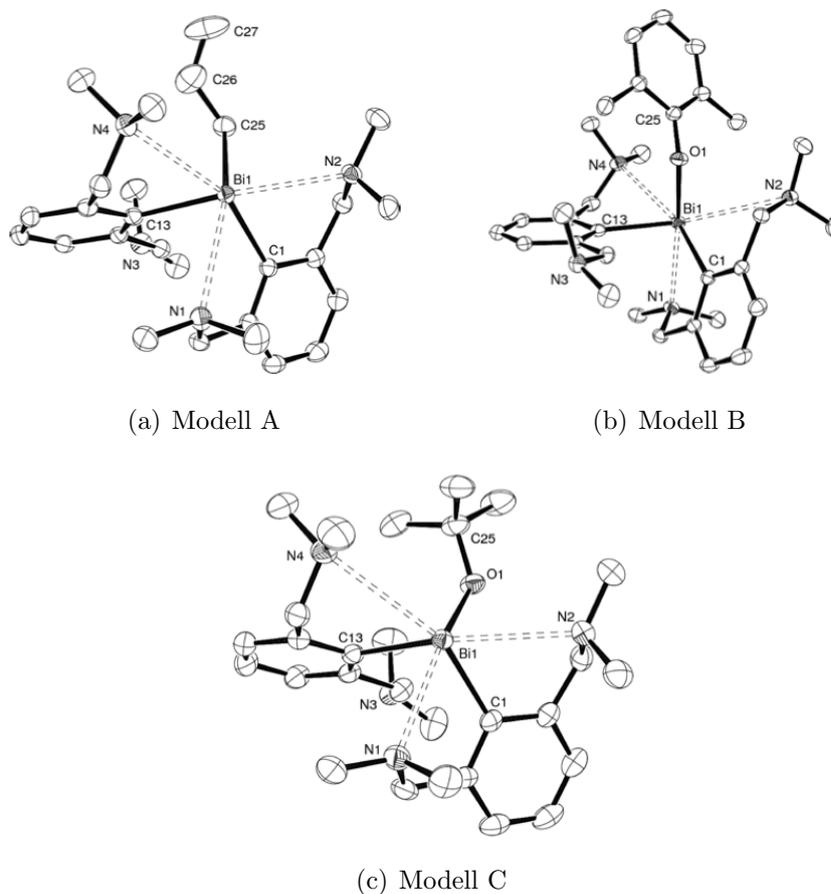
$\eta$	$c_Q$ [MHz]	$f_{Q_{9/2 \rightarrow 7/2}}$	$f_{Q_{7/2 \rightarrow 5/2}}$	$f_{Q_{5/2 \rightarrow 3/2}}$	$f_{Q_{3/2 \rightarrow 1/2}}$
0.017	658.813	108.83	82.34	54.59	27.52

**Tabelle 2.5:** Asymmetriparameter  $\eta$ , Koppelkonstante  $c_Q$  und NQR-Frequenzen  $f_Q$  [MHz] eines Bismuthine, tris (4-chlorophenyl)-Kristalls.

### 2.7.6 Weitere Bismut-Verbindungen

Die Kristallstrukturen der nachfolgenden Bismut-Verbindungen wurden von der *Crystallography Open Database - COD* herunter geladen. Die Moleküle mit den zugehörigen Strukturformeln werden in weiterer Folge als Modell A, Modell B und Modell C bezeichnet [31].

- Modell A:  $C_{27}H_{43}BiN_4$
- Modell B:  $C_{28}H_{47}BiN_4O$
- Modell C:  $C_{32}H_{47}BiN_4O$



**Abbildung 2.20:** zeigt die drei Modelle A, B und C [31].

Bei den drei Modellen handelt es sich um Organo-Bismut-Verbindungen, die Aminogruppen in der Nähe des Bi-Atoms aufweisen.

## 2.8 Bcluster

Alle Simulationen wurden über den B-Cluster der TU-Graz berechnet. Folgende Daten sind auf der TUGRAZ-ZID Website angeführt:

ein Master, vier 4fach SuperMicro mit 384 AMD-Cores & 4 GB RAM/core, ein SuperMicro 64 AMD-Cores & 256GB RAM, Gigabit, NAS

# Kapitel 3

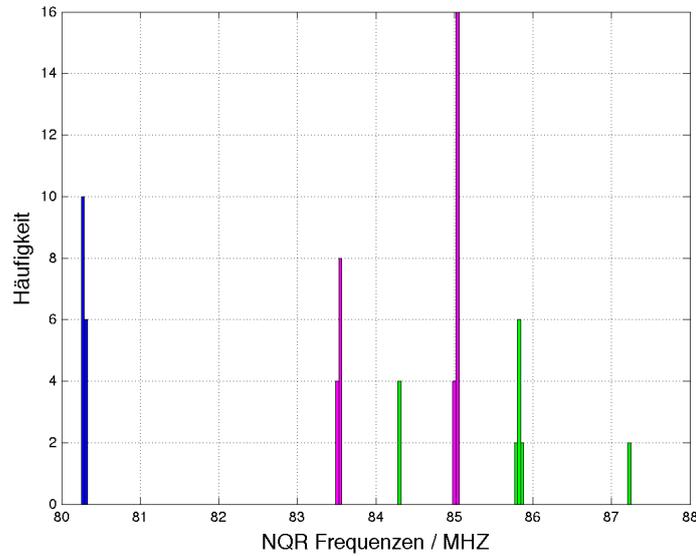
## Resultate

### 3.1 Simulation

Dieses Kapitel gibt die aus den simulierten Werten für den EFG berechneten Quadrupol-Frequenzen  $f_Q$ , die Quadrupol-Koppelkonstante  $c_Q$  und den Asymmetrieparameter  $\eta$  an. Die Werte, für das Quadrupolmoment  $Q$  wurden aus den *Landolt-Börnstein*-Tabellen entnommen [32]. Für Brom- bzw. Bismut-Isotope gelten folgende Werte:  $Q_{79Br} = 0.293e * 10^{-24}cm^2$ ,  $Q_{81Br} = 0.27e * 10^{-24}cm^2$ ,  $Q_{209Bi} = -0.46e * 10^{-24}cm^2$

#### 3.1.1 Zinkbromid - $ZnBr_2$

Die  $ZnBr_2$ -Kristallstruktur konnte mit dem Basisset 3-21G für Brom-Atome und dem Basisset pob\_TVZP für Zink-Atome simuliert werden. Es ist anzumerken, dass das Br in  $ZnBr_2$  drei unterschiedliche kristallographische Orientierungen mit unterschiedlichen Quadrupol-Frequenzen aufweist. Alle simulierten Ergebnisse beziehen sich auf die Werte des  $^{81}Br$ -Isotops.



**Abbildung 3.1:** zeigt ein Histogramm der simulierten Quadrupol-Frequenzen des  $^{81}\text{Br}$ -Isotops. Basissets Br: 3-21G, Zn: pob\_TVZP. Die Binbreite des Histogramms beträgt 3,93 kHz.

Die simulierten Frequenzen der drei, in Kapitel 2.8.1 definierten, kristallographischen Orientierungen sind in Abbildung 3.1 in den Farben blau (Gruppe 1), magenta (Gruppe 2) und grün (Gruppe 3) dargestellt.

	$f_{Q_1}$	$f_{Q_2}$	$f_{Q_3}$	$f_{Q_3}/f_{Q_2}$	$f_{Q_3}/f_{Q_1}$
Landolt-Börnstein	79.765	81.404	82.35	1.012	1.032
Simulationswerte	80.283	84.469	85.615	1.0136	1.0664

**Tabelle 3.1:** NQR-Frequenzen und Verhältnisse des simulierten  $\text{ZnBr}_2$ -Kristalls

Tabelle 3.1 gibt die mittleren Quadrupol-Frequenzen der drei kristallographischen Gruppen  $f_{Q_1}$ ,  $f_{Q_2}$  und  $f_{Q_3}$  und die Literaturwerte aus den *Landolt-Börnstein*-Tabellen an [32]. Die Spalten  $f_{Q_3}/f_{Q_2}$  und  $f_{Q_3}/f_{Q_1}$  geben das Frequenzverhältnis der Gruppen 3 zu 2 bzw. 3 zu 1 an. Die Standardabweichung der Frequenzen beträgt: 0,0244MHz (Gruppe 1), 0,7411MHz (Gruppe 2), 0,9211MHz (Gruppe 3)

Tabelle 3.2 gibt in den Spalten  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_3$  die Verhältnisse der mittleren simulierten Gruppenfrequenzen zu den Daten aus den *Landolt-Börnstein*-Tabellen an [32].

	$V_1$	$V_2$	$V_3$
Simulation	1.0065	1.0377	1.0396

**Tabelle 3.2:** Verhältnisse der simulierten NQR-Frequenzen eines  $ZnBr_2$ -Kristalls zu den Werten aus den *Landolt-Börnstein*-Tabellen [32].

Tabelle 3.3 gibt pro Gruppe die Mittelwerte  $\mu$  und Standardabweichung  $\sigma$  der jeweiligen Asymmetrieparameter  $\eta$  an.

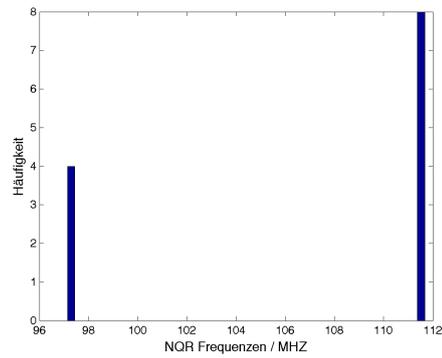
	$\mu_{\eta_1}$	$\sigma_{\eta_1}$	$\mu_{\eta_2}$	$\sigma_{\eta_2}$	$\mu_{\eta_3}$	$\sigma_{\eta_3}$
Simulation	0.641	0.0011	0.492	0.0051	0.518	0.0029

**Tabelle 3.3:** Mittelwerte  $\mu_\eta$  und Standardabweichung  $\sigma_\eta$  der Asymmetrieparameter  $\eta$ , der Gruppen 1 bis 3

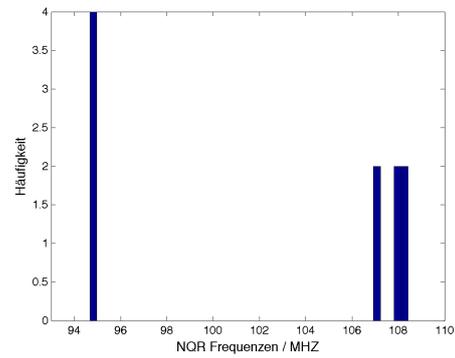
Für  $ZnBr_2$  sind in den *Landolt-Börnstein*-Tabellen keine Werte für die Asymmetrieparameter  $\eta$  dokumentiert.

### 3.1.2 Aluminiumbromid - $AlBr_3$

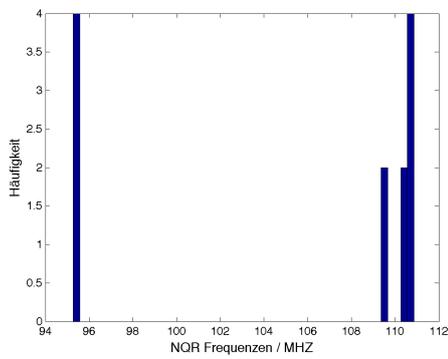
Die in Abbildung 3.2 dargestellten Histogramme zeigen die simulierten Quadrupol-Frequenzen und ihre Häufigkeit einer Aluminiumbromid-Kristallstruktur bei der Verwendung unterschiedlicher Basissets. Es ist anzumerken, dass die Brom-Atome im Kristallgitter drei unterschiedliche kristallographische Orientierungen aufweisen, die zu drei unterschiedlichen Quadrupol-Frequenzen führen (siehe Kapitel 2.8.2). Alle Ergebnisse beziehen auf die Werte des  $^{79}Br$ -Isotops.



