

Aufklärung der molekularen Dynamik in glasbildenden Monoalkoholen mithilfe der Kernspinresonanz-Spektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Sebastian Schildmann

– September 2012 –

Eingereicht am: 13.09.2012
Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2012
1. Gutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer
2. Gutachter: Prof. Dr. Burkhard Geil

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
I. Grundlegendes	5
2. Wasserstoffbrückenbindende Glasbildner und deren Gläser	7
2.1. Phänomenologische Betrachtung	7
2.2. Einführung in die dielektrische Relaxation	9
2.3. Molekulare Bewegung	11
2.3.1. Verteilung von Energiebarrieren	11
2.3.2. Diffusion und die Rotations-Translations-Kopplung	12
2.4. Der Spezialfall der Monoalkohole	14
2.5. Die untersuchten Monoalkohole	17
2.5.1. Das System 2-Ethyl-1-Hexanol	18
2.5.2. Das Mischsystem von Butanol und Brombutan	19
3. Kernmagnetische Resonanz	21
3.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie	21
3.2. Die ² H-NMR im Besonderen	24
3.2.1. Die Quadrupolwechselwirkung	24
3.2.2. Das ² H-Spektrum	26
3.2.3. Stochastische Prozesse: Zusammenhang zwischen ² H-NMR und molekularer Bewegung	29
3.3. Relaxationsmechanismen	30
3.4. Echosequenzen	34
3.4.1. Der freie Induktionszerfall – FID	34
3.4.2. Das Hahnecho	35
3.4.3. Das Festkörperecho	35
3.4.4. Das stimulierte Echo	37
3.4.5. Mehr-Zeiten-Korrelationsfunktionen	40
3.5. Messung von Relaxationsprozessen	41
3.6. Bestimmung von dynamischen Prozessen in Glasbildnern	43
3.6.1. Auswertung von Relaxationszeiten	44
3.6.2. Auswertung von Orientierungskorrelationsfunktionen	45
3.6.3. Auswertung von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen	47
3.6.4. Messung von Diffusionskoeffizienten	49

II. Experimentelle Ergebnisse	51
4. Untersuchungen am Monoalkohol 2-Ethyl-1-Hexanol	53
4.1. ^2H -Spektren	54
4.1.1. Bestimmung der Kopplungskonstante	54
4.1.2. Variation der Temperatur	55
4.1.3. Variation des Pulsabstandes	56
4.2. Temperaturabhängige Bestimmung von Relaxationszeiten	57
4.3. Translations-Korrelationszeiten	59
4.4. Rotations-Korrelationszeiten	60
4.4.1. Experimente in der unterkühlten Flüssigkeit	60
4.4.1.1. Analyse von Relaxationszeiten zur Bestimmung der Hydroxylzeitskala	62
4.4.1.2. Stimulierte Echo-Experimente	64
4.4.1.3. Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen	69
4.4.2. Experimente zur Glasdynamik	69
4.5. Zusammenfassung der Untersuchungen am Monoalkohol 2-Ethyl-1-Hexanol	74
5. Untersuchungen am Mischsystem Butanol-Brombutan	77
5.1. Temperaturabhängige Bestimmung von Relaxationszeiten	77
5.1.1. an reinem Butanol	78
5.1.2. am Butanol-Brombutan-Mischsystem	80
5.2. Rotations-Korrelationszeiten	83
5.2.1. Stimulierte Echo-Experimente am Glas	84
5.2.2. Bestimmung der Hydroxylzeitskala in der unterkühlten Flüssigkeit	87
5.2.2.1. Analyse von Relaxationszeiten	87
5.2.2.2. Stimulierte Echo-Experimente	89
5.3. Dynamische Heterogenitäten in der unterkühlten Flüssigkeit	91
5.4. ^2H -Spektren	94
5.5. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten	96
5.6. Zusammenfassung der Untersuchungen am Brombutan-Butanol-Mischsystem	97
6. Diskussion	99
6.1. Verschiedene Bewegungsdynamiken der Monoalkohole	99
6.2. Temperaturabhängigkeit des hydrodynamischen Radius	105
6.3. Zusammenhang der verschiedenen dynamischen Prozesse in Monoalkoholen	106
6.4. Bewegungsmodell des Debye-Prozesses	111
III. Simulationen	117
7. Einführung in random-walk Simulationen	119
7.1. Programmablauf - Technik der Simulation	120
7.2. Modellierte Bewegungsprozesse	123
7.3. Simulation von ausgewählten Bewegungsmodellen	126
7.3.1. $\Delta\alpha$ Sprungmodell	126
7.3.2. Konus-Modell	127
7.4. Simulation von zweistufigen Prozessen	130

8. Simulation von Zweiphasenspektren	133
8.1. Die Zweiphasenanalyse	133
8.2. Basisspektrenanalyse zur Generierung und Auswertung von Zweiphasenspektren	138
8.3. Auswirkungen der reduzierten Intensität auf die effektive Verteilung	142
8.4. Vergleich mit experimentellen Daten	150
8.5. Fazit	152
9. Zusammenfassung	153
Literaturverzeichnis	155
Publikationsverzeichnis	169
Danksagung	171

1. Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen haben einen weitreichenden Einfluss auf viele natürliche Systeme. Biologische, chemische und physikalische Eigenschaften ändern sich dramatisch, wenn Wasserstoffbrückenbindungen ins Spiel kommen. Das flexible Verhalten der Bindung durch die niedrige Bindungsenergie im Vergleich zu kovalenten Bindungen beeinflusst nicht nur die Materialeigenschaften in kondensierter Materie. Auch viele biologische Stoffwechselreaktionen und Vorgänge, wie beispielsweise Proteinfaltungen, hängen maßgeblich von der thermisch leicht aufzubrechenden Wasserstoffbrückenbindung ab [Jef97]. Zudem werden physikalische Eigenschaften wie Siede- und Schmelzpunkte durch Anzahl und Stärke dieser Bindung verändert. So zeigen z.B. Alkohole durch die Wasserstoffbrücken im Vergleich zu Alkanen einen deutlich höheren Siedepunkt [Wan07]. Unter all den verschiedenen Stoffen ist Wasser, H_2O , in vieler Hinsicht eine besondere Substanz. Die Fähigkeit, über zwei Wasserstoffbrücken ein Netzwerk auszubilden, führt zu vielen gut dokumentierten anomalen Eigenschaften von Wasser, wobei das $4\text{ }^\circ\text{C}$ -Dichtemaximum zu einer der bekanntesten Anomalien zählt [Cha12].

Jedoch ist bei Wasser eine Untersuchung der Flüssigkeit über einen weiten Temperaturbereich durch die Kristallisation der unterkühlten Phase bei ca. $T = -38\text{ }^\circ\text{C}$ limitiert, sodass sich Dynamikuntersuchungen auf höhere Temperaturen und folglich auf Korrelationszeiten $\tau < 10^{-10}\text{ s}$ beschränken. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wird angestrebt, die dynamischen Eigenschaften über möglichst viele Dekaden zu untersuchen. Daher finden Substanzen Verwendung, die sich über einen großen Temperaturbereich untersuchen lassen. Somit wird der experimentelle Zugriff auf die Korrelationszeit der molekularen Dynamik über viele Dekaden gewährleistet und die Auswirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen auf die Struktur und Dynamik durch eine Netzwerkbildung können studiert werden. Die Klasse der einwertigen (Mono-) Alkohole mit nur einer funktionalen Hydroxylgruppe (-OH) erfüllt diese Anforderungen. Zum einen sind viele Monoalkohole gute Glasbildner, zum anderen weisen sie eine zu Wasser sehr ähnliche dielektrische Absorption auf [Kaa02]. Dieser dielektrische Verlust, der für Wasser im alltäglichen Umgang mit dem Mikrowellenofen seine Anwendung findet, ist Ausgangspunkt für mehrere unerwartete Beobachtungen. Der genaue Bewegungsprozess, der diese dielektrische Absorption verursacht, ist nicht nur bei Wasser sondern auch bei den Monoalkoholen aus molekularer Sicht bisher nicht verstanden.

Die Strukturrelaxation, die bei vielen bekannten organischen Glasbildnern – mit Ausnahme von Polymeren – den langsamsten und damit dominierenden Bewegungsprozess der unterkühlten Flüssigkeit beschreibt, ist in den Monoalkoholen eher schwach ausgeprägt. Hingegen kennzeichnet

für die Monoalkohole der hier beobachtete, starke dielektrische Prozess, der als Debye-Prozess bezeichnet wird, die langsamste Relaxationsmode. Dieser Prozess ist je nach Monoalkohol um mehrere Größenordnung langsamer als die Strukturrelaxation. Hierbei kommt der Hydroxylgruppe eine besondere Rolle zu. Die naheliegende Vorstellung, dass eine zusätzliche OH-Gruppe am Alkoholmolekül den Debye-Prozess verstärkt, führt jedoch anstelle zu einer verstärkten Relaxationsmode zum kompletten Verschwinden des Debye-Absorptionspeaks.

Des Weiteren bleibt der molekulare Bewegungsprozess bisher unverstanden, da neben dem unmittelbaren Zugriff auf den Debye-Prozess über die dielektrische Spektroskopie und über den elektrooptischen Kerr-Effekt nur die Technik der Magnetresonanz und Solvationsstudien einen Fingerabdruck der Debye-Dynamik beobachten konnte. Besonders das Potential der zur Dynamikaufklärung hervorragend geeigneten Kernspinresonanz wurde in diesem Zusammenhang bisher nicht ausgeschöpft. Viele in der Vergangenheit veröffentlichte Studien niedermolekularer Alkohole konzentrierten sich auf interne Bewegungsfreiheitsgrade der Moleküle und stellten nur eine unzureichende Verbindung zu den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie her, siehe z.B. [Her84]. Die Nicht-Selektivität der dielektrischen Spektroskopie dient in dieser Arbeit als Motivation zum Studium des Debye-Prozesses mithilfe der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR). Eine gezielte Isotopenmarkierung der Alkoholmoleküle mit Deuteronen nutzt den großen Vorteil der NMR aus, selektiv die Dynamik der Hydroxylgruppe näher beleuchten zu können. Auch gestattet die Wahl des NMR-Kerns einen Zugriff auf Informationen über lokale oder globale Dynamiken durch den Einzel- oder Vielteilchen-Charakter der spezifischen NMR-Wechselwirkung.

Das Ziel dieser Dissertation liegt in der Aufklärung des mikroskopischen Ursprungs der molekularen Dynamik der Monoalkohole. Verschiedene Methoden der Kernspinresonanz werden eingesetzt, um die Besonderheit der Hydroxylgruppe zu eruieren und Informationen über den molekularen Bewegungsprozess zu erlangen. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit vornehmlich etablierte Methoden der Kernspinresonanz zur Dynamikuntersuchung angewandt, die die oben angesprochene Isotopenselektivität ausnutzen. Dabei kommen die Relaxometrie von Protonen- und Deuteronen-NMR-Kernen und die Technik der stimulierten Echos, die Mehr-Zeiten-Korrelationsfunktionen aufnehmen kann, zum Einsatz. Zudem werden mit der Analyse von Deuteronenspektren Informationen über den molekularen Bewegungsprozess sowohl in der unterkühlten Flüssigkeit als auch im Glaszustand gesammelt. Methoden zur Bestimmung von Translationseigenschaften helfen, die Fragen zum Ursprung der ungewöhnlichen Dynamik der Monoalkohole im flüssigen Zustand aufzuklären. Die Kombination all dieser Techniken mit Unterstützung von random-walk Simulationen wird genutzt, um für Monoalkohole ein umfassendes Bild aller hier detektierten dynamischen Prozesse in Form eines Bewegungsmodells zu erlangen.

Ein weiteres Kapitel dieser Arbeit handelt von der häufig angewandten Zweiphasenanalyse von NMR-Spektren, deren Datenanalyse kritisch hinterfragt wird. Die Analyse von sogenannten Zweiphasenspektren wird zur Abschätzung einer Energiebarrierenverteilung in diversen Substanzen von amorphen Strukturen bis hin zu ionenleitenden Kristallen verwendet. Bei dieser Analysemethode

wird für breite Energiebarrierenverteilungen die apparativ reduzierte Intensität von bestimmten spektralen Linienformen vernachlässigt. Die in dieser Arbeit durchgeführten random-walk Simulationen von Deuteronenspektren geben einen Anhaltspunkt, welche Auswirkungen diese oft genutzte Näherung bei der Datenauswertung für die Breite der Energiebarrierenverteilung hat.

Konzeptionell gliedert sich die vorliegende Arbeit in drei Teile. Im Teil I, Kapitel 2 wird auf Glasbildner und Gläser eingegangen, wobei ein besonderer Fokus auf der Rolle von Wasserstoffbrücken liegt. Des Weiteren werden die Monoalkohole näher beleuchtet, indem auf ihre speziellen Eigenschaften und auf die bekannte Experimente der wissenschaftlichen Fachliteratur Bezug genommen wird. Kapitel 3 beschreibt die theoretischen Grundlagen für die experimentelle Technik der Kernspinresonanz und zeigt auf, wie diese dazu dienen kann, den genauen mikroskopischen Bewegungsprozess in Monoalkoholen aufzuklären.

Teil II präsentiert die experimentell erzielten Resultate hinsichtlich der molekularen Dynamik in unterkühlten Flüssigkeiten und deren Eigenschaften im Glaszustand. Dabei konzentriert sich Kapitel 4 zunächst auf Kernspinresonanz-Untersuchungen des Monoalkohols 2-Ethyl-1-Hexanol, bevor im anschließenden Kapitel 5 die Mischung des Monoalkohols Butanol mit dem Halogenkohlenwasserstoff Brombutan im Fokus steht. Die Diskussion aller erzielten Resultate in Kapitel 6 in Hinblick auf kettenartige Strukturen in der Flüssigkeit und auf die besondere Dynamik der Hydroxylgruppe wird durch ein Bewegungsmodell für die molekulare Bewegung der Monoalkohole vervollständigt.

Teil III beschäftigt sich mit random-walk Simulationen. In Kapitel 7 wird einführend die Simulationstechnik erklärt und es werden diverse Beispiele in Bezug auf die experimentellen Ergebnisse geliefert. Kapitel 8 widmet sich der Analyse von Zweiphasenspektren. Ein Schwerpunkt liegt darin, mithilfe der Simulation Fehlerquellen der experimentellen Zweiphasenanalyse zu ergründen und zu verstehen und so eine verbesserte Datenauswertung zu ermöglichen. Hieran schließt sich eine Zusammenfassung der in dieser Forschungsarbeit erzielten Ergebnisse in Kapitel 9 an.

Teil I.

Grundlegendes

2. Wasserstoffbrückenbindende Glasbildner und deren Gläser

In dieser Forschungsarbeit werden zur Dynamikuntersuchung glasbildene Alkohole verwendet, die sich über einen großen Temperaturbereich untersuchen lassen. Dies macht es notwendig, mehr zu den Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten und Gläser zu erfahren. Daher wird im Weiteren allgemein auf Glasbildner und die damit verbundenen besonderen Eigenschaften dieser Substanzen eingegangen. Anschließend wird herausgestellt, wie sich die Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, auf die Eigenschaften der untersuchten Alkohole auswirkt. Die Monoalkohole nehmen dabei eine gesonderte Rolle ein, die hier vorgestellt wird.

2.1. Phänomenologische Betrachtung

Substanzen, die ein Glas bilden, werden im Allgemeinen als Glasbildner bezeichnet. Dabei können unterschiedlichste Stoffklassen wie Silikatgläser, kleine organische Moleküle oder Polymere unter diese Bezeichnung fallen. Die Schmelze, also die flüssige Phase, ist der vorliegende Aggregatzustand für hohe Temperaturen. Kühlt man die Stoffe ab, so kommt es im optimalen Fall zur Vermeidung einer Kristallisation des Glasbildners und der Phasenübergang in die kristalline Phase findet nicht statt. Stattdessen erstarrt die metastabile, unterkühlte Flüssigkeit und es wird ein amorpher Zustand eingefroren; man spricht von einem Glas. Auf komplexe Weise ändern sich dabei mit der Temperatur viele dynamische Eigenschaften über mehrere Größenordnungen.

Das Verhalten bei hohen Temperaturen ist einzig durch die „normale“ Flüssigkeit definiert. Kühlt man den Glasbildner ab, so kommt es zu einem komplexen Zusammenspiel vieler Faktoren. Die Viskosität und die damit verbundene Korrelationszeit der Molekülbewegung steigen nicht linear an. In einer Auftragung gegen die inverse Temperatur zeigt Abb. 2.1 das divergente Verhalten der Viskosität η für niedrige Temperaturen. Der Übergangsbereich von der unterkühlten Flüssigkeit zum Glas ($\eta \approx 1 \cdot 10^{13}$ Pa s) wird über die Glastemperatur T_g charakterisiert. Diese nicht eindeutig definierte Temperatur hängt von der thermischen Vorgeschichte des Glases ab. Je nach Kühlrate des Glases liegt dieses in einem anderen Zustand vor. Da es sich um ein Nicht-Gleichgewichtszustand handelt, kann sich zudem der Zustand mit zunehmender Zeit durch Relaxation verändern; das Glas altert. Über die Größen wie beispielsweise das Volumen V , die Enthalpie H oder die Entropie S

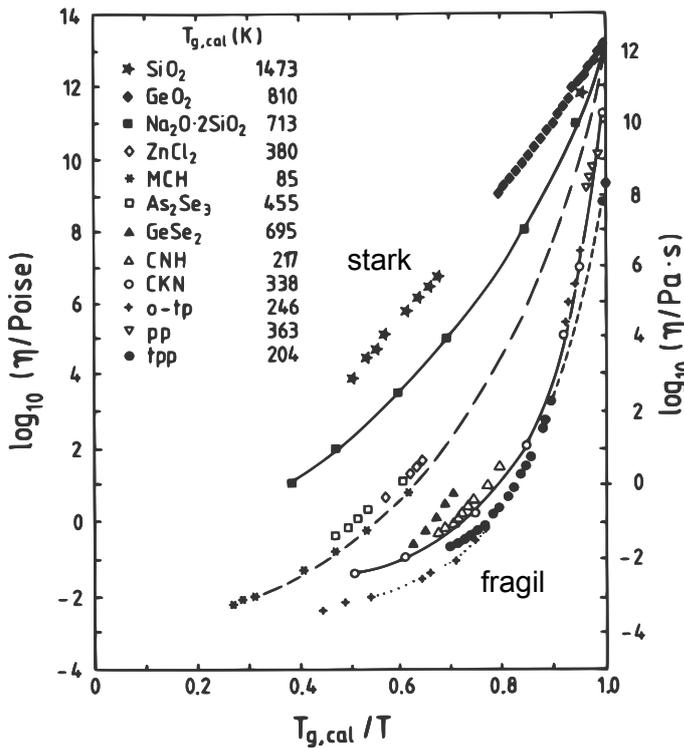


Abbildung 2.1.: Viskosität η in Abhängigkeit der inversen Temperatur für verschiedene Glasbildner, skaliert auf die kalorimetrische Glastemperatur $T_{g,cal}/T$. Die starken und fragilen Glasbildner sind deutlich anhand der unterschiedlichen „Krümmungen“ zu unterscheiden. Nach [Böh94, Abb. 2.1].

des Systems kann dem aktuellen Zustand des Glases eine fiktive Temperatur T_f zugeordnet werden, veranschaulicht in Abb. 2.2 [Moy73].

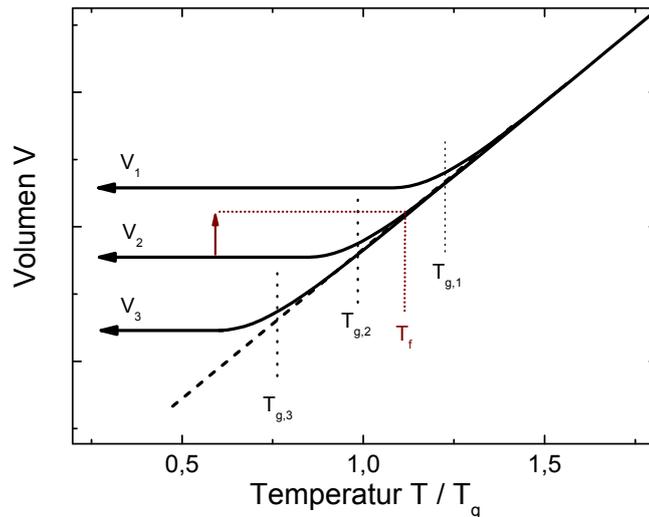
Weiterhin unterscheiden sich die Glastemperaturen T_g der verschiedenen experimentellen Methoden. Das aus kalorimetrischen Experimenten bestimmte $T_{g,cal}$ bei einer häufig genutzten Kühlrate von ca. 10 K/min stimmt oft mit der Temperatur für eine Relaxationszeit von 100 s überein: $T_g = T(\tau = 100 \text{ s})$ wird in vielen Fällen bei dielektrischen Spektroskopie-Experimenten als Definition genutzt. [Moy76; Böh93]

Die verschiedenen Netzwerkstrukturen der Gläser verursachen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Viskosität, vgl. Abb. 2.1. Bei $T = T_g$ definiert die Steigung der Viskosität die Fragilität $m = \left. \frac{d \log_{10} \eta}{dT_g/T} \right|_{T_g}$ und es wird zwischen starken und fragilen Glasbildnern unterschieden [Böh94]. Folgt die Viskosität einem Arrhenius-Verhalten $\eta(T) = \eta_0 \exp(E/T)$ spricht man von starken Flüssigkeiten. Fragile, d.h. „zerbrechliche“ Flüssigkeiten zeigen eine „gekrümmte“ Abhängigkeit der Viskosität von der inversen Temperatur. Diese lässt sich durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT) [Vog21; Ful25; Tam26]

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{T - T_0}\right) \quad (2.1)$$

mit den materialspezifischen Parametern E und T_0 für ca. $\eta > 1 \cdot 10^2 \text{ Pa s}$ parametrisieren. Nachträglich reproduzieren die phänomenologische Theorie des freien Volumens [Doo51] und die Adam-Gibbs-Theorie [Ada65] die VFT-Gleichung. Auf diese und weitere theoretische Modelle

Abbildung 2.2.: Volumen in Abhängigkeit der Temperatur. Das thermodynamische Gleichgewicht wird mit steigender Kühlrate q_i ($q_1 < q_2 < q_3$) bei tieferen Temperaturen $T_{g,i}$ verlassen und verschiedene Zustände des Glases frieren ein. Einem bestimmten Glaszustand kann eine fiktive Temperatur T_f zugeordnet werden.

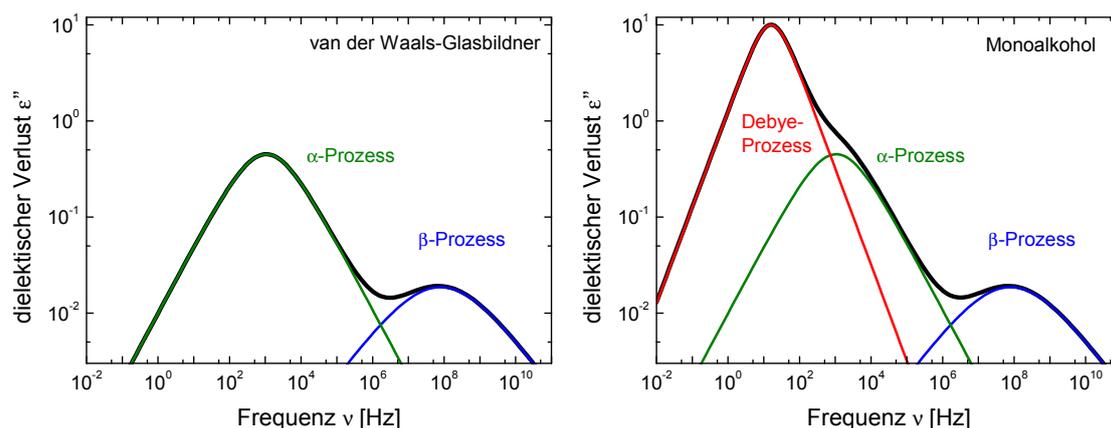


wie z.B. die Modenkopplungstheorie wird nicht genauer eingegangen, sondern auf weiterführende Fachliteratur verwiesen [Rös91, und enthaltende Referenzen].

Flüssigkeiten mit der Fähigkeit Wasserstoffbrücken zu bilden, nehmen unter den Glasbildnern eine Sonderstellung ein. Durch die Netzwerke der Wasserstoffbrücken verhalten sich diese Substanzen zum Teil unter Druck- und Temperatureinflüssen anderes als van der Waals-Flüssigkeiten. Die empirische thermodynamische Skalierung der Korrelationszeit $\tau(T, P)$ mittels TV^γ , die für diverse Glasbildner in dielektrischen Experimenten unter einem Druck P gefunden wurde [Rol06], gilt nicht für wasserstoffbrückengebundene Systeme [Rol08; Gun11]. γ beschreibt dabei, wie stark die Dynamik des Glasbildners vom Volumen abhängig ist. Ebenfalls interessante Eigenschaften zeigen Flüssigkeiten mit nur einer Hydroxylgruppe pro Molekül, insbesondere die dielektrische Antwort von Monoalkoholen offenbart mehrere ungewöhnliche Merkmale. Im Folgenden wird daher kurz auf die Technik der dielektrischen Spektroskopie eingegangen, mittels der sich die in dieser Arbeit untersuchten Monoalkohole im Hinblick auf Struktur und Dynamik gut studieren lassen.

2.2. Einführung in die dielektrische Relaxation

Die dielektrische Spektroskopie misst die Antwort des Systems auf ein äußeres elektrisches Feld. Dabei wird die äußere Störung nicht sprunghaft eingeschaltet, sondern eine periodische Störung liefert eine frequenzabhängige Antwortfunktion. Aus der Polarisation \vec{P} kann die dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ abgeleitet werden, dessen Imaginärteil ε'' als dielektrischer Verlust bezeichnet wird. [Böt78] Dieser enthält den absorptiven Energieanteil des Systems durch Wärme. ε'' zeigt daher ein ausgeprägtes Maximum bei einer ausgewiesenen Frequenz, die in etwa der inversen Relaxationszeit τ^{-1} entspricht.



- a) Dielektrische Relaxation von organischen Glasbildnern mit zwei Relaxationsprozessen: der strukturelle α -Prozess und der anisotrope β -Prozess
- b) Dielektrische Relaxation eines Monoalkohols: Ein nicht verbreiteter zusätzlicher Relaxationsprozess dominiert das Spektrum: der Debye-Peak.

Abbildung 2.3.: Vergleich von dielektrischen Verlustspektren, ε'' in Abhängigkeit der Frequenz ν , von organischen Glasbildnern und Alkoholen mit einer funktionellen Hydroxylgruppe.

In Glasbildnern werden häufig mehrere Absorptionspeaks unterschiedlicher Stärke $\Delta\varepsilon$ beobachtet, die verschiedenen Prozessen zugeordnet werden. Eine häufig verwendete Nomenklatur bei Glasbildnern spricht von α - und β -Prozessen, vgl. Abb. 2.3a. Dabei wird der Absorptionspeak des α -Prozesses durch die Umorientierung der Moleküldipole aufgrund der strukturellen Relaxation hervorgerufen, wodurch sich bei fragilen Glasbildnern eine VFT-Abhängigkeit der Korrelationszeiten mit der Temperatur ergibt. Der bei höheren Frequenzen beobachtete β -Prozess ist einer anisotropen Bewegung der Moleküle zuzuschreiben. Die genaue mikroskopische Ursache dieses auch Johari-Goldstein-Prozess genannten Absorptionspeaks [Joh70] in Gläsern ist immer noch ein weit diskutiertes Forschungsfeld, siehe z.B. [Ang00; Nga00; Tha08; Pre09].

Die Charakterisierung der Verlustpeaks findet mit diversen phänomenologischen Funktionen statt, wobei mit dem einfachen Ansatz einer exponentiellen Korrelationsfunktion $f(\tau)$ die einfachste Form nach Debye [Deb13]

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.2)$$

ein System mit einer einzelnen Relaxationszeit beschreibt. Diese Art von Verlustpeak ist als Debye-Peak bekannt und zeichnet sich durch eine minimale Breite aus. In einer doppel-logarithmischen Darstellung von ε'' gegen ω zeigen beide Flanken des Peaks eine Steigung von eins. Hingegen ist der Verlustpeak einer α -Relaxation von Glasbildnern in der Regel verbreitert und lässt sich nicht mit einer Debye-Funktion beschreiben. Die phänomenologische Funktion von Havrilak und Negami [Hav66] ergänzt eine Korrelationszeitenverteilung und kombiniert eine symmetrische (Cole-Cole-) und asymmetrische (Cole-Davidson-Funktion) Verbreiterung des Verlustpeaks. Der

von [Col41] aufgestellten Cole-Cole-Funktion liegt folgende Verteilung an Korrelationszeiten zugrunde:

$$G_{CC}(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\pi\alpha_{CC})}{\cosh((1 - \alpha_{CC}) \ln(\tau_0/\tau)) - \cos(\pi\alpha_{CC})}. \quad (2.3)$$

Die Asymmetrie der Cole-Davidson-Funktion wird durch die scharfe Abbruchbedingung der Korrelationszeitenverteilung bei $\tau = \tau_0$ hervorgerufen [Dav50; Dav51]:

$$G_{CD}(\ln \tau) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_0 - \tau} \right)^{\beta_{CD}} \sin(\pi\beta_{CD}) & \tau < \tau_0 \\ 0 & \tau > \tau_0. \end{cases} \quad (2.4)$$

Die Parameter α_{CC} bzw. β_{CD} beschreiben jeweils die Breite der Verteilung.

Ein weiterer einfacher Ansatz zur Beschreibung von Relaxationsphänomenen in der Zeitdomäne ist eine gestreckt exponentielle Funktion der Form

$$f(\tau) \propto \exp\left(-\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^\beta\right), \quad (2.5)$$

die als Kohlrausch-Funktion bekannt ist [Koh54].¹ Dabei beschreibt der Parameter $\beta \in [0, 1]$ die Abweichung vom exponentiellen Verhalten, wobei sich die Streckung durch eine Superposition von rein exponentiellen Abfällen darstellen lässt. Aus der zugrundeliegenden Verteilung $G_K(\tau)$ kann mithilfe der Gamma-Funktion Γ eine mittlere Zeitkonstante [Moy73]

$$\langle \tau_c \rangle = \tau_c \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right)}{\beta} \quad (2.6)$$

bestimmt werden. Für die Verteilung $G_K(\tau)$ gibt es im Gegensatz zu G_{CD} oder G_{CC} im allgemeinen keinen geschlossenen analytischen Ausdruck. Eine Näherung wird z.B in [Blo03] angegeben.

2.3. Molekulare Bewegung

2.3.1. Verteilung von Energiebarrieren

Für die molekulare Bewegung in unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern hat die nicht translationsinvariante Struktur weitreichende Konsequenzen. Die vielen unterschiedlichen, statistisch verteilten, lokalen Umgebungen in der amorphen Struktur der Gläser führen zu einer lokal unterschiedlichen Energie des Systems. Die vielen Freiheitsgrade, die diese Energielandschaft formen, führen zu einer Verteilung an Energien. Eine Gaußverteilung um eine mittlere Energiebarriere

¹[Wil70] entwickelten unabhängig von Kohlrausch die gleiche Zerfallskurve, analysierten sie jedoch im Frequenzgebiet, wodurch oft von der Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)-Funktion gesprochen wird.

E_0 beschreibt die vorkommenden Energien im System in guter Näherung [Wag13; Twe71]. Dies führt im Allgemeinen ebenfalls zu einer Verteilung an Korrelationszeiten [Rös91, Seite 597]. Der stochastische Bewegungsprozess eines Moleküls lässt sich in diesem Bild auf ein Doppelmuldenpotential mit einer Energiebarriere E_a reduzieren, aus der sich eine thermisch aktivierte Sprungzeit $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$ ableitet. Zum Verständnis der Bewegungsdynamik ist es zweckmäßig, sich die Energie im Konfigurationsraum mit nur einer abstrakten Konfigurationskoordinate ξ anzuschauen. Entlang einer solch hochdimensionalen Energiehyperfläche ergibt sich eine Energielandschaft, die viele makroskopische Eigenschaften von Glasbildnern und Gläsern erklärt. Eine glatte Energiehyperfläche mit wenigen lokalen Energieminima symbolisiert starke Glasbildner mit wenigen Konfigurationsmöglichkeiten, woraus ein Arrhenius-Verhalten resultiert. Bei fragilen Glasbildnern hingegen werden diese lokalen Minima in der Energiehyperfläche durch viele weitere kleine Minima getrennt, wodurch viele Konformationsänderungen mit geringen Aktivierungsenergien zulässig sind. Ein kollektives Verhalten der Moleküle führt daher zu einem Anstieg der Aktivierungsenergie und das VFT-Verhalten entsteht.

Die nicht exponentielle Relaxation von Glasbildnern, siehe Kap. 2.2, wurde aufgrund einer Energiebarrierenverteilung als heterogene Relaxation identifiziert, d.h. es existieren Subensembles mit verschiedenen Relaxationseigenschaften aufgrund räumlicher Unterschiede. Nicht-lineare dielektrische Spektroskopie in Form von Loch-Brenn-Experimenten zeigten, dass in Glasbildnern eine dynamische Heterogenität vorliegt [Sch96]. Auch NMR-Vier-Zeiten-Experimente konnten einzelne Subensembles separat detektieren und einen Austausch zwischen den einzelnen Subensembles nachweisen [SR91].

2.3.2. Diffusion und die Rotations-Translations-Kopplung

Auf mikroskopischer Ebene beschreibt der elementare Bewegungsschritt die Dynamik von Molekülen. In der im vorherigen Kapitel 2.3.1 eingeführten Energielandschaft finden diese Bewegungsschritte der Moleküle zufällig statt, wodurch sich im zeitlichen Mittel eine zufällige Bewegungsrichtung der Teilchen ergibt. Ohne eine zusätzliche äußere Krafteinwirkung wird bei vielen dieser elementaren Bewegungsschritte aufgrund der translativen Bewegung der Moleküle von Selbstdiffusion gesprochen. In einem homogenen Medium erfolgt auf makroskopischer Skala die Diffusion isotrop, da die Selbstdiffusion keine Vorzugsrichtung kennt. Liegt ein Konzentrationsgradient ∇c vor, verursacht dieser eine makroskopische Diffusion, ausgedrückt durch einen Diffusionsstrom j . Diese wird durch das 1. Ficksche Gesetz $j = -D\nabla c$ beschrieben, das als Proportionalitätsfaktor den Diffusionskoeffizienten D beinhaltet [Fic55]. Unter Zuhilfenahme der Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}$ folgt mit der zusätzlichen Annahme eines räumlich konstanten Diffusionskoeffizienten mit dem 2. Fickschen Gesetz $\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c$ die Verknüpfung von zeitlichen und räumlichen Konzentrationsunterschieden. Mathematisch als Wärmeleitungsgleichung behandelt, liefert eine Gaußverteilung für die spezielle Anfangsbedingung einer Punktquelle $c(t = 0, \vec{r}) \propto \delta(\vec{r})$

eine Lösung der Diffusionsgleichung. Die mittlere quadratische Verschiebung eines Teilchens in drei Raumdimensionen ist über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung [Ein05; vS06]

$$\langle r^2 \rangle = 6D_{\text{trans}}t \quad (2.7)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten verbunden. Dabei wird für die Selbstdiffusion eines Teilchens zwischen der reinen translativen Bewegung, quantifiziert über D_{trans} [m^2/s], und einer Rotationsdiffusion D_{rot} [rad^2/s] unterschieden. Beide Diffusionskoeffizienten sind über die Stokes-Einstein und Debye-Relation proportional zur inversen Viskosität η^{-1} [Tyr84; Fuj92]:

$$D_{\text{trans}} = \frac{kT}{6\pi\eta R_{\text{H}}}, \quad (2.8)$$

$$D_{\text{rot}} = \frac{kT}{8\pi\eta R_{\text{H}}^3}. \quad (2.9)$$

Hier beschreibt der hydrodynamische Radius R_{H} ein Kugelvolumen mit den gleichen Diffusionseigenschaften wie das Molekül. Die für die Translation verantwortlichen stochastischen Bewegungen verursachen in Glasbildern ebenfalls eine Veränderung der Orientierung einer Raumachse des Teilchens, wodurch die in van der Waals-Flüssigkeiten etablierte Rotations-Translationskopplung [Fuj92]

$$D_{\text{trans}} = \frac{4}{3}R_{\text{H}}^2D_{\text{rot}} \quad (2.10)$$

anschaulich wird. In unterkühlten Flüssigkeiten entkoppeln beide Dynamiken ab $T \approx 1,2 T_g$ und Gleichung (2.10) verliert ihre Gültigkeit [Cha97]. Über die Verknüpfung von $D_{\text{rot}} = (l(l+1)\tau_l)^{-1}$ mit einer Rotationskorrelationszeit τ_l kann ebenfalls mithilfe dielektrischer oder NMR-Zeitkonstanten ein hydrodynamischer Radius abgeschätzt werden:

$$\tau_l = \frac{8\pi\eta}{l(l+1)kT}R_{\text{H}}^3, \quad (2.11)$$

wobei der Index l den Grad des Legendre-Polynoms der genutzten Messtechnik angibt. Eine in dieser Arbeit angewandte Methode ist die in Kapitel 3.6.4 vorgestellte Feldgradienten-Technik der magnetischen Resonanz. Diese ist in der Lage, nicht invasiv den Diffusionskoeffizienten der Selbstdiffusion von Atomen und Molekülen zu bestimmen.

Wasserstoffbrückenbindungen können ebenfalls die Diffusionseigenschaften von Materialien beeinflussen. Die Bildung von Dimeren oder anderen supramolekularen Aggregaten wirkt sich auf die Translation der Moleküle aus, da in einem solchen Fall größere Objekte am Diffusionsprozess beteiligt sind.

2.4. Der Spezialfall der Monoalkohole

Die dielektrische Antwort von Monoalkoholen, d.h. von Alkoholen mit nur einer Hydroxylgruppe, weist im Vergleich zu anderen Glasbildnern viele Besonderheiten auf. Ein starker und zugleich nicht verbreiteter Absorptionspeak – der Debye-Prozess – dominiert in vielen Monoalkoholen das dielektrische Verlustspektrum. Die Strukturrelaxation liefert nur eine deutlich schwächere dielektrische Antwort. Bei anderen organischen Glasbildnern ist die strukturelle α -Relaxation die langsamste Dynamik und somit der dominierende Prozess im Spektrum, vgl. Abb. 2.3. Mit Ausnahme von Polymerschmelzen, in denen ebenfalls ein langsamer Absorptionspeak neben der α -Relaxation beobachtet wird. Bei diesen Substanzen ist die Dynamik der sog. Normalmode, die einem End-zu-End-Dipolmoment der kovalent gebundenen Polymerkette zugeordnet wird, langsamer als die Strukturrelaxation der einzelnen Polymersegmente. Zudem zeigt das Spektrum eine verbreiterte Signatur des Normalmoden-Peaks.

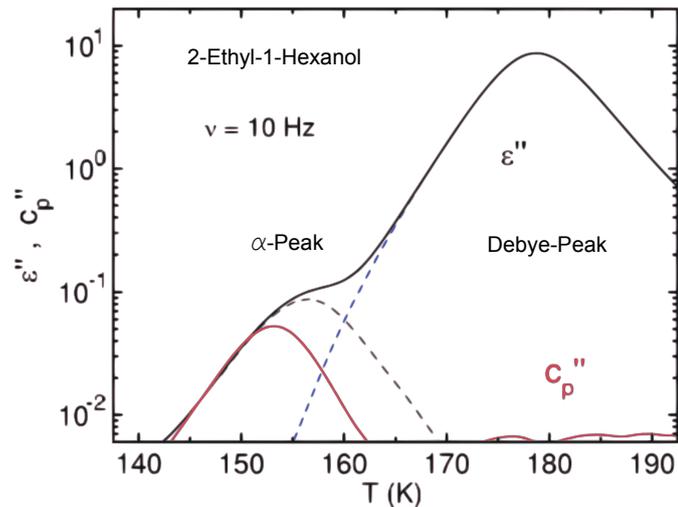
Monoalkohole zeigen aufgrund mehreren ungewöhnlicher Eigenschaften jedoch ein anderes Bild. Der beobachtete langsame Prozess ist, je nach Alkoholmolekül, um mehrere Größenordnungen von der Strukturrelaxation separiert. Zudem liefert dieser langsame Prozess – auf Grundlage des molekularen Dipolmoments und des Curie Gesetzes – einen deutlich zu großen Beitrag zum Spektrum, wohingegen der schwach ausgeprägte α -Prozess eine zu kleine Signatur im Spektrum aufweist. Eine weitere besondere Eigenschaft ist die spektrale Form dieses langsamen Prozesses. Der Peak weist – im Gegensatz zu den Normalmoden in Polymeren – keine Verbreiterung auf, sodass charakteristisch für Monoalkohole mit dem Prozess nur eine einzige Korrelationszeit assoziiert wird. Dieser langsame Prozess mit seinem rein exponentiellen Charakter kann exakt mit Gleichung (2.2) beschrieben werden, wodurch sich der Name Debye-Prozess begründet. Als weitere ungewöhnliche Eigenschaft kommt hinzu, dass der Debye-Peak (fast) nur bei Alkoholen² mit einer Hydroxylgruppe beobachtet wird. Beispielsweise zeigt der Polyalkohol Glycerin, welcher zwei OH-Gruppen besitzt, keinen debyeartigen Relaxationsprozess [Dav50; Böh94].

Kurioserweise fand die Theorie zur Relaxation von P. Debye Anfang des 20. Jahrhunderts, vgl. Gleichung (2.2), ihre experimentelle Bestätigung am nicht verbreiteten Verlustpeak des Monoalkohols Propanol [Deb29]. Diese Umstand führte zu einer Fehlinterpretation der Spektren, da der im Spektrum stark sichtbare Debye-Peak mit der strukturellen Relaxation verwechselt wurde, obgleich auch zur damaligen Zeit weitere, höherfrequente Absorptionspeaks detektiert wurden [Dav51]. Erst rund 50 Jahre später wurde mithilfe weiterer experimenteller Techniken deutlich, dass die strukturelle Relaxation mit dem schnelleren und schwächeren Verlustpeak verknüpft ist [Han97].

Es stellen sich mehrere Fragen über den Ursprung dieses Debye-Prozesses. Wie kann ein Prozess langsamer als die strukturelle Relaxation sein? Das würde bedeuten, dass die völlige Umstrukturierung der Moleküle diese langsame Dynamik nicht beeinflusst. Gibt es in Analogie zu Polymeren und den dort beobachteten langsamen Normalmoden ähnliche Kettenstrukturen, obwohl keine kovalent

²Sekundäre Amide zeigen ebenfalls einen schwach ausgeprägten Debye-Prozess.

Abbildung 2.4.: Direkter Vergleich des dielektrischen Verlustes ε'' und des Imaginärteils der Wärmekapazität c_p'' von 2-Ethyl-1-Hexanol bei $\nu = 10$ Hz. Der in ε'' deutlich sichtbare Debye-Prozess hinterlässt keine energetischen Signaturen in c_p'' . Gleichwohl wird die strukturelle Relaxation detektiert. Aus [Hut07, Abb. 4].



gebundene Ketten in den Alkoholen vorliegen? Welche besondere Rolle spielt die Hydroxylgruppe für den dynamischen Prozess und wieso wird in Polyalkoholen kein Debye-Prozess beobachtet?

Mysterium Debye-Prozess In der Vergangenheit sind viele Messmethoden, die sich bei Dynamikuntersuchungen und Strukturaufklärung bewährt haben, genutzt worden, um weitere Informationen über diesen langsamen Prozess zu erhalten. Viele Methoden finden jedoch keine Signatur vom Debye-Prozess, wie im Folgenden ausgeführt wird.

Mittels dynamischen Kalorimetrie-Experimenten konnten keine energetischen Signaturen des Debye-Prozesses in Monoalkoholen nachgewiesen werden. Die Wärmekapazität c_p'' , siehe Abb. 2.4, detektiert ausschließlich die strukturelle Relaxation [Hut07; Tom09]. Zudem bestätigen DSC-Messungen (engl.: Differential Scanning Calorimetry - DSC), dass die kalorimetrische Glastemperatur $T_{g,cal}$ mit der dielektrischen Glastemperatur T_g des schwächer ausgeprägten α -Prozesses übereinstimmt [Wan08]. Die DSC-Experimente führten in der Vergangenheit teilweise zu keiner eindeutigen Zuordnung der Glastemperatur zu einem der beiden dielektrischen Prozesse. Die Verwendung von Kühlraten bei den DSC-Experimenten verändert die Wasserstoffbrückenpopulation während der Messung, sodass diese nicht eindeutigen Ergebnisse entstanden. Hingegen zeigen modulierte DSC-Experimente, siehe z.B. [Tom09] oder die in Abb. 2.4 dargestellte dynamische Kalorimetrie, eindeutigere Ergebnisse. Neben diesen Einwänden schätzen andere Autoren hingegen ihre experimentelle Sensitivität als zu gering ein, um eine Signatur des Debye-Prozesses beobachten zu können [Mur02].

Ebenfalls finden sich keine Hinweise auf den Debye-Prozess in mechanischen Relaxationsmessungen [Lyo56; Kon66; Jak08], wohingegen die Normalmoden der Polymere eine eindeutige Signatur im Schermodul aufweisen [Sch03]. Auch Techniken der Lichtstreuung, wie z.B. Brillouin-Streuung oder Photonenkorrelationsspektroskopie, detektieren „nur“ die strukturelle Relaxation [Cru93; Han97; Tak99].

Einzig der elektrooptische Kerr-Effekt ist neben der dielektrischen Spektroskopie in der Lage, den Debye-Prozess direkt nachzuweisen [Coe67; Cro77]. Dies hat die Frage aufgeworfen, ob der Debye-Prozess durch elektrische Felder induziert wird. Die Technik der dielektrischen Rauschspektroskopie, die auf externe Felder verzichtet, liefert gleiche dielektrische Verlustkurven wie gewöhnliche dielektrische Messungen [Sch11].

Neben diesen Erkenntnissen aus verschiedensten experimentellen Methoden sind in den vergangenen 60 Jahren immer wieder neue Ideen und Modelle für den Bewegungsprozess von Alkoholköpfen postuliert worden. Dass den Wasserstoffbrücken eine bedeutende Funktion zukommt, z.B. für kettenartige Strukturen [Zac35], und diese mit dem Debye-Prozess assoziiert werden, wird schon seit den 40er und 50er Jahren vermutet [Ost43; Has53; Has55]. Lineare Ketten spielten ebenfalls in verschiedenen Überlegungen eine Rolle [Dan55; Lev82], aber auch zyklische Multimere [Ben96] oder Mizellen [Flo89] wurden als mikroskopische Struktur in Alkoholen diskutiert. Auch ein zusätzlicher Peak [Ste27] im Strukturfaktor $S(q)$ bei kleinen Streuvektoren q in Monoalkoholen, auch Prepeak genannt, wird mit supramolekularen Strukturen in Verbindung gebracht [Tom07]. Mit Ergebnissen von Röntgenexperimenten [Vah95] und Molekulardynamiksimulationen [Mac02; Zor07; Vrh11], die kettenartige supramolekulare Strukturen in den Alkoholen identifizieren, kamen in der jüngeren Zeit weitere Modelle für die Ursache des Debye-Prozesses auf [Kal00; Sch01; Fra10].