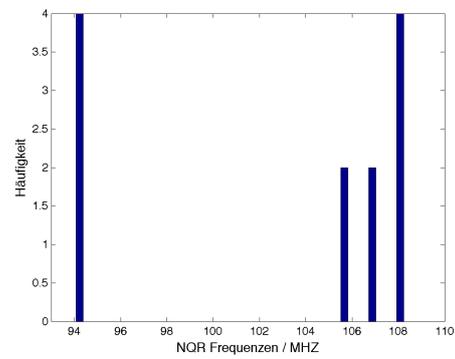
(a) Al: 3-21G, Br:3-21G



(b) Al: pob\_pVTZ, Br:3-21G



(c) Al:6-31++, Br:pob\_pVTZ



(d) Al:pob\_pVTZ, Br: pob\_pVTZ

**Abbildung 3.2:** zeigt die Häufigkeit der simulierten Quadrupol-Frequenzen einer  $AlBr_3$ -Kristallstruktur mit unterschiedlichen Kombinationen von Basisset. Die Bin-Breite der Histogramme beträgt 30kHz. (a) Al: 3-21G, Br:3-21G (b) Al: pob\_pVTZ ,Br: 3-21G (c) Al:6-31++ ,Br:pob\_pVTZ (d) Al:pob\_pVTZ ,Br: pob\_pVTZ.

Nach einer Einteilung der Simulationswerte in Gruppen ihrer kristallographischen Orientierung, ergibt sich für die Quadrupol-Frequenzen  $f_Q$  folgende Tabelle.

Al / Br	$f_{Q_1}$	$\sigma_1$	$f_{Q_2}$	$\sigma_2$	$f_{Q_3}$	$\sigma_3$
Landolt	95.57		110.66		112.05	
3-21G/ 3-21G	97.181	0.0471	111.534	0.0578	111.627	0.061
pob-pVDZ / 3-21G	94.745	0.086	108.176	0.096	109.734	2.965
6-31++G / pop-TZVP	95.363	0.104	110.147	0.828	110.556	0.404
pob-pVTZ	94.139	0.076	106.249	0.674	108.153	0.093

**Tabelle 3.4:** mittlere NQR-Frequenzen  $f_Q$  und Standardabweichung  $\sigma$ , der Gruppen 1-3 eines simulierten  $AlBr_3$ -Kristalls in Abhängigkeit der verwendeten Basissets.

Die Spalte Al/Br gibt die verwendeten Basissets für Al und Br Atome an. In der ersten Zeile sind die Werte der *Landolt-Börnstein*-Tabelle aufgelistet [32]. Es werden zu den jeweiligen Basissetkombinationen die mittleren Frequenzen der einzelnen Gruppen 1 bis 3 angegeben ( $f_{Q_1}, f_{Q_2}, f_{Q_3}$ ). Die Spalten  $\sigma$  definieren die Standardabweichung der Frequenzwerte innerhalb einer Gruppe.

In Tabelle 3.5 sind die Verhältnisse der mittleren Gruppenfrequenzen, die in Tabelle 3.4 aufgelistet sind, dargestellt.

Al / Br	$f_{Q_3}/f_{Q_2}$	$f_{Q_3}/f_{Q_1}$
Landolt	1.0126	1.1724
3-21G/ 3-21G	1.001	1.149
pob-pVDZ / 3-21G	1.014	1.158
6-31++G / pop-TZVP	1.004	1.159
pob-pVTZ	1.018	1.149

**Tabelle 3.5:** NQR-Frequenz-Verhältnisse eines simulierten  $AlBr_3$ -Kristalls in Abhängigkeit der verwendeten Basissets.

Die Spalten  $f_{Q_3}/f_{Q_2}$  bzw.  $f_{Q_3}/f_{Q_1}$  geben die Frequenzverhältnisse zwischen den Gruppen 3 und 2 bzw. 3 und 1 an.

Tabelle 3.6 gibt in den Spalten  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_3$  die Verhältnisse der mittleren simulierten Gruppenfrequenzen zu den Daten aus der *Landolt-Börnstein*-Tabelle an [32]. Die Spalte Al/Br gibt die verwendeten Basissets für Al- und Br-Atome an.

Al / Br	$V_1$	$V_3$	$V_3$
3-21 / 3-21	1.017	1.008	0.996
pob-pVDZ / 3-21	0.991	0.978	0.979
6-31++ / pop-TZVP	0.998	0.995	0.987
pob-TZVP / pob-TZVP	0.985	0.960	0.965

**Tabelle 3.6:** Verhältnisse der simulierten NQR-Frequenzen eines  $AlBr_3$ -Kristalls zu den Werten aus den *Landolt-Börnstein*-Tabellen [32].

### Asymmetrieparameter $\eta$ :

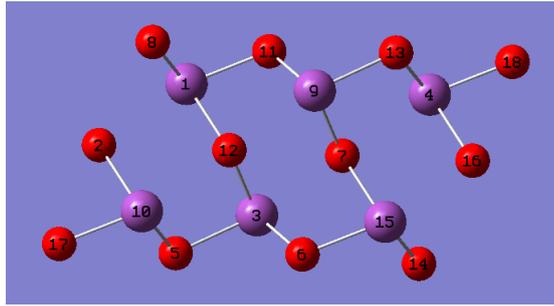
Tabelle 3.7 gibt für die simulierten  $\eta$ -Werte jeder kristallographischen Gruppe den Mittelwert  $\mu_\eta$  und die Standardabweichung  $\sigma_\eta$  an. In der ersten Zeile sind die Werte der Asymmetrieparameter aus den *Landolt-Börnstein*-Tabellen aufgetragen [32]. Die Spalte Al/Br gibt die verwendeten Basissets für Al- und Br-Atome an.

Al / Br	$\mu_{\eta_1}$	$\sigma_{\eta_1}$	$\mu_{\eta_2}$	$\sigma_{\eta_2}$	$\mu_{\eta_3}$	$\sigma_{\eta_3}$
Landolt	0.248	-	0.073	-	0.106	-
3-21 / 3-21	0.375	0.0003	0.072	0.0003	0.115	0.0139
pob-pVDZ / 3-21	0.125	0.0007	0.082	0.0005	0.102	0.0015
6-31++ / pop-TZVP	0.333	0.004	0.067	0.0003	0.121	0.0023
pob-TZVP	0.3142	0	0.071	0.0325	0.107	0.0007

**Tabelle 3.7:** Mittelwerte  $\mu$  und Standardabweichung  $\sigma$  der Asymmetrieparameter  $\eta$ , der Gruppen 1 bis 3 in Abhängigkeit der verwendeten Basissets [32].

### 3.1.3 Bismutoxid - $Bi_2O_3$

Es wurden für Bismut-Atome die Basissets WTBS, DZP bzw. ADZP eingesetzt. Für die Sauerstoff-Atome wurden die Basissets 6-31G++, DZP bzw. ADZP verwendet. Die angeführten simulierten Frequenzwerte beziehen sich auf den Übergang  $9/2 \rightarrow 7/2$ . Die Frequenzwerte dieses Übergangs werden in den *Landolt-Börnstein*-Tabellen mit ca. 90,585MHz bzw. 77,015MHz bei einer Temperatur von 273K angegeben [32].

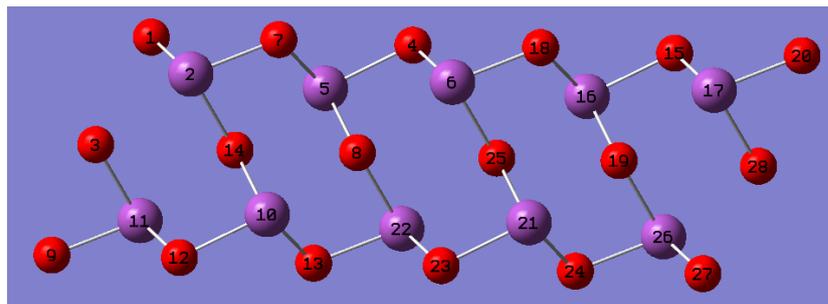


**Abbildung 3.3:** zeigt einen Bismutoxid-Kristallausschnitt mit sechs Bi-Atomen (violett) und 12 O-Atome (rot). Die Bi-Atome mit der Nummerierung 3 und 9 werden als am meisten repräsentativ erachtet.

Basissets	Atome	$\eta$	$NQR$ [MHz]
WTBS / 6-31G++	3 / 9	0.3961	63.75
DZP	3 / 9	0.3274	91.33

**Tabelle 3.8:** Asymmetriparameter  $\eta$  und NQR-Frequenzen ( $9/2 \rightarrow 7/2$ ) der Atome 3 und 9 der Simulation eines  $Bi_2O_3$ -Kristallausschnitts (Abbildung 3.3). Basissets WTBS/6-31++G bzw. DZP

Tabelle 3.8 zeigt die simulierten Werte der Asymmetriparameter und Quadrupol-Frequenzen der Bi-Atome 3 und 9 eines kleinen  $Bi_2O_3$ -Kristallausschnitts, der in Abbildung 3.3 dargestellt ist.



**Abbildung 3.4:** zeigt einen  $\alpha - Bi_2O_3$ -Kristallausschnitt mit zehn Bi-Atomen (violett) und 18 O-Atomen (rot).

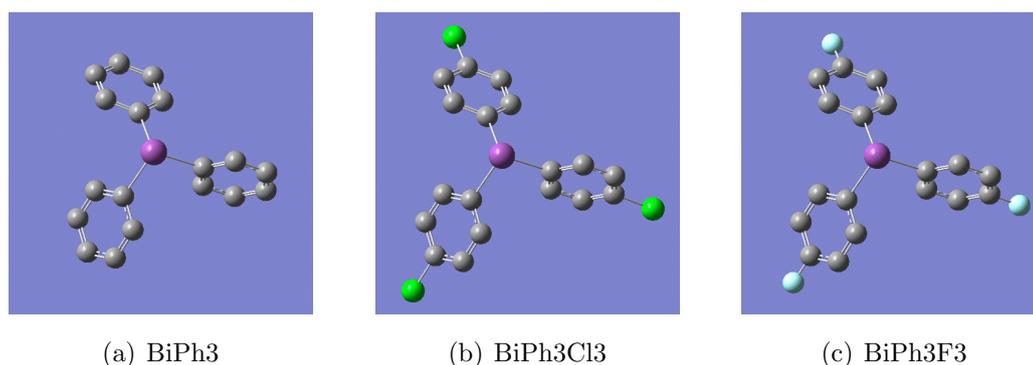
Basissets	Atome	$\eta$	$NQR$ [MHz]	$V_{90,585}$	$V_{77,015}$
DZP	6 / 22	0.6995	104.45	1.15	1.36
	5 / 21	0.3199	105.08	1.16	1.36
	10 / 16	0.2634	97.30	1.07	1.26
ADZP	6 / 22	0.6452	105.76	1.17	1.37
	5 / 21	0.2441	106.82	1.18	1.39
	10 / 16	0.2987	96.92	1.07	1.26

**Tabelle 3.9:** Asymmetriparameter  $\eta$  und NQR-Frequenzen ( $9/2 \rightarrow 7/2$ ) der Simulation eines  $Bi_2O_3$  - Kristallausschnitts (Abbildung 3.4 ). Basissets DZP bzw. ADZP. Die Verhältnisse  $V_{90,585}$  und  $V_{77,015}$  geben das Frequenzverhältnis der Simulierten Frequenzen zu den Frequenzwerten aus den *Landolt-Börnstein*-Tabellen an.

### 3.1.4 Triphenylbismut - $BiPh_3$

Für die Berechnung der Triphenylbismut-Moleküle wurden die Basissets WTBS und DZP für Bi-Atome bzw. 6-31G++ und DZP für H-, C-, Cl- und F-Atome verwendet.

Die Quadrupol-Frequenzen sind für Triphenylbismut, Bismuthine tris(4-Chlorophenyl) und Bismuthine tris(4-Fluorophenyl) aus den *Landolt-Börnstein*-Tabellen zu entnehmen und sind im Kapitel 2.8.4 aufgelistet [32]. Bei allen Simulationen wurden drei Moleküle der Kristallstruktur simuliert. Ausgewertet wurde nur das Molekül, das von den beiden anderen umschlossen war und somit als am meisten repräsentativ angenommen wird.



**Abbildung 3.5:** zeigt (a) ein  $BiPh_3$ -Molekül (b) ein  $BiPh_3$ -Molekül mit Cl-Atomen an den Para-Positionen der Phenylringe (c) ein  $BiPh_3$ -Molekül mit F-Atomen an den Para-Positionen der Phenylringe

Basissets	Ligand	$f_{Q_{9/2 \rightarrow 7/2}}$ [MHz]	$V_{Lit}$	$V_{BiPh3}$	$\eta$
(a)	-	97.04	0.871	1	0.0164
	Cl	95.94	0.878	0.9887	0.0090
(b)	-	104.94	0.9417	1	0.0094
	Cl	104.80	0.9595	0.9987	0.0067
	F	104.69	0.9681	0.9976	0.0108

**Tabelle 3.10:** NQR-Frequenzen der Übergänge  $E_{Q_{\pm 9/2}}$  auf  $E_{Q_{\pm 7/2}}$  von  $BiPh_3$ ,  $BiPh_3Cl_3$  und  $BiPh_3F_3$ -Molekülen (Abbildung 3.5) und deren Verhältnis zueinander ( $V_{BiPh3}$ ) bzw. zu den Werten der *Landolt-Börnstein*-Tabellen ( $V_{Lit}$ ) [32].