Neben diesen Modellen werden zur Aufklärung der Dynamik des Debye-Prozesses weitere unterschiedliche experimentelle Ansätze verfolgt, um aus der gezielten Zerstörung des Debye-Prozesses zusätzliche Informationen zu erhalten. Es wurde gezeigt, dass bei hohen Temperaturen der Debye-Prozess verschwindet [Gai11a]. Schon früh wurde ein temperaturabhängiges Gleichgewicht aus Ketten- und Ringenstrukturen für einen temperaturabhängigen Debye-Peak vermutet [Dan68a; Dan68b]. Neben dem Temperatureinfluss kann auch hoher Druck den Debye-Prozess verändern [Fra10; Rei10; Paw11]. Physikalische Beschränkungen der Probe auf Oberflächen [Gai11b] oder in nanoporösen Materialien [Jan11] modifizieren ebenfalls die Eigenschaften des Debye-Prozesses. Auch chemische Methoden, wie eine veränderte OH-Position entlang der Alkylkette [Dan68a; Dan68b] oder ein sterisches Hindernis verursacht durch eine zusätzliche Phenylgruppe [Joh01], verändern Intensität und Aussehen des Debye-Prozesses. Eine weitere Möglichkeit, den Debye-Prozess zu beeinflussen, stellen Mischungen dar. Neben Salzen, bei denen die Ionen stark mit den Wasserstoffbrücken interagieren, führt ebenfalls die Ersetzung der Hydroxylgruppe der Alkohole mit einer Aminogruppe [Wan05] oder die Zumischung von Halogenkohlenwasserstoffen [EG08; Pre12] zur Zerstörung des Debye-Prozesses. Als weiterer Effekt tritt bei diesen Mischungen eine Zeitskalentrennung auf, die den Debye-Prozess vom α -Prozess separiert.

Bei all diesen Experimenten ist der direkte Einfluss auf den Debye-Prozess hauptsächlich mithilfe der dielektrischen Spektroskopie beobachtet worden, da bisher kaum eine andere Technik einen experimentellen Zugriff auf den Debye-Prozess hat. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Kernspinresonanz eingesetzt. Nicht nur der Versuch, eine direkte Signatur des Debye-Prozesses

zu erhalten, sondern vor allem ein Blick auf die besondere Funktion der Hydroxylgruppe in der Wasserstoffbrücke soll helfen, die Dynamik der Monoalkohole besser zu verstehen. Allerdings kam auch die NMR in der Vergangenheit oft zum Einsatz, um vor allem niedermolekulare Monoalkohole wie Ethanol, Propanol und Butanol intensiv zu erforschen [Ver74; Fun76; Her84; Fre85; Pös91; Pös94; Lud95; Nad98; But06]. Jedoch fehlt bei fast allen Studien die Verknüpfung mit dem Debye-Prozess. So hat z.B. [Ver74] in der ^2H -NMR-Studie am Glasbildner Ethanol einen zusätzlichen Freiheitsgrad der OH-Gruppe berücksichtigt, nicht jedoch die oben angesprochene Verteilung von Korrelationszeiten. All diese Arbeiten und Studien [Hu07] zu dem in dieser Arbeit untersuchten 2-Ethyl-1-Hexanol verknüpfen ihre Analysen daher nur unzureichend mit den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie und dem Debye-Prozess. Dabei ist, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, die Technik der NMR hervorragend in der Lage, in Kombination mit anderen Techniken ein umfassendes Bild der molekularen Bewegungsprozesse zu erlangen.

In dieser Arbeit wird neben reinen Alkoholen in einer kombinierten Analyse mit dielektrischen und anderen spektroskopischen Methoden ebenfalls der Einfluss von Halogenkohlenwasserstoffe auf den Debye-Prozess untersucht. Dabei steht, aufbauend auf der Arbeit von [EG08], im Besonderen die Rolle der Hydroxylgruppe der Mischungen von Butanol und Brombutan im Mittelpunkt. Auf die Grundlagen der in dieser Forschungsarbeit genutzten experimentellen Methode der Kernspinresonanz wird nach der Vorstellung der untersuchten Monoalkohole im nachfolgenden Kapitel 3 eingegangen.

2.5. Die untersuchten Monoalkohole

Für diese Forschungsarbeit werden Monoalkohole mit Selbstbau-Hochfeld-NMR-Spektrometern untersucht, die besonders auf die Untersuchung von Festkörperproben ausgerichtet sind. Dabei sind mehrere Spektrometer mit verschiedenen magnetischen Flussdichten von 7,07 T, 7,11 T und 8,49 T im Einsatz, deren ^2H -Larmorfrequenzen $\nu_L = 46,22$ MHz, 46,46 MHz sowie 55,55 MHz betragen. Des Weiteren werden Experimente im Streufeld der supraleitenden Magneten durchgeführt, deren Magnetfeldstärke für die genutzte Protonen-NMR ähnliche Resonanzfrequenzen ergeben: ^1H -Larmorfrequenzen von $\nu_L = 46,0$ MHz, 54,0 MHz und 55,0 MHz kommen zum Einsatz. Für weitere Details des exakten Spektrometeraufbaus sei an dieser Stelle auf [Now10] verwiesen. Der verwendete Probenkopf zur Erzeugung des \vec{B}_1 -Feldes hat einen Ein-Resonanz-Schwingkreis, der aus einer Spule mit einem Durchmesser von 6 mm und einem variablen Kondensator zur Abstimmung auf die passende Larmorfrequenz besteht, siehe Abb. 2.5. Die Temperierung der Probe erfolgt über Durchfluss-Kryostaten, deren Temperaturstabilität auf der Zeitskala eines Experiments bei ca. $\pm 0,1$ K liegt. Die absolute Ungenauigkeit der Probentemperatur wird mit ± 1 K abgeschätzt.

Gewinkelte NMR-Probenröhrchen mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm werden bei Raumtemperatur mit den flüssigen Proben befüllt. Zur Entgasung der

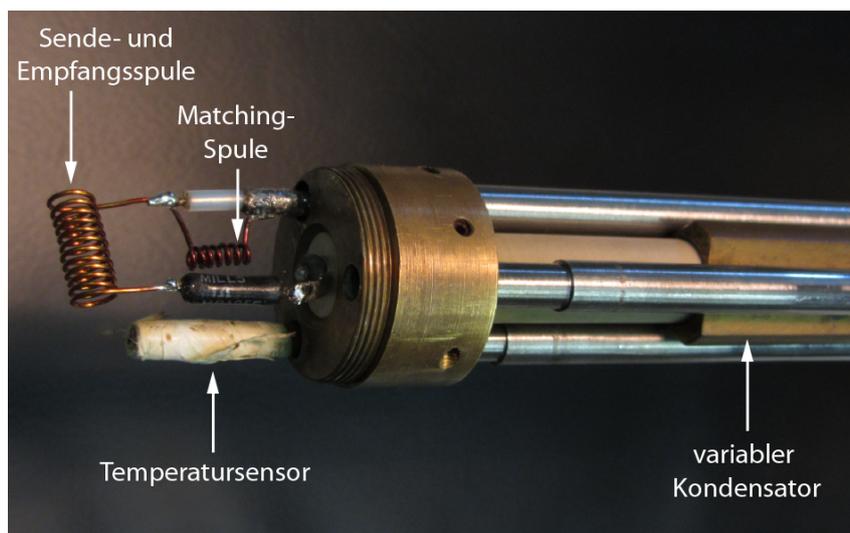


Abbildung 2.5.: Fotografie eines genutzten NMR-Probenkopf. Zu erkennen sind neben der Sende- und Empfangsspule, die Matching-Spule, der variable Kondensator sowie der Temperaturfühler.

Probe wird anschließend das „Freeze-Pump-Thaw“-Verfahren angewandt. Dabei wird die Probe mit flüssigem Stickstoff abgekühlt (freeze) und anschließend ein Vakuum im Probenvolumen erzeugt (pump). Beim Auftauen (thaw) der Probe entweichen, begleitet von zum Teil starker Blasenbildung, die gelösten Gase aus der Flüssigkeit. Tritt nach mehreren Wiederholungen der einzelnen Schritte keine Blasenbildung mehr auf, wird das Glasröhrchen zur Versiegelung der Probe abgeschmolzen.

2.5.1. Das System 2-Ethyl-1-Hexanol

Für die Studien dieser Arbeit wird ein Alkohol verwendet, der bereits gut mithilfe anderen experimentellen Techniken charakterisiert ist. Der Alkohol 2-Ethyl-1-Hexanol (2E1H), Summenformel $C_8H_{18}O$, bietet sich dafür an, siehe z.B. [Coe67; Wan04; Hut07; Wan08; Jak08]. Er besitzt genau eine Hydroxylgruppe, sowie eine verzweigte Alkylkette, siehe Abb. 2.6a. Die Verzweigung verhindert eine Kristallisation der Flüssigkeit, wodurch dieser primäre Alkohol zu einem guten Glasbildner wird. Die temperaturabhängigen, dielektrischen Verlustspektren in Abb. 2.7a sind typisch für einen Monoalkohol-Glasbildner und zeigen deutlich den starken, nicht verbreiterten Absorptionspeak des Debye-Prozesses. Bei höheren Frequenzen ist die schwächere Signatur der strukturellen Relaxation, der α -Prozess, zu erkennen. Als weitere Besonderheit der Monoalkohole ist die symmetrische Verbreiterung der α -Relaxation zu erkennen, die sich mit einer Cole-Cole-Funktion parametrisieren lässt.

Wie in dem vorherigen Kapitel erläutert, steht die Suche nach der Ursache des Debye-Prozesses im Fokus dieser Arbeit. Für die NMR-Untersuchungen an der OH-Gruppe kommt eine teildeuterierte Probe zum Einsatz. Die an der Hydroxylgruppe deuterierte Probe 2-Ethyl-1-Hexanol_{d1} wurde

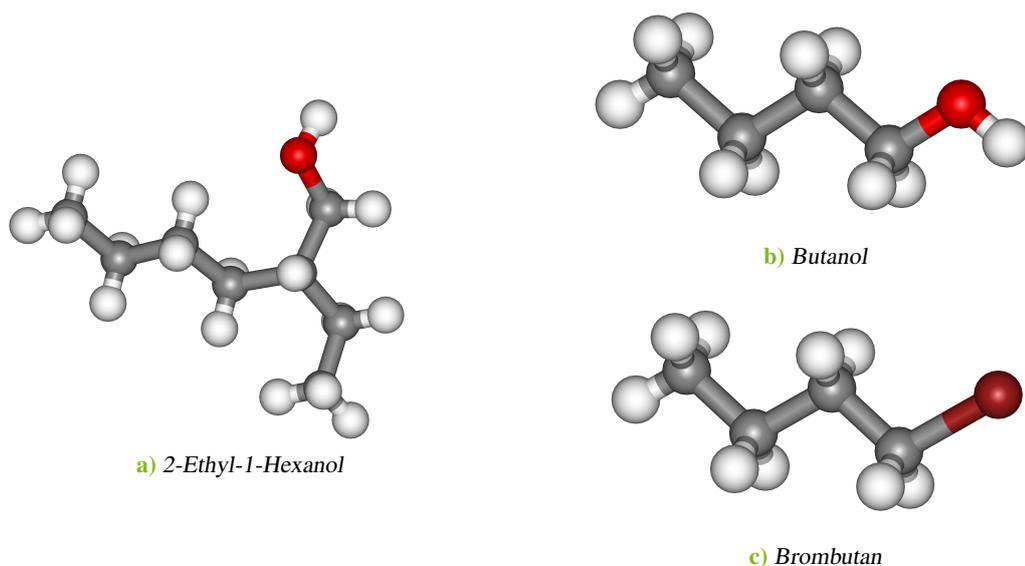


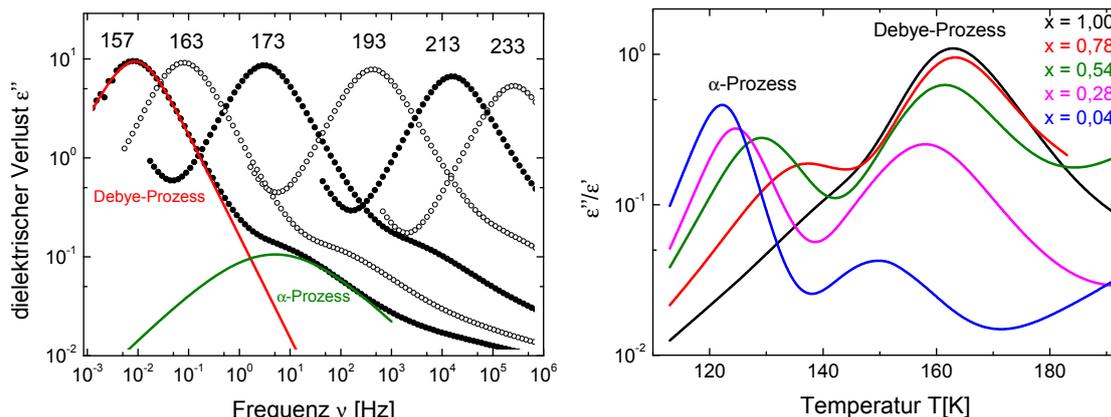
Abbildung 2.6.: Schematische 3D-Struktur der untersuchten Substanzen (Protonen: weiß, Kohlenstoffatom: grau, Sauerstoffatom: rot, Brom: dunkelrot). Neben dem verzweigten 2-Ethyl-1-Hexanol wird Butanol untersucht, sowie Mischungen von Butanol mit Brombutan, dessen Bromatom die OH-Gruppe ersetzt.

von Herbert Zimmermann (Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg) zur Verfügung gestellt. Der Deuterierungsgrad beträgt ca. 95%. Es wird, wie oben beschrieben, ein abgeschlossenes NMR-Röhrchen für die Studien verwendet.

2.5.2. Das Mischsystem von Butanol und Brombutan

Der Alkohol Butanol, $C_4H_{10}O$, wird in dieser Arbeit in der binären Mischung mit dem Halogenkohlenwasserstoff Brombutan, C_4H_9Br , untersucht. Die identische Alkylkette ermöglicht eine ideale Mischung der beiden Substanzen, wie [EG08] zeigt. Beispielsweise variiert die Glastemperatur linear zwischen $T_{g,cal} = 113,4$ K von Butanol [Mur93] und $T_{g,cal} = 103,3$ K von Brombutan [Mur94]. Abb. 2.7b zeigt in Form von temperaturabhängigen $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ -Werten die in Kapitel 2.4 angesprochene Zerstörung des Debye-Peaks mit steigender Konzentration an Brombutan. Zudem wird durch die Separation der beiden Peak die Trennung der beiden Zeitskalen τ_{Debye} und τ_{α} mit zunehmenden Brombutananteil sichtbar.

In dieser Studie werden ausschließlich lineare Isomere von n-Butanol und n-Brombutan genutzt, sodass daher auf das Präfix verzichtet werden kann. Voll protoniertes anhydriertes Butanol_{h10} und Brombutan_{h9} stammen von der Fa. Sigma Aldrich und werden ohne weitere Behandlung zur Probenpräparation genutzt. Die OH-deutერიerten Substanzen Butanol_{d1} sowie das an der Alkylkette deutერიerte Butanol_{d9} und Brombutan_{d9} mit einem Deuterierungsgrad von ca. 95%, 98% bzw. 98% stammen von Herbert Zimmermann (MPI, Heidelberg).



a) Dielektrische Verlustspektren von 2-Ethyl-1-Hexanol. Deutlich ist der starke, nicht verbreiterte Debye-Peak (rote Linie) sowie der schnellere und zugleich schwächere α -Peak mit einer symmetrischen Cole-Cole-Parametrisierung (grüne Linie) zu erkennen. Aus [Gai10a].
 b) $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ bei 58,5 kHz in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Konzentrationen der Butanol-Brombutan-Mischungen. Mit zunehmendem Brombutananteil verringert sich der dominierenden Debye-Prozess und beide Zeitskalen separieren. Aus [EG08].

Abbildung 2.7.: Resultate der dielektrische Spektroskopie für die untersuchten Stoffsysteme 2-Ethyl-1-Hexanol und Butanol-Brombutan.

Die Präparation der Mischungen findet in einer geschlossenen Stickstoffatmosphäre statt, um eine Kontamination der hygroskopischen Proben mit Wasser auszuschließen. Anschließend wird nach dem „Freeze-Pump-Thaw“-Verfahren die Probe im NMR-Röhrchen abgeschmolzen. Der molare Anteil

$$x = \frac{n_{\text{Butanol}}}{n_{\text{Butanol}} + n_{\text{Brombutan}}} \quad (2.12)$$

wird dabei wie folgt für die unterschiedlichen Mischungen eingewogen. Ein Mischsystem mit einer alleinigen Deuterierung der OH-Gruppe, x -Butanol_{d1} + (1 - x)-Brombutan_{h9}, wird mit folgenden Butanolanteilen hergestellt: $x = 1, 0,78, 0,52$ und $0,36$.

Des Weiteren wird das Mischsystem x -Butanol_{h10} + (1 - x)-Brombutan_{d9} mit einer deuterierten Alkylkette des Brombutans bei folgenden Alkoholanteilen untersucht: $x = 0,78, 0,54, 0,34, 0$. Der Fehler der Konzentration wird ungefähr auf $\pm 0,01$ abgeschätzt, wobei dies für die höher konzentrierten Alkoholproben eher eine pessimistische Annahme darstellt.

3. Kernmagnetische Resonanz

Die kernmagnetische Resonanz hat sich als leistungsstarke Technik in den verschiedensten Anwendungsgebieten erwiesen. Die nicht invasive Ankopplung von äußeren Magnetfeldern an die Kernspins erlaubt eine Vielzahl an unterschiedlichen Anwendungen dieser Technik: Von medizinischer Bildgebung mithilfe der Kernspintomografie [Bro03] über chemische Analytik [Hol08] bis hinzu Oberflächenanalysen in der Materialforschung [Blü06; Per07]. Zudem ist die Strukturaufklärung z.B. an Kristallen, Hohlraum-Strukturen oder Biomolekülen ein weiteres Einsatzfeld der Kernspinresonanz-Spektroskopie. Des Weiteren macht die Dynamikuntersuchungen über unterschiedliche Längen- (10^{-10} bis 10^{-3} m) und Zeitskalen (10^{-10} bis 10^1 s) in Kombination mit der Isotopenselektivität die Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance - NMR) zu einem mächtigen Werkzeug. Im Folgenden wird neben dem allgemeinem Prinzip der Kernspinresonanz speziell auf die Deuteronen-NMR und ihre besonderen Vorzüge für die Dynamikuntersuchungen eingegangen. Als Literatur für dieses Kapitel sei auf die umfassenden NMR-Standardwerke verwiesen: [Abr61; SR94; Spi78; Sli78].

3.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Die Basis der NMR-Spektroskopie bildet die Wechselwirkung eines Spinsystems von Atomkernen mit einem Kernspin $I \neq 0$ mit verschiedenen elektromagnetischen Feldern. Zum einen ermöglichen starke äußere Magnetfelder eine gezielte Manipulation des Spinsystems, zum anderen geben die schwächeren internen magnetischen sowie elektrischen Felder Auskunft über lokale Eigenschaften der Probe.

Ein starkes äußeres Magnetfeld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)^T$ weist in der Hochfeld-Näherung die Hauptrichtung der Probenmagnetisierung aus; ein zusätzliches magnetisches Wechselfeld \vec{B}_1 im MHz-Bereich dient zur Manipulation der Spins und wird in der Regel orthogonal zu \vec{B}_0 angelegt. Die Probenmagnetisierung resultiert aus dem jedem Kernspin I zugeordneten, magnetischen Moment $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ mit dem kernspezifischen gyromagnetischen Verhältnis γ . Ohne die Betrachtung weiterer Wechselwirkungen, spalten die $2I + 1$ entarteten Energieniveaus E_m durch das externe Magnetfeld gemäß des Zeeman-Effektes äquidistant auf:

$$E_m = -\hbar\gamma m B_0 = -\hbar m \omega_L. \quad (3.1)$$

Dabei entspricht die magnetische Quantenzahl m der z-Komponente des Kernmomentes und kann zwischen $\{-I, \dots, I\}$ genau $2I + 1$ Werte annehmen. ω_L bezeichnet die Larmorfrequenz und ist die Resonanzbedingung zur Spinsystemanregung; sie kommt der Energieaufspaltung ΔE gleich.

Mithilfe des Formalismus der Quantenmechanik kann dieses System durch einen allgemeinen Hamiltonoperator H beschrieben werden. Neben dem Zeeman-Hamiltonoperator H_Z beeinflussen noch andere Wechselwirkungen die Spinenergieeigenwerte. Die externe Wechselwirkung des manipulativen Hochfrequenzpulses der Stärke B_1 , der mit der Larmorfrequenz ω_L oszilliert, wird über den Hamiltonoperator H_{RF} beschrieben. Dadurch lassen sich gezielt Spinzustände generieren, um eine gewünschte Antwort der Probe zu erhalten. Die Antwort beinhaltet im optimalen Fall Informationen über die Eigenschaften der Probe, die durch interne Wechselwirkungen des Spinsystems mit seiner Umgebung übertragen werden. Die internen Wechselwirkungen H_{intern} lassen die Kerne als Sonden für die Umgebung fungieren, wodurch das Absorptionsmaximum von ω_L je nach Wechselwirkungstyp λ um $\Delta\omega_\lambda$ verschoben wird. Zu den internen Wechselwirkungen gehören z.B. die chemische Verschiebung (CS), die Dipol-Dipolwechselwirkung (DD), die J-Kopplung (J) und die Quadrupolwechselwirkung (Q). Zusammenfassend lässt sich das komplette System mit dem Gesamthamiltonoperator H als Summe der externen und internen Wechselwirkungen beschreiben:

$$H = \overbrace{H_Z + H_{\text{RF}}}^{H_{\text{extern}}} + \overbrace{\sum_{\lambda} H_{\lambda}}^{H_{\text{intern}}}. \quad (3.2)$$

Die externen Wechselwirkungen wirken experimentell auf die gesamte Probe und auch die Detektion erfolgt für das Gesamtspinsystem. Da es sich um ein Vielteilchenproblem handelt, kann für die Berechnung der Formalismus der Dichtematrix genutzt werden. Der Dichteoperator ρ beschreibt quantenmechanisch den Zustand eines Spinsensibles durch Überlagerung der Einteilchen-Zustände $|\Psi_i\rangle$ mit ihren Gewichten p_i :

$$\rho = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|. \quad (3.3)$$

Die Zeitentwicklung von $\rho(t)$ ist über den Hamiltonoperator $H(t)$ bestimmt. Die Liouville-von-Neumann Gleichung

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[H(t), \rho(t)] \quad (3.4)$$

beschreibt die Bewegungsgleichung. Ist der Hamiltonoperator zeitunabhängig, so ergibt sich aus Gleichung (3.4), dass die Zeitentwicklung mithilfe des Propagators $U = e^{iHt}$ gelöst werden kann:

$$\rho(t) = U^\dagger \rho(0) U. \quad (3.5)$$

Wechselwirkung	Kopplungsstärke c_λ	Größenordnung
J-Kopplung	1	0,01 kHz
chemische Verschiebung	γ_I	1 kHz
Dipol-Dipol	$-2\gamma_{I_1}\gamma_{I_2}$	10 kHz
Quadrupol	$\frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar}$	150 kHz

Tabelle 3.1.: Interne Wechselwirkungen der NMR und ihre Kopplungsstärke c_λ sowie eine Abschätzung der typischen Größenordnung für die ^2H -NMR. Die Kopplungsstärke der chemischen Verschiebung hängt von der Stärke des Magnetfeldes B_0 ab.

Eine freie Wahl der Basis ermöglicht die Verwendung von problemangepassten Basisoperatoren. Eine einfache Darstellung der Wechselwirkungen gelingt durch einen Basiswechsel von den Spinmatrizen I_α ($\alpha = x, y, z$) zu irreduziblen, sphärischen Tensoroperatoren $\hat{T}_{l,m}^\lambda$ [Spi78]. Diese berücksichtigen durch ihre Ähnlichkeit zu den Kugelflächenfunktionen die Symmetrie der Wechselwirkungen. Der Hamiltonoperator in Darstellung der irreduziblen Tensoroperatoren für die einzelnen Wechselwirkungen λ sieht wie folgt aus:

$$H_\lambda = c_\lambda \sum_{l=0}^{2I} \sum_{m=-l}^l (-1)^m \hat{T}_{l,m}^\lambda \hat{R}_{l,-m}^\lambda. \quad (3.6)$$

$\hat{R}_{l,-m}^\lambda$ wird als Kopplungstensor bezeichnet und beschreibt einen spinunabhängigen Anteil. c_λ gibt die Stärke der Kopplung an und ist in Tabelle 3.1 für verschiedene Wechselwirkungen beispielhaft für die Deuteronen-NMR aufgeführt.

Oft wird zur einfacheren Darstellung das zu behandelnde Problem vom starren Laborsystem in ein rotierendes Koordinatensystem transformiert. Dieses rotiert mit der Larmorfrequenz ω_L und ermöglicht so z.B. eine einfache Handhabung der RF-Pulse.

Dipol-Dipolwechselwirkung Beispielhaft sei hier auf die Dipol-Dipolwechselwirkung H_{DD} eingegangen für die zwischen einem homo- und einem heteronuklearen Anteil unterschieden werden kann. Für den homonuklearen Fall von einem Spin I und einem Spin J der gleichen Kernsorte ergibt sich folgender Säkularanteil des Hamiltonoperator [SR94]:

$$H_{\text{DD}}^{\text{hom}} = -\hbar \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2}{r_{IJ}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{IJ} - 1) (3I_z J_z - I \cdot J) \quad (3.7)$$

mit θ_{IJ} als Winkel zwischen dem Verbindungsvektor der Länge r_{IJ} der beiden Spins und dem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 und mit μ_0 als magnetische Permeabilität des Vakuums. Unter der heteronuklearen Wechselwirkung versteht man die Wechselwirkung zwischen zwei Spins I und S von Kernen unterschiedlicher Art, die sich in der Säkularnäherung wie folgt in H_{DD} ausdrückt:

$$H_{\text{DD}}^{\text{het}} = -\hbar \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1) (2I_z S_z). \quad (3.8)$$

Hierbei ist das Produkt der beiden gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma_I\gamma_S$ entscheidend für die Stärke der Wechselwirkung. Da formal jeder Spin mit jedem anderen wechselwirkt, und mindestens die ersten Nachbarn aufgrund der starken Ortsabstandsabhängigkeit von r^{-3} einen signifikanten Einfluss ausüben, ist diese Wechselwirkung als eine Vielteilchenwechselwirkung zu interpretieren. Für Messungen von dynamischen Eigenschaften einer Probe kann dieser Vielteilchenaspekt zu komplizierten Effekten führen und die Interpretation der Messergebnisse erschweren. Es würde sich anbieten, eine Einteilchenwechselwirkung als Sonde zu nutzen. Daher wird im folgenden Abschnitt auf die ^2H -NMR eingegangen, bei der die Quadrupolwechselwirkung die vorherrschende Rolle einnimmt. Als eine Besonderheit sei schon hier ihr Einteilchencharakter erwähnt.

3.2. Die ^2H -NMR im Besonderen

Die ^2H -NMR kennzeichnet sich durch ihre dominante Quadrupolwechselwirkung. Daher kann das Deuteron als lokale Sonde für molekulare Bewegung dienen. Neben einer kurzen Einführung dieser Wechselwirkung, wird auf die Verteilung der Resonanzfrequenzen in kondensierter Materie und die daraus resultierenden Spektren eingegangen. Auch wird erörtert, wie der Einteilchencharakter der Wechselwirkung sich hervorragend zum Studium von mikroskopischen Bewegungsprozessen eignet.

3.2.1. Die Quadrupolwechselwirkung

Deuteronen besitzen einen Kernspin von $I = 1$ und haben ein gyromagnetisches Verhältnis von $\gamma = 4,107 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$. Das nicht verschwindende Quadrupolmoment eQ wechselwirkt mit dem elektrischen Feldgradienten-Tensor (EFG) $V_{\alpha\beta}$ am Kernort. Aufgrund dieser Abhängigkeit ist diese Wechselwirkung sensitiv auf Änderungen der lokalen Ladungsverteilung. Beispielweise kann ein Kern mit einem Quadrupolmoment als Sonde für die elektronische Umgebung dienen. In dem Fall der Deuteronen ergibt sich der Feldgradient häufig entlang der Hauptrichtung der kovalenten Bindung, in welcher das ^2H -Atom eingebettet ist. Die Stärke der Quadrupolwechselwirkung ist in der Regel um ein Vielfaches stärker als die Dipol-Dipolwechselwirkung, siehe Tabelle 3.1. Für die Zeitentwicklung hat somit lediglich der Quadrupolbeitrag eine Bedeutung, wodurch sich in der ^2H -NMR für den Hamiltonoperator der führenden Wechselwirkungen folgende Gestalt ergibt:

$$H = H_{\text{extern}} + H_{\text{Q}}. \quad (3.9)$$

Dabei ist der Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung gegeben durch [Sli78]

$$H_{\text{Q}} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2}(I_{\alpha}I_{\beta} + I_{\beta}I_{\alpha}) - \delta I^2 \right]. \quad (3.10)$$

I_α, I_β sind Komponenten des Kernspins I und $V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial\alpha\partial\beta}$ ist der elektrische Feldgradienten-Tensor in kartesischen Koordinaten am Kernort. Wenn die potentialerzeugenden Ladungen außerhalb des Kerns liegen, ist der Tensor symmetrisch und spurlos. Es lässt sich ein Hauptachsensystem bestimmen, in dem der EFG in Diagonalgestalt vorliegt. Dort reduzieren sich die fünf unabhängigen Komponenten und es lässt sich der Asymmetrieparameter $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$ sowie der Anisotropieparameter $V_{zz} = eQ$ identifizieren.

Gleichung (3.6) lässt sich mit $\lambda = Q$ und für $I = 1$ und somit $l = 2$ mithilfe der irreduziblen Tensorelemente umschreiben zu [Spi78]

$$H_Q = \frac{eQ}{2\hbar} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m}^Q R_{2-m}^Q. \quad (3.11)$$

Der Tensor R_{2-m}^Q kann mit $V_{\alpha\beta}$ identifiziert werden, wobei beide Tensoren in unterschiedlichen Koordinatensystemen definiert sind. Eine Transformation vom Hauptachsensystem des EFG zum Laborsystem geschieht über die Wignerschen Rotationsmatrizen $D_{m,m'}^l$. Wenn man nun den Quadrupolbeitrag als kleine Störung zur Zeemanwechselwirkung betrachtet, ergibt sich in der ersten Ordnung der Störungstheorie folgende Gestalt für den Hamiltonoperator [SR94]:

$$H_Q^1 = \frac{\delta_Q}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1 - \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi)) \cdot T_{20}^Q, \quad (3.12)$$

$$= \omega_Q(\theta, \phi) \cdot T_{20}^Q \quad (3.13)$$

mit dem Anisotropieparameter¹ $\delta_Q = \frac{3e^2qQ}{4\hbar}$. Dabei ist die Säkularnäherung zur Anwendung gekommen, welche besagt, dass nur die mit I_z kommutierenden Beiträge von Relevanz sind. Hier bleibt nur der T_{20}^Q Zustand erhalten. Die Lage des EFG-Tensors relativ zum externen Magnetfeld \vec{B}_0 wird durch die Winkel θ sowie ϕ beschrieben.

Für axialsymmetrische EFG Tensoren ($V_{xx} = V_{yy}$) verschwindet der Asymmetrieparameter: $\eta = 0$. EFG-Tensoren entlang kovalenter Bindungen², wie im Falle von Kohlenstoff-Deuteron (CD) oder Sauerstoff-Deuteron (OD) Bindungen, rufen in guter Näherung ($\eta < 0.2$) eine axialsymmetrische Ladungsverteilung hervor. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (3.12) nochmals und die Aufspaltung der Energieniveaus hängt nur von der Polarwinkel-Orientierung des EFG zum äußeren Magnetfeld ab:

$$H_Q^1 = \frac{\delta_Q}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) [3I_z^2 - I(I+1)]. \quad (3.14)$$

¹Der Term $\frac{e^2qQ}{\hbar} = \frac{4}{3}\delta_Q$ wird als Quadrupolkopplungskonstante bezeichnet

²Die Elektronendichte in der zylindrischen und symmetrischen σ -Bindung ist hauptverantwortlich für die Ladungsverteilung am Deuteronkern.

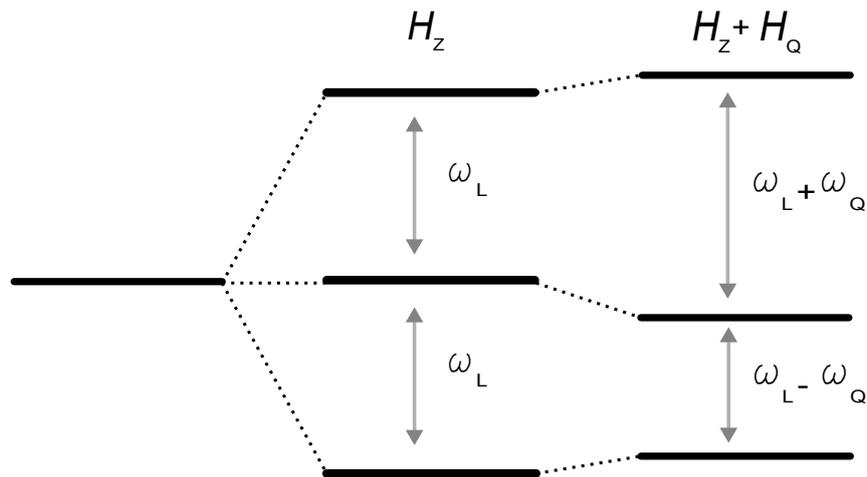


Abbildung 3.1.: Aufhebung der Entartung der Energieniveaus durch den Zeeman-Effekt sowie die quadrupol-bedingte Energieänderung eines 3-Niveausystem, wie z.B. eines Spin $I=1$ Teilchens, vgl. Gleichung (3.15).

Für die Energieniveaus des Gesamthamiltonoperators, gezeigt in Abbildung 3.1, ergibt sich somit unter Berücksichtigung von Gleichung (3.1) und (3.14) eine Verschiebung der Energieniveaus:

$$E_m = -\hbar m \omega_L + \frac{\delta_Q}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) [3m^2 - 2]. \quad (3.15)$$

Die Übergangsfrequenz zwischen den verschiedenen Niveaus

$$\omega_Q(\theta) = \frac{\delta_Q}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) = \frac{\delta_Q}{2} P_2(\cos(\theta)) \quad (3.16)$$

ist mit dem Legendrepolynom 2. Grades P_2 verknüpft. Zusammenfassend beschreibt H_Q eine lokale Wechselwirkung, die für kovalent gebundene Deuteronen sensitiv auf die Orientierung der Bindungsachse ist. Damit ist es möglich, Reorientierungsprozesse in deuterierten Substanzen zu untersuchen. Chemisch kann durch gezielte Isotopenmarkierung die Technik der ^2H -NMR lokal für einzelne Bereiche von Molekülen oder bestimmte Molekülgruppen eingesetzt werden.

3.2.2. Das ^2H -Spektrum

Neben vielen anderen Messgrößen, die über komplizierte Pulsfolgen generiert und ausgelesen werden können, bietet das Vorkommen einzelner Frequenzen ω_Q schon viele Hinweise auf die Struktur und die dynamischen Prozesse in der Probe. Die Linienformen eines Spektrums $S(\omega_Q)$ unterscheiden sich nicht nur für kristalline oder amorphe Substanzen, auch können unterschiedlich schnelle Bewegungen sowie deren Mechanismen bestimmt werden.

Dabei wird ausgenutzt, dass z.B. in einem kristallinen Festkörper nur bestimmte Winkelorientierungen der ^2H -Bindungsachse vorhanden sind. Dies würde im Falle eines Einkristalls ein Spektrum mit

nur wenigen Linienpaaren hervorrufen, abhängig von der Anzahl der im Kristall vorkommenden Orientierungen zum äußeren Magnetfeld. In einem Pulver, bei dem angenommen wird, dass die Verteilung an Orientierungen isotrop ist, zeigt sich ein kontinuierliches Spektrum, das nun näher erläutert wird.

Das Pake-Spektrum Für den einfachen Fall einer rotationssymmetrischen Ladungsverteilung mit $\eta = 0$ kann man durch die Winkelabhängigkeit von ω_Q nach Gleichung (3.14) das Spektrum analytisch berechnen. Jeder Winkelbeitrag zum Spektrum muss dabei so gewichtet werden, dass die korrespondierenden Intervalle in ω und θ gleich sind, was durch

$$S(\omega(\theta)) d\omega = P(\theta) d\theta \quad (3.17)$$

beschrieben wird. $P(\theta)$ gibt die Winkelverteilung an. In [SR94] wird nach kurzer Rechnung folgende analytische Gleichung angegeben:

$$S(\omega) = \frac{1}{\sqrt{6\delta_Q}} \frac{1}{\sqrt{\omega + \frac{1}{2}\delta_Q}} ; \quad -\delta_Q/2 \leq \omega \leq \delta_Q. \quad (3.18)$$

Diese beschreibt ein Pake-Spektrum [Pak48], welches in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Man erkennt zwei charakteristische Singularitäten bei $\pm \frac{1}{2}\delta_Q$. Das Gesamtspektrum hat eine Breite von $2\delta_Q$. Wie man außerdem der Abbildung 3.2 entnimmt, entspricht der Abstand der beiden Singularitäten $\Delta\nu_{\text{sing}}$ der Kopplungskonstante δ_Q . Dies ist jedoch nur für den Fall $\eta = 0$ gültig.

Größere η ergeben näher beieinanderliegende Singularitäten. Man kann diese anhand des experimentell gemessenen Spektrums η bestimmen, wobei gilt [Hae76]:

$$\Delta\nu_{\text{sing}} = \delta_Q(1 - \eta). \quad (3.19)$$

Linienformänderung von ^2H -Spektren Das gezeigte Pake-Spektrum tritt nur für Dynamiken langsamer als die charakteristische Zeitskala des Experimentes auf, in diesem Fall die Größenordnung der inversen Kopplung δ_Q^{-1} . Dynamische Prozesse können das Aussehen des Spektrums stark verändern, da Bewegungen einen effektiven, gemittelten EFG-Tensor hervorrufen können. Allgemein setzt sich das Spektrum aus den drei folgenden Anteilen zusammen [Sch85]:

$$S(\omega) = S_f(\omega) \int_{-\infty}^{\ln \tau_{\min}} G(\ln \tau) d \ln \tau + \int_{\ln \tau_{\min}}^{\ln \tau_{\max}} S_m(\omega, t_p, \tau) G(\ln \tau) d \ln \tau + S_s(\omega) \int_{\ln \tau_{\max}}^{\infty} G(\ln \tau) d \ln \tau, \quad (3.20)$$

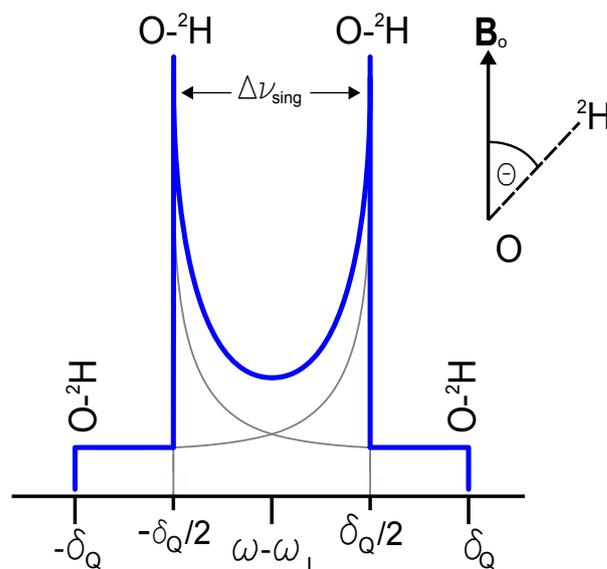


Abbildung 3.2.: Ein ^2H -NMR Pulverspektrum für $\eta = 0$. Dargestellt ist die spektrale Intensität in Abhängigkeit der winkelabhängigen Frequenz ω_Q . Die vier schematisch dargestellten O^2H -Bindungen symbolisieren die Lage zum äußeren Magnetfeld von $\theta = 0^\circ$ und 90° , nach [SR94].

Dabei beschreibt $G(\ln \tau)$ eine Verteilung an Korrelationszeiten. Findet die Dynamik auf sehr langsamen Zeitskalen im Vergleich zur inversen Kopplung statt ($\tau \gg \delta^{-1}$), so ist keine Änderung des Spektrums zu erwarten. Dies ist der dritte Beitrag von Gleichung (3.20) und ergibt das Subspektrum $S_s(\omega)$. Der Grenzfall sehr schneller Bewegungen ($\tau \ll \delta^{-1}$) mittelt den EFG-Tensor. Dies führt zu effektiven δ und η -Parametern und kann verschmälerte Spektren erzeugen, im Extremfall eines zu Null gemittelten Tensors aber auch völlig andere, z.B. lorentzartige Spektren. Dieser Anteil des Spektrums $S_f(\omega)$ findet sich im ersten Summanden der Gleichung (3.20) wieder. Für den Fall, dass $\tau \approx \delta^{-1}$ gegeben ist, spricht man von dem Bereich der Linienformänderung. Hier ändert sich die Gestalt des Spektrums als Funktion der Korrelationszeit, was durch den mittleren Term von Gleichung (3.20) beschrieben wird. Die in den Integrationsgrenzen auftretenden Zeiten τ_{\min} und τ_{\max} geben den Bereich an, indem das Spektrum sensitiv auf den jeweiligen Bewegungsprozess wird. Zudem wirkt sich der Pulsabstand t_p der Echopulsfolge auf die intermediären Linienformen S_m aus.

Für eine breite Verteilung an Korrelationszeiten können sogenannte Zweiphasenspektren auftreten. Dabei sind zwei unterschiedliche spektrale Anteile in einem Spektrum sichtbar. Eine temperaturabhängige Auswertung dieser Anteile liefert Informationen über die Breite der zugrundeliegenden Verteilung $G(\ln \tau)$. Hier sei auf Kapitel 8 verwiesen, indem mithilfe von random-walk Simulationen Probleme bei dieser Art der Analyse aufgezeigt werden.

Allgemein kann gesagt werden, dass sich aus den Informationen eines NMR-Spektrums viel über die Dynamik sowie die molekulare Geometrie des untersuchten Systems aussagen lässt. Im

nächsten Kapitel werden die besonderen Eigenschaften der ^2H -NMR mit stochastischen Prozessen in Verbindung gebracht, um molekulare dynamische Prozess zu beschreiben.

3.2.3. Stochastische Prozesse: Zusammenhang zwischen ^2H -NMR und molekularer Bewegung

Eine Besonderheit der ^2H -NMR liegt in der lokalen Natur der dominierenden Quadrupolwechselwirkung. Die Orientierung der Deuteronenbindung Ψ zum äußeren Feld ist nach Gleichung (3.12) die entscheidende Größe. Da Ψ starr mit der Molekülgeometrie verknüpft ist, ermöglicht dies dem Experimentator gezielt, Informationen über den Bewegungsprozess des Moleküls zu erlangen. Dabei lassen sich zum einen statische Informationen über die Geometrie der Bewegung gewinnen. Zum anderen lassen sich Zeitskalen der Reorientierung, also Informationen über die Dynamik messen. Das ermöglicht die Bewegung des Moleküls, charakterisiert über die Orientierung Ψ der ^2H -Bindung, als eine stochastische Variable einer Funktion $f(\Psi)$ aufzufassen. Neben der gezielten Auswertung von Fluktuationen von Ψ stellen Korrelationsfunktionen ein mächtiges Hilfsmittel dar. Im einfachsten Fall werden allgemein zwei Orientierungen Ψ zum Zeitpunkt t und $t + \tau$ miteinander korreliert:

$$\Phi(t, t + \tau) = \langle f(\Psi(t)) \cdot f(\Psi(t + \tau)) \rangle. \quad (3.21)$$

Mit den Klammern $\langle \dots \rangle$ wird ein Mittel über das gesamte Ensemble der Spins ausgedrückt. Dabei werden alle Orientierungen berücksichtigt, sodass sich in der gebräuchlichen Notation nach [vK92] folgende Zwei-Zeiten-Autokorrelationsfunktion ergibt:

$$\Phi(t, t + \tau) = \int \int f(\Psi_1) f(\Psi_2) P_{2|0}(\Psi_1, t; \Psi_2, t + \tau) d\Psi_1 d\Psi_2 \quad (3.22)$$

Mit der vereinigten Wahrscheinlichkeitsdichte $P_{2|0}(\Psi_1, t; \Psi_2, t + \tau)$ wird die Wahrscheinlichkeit ausgedrückt, dass zur Zeit $t + \tau$ die Orientierung Ψ_2 und zur Zeit t die Orientierung Ψ_1 vorliegt. Das physikalische System, dass in diesem Fall einer Reorientierungsdynamik entspricht, kann als Markov-Prozess beschrieben werden [vK92]. Dies bedeutet, dass die Zukunft des Systems nur vom aktuellen Zustand abhängt, und nicht von früheren Zeitpunkten. Umgangssprachlich ausgedrückt: das System hat kein Gedächtnis. Spielt die absolute Zeit t für den Prozess keine Rolle und hängt der Prozess selbst nur von der Zeitdifferenz τ ab, so spricht man von einem stationären Prozess. Daraus lässt sich die vereinigte Wahrscheinlichkeitsdichte $P_{2|0}$ in eine bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte $P_{1|1}$ und eine a priori-Wahrscheinlichkeitsdichte $P_{1|0}$ zerlegen:

$$\begin{aligned} P_{2|0}(\Psi_1, t; \Psi_2, t + \tau) &= P_{2|0}(\Psi_1; \Psi_2, \tau) \\ &= P_{1|1}(\Psi_2, \tau | \Psi_1) \cdot P_{1|0}(\Psi_1) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Die a priori-Wahrscheinlichkeitsdichte $P_{1|0}$ ist gerade die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Orientierung Ψ der Deuteronenbindung zu finden. Im Falle von Gläsern gibt gerade das flächennormierte Pake-Spektrum diese Wahrscheinlichkeitsdichte an, vgl. Gleichung (3.18). Die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte $P_{1|1}(\Psi_2, \tau | \Psi_1)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit die Orientierung Ψ_2 zur Zeit τ zu finden, unter der Bedingung, dass zur Zeit $\tau = 0$ die Orientierung Ψ_1 vorliegt. Damit beinhaltet $P_{1|1}$ die kompletten Informationen des Reorientierungsmechanismus. Die Korrelationszeit solcher Systeme lässt sich über den folgenden Mittelwert von $\Phi(\tau)$ definieren:

$$\tau_c = \int_0^{\infty} \frac{\langle f(\Psi(0)) \cdot f(\Psi(\tau)) \rangle}{\langle f(\Psi(0))^2 \rangle} dt. \quad (3.24)$$

Im einfachsten Fall ist der Abfall der gemessenen Korrelationsfunktion monoexponentiell mit $\Phi(\tau) \sim \exp(-\tau/\tau_c)$.