In Tabelle 3.10 sind die Simulationsergebnisse der  $BiPh_3$ -Moleküle und deren Modifikationen angeführt. Spalte *Ligand* gibt das Atom an, das manuell an die Para-Position der Phenylringe geheftet wurde. Die Simulationen der Gruppe (a) der Spalte Basissets wurden mit den Basissets WTBS für Bismut und 6-31G++ für die übrigen Atome durchgeführt. Die Simulationen der Gruppe (b) wurden mit dem Basisset DZP für alle verwendeten Atome durchgeführt.  $V_{Lit}$  gibt das Verhältnis der simulierten Frequenzen zu den Werten aus den *Landolt-Börnstein*-Tabellen an [32].  $V_{BiPh3}$  gibt das Verhältnis der modifizierten Moleküle zu den Werten der simulierten  $BiPh_3$ -Moleküle an.

### 3.1.5 Weitere Bismut-Verbindungen

In Tabelle 3.11 sind die simulierten Quadrupol-Frequenzen, Asymmetrieparameter  $\eta$  und Koppelkonstanten  $c_Q$  der in Kapitel 2.8.6 angeführten Modelle A, B und C aufgelistet. In der Spalte Basisset sind die verwendeten Basissets aufgelistet. (a) Bi: WTBS / H, C, O, N: 6-31++G (b) H, C, O, N, Bi: DZP

Basisset	Modell	$\eta$	$c_Q$ [MHz]	NQR [MHz]			
				$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	$\frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$
(a)	B	0.8422	698.9	109.5	75.69	64.65	94.31
	C	0.6668	656.3	105.3	74.71	54.34	75.00
(b)	A	0.1174	694.72	115.66	86.62	56.95	32.30
	B	0.7808	829.26	131.13	91.40	73.56	106.08
	C	0.6047	769.26	124.33	89.03	61.84	81.96

**Tabelle 3.11:** simulierte Asymmetrieparameter  $\eta$ , Koppelkonstanten  $c_Q$  und NQR-Frequenzen der Modelle A, B und C. Verwendete Basissets: (a) Bi: WTBS / H,C,O,N: 6-31++G, (b) DZP

In Tabelle 3.12 sind die mit dem Basisset DZP simulierten Frequenzen mit und ohne angelegtes Magnetfeld (3T) für die Modelle B und C angeführt.

	Modell B			Modell C		
	$f_Q$	$f_Q + f_0$	$f_Q - f_0$	$f_Q$	$f_Q + f_0$	$f_Q - f_0$
9/2-7/2	131.13	151.65	110.61	124.33	144.85	103.81
7/2-5/2	91.40	111.92	70.88	89.03	109.55	68.51
5/2-3/2	73.56	94.08	53.04	61.84	82.36	41.32
3/2-1/2	106.08	126.6	85.56	81.96	102.48	61.44

**Tabelle 3.12:** Auflistung der mit dem Basisset DZP simulierten Frequenzwerte mit und ohne angelegtes Magnetfeld (3T), der Modelle B und C.

## 3.2 Messungen

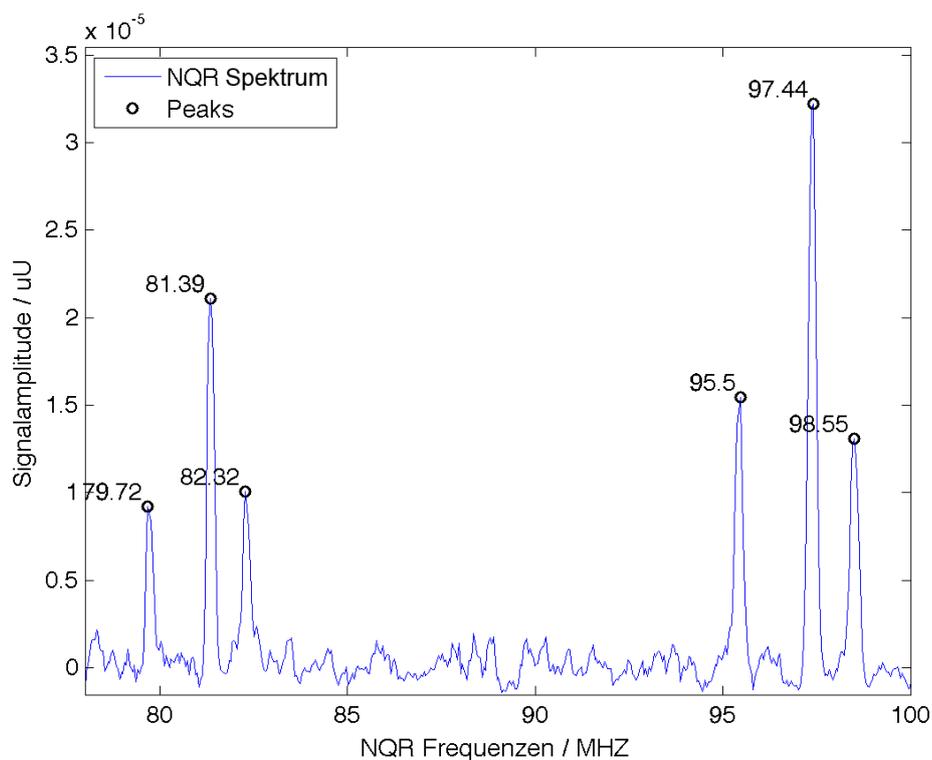
Alle Messungen wurden mit dem in *Kapitel 2.6.1* beschriebenen Spektrometer durchgeführt. Die Steuerung erfolgte über eine in LabView programmierte Software. Die aufgenommenen Signalamplituden werden in weiterer Folge in  $\mu U$  angegeben. Diese Werte können über Apparatkonstanten in die entsprechenden NQR-Signalamplituden umgerechnet werden. Für alle Messungen wurde eine Anregungspulslänge von  $T_p = 32\mu s$ , eine Echozeit von  $T_E = 220\mu s$ , eine Messbandbreite von MBW=50kHz sowie eine Offset-Zeit von  $T_{Offset} = 10\mu s$  gewählt.

Folgende Abkürzungen werden zur Beschreibung der Aufnahmeparameter und der Spektreneigenschaften verwendet.

- Span: Frequenzbreite des aufgenommenen Spektrums
- N: Anzahl der Messpunkte des Spektrums
- M: Anzahl der Mittelungen
- Amp.: Amplitude der gemessenen Peaks [ $\mu U$ ]
- Fläche: Fläche des Peaks (FWHM \* Amp.) [ $MHz * \mu U$ ]
- Frequ.: Frequenzwert des Peak-Maximums [MHz]
- $V_{Amp}$ : relatives Verhältnis der Peakamplituden eines Spektrums
- FWHM: Halbwertsbreite eines Signalpeaks [kHz]
- G: Glättungsfaktor

Die Glättung der Spektren wurde mit einem Gleitenden-Mittelwertfilter durchgeführt.  $G$  bestimmt die Fensterbreite des Mittelwertfilters.

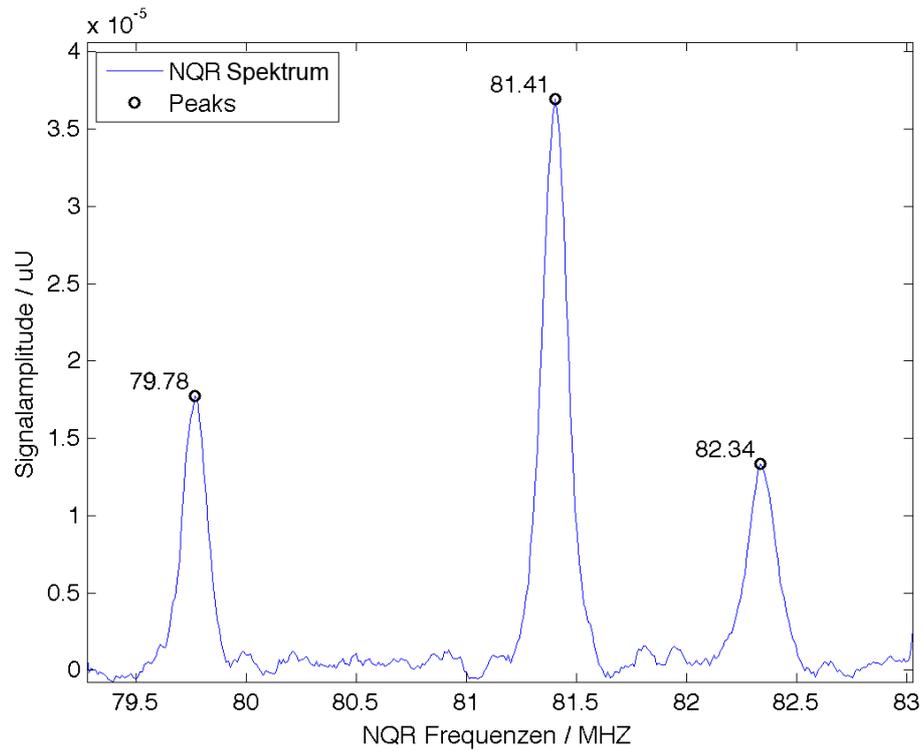
### 3.2.1 Zinkbromid - $ZnBr_2$



**Abbildung 3.6:** zeigt sechs aufgenommene Peaks eines  $ZnBr_2$  Spektrums.  $M=1200$ ,  $T_R=2000\mu s$ ,  $Span=22$  MHz,  $N=500$ ,  $\Delta f=44$  kHz,  $G=5$ .

Frequ. [MHz]	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	Fläche [ $MHz * \mu U$ ]
97.443	308.617	32.190	9.934
81.395	264.529	21.071	5.574
95.503	264.529	15.458	4.089
98.545	264.529	13.067	3.457
82.321	264.529	10.053	2.659
79.719	264.529	9.190	2.431

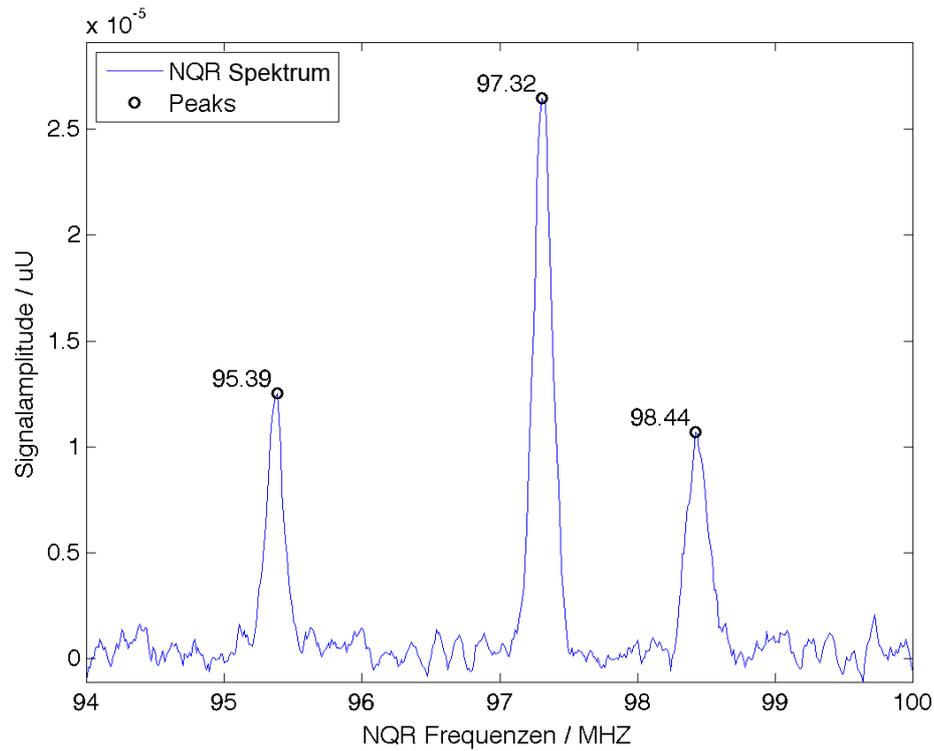
**Tabelle 3.13:** Auflistung der Peakeigenschaften des in Abbildung 3.6 dargestellten NQR-Spektrums



**Abbildung 3.7:** zeigt drei aufgenommene Peaks eines  $ZnBr_2$ -Spektrums, die dem  $^{81}Br$ -Isotop zuzuordnen sind.  $M=900$ ,  $T_R=24000\mu s$ ,  $G=10$ ,  $Span=3,75MHz$ ,  $N=375$ ,  $\Delta f=10kHz$

Frequ. [MHz]	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	$V_{Amp}$	Fläche [ $MHz * \mu U$ ]
81.411	140.374	36.930	2.76	5.184
79.776	140.374	17.740	1.33	2.490
82.343	160.428	13.369	1	2.145

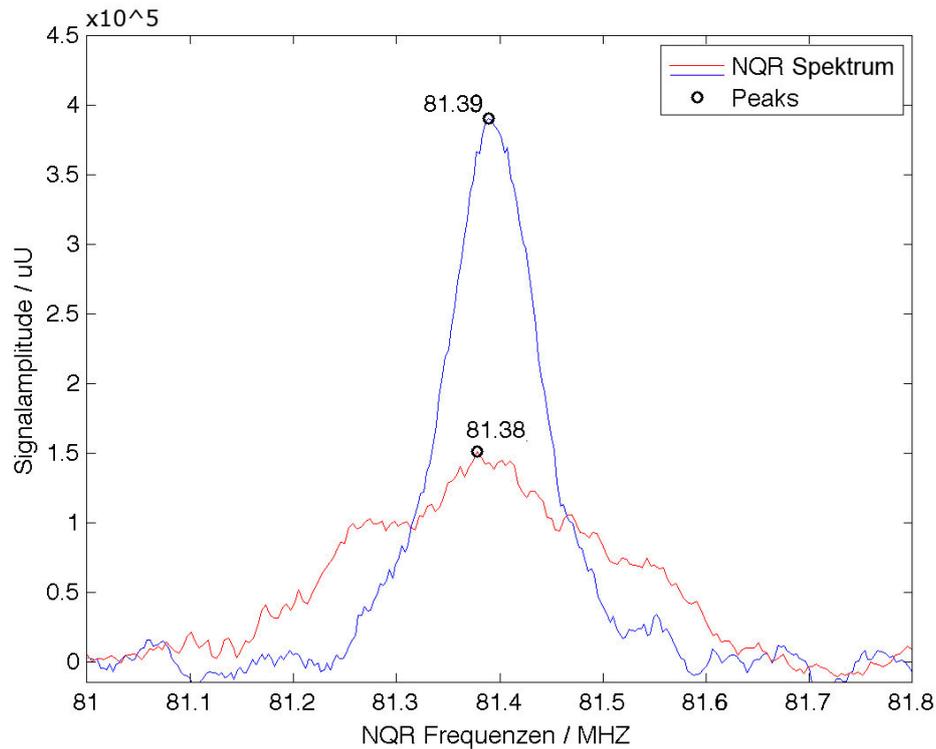
**Tabelle 3.14:** Auflistung der Peakeigenschaften des in Abbildung 3.7 dargestellten NQR-Spektrums



**Abbildung 3.8:** zeigt drei aufgenommene Peaks eines  $ZnBr_2$  Spektrums, die dem  $^{79}Br$ -Isotop zuzuordnen sind.  $M=1000$ ,  $T_R=2000\mu s$ ,  $G=8$ ,  $Span=6MHz$ ,  $N=500$ ,  $\Delta f=12kHz$

Frequ. [MHz]	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	Fläche [ $MHz * \mu U$ ]
97.319	180.361	26.460	4.772
95.395	156.313	12.552	1.962
98.437	192.385	10.689	2.056

**Tabelle 3.15:** Auflistung der Peakeigenschaften des in Abbildung 3.8 dargestellten NQR-Spektrums

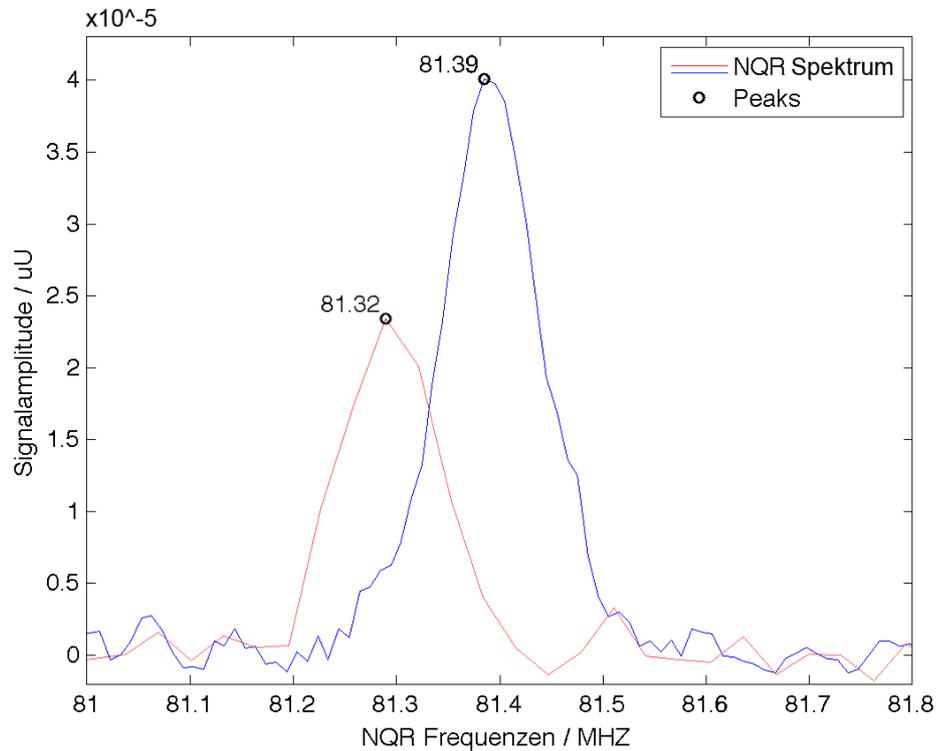


**Abbildung 3.9:** zeigt die Veränderung des  $ZnBr_2$ -Spektrums nach Anlegen eines kleinen Magnetfeldes. blau: ohne Magnetfeld. rot: mit Magnetfeld.  $M=250$ ,  $T_R=24000\mu s$ ,  $G=12$ ,  $\text{Span}=1.2\text{ MHz}$ ,  $N=300$ ,  $\Delta f=4\text{ kHz}$

Spektrum	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	Fläche [ $MHz * \mu U$ ]	$\Delta f$ [kHz]
rot	321.070	12.548	4.029	4.000
blau	102.341	39.000	3.991	3.000

**Tabelle 3.16:** Auflistung der Peakeigenschaften der in Abbildung 3.9 dargestellten NQR-Spektren. rot: mit Magnetfeld, blau: ohne Magnetfeld.

Das Magnetfeld, das in Abbildung 3.9 zur Verbreiterung des  $ZnBr_2$ -Peaks geführt hat, wurde aus den FWHM-Werten der beiden dargestellten Spektren mit 9,51mT berechnet.

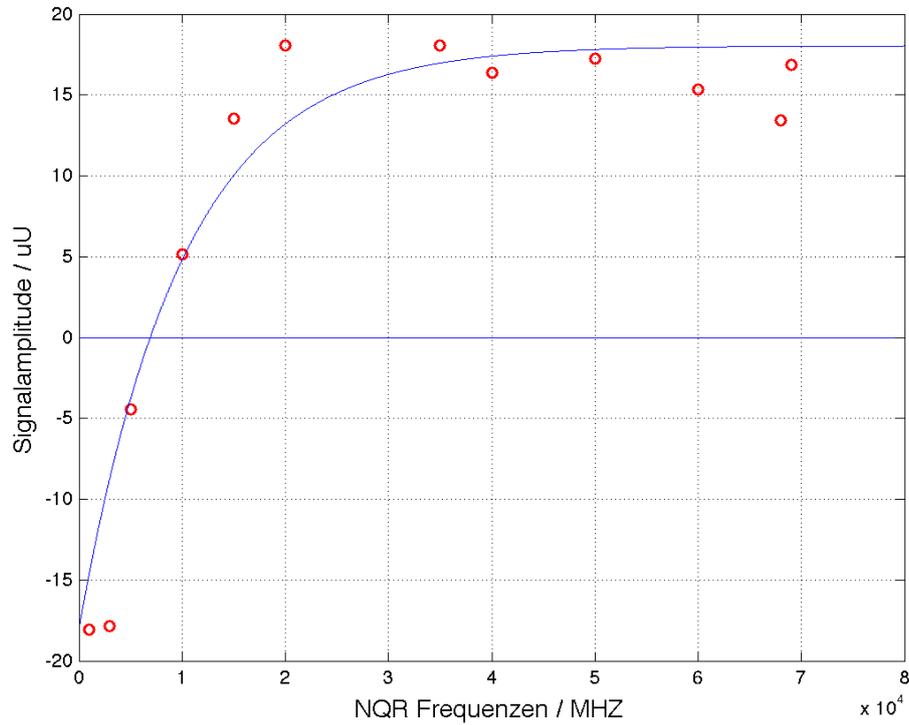


**Abbildung 3.10:** zeigt zwei sich überlappende Spektren mit unterschiedlichen  $T_R$ -Zeiten und unterschiedlichen Bedingungen bezüglich  $ABW/\Delta f$ . rot:  $\Delta f = ABW$ ,  $T_R = 2000\mu s$ , blau:  $\Delta f < ABW$ ,  $T_R = 24000\mu s$

$ABW/\Delta f$	G	$\Delta f$ [kHz]	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	Fläche [ $MHz * \mu U$ ]
$ABW = \Delta f$	4	10.000	110.738	40.092	4.440
$ABW > \Delta f$	1	31.250	125.984	23.403	2.948

**Tabelle 3.17:** Auflistung der Peakeigenschaften der in Abbildung 3.10 dargestellten NQR-Spektren

Die Verschiebung der einzelnen Spektren kommt aufgrund einer Temperaturdifferenz zustande (siehe Diskussion).



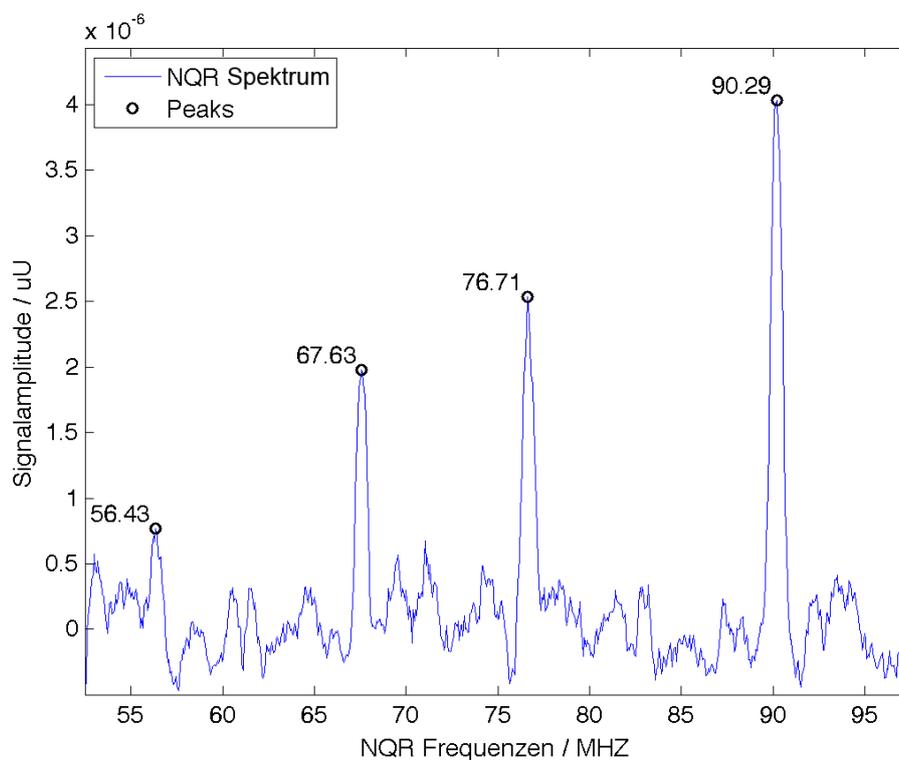
**Abbildung 3.11:** zeigt die Messpunkte der von der Inversionszeit  $T_i$  abhängigen Signalamplituden des  $ZnBr_2$  Spektrums. Der Kurvenfit weist eine  $T_1$ -Zeit von  $10098\mu\text{s}$  auf.  $T_R=70000\mu\text{s}$ ,  $\text{Span}=600\text{kHz}$ ,  $N=125$ ,  $\Delta f=4.8\text{kHz}$ ,  $G=4$ ,  $M=100$

Der in Abbildung 3.11 dargestellte Kurvenfit hat eine  $T_1$ -Zeit von  $10098\mu\text{s}$ . Das 95%ige Konfidenzintervall beträgt:  $[7452\mu\text{s}, 15449\mu\text{s}]$ .