Mit verschiedenen NMR-Experimenten kann man z.B. mithilfe der stimulierten Echo-Methode direkt diese Korrelationsfunktion abtasten. Indirekt werden über Spektraldichten die Fourier-Transformierte einer Korrelationsfunktion in Form von Relaxationsmessungen bestimmt. Auch beruhen die random-walk Simulationen in Kapitel 7 auf dieser stochastischen Beschreibung des physikalischen Bewegungsprozesses.

3.3. Relaxationsmechanismen

Neben der gewollten Spinmanipulation durch HF-Pulse unterliegen die verschiedenen Spinzustände auch Relaxationsprozessen, die das Besetzungsniveau wieder in das thermische Gleichgewicht treiben. Verantwortlich dafür sind die nicht-säkularen Anteile des Hamiltonsoperators ($m = \pm 1, \pm 2$ für $l = 2$), die nicht mit dem Zeemanoperator H_z vertauschen. Die vielen internen Freiheitsgrade der potentiellen Energie des Systems erzeugen statistische Fluktuationen $F_{l,m}^\lambda$. Durch diese zeitlich veränderlichen Felder in der Probe werden zwischen den Zeeman-aufgespalteten $2m + 1$ Energieniveaus Übergänge induziert und die Niveaus irreversibel nach der Boltzmann-Statistik besetzt. Unterschiedliche Spinzustände zerfallen je nach Wechselwirkung λ dabei mit unterschiedlichen Raten. Dabei zerfallen die Zustände $T_{1\pm 1}^Q$ mit der Spin-Spin-Relaxationsrate T_2^{-1} zu Null. Der Zustand T_{10}^Q geht mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wieder in das durch das Curie-Gesetz beschriebene thermische Gleichgewicht über. Mit der Rate T_{10}^{-1} wird der Zustand T_{20}^Q zerstört. Allgemein beschreibt man die Fluktuationen über eine (normierte) Korrelationsfunktion

$$A_{l,m}^\lambda(\tau) = \frac{1}{\langle |F_{l,m}^\lambda(0)|^2 \rangle} \cdot \langle F_{l,m}^\lambda(0) \cdot F_{l,m}^\lambda(\tau) \rangle, \quad (3.25)$$

die über das gesamte Ensemble gemittelt wird. Für die gemittelte Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ gilt:

$$\langle \tau_c \rangle = \int_0^{\infty} A_{l,m}(\tau) d\tau. \quad (3.26)$$

Dabei stecken je nach Wechselwirkung unterschiedliche Information über den geometrischen Anteil des Hamiltonoperators in $A_{l,m}^\lambda$, z.B. Informationen über die Reorientierungsdynamik des EFG-Tensors für $\lambda = Q$. Bildet man die Fouriertransformierte dieser Autokorrelationsfunktion der fluktuierenden Felder A_m^λ , so erhält man die Spektraldichte [Tor82]

$$J_{l,m}^\lambda(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A_{l,m}^\lambda(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau. \quad (3.27)$$

Unter Berücksichtigung der Säkularnäherung und der Hochfeld-NMR-Annahme, dass die Zeitskala der Fluktuationen schneller ist als die Änderung des Dichteoperators ρ , ergibt sich nach [Spi78] ein allgemeiner Ausdruck für die Zeitabhängigkeit von $\rho(t)$. Für die heteronukleare DD-Wechselwirkung von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ($\lambda = DD$) sowie die Quadrupolwechselwirkung ($\lambda = Q$) folgt ein allgemeiner Ausdruck für die Spin-Gitter-Relaxation [Sch91; Tor82]:

$$\frac{1}{T_1} = C^\lambda [J_{2,1}(\omega_L) + 4J_{2,2}(2\omega_L)], \quad (3.28)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} C^\lambda [3J_{2,0}(0) + 5J_{2,1}(\omega_L) + 2J_{2,2}(\omega_L)], \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{T_{1Q}} = 3C^\lambda J_{2,1}(\omega_L). \quad (3.30)$$

Die allgemeine Korrelationsfunktion (3.25) kann explizit berechnet werden, wenn weitere Annahmen zum Bewegungsprozess getroffen werden. Unterschiedliche Sprungmodelle [Tor82], anisotrope Bewegungen [Woe62] oder zusätzliche interne Freiheitsgrade [Woe65] ergeben unterschiedliche Ausdrücke für die Spin-Gitter-Relaxation. Der einfachste Fall für $\lambda = Q$, der von einer isotropen Reorientierung ausgeht, führt zu

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \frac{\delta_Q^2}{3} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) [J_{2,1}(\omega_L) + 4J_{2,2}(2\omega_L)], \quad (3.31)$$

wobei in der ^2H -NMR oft wegen $\eta \approx 0$ gilt: $\delta_Q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \approx \delta_Q^2$.

Dieser Ansatz für die Relaxationsrate impliziert in Gleichung (3.25) eine isotrope Bewegung für die Fluktuationen $F_{l,m}^\lambda$, obwohl nur die fluktuierenden Anteile des Hamiltonoperators $H_\lambda(t)$ beitragen. Dies führt zu der erweiterten Korrelationsfunktion, die den statischen Anteil von H_λ berücksichtigt:

$$A_{l,m}^\lambda(\tau)^{\text{fluk}} \propto \langle F_{l,m}^\lambda(0) \cdot F_{l,m}^\lambda(\tau) \rangle - \langle F_{l,m}^\lambda(0) \rangle \cdot \langle F_{l,m}^\lambda(\tau) \rangle. \quad (3.32)$$

Im Falle einer isotropen Reorientierung verschwindet jedoch im ergodischen Mittel dieser statische Anteil $\langle H_\lambda(t) \rangle_{t=0} = 0$, sodass die berechneten Gleichungen für eine isotrope Bewegung ihre Gültigkeit behalten.[Sch91] Bei Wahl einer exponentiell zerfallenden Korrelationsfunktion

$$A_m^\lambda \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right), \quad (3.33)$$

für den Fall der isotropen Reorientierung, ergibt sich die von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) [Blo48] gefundene Spektraldichte

$$J_{\text{BPP}}(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (3.34)$$

Daraus folgt die T_1^{BPP} -Relaxationsrate:

$$\frac{1}{T_1^{\text{BPP}}} = \frac{2}{5} \frac{\delta_Q^2}{3} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_L^2 \tau_c^2} \right]. \quad (3.35)$$

Neben dieser Annahme einer exponentiellen Relaxation hat [Die90b] gezeigt, dass Deuteronen in der Hochfeld-NNR-Näherung unter der Voraussetzung eines ergodischen Systems unabhängig von der genauen Korrelationsfunktion immer exponentiell relaxieren. Treten z.B. in Gläsern gestreckt exponentielle Relaxationskurven auf, liegt eine Korrelationszeitenverteilung vor. Deren Auswirkungen auf die Spektraldichte und damit auf das Relaxationsverhalten werden nun diskutiert.

Einfluss einer Korrelationszeitenverteilung In Kapitel 2 wurde auf die statistische Beschreibung von amorphen Systemen eingegangen. Als Konsequenz der zur Beschreibung der Potentiallandschaft genutzten Energiebarrierenverteilung liegt nur in sehr seltenen Fällen eine einzelne Korrelationszeit τ_c vor. Aus diesem Grund kann man die Korrelationsfunktion entsprechend einer Verteilung $g(\tau)$ erweitern:

$$A(\tau) = \int \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) g(\tau) d\tau. \quad (3.36)$$

Als mögliche Verteilungen können nun verschiedene empirische Funktionen angenommen werden, z.B. eine Cole-Davidson- (CD), siehe Gleichung (2.4) oder eine symmetrische Cole-Cole- (CC) Verteilung, Gleichung (2.3). Die Spektraldichte J muss entsprechend abgeändert werden. Nach [Noa71] und [Bec88] ergibt sich

$$J(\omega) = \int g(\tau) \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau, \quad (3.37)$$

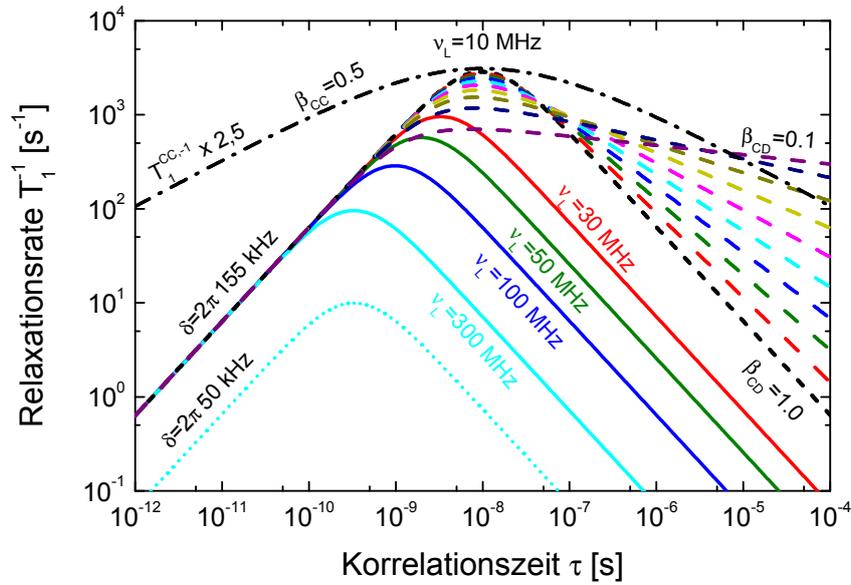


Abbildung 3.3.: Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} in Abhängigkeit der Korrelationszeit τ für verschiedene Larmorfrequenzen $\nu_L = \omega_L/(2\pi)$ und für unterschiedliche Kopplungen δ_Q . Außerdem ist für $\nu_L = 10$ MHz die Cole-Davidson-Rate $T_{1,CD}^{-1}$ für $\beta_{CD} = 0, 1$ bis zum BPP-Limit $\beta_{CD} = 1$ in 0,1er Schritten gezeigt. Die gepunktet-gestrichelte Linie zeigt die $T_{1,CC}^{-1}$ -Rate für $\beta_{CC} = 0, 5$, um einen Faktor 2,5 nach oben verschoben.

wobei sich für die unterschiedlichen Verteilungen folgende Spektraldichten berechnen:

$$J_{CD}(\omega) = \frac{1}{\omega} \frac{\sin(\beta \arctan(\omega\tau))}{(1 + \omega^2\tau^2)^{\beta/2}} \quad \text{mit } J(\omega \rightarrow 0) = \beta\tau \quad (3.38)$$

$$J_{CC}(\omega) = \frac{1}{2\omega} \frac{\cos((1 - \beta)\pi/2)}{\cosh(\beta \ln(\omega\tau)) + \sin((1 - \beta)\pi/2)} \quad (3.39)$$

Mithilfe dieser Spektraldichten ist es möglich, für eine isotrope Rotationsdiffusion die T_1 -Zeiten nach Formel (3.31) zu berechnen. In Abbildung 3.3 sind für verschiedene Spektraldichten Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} gezeigt. Dabei erkennt man verschiedene Phänomene. Das Maximum verändert seine Position gemäß

$$\omega\tau = 0,616 \quad (3.40)$$

für eine BPP-artige Spektraldichte J_{BPP} . Man erkennt, dass Cole-Davidson-verbreiterte Kurven kaum eine Verschiebung der Maximumsposition aufweisen. Symmetrische Cole-Cole-Verteilungen zeigen gar keine Verschiebung mit zunehmender Breite. Des Weiteren ergeben kurze Zeiten $\tau < \omega_L^{-1}$ für die J_{CD} und J_{BPP} die gleichen Relaxationsraten. Hingegen unterscheiden sich alle Raten deutlich für lange Zeiten im Bezug zum Ratenmaximum. Die Cole-Davidson- T_1 -Rate zeigt hier eine deutliche asymmetrische Verbreiterung und nähert sich für schmale Verteilungsbreiten ($\beta_{CD} \rightarrow 1$) der BPP-Rate an. Die Absoluthöhe der Rate wird weiterhin von der Kopplungsstärke festgelegt;

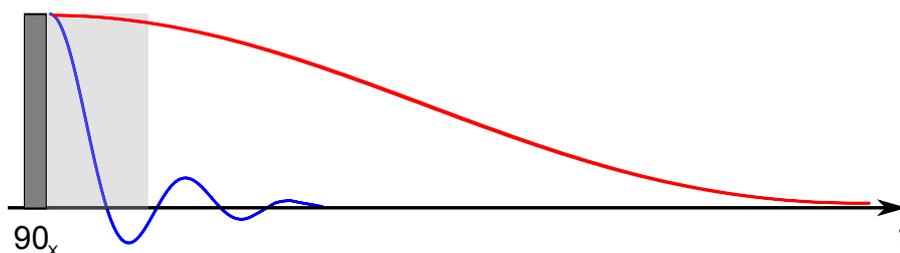


Abbildung 3.4.: FID-Pulsfolge: Blau eingezeichnet ein kurzer FID, der durch die Totzeit nicht detektierbar ist, graue Schattierung; der rote Verlauf beschreibt einen langen FID, der einem schmalen Spektrum entspricht.

hier sind zwei Beispiele für kurze ($\delta_Q = 2\pi \cdot 155 \text{ kHz}$) und lange T_1 -Zeiten ($\delta_Q = 2\pi \cdot 50 \text{ kHz}$) gezeigt.

In Kapitel 3.6.1 wird genau auf die Analyse solcher T_1 -Kurven eingegangen, mögliche Näherungen aufgezeigt und beschrieben, wie anhand von Messungen der Spin-Gitter-Relaxation in Abhängigkeit der Temperatur Rückschlüsse auf die Korrelationszeit gezogen werden können.

3.4. Echosequenzen

Echosequenzen werden in der NMR genutzt, um verschiedenste Experimente zu realisieren. Neben technischen Aspekten bieten Mehrpulseexperimente auch den Vorteil, gezielt verschiedene dynamische oder statische Eigenschaften zu beobachten. Im Folgenden werden einfache Echopulsfolgen vorgestellt, aber auch auf kompliziertere Messtechniken eingegangen, wie das stimulierte Echo und Pulsfolgen zur Messung von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen.

Dabei werden HF-Pulse genutzt, um die Magnetisierung zu manipulieren. Je nach Länge und Stärke des B_1 -Feldes kann man die Magnetisierung um einen definierten Winkel drehen, man spricht dann z.B. von einem $(90^\circ)_X$ -Puls oder $(\pi/2)_X$ -Puls. Die Phase bezüglich des rotierenden Koordinatensystems gibt an, ob die Drehung entlang der x- oder y-Achse vollzogen wird.

3.4.1. Der freie Induktionszerfall – FID

Das einfachste, gepulste Experiment ist ein einzelner Rechteckpuls, dessen Dauer und Amplitude die Magnetisierung aus der Gleichgewichtslage in die Detektierenebene klappt. Dieses als freier Induktionszerfall (free induction decay, FID) bekannte Experiment ermöglicht die Aufnahme des Zeitsignales $S(t)$. Dabei wird durch den Puls idealerweise die gesamte T_{10} -Magnetisierung in die $T_{1,\pm 1}$ -Zustände transferiert. Das Zeitsignal

$$S(t) = \text{Re}\langle e^{i\phi(0,t)} \rangle \quad (3.41)$$

mit der Phase

$$\phi(0, t) = \int_0^t \omega^\lambda(\tau) d\tau \quad (3.42)$$

kann per Fouriertransformation in das zugehörige Spektrum $S(\omega)$ überführt werden.

In Flüssigkeiten, in denen eine schnelle Molekülreorientierung stattfindet ($\tau_c < \delta^{-1}$), ist nur die mittlere Wechselwirkung $\bar{\omega}$ relevant. Wenn sich alle Wechselwirkungen zu null mitteln, $\bar{\omega} = 0$, ergibt das Spektrum unter Berücksichtigung der exponentiellen Spin-Spin-Relaxation ein Lorentz-Spektrum. Findet keine Bewegung statt, sollte man das in Kapitel 3.2.2 besprochene Pake-Spektrum messen. Diese Technik hat jedoch den Nachteil, dass bei kürzer werdenden Zeitsignalen ($\tau_c > \delta^{-1}$) der Hauptteil des Signals in der experimentellen Totzeit liegt. Aufgrund der internen Wechselwirkungen dephasiert das Signal schneller und kann nicht beobachtet werden. Aus diesem Grund werden Echo-Experimente, die diesen Nachteil überwinden, durchgeführt.

3.4.2. Das Hahnecho

Die Refokussierung der dephasierten Magnetisierung nach dem ersten 90° -Puls führt ein zweiter im Abstand t_p eingestrahler 180° -Puls durch. Diese Pulsabfolge, zu sehen in Abb. 3.5a, beschreibt das Hahnecho, durch das Wechselwirkungen, die linear in I_z sind, refokussiert werden [Hah50]. Darunter fallen z.B. die chemische Verschiebung oder Inhomogenitäten im äußeren Magnetfeld. Bildlich gesprochen invertiert der zweite Puls die Phase aller Spins, die somit zu einem Echo nach der Zeit t_p zusammenlaufen. In Flüssigkeiten findet diese Pulsfolge häufig ihre Anwendung. Des Weiteren werden über diese Pulsfolge in bewusst inhomogen gewählten Gradientenfeldern Echos erzeugt, die der Diffusionsmessung dienen. Für Untersuchungen an Festkörpern wird hingegen das im Folgenden beschriebene Festkörperecho eingesetzt.

3.4.3. Das Festkörperecho

Liegt die molekulare Reorientierungszeit der Probe in der Größenordnung von δ^{-1} oder darüber, so gibt das Festkörperecho (engl. Solid Echo, SE)-Zeitsignal

$$S(t) = \text{Re}\langle e^{i(\phi(t_p, t) - \phi(0, t_p))} \rangle \quad (3.43)$$

Informationen über den molekularen Bewegungsmechanismus. Über eine Fouriertransformation erhält man das dazugehörige Spektrum dieser Zweipulssequenz, die aus zwei um 90° phasenverschobenen Pulsen mit dem Abstand t_p besteht, abgebildet in Figur 3.5b. Dieses Echo refokussiert interne Wechselwirkungen, die einen quadratischen Anteil des I_z -Operators beinhalten [SR94]. Dazu zählt neben der Quadrupol- auch die Dipol-Dipolwechselwirkung. Beim Festkörperecho

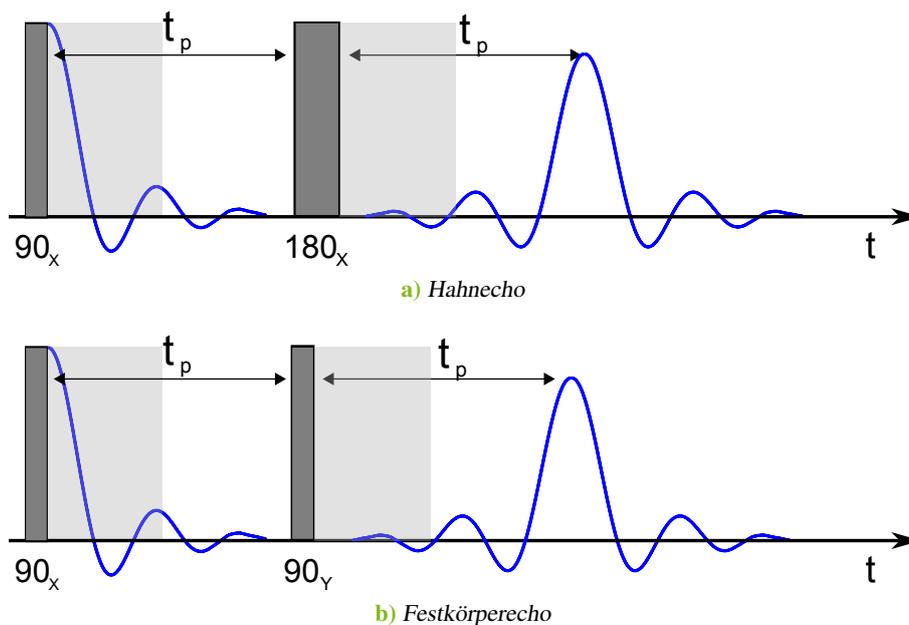


Abbildung 3.5.: Zweipulsfolgen mit einem Pulsabstand t_p , die ein Echo nach einer weiteren Zeit t_p erzeugen. Die graue Schattierung deutet die experimentelle Totzeit an, die mit dem Echo umgangen wird.

treten aufgrund der Phasendifferenz in Gleichung (3.43) Intensitätsverluste im Vergleich zum FID-Spektrum auf, wenn die Korrelationszeit der Bewegung in der Größenordnung von δ^{-1} ist. Dies wird häufig über eine reduzierte Intensität R beschrieben, wie in Kapitel 3.2.2 näher erläutert ist.

Da experimentell keine unendlich kurzen δ -Pulsen zu erzeugen sind, wird nur ein definierter spektraler Bereich durch den Puls angeregt. Dabei regen kurze Pulse ein breiteres Spektrum an. Aus diesem Grund werden Pulse mit hohen Leistungen in der Festkörper-NMR verwendet. Durch die endliche Dauer t_{Puls} müssen aber die Wechselwirkungen während des Pulses mit berücksichtigt werden [SR94; Hen84]. Es ergibt sich folgende Anregungsbreite pro Puls der Stärke ω_1 [Blo80]:

$$D(\omega) = \omega_1 t_{\text{Puls}} \frac{\sin\left(t_{\text{Puls}} \sqrt{\omega_1^2 + \frac{1}{4}\omega^2}\right)}{t_{\text{Puls}} \sqrt{\omega_1^2 + \frac{1}{4}\omega^2}}. \quad (3.44)$$

Für ein Festkörperecho folgt eine spektrale Dämpfung aufgrund der endlichen Pulslänge von

$$D_{\text{SE}}(\omega) = D(\omega)^3. \quad (3.45)$$

Näheres ist in [Now10] aufgeführt. Es lässt sich zusammenfassen, dass für typische 180°-Pulslängen von 5 μs alle Charakteristika eines 150 kHz breiten Pake-Spektrums mit einem Festkörperecho angeregt werden.

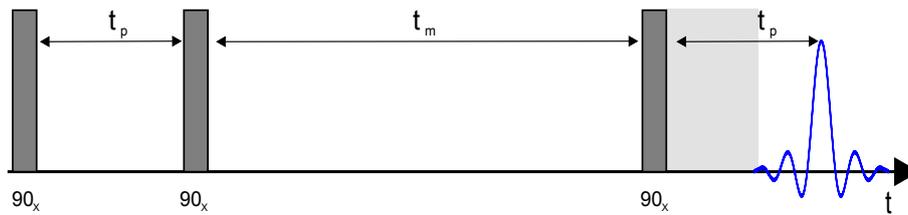


Abbildung 3.6.: Pulsfolge des stimulierten Echos. Den ersten beiden Pulsen im Abstand der Evolutionszeit t_p folgt eine längere Mischzeit t_m . Nach dem dritten Puls refokussiert das Echo nach der Zeit t_p .

3.4.4. Das stimulierte Echo

Mehrdimensionale NMR-Experimente ermöglichen den Zugang zu weiteren Informationen. Vor allem langsame Dynamiken können über die Korrelationen von zwei Frequenzen zu verschiedenen Zeiten gemessen werden. Für die Reorientierung langsamer Moleküle, die sich auf Zeitskalen im Bereich von Millisekunden bis Sekunden bewegen, sowie für langsame Diffusionsbewegungen wird das im Folgenden beschriebene stimulierte Echo verwendet [Jee67].

Das Experiment besteht primär aus drei HF-Pulsen, die eine erste Evolutionszeit t_p , eine anschließende Mischzeit t_m und das stimulierte Echo nach einer zweiten Evolutionszeit generieren, siehe Abbildung 3.6.

In der ersten Evolutionszeit wird die Phase $\phi(0) = \phi(0, t_p)$ der Spins durch die Resonanzfrequenz $\omega^\lambda(t)$ gemäß Gleichung (3.42) kodiert. In der Misch- sowie Evolutionszeit können molekulare Bewegungen oder andere Prozesse die Frequenz der einzelnen Spins verändern, was zu einer geänderten Phase $\phi(t_m, t_m + t_p)$ führt. Die Echoamplitude korreliert diese zwei Phasen zur Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion

$$F_2(t_p, t_m) = \langle \exp(i\phi(t_m)) \exp(-i\phi(0)) \rangle. \quad (3.46)$$

Die $\langle \dots \rangle$ stehen für ein Ensemblemittel über alle auftretenden Frequenzen $\omega^\lambda(0)$, $\omega^\lambda(t_m)$. Hierbei bedeutet die vereinfachte Nomenklatur $\phi(t_m) = \phi(t_m, t_m + t_p)$. Je nach Wechselwirkung λ und Spinsystem (Spin $I = 1/2$ bzw. $= 1$) ergeben sich unterschiedliche Experimente mit unterschiedlichen Phasenzyklen, die auf verschiedene Messgrößen sensitiv sind. Es wird nun getrennt auf die Fälle zur Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten sowie von Rotationsbewegungen eingegangen.

Das stimulierte Echo im statischen Gradientenfeld Mithilfe eines statischen Feldgradienten (SFG) der Stärke $g = \partial B_0 / \partial z$ entlang der B_0 -Achse wird die Position z der Kernspins in ihrer Frequenz ω kodiert:

$$\omega(z(t)) = \omega_L + \gamma g z(t). \quad (3.47)$$

Daraus ergibt sich die ortsabhängige Phase

$$\phi(z(t)) = \gamma g t_p z(t), \quad (3.48)$$

deren Zeitabhängigkeit nun Rückschlüsse auf die Translationseigenschaften der Moleküle in der Probe erlaubt. Oft wird in diesem Zusammenhang der Betrag des Streuvektors

$$q = \gamma g t_p \quad (3.49)$$

eingeführt, der die Analogie dieser Messmethode mit der Neutronenstreuung hervorhebt. Damit ergibt sich aus (3.46) folgende Korrelationsfunktion

$$S(t_p, t_m) = \langle \exp(iqz(t_m)) \exp(-iqz(0)) \rangle \sim S(q, t) \quad (3.50)$$

mit $S(q, t)$ als intermediäre Streufunktion [Her74; Fuj86].

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_{trans} wird in diesem Fall die 3-Puls-Sequenz, siehe Abb. 3.6, genutzt. Anschaulich dreht der erste 90° -Puls die Gleichgewichtsmagnetisierung in die Transversalebene.³ Nach der Evolutionszeit t_p bringt ein zweiter Puls die Kosinus- oder Sinuskomponente der Magnetisierung in die z -Achse zurück. Während der Mischzeit t_m können translative Bewegungen zu einer veränderten Frequenz führen. Abschließend refokussiert der dritte Puls die Magnetisierung wieder in der Transversalebene und das Echo tritt nach der Evolutionszeit t_p auf. Limitiert wird diese Messmethode durch die zusätzliche longitudinale Relaxation des Zustandes I_z während der Mischzeit. Auch kurze Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 lassen das Signal S während der Zeitdauer von $2t_p$ abklingen. Ist der Abfall des Echos mit der Mischzeit jedoch von diffusiver Natur und ein makroskopischer Diffusionskoeffizient existiert, kann nach [Gei98a] ein Zusammenhang zwischen dem Signalabfall und dem Diffusionskoeffizienten D_{trans} hergestellt werden. Für freie und isotrope Diffusion ergibt sich folgende Gleichung:

$$S(t_p, t_m) = S_0 \exp\left(-\gamma^2 g^2 t_p^2 \left(t_m + \frac{2}{3}t_p\right) D_{\text{trans}}\right). \quad (3.51)$$

In Kapitel 3.6.4 wird genauer auf die Messmethode eingegangen.

Das stimulierte Echo im homogenen Feld für $I = 1$ mit $\lambda = Q$ Für den Fall, dass die Hauptwechselwirkung durch die Quadrupolwechselwirkung $\lambda = Q$ gegeben ist, ist die Phase $\phi(t)$ analog zu Gleichung (3.42) durch

$$\phi(t) = \omega_Q(t) t_p \quad (3.52)$$

³In diese Arbeit werden Experimente an ^1H -Kernen vorgestellt. Da dieses Spin- $1/2$ -System durch die Pauli-Matrizen beschrieben werden kann, ist eine anschauliche Vorstellung der Magnetisierung als Vektoren möglich.

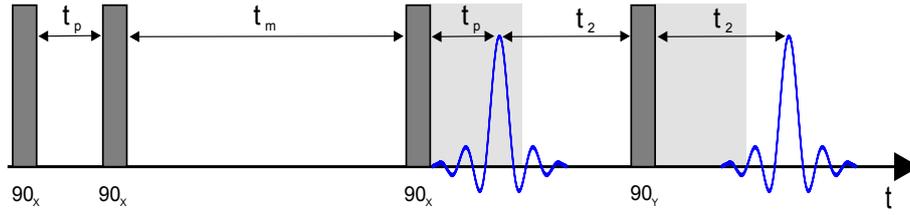


Abbildung 3.7.: Pulsfolge des stimulierten Echos inklusive eines abschließenden Festkörperechos, wodurch das Echo auch für kurze Evolutionszeiten t_p außerhalb der Totzeit (graue Schattierung) liegt.

charakterisiert, wenn während der Evolutionszeit keine molekulare Bewegung stattfindet. Da nach Gleichung (3.16) $\omega(\theta(t))$ gilt, können mithilfe dieser Wechselwirkung verschiedene Reorientierungsprozesse nachgewiesen werden. Im Folgenden werden die eingestrahlten Pulse durch δ -Funktionen approximiert, sodass keine dynamischen Prozesse innerhalb der Pulsdauer berücksichtigt werden. Weiterhin wird angenommen, dass einzig in der Mischzeit die Orientierungen der einzelnen Spins durch molekulare Bewegungen verändert werden. Dies führt zu einer geänderten Quadrupolfrequenz ω_Q , wodurch sich die veränderte Phase $\phi(t_m) = \omega_Q(t_m)t_p$ ergibt. Mit der Echoamplitude misst man die Korrelation dieser zwei Phasen in Form einer Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion

$$F_2(t_p, t_m) = \langle \exp(i\omega_Q(t_m)t_p) \exp(-i\omega_Q(0)t_p) \rangle. \quad (3.53)$$

Unterschiedliche Pulslängen und Phasen erzeugen verschiedene Zustände. Da es sich nun um ein Spin-1-System handelt, werden neben den anschaulichen $I_{x,y,z}$ -Zuständen weitere Kohärenzen angeregt. Somit kann die oben beschriebene Wirkung der einzelnen Pulse nicht auf diesen Fall übertragen werden. Das Generieren von Zwei-Quanten-Kohärenzen ($T_{2,\pm 2}$ -Zuständen) erfordert einen erweiterten Phasenzzyklus, siehe [Sch95]. Man kann zwei Arten des Experimentes erzeugen, sodass man zwischen dem Spin-Alignment-Experiment (SA) und dem Zeeman-Experiment (ZE) unterscheidet. Im ersten Fall liegt während der Mischzeit der $T_{2,0}$ -Zustand vor, wohingegen sich im ZE-Experiment die Spins während t_m im $T_{1,0}$ -Zustand befinden. Aus diesen Experimenten ergeben sich folgende Ein-Teilchen-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion gemäß Gleichung (3.53):

$$F_2^{SS}(t_p, t_m) = 3/4 \langle \sin(\omega_Q(t_m)t_p) \sin(\omega_Q(0)t_p) \rangle, \quad (3.54)$$

$$F_2^{CC}(t_p, t_m) = \langle \cos(\omega_Q(t_m)t_p) \cos(\omega_Q(0)t_p) \rangle. \quad (3.55)$$

Der Abfall des Signal wird neben der dynamischen Komponente auch durch Relaxationsprozesse gedämpft. Dies erweitert die Gleichungen (3.54) und (3.55) wie folgt:

$$F_2^{SS}(t_p, t_m) = 3/4 \left\langle \sin(\omega_Q(0)t_p) \sin(\omega_Q(t_m)t_p) \cdot \exp\left(-\frac{t_m}{T_{1Q}}\right) \exp\left(-\frac{2t_p}{T_2}\right) \right\rangle, \quad (3.56)$$

$$F_2^{CC}(t_p, t_m) = \left\langle \cos(\omega_Q(0)t_p) \cos(\omega_Q(t_m)t_p) \cdot \exp\left(-\frac{t_m}{T_1}\right) \exp\left(-\frac{2t_p}{T_2}\right) \right\rangle. \quad (3.57)$$

Diese Art von Experiment ermöglicht es, Aussagen über die Dynamik auf der Zeitskala der Mischzeit, also ms bis s zu treffen. Da das stimulierte Echo über die Quadrupolwechselwirkung sensitiv auf die Winkelveränderung zwischen der kovalenten ^2H -Bindung und dem angelegten B_0 -Feld ist, werden Reorientierungsprozesse detektiert. Dabei hat die Evolutionszeit die Rolle eines geometrischen Filters inne. Für lange Evolutionszeiten können in der Phase ϕ kleine Frequenzänderungen summiert werden, sodass das stimulierte Echo-Experiment sensitiv auf kleine Reorientierungen ist. Andersherum wird die Phase bei kleinen Evolutionszeiten nur durch große Frequenzänderungen von ω_Q beeinflusst. Die Evolutionszeit erlaubt einem den Zugriff auf statische Informationen des Bewegungsmechanismus. Daher kann es nötig sein, kurze Evolutionszeiten, die innerhalb einer experimentellen Totzeit liegen, zu messen. Zur Umgehung der Totzeit des Spektrometers wird die Echosequenz um einen zusätzlichen Puls erweitert. In der in Abb. 3.7 dargestellten Vier-Pulsfolge schließt sich dem stimulierten Echo ein Festkörperecho an. [Sch88] Die Analyse des Echozerfalls in Abhängigkeit der Mischzeit erfolgt in Kapitel 3.6.2.

3.4.5. Mehr-Zeiten-Korrelationsfunktionen

Mehr-Zeiten-Korrelationsfunktionen bieten den Zugang zu weiteren und detaillierteren Informationen über die Dynamik von unterkühlten Flüssigkeiten. Liegen in einem System zwei Arten von Bewegungsprozessen vor oder existieren unterschiedliche, dynamisch inäquivalente Umgebungen mit einer daraus resultierenden Korrelationszeitenverteilung, so können diese mit Vier-Zeiten-Korrelationen näher untersucht werden. Zudem kann zwischen homogenen und heterogenen dynamischen Systemen unterschieden werden.

Es wird die in Abbildung 3.8 dargestellt Pulsfolge genutzt [Hin98b]. Die sieben HF-Pulse beschreiben zwei hintereinander ausgeführte stimulierte Echo-Experimente, bei denen zwischen der ersten, zweiten und dritten Mischzeit t_{mi} unterschieden wird. Dabei ist zu erwähnen, dass die Spin-Spin-Relaxation während den Evolutionszeiten t_{pi} das Signal verringert. Auch hier beschreibt, analog zu Gleichung (3.53), eine Korrelationsfunktion die Phasenbeziehungen in den vier Evolutionszeiten t_{pi} mit der jeweiligen Phase $\omega_i t_{pi}$ [Böh01]

$$E_4(t_p, t_{m1}, t_{m2}, t_{m3}) \propto \left\langle e^{\pm\omega_1 t_{p1}} e^{\mp\omega_2 t_{p2}} e^{\pm\omega_3 t_{p3}} e^{\mp\omega_4 t_{p4}} \right\rangle \quad (3.58)$$

Die unterschiedlichen Misch- und Evolutionszeiten können je nach Experiment variiert oder konstant gehalten werden. Eine weitergehende Beschreibung dieser komplexen Pulsfolge erfolgt in Kapitel 3.6.3 unter der gezielten Fragestellung nach einer dynamischen Heterogenität und deren Lebensdauer.

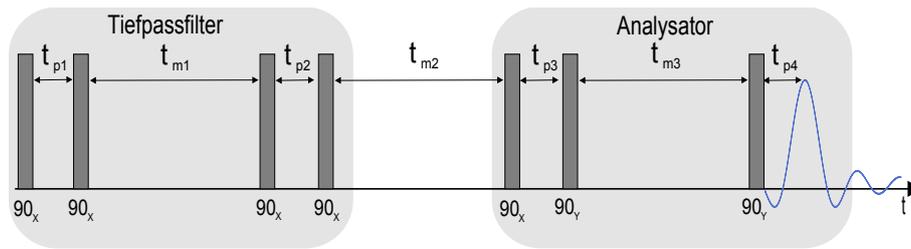


Abbildung 3.8.: Pulsfolge zur Messung von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen. Nach dem als Tiefpassfilter fungierenden ersten stimulierten Echo folgt mit einer weiteren stimulierten Echo-Pulsfolge ein Analysator. Dabei wird durch den Phasenzyklus nach dem vierten Puls ein $T_{1,0}$ -Zustand erzeugt.

3.5. Messung von Relaxationsprozessen

Relaxationsprozesse haben einen bedeutenden Einfluss auf das zu messende NMR-Signal. Die Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationsraten begrenzen die Anwendung der Echoexperimente und bestimmen zum größten Teil die experimentelle Messzeit. Des Weiteren beinhalten die Relaxationsraten Informationen über die dynamischen Prozesse in der Probe, siehe Kapitel 3.3, kodiert in der Spektraldichte $J(\omega)$. Eine genaue Analyse der Raten und deren Interpretation erfolgt im Rahmen des Kapitels 3.6.1 über die Dynamiken in Glasbildnern. In diesem Abschnitt werden zunächst die Experimente zur Bestimmung von T_1 - und T_2 -Zeiten vorgestellt. Dazu können unterschiedliche Experimente angewandt werden, die im Folgenden näher erläutert werden. Die Spin-Gitter-Relaxation lässt sich indirekt über das induzierte Signal in der xy -Ebene durch die $T_{1,\pm 1}$ -Zustände bestimmen. Die Spin-Spin-Relaxation beschreibt die Dephasierung dieser Spinzustände.

Spin-Spin-Relaxation T_2 Zur Messung der T_2 -Relaxationsrate wird in dieser Arbeit entweder ein Hahn- oder Festkörperecho benutzt. In beiden Fällen wird das Experiment mit dem Gleichgewichtszustand $T_{1,0}$ gestartet und die Echosignalhöhe in Abhängigkeit des Interpulsabstandes t_p bestimmt. Die direkte Dephasierung des Signals durch den FID (T_2^*) des ersten Pulses ist zusätzlichen Modulationen durch z.B. Magnetfeldinhomogenitäten unterworfen. Experimentelle Ungenauigkeiten im Pulswinkel werden durch Phasenzyklen behoben. Die gemessene Signalstärke M wird anhand

$$M(t_p) = M_0 \exp\left(-\left(\frac{2t_p}{T_2}\right)^{\beta_{T_2}}\right) + M_{\text{off}} \quad (3.59)$$

charakterisiert. Dabei beschreibt M_0 die Gleichgewichtsmagnetisierung und M_{off} die Signalamplitude für $t_p \rightarrow \infty$, wenn kein Echo mehr detektiert wird.

Spin-Gitter-Relaxation T_1 Zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsrate lassen sich zwei Methoden nutzen. Die erste beruht auf der Zerstörung der vorhandenen Magnetisierung (engl.

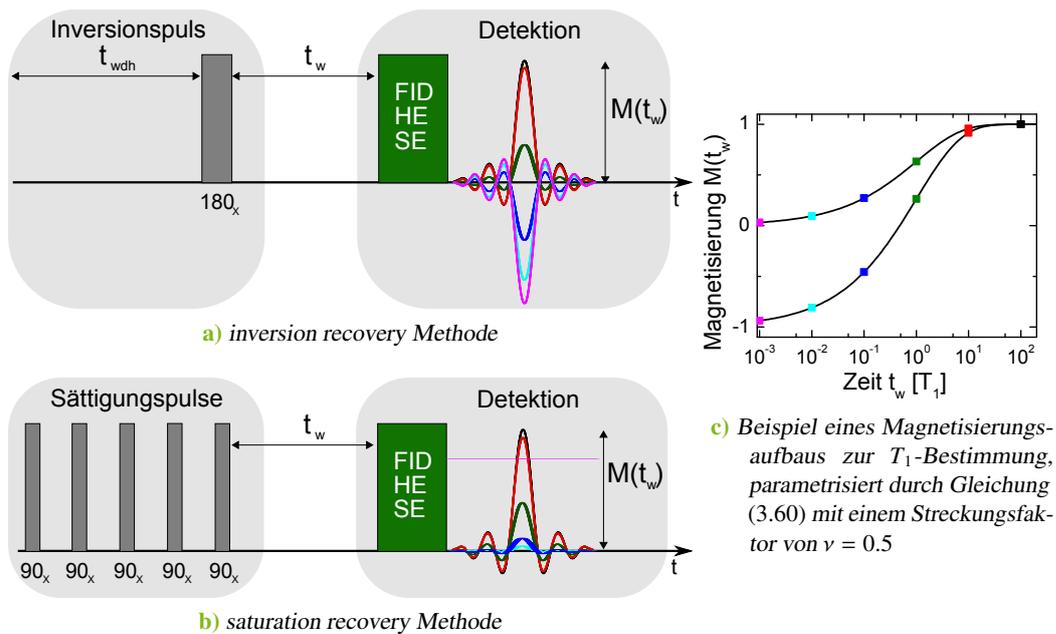


Abbildung 3.9.: Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 mit verschiedenen Methoden: Zur Detektion der Magnetisierung können ein FID, ein Hahn- oder ein Festkörperecho genutzt werden.

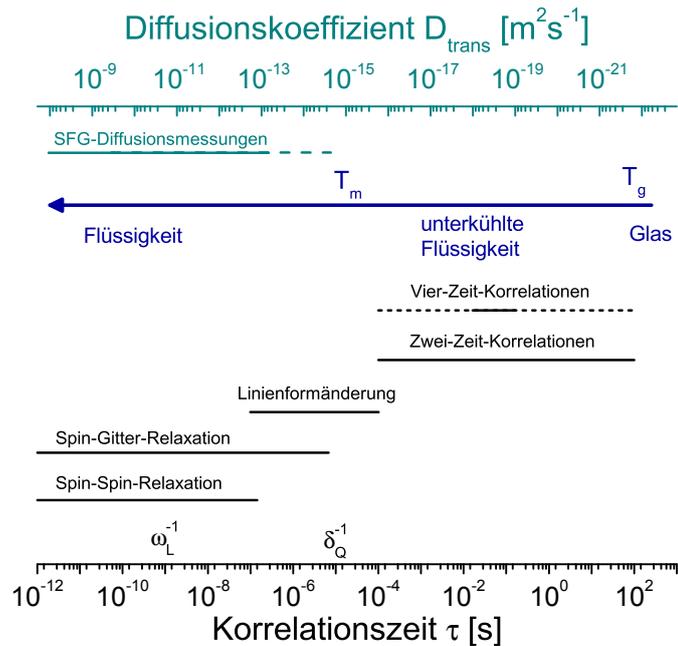
saturation recovery). Dies geschieht mithilfe eines 90° Puls-Kammes der das Spinsystem sättigt: d.h. die I_z -Magnetisierung wird zerstört.[Fre71] Für die zweite Methode wird die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 durch einen 180° -Puls invertiert (engl. inversion recovery)⁴. Anschließend relaxiert das System bei beiden Methoden wieder in das thermische Gleichgewicht. Nach einer Wartezeit t_w wird die Echoamplitude M detektiert. Dabei spielt es zunächst keine Rolle, welche Pulsfolge (Festkörper-, Hahnecho oder FID) genutzt wird. Da jedoch, je nach molekularem Prozess, vor allem in Festkörpern das Hahnecho nicht zur Refokussierung führt, wird für die Untersuchung der langsamen Dynamik in dieser Arbeit das Festkörperecho verwendet. Im Grenzfall schneller Bewegungen kommen hingegen FID und Hahnechopulsfolgen zum Einsatz. Der gemessene Magnetisierungsaufbau kann mit der Anfangsmagnetisierung M_{start} und dem Gleichgewichtswert M_0 für $t_w \rightarrow \infty$ mit

$$M(t_w) = (M_{\text{start}} - M_0) \exp\left(-\left(\frac{t_w}{T_1}\right)^{1-\nu}\right) + M_0 \quad (3.60)$$

beschrieben werden. Für die Sättigungsmethode beträgt im Idealfall $M_{\text{start}} = 0$, wohingegen für die Inversionsmethode $M_{\text{start}} = -M_0$ gilt. Die Zeitkonstante des Magnetisierungsaufbaus ist durch die Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} gegeben. Der Streckungsparameter $1 - \nu$ mit $\nu \in [0, 1]$ beschreibt eine mögliche Abweichung von einer rein exponentiellen Relaxation. Dies kann auftreten,

⁴Diese Methode benötigt eine längere Messzeit, da vor jedem 180° -Puls die Gleichgewichtsmagnetisierung vorliegen muss. D.h., die Wiederholzeit der Pulsfolge ist durch die zusätzliche Wartezeit von mind. $5T_1$ deutlich länger als bei der Sättigungsmethode.

Abbildung 3.10.: Übersicht der NMR-Messmethoden für glasbildende Flüssigkeiten. Die charakteristischen Zeitskalen ω_L^{-1} und δ_Q^{-1} liegen hier im Nano- bzw. Mikrosekundenbereich. T_g beschreibt die Glasstemperatur bei $\tau = 100$ s. Die Schmelztemperatur T_m ist hier willkürlich im μ s-Bereich gewählt. Der Diffusionskoeffizient ist nach Gleichung (2.8) über τ mit einer Sprungweite von $r = 3 \text{ \AA}$ verknüpft, nach [Böh01].



wenn die Ergodizität der Probe nicht mehr gewährleistet ist. Bei langsamer Dynamik, d.h. bei Korrelationszeiten in der Größenordnung von T_1 , tasten die Spins während der Relaxation nicht mehr alle räumlichen Umgebungen ab. Dadurch ergibt sich eine Superposition der einzelnen, lokalen Relaxationsraten. Die Auswertung dieser Magnetisierungskurven mit Gleichung (3.60) führt im Falle schneller Dynamik zum harmonischen Mittel $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ und im langsamen Fall zum zeitlichen Mittel $\langle T_1 \rangle$, siehe [Gei93b].