### $T_2^*$ -Zeit

Die  $T_2^*$ -Zeit wurde für den Signalpeak aus Abbildung 3.10 (blau) mit  $2,53\mu\text{s}$  berechnet.

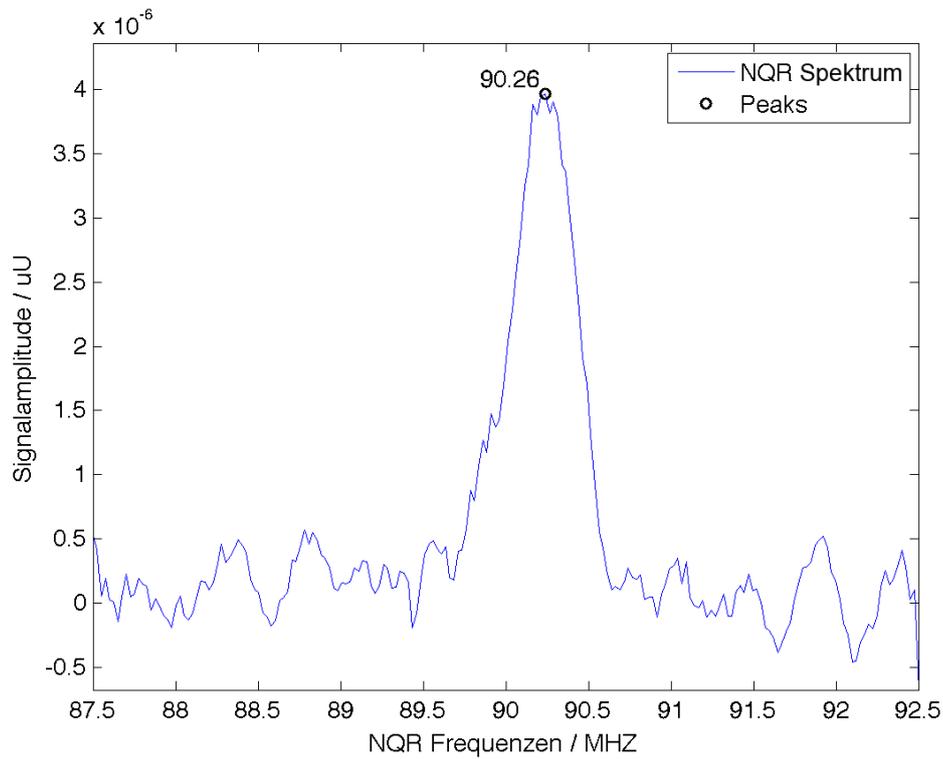
### 3.2.2 Bismutoxid - $Bi_2O_3$



**Abbildung 3.12:** zeigt vier aufgenommene Peaks eines  $Bi_2O_3$ -Spektrums.  $M=4200$ ,  $T_R=2000\mu s$ ,  $Span=45MHz$ ,  $\Delta f=64kHz$ ,  $G=12$ ,  $N=700$

Frequ.[MHz]	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	Fläche [ $MHz * \mu U$ ]
90.290	836.910	4.031	3.373
76.706	772.532	2.533	1.957
67.629	772.532	1.977	1.527
56.427	643.777	0.771	0.496

**Tabelle 3.18:** Aufistung der Peakeigenschaften des in Abbildung 3.12 dargestellten  $Bi_2O_3$  NQR-Spektrums



**Abbildung 3.13:** zeigt einen  $9/2 \rightarrow 7/2$  Peak eines  $Bi_2O_3$  Spektrums.  $M=1146$ ,  $T_R=2000\mu s$ ,  $\text{Span}=5\text{MHz}$ ,  $\Delta f=25\text{kHz}$ ,  $G=8$ ,  $N=200$

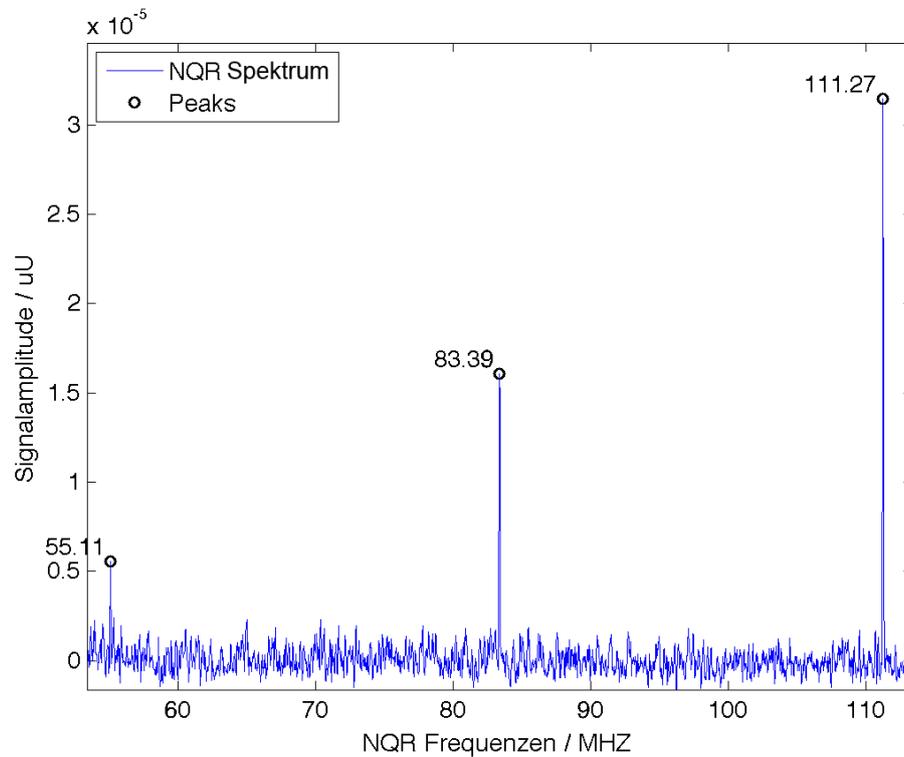
Frequ. [MHz]	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	Fläche [ $MHz * \mu U$ ]
90.290	477.39	3.963	1.892

**Tabelle 3.19:** Auflistung der Peakeigenschaften des in Abbildung 3.13 dargestellten NQR-Spektrums

### $T_2^*$ -Zeit

Die  $T_2^*$ -Zeit wurde für den Signalpeak aus Abbildung 3.13 mit  $0,67\mu s$  berechnet.

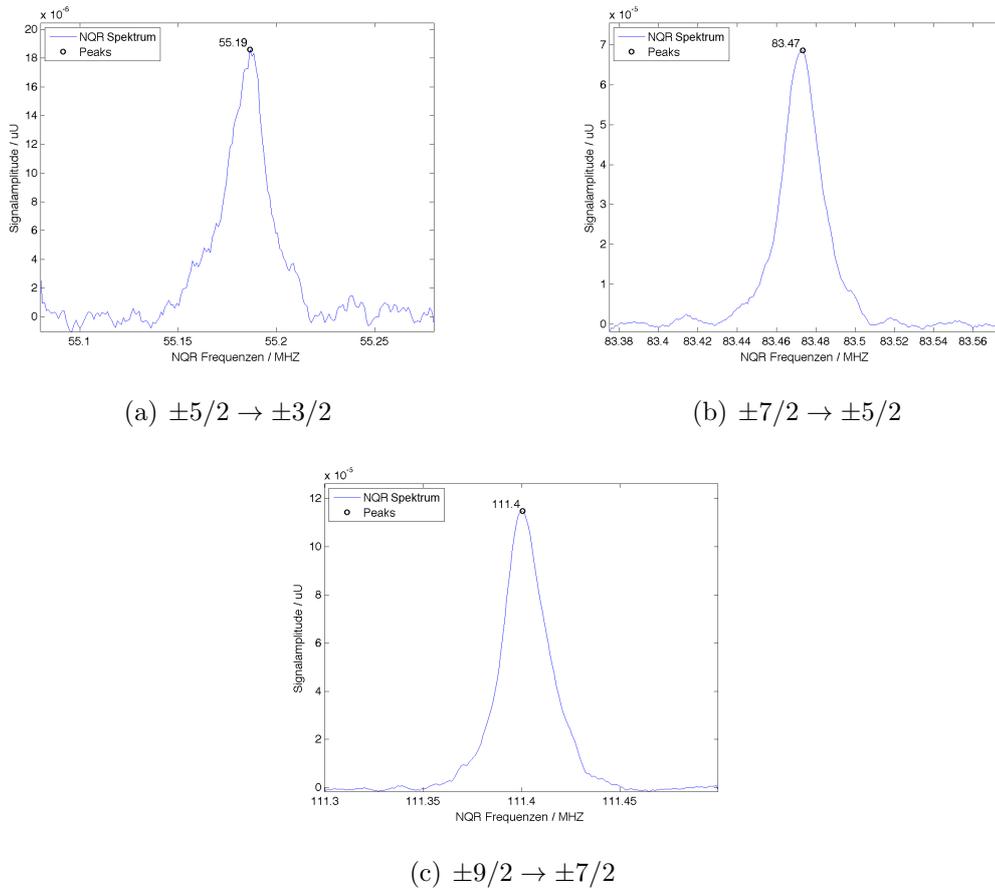
### 3.2.3 Triphenylbismut - $BiPh_3$



**Abbildung 3.14:** zeigt drei aufgenommene Peaks eines  $BiPh_3$ -Spektrums.  $M = 1000$ ,  $T_R = 1500 \mu s$ ,  $G = 1$ ,  $\text{Span} = 60 \text{ MHz}$ ,  $N = 2000$ ,  $\Delta f = 30 \text{ kHz}$

Frequenz [MHz]	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	Fläche [ $\text{MHz} * \mu U$ ]
111.239	90.045	4.809e-05	4.330e-03
83.385	60.030	3.415e-05	2.050e-03
55.141	60.030	1.417e-05	8.504e-04

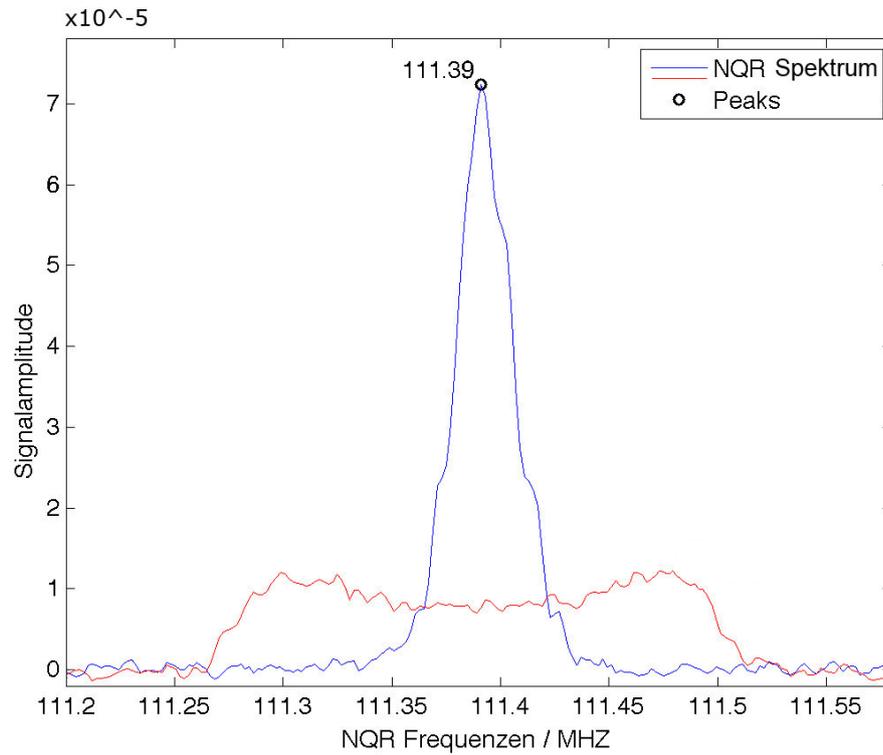
**Tabelle 3.20:** Auflistung der Peakeigenschaften des in Abbildung 3.14 dargestellten NQR-Spektrums.