3.6. Bestimmung von dynamischen Prozessen in Glasbildnern

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten theoretischen Betrachtungen und experimentellen Methoden werden in dieser Arbeit vornehmlich dazu angewandt, um Informationen über die dynamischen Prozesse in glasbildenden Systemen zu erhalten. Zur Übersicht wird in den folgenden Abschnitten die Analyse der einzelnen Messgrößen erläutert. Temperaturabhängige Messungen erlauben Rückschlüsse auf Bewegungsprozesse in der Flüssigkeit bis hin zum Glas, wobei je nach Temperaturbereich unterschiedliche Verfahren angewandt werden, siehe Abbildung 3.10. Zunächst wird auf die Rotationskorrelationszeit eingegangen. Die Analyse der Relaxationszeiten erlaubt die Detektion von Rotationszeitskalen im Nanosekundenbereich. Mithilfe von Orientierungskorrelationsfunktionen, die über eine stimulierte Echo-Pulssequenz gemessen werden, können langsamere dynamische Prozesse beobachtet werden. Diese Technik ermöglicht es zudem, höhere Korrelationsfunktionen zu messen. Im Anschluss wird skizziert, wie Informationen über translative Bewegungen in Form des Diffusionskoeffizienten gewonnen werden.

3.6.1. Auswertung von Relaxationszeiten

Mit dieser hier vorgestellten Analyse­methode können Zeitskalen der molekularen Bewegung im Bereich von Nanosekunden ($\sim 1/\omega_L$) und kürzer erfasst werden. Kapitel 3.3 leitet den Zusammenhang zwischen den Relaxationsraten und der molekularen Dynamik her. Diese wird über die Spektraldichte $J(\omega)$ abgetastet. Unterschiedliche Spektraldichten führen daher zu unterschiedlichen Relaxationsraten. Experimentell ist man daran interessiert, aus temperaturabhängigen Daten Informationen über die Korrelationszeit $\tau(T)$ und deren empirische Verteilungen zu bekommen. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme befinden sich alle in der flüssigen Phase, sodass eine isotrope molekulare Reorientierung vorausgesetzt werden kann.

Als erste Herangehensweise dient zunächst eine BPP-Spektraldichte mit nur einer Korrelationszeit. Das Ratenmaximum ermöglicht die Bestimmung einer Korrelationszeit τ_{\max} gemäß Gleichung (3.40): $\tau_{\max}\omega_L = 0,616$. Um weitere Korrelationszeiten für unterschiedliche Temperaturen zu erhalten, müssen gewisse Näherungen getroffen werden.

Für tiefe Temperaturen, d.h. Bewegungen langsamer als die charakteristische Zeitskala $\omega\tau_c \gg 1$, ergibt sich aus Gleichung (3.35) eine frequenzabhängige Relaxationsrate:

$$\frac{1}{T_1^{\text{LT}}} = \frac{2}{3} \frac{\delta_Q^2}{\omega_L^2} \frac{1}{\tau}. \quad (3.61)$$

Die Hochtemperaturnäherung ($\omega\tau_c \ll 1$) ergibt eine ω_L -unabhängige Relaxationsrate von

$$\frac{1}{T_1^{\text{HT}}} = \frac{2}{3} \delta_Q^2 \tau, \quad (3.62)$$

deren Verlauf proportional zur Korrelationszeit τ ist. Diese beiden Näherungen gelten für einen isotropen Rotationsdiffusionsprozess sowie für $\eta = 0$, vgl. Gleichung (3.31). Die T_2 -Relaxationsrate zeigt in dieser Näherung den identischen Grenzwert: $1/T_1^{\text{HT}} = 1/T_2^{\text{HT}}$. Damit entspricht die Steigung von $\ln(1/T_1^{\text{HT}})$ aufgetragen gegen die inverse Temperatur der Aktivierungsenergie E_A für einen thermisch aktivierten Prozess. Auch für Cole-Davidson Spektraldichten J_{CD} ergibt sich dieses Hochtemperaturlimit:

$$\frac{1}{T_{1\text{CD}}^{\text{HT}}} = \frac{2}{3} \delta_Q^2 \tau = \frac{2}{3} \delta_Q^2 \tau_{\text{CD}} \beta_{\text{CD}}, \quad (3.63)$$

wobei die Korrelationszeit gerade das Produkt aus Streckungsparameter β_{CD} und Zeitkonstante τ_{CD} ist. Dies zeigt sich zudem in Abb. 3.3. Der Tieftemperaturast der Relaxationsrate besitzt eine andere Steigung, wobei in der $1/T$ -Darstellung hier eine effektive Energiebarriere $E_A\beta_{\text{CD}}$ beobachtet wird. Dies gilt für unterkühlte Flüssigkeiten solange die Ergodizität erhalten ist und aus der Messung das harmonische Mittel $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ folgt, siehe hierzu [Gei93b].

Neben diesen Näherungen kann auch die komplette Gleichung (3.31) zur Bestimmung der Korrelationszeit genutzt werden. Da für die Invertierung der komplexeren Spektraldichten J_{CC} bzw. J_{CD} keine analytische Lösung existiert, wird die Korrelationszeit numerisch bestimmt. Beispielsweise ist die Relaxationsrate im Falle der Cole-Davidson-Verteilung

$$\frac{1}{T_{1,CD}} = T_1^{-1}(\delta, J(\omega_L, \tau_{CD}, \beta_{CD})) \quad (3.64)$$

eine Funktion der Kopplung δ , der Larmorfrequenz ω_L , der Verteilungsbreite β_{CD} sowie der gesuchten Korrelationszeit $\tau = \tau_{CD}\beta_{CD}$. Für das jeweilige Experiment sind ω_L sowie die Kopplung δ_Q bekannt⁵. Da die Umkehrfunktion durch den zusätzlichen Parameter β_{CD} nicht eindeutig ist, werden weitere Datensätze hinzugezogen. Messungen bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen stellen eine mögliche Lösung dar, siehe [Dri88; Dri89; Sch92; Pös94].

Als Alternative kann auch die Spin-Spin-Relaxationsrate T_2^{-1} genutzt werden. [Rös84; Pös94; Kud97] Diese hängt nach Gleichung (3.29) ebenfalls von der Spektraldichte ab. Nutzt man nun sowohl T_1 - als auch T_2 -Datensätze, erhält man zwei unabhängig bestimmte Korrelationszeiten, die für die „richtige“ Wahl von β_{CD} eine Übereinstimmung zeigen sollten. Bei dieser Art der Analyse wird β_{CD} als temperaturunabhängig angenommen. Des Weiteren limitiert das T_2 -Minimum die Auswertung zu tiefen Temperaturen, da ab dieser Temperatur die Spin-Spin-Relaxation nicht mehr allein durch molekulare Dynamik hervorgerufen wird, sondern eine dipolare Spin-Spin-Dephasierung die Rate beeinflusst [Die95].

3.6.2. Auswertung von Orientierungskorrelationsfunktionen

Um langsame dynamische Prozesse in Gläsern mithilfe der NMR zu untersuchen, hat sich die Methode der stimulierten Echos etabliert [Böh01]. Wie in Kapitel 3.2.3 gezeigt, ist die Orientierung einer kovalenten Deuteronenbindung gut geeignet, um genauere Aussagen über den molekularen Bewegungsprozess zu erhalten. Die mithilfe des stimulierten Echos erzeugte Korrelationsfunktion f_2 des 2. Legendre-Polynoms $P_2(\cos \theta)$ ermöglicht die Bestimmung der Korrelationszeit τ_c . Dazu wird im allgemeinen Fall die Echohöhe für eine feste Evolutionszeit t_p in Abhängigkeit der Mischzeit t_m betrachtet. Die Korrelationsfunktion lässt sich mithilfe von

$$f_2(t_p, t_m) = (1 - Z_{t_p}) \exp\left(-\left(\frac{t_m}{\tau_c}\right)^\beta\right) + Z_{t_p}, \quad (3.65)$$

parametrisieren, siehe Teilbild in Abb. 3.11. Die Restkorrelation Z_{t_p} hängt vom Bewegungsprozess ab, sodass z.B. für endlich viele Orientierungen eine endliche Restkorrelation zu erwarten ist.

⁵Es wird angenommen, dass alle Frequenzbeiträge zur Relaxation beitragen. Ist dies nicht der Fall, so geht eine reduzierte, effektive Kopplung in die Rechnung ein.

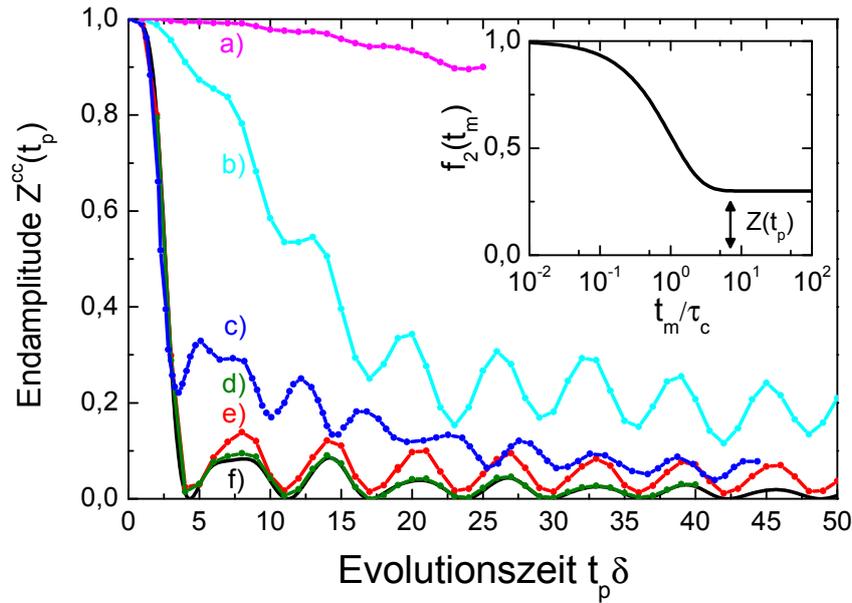


Abbildung 3.11.: Im Teilbild: Beispiel einer Korrelationsfunktion f_2 mit einer endlichen Restkorrelation $Z_{t_p}^{cc}$. Restkorrelation $Z_{t_p}^{cc}$ für verschiedene simulierte Bewegungsmodelle in Abhängigkeit der Evolutionszeit: a) Konusmodell mit Öffnungswinkel $\alpha = 1^\circ$, siehe Kapitel 7.2; b) Konusmodell mit Öffnungswinkel $\alpha = 5^\circ$; c) Tetraedersprungmodell für Wassermoleküle im Eisgitter, nach [Kir03]; d) Andersonmodell mit $\Delta\alpha = 20^\circ$, siehe Kapitel 7.2; e) Rotationsdiffusion mittels Andersonmodell mit $\Delta\alpha = 1^\circ$, f) Berechnete Restkorrelation für eine isotrope Reorientierung, siehe [Now10].

Genauer ergibt sich mit $Z_{t_p \rightarrow \infty} \propto 1/N$ die inverse Anzahl der N magnetisch unterscheidbaren Orientierungen im Limes großer Evolutionszeiten t_p . Ein Wert von Null hat zur Folge, dass im Limes langer Zeiten unendlich viele Orientierungen zur Verfügung stehen. Dies gilt z.B. für eine isotrope Bewegung, bei der jegliche Korrelation zerstört wird. Des Weiteren kann sich aufgrund der trigonometrischen Funktionen in der Korrelationsfunktion, siehe Gleichung (3.55) und (3.54), eine nicht verschwindende Restkorrelation ausbilden, die abhängig von der gewählten Evolutionszeit ist. Für den isotropen Fall folgt für einige t_p ein $Z_{t_p} \neq 0$. Der isotrope Fall kann zudem analytisch gelöst werden, siehe [Fuj86; Now10], für kompliziertere Bewegungsmodelle sind jedoch Simulationen zur Bestimmung der Restkorrelation nötig [Win03b; Win05]. Zusammenfassend gewährt diese Messgröße Zugriff auf statische Informationen des Bewegungsmodells. Die Evolutionszeit ähnelt der Funktion des Impulsübertrags q aus der Neutronenstreuung. Aus dieser Analogie heraus wird auch $Z_{t_p \rightarrow \infty}$ häufig als EISF (elastisch inkohärenter Strukturfaktor) bezeichnet. [Her74; Fuj86]

Weitere Informationen liefert die Untersuchung für verschiedene Evolutionszeiten. Die Phasenbeziehung $\omega_Q(t)t_p$ erlaubt über die Evolutionszeit Zugriff auf die Frequenzsensitivität. D.h., bei größeren Evolutionszeiten verursachen bereits kleine Frequenzänderungen einen Korrelationsverlust und eine Kleinwinkeldynamik kann detektiert werden. Im Falle von Glasbildnern ist dies ausführlich

am α -Prozess untersucht worden [Böh01]. Anisotrope Bewegungen wie z.B. Konusbewegungen zeigen ebenfalls eine charakteristische Abhängigkeit von Z_{t_p} . [Fuj86; Vog01a]

In Abb. 3.11 sind verschiedene Beispiele für Z_{t_p} aufgeführt. Diese verdeutlichen, dass die Messmethode unterschiedliche Bewegungstypen zu unterscheiden vermag. [Böh01]

Der zweite Parameter der Korrelationsfunktion, die Zeitkonstante τ_c des Abfalls, wird in dieser Arbeit mithilfe einer gestreckt exponentiellen Funktion beschrieben. Dabei ist es möglich, über β und τ_c mithilfe der Γ -Funktion die mittlere Zeitkonstante $\langle \tau \rangle$ zu berechnen, siehe Gleichung (2.6). Auch die Abhängigkeit der Korrelationszeit von der Evolutionszeit ist typisch für bestimmte Bewegungsmodelle. So zeigen Großwinkelsprungprozesse keine wesentliche Abhängigkeit und z.B. rotationsdiffusive Bewegungen eine t_p^{-2} -abhängige Korrelationszeit mit der Zeitkonstante des Elementarsprunges im Limes für lange t_p . Ausführlich wird im Simulationskapitel 7.2 auf diese Abhängigkeiten eingegangen.

3.6.3. Auswertung von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen

Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen ermöglichen einen detaillierten Blick in die Bewegungsprozesse von Festkörpern. Die in Kapitel 3.4.5 vorgestellte Pulsfolge kam nicht nur in Glasbildnern [Böh98b; Qi03; Qi00], sondern auch in Clathrathsystemen [Sch09] oder kristallinen Ionenleitern [Vog04] zur Anwendung. Im Folgenden werden zwei Experimente vorgestellt, die die Detektion von dynamischen Heterogenitäten in der Probe erlauben und gezielt nach möglichen Austauschzeiten τ_{ex} suchen.

Detektion von dynamischer Heterogenität – Die G_4 -Funktion Eine dynamische Heterogenität kann mittels einer speziellen Wahl der verschiedenen Mischzeiten in der Pulsefolge, Abb. 3.8, bestimmt werden. Bei dieser G_4 genannten Funktion werden alle Evolutionszeiten t_p konstant gehalten. Durch eine feste erste Mischzeit t_{m1} selektiert das erste stimulierte Echo ein Subensemble aus der vorliegenden Verteilung $G(\ln \tau)$ und fungiert als „Tiefpassfilter“, wobei t_{m1} die Effizienz des Filters einstellt. Ein direkt im Anschluss ausgeführtes zweites stimulierte Echo, t_{m2} im μs -Bereich, untersucht auf diese Weise nur dieses langsame Spinensemble. Die Echoamplitude G_4 , gemessen in Abhängigkeit der Mischzeit t_{m3} , ist bei diesem Experiment ebenfalls mit einer Korrelationsfunktion verknüpft, die nun die Zeit τ_4 des langsamen Subensembles analysiert. Durch Variationen der Pulsphasen und Pulslängen werden analog zum stimulierten Echo verschiedene Funktionen erzeugt. Es gilt nach [Böh96] folgende gewichtete Summe:

$$G_4^{voll}(t_{m3}) = \frac{1}{4}(G_4^{cccc} + 4/3G_4^{sscc} + 4/3G_4^{ccss} + 16/9G_4^{ssss}) \propto \langle \cos([\omega_1 - \omega_2]t_p) \cos([\omega_3 - \omega_4]t_p) \rangle \quad (3.66)$$

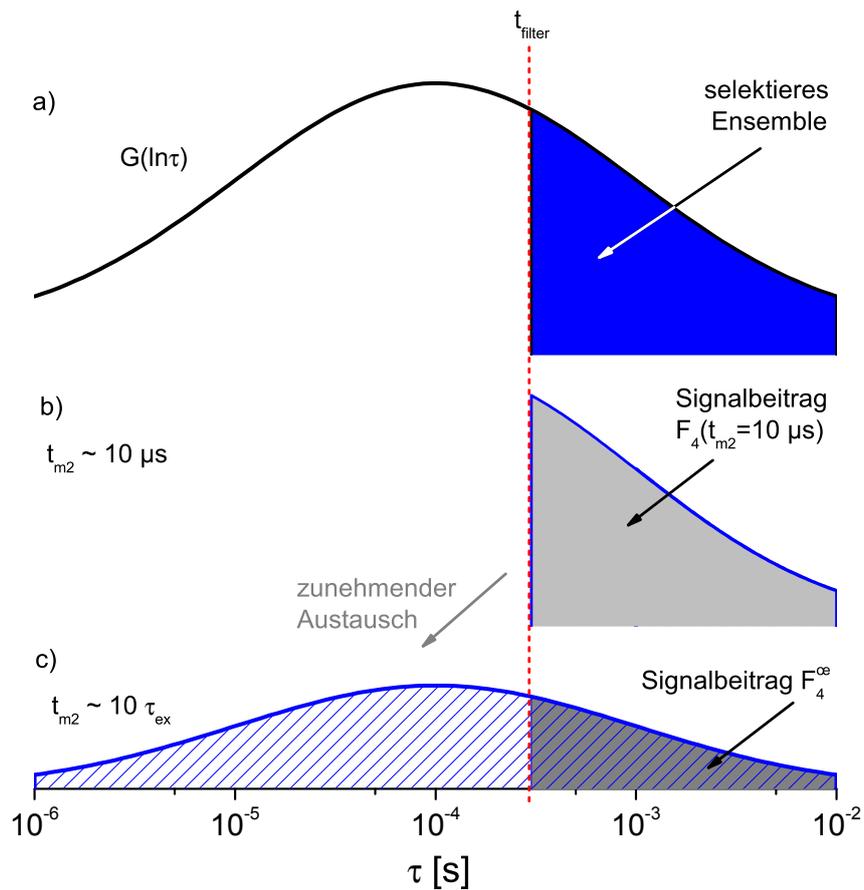


Abbildung 3.12.: Vereinfachte Erklärung eines F_4 -Experimentes zur Detektion einer dynamischen Heterogenität: a) Selektion eines Subensembles aus der Verteilung $G(\ln \tau)$ mithilfe des ersten stimulierten Echos (blaue Fläche). b) Es gibt keinen Austausch bzw. es hat noch kein Austausch stattgefunden. Der Analysator filtert nochmal die unverändert Selektion (graue Fläche), ein maximaler Signalbeitrag entsteht. c) Für lange Mischzeiten ($t_{m2} > \tau_{ex}$) erreichen alle selektierten Spin jede mögliche Umgebungen (graue Fläche = blau gestreifte Fläche). Der Analysator selektiert abermals (dunkel graue Fläche), ein reduziertes Signal (F_4^∞) wird detektiert.

Die gemessene Echoamplitude in Abhängigkeit von der dritten Mischzeit wird analog zum stimulierten Echo mit Gleichung (3.65) analysiert. Im Falle einer heterogenen Dynamik ist die Korrelationszeit τ_4 des G_4 -Experimentes länger als die Zwei-Zeiten-Korrelationszeit τ_c . Abhängig von der Filterstärke verändert sich $\tau_4(t_{m1})$. Im homogenen Grenzfall, in dem keine Selektion möglich ist, ist die Korrelationszeit der gefilterten Messung gleich der Korrelationszeit der Zwei-Zeiten-Korrelation $\tau_4 = \tau_c$. Diese Zusammenhänge sind nur unter der Annahme gültig, dass es keine Rücksprungwahrscheinlichkeit für die Spins während der Mischzeiten gibt [Vog04].

Austausch zwischen Subensembles – Die F_4 -Funktion Liegt eine dynamische Heterogenität vor, ist von Interesse, ob die unterschiedlichen Bereiche untereinander austauschen. Mit dem nachfolgend beschriebenen Experiment ist es möglich zu prüfen, ob eine dynamische Heterogenität

statisch, also zeitlich stabil, ist. In der Pulsfolge, Abb. 3.8, werden die Mischzeiten t_{m1} und t_{m3} konstant auf demselben Wert t_{filter} festgehalten, der ungefähr der Korrelationszeit τ_c entspricht. Es wird demnach, neben dem ersten Tiefpassfilter, mithilfe des zweiten stimulierten Echos ein „Analysator“ generiert. Zur Bestimmung einer Austauschzeit wird der Abstand t_{m2} dieser beiden stimulierten Echos variiert. Eine Variation der Pulsphasen und Pulslängen liefert folgende Funktionen, die gewichtet addiert werden:

$$F_4(t_{m2}) = \frac{1}{4}(F_4^{cccc} + 4/3F_4^{sscc} + 4/3F_4^{ccss} + 16/9F_4^{ssss}) \quad (3.67)$$

Eine einfachste Interpretation dieses Experiments könnte wie folgt aussehen. Fällt die Amplitude des F_4 -Echos mit längerem t_{m2} ab, so existiert ein Austausch zwischen schnell und langsam reorientierenden Subensembles. Der Analysator dämpft die während t_{m2} dazugekommene schnelle Spezies, sodass eine Austauschzeit τ_{ex} über den Zerfall bestimmt wird. Die Analyse der Signalstärke erfolgt wieder mithilfe von Gleichung (3.65). Bleibt die Amplitude konstant, ändern sich während t_{m2} die Anteile der schnellen und langsamen Spins nicht und die Heterogenität erscheint statisch. Dabei ist zu beachten, dass die während t_{m2} wirkende Spin-Gitter-Relaxation berücksichtigt wird. Einen genaueren Blick verschafft Abb. 3.12. Die mithilfe des ersten stimulierten Echos gefilterte Verteilung, Abb. 3.12 a), ist für kurze Mischzeiten t_{m2} zeitlich stabil, d.h. es hat kein Austausch stattgefunden. Das zweite stimulierte Echo, der Analysator, lässt diese Verteilung ungehindert passieren und dieses Subensemble trägt komplett zum Echo bei, Abb. 3.12 b). Vergrößert man den Abstand zwischen Filter und Analysator, strebt das selektierte Subensemble aufgrund der Austauschprozesse wieder dem Gleichgewicht zu. D.h. für große Austauschraten wird wieder die komplette Verteilung $G(\ln \tau)$ von den phasenmarkierten Spins abgetastet. Der Analysator selektiert ein langsames Subensemble dieser Verteilung, welches nun zum Echo refokussiert wird. Daher nimmt der Signalbeitrag mit zunehmendem Austausch ab und stellt die Zeitskala des Austausches τ_{ex} dar, Abb. 3.12 c). Für lange t_{m2} stellt sich ein endlicher Wert F_4^∞ ein, der eine Messgröße für den Anteil der gefilterten Moleküle darstellt. Die Filterzeit t_{filter} definiert dabei Zeitskala der schnellen bzw. langsamen Moleküle.

3.6.4. Messung von Diffusionskoeffizienten

Der makroskopische Diffusionskoeffizient D_{trans} kann mithilfe von inhomogenen Magnetfeldern bestimmt werden, siehe Kapitel 3.4.4. In dieser Arbeit wird die ^1H -NMR unter Anwendung von Hahn- und stimulierten Echos zur Datenaufnahme genutzt. Die im statischen Feldgradienten gemessenen ^1H -NMR-Signale lassen sich gemäß Gleichung (3.51) beschreiben. Der Abfall der stimulierten Echos in Abhängigkeit von der Mischzeit t_m für verschiedene fixierte Evolutionszeiten

t_p kann mit einer exponentiellen Funktion parametrisiert werden. Dabei ergibt sich für eine freie, isotrope, dreidimensionale Diffusion ein rein exponentielles Verhalten:

$$S(t_p, t_m) = \hat{S}_0(t_p) \exp\left(-\gamma^2 g^2 t_p^2 t_m D_{\text{trans}}\right) \sim \exp\left(\frac{t_m}{\tau_c}\right). \quad (3.68)$$

Die Zeitkonstante τ_c zeigt eine für die Diffusion typische t_p^{-2} -Abhängigkeit sowie eine lineare Abhängigkeit vom inversen Diffusionskoeffizienten:

$$\tau_c = \frac{1}{D_{\text{trans}}} \cdot \frac{1}{\gamma^2 g^2 t_p^2}. \quad (3.69)$$

Wird die t_p -Abhängigkeit von τ_c mithilfe des Streuvektors q ausgedrückt, siehe Gleichung (3.49), lässt sich über den folgenden Zusammenhang in einer linearen Darstellung von $\tau_c(q^{-2})$ der Diffusionskoeffizient D_{trans} aus der inversen Steigung bestimmen:

$$\tau_c = \frac{1}{D_{\text{trans}}} \cdot q^{-2}. \quad (3.70)$$

Den Signalabfall eines Hahnechos mit größer werdendem Pulsabstand t_p beschreibt Gleichung (3.51) für $t_m = 0$. Dabei ergibt sich über

$$S(t_p) = S_0 \exp\left(-\frac{2}{3} \gamma^2 g^2 t_p^3 D_{\text{trans}}\right) \quad (3.71)$$

eine typische t_p^3 -Abhängigkeit des gemessenen Signals. Aus diesem kann ebenfalls der Diffusionskoeffizient D_{trans} ermittelt werden. Die Grenzen dieses Verfahrens durch z.B. Relaxationseffekte sind in [Gei98a] ausführlich beschrieben.

Teil II.

Experimentelle Ergebnisse

4. Untersuchungen am Monoalkohol 2-Ethyl-1-Hexanol

Der Ursprung des Debye-Prozesses in Monoalkoholen, der fast ausschließlich mit Methode der dielektrischen Spektroskopie beobachtet wird, wird im Folgenden mithilfe der im vorherigen Kapitel eingeführten NMR-Techniken aufgeklärt. Die Monoalkohole zeigen infolge der einzigen Hydroxylgruppe eine langsame Reorientierungsdynamik in Form des Debye-Prozesses, obwohl bei anderen Glasbildnern oft die strukturelle Relaxation die langsamste beobachtete Zeitskala ist, siehe Kapitel 2.4. Andere Techniken neben der dielektrischen Spektroskopie, wie z.B. die Kalorimetrie oder mechanische Relaxationsexperimente, liefern keine Signaturen eines Debye-Prozesses. Da die nicht invasive Methode der Kernspinresonanz sich hervorragend eignet, um dynamische Prozess in unterkühlten Flüssigkeiten zu studieren, wird die Methode in dieser Arbeit eingesetzt, um speziell die mikroskopischen Ursachen des Debye-Prozesses in den Monoalkoholen zu untersuchen. Der Einfluss von Wasserstoffbrückennetzwerken und die damit verbundene funktionelle Hydroxylgruppe stehen im besonderen Fokus der NMR-Experimente. Speziell die schon lange vermuteten Kettenstrukturen in der Flüssigkeit aufgrund der Wasserstoffbrücken werden näher beleuchtet. In diesem Zusammenhang erfolgt eine Analyse diverser Daten aus unterschiedlichen NMR-Experimenten, um zu klären, ob ein Zusammenhang zwischen dem Debye-Prozess der dielektrischen Spektroskopie und der Dynamik der Hydroxylgruppe existiert.

Dieses Kapitel stellt die experimentellen Ergebnisse der ^2H -NMR an dem Monoalkohol 2-Ethyl-1-Hexanol (2E1H) vor. Eine selektiv deuterierte Probe an der OH-Gruppe ermöglicht Analysen über einen weiten Temperaturbereich von der (unterkühlten) Flüssigkeit bis hin zum amorphen Zustand. Entsprechend der Temperatur werden die Ergebnisse in zwei Bereiche gegliedert. Zunächst wird auf den Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g eingegangen. Dabei werden neben ^2H -NMR Spektren auch Relaxationsmessungen sowie stimulierte Echo-Experimente präsentiert. Hierbei wird gezeigt, dass die Zeitskala der Bewegung der OH-Gruppe eine gesonderte Stellung einnimmt. Anschließend werden Korrelationsexperimente vom Glaszustand des Monoalkohols, d.h. für $T < T_g$, vorgestellt, um diesen Glasbildner weiterführend zu charakterisieren und Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu anderen glasbildenden Flüssigkeiten zu erörtern. Eine ausführliche Diskussion der gewonnenen Resultate dieser Substanz und der in Kapitel 5 untersuchten Butanol-Brombutan-Mischungen erfolgt im Kapitel 6.

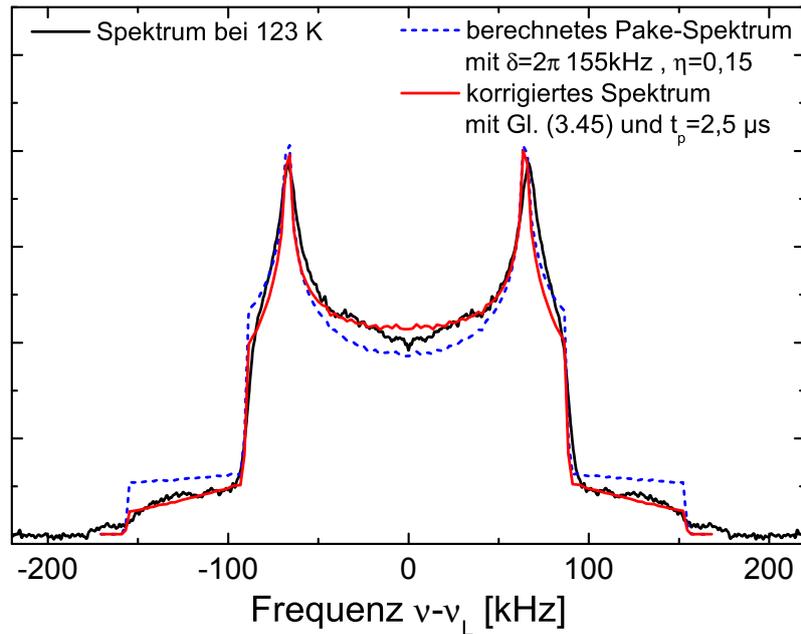


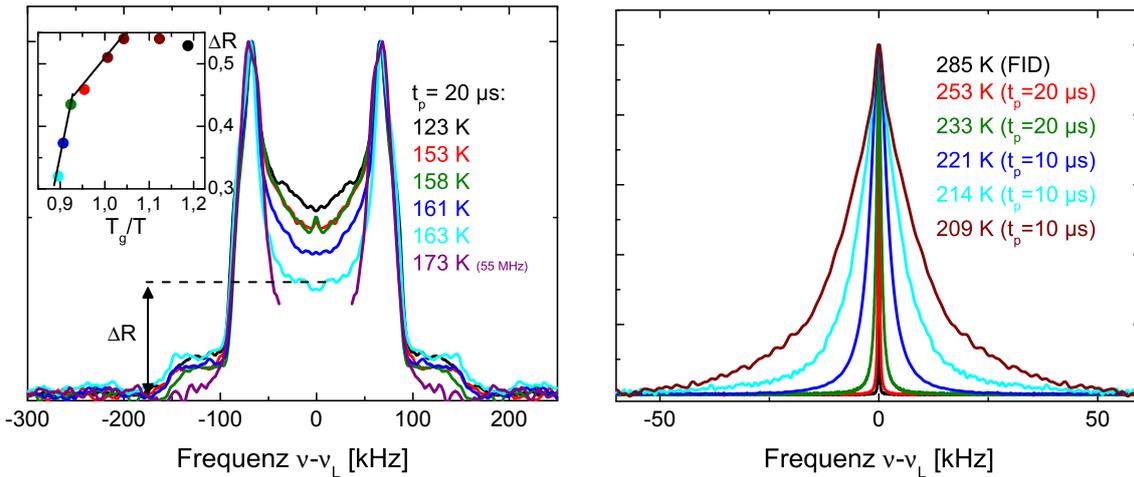
Abbildung 4.1.: Festkörperechospektrum bei $\omega_L = 2\pi \cdot 46,2$ MHz für einen Pulsabstand von $t_p = 20 \mu\text{s}$ mit einem akkumulierten Signal von insgesamt 1680 Einzelerperimenten. Gezeigt ist außerdem ein berechnetes Spektrum mit den Parametern $\delta = 2\pi \cdot 155$ kHz sowie $\eta = 0,15$. Eine Korrektur dieses Spektrums um die endliche Pulslänge $t_{\pi/2} = 2,5 \mu\text{s}$ mithilfe von Gleichung (3.45) ergibt das rot eingezeichnete Spektrum.

4.1. ^2H -Spektren

Im folgenden Abschnitt werden Festkörperechospektren präsentiert und diskutiert, um Informationen über den Bewegungsmechanismus der Moleküle zu gewinnen. Dabei steht besonders die Hydroxylgruppe im Fokus der Untersuchungen. Auch der Frage, inwieweit eine Wasserstoffbrückenbindung und die damit zusammenhängende molekulare Dynamik und mögliche Kettenstruktur die ^2H -Spektren beeinflusst, soll nachgegangen werden. Neben der typischen Lorentzlinie bei hohen Temperaturen wird daher zunächst genauer auf die Pake-Linienform bei tiefen Temperaturen eingegangen. Anschließend wird die Temperaturabhängigkeit der Linienform genauer betrachtet und die Sensitivität der Spektren auf unterschiedliche Bewegungsgeometrien näher beleuchtet. Die Pulslänge beträgt bei allen Messungen typischerweise $t_\pi = 5 \mu\text{s}$ bis $7 \mu\text{s}$.

4.1.1. Bestimmung der Kopplungskonstante

Zur Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstante δ_Q eignet sich ein starres Pake-Spektrum. Dabei ist jegliche Dynamik langsamer als die inverse Kopplung δ_Q^{-1} , vgl. Gleichung 3.2.2, wodurch diese Spektren in der Regel bei tiefen Temperaturen aufgenommen werden. In Abb. 4.1 ist ein Tieftemperaturspektrum mit einem Pulsabstand von $t_p = 20 \mu\text{s}$ bei einer Temperatur von 123 K



- a) Festkörperspektren für $T < 173\text{ K}$ zeigen eine typische Pake-Linienform. Das Teilbild zeigt die Mittelintensität ΔR bei $\nu \approx 0\text{ kHz}$ in Abhängigkeit von T_g/T . Die Linien dienen der Blickführung.
- b) Lorentzspektren für $T > 209\text{ K}$ zeigen eine abnehmende Breite mit zunehmender Temperatur.

Abbildung 4.2.: Spektren von $2\text{E}1\text{H}$ im Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Pulsabstände t_p . Die amplitudennormierten Spektren sind bei $\nu_L = 46,2\text{ MHz}$ aufgenommen mit Ausnahme von $T = 173\text{ K}$: hier beträgt $\nu_L = 55,5\text{ MHz}$.

dargestellt. Die Pake-Singularitäten bei $\nu \approx \pm 66\text{ kHz}$ sind deutlich zu erkennen. Zur eindeutigen Charakterisierung des Spektrums wird für Vergleichszwecke ein Pake-Spektrum anhand Gleichung (3.18) berechnet. Aufgrund der im Experiment vorliegenden endlichen Pulslänge von $t_{\pi/2} = 2,5\ \mu\text{s}$ ergibt sich eine typische Anregungsfunktion S_{SE} , siehe Gleichung (3.45). Eine Korrektur des berechneten Spektrums um diese Anregungsfunktion zeigt eine gute Übereinstimmung zum gemessenen Spektrum. Es folgt als Anisotropie- sowie Asymmetrieparameter für $2\text{E}1\text{H}$: $\delta_Q = 2\pi \cdot 155\text{ kHz}$ sowie $\eta = 0,15$. Typisch für eine Sauerstoff-Deuteronen-Bindung sind η -Werte zwischen 0-0,2 und Kopplungen im Bereich von $\delta_Q = 2\pi \cdot 162\text{ kHz}$ [Gei05]. Die Kopplungsstärke δ_Q findet noch weitere Verwendung bei der Analyse von Relaxationszeiten in Kapitel 4.2.

4.1.2. Variation der Temperatur

Durch eine Variation der Temperatur können aus der Änderung der Linienform Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Bewegungsprozess gezogen werden. Die in dieser Arbeit über einen weiten Temperaturbereich von $T = 123\text{ K}$ bis 285 K aufgenommenen Spektren sind in Abb. 4.2 präsentiert. Für tiefe Temperaturen zeigt Abb. 4.2a starre Pake-Spektren, die mit zunehmender Temperatur an Intensität ΔR bei $\nu \approx 0\text{ kHz}$ verlieren. In diesem Bereich wird der Einfluss der schnelleren Reorientierungsdynamik deutlich. Diese schnellere Dynamik lässt die Phasenkorrelation $\Phi_0 - \Phi(t_p)$ rascher verschwinden als für langsamere Bewegungen. Da nur kleine Frequenzänderungen in ω_Q ausgeprägte Singularitäten hervorrufen, deutet dies auf einen Kleinwinkelmechanismus der

Bewegung hin. Das Teilbild von Abb. 4.2a verdeutlicht dabei die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von ΔR ober- und unterhalb der Glastemperatur T_g . In der unterkühlten Flüssigkeit ändert sich die Mittelintensität mit der Temperatur deutlich schneller als im Glas.

Der genaue Bewegungsmechanismus, der die Kleinwinkeldynamik hervorruft, ist nicht bekannt. Es kann daher nur spekuliert werden, dass im Glas der sog. sekundärer Prozess die Kleinwinkeldynamik verursacht, siehe hierzu die weiteren NMR-Untersuchungen in Kapitel 4.4.2. Für steigende Temperaturen wird der Einfluss der Kleinwinkelbewegung größer, sodass eine verstärkte Abnahme von ΔR beobachtet wird. Ab Temperaturen $T \approx 0,93 T_g / T$ verstärkt sich der Intensitätsverlust mit sinkender Temperatur in der unterkühlten Flüssigkeit abermals. Inwieweit die Strukturrelaxation die Ursache für den detektierten veränderten Bewegungsmechanismus darstellt, kann auf Grundlage dieser Daten nicht ausgesagt werden. Weiterführende Messungen bei größeren Pulsabständen könnten bei der Aufklärung helfen, indem diese Experimente noch sensitiver auf Unterschiede in kleinamplitudigen Bewegungen sind.

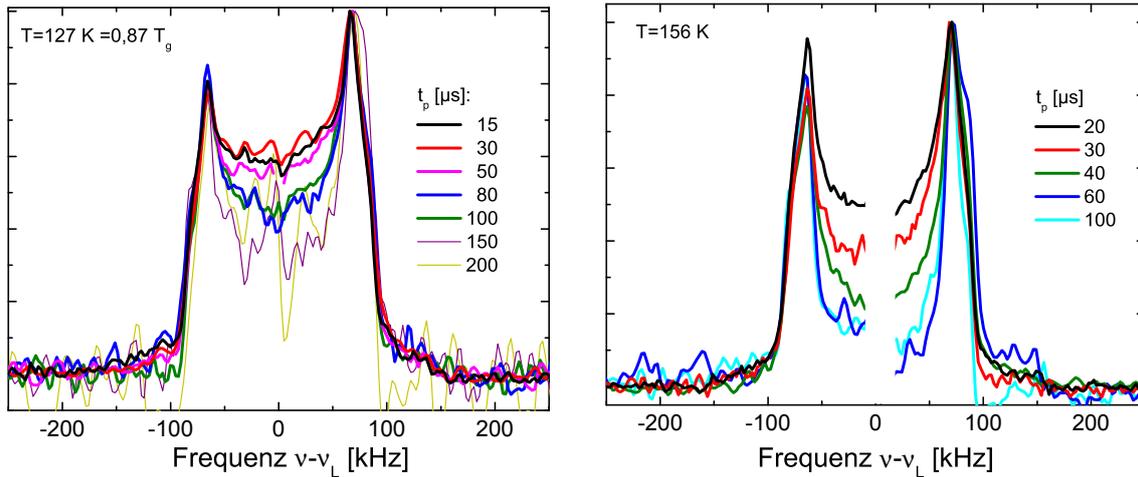
Im weiteren Verlauf der Linienformänderung ist ab einer Temperatur von ca. 160 K keine Aufnahme eines Spektrums mehr möglich, da die Bewegung auf der Zeitskala der inversen Kopplung stattfindet und somit die Signalintensität sehr gering ist. Dies äußert sich zudem in einer kurzen Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 , siehe Abschnitt 4.2. Hier sei auf Kapitel 8 hingewiesen, wo eine genaue Betrachtung der reduzierten Intensität und ihrer Auswirkung auf die Analyse von Zweiphasenspektren vorgestellt wird.

In Abb. 4.2b sind Lorentzspektren jenseits des T_2 -Minimums ab einer Temperatur von $T = 209$ K bis 284 K gezeigt. In diesem *motional narrowing* Regime verringert sich mit steigender Temperatur die FWHM von ca. 15,6 kHz auf 0,1 kHz. Letzteres entspricht ungefähr der spektralen Auflösung des verwendeten experimentellen Aufbaus.

Insgesamt zeigen alle Spektren ein typisches Verhalten für einen Glasbildner, sowohl in der Flüssigkeit als auch Glas. Um dies noch weiter zu untersuchen, wird für ein starres Spektrum der Zwischenpulsabstand variiert.

4.1.3. Variation des Pulsabstandes

Durch Änderung des Pulsabstandes t_p in den Festkörperechopulssequenz ergibt sich je nach Bewegungstyp der Reorientierung eine charakteristische Linienformänderung der Spektren. In Abb. 4.3 sind auf ihre Singularitäten normierte Spektren bei $T = 127$ K und 156 K für verschiedene Pulsabstände t_p gezeigt. Die Mittelintensität der Spektren nimmt deutlich erkennbar mit zunehmendem Pulsabstand ab. Dies ist typisch für einem Bewegungsprozess, bei dem Kleinwinkelsprünge den vorherrschenden Reorientierungsmechanismus beschreiben [Vog01a]. Für große t_p -Zeiten werden kleine Frequenzänderungen sensitiver detektiert, sodass die Singularitäten im Spektrum stärker hervortreten.



- a) Auf die Singularitäten normierte Festkörperspektren bei $T = 127 \text{ K}$ für verschiedene Evolutionszeiten t_p zeigen die typischen Linienformänderungen für eine Kleinwinkeldynamik.
- b) Auf die Singularität normierte Festkörperspektren für 2E1H bei $T = 156 \text{ K}$ mit einem Pulsabstand $t_p = 20, 30, 40, 60, 100 \mu\text{s}$. Bedingt durch Abklingeffekte des Resonanzkreises liegt im Spektrum bei $\nu \approx 0 \text{ kHz}$ ein Messartefakt vor. Die Anzahl an Einzelexperimenten pro Spektrum vergrößert sich von 400 auf 2400 mit zunehmendem Pulsabstand.

Abbildung 4.3.: Amplitudennormierte Spektren von 2E1H im Abhängigkeit des Pulsabstandes t_p .

Für Temperaturen unterhalb der Glastemperatur T_g , Abb. 4.3a, verursacht eine Kleinwinkeldynamik im Glas die Linienformänderung. Z.B. kann der in der dielektrischen Spektroskopie beobachtete β -Prozess der beobachtete Bewegungsprozess der Hydroxylgruppe sein [Vog01a].

Die in der unterkühlten Flüssigkeit stärker ausgeprägten Änderungen der Spektren, Abb. 4.3b, deuten auf eine vermehrte Kleinwinkeldynamik hin. Ob die Dynamik des β -Prozesses oder die durch die strukturelle Relaxation hervorgerufene Rotationsdiffusion eine Kleinwinkeldynamik der OH-Gruppe verursacht, kann nicht unterschieden werden. Bei den in Abb. 4.3b gezeigten Spektren tritt ein starker Phasenfehler bei $\nu \approx 0 \text{ kHz}$ auf, verstärkt bei Spektren mit großem Pulsabstand, sodass die Frequenzen nicht gezeigt sind. Dieser Fehler ist einem Abklingeffekt des Resonanzkreises des genutzten Probenstabes geschuldet und fällt daher bei kleinen Signalstärken stärker ins Gewicht.

4.2. Temperaturabhängige Bestimmung von Relaxationszeiten

Relaxationszeiten tasten über die Spektraldichte $J(\omega_L)$ die Dynamik der Probe auf Nanosekunden-Zeitskala ab. Durch eine gezielte Variation der Temperatur wird über Protonen- und Deuteronenkerne die Dynamik untersucht. Dieser Abschnitt präsentiert die Ergebnisse von Spin-Gitter- sowie Spin-Spin-Relaxationsmessungen an 2E1H. Dabei wird zum einen die Deuteronenresonanz bei

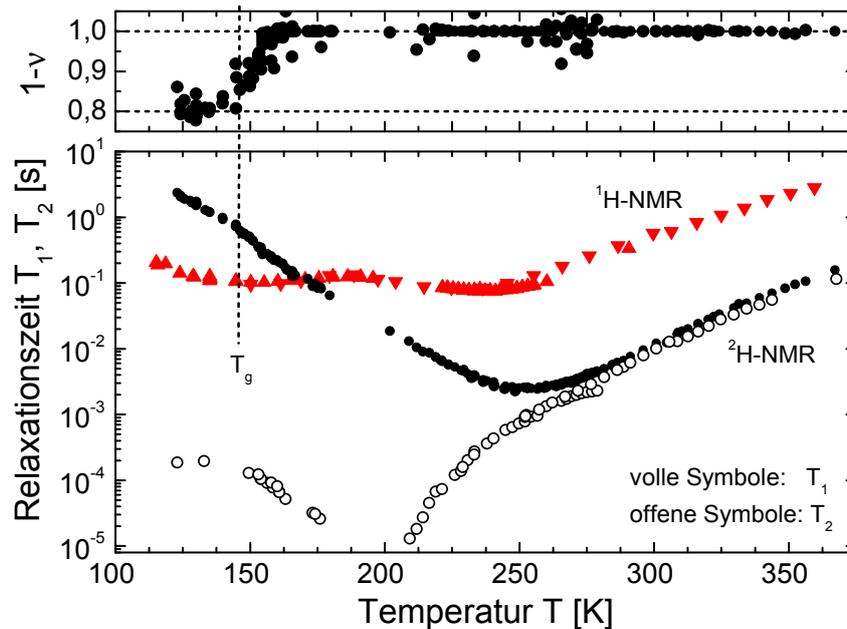


Abbildung 4.4.: Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Temperatur. Neben ^2H -NMR Daten bei $\nu_L = 46,46$ MHz aus Inversions- und Sättigungsexperimenten (volle Symbole T_1 Zeiten, offene T_2 -Zeiten), sind auch ^1H -NMR Daten, $\nu_L = 54,0$ MHz (\blacktriangle) sowie $\nu_L = 55,6$ MHz (\blacktriangledown) gezeigt.