**Abbildung 3.15:** zeigt drei separat aufgenommene  $BiPh_3$  Peaks unterschiedlicher Frequenzübergänge.  $M=500$ ,  $T_R=5000\mu s$ ,  $G=10$ ,  $Span=200kHz$ ,  $N = 200$ ,  $\Delta f = 1 kHz$

Spektrum	Frequenz [MHz]	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	Fläche [ $MHz * \mu U$ ]	$V_{Amp}$
(a)	55.188	22.111	18.595	0.411	1
(b)	83.474	22.111	68.703	1.519	3.7
(c)	111.402	25.126	114.666	2.881	6.2

**Tabelle 3.21:** Auflistung der Peakeigenschaften der in Abbildung 3.15 dargestellten NQR-Spektren. (a) Frequenzübergang der Populationen  $\pm 5/2$  auf  $\pm 3/2$ , (b) Frequenzübergang der Populationen  $\pm 7/2$  auf  $\pm 5/2$  (c) Frequenzübergang der Populationen  $\pm 9/2$  auf  $\pm 7/2$ .

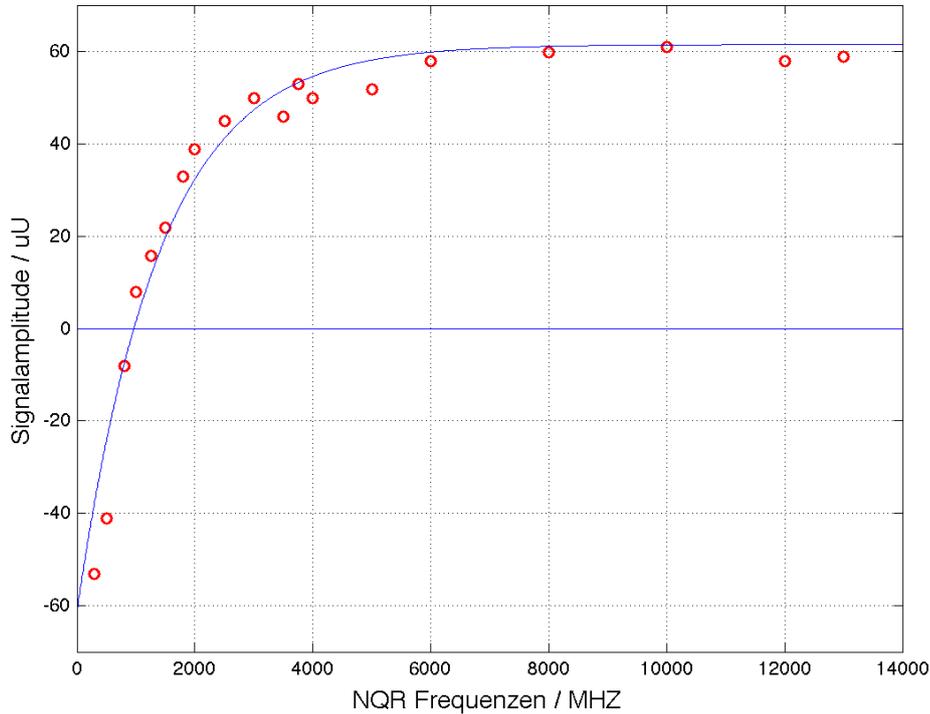


**Abbildung 3.16:** zeigt die Veränderung des  $BiPh_3$ -Spektrums nach Anlegen eines kleinen Magnetfeldes. blau: ohne Magnetfeld. rot: mit Magnetfeld.  $M = 1000$ ,  $T_R = 5000 \mu s$ ,  $G = 3 \text{ kHz}$ ,  $N = 250$ ,  $\Delta f = 1 \text{ kHz}$

Spektrum	FWHM [kHz]	Amp. [ $\mu U$ ]	Fläche [ $MHz * \mu U$ ]
blau	30.120	72.381	2.180
rot	224.900	12.940	2.910

**Tabelle 3.22:** Auflistung der Peakeigenschaften der in Abbildung 3.16 dargestellten NQR-Spektren. blau: ohne Magnetfeld. rot: mit Magnetfeld.

Das Magnetfeld, das in Abbildung 3.16 zur Verbreiterung des  $BiPh_3$ -Peaks geführt hat, wurde aus den FWHM-Werten der beiden dargestellten Spektren mit 14,24mT berechnet.



**Abbildung 3.17:** zeigt die Messpunkte der von der Inversionszeit  $T_i$  abhängigen Signalamplituden des  $BiPh_3$ -Spektrums. Der Kurvenfit weist eine  $T_1$ -Zeit von  $1388\mu s$  auf.  $M=50$ ,  $T_R=5000\mu s$ ,  $G=2$ ,  $\text{Span}=300\text{kHz}$ ,  $N=150$ ,  $\Delta f=2\text{kHz}$

Der in Abbildung 3.17 dargestellte Kurvenfit hat eine  $T_1$ -Zeit von  $1388\mu s$ . Das 95%ige Konfidenzintervall beträgt:  $[1238\mu s, 1580\mu s]$ .

### $\eta$ -Berechnung aus Messdaten

Aus den in Tabelle 3.21 aufgelisteten Messdaten konnten für die Verhältnisse der Quadrupolfrequenzen die Asymmetrieparameter  $\eta_{R1} = 0.094$  (Frequenzübergang  $\pm 9/2 \rightarrow \pm 7/2$  zu  $\pm 7/2 \rightarrow 5/2$ ) bzw.  $\eta_{R2} = 0.088$  (Frequenzübergang  $\pm 7/2 \rightarrow \pm 5/2$  zu  $\pm 5/2 \rightarrow 3/2$ ) ermittelt werden.

### $T_2^*$ -Zeit

Die  $T_2^*$ -Zeit wurde für den Signalpeak aus Abbildung 3.15 (c) mit  $12,67\mu s$  berechnet.

# Kapitel 4

## Diskussion

### 4.1 Simulation

Die simulierten Feldgradienten und die daraus berechneten Quadrupol-Frequenzen, Asymmetrieparameter und Koppelkonstanten sind lediglich als Annäherung zu verstehen. Sie sollen einen Eindruck dafür liefern, in welchem Bereich sich der EFG der simulierten Moleküle befindet. Besonders Simulationen, bei denen aus Mangel an Alternativen sehr kleine Basissets, wie z.B. das 3-21G, verwendet wurden, sind kritisch zu betrachten.

#### 4.1.1 Atome mit hoher Kernladungszahl

Die Simulation des EFG erfordert die Verwendung von All-Elektron-Basissets. Berechnungen mit ECP-Basissets ergaben einen viel zu geringen Feldgradienten.

Eine große Herausforderung bei der Simulation von Molekülen ist es, Basissets zu finden, die die Atome im Molekül möglichst gut beschreiben, gleichzeitig aber eine möglichst geringe Anzahl an primitiven Gaußfunktionen (pGF) enthalten, um die Rechenzeit zu minimieren. Für Atome mit relativ hohen Kernladungszahlen (Zn: 30, Br: 35, Bi: 83) wurde nur eine begrenzte Anzahl an All-Elektron-Basissets definiert. Aufgrund ihrer großen Anzahl an Atomorbitalen sind für schwere Atome viele Basisfunktionen nötig, wodurch die Simulationen relativ rechenaufwendig werden.

#### 4.1.2 WTBS und DZP

Die Basissets WTBS und DZP sind die einzigen All-Elektron-Basissets, die bei der Simulation von Bismut-Verbindungen zufriedenstellende Ergebnisse geliefert haben. WTBS ist aus sehr vielen pGF pro Basisfunktion aufgebaut, wodurch Simulationen einen sehr hohen Rechenaufwand beanspruchen. Um die Rechenzeit zu verkürzen wurden bei diesen Simulationen alle Atome bis auf die Bi-Atome durch das Basisset 6-31++G beschrieben.

Das Basisset DZP ist gegenüber WTBS nur aus wenigen pGF pro Basisfunktion aufge-

baut, wodurch die Rechenzeit erheblich verkürzt wird. Zusätzlich handelt es sich bei DZP für Bi-Atomen um ein Split-Valenz-Basisset mit Polarisationsfunktion, wodurch angenommen wird, dass Berechnungen mit DZP bessere Ergebnisse liefern sollten als die mit dem Minimal-Basisset WTBS. Aufgrund der relativ geringen Rechenzeit und der Möglichkeit, alle Atome des Kristalls mit demselben Basisset zu beschreiben, wird DZP gegenüber dem WTBS bevorzugt.

### 4.1.3 Unterschiedliche Basissets in einer Simulation

Auf die Vermischung unterschiedlicher Basissets innerhalb einer Simulation sollte im Allgemeinen verzichtet werden, da dadurch die Konvergenzkriterien oft nicht erfüllt werden können. In dieser Arbeit musste aus Mangel an Alternativen jedoch auf die Verwendung unterschiedlicher Basissets innerhalb einer Simulation zurückgegriffen werden.

Bei der  $ZnBr_2$ -Simulation wurden die Basissets 3-21G und pob\_pVTZ für Br- bzw. Zn-Atome verwendet. Die Simulation der Kristallstruktur war mit größeren Basissets für Br-Atome aufgrund des begrenzten Arbeitsspeichers nicht möglich.

Bei der Simulation von Bi-Verbindungen mussten aufgrund des hohen Rechenaufwands, bei der Verwendung des Basissets WTBS, alle Atome außer Bi durch alternative Basissets beschrieben werden (6-31++G).

### 4.1.4 Kristallstrukturen

Um genaue Aussagen über den EFG treffen zu können, ist es empfehlenswert die gesamte Kristallstruktur einer Verbindung mit möglichst großen Basissets zu simulieren. Bei großen Kristallstrukturen, die viele Atome enthalten, ist dies oft nicht möglich. Zwei alternative Möglichkeiten sind die Verwendung kleinerer Basissets, oder die Simulation von Kristallausschnitten.

Sind in der Kristallstruktur mehrere kristallographische Orientierungen der zu untersuchenden Atome enthalten, empfiehlt es sich, den gesamten Kristall zu simulieren ( $AlBr_3$ ,  $ZnBr_2$ ,  $Bi_2O_3$ ). Besteht der Kristall aus einzelnen gut trennbaren Molekülen, dann liefert ein kleiner Kristallausschnitt unter Verwendung großer Basissets sehr gute Ergebnisse (Triphenylbismut).

Kristallstrukturen, die eine hohe Dichte an Atomen mit großer Kernladungszahl enthalten ( $AlBr_3, ZnBr_2, Bi_2O_3$ ), sind aufgrund der benötigten großen Anzahl an Basisfunktionen schwieriger zu simulieren, als jene mit einer geringen Dichte an schweren Atomen (z.B.  $BiPh_3$ )

### 4.1.5 $ZnBr_2$

Aufgrund ihrer relativ hohen Kernladungszahl sind Br- und Zn-Atome weitaus schwieriger zu simulieren als zum Beispiel C-Atome. Die verwendete  $ZnBr_2$ -Kristallstruktur stellt auf-

grund ihrer insgesamt 96 Atomen und 3200 Elektronen eine große Herausforderung dar. Die Tatsache, dass sich drei unterschiedliche kristallographische Orientierungen der Br-Atome im Kristallgitter befinden, zwingt den Nutzer dazu, einen möglichst großen Ausschnitt des Kristallgitters zu simulieren.

Zufriedenstellende Ergebnisse wurden nur durch die Simulation der gesamten Kristallstruktur erzielt. Die größtmögliche Basissetkombination war Br: 3-21G bzw. Zn pob-pVTZ. Möglicherweise bessere Basissets konnten aufgrund des begrenzten Arbeitsspeichers nicht verwendet werden. Simulationen von Kristallausschnitten, die mit größeren Basissets simuliert wurden, konnten nicht konvergieren.

Die mittleren Frequenzwerte der einzelnen Gruppen unterscheiden sich nur gering von den Werten, die in den *Landolt-Börnstein*-Tabelle angeführt sind [32]. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Frequenzwerte der Atome der Gruppe 1 im relativen Vergleich zu den Frequenzen der Gruppe 2 und 3 zu niedrig liegen. Das macht sich durch die Darstellung der Spalten  $f_{Q_3}/f_{Q_2}$  und  $f_{Q_3}/f_{Q_1}$  in Tabelle 3.1 bemerkbar. Das Verhältnis der simulierten Werte  $f_{Q_3}/f_{Q_2}$  entspricht mit 1,0136 ca. den Literaturwerten 1,012 [32]. Das Verhältnis  $f_{Q_3}/f_{Q_1}$  unterscheidet sich hingegen mit 1,0664 (Simulation) zu 1,032 (Literatur - *Landolt-Börnstein*-Tabellen [32]) relativ deutlich. Die simulierten Frequenzwerte der Gruppe 1 müssten somit um ca. 2,9MHz höher liegen, um dem Verhältnis der Literaturwerte zu entsprechen [32].

Die Standardabweichung der Asymmetrieparameter  $\eta$  einer Gruppe ist sehr gering, wohingegen die Standardabweichung der Frequenzwerte teilweise hoch ist. Es wird vermutet, dass die hohe Frequenz-Standardabweichung auf die beschränkte Wahl der Basissets zurückzuführen ist. Für Gruppe 3 unterscheidet sich der Mittelwert der simulierten Frequenzen nur gering vom höchsten Peak im Histogramm (Abbildung 3.1). Da einzelnen Frequenzwerte nicht als Ausreißer definiert werden können, wurde für die Frequenzwerte jeder Gruppe der Mittelwert berechnet.

Die Simulationsprobleme, die durch mehrere kristallographische Orientierungen im Kristall, eine große Kristallstruktur und große Kernladungszahlen der NQR aktiven Substanzen entstehen, werden durch die Simulation des  $ZnBr_2$ -Kristalls sehr gut veranschaulicht.

#### 4.1.6 $AlBr_3$

Aufgrund der deutlich kleineren Kristallstruktur gegenüber  $ZnBr_2$  (14 Atome, 472 Elektronen), ist die Simulation von  $AlBr_3$  mit deutlich größeren Basissets möglich. Die Simulation wurde mit vier unterschiedlichen Basisset-Kombinationen durchgeführt. Die Simulation mit dem Basisset pob\_pVTZ für Br- und Zn-Atome lieferte die besten Ergebnisse. Die mittleren Frequenzwerte der Gruppen unterscheiden sich nur gering von den Werten der *Landolt-Börnstein*-Tabellen [32]. Einzig zu bemerken ist, dass das Verhältnis  $f_{Q_3}/f_{Q_1}$  bei allen vier Simulationen zu gering ausgefallen ist. Das heißt, dass die Frequenz  $f_{Q_1}$  zu hoch berechnet wurde. Bei den Basissetkombinationen Al, Br: 3-21G bzw. Al: 6-31++G, Br:pob\_pVTZ sind die Verhältnisse  $f_{Q_3}/f_{Q_2}$  zu gering. Bei diesen Berechnungen ist eine Trennung der

Gruppen 2 und 3 nach den Frequenzwerten nicht möglich.

Die simulierten Asymmetrieparameter  $\eta$  stimmen mit den Werten der *Landolt-Börnstein*-Tabellen gut überein [32]. Einzig die Basissetkombination pob\_pVTZ / 3-21G weist für die Gruppe 1 einen zu niedrigen Wert auf. Die Simulation mit dem Basisset pob\_pVTZ für Al- und Br-Atome liefert die besten Ergebnisse. Dies bestätigt die Theorie, dass größere Basissets meist zu besseren Ergebnissen führen.

#### 4.1.7 $Bi_2O_3$

Die für die Simulation des  $Bi_2O_3$ -Kristalls verwendeten Basissets sind DZP bzw. die Basisset-Kombination Bi: WTBS, O: 6-31++G. Eine Schwierigkeit der  $Bi_2O_3$ -Simulation ist die hohe Bi-Dichte im Kristallgitter. Dadurch ist es nötig, bereits bei relativ kleinen Kristallausschnitten viele Bi-Atome zu simulieren, was eine lange Rechendauer zur Folge hat. Aufgrund der in den *Landolt-Börnstein*-Tabellen angeführten zwei unterschiedlichen Quadrupol-Koppelkonstanten [32], die auf unterschiedliche kristallographische Orientierungen der Bi-Atome zurückzuführen sind, ist es nötig einen möglichst großen Kristallausschnitt zu simulieren. Das ist aufgrund der hohen Bismut-Dichte aber nicht möglich.

Die berechneten Frequenzen bewegen sich im Bereich der in den *Landolt-Börnstein*-Tabellen beschriebenen Werte [32]. Die Asymmetrieparameter sind nur zum Teil im richtigen Bereich. Aufgrund der Simulationsschwierigkeiten bezüglich der Kristallgröße, sind die Ergebnisse nur als Richtwert zu betrachten. Die beiden unterschiedlichen Koppelkonstanten, die in den *Landolt-Börnstein*-Tabellen für  $Bi_2O_3$  angeführt sind, konnten mittels der Simulation nicht ermittelt werden. Es wird vermutet, dass für eine Unterscheidung dieser Frequenzen, größere Kristallausschnitte simuliert werden müssten. Dies war jedoch aufgrund des begrenzten Arbeitsspeichers nicht möglich.

#### 4.1.8 Triphenylbismut - $BiPh_3$

Aufgrund der abgeschlossenen Molekülstruktur im Kristall ist es möglich ein einziges Triphenylbismut-Molekül separat zu simulieren. Zusätzlich ist die Dichte an Bismut-Atomen im Kristallgitter gering, wodurch Simulationen relativ großer Kristallausschnitte bei moderater Rechendauer durchführbar sind. Alle angeführten Frequenzwerte beziehen sich auf den Energielevelübergang der Populationen  $\pm 9/2$  auf  $\pm 7/2$ .

Die Simulation mit der Basissetkombination Bi: WTBS C,H: 6-31++G liefert einen relativen Fehler von 12.9% zu den Werten der *Landolt-Börnstein*-Tabellen [32]. Die DZP-Simulation weist einen relativen Fehler von 5,83% auf.

Da in den *Landolt-Börnstein*-Tabellen Frequenzen für Bismuthine, tris(4-Chlorophenyl) und Bismuthine, tris(4-Fluorophenyl) angeführt sind, wurde getestet, ob die Simulation bei Veränderung der Triphenylbismut-Moleküle Ergebnisse für den EFG liefert, die zumindest den richtigen Trend erkennen lassen [32]. Da keine Kristallstruktur für Bismuthine, tris(4-Chlorophenyl) vorhanden war, wurden diese Moleküle manuell aus  $BiPh_3$ -Molekülen

gebildet. Aus Tabelle 3.11 ist zu erkennen, dass bei der Kombination WTBS / 6-31++G die Frequenz um 1.13% gesunken ist. Für die Berechnung mit dem Basisset DZP ist die Abnahme der Frequenz nach Veränderung der Molekülstruktur nur sehr gering ausgefallen (-0.13%). Laut *Landolt-Börnstein*-Tabellen sollte die NQR-Frequenz nach der Molekülveränderung um 2.03% sinken [32]. Es ist jedoch zu beachten, dass die fehlende genaue Kristallstruktur eine große Fehlerquelle darstellt.

Die Tatsache, dass der Trend nach einer Molekülveränderung in die richtige Richtung zeigt, weist auf die Möglichkeit hin, mittels Simulationen heraus zu finden, welche molekularen Veränderungen die Quadrupol-Frequenzen in bestimmte Richtungen verschieben.

### 4.1.9 Weitere Bismut-Verbindungen

Es wurden drei Bismut-Verbindungen simuliert, deren Kristallstrukturen in 2.7.6 beschrieben wurden. Für die Simulation eignet sich die geringe Bismut-Dichte und die große Entfernung der Bi-Kerne zu einander. Zusätzlich ist die Kristallstruktur aus gut trennbaren Einheiten aufgebaut, was die Simulation einzelner Moleküle ermöglicht.

Die verwendeten Basissets sind DZP bzw. die Kombination aus WTBS für Bi-Atome und 6-31++G für die restlichen Atome des Moleküls. Simulationen dieser Kombination werden in weiterer Folge als WTBS bezeichnet.

Die Simulationen mit den Basissets WTBS bzw. DZP liefern ähnliche Ergebnisse für die Frequenzen und  $\eta$ -Werte. Die Frequenzen der DZP-Simulation ergeben wie bei Triphenylbismut gegenüber WTBS höhere Werte. Aufgrund der besseren Simulationsergebnisse bei *BiPh<sub>3</sub>* wird davon ausgegangen, dass die Simulationen mit dem Basisset DZP bessere Ergebnisse liefert als jene mit dem Basisset WTBS.

## 4.2 Messungen

### 4.2.1 Halbwertsbreite-FWHM

Die Genauigkeit der ermittelten Halbwertsbreite aus den NQR-Spektren hängt von der Frequenzauflösung des Spektrums  $\Delta f$  ab. Bei Spektren mit großen  $\Delta f$  und schmalen Peaks, wie zum Beispiel beim Triphenylbismut-Spektrum aus Abbildung 3.14 ( $\Delta f=30\text{kHz}$ ), kann keine genaue Aussage über die FWHM getroffen werden. Die ermittelten FWHM-Werte betragen dabei 60 bis 90kHz. Die Messungen mit einer Frequenzauflösung von 1kHz (Abbildung 3.15) ergeben je nach Peak eine FWHM von 22,11kHz bis 25,13kHz. Aufgrund der höheren Frequenzauflösung wird bei diesen Berechnungen eine höhere Genauigkeit erzielt. Der maximale Fehler der FWHM-Berechnung beträgt  $\Delta f$ . Für eine genaue Ermittlung der FWHM ist es daher ratsam eine hohe Frequenzauflösung des Spektrums zu wählen.

### 4.2.2 $ZnBr_2$

Die  $T_1$ -Zeit wurde mit  $10098\mu s$  ermittelt. Sie dient nur als Richtwert zur Ermittlung der Parameter der Messsequenzen. Für eine genaue Ermittlung müssten mehr Messpunkte mit einer höheren Mittelungszahl aufgenommen werden.

Das in Abbildung 3.6 dargestellte Spektrum zeigt sechs  $ZnBr_2$  Peaks. Die unterschiedlichen Signalamplituden kommen dadurch zustande, dass die mittleren Peaks kristallographischen Orientierungen zuzuordnen sind, die doppelt so oft vorkommen wie die beiden anderen. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Signalintensität quadratisch von der Frequenz abhängig ist ( $f^2$ ). Aufgrund der unterschiedlichen  $\gamma$ -Werte der Br-Isotope unterscheiden sich deren Anregungsflipwinkel, was sich auf die Signalamplitude auswirkt. Das Anregungsfeld  $B_1$  weist eine leichte Frequenzabhängigkeit auf [2]. Demnach weist das Triplet des  $^{79}Br$ -Isotops höhere Signalamplituden gegenüber dem  $^{81}Br$ -Triplet auf. Ebenfalls anzumerken ist, dass die Messpunkte des Spektrums mit einem Frequenzabstand von  $\Delta f = 44kHz$  aufgenommen wurden. Die Anregungspulsdauer  $T_P$  betrug  $32\mu s$ , was zu einer Anregungsbandbreite  $ABW$  von  $31,25kHz$  führt. Die Bedingung  $\Delta f > ABW$  hat Anregungslücken zur Folge. Daher ist davon auszugehen, dass es bei der Spektroskopie Einbußen in den Signalamplituden gegeben hat. Zusätzlich kann durch das große  $\Delta f$  der Frequenzwert des Signalpeaks und dessen FWHM nicht genau bestimmt werden.

Abbildung 3.7 zeigt ein Spektrum des  $^{81}Br$ -Triplets bei dem  $\Delta f$  mit  $10kHz$  deutlich unter der  $ABW$  ( $31,25kHz$ ) liegt. Damit es zu keinen zu starken Sättigungseffekten kommt, wurde eine Repetitionszeit von  $T_R = 24000\mu s$  gewählt, die hoch gegenüber der gemessenen  $T_1$ -Zeit ist ( $10098\mu s$ ).