$\nu_L = 46,46$ MHz genutzt, die durch die selektive Deuterierung nur auf die OH-Gruppe sensitiv ist. Zum anderen wird die selbe Probe mittels des Protonenkernspinsignals bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 54$ MHz untersucht. Hierdurch werden die Beiträge aller Protonen des Moleküls außer derjenigen der OH-Gruppe gemessen. Zur Aufnahme der ^2H - T_1 -Relaxationszeit wird neben Hahn- und Festkörperechos auch ein FID-Puls genutzt. Einen Unterschied zwischen der Sättigungs- und Inversionsmethode, vgl. Kapitel 3.5, ist nicht zu erkennen. In einem weiten Temperaturbereich, der sich über die flüssige Phase von 380 K bis weit in den Glaszustand, ca. 120 K, erstreckt, haben sich die in Abb. 4.4 gezeigten Relaxationszeiten ergeben. Die einfach exponentielle Relaxation der ^2H -Magnetisierung bis ca. 160 K zeigt ein Minimum bei ca. 256 K von ungefähr 2,3 ms. Ab $T = T_g = 146$ K ist eine kleinere Steigung der T_1 -Zeiten bei abnehmender Temperatur sichtbar, so wie eine einsetzende Nicht-Exponentialität. $1 - \nu \neq 1$. Nach [Gei93b] wird in Glasbildnern hier der Übergang vom Ratenmittel $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ zum Zeitmittel $\langle T_1 \rangle$ beobachtet. Die Ergodizität ist nicht mehr gewährleistet, da die molekulare Dynamik in der gleichen Größenordnung oder langsamer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist [Sch90]. Dies wird durch die gestreckt exponentielle Beschreibung des Magnetisierungsaufbaus mit einem minimalen Exponenten $1 - \nu \approx 0,8$ bei $T \approx 135$ K deutlich.

Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 wird ebenfalls in diesem Temperaturbereich bestimmt. Für $T > 225$ K werden Festkörper- sowie Hahnchocsequenzen genutzt, für tiefere Temperaturen ausschließlich Festkörperechos. Die T_2 -Zeiten verlaufen erwartungsgemäß für hohe Temperaturen parallel zu den Spin-Gitter-Relaxationszeiten, vgl. Kap. 3.6.1. Zwischen 175 K und 209 K beträgt die Relaxationszeit weniger als $10 \mu\text{s}$. Aufgrund der geringen Signalamplitude können keine

Messungen in diesem Temperaturbereich durchgeführt werden. Für tiefe Temperaturen steigt die T_2 -Zeit wieder an und sättigt bei einem Absolutwert von ca. 200 μs .

Neben den Deuteronenergebnissen zeigt Abb. 4.4 T_1 -Messdaten aus der Protonen-NMR. Alle $T_{1,1\text{H}}$ -Daten sind aufgrund der kleineren Kopplungskonstante von ca. $2\pi \cdot 25 \text{ kHz}^1$ länger als die $T_{1,2\text{H}}$ -Zeiten. Außerdem fällt im Vergleich zu den ^2H -Daten auf, dass das Minimum bei $T = 230 \text{ K}$ um ca. 20 K zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Ferner erkennt man ein weiteres, schwächer ausgeprägtes Minimum bei ca. $T = 155 \text{ K}$. Aus Referenz [Pös94] kann gefolgert werden, dass das erste Minimum durch die CH_2 -Protonen hervorgerufen wird. Hingegen ist das zweite Minimum der schnellen Rotationsbewegung der CH_3 -Gruppen zu zuordnen.

Die Relaxation der unterschiedlichen Molekülsegmente lässt erkennen, dass die CH_2 -Gruppen des Moleküls eine schnellere Dynamik aufweisen als die Bewegung der Hydroxylgruppe, die Minima sind um mehr als 20 K zueinander verschoben. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit Daten anderer Monoalkohole wie z.B. Ethanol [Ver74], n-Propanol [Pös91; Pös94; But06] oder Isopropanol [Fre85]. Die besondere Rolle der Wasserstoffbrücken für die dynamischen Eigenschaften der Alkohole wird an der verlangsamten Dynamik der OH-Gruppe deutlich. Die Dynamik der Hydroxylgruppe scheint auf einer eigenen, langsameren Zeitskala, τ_{OH} , stattzufinden als die Dynamik der Alkylkette. Neben der Analyse der Minima wird zur weiteren Diskussion von τ_{OH} und den unterschiedlichen Zeitskalen auf die Kapitel 4.4.1.1 sowie 6.1 verwiesen. Zudem wird dort auf die verschiedenen Wechselwirkungen der ^1H und ^2H -Messungen eingegangen.

4.3. Translations-Korrelationszeiten

Die Verwendung eines inhomogenen Magnetfeldes ermöglicht es, Informationen über die Translationsbewegung eines Moleküls zu gewinnen. In dieser Arbeit wird die Methode des statischen Feldgradienten (SFG) angewandt. Wie in Kapitel 3.6.4 ausgeführt, gestatten Hahncho-Experimente oder stimulierte Echos die Erfassung des Spinsignals von Molekülen, die sich innerhalb dieses inhomogenen Magnetfeldes bewegen. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_{trans} für $2\text{E}1\text{H}$ werden die Diffusionsexperimente über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt. Exemplarisch zeigt Abb. 4.5a stimulierte Echos mit unterschiedlichen Evolutionszeiten t_p bei $T = 251 \text{ K}$.

Die Korrelationszeit ergibt sich aus numerischer Anpassung mit Gleichung (3.68) an die Daten unter der Berücksichtigung der Spin-Gitter-Relaxation. Zudem besteht nach Gleichung (3.69) ein linearer Zusammenhang zwischen dem quadratisch inversen Streuvektor q^{-2} und der gemessenen Korrelationszeit τ_c . Das Teilbild in Abb. 4.5a veranschaulicht diese Linearität und ermöglicht direkt die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_{trans} aus der inversen Steigung. In Abb. 4.5b ist dieses Verhalten für verschiedene Temperaturen dargestellt. Sie offenbart mit sinkender Temperatur eine

¹Die Abschätzung nutzt das Minimum der CH_2 -Gruppe mit der Näherung einer BPP-Spektraldichte und unter Vernachlässigung der Methylgruppenrelaxation.

Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit, die durch die größer werdende Steigung veranschaulicht wird.

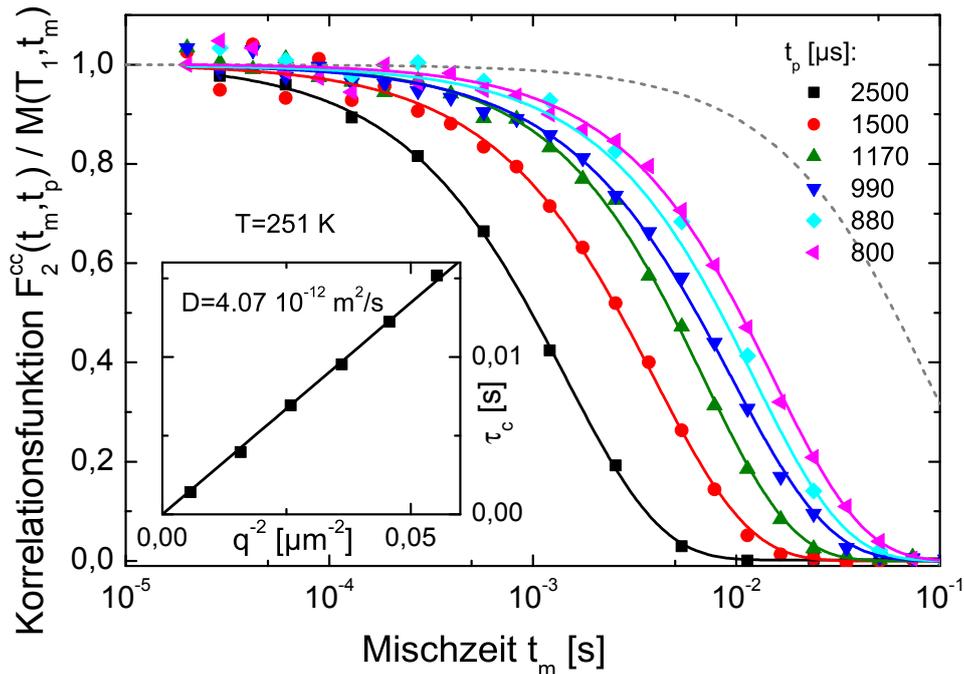
Für höhere Temperaturen werden Hahnechoamplituden in Abhängigkeit vom Pulsabstand t_p aufgezeichnet. Diese folgen nach Gleichung (3.71) einer t_p^3 -Abhängigkeit und zeigen in Abb. 4.5c dieses Verhalten für verschiedene Temperaturen. Eine numerische Anpassung mit Gleichung (3.71) an die Daten liefert den Diffusionskoeffizienten. Bei $T = 237$ K ist bereits eine geringe Abweichung vom t_p^3 -Verhalten zu erkennen, wodurch es nötig ist, Gleichung (3.71) um den Faktor $\exp\left(-\left(\frac{2t}{T_2}\right)^\beta\right)$ zu erweitern. Somit wird der Einfluss der kurzen T_2 -Zeit, der sich durch eine lineare Abhängigkeit von t_p äußert, berücksichtigt. Dieser Effekt limitiert die Hahnecho-Methode zu tieferen Temperaturen, sodass stattdessen stimulierte Echosequenzen eingesetzt werden. Auch diese Technik ist durch zu kurze Relaxationszeiten limitiert. Bei den gegenwärtigen Experimenten ergibt sich ein minimaler Diffusionskoeffizient von $2,5 \cdot 10^{-13}$ m²/s. Der Verlauf der Diffusionskoeffizienten D_{trans} in Abhängigkeit der Temperatur ist als Übersicht in Abb. 4.6 gezeigt. Parametrisiert durch eine abgewandelte VFT-Gleichung, zeigt D_{trans} einen typischen Verlauf für eine glasbildende Flüssigkeit [Cha97]. An dieser Stelle sei auf Kapitel 6.2 verwiesen, in dem eine weitere Analyse der Translationsdaten vorgenommen wird.

4.4. Rotations-Korrelationszeiten

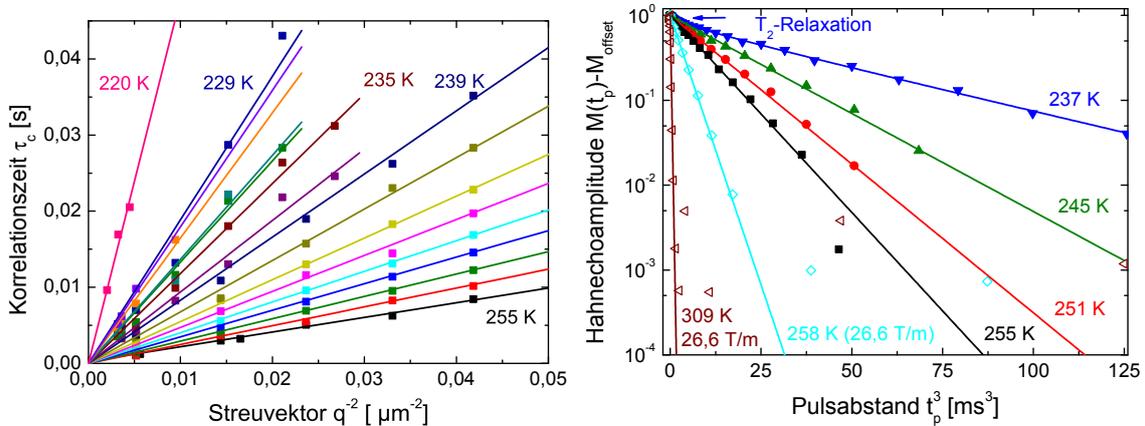
In vielen Flüssigkeiten hängt die Translation eines Moleküls direkt mit einer Rotationsbewegung zusammen. Um Aussagen über diese Rotations-Translations-Kopplung zu ermöglichen, werden neben den Experimenten zur Diffusion des vorherigen Kapitels auch Methoden zur Bestimmung der Rotationszeiten angewandt. Neben translativen Bewegungszeitskalen ermöglichen stimulierte Echo-Experimente der ²H-NMR eine Bestimmung von Rotations-Korrelationszeiten. Zunächst werden in Kapitel 4.4.1 die Ergebnisse in der (unterkühlten) Flüssigkeit für die Zeitskala der Hydroxylgruppe gezeigt. Die Technik der ²H-NMR wird außerdem eingesetzt, um die dynamische Heterogenität innerhalb der Probe weiter zu charakterisieren. Zusätzlich kann durch die Analyse der Relaxationszeiten ebenfalls eine Zeitskala der Bewegung bei deutlich höheren Temperaturen als mit der stimulierten Echo-Technik ermittelt werden. Des Weiteren werden Messungen unterhalb der Glastemperatur T_g ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die Hinweise auf anisotropen Bewegungen liefern, werden im Unterkapitel 4.4.2 vorgestellt.

4.4.1. Experimente in der unterkühlten Flüssigkeit

Bei 2-Ethyl-1-Hexanol charakterisiert $T_g = 146$ K die Schwelle von der Flüssigkeit zum Glas. In diesem Kapitel werden hauptsächlich experimentelle Resultate für Temperaturen oberhalb von $T_g = 146$ K präsentiert. Für langsame Prozesse, d.h. tiefe Temperaturen, werden stimulierte Echo-Experimente zur Erfassung von Zwei-Zeiten- sowie Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen angewandt.



a) Stimulierte Echoamplituden in Abhängigkeit der Mischzeit t_m für verschiedene Evolutionszeiten t_p mit numerischen Fits mit Gleichung (3.68) für einen Gradienten von $g = (19,0 \pm 0,2) \text{ T/m}$. Der Einfluss der Spin-Gitter-Relaxation (gestrichelte Linie) ist korrigiert. Der Einschub zeigt die Linearität der Korrelationszeit τ_c gegenüber dem Streuvektor q^{-2} , wobei die Steigung direkt den Kehrwert des Diffusionskoeffizienten anzeigt.



b) Korrelationszeit τ_c in Abhängigkeit vom Streuvektor q^{-2} für Temperaturen von $T = 220 \text{ K}$ bis 255 K bei einem Gradienten von $g = (19,0 \pm 0,2) \text{ T/m}$. Die größere Steigung des linearen Zusammenhangs verdeutlicht die langsam werdende Diffusion für kleinere Temperaturen.

c) Offset-korrigierte Hahn echoamplitude in Abhängigkeit vom Pulsabstand t_p^3 für Temperaturen von 309 K bis 237 K . Bei $T = 237 \text{ K}$ ist ein erster Einfluss der Spin-Spin-Relaxation zu erkennen.

Abbildung 4.5.: Ergebnisse der Diffusionsmessungen für 2E1H. Die Messwerte stammen aus (b) stimulierten Echomessungen sowie (c) Hahn echo-Experimenten in einem statischen Streufeld mit einem Gradienten $g = (19,0 \pm 0,2) \text{ T/m}$ bzw. $(26,6 \pm 0,3) \text{ T/m}$ bei einer Frequenz von $\nu_L = 54,0 \text{ MHz}$ respektive $\nu_L = 55,6 \text{ MHz}$.

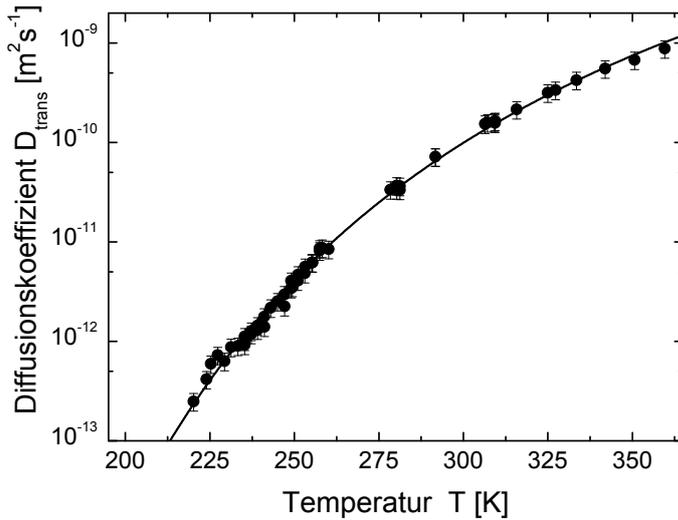


Abbildung 4.6.: Diffusionskoeffizient D_{trans} in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messwerte stammen aus stimulierten Echo-Messungen sowie Hahnecho-Experimenten in einem statischen Streufeld mit einem Gradienten von $g = (19,0 \pm 0,2) \text{ T/m}$ bzw. $(26,6 \pm 0,3) \text{ T/m}$. Die Daten werden durch eine angepasste VFT-Gleichung beschrieben: $D_{\text{trans}}(T) = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \exp[-2560 \text{ K} / (T - 72 \text{ K})]$. Die Fehlerbalken beschreiben eine 10%ige Unsicherheit im Gradienten.

Diese sind in Abschnitt 4.4.1.2 und 4.4.1.3 beschrieben. Durch eine Analyse der Relaxationszeiten aus Kapitel 4.2 ist es zudem möglich, Bewegungsprozesse auf einer deutlich schnelleren Zeitskala zu bestimmen.

4.4.1.1. Analyse von Relaxationszeiten zur Bestimmung der Hydroxylzeitskala

Zur weiteren Auswertung der in Kapitel 4.2 behandelten T_1 -Relaxationszeiten werden im Folgenden Korrelationszeiten aus diesen Daten unter der Berücksichtigung einer Korrelationszeitenverteilung berechnet. Mehrere Möglichkeiten finden hier Anwendung, um mit τ_{OH} die Zeitskala der OH-Gruppe zu charakterisieren. Dazu wird zum einen die in Kapitel 3.6.1 eingeführte Methode genutzt, in der beide Relaxationszeiten T_1 und T_2 verwendet werden. Zum anderen kommt zur Bestimmung von τ_{OH} eine Hochtemperatur-Näherung zum Einsatz. Letzteres ist analytisch möglich, da die Spektraldichten J_{BPP} sowie J_{CD} für hohe Temperaturen ($\omega\tau \ll 1$) einen identischen Verlauf besitzen. In dieser Näherung, vgl. Gleichung (3.63), berechnet sich die Korrelationszeit τ_{OH} aus den T_1 - oder T_2 -Daten anhand

$$\tau_{\text{highT.}} = \frac{3}{2} \frac{1}{T_{1,2} \delta_Q^2}. \quad (4.1)$$

Dabei wird für δ_Q die in Kapitel 4.1 bestimmte Kopplung von $\delta_Q = 2\pi \cdot 155 \text{ kHz}$ genutzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.7 eingezeichnet, in der auch die aus dem Minimum von $T_1(T_{\text{min}})$ mittels $\omega_L \tau_{\text{min}} \approx 0,62$ berechneten Korrelationszeit dargestellt ist.

Für $\omega_L \tau \approx 1$ gilt diese Hochtemperatur-Näherung nicht mehr, wodurch das Abknicken von $\tau_{\text{OH,HT}}$ in Abb. 4.7 zu erklären ist. Für eine Analyse der Relaxationszeiten bei tieferen Temperaturen ist eine numerische Methode nötig, um die analytisch nicht zu invertierenden Spektraldichten J_{CD} oder J_{CC} zu nutzen und so eine Verteilung an Korrelationszeiten zu berücksichtigen. Das dies notwendig ist, wird an der Lage des T_1 -Minimums deutlich: Für den Fall einer BPP-Spektraldichte

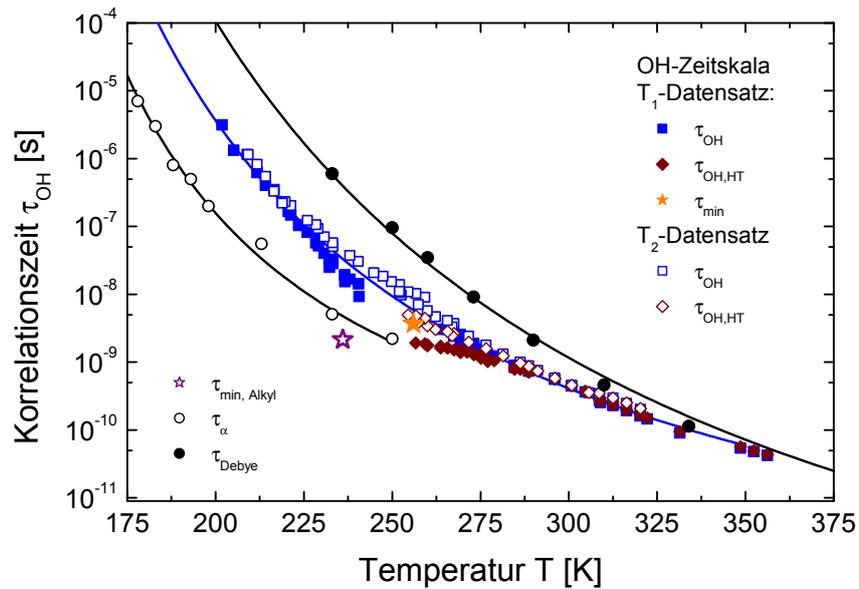


Abbildung 4.7.: Korrelationszeit τ_{OH} des Alkohols 2E1H, die mithilfe von numerischen Lösungen der Gleichung (3.31), anhand der $T_1(T)$ -Minimums sowie durch die Hochtemperaturnäherungsformel (3.63) ermittelt werden. Zum Vergleich sind die Korrelationszeiten τ_α und τ_{Debye} aus Messungen der dielektrischen Spektroskopie[Gai11a] eingezeichnet.

ergäbe sich ein Wert von $T_{1,\text{min}} = 1,6$ ms. Experimentell findet sich mit 2,5 ms eine Abweichung von ca. 50 % vom BBP-Limit.² Diese Abweichung kann nur durch eine Verteilung erklärt werden. In Abb. 4.8 ist für diesen Fall ($\nu_L = 46$ MHz und $\delta_Q = 2\pi \cdot 155$ kHz) $T_{1,\text{min}}$ in Abhängigkeit des Breitenparameters β_{CD} der Cole-Davidson-Verteilung gezeigt. β_{CD} gibt die asymmetrische Breite der Korrelationszeitenverteilung $G(\log \tau)$ vor. Ein Parameter von $\beta_{\text{CD}} \approx 0,4$ beschreibt die experimentelle Minimumstiefe.

Um den $T_1(T)$ -Verlauf numerisch genauer zu untersuchen, wird die in Kapitel 3.6.1 vorgestellte Methode benutzt. Dabei ist der Parameter β_{CD} die einzige Unbekannte. Dieser wird in diesem Fall als temperaturunabhängig angesehen³. Die Kopplung lässt sich aus der maximalen Rate $T_{1,\text{max}}^{-1}$ bestimmen, wobei auch hier der Einfluss von β_{CD} berücksichtigt werden muss, siehe Kapitel 3.6.1 bzw. Abb. 4.8. Werden die beiden T_1 - und T_2 -Datensätze zur Bestimmung der Korrelationszeit $\tau_{\text{OH}} = \beta_{\text{CD}}\tau_{\text{CD}}$ genutzt, ergeben sich für eine bestimmte Verteilung idealerweise zwei übereinstimmende Datensätze an Korrelationszeiten. In diesem Fall findet sich mit $\omega_L = 2\pi \cdot 46,2$ MHz eine Kopplung von $\delta_Q = 2\pi \cdot 155$ kHz sowie der „passende“ Breitenparameter zu $\beta_{\text{CD}} = 0,35 \pm 0,03$. Die über das Ratenmaximum bestimmte Kopplung stimmt mit der Kopplung aus Tieftemperaturspektren überein, siehe Kapitel 4.1. Die asymmetrische Cole-Davidson-Verteilung findet, motiviert durch dielektrische Messungen an organischen Glasbildnern, vgl. Kapitel 2.2, hier ihre Verwendung.

²Es wird angenommen, dass die gesamte spektrale Breite abgetastet wird und somit die Tieftemperaturkopplung δ_Q für die Berechnung genutzt werden darf.

³Diese notwendige Näherung ist gerechtfertigt, da für hohe Temperaturen β keinen Einfluss hat, vgl. Kapitel 3.6.1, und der Temperaturbereich über der sich das Minimum erstreckt klein ist.

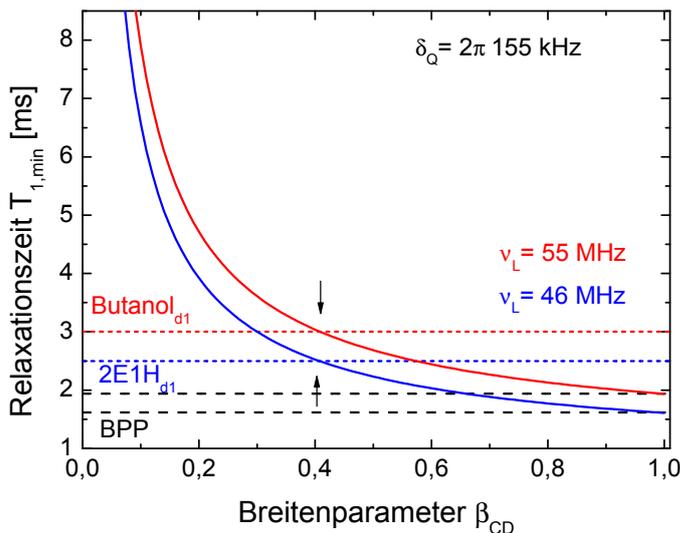


Abbildung 4.8.: Relaxationszeit im Minimum $T_{1,\min}$ in Abhängigkeit von der Breite β_{CD} für eine Cole-Davidson-Spektraldichte. Eingezeichnet ist neben dem BPP-Limit ($\beta_{CD} = 0$) der experimentelle Befund für 2E1H und Butanol.

Der Versuch mit einer Cole-Cole-Verteilung⁴ oder mit dem Debye-Ansatz einen gemeinsamen Korrelationszeitendatensatz aus den T_1 - und T_2 -Datensätzen zu finden scheitert.

Die Ergebnisse für τ_{OH} aus den Rechnungen mit der Cole-Davidson-Verteilung sind ebenfalls in Abb. 4.7 eingetragen und zeigen einen übereinstimmenden Datensatz an τ_{OH} -Zeiten. Zum Vergleich enthält die Abbildung ebenfalls die Korrelationszeiten τ_α und τ_{Debye} der dielektrischen Spektroskopie. Es ist deutlich zu erkennen, dass τ_{OH} nicht dem langsamen Debye-Prozess entspricht. Andererseits ist ersichtlich, dass τ_{OH} ebenfalls nicht mit dem dielektrischen α -Prozess übereinstimmt. Dies hebt nochmals deutlich hervor, dass die Hydroxyldynamik stark durch die Wasserstoffbrücken beeinflusst und verlangsamt wird. Hingegen scheint die Bewegung der Alkylgruppe, obgleich die Methylgruppe in der Analyse unberücksichtigt bleibt, mit dem dielektrischen α -Prozess in Verbindung zu stehen. Mutmaßlich verlangsamen supramolekulare Strukturen die OH-Bewegung. Ob diese Strukturen in Form von z.B. Ketten vorliegen, kann zum jetzigen Zeitpunkt nur vermutet werden, jedoch sei an dieser Stelle auf Kapitel 6.1 verwiesen, wo eine weitergehende Diskussion dieser Ergebnisse einer mittleren Zeitskala der Hydroxylgruppe, $\tau_\alpha < \tau_{OH} < \tau_{Debye}$, geführt wird. Zur weiteren Charakterisierung der OH-Dynamik werden im nächsten Abschnitt Experimente bei tiefen Temperaturen dargelegt.

4.4.1.2. Stimulierte Echo-Experimente

Temperaturvariation Die Dynamik im Bereich von Millisekunden bis Sekunden kann mittels stimulierter Echo-Experimente detektiert werden. Es werden Experimente zwischen $T = 151$ K bis 173 K mit verschiedenen Evolutionszeiten durchgeführt, wobei immer die Zeeman-Variante zum Einsatz kommt. Zunächst zeigt Abb. 4.9 die experimentellen Daten temperaturabhängig für

⁴Eine Besonderheit der Monoalkohole ist, dass der α -Prozess mit einer Cole-Cole-Verteilung angepasst werden kann, siehe Kapitel 2.5.

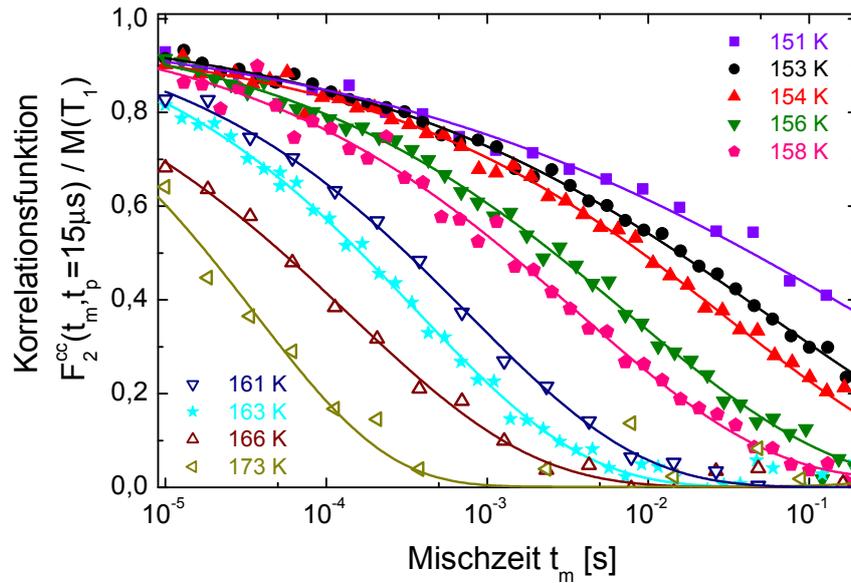


Abbildung 4.9.: Korrelationsfunktion F_2^{cc} in Abhängigkeit der Mischzeit t_m bei einer Evolutionszeit von $t_p = 15 \mu\text{s}$ für Temperaturen von 151 K bis 173 K. Die offenen Symbole zeigen Messungen bei $\nu_L = 55 \text{ MHz}$, die gefüllten Symbole bei $\nu_L = 46 \text{ MHz}$. Die Linien entsprechen numerischen Anpassungen mit Gleichung (4.2).

eine feste Evolutionszeit von $t_p = 15 \mu\text{s}$, um die Korrelationszeit der Bewegung abzutasten. Zur genauen Erfassung der Verschiebung des Zerfalls zu kleineren Zeiten mit steigender Temperatur werden die Daten anhand

$$F_2^{cc}(t_m) = \left[(M_0 - M_1) \exp\left(-\left(\frac{t_m}{\tau_c}\right)^\beta\right) + M_1 \right] \exp\left(-\left(\frac{t_m}{T_1}\right)^{1-\nu}\right) + M_{\text{off}} \quad (4.2)$$

näher numerisch charakterisiert. Die numerische Anpassung berücksichtigt die Spin-Gitter-Relaxation T_1 sowie einen gestreckten Verlauf des Korrelationsverlustes durch den Parameter β .

Zum einen erkennt man, dass die normierte Endamplitude $Z = M_1/M_0$ für $T > 161 \text{ K} \approx 0$ ist. Daher wird die Endamplitude M_1 für die numerische Anpassung auf null festgehalten. Für tiefere Temperaturen lässt die Dämpfung des Signals durch die Spin-Gitter-Relaxation keine genaueren Aussagen zu, jedoch zeigen Fits mit einem freien Parameter M_1 , dass dieser im Bereich des Fehlers ebenfalls gleich null ist. Für eine isotrope Reorientierung einer Flüssigkeit ist genau diese Tatsache zu erwarten, siehe Abb. 3.11. Zum anderen ergeben die numerischen Anpassungen einen temperaturabhängigen Streckungsparameter β , der sich von 0,25 auf 0,5 mit steigender Temperatur vergrößert, zu sehen in Abb. 4.10. Dies kann mit einer breiter werdenden Verteilung an Korrelationszeiten für tiefe Temperaturen in Verbindung gebracht werden. Ein anderer Grund für einen vermeintlich längeren Zerfall könnte der Einfluss eines anisotropen, sekundären β -Prozesses sein. Dieser könnte sich in einem Abfall für kurze Mischzeiten t_m bemerkbar machen, da der sekundäre Prozess aufgrund seiner breiten Verteilung an Korrelationszeiten auch bei Temperaturen

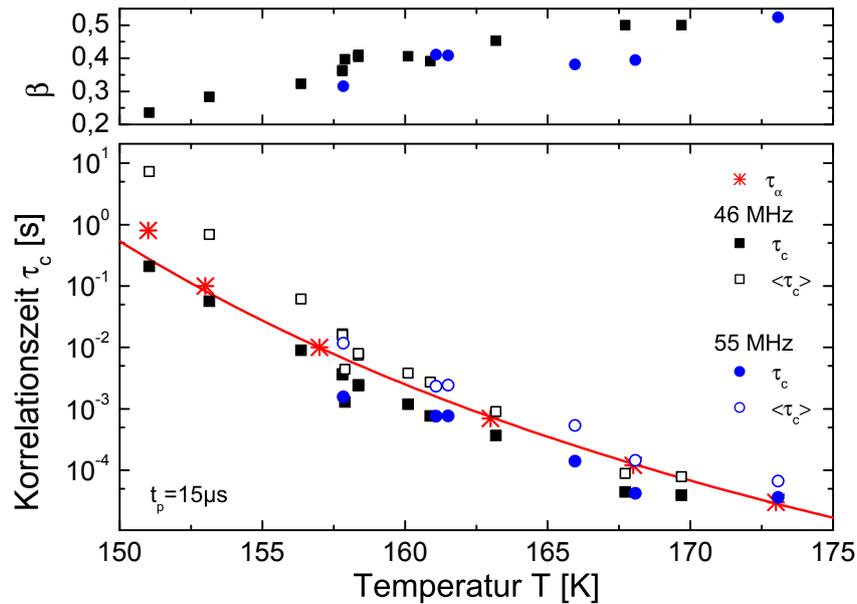


Abbildung 4.10.: Ergebnisse von stimulierten Echo-Messungen. Oben: Temperaturverlauf des Streckungsparameters β . Unten: Korrelationszeiten τ_c sowie die mittleren Zeiten $\langle \tau_c \rangle$ (offene Symbole) für die Messungen bei $\nu_L = 46$ MHz und $\nu_L = 55,5$ MHz. In Rot ist τ_α , bestimmt aus dielektrischen Messungen [Gai10a], eingetragen. Die Linie beschreibt einen VFT-Fit an die Dielektrikdaten.

deutlich über T_g einen Einfluss hat. In Kapitel 4.4.2 wird noch ausführlich auf den sekundären Prozess eingegangen.

In Abb. 4.10 sind ebenfalls die Korrelationszeiten τ_c in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Neben den mittleren Zeiten $\langle \tau_c \rangle$, die nach Gleichung (2.6) berechnet sind, sind die Zeitkonstanten τ_α des dielektrischen α -Prozesses eingetragen. Die gute Übereinstimmung der beiden Zeitskalen wird deutlich. Die Werte der Korrelationszeit τ_c und ihr Temperaturverlauf werden im Vergleich mit weiteren Datensätzen in Kapitel 6.1 noch ausführlich diskutiert. Auffällig ist jedoch, dass die gefundene Dynamik der Hydroxylgruppe in diesem Temperaturbereich mit der dielektrischen Zeitskala der Strukturrelaxation übereinstimmt. Für höhere Temperaturen kennzeichnet sich die Hydroxyldynamik durch eine langsamere Bewegung, wie im vorherigen Kapitel 4.4.1.1 anhand von Relaxationszeitenanalyse gezeigt werden konnte. Da die OH-Gruppe Teil des Alkoholmoleküls ist, ist eine Bewegung der wasserstoffbrückengebundenen OH-Gruppe durch die Bewegung der Alkylkette nicht ausgeschlossen. Die Messung der Autokorrelationsfunktion mithilfe der stimulierten Echos detektiert ein anderes Mittel als die Relaxationsmessung, die über die Spektraldichte ein Ratenmittel der unterschiedlichen Dynamiken bestimmt. In Kapitel 6.1 wird diese Beobachtung ebenfalls näher analysiert und eine methodische Grenze des stimulierten Echos aufgezeigt.

Variation der Evolutionszeit Neben der Variation der Temperatur wird die Evolutionszeit in der stimulierten Echo-Sequenz bei diversen Temperaturen verändert, um auf unterschiedliche

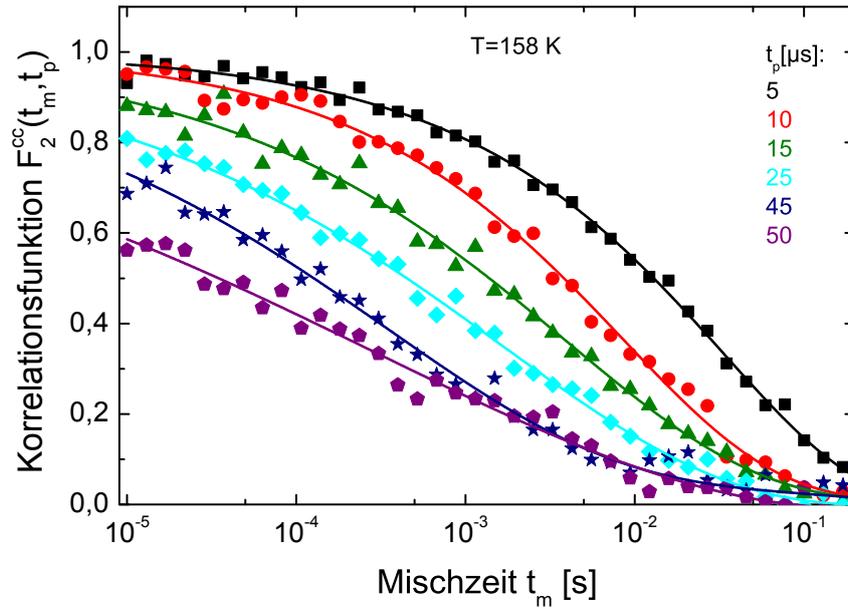


Abbildung 4.11.: Korrelationsfunktion F_2^{cc} Abhängigkeit der Mischzeit t_m bei einer Temperatur von $T = 158$ K für verschiedene Evolutionszeiten zwischen $t_p = 5 \mu\text{s}$ und $50 \mu\text{s}$. Alle Daten sind um die Spin-Relaxation korrigiert. Die Linien entsprechen Gleichung (4.2) mit passenden Parametern aus numerischen Fits mit $M_1 = 0$.

Sprungdynamiken sensitiv zu sein. Für die in Abb. 4.11 exemplarisch gezeigten F_2^{cc} -Daten bei $T = 158$ K, wird die Evolutionszeit von $5 \mu\text{s}$ bis $50 \mu\text{s}$ variiert. Die Analyse mit Gleichung (4.2) zeigt, dass die Korrelationszeit τ_c stark von der Evolutionszeit abhängt. Es ergibt sich ein $\tau_c \sim t_p^{-2}$ -Verhalten, das typisch für einen Rotationsdiffusionsmechanismus ist. Experimente mit einer t_p -Variation werden bei Temperaturen zwischen 151 K und 173 K durchgeführt. In Abb. 4.12 ist in einer doppel-logarithmischen Darstellung der Korrelationszeit gegenüber der Evolutionszeit eine Übersicht über alle gemessenen Zeitskalen gegeben. Bei allen Temperaturen ergibt sich eine identische t_p^{-2} -Abhängigkeit, angedeutet durch die farbigen Linien. Diese beschreiben das diffusive Verhalten, vgl. Kapitel 3.6.4 sowie 7.3.1. In Glasbildnern ist häufig auch eine abweichende Abhängigkeit vorzufinden [Böh01, S. 223], sodass nur ein Vergleich mit random-walk (RW)-Simulationsdaten genauere Aufschlüsse über den exakten Bewegungsmechanismus erlaubt. Aus diesem Grund sind zusätzlich Korrelationszeiten einer 1° -Sprung RW-Simulation eingezeichnet, vgl. Kapitel 7.3.1. Auch diese Daten zeigen ab $t_p \approx 15 \mu\text{s}$ eine Steigung von -2 in der doppel-logarithmischen Auftragung. Die berechneten Korrelationszeiten sollen lediglich als qualitativer Vergleich dienen. Eine exakte Übereinstimmung von Simulation und Experiment ist nicht möglich, da die Simulation keine Verteilung an Korrelationszeiten berücksichtigt. Auch kann eine Verteilung der Sprungwinkel vorliegen bzw. eine Mischung aus Klein- und Großwinkelsprüngen, vgl. [Böh98c; Jör00], sodass von einem effektiven mittleren Sprungwinkel ausgegangen werden muss. Auch eine Abschätzung des elementaren Sprungwinkels über Gleichung (7.10) ist deshalb nur von ungefährender Natur. In [Vog00a] ist gezeigt, dass eine Verteilung von Korrelationszeiten einen Einfluss auf das Verhältnis $\tau_c/\tau_{\text{jump}}$ hat, da dieses vom Absolutwert von τ_c abhängt. Ignoriert man dies und

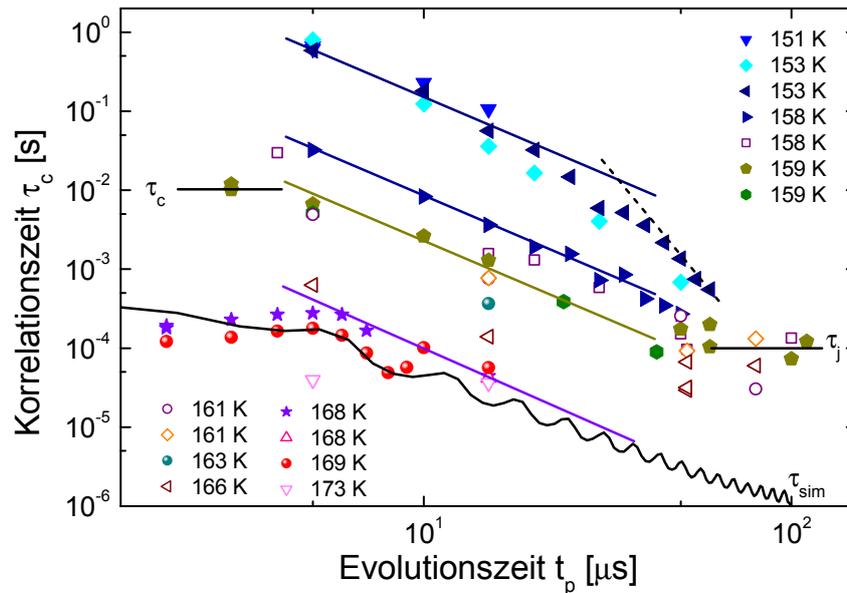


Abbildung 4.12.: Doppelt-logarithmische Darstellung der Korrelationszeit τ_c gegenüber der Evolutionszeit t_p für verschiedene Temperaturen aus stimulierten Echo-Experimenten. Die offenen Symbole sind Messungen bei $\nu_L = 55$ MHz, die vollen Symbole bei $\nu_L = 46$ MHz. Die farbigen Linien deuten aufgrund des t_p^{-2} -Verhaltens eine Steigung von -2 an. Die gestrichelte Linie deutet für große t_p und tiefe Temperaturen eine noch stärkere t_p -Abhängigkeit von τ_c aufgrund der sekundären Relaxation an, siehe auch Kapitel 4.4.2. Die schwarze Linie stellt simulierte Korrelationszeiten τ_{sim} des $\Delta\theta$ -Modells für 1° Sprünge dar. Diese sind aufgrund von Pulslängeeffekten um $3 \mu\text{s}$ im Vergleich zum Experiment verschoben. Für $T = 159$ K sind τ_{jump} und τ_c angedeutet aus denen mit Gleichung (7.10) ein mittlerer Sprungwinkel zu 10° abgeschätzt wird.

nutzt die Ergebnisse bei $T = 159$ K als grobe Abschätzung, ergibt sich mit $\tau_c = 1 \cdot 10^{-2}$ s und $\tau_{\text{jump}} = 1 \cdot 10^{-4}$ s mittels Gleichung (7.10) ein Sprungwinkel von $\Delta\theta \approx 5^\circ$. Dieselbe Größenordnung ist für Glycerin, Toluol und ortho-Terphenyl mit 10° als mittleren Sprungwinkel gefunden worden. [Böh98c; Hin98a; Gei98b]

Die Grenzen der Methode werden in Abbildung 4.12 ebenfalls deutlich. Das Limit des stimulierten Echos wird zum einen bei hohen Temperaturen und vor allem bei großen t_p durch kurze Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 und zum anderen bei tiefen Temperaturen durch die relativ kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 erreicht. Bei $T = 153$ K zeigt sich ein steilerer Verlauf der Messwerte für lange Evolutionszeiten im Vergleich zur typischen Steigung von -2. Hier kann ein Einfluss der sekundären Relaxation nicht ausgeschlossen werden. Auf diese Beobachtung wird in Kapitel 4.4.2 über den sekundären Prozess näher eingegangen.

Zusammenfassend offenbaren die stimulierten Echos einen typischen Temperaturverlauf an Korrelationszeiten, der für einen Glasbildner zu erwarten ist. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit Zeitkonstanten für die Strukturrelaxation aus der dielektrischen Spektroskopie, die im Zusammenhang mit der τ_{OH} -Zeit für hohe Temperaturen ungewöhnlich erscheint. Die Evolutionszeitab-

hängigkeit der Korrelationszeit spricht für einen Bewegungsmechanismus der Rotationsdiffusion und erlaubt die Abschätzung eines mittleren Sprungwinkels von ca. 5° .

4.4.1.3. Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen

Um die gestreckt exponentiellen Korrelationskurven weitergehend zu untersuchen, werden Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen aufgenommen. Dabei steht nicht nur die Fragestellung im Mittelpunkt, ob diese durch intrinsische Nicht-Exponentialitäten oder durch eine heterogene Verteilung hervorgerufen wird. Für Glasbildner wird aufgrund von nichtlinearen dielektrischen Experimenten [Sch96] eine Verteilung an Korrelationszeiten erwartet. Zudem ist von Interesse auf welcher Zeitskala ein Austauschprozess innerhalb dieser Verteilung stattfindet.

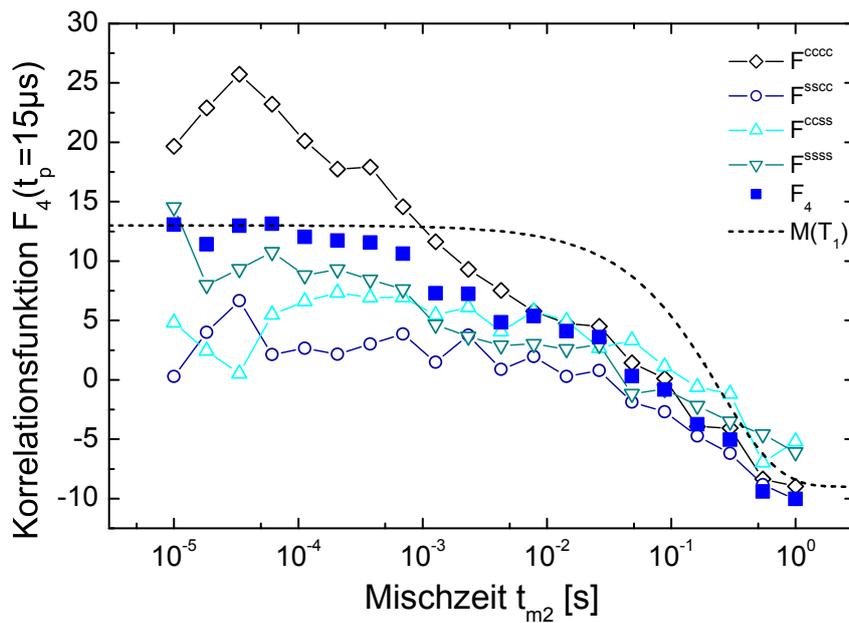
Aus diesem Grund wird eine F_4 -Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion gemessen. Bei einer Temperatur von 160 K werden mit einer Evolutionszeit $t_p = 15 \mu\text{s}$ und einer Filterzeit $t_{\text{filter}} = t_{m1} = t_{m3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ die vier Komponenten F_4^{cccc} , F_4^{ccss} , F_4^{sscc} , F_4^{ssss} der Korrelationsfunktion aufgenommen. Die genutzte Filterzeit entspricht einer Filtereffizienz von ca. $FE = 1 - F_2^{\text{cc}}(t_{\text{filter}}) \approx 0.51$. Abb. 4.13a zeigt die vier Einzelkomponenten sowie die gewichtete Summe F_4 nach Gleichung (3.67). Die größte, annehmbare Evolutionszeit von $t_p = 15 \mu\text{s}$ ist als Kompromiss gewählt, da zum einen hier trotz der Spin-Spin-Relaxation noch ausreichen Signal vorhanden ist und zum anderen so die Rücksprungwahrscheinlichkeit⁵ der Bewegung so klein wie möglich gehalten wird. Der Verlauf der einzelnen Messungen, siehe Abb. 4.13a deckt sich mit dem Verlauf für andere Glasbildner, z.B. ortho-Terphenyl. Die „Misch“-Terme F_4^{ccss} und F_4^{sscc} verlaufen fast unabhängig von der Mischzeit t_{m2} , wohingegen die „reinen“ Funktionen F_4^{cccc} und F_4^{ssss} einen Abfall beschreiben. [Böh98b]

Zum Vergleich der Vier-Zeiten-Korrelation ist in Abb. 4.13b eine mit gleichen Parametern aufgenommene Zwei-Zeiten-Funktion F_2^{cc} ebenfalls eingezeichnet. Da bei der Vier-Zeiten-Pulsfolge während der Mischzeit t_{m2} immer der Spinzustand I_z bzw. T_{10} vorliegt, muss der F_4 -Datensatz um diesen T_{10} -Zustand korrigiert werden. Eine numerische Anpassung an Gleichung (4.2) ergibt eine geringfügig langsamere Zeit $\tau_{\text{ex}} = 2,1 \text{ ms}$ als die Korrelationszeit $\tau_c = 0,84 \text{ ms}$. Die Streckungsparameter hingegen unterscheiden sich mit $\beta_{\text{ex}} = 0,80$ und $\beta = 0,34$ deutlich. Es zeigt sich in der Vier-Zeiten-Messung eine eindeutige Austauschzeit der Verteilung. Auf dieses Ergebnis wird detaillierter in Kapitel 5.3 eingegangen und gemeinsam mit Ergebnissen von Butanol verglichen inwieweit ein besonderes Verhalten im Vergleich zum organischen Glasbildner ortho-Terphenyl vorliegt.

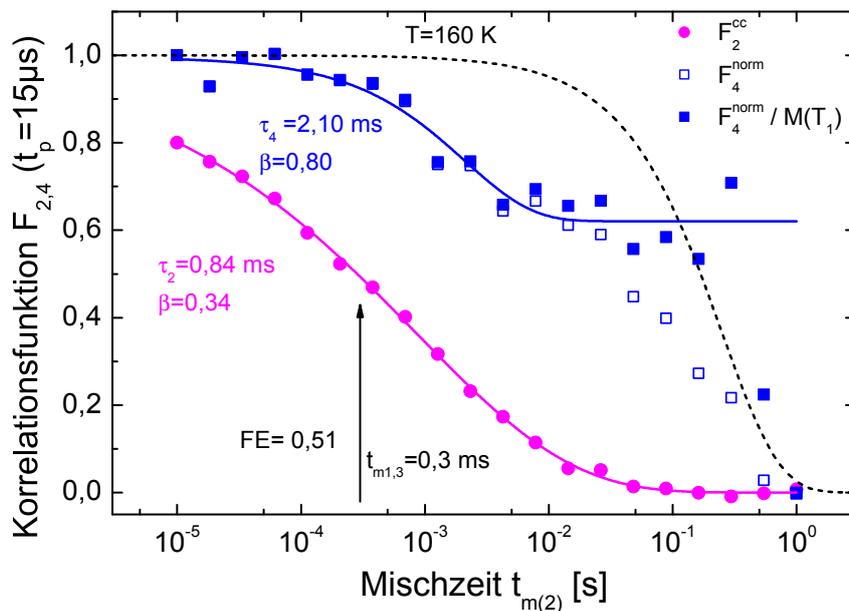
4.4.2. Experimente zur Glasdynamik

Auf den ersten Blick zeichnen sich Gläser durch lediglich eine geringe molekulare Beweglichkeit aus. Allerdings lässt sich unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g molekulare Dynamik

⁵Damit ist gemeint, dass die Signalamplitude aufgrund einer wiederkehrenden ω_Q -Frequenz nicht abnimmt.



a) Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen bei $T = 160$ K. Es sind die vier Einzelkomponenten F_4^{cccc} , F_4^{ccss} , F_4^{sscc} , F_4^{ssss} sowie die gewichtete Summe F_4 nach Gleichung (3.67) für $t_p = 15 \mu\text{s}$ gezeigt. Die gestrichelte Linie beschreibt die Spin-Gitter-Relaxation. Alle weiteren Linien dienen der Blickführung.



b) F_2^{cc} - sowie F_4 -Korrelationsfunktionen für 2E1H bei $T = 160$ K. Die Daten sind um die Spin-Gitter-Relaxation korrigiert. Die Linien entsprechen numerischen Anpassungen mit Gleichung (4.2). Die Pfeile kennzeichnen die Filterzeit t_{filter} , die eine Filtereffizienz von 0,51 entsprechen.

Abbildung 4.13.: Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen von 2-Ethyl-1-Hexanol

detektieren. In diesem Abschnitt werden Experimente für 2-Ethyl-1-Hexanol vorgestellt, die den Temperaturbereich von 124 K bis 146 K abdecken. Die Rotationsbewegung der Moleküle ist eingefroren, d.h. ihre Korrelationszeit ist viel größer als die Zeitskala des Experimentes. Dafür rückt jedoch der aus der dielektrischen Spektroskopie bekannte, sekundäre Prozess in das Zeitfenster der stimulierten Echo-Technik, siehe Kapitel 2. In der dielektrischen Spektroskopie kommen unterschiedliche Arten von sekundären Prozessen vor, wobei über die mikroskopischen Ursachen noch kein Konsens in der Fachliteratur herrscht. [Ang00; Nga00] Der Prozess, oft mit einer anisotropen Bewegung in Verbindung gebracht, tastet aufgrund seines lokalen Charakters die direkte Umgebung ab, womit eine Energiebarrierenverteilung bzw. eine Verteilung an Korrelationszeiten einhergeht.

Aufgrund dieser Verteilung über mehrere Dekaden ist es nicht möglich, mit einem stimulierten Echo-Experiment die korrekte Zeitskala zu erfassen, da das Messfenster deutlich kleiner als die Verteilungsbreite ist. Im stimulierten Echo-Experiment wird mit der Messung nur ein verhältnismäßig kleiner Bereich der Verteilung abgetastet und die Zeitkonstante des Zerfalls ist lediglich durch das Zeitfenster der Messmethode bestimmt. In diesem Fall liegt τ_c im ms-Bereich. Dies ist in [Vog01a] ausführlich für verschiedene Glasbildner diskutiert. Jedoch verschiebt die Verteilung ihren Schwerpunkt aufgrund ihrer thermischen Aktivierung mit der Temperatur. Dadurch tragen unterschiedlich viele Spins im Bereich des experimentellen Zeitfensters zum Echozerfall bei. Auf diese Weise werden bei verschiedenen Temperaturen andere Bereiche der Verteilung im Messfenster abgetastet und der Korrelationsverlust sollte unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Dieser lässt sich bei bekannter Verteilungsfunktion $G(\log \tau_\beta)$, z.B. aus der dielektrischen Spektroskopie, berechnen. Nach [Vog01a] ergibt sich mit einem Messfenster des stimulierten Echos von 100 μ s bis 100 ms:

$$C_{DS}(T) = \int_{\log 100 \mu s}^{\log 100 \text{ ms}} G_\beta(\log \tau_\beta(T)) d \log \tau_\beta. \quad (4.3)$$

$C_{DS}(T)$ ist nun proportional zur Amplitude des Zerfalls $1 - Z(T)$. Um den Endwert Z genauer zu untersuchen und festzustellen, ob eine Aussage über die Zeitskala des sekundären Prozess möglich ist, werden zunächst Ergebnisse mit unterschiedlichen Evolutionszeiten präsentiert. Anschließend werden Daten, die durch Variation der Temperatur gewonnen werden, im nächsten Abschnitt gezeigt.

Evolutionsabhängigkeit Bei $T = 124$ K werden Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen für Evolutionszeiten im Bereich von 5 μ s bis 80 μ s aufgenommen. Abb. 4.14 stellt die Ergebnisse, normiert auf ihren ersten Datenpunkt, sowie die numerische Anpassungen an die relaxationskorrigierten Daten auf der Grundlage von Gleichung (4.2) dar. Um den zweistufigen Prozess, im Folgenden mit den Indizes f (schnell) und s (langsam) gekennzeichnet, gerecht zu werden, geschieht die

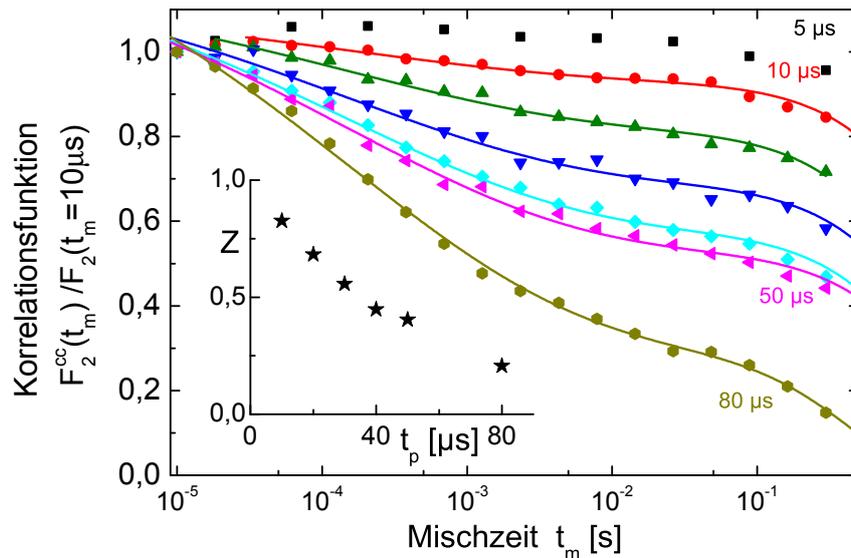


Abbildung 4.14.: Zwei-Zeit-Korrelationsfunktion F_2^{cc} für 2E1H bei $T = 124$ K für die Evolutionszeiten $t_p = 5, 10, 20, 30, 40, 50$ und $80 \mu\text{s}$, relaxationskorrigiert und normiert auf den ersten Datenpunkt bei $t_m = 10 \mu\text{s}$. Die Linien sind Fits mit Gleichung (4.4). Das Teilbild zeigt die Endamplitude Z in Abhängigkeit von t_p .

Datenanpassung mit zwei gestreckt exponentiellen Funktionen mit den Zeitkonstanten τ_f und τ_s wie folgt:

$$F_2(t_m) = \left[(M_0 - M_1) \exp\left(-\left(\frac{t_m}{\tau_f}\right)^{\beta_f}\right) + (M_1 - M_2) \right] \exp\left(-\left(\frac{t_m}{\tau_s}\right)^{\beta_s}\right) + M_2. \quad (4.4)$$

Dabei ergibt sich bei fixierten⁶ $\beta_f = 0,27$ und $\beta_s = 1$ eine von t_p -unabhängige Korrelationszeit τ_f , die hier bei $0,15$ ms liegt. Der langsamere Zerfall hat ebenfalls eine t_p -unabhängige Zeit von ca. $\tau_s = (2,0 \pm 0,4)$ s. Diese Zeitskala liegt in etwa in der Größenordnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Ein solch langsamer Zerfall ist ebenfalls bei anderen Glasbildnern beobachtet worden und wird dem Effekt der Spin-Diffusion⁷ zugeschrieben [Vog01a]. Da es sich bei dem Langzeiterfall des stimulierten Echos nicht um molekulare Dynamik handelt, wird er im Folgenden nicht weiter beachtet.

Eine starke t_p -Abhängigkeit zeigt die Endamplitude $Z = M_1/M_0$. Für längere Evolutionszeiten nimmt der Korrelationsverlust des schnellen Prozesses stark zu, die Endamplitude Z sinkt ab, verdeutlicht im Teilbild von Abb. 4.14. Zu erkennen ist ebenfalls ein Anstieg der Echoamplitude für die Messreihe bei $t_p = 5 \mu\text{s}$. Dieses auf den ersten Blick unphysikalische Ergebnis einer ansteigenden

⁶In einer ersten Analyse ergaben sich diese Parameter für große t_p als Mittelwert. Um die Parameteranzahl zu reduzieren, sind die Streckungsparameter festgehalten worden.

⁷Damit ist hier allgemein ein Magnetisierungstransfer zwischen verschiedenen Kernen gemeint.

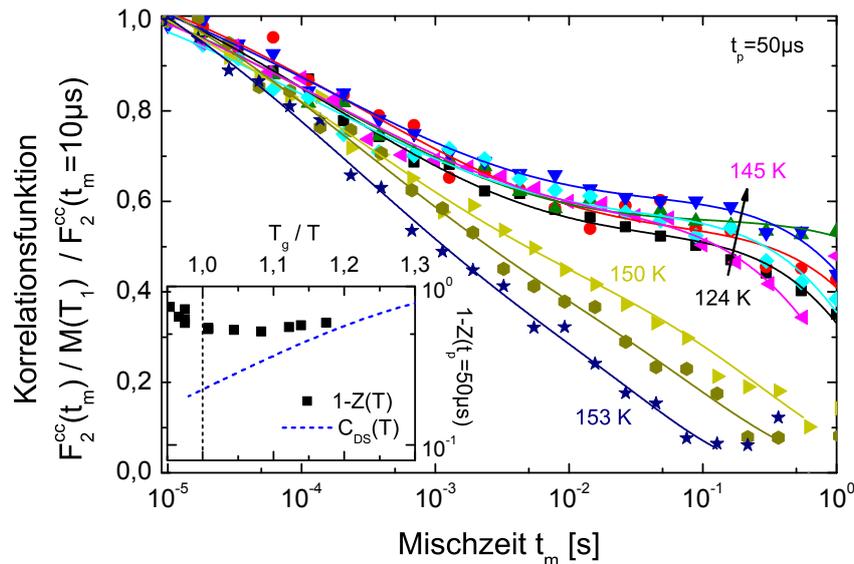


Abbildung 4.15.: Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion F_2^{cc} für 2E1H für $T = 124$ K, 128 K, 130 K, 135 K, 140 K, 145 K, 150 K, 151 K und 153 K mit einer Evolutionszeit von $t_p = 50 \mu\text{s}$. Alle Datensätze sind auf den ersten Datenpunkt bei $t_m = 10 \mu\text{s}$ normiert und um die Spin-Gitter-Relaxation korrigiert. Der Korrelationsverlust $1 - Z(t_p = 50 \mu\text{s})$ in Abhängigkeit der Temperatur dieser Messungen zeigt das Teilbild. Zum Vergleich sind berechnete Werte $C_{DS}(T)$ nach Gleichung (4.3) für eine Cole-Cole-Verteilung mit $\alpha_{CC} = 0,24$ per Arrheniusbeziehung für die Energiebarriere des sekundären Prozesses aus dielektrischen Messungen mit $E_a = 2327$ K und $\tau_0 = 1,49 \cdot 10^{-12}$ s eingetragen.

Korrelationsfunktion ist der stimulierten Echo-Vier-Pulsfolge geschuldet und Folge des vierten Pulses und der damit zusammenhängenden Refokussierung⁸. [Vog00a]

Temperaturabhängigkeit Bei einer Evolutionszeit von $t_p = 50 \mu\text{s}$ mit einem gut messbaren Korrelationsverlust sind in Abb. 4.15 Korrelationsfunktionen für Temperaturen von 124 K bis 153 K gezeigt. Dabei ist die gleiche Parametrisierung mittels Gleichung (4.4) wie im vorherigen Abschnitt genutzt worden. Bis $T = T_g$ zeigt sich keine Veränderung der Endamplitude für zunehmende Temperaturen. $Z(T)$ nimmt erst bei Temperaturen oberhalb von $T_g = 146$ K ab. Hier wird der Abfall des Signals zusätzlich durch die ins Messfenster einrückende strukturelle Relaxation beeinflusst. Für diese nah an T_g liegenden Temperaturen ist die Analyse recht schwierig, da beide Prozesse sich überlagern. Auch die t_p^{-2} -Abhängigkeit des strukturellen Prozesses erschwert die Auswertung weiter. Betrachtet man mit diesem Wissen nochmals die Auswertung der stimulierten Echos für Temperaturen oberhalb von T_g in Kapitel 4.4.1.2, so könnte der kleine Streckungsparameter β bei tiefen Temperaturen seine Ursache in diesem schnellen Prozess haben. Zudem ist die starke t_p -Abhängigkeit von τ_c für große Evolutionszeiten, in Abb. 4.12 durch die gestrichelte Linie angedeutet, durch den Einfluss der β -Prozess zu erklären.

⁸Dieses Phänomen ist in [Vog00a] beschrieben und per RW-Simulationen beobachtet und untersucht worden. Der Anstieg der Korrelationsfunktion ist dort als „ein Artefakt der Meßtechnik“ [Vog00a] identifiziert worden.

Die Temperaturabhängigkeit des Korrelationsverlustes $1 - Z(T)$ ist im Teilbild von Abb. 4.15 gezeigt. Der deutlich in Abb. 4.15 zu erkennende konstante Endwert Z für $T < T_g$ spiegelt sich auch in dem Einschub wider. Zusätzlich zeigt die Abbildung den zu erwartenden Verlauf von $C_{DS}(T)$ nach Gleichung (4.3) für eine Cole-Cole-Verteilung G_{CC} mit $\alpha_{CC} = 0,24$. Als Grundlage dient die Arrheniusbeziehung des dielektrischen β -Prozesses mit der Aktivierungsenergie $E_a = 2327$ K und der Anklopfzeit $\tau_0 = 1,49 \cdot 10^{-12}$ s, womit sich ein Maximum von $C_{DS}(T)$ bei $1,5T_g/T$ zeigt. Die experimentellen Daten weisen eine deutlich andere Signatur als C_{DS} auf, wobei der Temperaturbereich des Maximum aufgrund der langen Spin-Relaxationszeit bei diesen tiefen Temperatur nicht untersucht wurde. Das bei anderen Substanzen beobachtet Maximum von $C_{DS}(T)$ [Vog01a] ist bei deutlich kleineren Temperaturen von ca. $1,2T_g/T$ aufgrund der höheren Energiebarriere E_a . Hier sind weitere Messungen bei tieferen Temperaturen nötig, um abschließend beurteilen zu können, ob hier der gleiche dynamische Prozess zugrunde liegt.

Es kann daher festgehalten werden: der Verlauf von $Z(t_p)$ weist auf eine Kleinwinkeldynamik hin, siehe z.B. [Fle94]. Auch RW-Simulationen eines Konus-Modelles, vgl. Kapitel 7.3.2 bzw. [Now12b], zeigen diesen langsamen Abfall von $Z(t_p)$, wobei der Öffnungswinkel des Konus maßgeblichen Einfluss auf den Verlauf von Z hat, vgl. Abb. 7.2. Diese Kleinwinkelbewegung zeigt auch in anderen Messgrößen typische Charakteristika. Festkörperechospektren bei $T = 127$ K = $0,87T_g$, dargestellt in Abb. 4.3a, zeigen mit dem Abfall der Mittelintensität bei steigender Evolutionszeit ebenfalls Signaturen einer Kleinwinkeldynamik. Weitere Untersuchungen der Glasdynamik an Monoalkoholen werden am Butanol im Abschnitt 5.2.1 vorgestellt und abschließend diskutiert.

4.5. Zusammenfassung der Untersuchungen am Monoalkohol 2-Ethyl-1-Hexanol

Zusammenfassend zeigt die Untersuchung des Monoalkohols 2-Ethyl-1-Hexanol mithilfe von verschiedensten NMR-Techniken, dass diese (unterkühlte) Flüssigkeit viele Eigenschaften aufweist, die bei anderen Glasbildnern ebenfalls beobachtet worden sind. Ermittelte Diffusionskoeffizienten liegen in einer typischen Größenordnung mit einem Temperaturverlauf, der anhand einer abgewandelten VFT-Gleichung parametrisiert werden kann. Zwei-Zeiten-Korrelationszeiten detektieren für die Hydroxylgruppe die Zeitskala der strukturellen Relaxation und zeigen die für rotationsdiffusive Mechanismen übliche Abhängigkeiten. Des Weiteren bestätigen höhere Korrelationsfunktionen durch die Bestimmung einer Austauschzeit die Heterogenität der vorkommenden Bewegung für $T > T_g$. Für Temperaturen im amorphen Zustand zeigen Korrelationsexperimente sowie Festkörperechospektren Hinweise auf eine bisher nicht vollständig verstandene anisotrope Bewegung. In einem weiten Temperaturbereich von Glaszustand bis hin zur Flüssigkeit komplettieren Relaxationsmessungen das Messprogramm. Dabei zeigt sich für hohe Temperaturen ein Unterschied in der Dynamik der unpolaren Alkylkette des Alkohols und der polaren Hydroxylgruppe. Eine mit anderen Methoden bisher nicht beobachtete Zeitkonstante τ_{OH} , die der Bewegung der Hydroxylgruppe

zugeordnet wird, ist in einem weiten Temperaturbereich der Flüssigkeit identifiziert worden. Der Debye-Prozess ist deutlich langsamer als die gefundene Zeitskala, wohingegen der α -Prozess auf einer schnelleren Zeitskala abläuft. Inwieweit sich die Unterschiede zur strukturellen Relaxation durch eine Zumischung eines Halogenkohlenwasserstoffs, das die Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxylgruppe beeinflusst, ändern, wird im anschließenden Kapitel 5 durch die Untersuchung der binären Mischung des Alkohols Butanols mit dem Halogenkohlenwasserstoff Brombutan näher beleuchtet.

5. Untersuchungen am Mischsystem Butanol-Brombutan

Neben dem Alkohol 2-Ethyl-1-Hexanol (2E1H) ist die Mischreihe von Butanol (BuOH) mit Brombutan (BuBr) ein aussichtsreicher Kandidat, um den dynamischen Ursachen des Debye-Prozesses in Monoalkoholen näher zu kommen. Durch die gezielte Zumischung des Halogenkohlenwasserstoffs Brombutan zum Alkohol ist es möglich, die Zeitskala der α -Reorientierung von der Debye-Zeit zu separieren und die Stärke des Debye-Prozesses zu manipulieren. Der Aufbau eines Netzwerkes durch Wasserstoffbrückenbindungen wird durch das Brombutan gestört. Alternativ würden sich ebenfalls Salze zur Eliminierung des Debye-Prozesses eignen [Wan05], hingegen nicht für NMR-Untersuchungen, da schon kleine Mengen des Salzes durch den ionischen Charakter die Wasserstoffbrücken stark beeinflussen. In diesem Abschnitt wird mithilfe der ^2H -NMR auf den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie [EG08] aufgebaut und die veränderte Dynamik in den Mischungen untersucht. Die schon in Kapitel 4 für 2E1H eingesetzten NMR-Techniken eignen sich hervorragend zur Bestimmung von dynamischen wie auch strukturellen Eigenschaften in unterkühlten Flüssigkeiten. Die besondere Rolle der Hydroxylgruppe unter dem Einfluss des Bromatoms als neuer Protonenakzeptor wird beobachtet. Zudem wird untersucht, inwieweit die Brombutanmoleküle an den dynamischen Prozessen beteiligt sind.

Dazu werden ^2H - sowie ^1H -NMR-Untersuchungen am reinen Monoalkohol Butanol und verschiedenen Konzentrationen des binären Mischsystems (siehe Kapitel 2.5) im vorliegenden Kapitel präsentiert. Zunächst werden Relaxationszeiten der Protonen- und Deuteronen-NMR über einen großen Temperaturbereich vorgestellt. Dabei stehen die unterschiedlichen Zeitskalen der Alkoholgruppe sowie der Alkylkette im Mittelpunkt. Diese werden zudem im anschließenden Kapitel mithilfe der stimulierten Echo-Technik untersucht. Zur weiteren Charakterisierung der Dynamik dienen Deuteronenspektren. Experimente zur Bestimmung des translativen Diffusionskoeffizienten schließen diesen Abschnitt ab.

5.1. Temperaturabhängige Bestimmung von Relaxationszeiten

Relaxationszeiten ermöglichen es, Informationen über die Dynamik der untersuchten Glasbildner zu erhalten. Die Zeitskala der Bewegung der Moleküle in der Flüssigkeit befindet sich in der

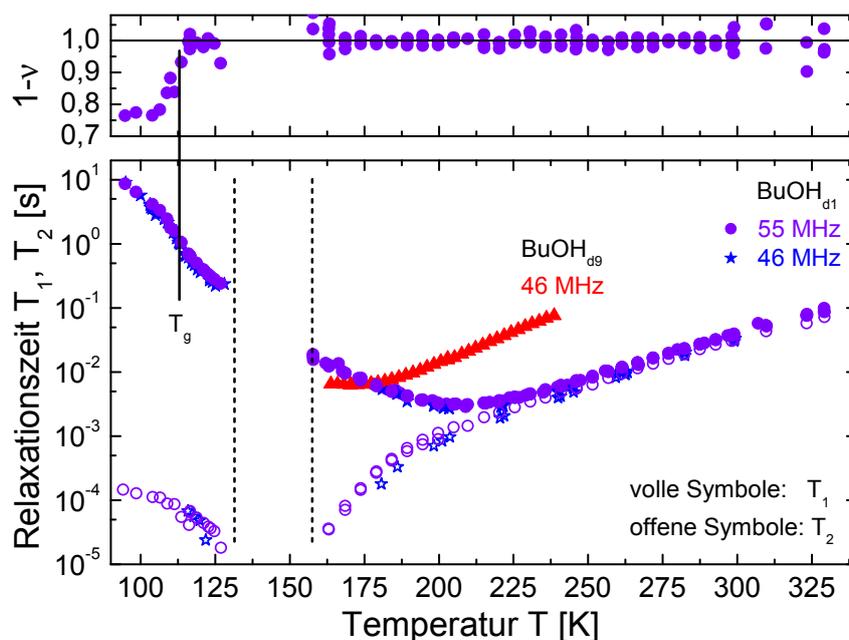


Abbildung 5.1.: ^2H -Relaxationszeiten T_1 (volle Symbole) und T_2 (offene Symbole) für *Butanol*_{d1} und *Butanol*_{d9} bei $\nu_L = 55,5$ MHz (Kreise) sowie $\nu_L = 46,2$ MHz (Sterne, Dreieck) in Abhängigkeit der Temperatur. Ebenfalls ist die Glasübergangstemperatur $T_g = 113$ K eingezeichnet.

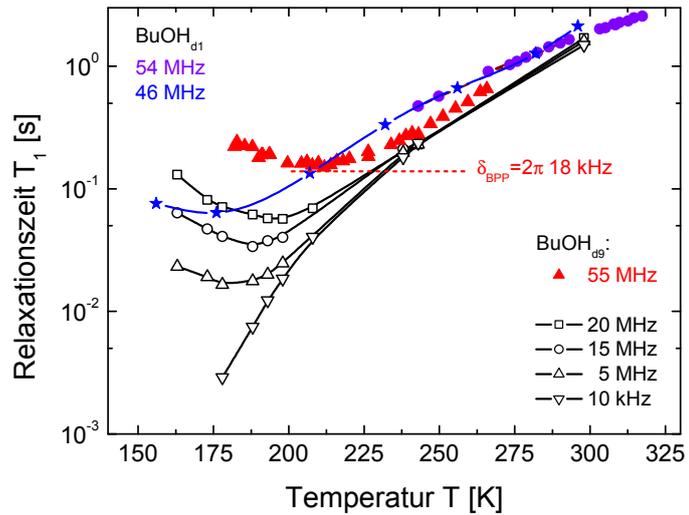
Größenordnung von Nanosekunden und wird mittels ^1H - und ^2H -Sonden untersucht. Zunächst wird die reine Alkoholprobe ($x = 1$) vorgestellt, bevor auf die Ergebnisse der Relaxationsmessungen der Mischungen eingegangen wird.

5.1.1. Relaxation von reinem Butanol

Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 werden für unterschiedlich deuterierte Alkoholmoleküle bestimmt. Bei Larmorfrequenzen von $\nu_L = 55,5$ MHz und $\nu_L = 46,2$ MHz werden ^2H - T_1 -Zeiten gemessen, wobei zum einen die Hydroxylgruppe deuteriert (*Butanol*_{d1}) und zum anderen bei einer perdeuterierten Probe die Hydroxylgruppe protoniert (*Butanol*_{d9}) ist. Die beiden Substanzen werden auch mittels ^1H -NMR bei den Frequenzen $\nu_L = 46$ MHz (zu Teilen in [Led11] zu finden), 54 MHz und 55 MHz untersucht. Dies eröffnet einem die Möglichkeit gleiche Molekülsegmente durch die Nutzung der unterschiedlichen NMR-Kerne zu untersuchen. Es ist zu beachten, dass die jeweils andere Sonde bei den d1- und d9-Proben auf die Hydroxylgruppe sensitiv ist.

Deuteronen-Relaxation In Abb. 5.1 sind ^2H -Daten in einem Temperaturbereich von 95 K bis 325 K für die Probe *Butanol*_{d1} gezeigt. Die mithilfe von FID-Pulsen und Hahnecho-Pulssequenzen für $T > 165$ K aufgenommenen Relaxationszeiten zeigen keine Unterschiede zwischen der Inversions- oder Sättigungsmethode. Im Fall $T < 125$ K nehmen Festkörperecho-Pulssequenzen

Abbildung 5.2.: ^1H - T_1 Daten für Butanol_{d1} bei $\nu_L = 46$ MHz [Led11] und $\nu_L = 54$ MHz sowie für Butanol_{d9} bei $\nu_L = 55$ MHz. Zusätzlich sind T_1 -Relaxationszeiten aus [Gai10c] für verschiedene Larmorfrequenzen eingetragen. Die Linien dienen der Blickführung. Die gestrichelte Linie deutet die Kopplung $\delta_{\text{BPP}} = 2\pi \cdot 18$ kHz auf Grundlage des T_1 -Minimums an.



mit vorgeschalteten Sättigungspulsen die Relaxationszeiten auf. Zwischen 125 K und 165 K ist keine Aufnahme von Daten möglich, da zum einen die einsetzende Kristallisation der unterkühlten Flüssigkeit die Messung verhindert. Zum anderen beeinträchtigt eine extrem kurze Spin-Spin-Relaxationszeit, $T_2 < 10 \mu\text{s}$, eine Datenaufnahme. Die T_1 -Relaxation verläuft, analog zu dem anderen in dieser Arbeit untersuchtem Monoalkohol 2-Ethyl-1-Hexanol (Kapitel 4.2), in der flüssigen und unterkühlten Phase rein exponentiell, bis für Temperatur unterhalb von $T = 118$ K ein nicht exponentieller Charakter ($1 - \nu \neq 1$) auftritt. Für Temperaturen unterhalb von $T_g = 113$ K zeigt sich im Glas mit der Temperatur eine veränderte Steigung der T_1 -Zeiten. Des Weiteren beinhaltet die Abbildung Spin-Spin-Relaxationszeiten für den gleichen Temperaturbereich, die einen für glasbildenden Flüssigkeiten typischen Verlauf zeigen, vgl. Kapitel 4.2. Zudem sind in einem kleineren Temperaturbereich bei $\nu_L = 46,2$ MHz gemessene T_1 -Zeiten der Probe Butanol_{d9} präsentiert.

Neben einem schwach ausgeprägten Minimum der Butanol_{d9}-Probe bei $T_{46 \text{ MHz}, ^2\text{H}, \text{alkyl}} = 171$ K ist in Abb. 5.1 ein um 40 K zu höheren Temperaturen verschobenes Minimum bei $T_{46 \text{ MHz}, ^2\text{H}, \text{OH}} = T_{55 \text{ MHz}, ^2\text{H}, \text{OH}} = (210 \pm 1)$ K zu erkennen. Ein ähnliches Bild wie 2E1H, siehe Kapitel 4.2, ergeben auch die beiden minimalen Relaxationszeiten von ungefähr 2,6 ms bzw. 3 ms der Butanol_{d1}-Probe. Die längeren Zeiten im Vergleich zum BPP-Limit, siehe Abb. 4.8, deuten eine Verteilung an Korrelationszeiten an. In einer Analyse der ^2H - T_1 -Zeiten, die in Kapitel 5.2.2.1 erfolgt, wird diese Verteilung explizit berücksichtigt.

Protonen-Relaxation Zusätzlich werden T_1 -Relaxationszeiten der ^1H -Kerne aufgenommen, abgebildet in Grafik 5.2. Dort zeigt sich ein zu den Deuteronenmessungen ähnliches Bild. Das Minimum der OH-protonierten Probe bei $T_{55 \text{ MHz}, ^1\text{H}, \text{OH}} = 211$ K ist um ca. 40 K zu höheren Temperaturen verschoben als das Minimum der Butanol_{d1}-Probe bei $T_{46 \text{ MHz}, ^1\text{H}, \text{alkyl}} = 175$ K. Zum weiteren Vergleich der ^1H -Daten sind aus [Gai10c] Relaxationszeiten von Field-Cycling-

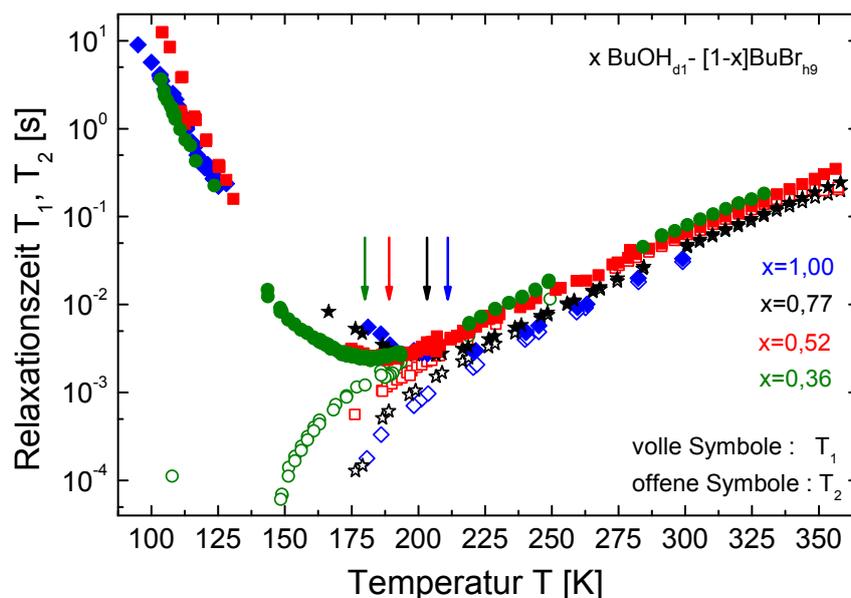


Abbildung 5.3.: ^2H -Relaxationszeiten T_1 und T_2 für das Mischsystem Butanol $_{d1}$ -Brombutan bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 46$ MHz. Die Pfeile markieren die Temperatur des T_1 -Minimums für die verschiedenen Konzentrationen x .

Experimenten¹ für verschiedene Larmorfrequenzen ν_L der Butanol $_{d9}$ -Probe eingetragen. Das Minimum der Relaxationszeit verschiebt gemäß Gleichung (3.40) mit steigender Larmorfrequenz zu höheren Temperaturen. Beide Datensätze sind in guter Übereinstimmung und zeigen die gleichen magnetfeldunabhängigen Hochtemperatur-Relaxationszeiten.

Ähnlich dem 2E1H zeigen hier die Protonen- und Deuteronenrelaxationszeiten bei 55 MHz eine gleiche Minimumtemperatur $T_{\min} \approx 210$ K der Hydroxylgruppe, obwohl mit der Dipol-Dipol bzw. Quadrupolwechselwirkung eine Viel- bzw. Einteilchenwechselwirkung die Relaxationsprozesse dominieren. Eine Erklärung dieser Beobachtung wären kettenartige Strukturen der Alkoholmoleküle, die durch eine ähnliche Ausrichtung des H-H-Verbindungsvektors mit der Richtung der O- ^2H -Bindung diese gleichen Relaxationskurven ergeben. Hier sei für eine weitere Diskussion dieser Ergebnisse auf Kapitel 6.1 verwiesen.

5.1.2. Relaxation der Butanol-Brombutan-Mischungen

Dieser Abschnitt präsentiert Ergebnisse von ^2H -Relaxationsmessungen an den Mischungen von x -Butanol $+(1-x)$ Brombutan für eine Stoffmengenverhältnis von $x \approx 0,78$, $0,5$ und $0,3$ im Vergleich zur reinen Alkoholprobe ($x = 1$) und zum reinen Brombutan ($x = 0$). Zunächst wird Butanol $_{d1}$ mit Brombutan $_{h9}$ gemischt. Durch diese Wahl der Deuterierung sind die Brombutan-Moleküle im Deuteronen-NMR-Signal nicht sichtbar, sodass gezielt die Hydroxylgruppe untersucht wird.

¹Diese Technik erlaubt es, die frequenzabhängige Relaxationsrate $T_1^{-1}(\omega)$ zu bestimmen, siehe z.B. [Kru12]. Die hier gezeigten Messungen stammen von R. Meier, Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Bayreuth.

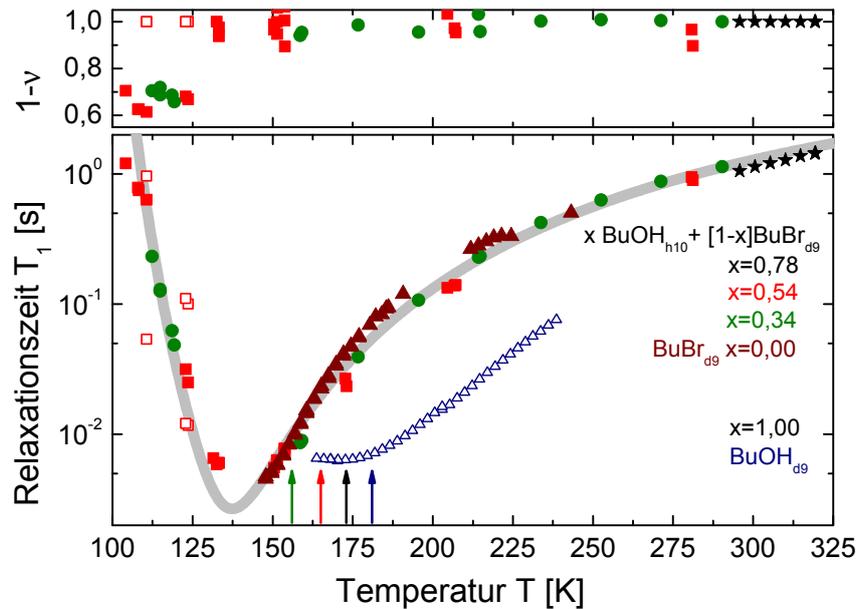


Abbildung 5.4.: ^2H -Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Mischungen von Butanol_{h10} mit Brombutan_{d9} bei einer Frequenz $\nu_L = 46,6$ MHz. Der graue Balken dient der Blickführung und soll den parallelen Temperaturverlauf – unabhängig der Brombutan-Konzentration – hervorheben. Zum Vergleich sind ebenfalls Relaxationszeiten von Butanol eingezeichnet, das ein Minimum bei einer höheren Temperatur zeigt. Die offenen roten Symbole sind Zeitkonstanten eines biexponentiellen Magnetisierungsaufbaus. Die Pfeile kennzeichnen die Temperatur eines berechneten T_1 -Minimum auf der Grundlage von τ_α aus dielektrischen Messungen.

Anschließend wird eine Mischung mit perdeutertem Brombutan_{d9} und protoniertem Butanol_{h10} untersucht.

Hydroxyldynamik Abb. 5.3 zeigt die Deuteronen-Spin-Relaxationszeiten T_1 und T_2 für die vier untersuchten Proben bei einer Larmorfrequenz von $\nu_L = 46,2$ MHz. Neben der prinzipiell gleichen Temperaturabhängigkeit ist deutlich zu erkennen, dass das Minimum in der Spin-Gitter-Relaxationszeit mit steigendem Brombutananteil zu tieferen Temperaturen verschiebt: $T_{\min,1} = 211$ K, $T_{\min,0,78} = 203$ K, $T_{\min,0,52} = 187$ K und $T_{\min,0,36} = 181$ K. Abb. 5.5 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Minimumtemperatur. Ebenfalls ist für die Spin-Spin-Relaxationszeiten eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen. Die Zugabe des Halogenkohlenwasserstoffs beschleunigt die Dynamik der Hydroxylgruppe. Scheinbar wird die Bildung von supramolekularen Objekten durch den zusätzlichen Protonenakzeptor in Form des Bromatons verringert. Eine weiterführende Analyse der Hydroxyldynamik und ihrer Konzentrationsabhängigkeit wird in Kapitel 6.1 präsentiert.

Brombutandynamik Neben der deuterierten Hydroxylgruppe werden Mischungen mit perdeutertem Brombutan_{d9} und protoniertem Butanol_{h10} mithilfe der ^2H -NMR untersucht und

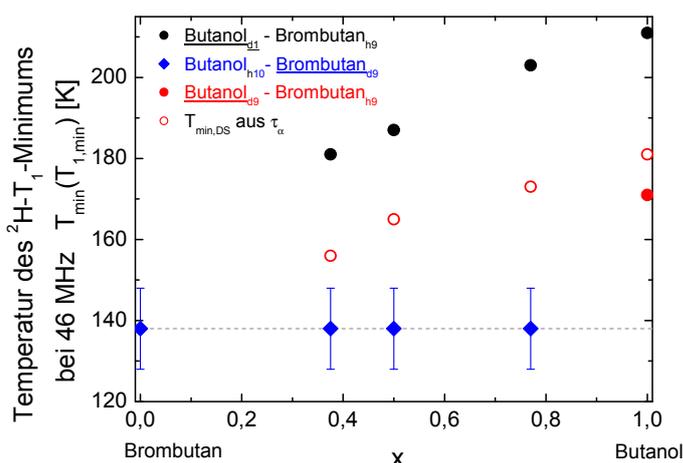


Abbildung 5.5.: Temperatur T_{\min} des T_1 -Minimums in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration für die verschiedenen deuterierten Butanol-Brombutan-Mischungen. Neben der Unabhängigkeit von T_{\min} der Brombutan_{d9}- T_1 -Relaxation ist die berechnete Temperatur anhand von Zeitkonstanten τ_α der dielektrischen Spektroskopie aus [Led11] eingetragen (offene Kreise).

Relaxationszeiten bestimmt. Die in Abb. 5.4 dargestellten Relaxationszeiten der einzelnen Mischungen und des reinen Brombutans zeigen für hohe Temperaturen kaum Unterschiede. Das T_1 -Minimum kann aufgrund von einsetzender Kristallisation in einem Temperaturbereich von ca. $T = 125$ K bis 145 K nicht exakt ausgemessen werden und nur mit $T \approx (138 \pm 10)$ K abgeschätzt werden. Da es sich um ein perdeuteriertes Molekül handelt, steuern die CH_2 - sowie CH_3 -Gruppen unterschiedliche Relaxationsraten bei. Zudem zeigt sich bei tiefen Temperaturen für die $x = 0,54$ -Probe ein biexponentieller Magnetisierungsaufbau der beiden Kohlenwasserstoffgruppen mithilfe einer entsprechend angepassten Gleichung (3.60). Dieser zweistufige Aufbau offenbart sich auch in teilrelaxierten Spektren, sodass eine eindeutige Zuordnung des langsamen und schnellen Magnetisierungsaufbaus mit der CH_2 bzw. Methylgruppe gelingt. Ansonsten kann für die anderen Proben aus dem gestreckt exponentiellen Aufbau der Magnetisierung, $1 - \nu \approx 0,6$, nur über einen zweistufigen Prozess mit ähnlichen Zeitkonstanten bei tiefen Temperaturen spekuliert werden. Weitere spektral aufgelöste Untersuchungen könnten hier Klarheit verschaffen.