In Abbildung 3.9 ist der zentrale Peak des  $^{81}Br$  Triplets mit (rot) und ohne (blau) externes Magnetfeld dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es durch das Magnetfeld zu einer deutliche Verbreiterung des Peaks kommt. Die ermittelte Breite (FWHM) des roten Spektrums ist aufgrund der niedrigen SNR (ca. 12.5) relativ ungenau. Für eine genauere Ermittlung der Peakverbreiterung wäre eine größere Anzahl an Mittelungen nötig gewesen. Um eine 'Pake-Dublett'-Form des Pulverspektrums zu erreichen (siehe Triphenylbismut), ist aufgrund des relativ breiten NQR-Peaks ein stärkerer Magnet nötig.

In Abbildung 3.10 sind die zentralen Peaks des  $^{81}Br$  Triplets mit unterschiedlichen Pulsparametern dargestellt (blau:  $\Delta f = 3kHz$  und  $T_R = 24000\mu s$ , rot:  $\Delta f = 31.25kHz$  und  $T_R = 2000\mu s$ ). Beim roten Spektrum ist die Bedingung  $\Delta f = ABW$  gegeben. Daher kommt es zu keinen Überlappungen der Anregungspulse, wodurch die  $T_R$ -Zeit mit  $2000\mu s$  relativ kurz gewählt werden konnte, ohne Sättigungseffekte zu erhalten. Beim blauen Spektrum wurde  $\Delta f < ABW$  gewählt wodurch eine große  $T_R$ -Zeit nötig ist um Sättigungseffekte vermeiden zu können. Wie in Abbildung 2.11 zu sehen ist, gibt es bei  $\Delta f = ABW$  Bereiche, die nur schlecht angeregt werden. Es ist anzunehmen, dass es aufgrund dieser nicht idealen Anregung zu Einbußen der Signalamplituden gekommen ist.

### 4.2.3 $Bi_2O_3$

Das in Abbildung 3.12 dargestellte Spektrum wurde mit  $\Delta f = 64\text{kHz}$  aufgenommen, wobei die Anregungsbandbreite  $ABW$   $31,25\text{kHz}$  betrug. Dadurch kommt es zu relativ großen Anregungslücken, was sich durch geringere Signalamplituden auswirkt. Aufgrund der großen Anregungsabstände  $\Delta f$  ist eine genaue Bestimmung der Frequenzwerte und der FWHM eines Peaks nicht möglich.

Das in Abbildung 3.13 dargestellte Spektrum zeigt einen Signalpeak bei  $90,26\text{MHz}$ .  $\Delta f$  ist mit  $25\text{kHz}$  nur wenig kleiner als die  $ABW$  ( $31,25\text{kHz}$ ). Dadurch ist von Sättigungseffekten auszugehen, die sich aufgrund der geringen Überlappung nur gering auswirken sollten.

### 4.2.4 Triphenylbismut

Die  $T_1$  Zeit wurde für Triphenylbismut mit  $1388\mu\text{s}$  ermittelt. Es ist zu erkennen, dass die  $T_1$ -Zeit gegenüber  $ZnBr_2$  viel kürzer ist. Dadurch ist es möglich, Spektren mit sich überlagerten Anregungsspektren aufzunehmen ( $ABW > \Delta f$ ), ohne dass, wie bei  $ZnBr_2$ , sehr hohe  $T_R$ -Zeiten nötig sind. Aufnahmen mit sich überlappenden Anregungsspektren wurden mit  $T_R = 5000\mu\text{s}$  angefertigt.

Abbildung 3.14 zeigt drei der vier Triphenylbismut-Quadrupol-Frequenzen. Es wurde ein  $\Delta f$  von  $30\text{kHz}$  gewählt. Dadurch ist eine exakte Bestimmung der Frequenz und der FWHM eines Peaks nicht möglich. Da Triphenylbismut sehr schmale Peaks aufweist, weicht die FWHM vom tatsächlichen Wert in dieser Messung stark ab. Zur genauen Berechnung der Peakhöhen und FWHM der einzelnen Peaks wurden diese einzeln aufgenommen (Abbildung 3.15). Aus den Peak-Frequenzen wurde anschließend  $\eta$  berechnet, das mit den Literaturwerten sehr gut übereinstimmt [32].

Abbildung 3.16 zeigt zwei übereinandergelegte Spektren des Peaks bei  $111,39\text{MHz}$ . Der blaue Verlauf zeigt eine NQR-Messung ohne Magnetfeld. Durch Anlegen eines kleinen Magnetfeldes kommt es aufgrund des Zeeman-Splittings zu einer Verbreiterung des Peaks (rot). Das rot dargestellte Pulverspektrum zeigt die typische 'Pake-Dublett' Form.

### 4.2.5 Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit NQR-aktiver Substanzen ist in Abbildung 3.10 veranschaulicht. Aufgrund der geringeren  $T_R$ -Zeit der Anregungssequenz kommt es beim roten Spektrum zu einer stärkeren Erwärmung der Messsubstanz. Dadurch ist die gemessene Zentrumsfrequenz des roten Spektrums ( $81,32\text{MHz}$ ) deutlich geringer als die des blauen ( $81,39\text{MHz}$ ). Die geringere Amplitude des roten Spektrums kommt aufgrund von Anregungslücken zustande ( $ABW = \Delta f$ ).

Wird eine Substanz vermessen, muss anfangs die gewünschte Anregungssequenz für ca.  $15\text{min}$  laufen, um die Messsubstanz auf eine konstante Temperatur zu erwärmen. Wird dies nicht durchgeführt, verschiebt sich der Peak während einer Messung, was zu geringeren

Signalamplituden und zu breiten Signalpeaks führt.

Durch eine aktive Temperaturregulierung könnte dieses Warmlaufen verhindert werden.

#### 4.2.6 Conclusio

Es konnte gezeigt werden, dass die Simulation von NQR-Parametern auch für Atome mit hohen Kernladungszahlen möglich ist. Schwierigkeiten gab es bei Kristallstrukturen, mit einer hohen Dichte an schweren Atomen. Die Simulation von Molekülkristallen, bei denen die Kristallstruktur aus gut trennbaren Subelementen aufgebaut ist, hat sich als relativ einfach erwiesen.

Die Simulation des  $BiPh_3$ -Kristalls und der anschließenden Modifikation um drei Cl-Atome zeigt eine Verringerung der Quadrupol-Frequenzen. Die Tatsache, dass der Trend nach einer Molekülveränderung in die richtige Richtung zeigt, weist auf die Möglichkeit hin, mittels Simulationen heraus zu finden, welche molekularen Veränderungen die Quadrupol-Frequenzen in bestimmte Richtungen verschieben.

Die Frequenzverringerng nach der Molekülmodifikation sollte laut den *Landolt- Börnstein*-Tabellen 2,03% betragen. Je nach Basissets wurde eine Verringerung von 1,13% bzw. 0,13% simuliert. Da es sich beim modifizierten Molekül um keine exakte Kristallstruktur handelte, ist von einer großen Fehlerquelle auszugehen. Ob es generell möglich ist einen Frequenztrend durch eine Veränderung der Molekülstruktur vorherzusagen, muss noch mit weiteren Verbindungen untersucht werden.

Eine absolut genaue Aussage über die NQR-Parameter kann mittels einer Simulation nicht getroffen werden, da alleine die Wahl der Basissets einen zu großen Einfluss auf die Ergebnisse hat.

# Literaturverzeichnis

- [1] B. H. Suits: Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. In: Vij, D.R. (Ed.) Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. Berlin, Springer Verlag (2006)
- [2] H. Scharfetter, A. Petrovic, H. Eggenhofer, R. Stollberger: A no-tune no-match wide-band probe for nuclear quadrupole resonance spectroscopy in the VHF frequency range. Meas. Sci. Technol. 25: 125501 (2014)
- [3] M. H. Levitt: Spin dynamics: Basics of nuclear magnetic resonance. Chichester, John Wiley & Sons Ltd. (2006)
- [4] M. Bloom, E. L. Hahn, and B. Herzog: Free Magnetic Induction in Nuclear Quadrupole Resonance. Phys. Rev. 97: 1699-1709 (1955)
- [5] O. Dössel: Bildgebende Verfahren in der Medizin: Von der Technik zur medizinischen Anwendung. Berlin - Heidelberg - New York, Springer Verlag (1999)
- [6] T. P. Das, E. L. Hahn: Nuclear quadrupole resonance spectroscopy. In: F. Setz, D. Turnbull (Ed.) Solid State Physics. New York - London, Academic Press (1958)
- [7] T. J. Bastow and H. J. Whitfield: Bromine nuclear quadrupole resonance in zinc bromide and in lead bromide. Aust. J. Chem. 27: 1397-1400 (1974)
- [8] S. C. Pérez , L. Cerioni , A. E. Wolfenson , S. Faudone and S. L. Cuffini : Utilization of pure nuclear quadrupole resonance spectroscopy for the study of pharmaceutical crystal forms. International Journal of Pharmaceutics 298: 143-152 (2005)
- [9] A. Szabo and N. S. Ostlund: Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Mineola - New York, Dover Publications (1996)
- [10] S. Bell, T. J. Dines, B. Z. Chowdhry, R. Withnall: Computational Chemistry Using Modern Electronic Structure Methods. Journal of Chemical Education 84: 1364-1370 (2007)
- [11] A. R. Leach: Molecular Modelling: Principles and Applications. Harlow, Pearson Education (2001)

- 
- [12] J. B. Foresman and A. E. Frisch: Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Pittsburgh PA, Gaussian Incorporated (1996)
- [13] EMSL Basis Set Library. Oktober 20, 2014  
URL: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
- [14] The Official Gaussian Website. Oktober 20, 2014  
URL: [http://www.gaussian.com/g\\_tech/g\\_ur/k\\_dft.htm](http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_dft.htm)
- [15] D. Feller: The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. *J. Comp. Chem.* 17: 1571-1586 (1996)
- [16] K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, and T.L. Windus: Basis Set Exchange A Community Database for Computational Sciences. *J. Chem. Inf. Model.* 47: 1045-1052 (2007)
- [17] C. Chieh and M. A. White: Crystal structure of anhydrous zinc bromide. *Zeitschrift für Kristallographie.* 166: 189-197 (1984)
- [18] A.I. Troyanov: Crystal structure of aluminium tribromide and triiodide. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii* 39: 552-555 (1994)
- [19] G. Malmros: The crystal structure of alpha-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Acta Chemica Scandinavica* 24: 384-396 (1970)
- [20] P. G. Jones, A. Blaschette, D. Henschel, A. Weitze: Redetermination of a crystal structure of triphenylbismuth ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>Bi. *Zeitschrift für Kristallographie* 210: 377-378 (1995)
- [21] A. Canal Neto, E. P. Muniz: Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second-row atoms. *Comp. Theor. Chem.* 718: 219-224 (2005)
- [22] A. Canal Neto, E. P. Muniz, R. Centoducatte, F. E. Jorge: All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in DFT spectroscopic constant calculations. *Chemical Physics Letters* 582: 158-162 (2013)
- [23] S. Huzinaga and M. Klobukowski: Well-tempered Gaussian basis sets for the calculation of matrix Hartree-Fock wavefunctions. *Chemical Physics Letters* 212: 260-264 (1993)
- [24] M. F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, and T. Bredow: Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations. *Journal of Computational Chemistry* 34: 451-459 (2013)
- [25] The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) Oktober 20, 2014  
URL: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

- 
- [26] ICSD FIZ-Karlsruhe Oktober 20, 2014  
URL: <http://icsd.fiz-karlsruhe.de>
- [27] Crystallography Open Database Oktober 20, 2014  
URL: <http://www.crystallography.net>
- [28] Crystal Oktober 20, 2014  
URL: <http://www.crystal.unito.it>
- [29] C. J. Cramer: Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. Chichester, John Wiley & Sons Ltd. (2005)
- [30] A. F. Oliveira, G. Seifert, T. Heine, H. A. Duarte: Density-Functional Based Tight-Binding an Approximate DFT Method. J. Braz. Chem. Soc. 20: 1193-1205 (2009)
- [31] I. J. Casely, J. W. Ziller, B. J. Mincher and W. J. Evans: Bismuth Coordination Chemistry with Allyl, Alkoxide, Aryloxy, and Tetraphenylborate Ligands and the  $[2,6 - (Me_2NCH_2)_2C_6H_3]_2Bi^+$  Cation. Inorg. Chem. 50: 1513-1520 (2011)
- [32] H. Chihara, N. Nakamura: Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data. In: O. Madelung (Ed.) Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Serie. Berlin - Heidelberg - New York - London - Paris - Tokyo, Springer Verlag (1993)

# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

---

Graz, am

---

Unterschrift