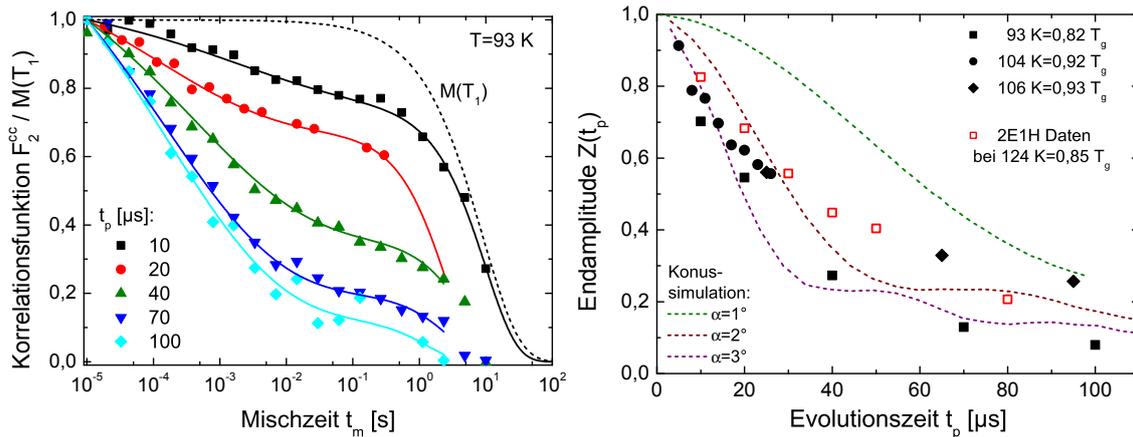
Konzentrationsabhängigkeit Die interessante Beobachtung ist die offenkundig deutlich schnellere Dynamik der Brombutanalkylkette im Vergleich zur Dynamik der Alkylkette des Butanols. Das (mögliche) Minimum, in Abb. 5.4 für alle Konzentration mit einem grauen Balken gekennzeichnet, ist zu tieferen Temperaturen verschoben. Abb. 5.5 stellt nochmals alle Minimumstemperaturen T_{\min} konzentrationsabhängig gegenüber und vergleicht zudem die Temperaturen mit berechneten Temperaturen des Minimums $T_{\min,DS}$ bei $\nu_L = 46$ MHz auf Grundlage von τ_α aus der dielektrischen Spektroskopie. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen der Position des T_1 -Minimums der Butanol_{d9}-Probe ($x = 1$) und der berechneten Minimumstemperatur auf der Basis von τ_α , da in den NMR-Messungen der Einfluss der Methylgruppe nicht berücksichtigt wird. Hingegen scheint es, als ob die Dynamik der Hydroxylgruppe einen ähnlichen Verlauf wie die berechneten T_{\min} aufweisen. Der Einfluss der Strukturrelaxation scheint in der Flüssigkeit auch Auswirkungen auf die Dynamik der OH-Gruppe im Nanosekundenbereich zu haben.

Anders verhält es sich mit der Dynamik des Brombutans, da aus den vorliegenden Messungen kein Konzentrationseinfluss auf die Relaxationszeit der Brombutanmoleküle abgeleitet werden kann. Auch im Rahmen der Fehlerabschätzung zeigen die Relaxationsdaten der Brombutanalkylkette keine Übereinstimmung mit den berechneten Werten $T_{\min,DS}$. Der Versuch, die Hochtemperatur- T_1 -Zeiten der reinen Brombutan_{d9}-Probe ($x = 0$) mithilfe der T_1 -Hochtemperaturnäherung, Gleichung (4.1), umzurechnen, scheitert. Um durch eine Skalierung auf τ_α des reinen Brombutans übereinstimmende Korrelationszeiten aus den T_1 -Daten und der dielektrischen Spektroskopie zu erhalten, muss eine Kopplung von $\delta \approx 2\pi \cdot 50$ kHz angenommen werden. Diese Größenordnung ist z.B. nicht mit dem Wert der kleinste T_1 -Zeit kompatibel und deckt sich zudem nicht mit der Linienform der Tieftemperaturspektren, vgl. Kapitel 5.4. Hier sind weitere Untersuchungen nötig, die den Einfluss der Methylgruppe berücksichtigen. Z.B. können spektralaufgelöst Relaxationszeiten der CH_2 und CH_3 weitere Informationen liefern. Die geringeren Unterschiede zwischen den Mischungen und dem reinen Brombutan deutete daher auf eine entkoppelte Dynamik des Brombutans hin. Ob und inwieweit diese Entkopplung Auswirkungen auf das Wasserstoffbrückennetzwerk der Alkohole hat, wird in Abschnitt 6 diskutiert.

5.2. Rotations-Korrelationszeiten

Die Auswertung von Relaxationszeiten gibt einen ersten Hinweis auf die Reorientierungsdynamik der untersuchten Mischungen. Für hohe Temperaturen ermöglicht eine gezielte Analyse der T_1 - und T_2 -Zeiten eine Bestimmung von Zeitkonstanten. Hier werden neben den gemessenen Relaxationsraten in Abhängigkeit der Temperatur auch frequenzabhängige $T_1^{-1}(\omega)$ genutzt, um die Dynamik der Hydroxylgruppe zu untersuchen. Die Messung von Relaxationszeiten bietet jedoch für tiefe Temperaturen nur eine eingeschränkte Möglichkeit Informationen über die Dynamik der Reorientierung zu bekommen. Dort erlauben hingegen stimulierte Echo-Experimente einen direkten Zugriff auf Rotations-Korrelationszeiten.

Im reinen Alkohol wird die Dynamik der Hydroxylgruppe untersucht. Hier wird wieder, siehe Kapitel 4.4.1, die Zeitskala τ_{OH} bestimmt. Die Mischungen dienen dazu, Austauschexperimente in Form von Vier-Zeiten-Korrelationsexperimenten durchzuführen. Vor dem Hintergrund, dass die beiden Zeitskalen, τ_{Debye} und τ_α in der dielektrischen Spektroskopie gut getrennt sind, siehe Kapitel 2.4, und der α -Prozess eine für Glasbildner untypische symmetrische Verbreiterung aufweist, soll mithilfe der NMR geklärt werden, in wie weit ein langsamerer Austausch ($\tau_{\text{ex}} \neq \tau_\alpha$?) dafür verantwortlich ist. Neben diesen Untersuchungen der unterkühlten Flüssigkeit werden ebenfalls Messungen im Temperaturbereich unterhalb der Glasübergangstemperatur für die reine Alkoholprobe vorgestellt, bei denen die Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen im Fokus stehen, die eine anisotrope Bewegung im Glas detektieren.



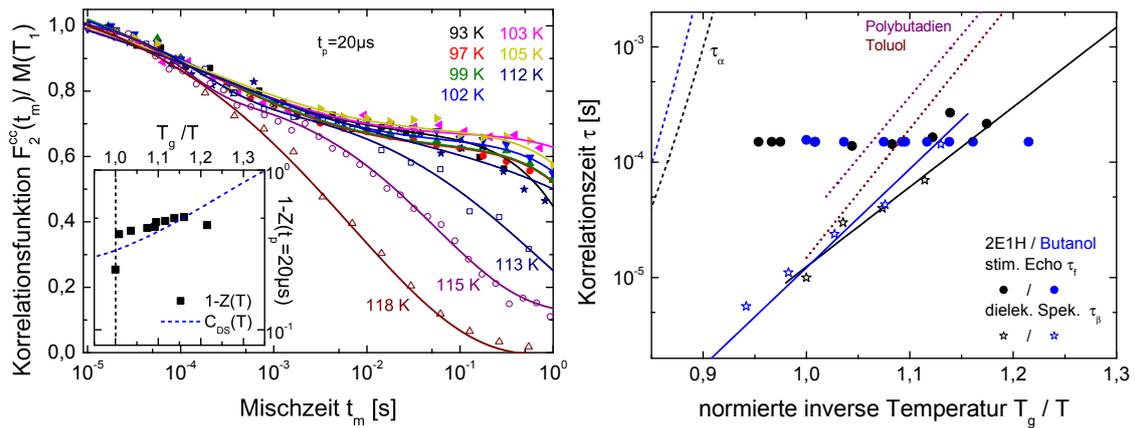
- a) F_2^{cc} in Abhängigkeit der Mischzeit für verschiedene Evolutionszeiten t_p bei $T = 93$ K. Die Linien entsprechen numerischen Anpassungen an die Daten mit Gleichung (4.4). Gestrichelt ist der Magnetisierungsaufbau $M(T_1)$ eingezeichnet.
- b) Endamplitude $Z(t_p)$ von BuOH für verschiedene Temperaturen sowie zum Vergleich für 2E1H aus Kapitel 4.4.2 bei $0,85 T_g$. Die Simulationen² eines Konus-Modells, gestrichelte Linien, dienen als qualitativer Vergleich der anisotropen Kleinwinkeldynamik.

Abbildung 5.6.: F_2^{cc} -Ergebnisse für Butanol_{d1}.

5.2.1. Stimulierte Echo-Experimente am Glas

Kapitel 4.4.2 handelt von der anisotropen molekularen Dynamik im Glaszustand des Alkohols 2-Ethyl-1-Hexanol (2E1H). In diesem Abschnitt werden ähnliche Messungen am Alkohol Butanol_{d1} für Temperaturen unterhalb von $T_g = 113$ K vorgestellt. Bei Messungen mit $\nu_L = 46,6$ MHz wird neben der Temperatur auch die Evolutionszeit t_p variiert. Auch hier wird aufgrund der breiten Verteilung des β -Prozesses im Glas nur ein kleiner Ausschnitt dieser Verteilung im stimulierten Echo gemessen, vgl. Kapitel 4.4.2. Die Daten sind mithilfe von Gleichung (4.2) bzw. bei einem zweistufigen Zerfall der Korrelationsfunktion mithilfe (4.4) parametrisiert worden.

Evolutionszeitabhängigkeit Für mehrere tiefe Temperaturen werden Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen für Evolutionszeiten von $t_p = 10 \mu\text{s}$ bis $100 \mu\text{s}$ aufgenommen. Abb. 5.6a zeigt exemplarisch die Korrelationsfunktion F_2^{cc} in Abhängigkeit der Mischzeit für verschiedene Evolutionszeiten bei $T = 93$ K. Die numerische Anpassungen mit Gleichung (4.4) an die Daten geschieht mit fixierten Parametern $\tau_f = 1,4 \cdot 10^{-4}$ s und $\beta_f = 0,25$ und berücksichtigen einen zweiten Abfall der Korrelationsfunktion für lange Zeiten. Dieser langsame Abfall, der in der Größenordnung der Relaxationszeit liegt, wird analog zu 2E1H keiner molekularen Dynamik zugeordnet und im Folgenden ignoriert. Die in Abb. 5.6b dargestellte Endamplitude $Z(t_p)$ des Korrelationsverlustes zeigt einen vergleichbaren Verlauf wie die Endamplitude von 2E1H. Erst für große Evolutionszeiten t_p ist mit dem stimulierten Echo ein deutlicher Korrelationsverlust zu detektieren. Dieses Verhalten spricht für eine anisotrope Bewegung der OH-Gruppe des Alkohols, sowohl für 2E1H als auch für Butanol. In 5.6b ist zum weiteren qualitativen Vergleich die simulierte Endamplitude Z eines



- a) Stimulierte Echos F_2^{cc} in Abhängigkeit der Mischzeit für Butanol_{d1} für $T = 93 \text{ K}$ bis 118 K , parametrisiert mithilfe von Gleichung (4.2) bzw. (4.4), für Details siehe Text. Messungen oberhalb der Glasübergangstemperatur $T_g = 113 \text{ K}$ sind mit offene Symbole gekennzeichnet, gefüllte Symbole zeigen Messungen unterhalb von T_g . Das Teilbild beinhaltet den Korrelationsverlust $1 - Z$ in Abhängigkeit von T_g/T .
- b) Auf T_g -normierte Arrheniusdarstellung für Korrelationszeiten im Glas. Der dielektrische β -Prozesses, τ_β , zeigt für 2E1H und Butanol (offene Sterne) eine ähnliche Aktivierungsenergie von ca. $20 T_g$ wie für Toluol und Polybutadien (gepunktete Linien) [Vog00a]. Die Zeitkonstanten der stimulierten Echos ist auf $\tau_f = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ fixiert (volle Kreise). Die gestrichelten Linien deuten den Verlauf von τ_α der Strukturrelaxation an.

Abbildung 5.7.: Stimulierte Echos im Glas

Konus-Modells² eingezeichnet, vgl. Kapitel 7.3.2. Abhängig vom Öffnungswinkel $2 \cdot \alpha$ verschiebt sich der Abfall von Z^{sim} zu längeren Zeiten, zeigt aber keine Übereinstimmung mit den Daten. Diese Simulationen dienen lediglich zur Anschauung der Kleinwinkelbewegung, sodass eine Abschätzung für die Amplitude der Bewegung von ein Winkel klein $\lesssim 5^\circ$ nur als grobe Näherung betrachten werden muss. In den Simulationen sind keine Verteilungen an Korrelationszeiten oder Öffnungswinkel berücksichtigt, sodass für eine genaue Beschreibung des sekundären Prozesses mit random-walk Simulationen auf [Vog01b] verwiesen wird.

Temperaturabhängigkeit Abb. 5.7a zeigt auf den ersten Datenpunkt normierte, relaxationskorrigierte stimulierte Echo-Messungen in einem Temperaturbereich von $T = 95 \text{ K}$ bis 120 K für eine Evolutionszeit von $t_p = 20 \mu\text{s}$, aufgenommen mit einer Vier-Puls-Sequenz, vgl. Abb. 3.7. Es zeigt sich ein ähnliches Bild für die Temperaturabhängigkeit der Endamplitude $Z(T)$ wie bei 2E1H, siehe Abb. 4.15. Für Temperaturen unterhalb von $T_g = 113 \text{ K}$ ergibt sich kaum eine Veränderung der Endamplitude. Erst bei Temperaturen, ab der die strukturelle Relaxation einsetzt, wird diese vom stimulierten Echo detektiert und der typische Korrelationsverlust einer unterkühlten Flüssigkeit wird sichtbar. Auf den Temperaturabschnitt $T > T_g$ wird im nächsten Kapitel 5.2.2 detailliert eingegangen. In Analogie zu Abb. 4.15 ist neben dem Korrelationsverlust $1 - Z(T)$ im Teilbild von Abb. 5.7a ebenfalls $C_{\text{DS}}(T)$ eingetragen. C_{DS} gibt den Anteil der Spin an, die aufgrund der

²Die Ergebnisse der Random-walk Simulationen eines einfachen Konus-Modells, die mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 155 \text{ kHz}$ skaliert sind, werden zur Pulslängenkorrektur um $2 \mu\text{s}$ zu den experimentellen Daten verschoben.

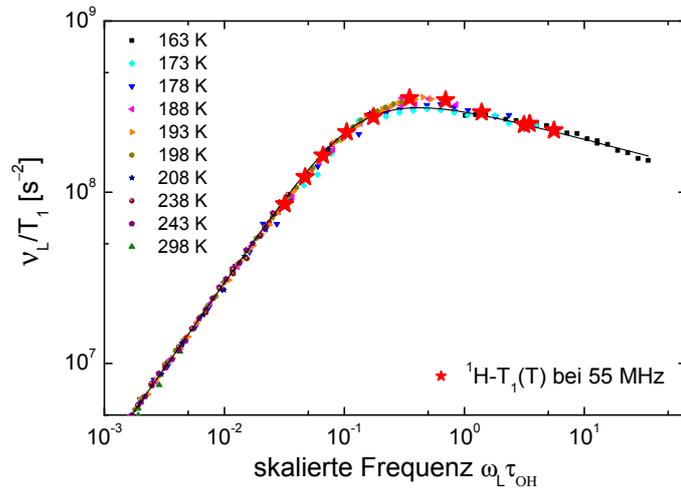
Korrelationszeitenverteilung im Messfenster des stimulierten Echos liegen und somit zum Korrelationsverlust beitragen, siehe Kapitel 4.4.2. Mithilfe des dielektrischen β -Prozesses mit der Arrheniusbeziehung $\tau = 3,54 \cdot 10^{-14} \text{ s} \cdot \exp(2222 \text{ K}/T)$ und einem linear extrapolierten Breitenparameter $\alpha_{CC} = -0,0069 + T \cdot 0,0035$ wird für eine Cole-Cole-Verteilung G_{CC} nach Gleichung (4.3) C_{DS} berechnet. Ein Maximum bei ca. $1,5T_g/T$ liegt bei Temperaturen weit unterhalb der hier durchgeführten Experimente, da bei tiefen Temperaturen die lange Spin-Gitter-Relaxationzeit diese Experimente erschwert.

Im Vergleich zu anderen Glasbildnern, wie z.B. Toluol und Polybutadien, bei denen der β -Prozess eine höhere Aktivierungsenergie aufweist und $C_{DS,max}$ bei ca. $1,2T_g/T$ liegt, wird das Maximum von C_{DS} bei den Monoalkoholen bei tieferen Temperaturen, ca. $1,5T_g/T$ gefunden. Die Aktivierungsenergien des β -Prozesses liegen alle bei ca. $20 T_g$, wie Abb. 5.7b zeigt. Aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie der Monoalkohole im Vergleich zu Toluol und Polybutadien verschiebt sich die Verteilung an Korrelationszeiten $G(\log \tau_\beta)$ bei tieferen Temperaturen langsamer zu langen Zeiten als die Verteilung der Referenzsysteme Toluol und Polybutadien. Folglich liegt das Maximum der verschiedenen Verteilungen bei unterschiedlichen Temperaturen im Messfenster des stimulierten Echos und $C_{DS,max}$ wird bei unterschiedlichen Temperaturen detektiert. Anschaulich ist in Abb. 5.7b bei den Monoalkohole für alle gemessenen Temperaturen $\tau_\beta < \tau_f$, sodass das Maximum von $G(\log \tau_\beta)$ noch bei schnellen Zeiten liegt und in den Messungen nicht detektiert wird. Für die beiden anderen Glasbildner kreuzen sich hingegen im ähnlichen Temperaturintervall die beiden Zeitskalen τ_β und τ_f .

Weiterhin sollte beachtet werden, dass die beiden Methoden der dielektrischen Spektroskopie und die NMR auf andere Bereiche des Moleküls sensitiv sind. Das mit der dielektrischen Spektroskopie detektierte Signal stammt von der Fluktuation des Moleküldipols. Auch wenn sich das Hauptdipolmoment entlang der OH-Bindung ausbildet, wird im Experiment doch das Gesamtdipol gemessen. Die NMR-Experimente sind hingegen durch die Teildeuterierung der Proben einzig auf die Reorientierung der Hydroxylgruppe sensitiv, mit der Einschränkung, dass diese ebenfalls durch die Bewegungen der Alkylkette moduliert wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass wie in 2-Ethyl-1-Hexanol auch in Butanol eine Kleinwinkeldynamik der Hydroxylgruppe beobachtet wird. Zur Klärung des genauen molekularen Prozesses bedarf es noch weitergehender Untersuchungen bei tieferen Temperaturen. Bei den hier durchgeführten Messungen ergibt sich keine dramatische Änderung mit der Temperatur, da der Einfluss der Korrelationszeitenverteilung auf den Korrelationsverlust mit der durchgeführten Temperaturvariation nicht ausreichen ist. Messungen bei tieferen Temperaturen und längeren Evolutionszeiten zur Steigerung der Sensitivität auf Änderungen des Korrelationsverlust könnten den sekundären Prozess der Monoalkohole abschließend charakterisieren.

Abbildung 5.8.: Analyse von ^1H -Relaxationsdaten mithilfe von FFC-Messungen aus [Gai10c]. Hier sind Messdaten in einer Suszeptibilitätsdarstellung $\chi \propto \nu/T_1$ in Abhängigkeit einer mit τ_{OH} skalierte Frequenz dargestellt, wobei die hier neu vorgestellten Relaxationsraten, rote Sterne, ebenfalls auf diese Master-Kurve skaliert sind.



5.2.2. Bestimmung der Hydroxylzeitskala in der unterkühlten Flüssigkeit

Für Temperaturen $T > T_g$ werden im Folgenden mehrere experimentelle Techniken genutzt, um die Zeitskala τ_{OH} zu bestimmen. Zunächst wird kurz die Analyse von Relaxationszeiten unter Zuhilfenahme von Fast-Field-Cycling-Messungen (FFC) für die reine Alkoholprobe vorgestellt, bevor anschließend stimulierte Echos für die binären Mischung $x = 0,52$ und für reines Butanol $x = 1$ präsentiert werden.

5.2.2.1. Analyse von Relaxationszeiten

Die Analyse der Relaxationszeiten aller gemessenen binären Mischungen ($x = 0,78, 0,52, 0,36$) verläuft analog zur Auswertung von 2E1H in Kapitel 4.4.1.1. Es ergibt sich in der Auswertung durch Kombination von T_1 - und T_2 -Datensätzen ein Breitenparameter der verwendeten Cole-Davidson-Spektraldichte J_{CD} von $\beta_{\text{CD}} = 0,4$ sowie eine Kopplung von $\delta_Q = 2\pi \cdot 153 \text{ kHz}$ unabhängig von x . Eine ausführliche Darstellung der Zeitkonstanten und ihre Diskussion erfolgt in Kapitel 6.1. Hier wird im Folgenden ausschließlich auf die reine Alkoholprobe ($x = 1$) eingegangen, da für diese Probe weitere experimentelle Daten zur Verfügung stehen. Protonen-Fast-Field-Cycling (FFC)-Relaxometriemessungen von Butanol₀₉ – durchgeführt von R. Meier an der Universität Bayreuth im Lehrstuhl Experimentalphysik II von Prof. Dr. E. Rössler – liefern frequenzabhängige T_1 -Raten, die über den gemessenen Temperaturbereich die Zeitkonstante τ_{OH} ergeben [Gai10c, Abb. 2]. Da apparativ bedingt maximal bei $\nu = 20 \text{ MHz}$ gemessen wird, vgl. Abb. 5.2, können die hier aufgenommenen ^1H -Daten bei $\nu_L = 55 \text{ MHz}$ genutzt werden, um weitere τ_{OH} -Zeitkonstanten zu bestimmen. Dazu werden die gemessenen Relaxationsraten in einer Suszeptibilitätsdarstellung $\chi \propto \nu/T_1$ gegenüber einer skalierten Frequenz $\omega \cdot \tau_{\text{OH}}$ aufgetragen. Abb. 5.8 zeigt die auf die FFC-Daten skalierten ^1H -Daten, wodurch die Zeitkonstante τ_{OH} als Skalierungsfaktor bestimmt wird.

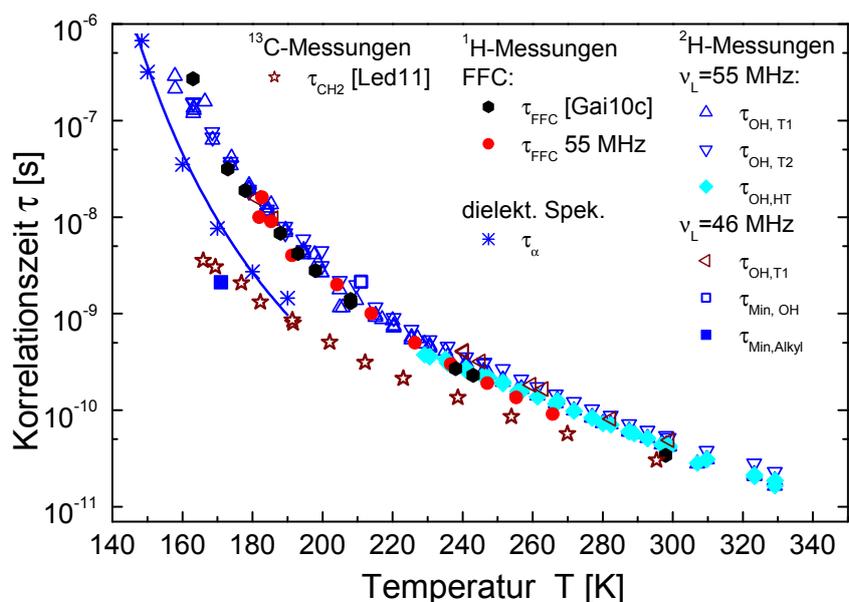
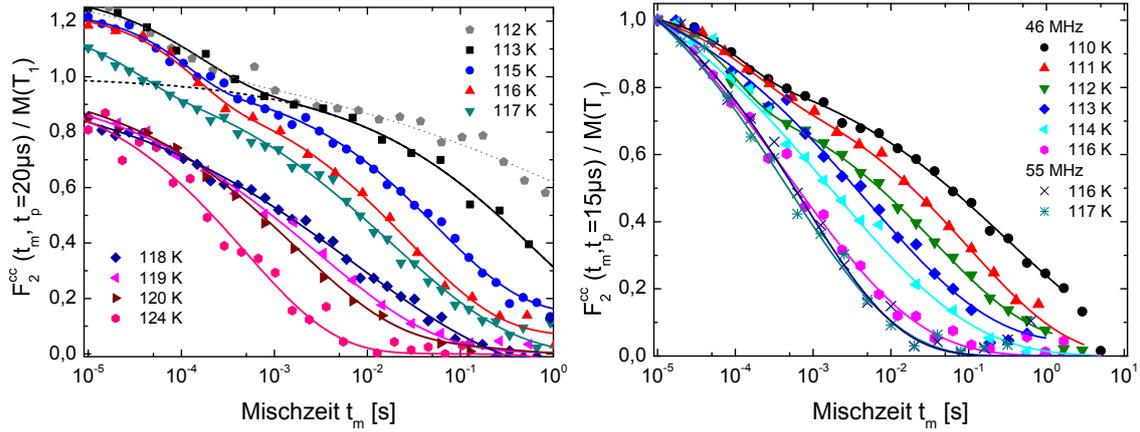


Abbildung 5.9.: Zeitskala τ_{OH} in Abhängigkeit der Temperatur aus Protonen und Deuteronen-Relaxometrimessungen, für Details siehe Text. Neben τ_{α} der dielektrischen Spektroskopie und τ_{CH_2} der ^{13}C -Relaxometrie aus [Led11] ist $\tau_{\text{OH,FFC}}$ aus [Gai10c] gezeigt.

Abb. 5.9 präsentiert neben den FFC-Daten aus [Gai10c] ebenfalls die Zeiten aus der im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten ^1H -Messungen (τ_{FFC} 55 MHz). Zusätzlich werden aus den Deuteronenrelaxationszeiten auf Grundlage der Hochtemperaturnäherung ($\tau_{\text{OH,HT}}$) nach Gleichung (4.1) mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 153 \text{ kHz}$ und mit der Analysemitte mit einer Cole-Davidson-Spektraldichte nach Kapitel 3.6.1 ($\tau_{\text{OH,T1/T2}}$) Zeitkonstanten der Hydroxylgruppe berechnet. Mit einem $\beta_{\text{CD}} = 0,4$ und $\delta_Q = 2\pi \cdot 153 \text{ kHz}$ für J_{CD} ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Korrelationszeiten $\tau_{\text{OH,T1/T2}}$, die aus den T_1 - und T_2 -Daten bestimmt werden. Der Breitenparameter der Cole-Davidson-Verteilung spiegelt sich ebenfalls im Wert des T_1 -Minimums im Vergleich zum BPP-Limit wider, siehe Abb. 4.8. Zudem sind die Zeitkonstanten $\tau_{\text{min,OH}}$ und $\tau_{\text{min,Alkyl}}$ der T_1 -Minima nach Gleichung (3.40) in Abb. 5.9 eingetragen. Neben der Zeitskala der Hydroxylgruppe werden anhand von ^{13}C -Spin-Gitter-Relaxationszeiten der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe³ Zeitkonstanten τ_{CH_2} bestimmt [Led11]. Die gute Übereinstimmung mit den dielektrischen Zeitkonstanten zeigt, dass die dielektrisch detektierte Strukturrelaxation vorwiegend durch die Alkylkette verursacht wird.

Zusammenfassend ist in Abb. 5.9 eine Trennung der beiden Zeitskalen von τ_{OH} und τ_{α} deutlich zu erkennen, die sich zudem für tiefe Temperaturen vergrößert und knapp eine Größenordnung beträgt. Der Einfluss von Wasserstoffbrücken scheint durch supramolekulare Strukturen die Hydroxyldynamik stark zu verlangsamen. Niedrigere Temperaturen ermöglichen zudem eine größere Anzahl an geschlossenen Wasserstoffbrücken, sodass beide Zeitskalen sich weiter voneinander separieren. Zur weiteren Untersuchung der τ_{OH} -Zeitskala wird daher bei tieferen Temperaturen die

³Der Präfix α bezeichnet die erste CH_2 -Gruppe der Alkylkette in direkter Nachbarschaft des Sauerstoffatoms.



- a) $x = 1$: F_2^{cc} mit $t_p = 20 \mu\text{s}$, normiert auf die Anfangsamplitude M_0 anhand der numerischen Anpassung. Die gestrichelte Linie deutet den langsameren Zerfall an.
- b) $x = 0,52$: F_2^{cc} mit $t_p = 15 \mu\text{s}$, normiert auf den ersten Datenpunkt bei $t_m = 10 \mu\text{s}$.

Abbildung 5.10.: Temperaturabhängige F_2^{cc} -Messungen an $n\text{-Butanol}_{d1}$ für zwei Konzentrationen x . Die Linien beschreiben numerische Anpassungen an die Daten mit Gleichung (4.2) bzw. für tiefe Temperaturen mit Gleichung (4.4).

Technik des stimulierten Echos eingesetzt. Die Ergebnisse werden im nächsten Kapitel besprochen. Abschließend sei auf die umfassende Diskussion der τ_{OH} -Zeitskala in Kapitel 6.1 verwiesen.

5.2.2.2. Stimulierte Echo-Experimente

Für Temperaturen $T > T_g$ werden mithilfe von stimulierten Echos Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen für die $x = 1$ und $0,52$ -Proben aufgenommen. Abb. 5.10a zeigt für Temperaturen von $T = 112 \text{ K}$ bis 124 K stimulierte Echos F_2^{cc} von Butanol_{d1} für eine Evolutionszeit $t_p = 20 \mu\text{s}$, die mit einer Vier-Pulsfolge bei einer Frequenz von $\nu_L = 46,6 \text{ MHz}$ aufgenommen sind. Der Abstand vom letzten Puls des hinteren Festkörperechos beträgt $t_2 = 20 \mu\text{s}$. Für die $x = 0,52$ -Probe der Mischung $\text{Butanol}_{d1}\text{-Brombutan}_{h9}$ werden analoge Messungen mit $t_p = 15 \mu\text{s}$ für $T = 109 \text{ K}$ bis 116 K bei zwei unterschiedlichen Larmorfrequenzen durchgeführt, siehe Abb. 5.10b.

Bei beiden Substanzen erkennt man für tiefe Temperaturen einen zweistufigen Abfall, der mithilfe von Gleichung (4.4) parametrisiert wird. Dabei wird der langsame Prozess für $x = 1$ bei fixiertem $\tau_f = 0,1 \text{ ms}$ und $\beta_f = 1$ ausgewertet, für $x = 0,52$ wird nur $\beta_f = 1$ festgesetzt. Dieser schnelle Abfall des stimulierten Echos kann dem im vorherigen Abschnitt 5.2.1 behandeltem sekundären Prozess zugeordnet werden. Zwei-Quanten-Kohärenzen, die auf einer ähnlichen Zeitskala zerfallen würden, können aufgrund des genutzten Phasenzklus ausgeschlossen werden.

Der langsame Abfall im stimulierten Echo zeigt hingegen eine starke Temperaturabhängigkeit. Für beide Substanzen ist eine langsamer werdende Dynamik der OH-Gruppe für sinkende Temperaturen zu erkennen, die mit einem gestreckteren Abfall der Korrelationsfunktion einhergeht. Dieses

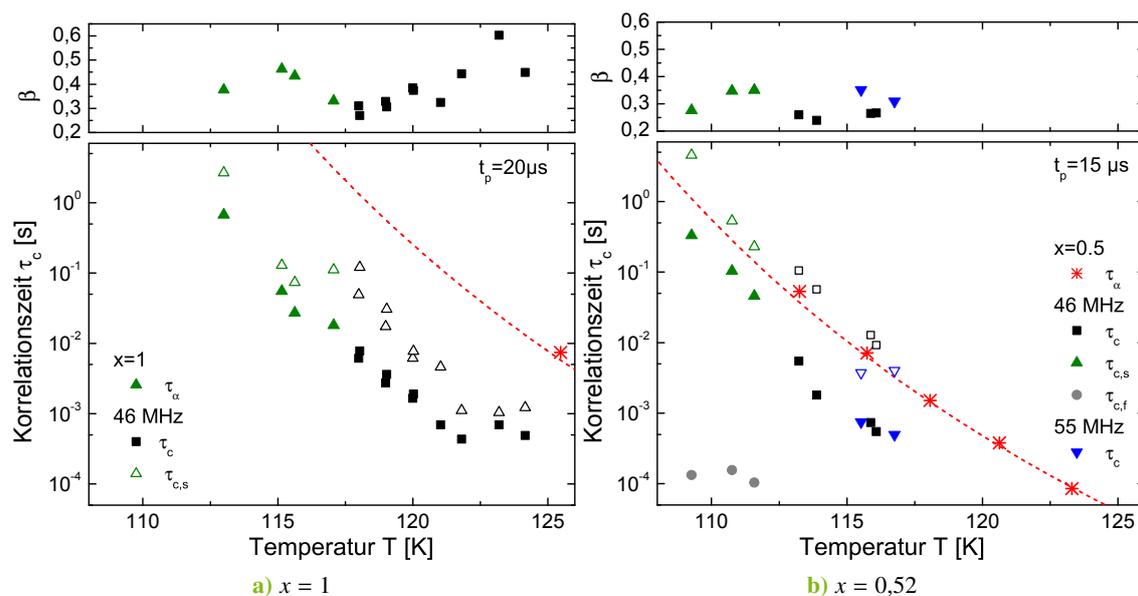


Abbildung 5.11.: Korrelationszeit τ_c in Abhängigkeit der Temperatur. Die offenen Symbole stellen die mittlere Zeitkonstante nach Gleichung (2.6) dar. Aus [Led11] sind in rot dielektrische Zeitkonstanten τ_α sowie als gestrichelte Linie eine VFT-Kurve eingezeichnet.

Verhalten ist in Abb. 5.11 mit den (mittleren) Zeitkonstanten zusammengefasst. Abb. 5.11a zeigt deutlich, dass der Verlauf der Zeitskala τ_{OH} der OH-Gruppe mit dem Verlauf der strukturellen Relaxation übereinstimmt, jedoch insgesamt etwas kürzer als τ_α ist. Dies kann an der gewählten Evolutionszeit von $t_p = 20 \mu\text{s}$ liegen. In Abb. 5.11b ergibt sich für $x \cong 0,5$ ebenfalls dieses Bild, wobei hier die mittleren OH-Zeiten $\langle \tau_{OH} \rangle$ gut mit τ_α übereinstimmen.

An diesen beiden Abbildungen wird deutlich, dass die Verdünnung des Alkohols durch den Halogenkohlenwasserstoff zu einer schnelleren strukturellen Relaxation führt. Diese Ergebnisse der NMR-Technik bestätigen die dielektrischen Untersuchungen von [EG08], die eine Linearität von T_g in Abhängigkeit von x zeigten. Ein Vergleich von stimulierten Echo-Zerfällen von verschiedenen Konzentrationen mit auf T_g skalierten Temperaturen zeigt eine gute Übereinstimmung der Korrelationsfunktionen. Die in Abb. 5.12 dargestellten Zerfälle für $x = 1$ und $0,52$ bei $T = 1,06 T_g$ bzw. $1,07 T_g$ sind in guter Übereinstimmung.

In diesem Temperaturbereich wird keine langsamere Dynamik als die strukturelle Dynamik detektiert, wie noch der Überblick der Zeitskalen in Abb. 5.9 für hohe Temperaturen mit der langsamen Hydroxyldynamik $\tau_{OH} > \tau_\alpha$ zeigt. Das gleiche Verhalten der Hydroxylzeitskala – die Unterschiede zwischen den stimulierten Echo-Messungen bei tiefen Temperaturen und den FFC- und T_1 -Messungen für hohe Temperaturen – ist auch schon bei dem anderen in dieser Arbeit untersuchten Alkohole 2-Ethyl-1-Hexanol aufgetreten. Daher kann, wie schon in Kapitel 4.4.1.2 vermutet, dieser Unterschied durch die genutzten NMR-Techniken zustande kommen. Infolgedessen wer-

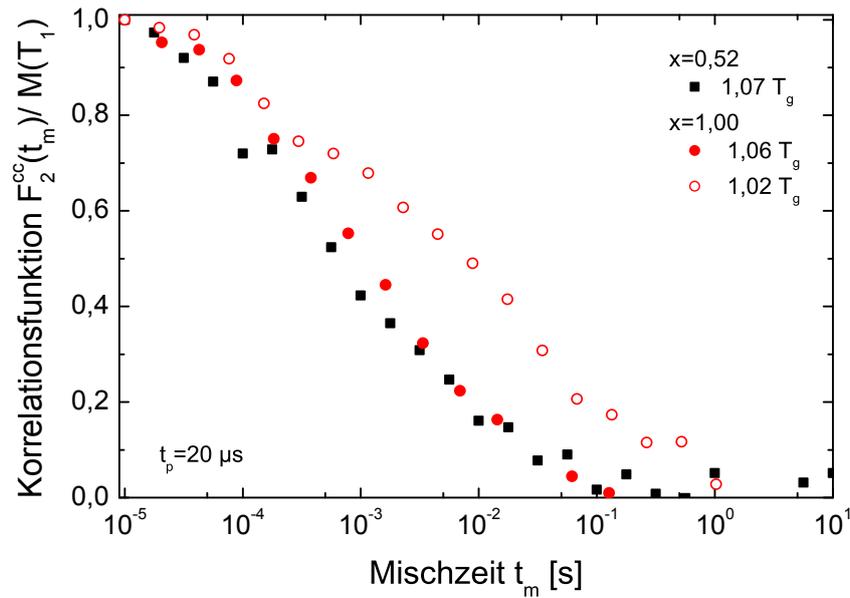


Abbildung 5.12.: Vergleich der Zerfälle von F_2^{cc} mit $t_p = 20 \mu\text{s}$ bei $T = 115 \text{ K} \approx 1,02 T_g$ und $T = 120 \text{ K} \approx 1,06 T_g$ für $x = 1$ mit $T = 116 \text{ K} \approx 1,07 T_g$ für $x = 0,52$.

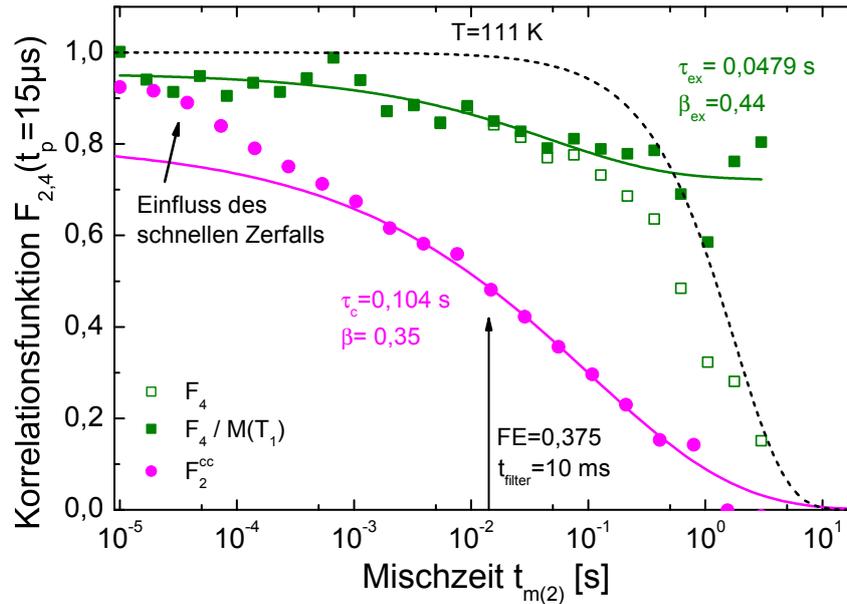
den die Eigenschaften der beiden Messmethoden in 6.1 näher beleuchtet, um diesen scheinbaren Widerspruch zu klären.

In nächsten Kapitel wird die Technik des stimulierten Echos genutzt, um mithilfe von Vier-Zeiten-Korrelationen weitergehende Informationen über die Molekülreorientierung zu erlangen.

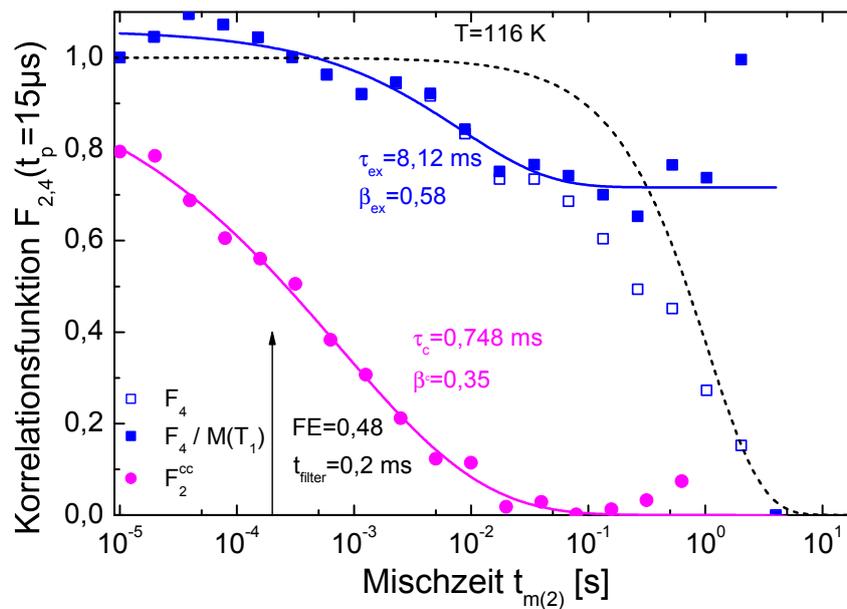
5.3. Dynamische Heterogenitäten in der unterkühlten Flüssigkeit

Die Verdünnung des Alkohols Butanol mit Brombutan diente in [EG08] dazu, die beiden Zeitskalen τ_{Debye} und τ_α von einander zu trennen. Durch die Trennung wird die für Glasbildner ungewöhnliche, symmetrische Cole-Cole-Verbreiterung des dielektrischen Verlustpeaks deutlich sichtbar. In anderen Glasbildnern, in denen der Verlustpeak mit einer asymmetrischen Cole-Davidson-Verteilung $G_{\text{CD}}(\ln \tau)$ beschrieben wird, begründet ein möglicher Austauschprozess, der in diesem Szenario die scharfe Abbruchbedingung von G_{CD} bei $\tau = \tau_0$ verursacht, die Asymmetrie des Verlustpeaks. [SR91] Die Austauschzeit τ_{ex} bestimmt die längste, vorkommende Korrelationszeit in der Probe. Liegt diese auf der gleichen Zeitskala wie τ_α , so erscheint die Verteilung asymmetrisch und es wird in der Regel eine Cole-Davidson- oder Kohlrausch-Parametrisierung genutzt.

Es besteht die Möglichkeit, dass bei einer im Vergleich zur strukturellen Relaxation verlängerten Lebensdauer einzelner heterogener Umgebungen eine längere Austauschzeit zu einer symmetrischen Verbreiterung des Verlustpeaks führt, der durch die Cole-Cole-Verteilung beschrieben werden kann. Daher sind die Mischsysteme bedingt durch die Brombutan-induzierte Zeitskalentrennung



a) F_2^{cc} und F_4 -Korrelationsfunktionen bei $T = 111$ K mit $t_p = 15 \mu\text{s}$. Filtereffizienz $FE=0,38$ bei einer Filterzeit $t_{\text{filter}} = 10$ ms.



b) F_2^{cc} und F_4 -Korrelationsfunktionen bei $T = 116$ K mit $t_p = 15 \mu\text{s}$. Filtereffizienz $FE=0,48$ bei einer Filterzeit $t_{\text{filter}} = 0,2$ ms.

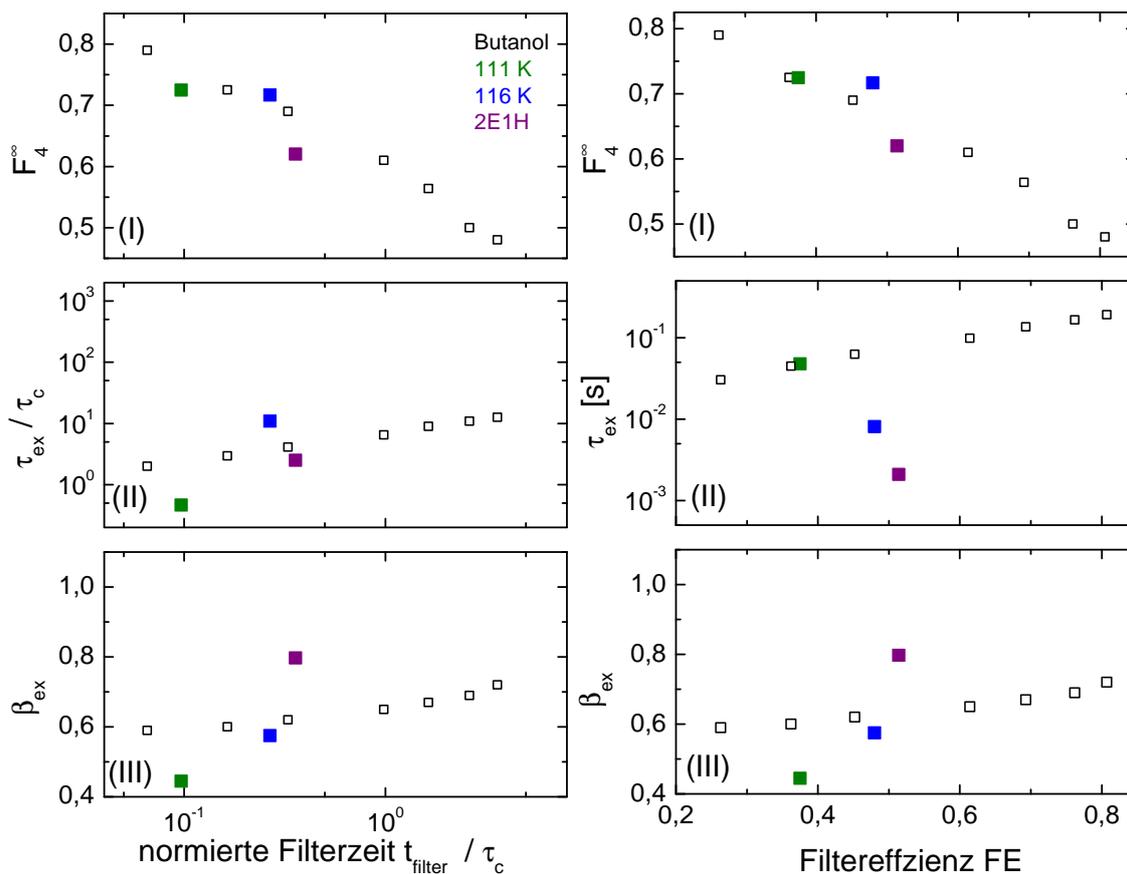
Abbildung 5.13.: F_4 -Korrelationsfunktionen für Butanol_{d1}-Brombutan_{h9}-Mischungen ($x = 0,52$) für verschiedene Temperaturen, gemessen bei zwei Larmorfrequenzen $\nu_L = 46,6$ MHz (oben) sowie $\nu_L = 55,5$ MHz (unten). Neben den F_4 -Messungen (offene Symbole) sind relaxationskorrigierte Daten (volle Symbole) gezeigt. Magentafarbene Symbole und Linien zeigt die F_2^{cc} -Korrelationsfunktionen und die schwarz gestrichelte Linie den T_1 -Magnetisierungsaufbau. Die eingestellte Filtereffizienz FE ist angegeben. Die dafür genutzten Mischzeiten t_{m1} und t_{m3} werden durch einen Pfeil gekennzeichnet.

ein äußerst interessant Kandidat einer potenziell längeren Austauschzeit. Um diese Erklärung der symmetrisch verbreiterten Verlustpeaks in Alkoholen näher zu untersuchen, werden im Folgenden Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen F_4 präsentiert, da diese NMR-Technik sensitiv auf eine Austauschzeit τ_{ex} ist, vgl. Kapitel 3.6.3. Eine Konzentration von $x = 0,5$ gewährleistet eine Trennung der Zeitskalen um über drei Größenordnungen und gleichzeitig ausreichend Deuteronen in der Probe für ein akzeptables Signal zu Rausch-Verhältnis.

Abb. 5.13 zeigt Messergebnisse von F_4 -Experimenten bei verschiedenen Temperaturen. Neben einem höheren Feld (55 MHz statt 46 MHz) wird eine Evolutionszeit von $t_p = 15 \mu\text{s}$ für die Messung der vier Einzelpulsfolgen ($F_4^{\text{cccc}}, F_4^{\text{ccss}}, F_4^{\text{sscc}}, F_4^{\text{ssss}}$) genutzt. Die Mischzeiten $t_{m1} = t_{m3}$ definieren dabei die Filtereffizienz $\text{FE} = 1 - F_2^{\text{cc}}(t_{m1}) = 0,38$ bzw. $0,48$ für $T = 111 \text{ K}$ bzw. 116 K . Es wird F_4 nach Gleichung (3.67) gewichtet summiert und der Korrelationsverlust mit einer gestreckt exponentiellen Funktion, Gleichung (4.2), parametrisiert. Die Abfälle für beide Filtereffizienzen mit der Zeitkonstante τ_{ex} zeigen einen exponentielleren Zerfall als die Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen: $\beta_{\text{ex}} > \beta$. Auch ist gut ein Plateau F_4^∞ für lange Zeiten t_{m2} erkennbar. Wie in Kapitel 3.6.3 erörtert, kann aus dem Abfall des Signals auf einen Austausch zwischen schnellen und langsamen Spezies geschlossen werden. Die Austauschzeit hängt von der Filtereffizienz ab, die den Anteil der schnellen Subensembles definiert. Zudem zeigt das Plateau F_4^∞ eine Abhängigkeit von t_{filter} .

Ergebnisse Die ermittelten Ergebnisse fasst Abb. 5.14 zusammen und vergleicht die Resultate der Mischung sowie die Ergebnisse von 2-Ethyl-1-Hexanol aus Kapitel 4.4.1.3 mit dem Glasbildner ortho-Terphenyl (OTP) [Böh98a; Böh98b]. Der Glasbildner OTP dient hier als Vergleichssystem, da die Strukturrelaxation von OTP eine asymmetrische Verteilungsfunktion in dielektrischen Untersuchungen zeigt. Des Weiteren bildet das Molekül keine Wasserstoffbrücken aus und zeigt keine Anzeichen von supramolekularen Strukturen.

Die Parameter F_4^∞ , β_{ex} und τ_{ex} der beiden Messungen, sowie des Monoalkohols 2E1H zeigen kaum signifikanten Unterschiede zu OTP. Die Parameter werden in Abhängigkeit der normierten Filterzeit t_{filter}/τ_c , Abb. 5.14a, sowie gegen die Filtereffizienz FE, Abb. 5.14b, aufgetragen. In der Endamplitude F_4^∞ zeigen sich keine Unterschiede zu den OTP-Messungen. Auch der Streckungsparameter β_{ex} zeigt keine signifikanten Abweichungen von OTP-Verhalten. Die absolute Austauschzeit τ_{ex} , Abb. 5.14b II, wird mit zunehmender Filtereffizienz deutlich kleiner als die OTP-Zeiten. Diese Tendenz kann mit der veränderten Temperatur der einzelnen Messungen zusammenhängen, wodurch sich ebenfalls die Korrelationszeit τ_c der einzelnen Messungen unterscheidet. Die verschiedenen Temperaturen werden in Abb. 5.14a II durch die normierten Austauschzeit τ_{ex}/τ_c berücksichtigt. Hier zeigen sich keine signifikant längere Austauschzeiten. Des Weiteren steht die Beobachtung von verkürzten Austauschzeiten im Gegensatz zum erhofften Effekt von längeren Lebensdauern der Subensembles. Für die Messung bei tiefen Temperaturen, $T = 111 \text{ K}$, siehe Abb. 5.13a, kann der



a) F_4 -Parameter in Abhängigkeit der auf die Zwei-Zeiten-Korrelationszeit τ_c normierten Filterzeit t_{filter} . b) F_4 -Parameter in Abhängigkeit der Filtereffizienz FE

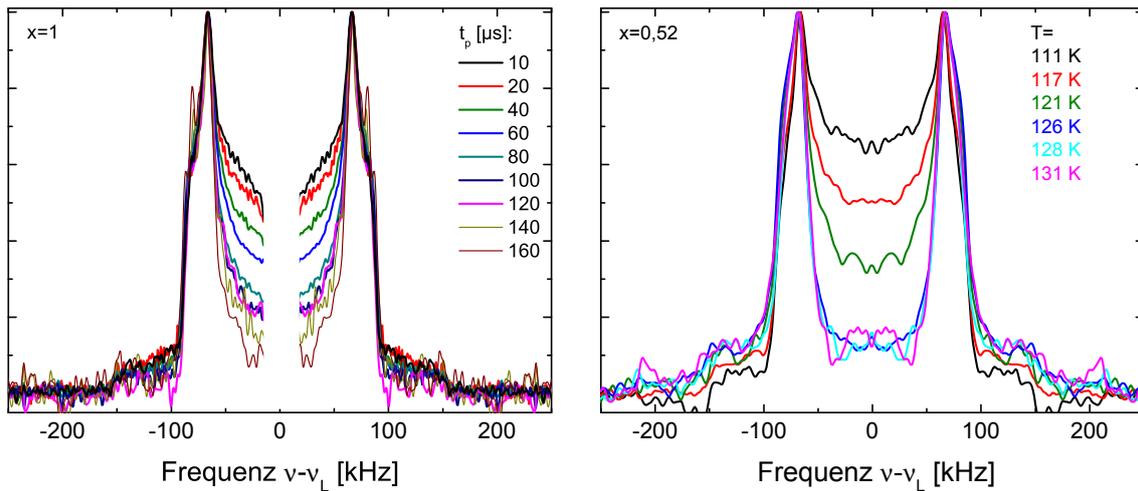
Abbildung 5.14.: Resultate der F_4 -Experimente für die Butanolverdünnung sowie für 2E1H (lila) im Vergleich mit Literaturdaten von ortho-Terphenyl (OTP) aus [Böh98a].

β -Prozess im stimulierten Echo ebenfalls Auswirkungen auf die F_4 -Messung haben. Der zusätzliche Zerfall im stimulierten Echo erlaubt z.B. keine exakte Bestimmung der Filtereffizienz.

Da die Alkoholmischung, wie auch 2E1H, keine nennenswert längere Austauschzeiten vorweist, kann mithilfe der in dieser Arbeit durchgeführten NMR-Vier-Zeiten-Korrelationsexperimente keine Aussage über einen möglichen Zusammenhang zwischen Wasserstoffbrücken und einer längeren Austauschzeit getroffen werden. Es bleibt aber festzuhalten, dass die hier untersuchten Alkoholsysteme alle eine dynamische Heterogenität aufweisen.

5.4. ^2H -Spektren

In diesem Abschnitt werden NMR-Festkörperspektren für Butanol wie auch für die $x \approx 0,5$ -Proben präsentiert. Dabei stehen besonders Tieftemperaturspektren im Fokus, um die Kopplung



a) Amplitudennormierte Festkörperechospektren von Butanol_{d1} bei $T = 106\text{ K}$ für verschiedene Interpulsabstände $t_p = 10$ bis $160\text{ }\mu\text{s}$. b) Amplitudennormierte Festkörperechospektren mit einem Pulsabstand $t_p = 20\text{ }\mu\text{s}$ für verschiedene Temperaturen T für $0,48$ Brombutan_{h9} - $0,52$ Butanol_{d1}.

Abbildung 5.15.: Festkörperechospektren von OH-deuterten Proben $x=1$ und $0,52$.

des untersuchten Systems zu bestimmen. Zudem werden Spektren der OH-deuterten Proben präsentiert, um Informationen über den Sprungmechanismus zu erhalten und mögliche Signaturen von Wasserstoffbrücken zu finden. Zum Abschluss werden Tieftemperaturspektren der perdeuterten Proben vorgestellt.

Spektren der Hydroxylgruppe Die Spektren in Abb. 5.15 lassen sich vollständig mit einem Anisotropieparameter $\delta_Q = 2\pi \cdot 155\text{ kHz}$ und einem Asymmetrieparameter $\eta = 0,15$ in Analogie zu 2-Ethyl-1-Hexanol, vgl. Kapitel 4.1 beschreiben. Durch Variation des Pulsabstandes (Abb. 5.15a) wird deutlich, dass die Spektren für Butanol_{d1} den zu erwartenden Spektren einer Kleinwinkelbewegung – hervortretende Singularitäten, Abnahme der Mittelintensität mit zunehmenden t_p – entsprechen, siehe Kapitel 4.1. Ein ähnliches Bild liefern Spektren der Verdünnung Brombutan_{h9}-Butanol_{d1}, die Abb. 5.15b zeigt. Hier wird im Bereich der Linienformänderung (Temperatur des T_2 -Minimums $T \approx 140\text{ K}$) der gleiche Effekt der Kleinwinkeldynamik durch die veränderte Zeitkonstante sichtbar. Diese Beobachtung zeigt, dass eine Temperaturänderung (nahe des T_2 -Minimums) mit einem festen Pulsabstand den gleichen Einfluss auf die Linienform hat wie eine Änderung des Pulsabstandes bei einer Temperatur.[Vog01b]

Die Spektren zeigen zudem keine Signaturen einer zusätzlichen zweiten Kopplung. Eine eingeschränkte Bewegung der Hydroxylgruppe durch die Wasserstoffbrücken könnte zu einer Mittelung von δ_Q führen, die nahe dem T_2 -Minimum eine zusätzliche Linienformänderung – z.B. in Form eines anderen Kopplungsparameters – hervorruft. Zusammenfassend weisen die Spektren die typischen Charakteristiken für unterkühlte Flüssigkeiten auf. Es zeigen sich Änderungen der Linienform, die bei Kleinwinkelsprüngen zu erwarten ist.

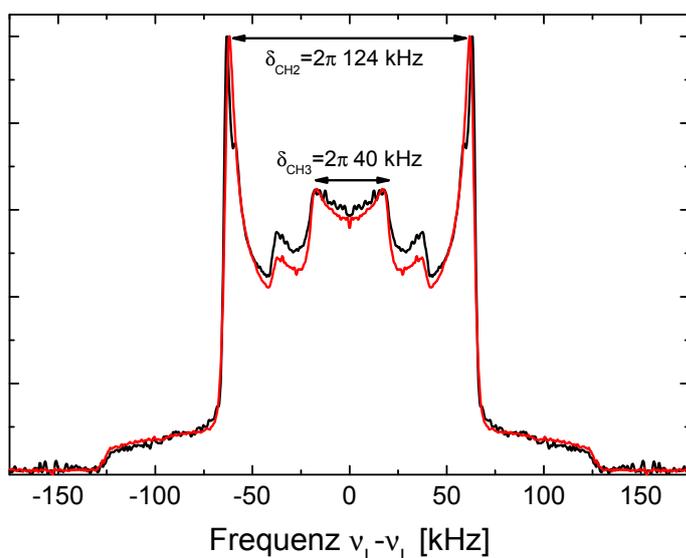


Abbildung 5.16.: Starre Festkörpereichospektren, normiert auf die äußeren CH_2 -Singularitäten, mit einem Pulsabstand von $t_p = 20 \mu\text{s}$ für Butanol $_{d9}$ (schwarz, $T = 125 \text{ K}$) sowie dem Mischsystem Butanol $_{d9}$ -Brombutan $_{d9}$ mit $x = 0,54$ (rot, $T = 110 \text{ K}$). Beide Spektren zeigen zudem ein Pakespektrum der CH_3 -Gruppe mit reduzierter Kopplung.

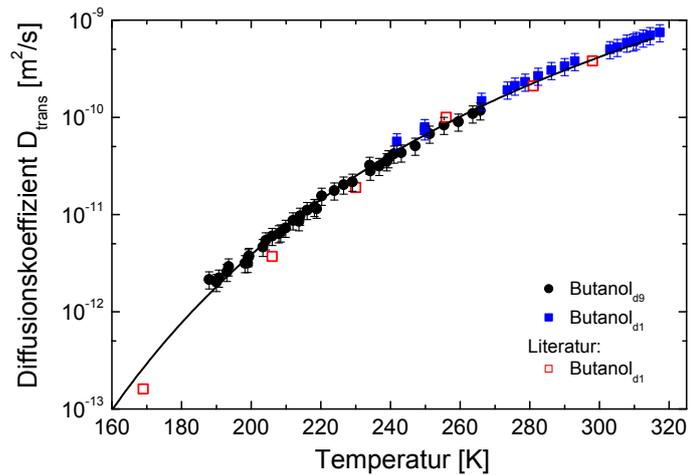
Alkylkettenspektren Abb. 5.16 zeigt ein Spektrum von Butanol $_{d9}$ bei $T = 125 \text{ K}$. Deutlich sind zwei Pakestrukturen sichtbar. Dabei wird eine Pakestruktur mit einer Kopplung von $\delta_Q = 2\pi \cdot 124 \text{ kHz}$ den CH_2 -Gruppen der Alkylkette [Die90a] zugeordnet und die um einen Faktor drei reduzierte Kopplung $\delta_Q = 2\pi \cdot 40 \text{ kHz}$ korrespondiert mit dem zweiten Pake der Methylgruppe [Qi01]. Die gleiche Linienform ergibt sich für eine deuterierte Brombutan-Probe in einer $x = 0,54$ -Mischung bei $T = 110 \text{ K}$. Die chemisch äquivalenten Alkylketten von Butanol und Brombutan liefern eine ähnliche Linienform.

Die Existenz des Methylgruppensignals und die damit einhergehende zweite Kopplung erschwert die Auswertung der Signale von den weiteren ^2H -NMR-Techniken. In den hier genutzten perdeuterierten Proben können so z.B. spektral ausgewertete stimulierte Echos Zeitkonstanten der Methylgruppe sowie der CH_2 -Bewegung getrennt bestimmt und untersucht werden. Auch der zweistufigen Magnetisierungsaufbau der Alkylkette, vgl. Abschnitt 5.1.2, kann über die Analyse der Spektren analysiert werden.

5.5. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Im diesem Abschnitt werden Diffusionskoeffizienten D_{trans} für Butanol vorgestellt. Dabei werden die gleichen Techniken und Analysemethoden wie bei dem Monoalkohol 2E1H angewandt, siehe Kapitel 3.6.4 und 4.3. Die ^1H -Messungen im Streufeld mit einem Gradienten $g = 26,1 \text{ T/m}$ bzw. $g = 19,0 \text{ T/m}$ werden bei Larmorfrequenzen von $\nu_L = 55 \text{ MHz}$ bzw. $\nu_L = 54 \text{ MHz}$ durchgeführt. Verschieden isotope markierte Proben von Butanol sind in Abb. 5.17 über einen Temperaturbereich von 165 K bis 320 K gezeigt. Dabei kamen, je nach Temperaturbereich, Hahnecho-Sequenzen sowie stimulierte Echo-Pulsfolgen zum Einsatz. Die im gesamten Temperaturbereich der stimulierten Echos gefundene $\tau_c \propto q^{-2}$ -Abhängigkeit lässt auf eine freie und isotrope Diffusion schließen. Beide

Abbildung 5.17.: Diffusionskoeffizient D_{trans} in Abhängigkeit der Temperatur. Hahn- und stimulierte Echo-Messungen in einem statischen Streufeld mit einem Gradienten $g = 26,1 \text{ T/m}$ bzw. $g = 19,0 \text{ T/m}$. Die durchgezogene Linie beschreibt eine angepasste VFT-Gleichung $D(T) = 2,37 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \exp[-2461 \text{ K}/(T - 15 \text{ K})]$. Die offenen Symbole zeigen Daten für Butanol_{d1} aus [Led11]. Die Fehlerbalken entsprechen einer 10% Ungenauigkeit des Gradienten.



Messreihen zeigen zudem keine Unterschiede zwischen den unterschiedlich deuterierten Proben und lassen sich über diesen Temperaturbereich mit einer angepassten VFT-Gleichung beschreiben. Die Messungen deuten darauf hin, dass das komplette Molekül als Ganzes diffundiert und das insbesondere die Hydroxylgruppe keine gesonderte Stellung einnimmt. Weiterführende Untersuchungen und Abschätzungen einer effektiven Molekülgröße mithilfe des Diffusionskoeffizienten werden in Kapitel 6.2 vorgestellt.

5.6. Zusammenfassung der Untersuchungen am Brombutan-Butanol-Mischsystem

In diesem Kapitel konnte mithilfe von ^1H - und ^2H -Experimenten gezeigt werden, dass neben den bekannten Zeitkonstanten τ_{Debye} und τ_{α} außerdem eine mittlere Zeitkonstante der Hydroxylgruppe τ_{OH} existiert. Ergebnisse der Relaxometrie liefern für hohe Temperaturen τ_{OH} -Zeitkonstanten in Übereinstimmung mit Fast-Field-Cycling-Messungen. Des Weiteren ist es durch die Kombination beider Messmethoden gelungen, apparative Limitierungen der FFC-Methode zu umgehen und zusätzliche Zeitkonstanten zu erhalten. Im gesamten Temperaturbereich liefern die Ergebnisse der stimulierten Echos und Deuteronenspektren ein Bild der Butanoldynamik, das einer Rotationsdiffusion mit kleinen Sprungwinkeln entspricht. Die bestimmten Diffusionskoeffizienten zeigen zudem die langsam werdende Bewegungen des Glasbildners mit abnehmender Temperatur.

Die gezielte Manipulation des Wasserstoffbrückennetzwerkes durch Zumischung des Halogenkohlenwasserstoffes Brombutan äußert sich in einer schneller werdenden Dynamik. Sowohl eine schnellere strukturelle Relaxation konnte mit stimulierten Echos beobachtet werden, als auch eine beschleunigte τ_{OH} -Zeitskala mit steigendem Brombutananteil.

Die aufgrund der Zeitskalentrennung erhofften verlängerten Austauschzeiten in den binären Mischungen konnte mithilfe von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen nicht nachgewiesen werden, obgleich alle untersuchten Proben Zeichen einer dynamischen Heterogenität zeigen.

Insgesamt zeigen sich viele Gemeinsamkeiten mit dem in Kapitel 4 untersuchten 2-Ethyl-1-Hexanol. Infolgedessen werden im nächsten Abschnitt die erzielten Ergebnisse zusammenfassend diskutiert.

6. Diskussion

Im Fokus der Diskussion dieser Arbeit steht der Debye-Prozess und die Ursache für die starke, monoexponentielle Relaxation in Monoalkoholen, die das dielektrische Spektrum dominiert. Die vielen Gemeinsamkeiten der Alkohole 2-Ethyl-1-Hexanol und Butanol erlauben eine gemeinsame Betrachtung der mittels der ^2H -NMR erzielten Ergebnisse. Dabei wird im Folgenden dargelegt, dass mithilfe der in dieser Arbeit genutzten NMR-Methoden wichtige Erkenntnisse über den bisher unklaren Ursprung des Debye-Prozesses gewonnen werden. Auf der Grundlage der beiden vorangegangenen Kapitel 4 und 5 werden die Resultate in diesem Abschnitt ausgewertet und diskutiert. Die Verbindung zwischen der mikroskopischen Ursache des Debye-Prozesses und der Dynamik der OH-Gruppe führt zu einem neuen Verständnis der molekularen Dynamik in den Alkoholsystemen. Dazu werden zunächst die verschiedenen Zeitskalen der untersuchten Systeme näher beleuchtet. Zusätzlich wird der Einfluss chemischer Störungen auf den Debye-Prozess mit der binären Mischung von Butanol und Brombutan erörtert. Die mithilfe der NMR gewonnenen Erkenntnisse über Rotations- und Translationsbewegungen der Moleküle werden im anschließenden Abschnitt genutzt, um die Größe der diffundierenden Spezies zu charakterisieren. Zusammenfassend wird in Abschnitt 6.4 ein Bewegungsmodell auf Grundlage aller experimentellen Beobachtungen aufgestellt, das die Basis für eine Erklärung der Debye-Relaxation bietet.

6.1. Verschiedene Bewegungsdynamiken der Monoalkohole

Neben den aus der dielektrischen Spektroskopie bekannten Zeitskalen τ_{Debye} , τ_{α} und τ_{β} zeigen die in dieser Arbeit benutzten NMR-Techniken eine weitere Zeitskala: τ_{OH} . Für die beiden untersuchten Monoalkohole konnte diese Zeitskala der Hydroxylgruppe mit den in Kapitel 4.4.1.1 und 5.2.2.1 ausgewertete Deuteronen- sowie Protonenrelaxationszeiten beobachtet werden. Bevor auf die modellabhängige Analyse der Relaxationsdaten eingegangen wird, verdeutlicht Abb. 6.1 unmittelbar die unterschiedlichen Zeitskalen am Beispiel von Butanol durch einen Vergleich der Relaxationsraten T_1^{-1} mit dem dielektrischen Verlust $\varepsilon'' \approx \omega/T_1$. In einer Ratendarstellung geben die Maxima die Zeitkonstante $\tau = 1/\omega$ an und es wird deutlich, dass sich bei tiefen Temperaturen die Alkylrelaxation in guter Übereinstimmung mit dem dielektrischen Verlustpeak der α -Relaxation befindet. Die OH-Relaxation hat ihr Maximum bei höheren Temperaturen, jedoch spiegelt sie nicht den dielektrischen Debye-Peak wider. Abb. 6.1 zeigt unmittelbar, dass $\tau_{\alpha} < \tau_{\text{OH}} < \tau_{\text{Debye}}$ gilt.

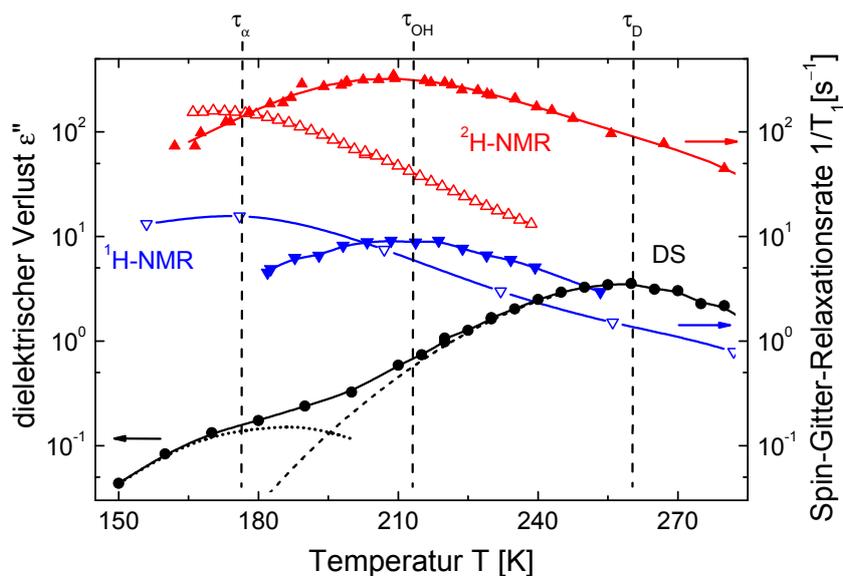


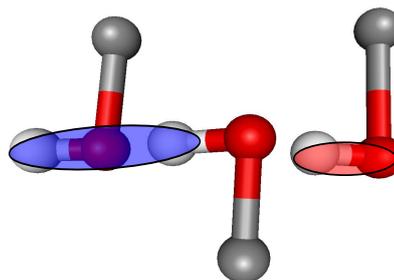
Abbildung 6.1.: Vergleich von Spin-Gitter-Relaxationsraten von Butanol mit dielektrischen Messungen bei $\nu = 50$ MHz (schwarze Kreise). Offene Symbole beschreiben Messdaten der Alkylkette, volle Symbole gehören zu Messungen der OH-Gruppe. Die ^2H -Raten (rot) sind bei $\nu_L = 55,55$ MHz aufgenommen; die ^1H - T_1 -Zeiten der Alkylkette bei $\nu_L = 46,22$ MHz sowie die OH- T_1 -Zeiten bei $\nu_L = 55,55$ MHz. Die gestrichelte Linie markiert den Debye-Prozess, die gepunktete den α -Prozess. Die senkrechten Linien verdeutlichen die Zeitskalen τ_α , τ_{OH} und τ_{Debye} . Die weiteren Linien dienen der Blickführung. Nach [Gai10c].

Zunächst sei an dieser Stelle die Hydroxylrelaxation in Augenschein genommen.

Die hier gezeigten Protonen- und Deuteronenrelaxationszeiten kennzeichnen sich durch ihre unterschiedlichen Wechselwirkungen, die den beiden Relaxationsprozessen zugrunde liegen. Obgleich sich die Relaxationszeiten durch einen anderen Kopplungsparameter $\delta_Q > \delta_{DD}$ unterscheiden, zeigen die ^2H - und ^1H -Maxima sowohl die gleiche Maximumposition als auch den gleichen Temperaturverlauf. Für die Protonenrelaxation ist in erster Näherung die homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung die dominierende Wechselwirkung, sodass für rein OH-protonierte Moleküle der intermolekulare Verbindungsvektor H-H von benachbarten Molekülen die dominierende Komponente dieser Wechselwirkung ist¹. Im Gegensatz dazu ist die lokale Quadrupolwechselwirkung der Deuteronen in den O^2H -Molekülen sensitiv auf die Orientierung der einzelnen O^2H -Bindung. Abb. 6.2 illustriert eine mögliche Erklärung des ähnlichen Relaxationsverhaltens beider Proben: Die polaren Hydroxylgruppen zeigen zueinander, so dass die Alkylketten von der OH-Gruppe weg gerichtet sind. Die unpolaren Segmente der Alkoholmoleküle stabilisieren somit eine wasserstoffbrückengebundene OH-Kette. Diese polaren und unpolaren Segmente führen zu einer Mikrophasenseparation. In der Anordnung der Alkoholmoleküle als kettenartige Strukturen registrieren die beiden Wechselwirkungen eine gleiche OH-Ausrichtung und folglich auch eine ähnliche Dynamik. Kettenstrukturen

¹Die heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung ^1H - ^2H ist um den Faktor $\gamma_H/\gamma_D \approx 6,5$ schwächer, sodass für die ^1H -Relaxation in dem d9-Molekül diese Wechselwirkung vernachlässigt werden kann.

Abbildung 6.2.: Lokale Anordnung der Alkoholmoleküle symbolisiert durch ein Sauerstoffatom (rot), ein Wasserstoffatom (weiß) und die Alkylkette (grau). Die blaue Ellipse veranschaulicht den intermolekularen H-H-Verbindungsvektor der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die rote Ellipse symbolisiert die Wirkungsrichtung der lokalen Quadropolwechselwirkung entlang der OH-Bindung.



werden schon lange in Alkoholen vermutet, siehe z.B. [Zac35; Dan55; Flo89; Fra10] und ebenfalls in neuere Simulationen beobachtet [Mac02; Leh10; Sil12].

Neben der Hydroxyldynamik verdeutlicht Abb. 6.1 nochmals die guten Übereinstimmung der NMR-Daten der Alkylkette mit dem dielektrischen α -Prozess. Daher liegt der Schluss nahe, dass in der dielektrischen Spektroskopie die Reorientierung der Kohlenwasserstoffkette beobachtet wird. ^{13}C -NMR-Experimente an den CH_2 -Gruppen von Butanol [Led11] liefern ebenfalls $\tau_{\text{CH}_2} \approx \tau_\alpha$, siehe Abb. 5.9, und bestätigen diese Vermutung.

Korrelationszeitenübersicht Die aus der Relaxometrie erhaltenen temperaturabhängigen Korrelationszeiten τ_{OH} sind in Abb. 6.3 mit Zeitkonstanten anderer Messverfahren für 2E1H zusammengestellt. Wie in Kapitel 2.4 eingeführt, zeigen neben der dielektrischen Spektroskopie auch die schmermechanische Spektroskopie [Jak08] und dynamische Wärmekapazitätsmessungen [Hut07] die Zeitkonstante der strukturellen Relaxation. Einzig Studien des Kerr-Effekts [Coe67] sind auf den Debye-Prozess sensitiv. Für hohe Temperaturen ist deutlich eine Separation der Hydroxyldynamik zu erkennen. Diese Zeitskala ist zudem in guter Übereinstimmung mit Korrelationszeiten, die aus Viskositätsdaten berechnet werden, siehe Gleichung (2.11). Für tiefe Temperaturen zeigt sich ein anderes Bild. Wie in Kapitel 4.4.1 und 5.2.2 gezeigt, stimmen die Zeitskalen der OH-Dynamik mit der strukturellen Relaxation überein und es wird keine mittlere Zeitkonstante gefunden. Ein genauer Blick auf die genutzten NMR-Messverfahren führt zur Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruchs.

Unterschiede der NMR-Messmethoden Die Reorientierung der OH-Gruppe bei tiefen Temperaturen wird mithilfe der stimulierten Echo-Methode bestimmt. Diese Technik misst in der Zeitdomäne eine Korrelationsfunktion. Trotz der isotropen Reorientierung des gesamten Moleküls auf der Zeitskala der strukturellen Relaxation, ist es möglich, dass eine langsamere Dynamik einen weiteren Korrelationsverlust zu einem späteren Zeitpunkt hervorruft. Die F_2^{cc} -Korrelationsfunktion hat für einen isotropen Prozess eine kleine, aber endliche Restkorrelation und es stellt sich die Frage, ob ein langsamer Abfall in der Korrelationsfunktion sichtbar ist. Random-walk Simulationen

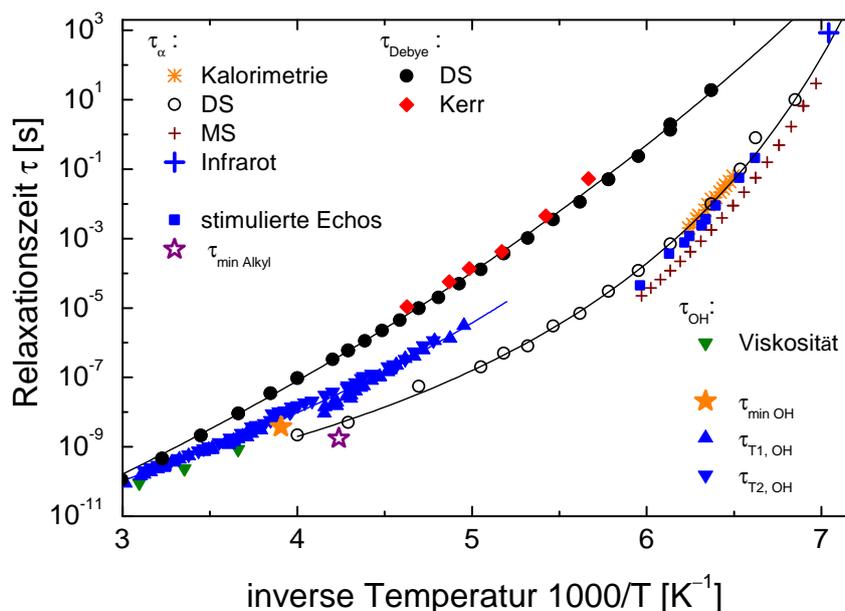


Abbildung 6.3.: Korrelationszeiten in Abhängigkeit der inversen Temperatur aus dieser Arbeit sowie verschiedenen Literaturdaten für 2E1H: τ_{Debye} (volle) und τ_{α} (offene Kreise) aus dielektrischen Messungen (DS) [Gai10a], τ_{Debye} aus Kerr-Effekt-Studien (rote Raute) [Coe67], τ_{α} aus schermechanischer Spektroskopie (MS) [Jak08] (dunkelrote Kreuze) sowie aus dynamischer Kalorimetrie [Hut07] (orangefarbene x). Zudem eingezeichnet sind τ_{OH} aus der Relaxationsanalyse (blaue Dreiecke) und Zeitkonstanten aus stimulierten Echo-Messungen (blaue Quadrate) aus dieser Arbeit. Mithilfe von Gleichung (2.11) und η aus [Lid02] ergibt sich mit $l = 2$ und $R_H = 3,33 \text{ \AA}$ eine τ_{OH} -Korrelationszeit (grüne Dreiecke). Ebenfalls eingetragen ist eine Gleichgewichts-Zeitkonstante (blaues Kreuz) von Wasserstoffbrückenpopulationen aus Nah-Infrarot-Messungen [Gai11a].

zeigen jedoch, dass diese Restkorrelation sich nicht eignet, um einen weiteren Korrelationsabfall zu detektieren, siehe Kapitel 7.4.

Ein tieferer Blick auf die Molekülstruktur offenbart zudem, dass man die Bewegung der OH-Bindung in zwei Anteile zerlegen kann, um die beiden Bewegungen der OH-Gruppe (δ_{\parallel} und δ_{\perp}) separat zu betrachten, vgl. Abb. 6.4. Es ergibt sich eine Richtung entlang der OH-Bindung (δ_{\parallel}), also entlang der OH-Kette, und eine senkrecht dazu (δ_{\perp}), d.h. parallel zur Alkylkette. Aufgrund der Nicht-Linearität der Wasserstoffbrückenbindung moduliert jede Alkylbewegung auf der α -Zeitskala die Kontur der OH-Kette und somit auch die Bewegung der OH-Komponenten. In diesem Fall kommt hinzu, dass beide Bewegungen einer Verteilung an Korrelationszeiten unterliegen. Damit wird der oben angesprochene isotrope Endzustand des stimulierten Echos erreicht und die beide überlappenden Zeitskalen können nicht detektiert werden. Außerdem erschweren die Beobachtungen der Vier-Zeiten-Messungen, die für die Dynamik der Hydroxylgruppe eine dynamische Heterogenität belegen konnten, den Nachweis einer langsameren Dynamik.

Die Technik des stimulierten Echos erlaubt nur, die Zeitkonstante der isotropisierenden strukturellen Relaxation zu bestimmen, nicht jedoch eine langsamere Zeitkonstante. Daher kann in

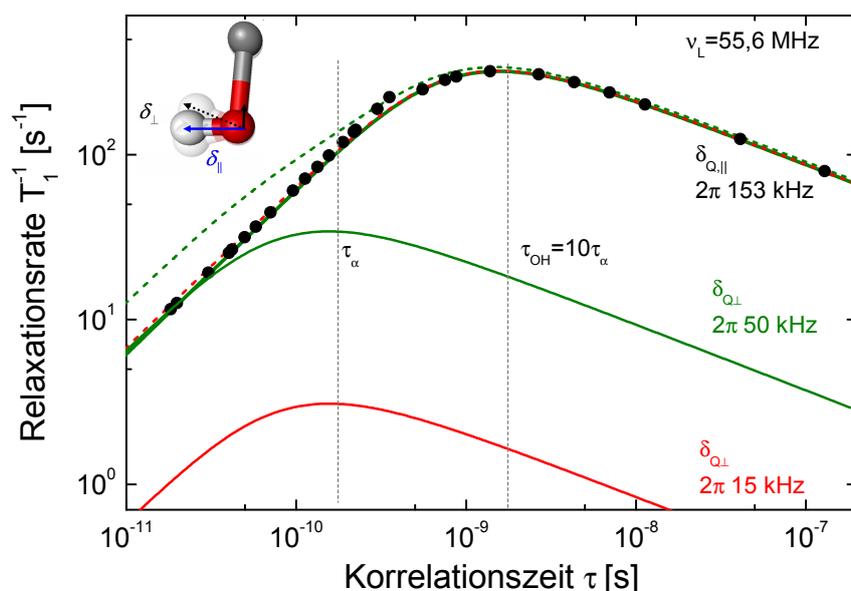
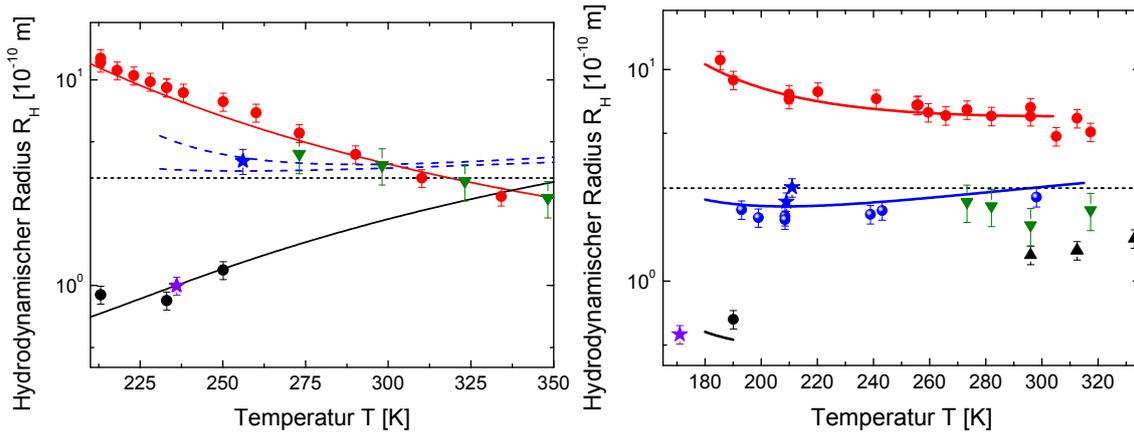


Abbildung 6.4.: Vergleich von addierten Relaxationsraten bei $\nu_L = 55,6$ MHz für die angedeuteten Anteile der Kopplung entlang δ_{\parallel} und orthogonal δ_{\perp} der O^2H -Bindung. Die Volllinien beschreiben T_1 -Relaxationsraten für $\delta_{\parallel} = 2\pi \cdot 153$ kHz (schwarz), $\delta_{\perp} = 2\pi \cdot 50$ kHz (grün) und $\delta_{\perp} = 2\pi \cdot 15$ kHz (rot) für eine J_{CD} -Spektraldichte mit $\beta_{CD} = 0,4$. Die gestrichelten Linien sind die addierten Raten $T_{1,\parallel}^{-1} + T_{1,\perp}^{-1}$. Die als Gegenprobe eingezeichneten schwarzen Kreise sind experimentell bestimmte T_1 -Raten von Butanol_{d1} mit den berechneten τ_{OH} -Zeiten auf Grundlage von δ_{\parallel} , siehe Kapitel 5.2.2.1.

diesem Temperaturbereich keine Aussage getroffen werden, ob die beiden Zeitskalen τ_{α} und τ_{OH} möglicherweise zusammenfallen oder getrennt sind.

Im Gegensatz zur stark unterkühlten Flüssigkeit werden bei hohen Temperaturen die τ_{OH} -Zeiten durch Relaxationsexperimente bestimmt. Die Dynamik ist über die Spektraldichte mit der Rate T_1^{-1} verknüpft, sodass bei mehreren dynamischen Prozessen, die verschiedenen Raten addiert werden. Dabei wird das gesamte Signal von der kleinsten Rate dominiert. Kleine Raten bedeuten langsame Bewegungen, wodurch es möglich ist, die langsame τ_{OH} -Dynamik in den Relaxationsmessungen zu beobachten. Des Weiteren müssen hier ebenfalls die beiden Komponenten der Bewegung, d.h. δ_{\parallel} entlang der OH-Kette und δ_{\perp} entlang der Alkylkette, berücksichtigt werden. Aufgrund der isotropen, schnellen Bewegung der Alkylkette mittelt sich die δ_{\perp} -Komponente heraus. Für Temperaturen nahe am Ratenmaximum liegt eine Entkoppelung von τ_{OH} und τ_{α} vor, siehe Abb. 6.3, so dass eine effektive Mittelung stattfinden kann. Da nach Gleichung (3.31) T_1 quadratisch mit der Kopplung zusammenhängt, spielt dieser Anteil in der Gesamtrate nur eine untergeordnete Rolle. Abb. 6.4 zeigt diesen Zusammenhang nochmals auf. Eine Kopplungsstärke $\delta_{\perp} = 10\% \cdot \delta_{\parallel} \approx 2\pi \cdot 15$ kHz für einen um eine Größenordnung langsamere Bewegungsprozess $10 \cdot \tau_{\alpha} = \tau_{OH}$ hat in der Gesamtrate $T_1^{-1} = T_{1,\alpha}^{-1} + T_{1,OH}^{-1}$ keinen signifikanten Einfluss. Erst Kopplungsstärken von ca. $2\pi \cdot 50$ kHz zeigen einen messbaren Einfluss. So trägt auch eine nicht vollständige Mittelung der δ_{\perp} -Komponente im Gesamtsignal nicht messbar bei und nur die langsamere Komponente δ_{\parallel} wird beobachtet. Diese Bild gilt nur für eine gleiche Temperaturabhängigkeit der beiden Prozesse. Dies ist jedoch nicht gegeben,



a) R_H von 2E1H. Die blau gestichelten Linie markieren eine Abschätzung von R_H durch die T_1 -Analyse mit einer $\beta_{CD} = 0,3$ sowie $0,4$. b) R_H von Butanol. Die schwarzen Dreiecke basieren auf Daten von [Gar65].

Abbildung 6.5.: Temperaturabhängigkeit von R_H für 2E1H und Butanol. R_H berechnet sich auf Grundlage von Gleichung (6.2) mit τ_{Debye} (rot, $l = 1$), τ_α (schwarz, $l = 1$), $\tau_{\text{min,Alkyl}}$ (lila Stern, $l = 2$) und mit $\tau_{\text{min,OH}}$ (blauer Stern, $l = 2$) und für Butanol aus $\tau_{\text{FFC,OH}}$ (blaue Kugel, $l = 2$). VFT-Fit an die Messdaten dienen den entsprechenden Volllinien als Grundlage. Die horizontale Linie markiert $R_{\text{vdW,2E1H}} = 3,33 \text{ \AA}$ und $R_{\text{vdW,Butanol}} = 2,75 \text{ \AA}$. In Grün dargestellt ist R_H nach Gleichung (6.1) mit Viskositäten aus [Lid02] und [Web75; Ans05]. Die Fehler entsprechen der Unsicherheit des Diffusionskoeffizienten D_{trans} .

wie Abb. 6.3 andeutet. τ_α und τ_{OH} separieren für tiefe Temperaturen deutlicher. Umgekehrt laufen für hohe Temperaturen, d.h. kleine τ -Zeiten, beide Zeitskalen zusammen, sodass Abweichungen in der Relaxationsrate noch kleiner werden und nicht detektiert werden können.

Als Gegenprobe der T_1 -Analyse von Butanol_{d1} ist in Abb. 6.4 die gemessenen Relaxationsraten mit den berechneten τ_{OH} -Zeiten eingetragen, die auf Grundlage einer Cole-Davidson-Verteilung mit $\beta_{CD} = 0,4$ und $\delta_Q = 2\pi \cdot 153 \text{ kHz}$ berechnet sind.

Zusammenfassend sind die Relaxationsmessungen besonders auf die Bewegungen entlang der OH-Ketten sensitiv, da hier die OH-Rate dominiert und die Alkylbewegung zusätzlich ihren Anteil δ_\perp wegmittelt.

Im folgenden Abschnitt werden weitere Gemeinsamkeiten der verschiedenen Bewegungsprozesse dargestellt und deren mikroskopische Ursachen ergründet. Die Auswirkungen von OH-Kettenstrukturen auf die Dynamik und Diffusion wird im nächsten Kapitel mit Fokus auf den Debye-Prozess näher diskutiert.

6.2. Temperaturabhängigkeit des hydrodynamischen Radius

Um den Ursprung des Debye-Prozesses weiter zu beleuchten, ist von Interesse, ob supramolekulare Strukturen Einfluss auf die Diffusion oder auf andere makroskopische Eigenschaften ausüben. Der hydrodynamische Radius erlaubt es, Informationen über die Größe der diffundierenden Spezies zu erhalten. Die Kombination von Diffusions-, Rotations- und Viskositätsdaten dient im Folgenden zur Bestimmung eines Radius $R_H(T)$. Dabei wird in der Flüssigkeit dieser Glasbildner immer die Rotations-Translations-Kopplung vorausgesetzt, vgl. Kapitel 2.3.2.

Der hydrodynamische Radius R_H kann über verschiedene Ansätze bestimmt werden. Mithilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (2.8) bestimmt sich R_H aus den experimentell zugänglichen Größen der Viskosität η und des Diffusionskoeffizienten D_{trans} unter Voraussetzung von haftenden Randbedingungen wie folgt:

$$R_H = \frac{kT}{6\pi D_{\text{trans}}\eta}. \quad (6.1)$$

Alternativ kann über die Rotations-Translations-Kopplung der Zusammenhang zwischen dem translationalen Diffusionskoeffizienten D_{trans} und dem Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{\text{rot}} = (l(l+1)\tau_l)^{-1}$ der hydrodynamische Radius bestimmt werden. Nach Gleichung (2.10) gilt:

$$R_H = \sqrt{\frac{3}{4}l(l+1)D_{\text{trans}}\tau_l}. \quad (6.2)$$

Hierbei ist im Fall von dielektrischen Zeitkonstanten der Grad des Legendre-Polynom $l = 1$, mittels NMR-Messungen bestimmten Zeitkonstanten wird mit $l = 2$ gerechnet. Zur Abschätzung der Größenordnung von R_H wird über die van der Waals-Volumina nach [Edw70] ein Radius von $R_{\text{vdW},2\text{E1H}} = 3,33 \text{ \AA}$ für 2-Ethyl-1-Hexanol und $R_{\text{vdW},\text{Butanol}} = 2,75 \text{ \AA}$ für Butanol bestimmt. Ref. [Iwa86] gibt $3,2 \text{ \AA}$ als Radius für Butanol an. Für viele Glasbildner stimmen mithilfe von $D_{\text{rot}} = (2\tau_\alpha)^{-1}$ aus dielektrischen Messungen berechnete $R_{H,\alpha}$ mit R_{vdW} gut überein, siehe [Cha97].

Der Temperaturverlauf von R_H in Abb. 6.5 zeigt für die beiden untersuchten Monoalkohole viele Parallelen. Die mithilfe der Viskosität [Lid02; Web75; Ans05] berechneten hydrodynamischen Radien sind in guter Übereinstimmung mit den jeweiligen van der Waals-Radien R_{vdW} . Andere Monoalkohole zeigen ebenfalls $R_H \approx R_{\text{vdW}}$ [Mec88; SG93]. Nutzt man Gleichung (6.2) und die Zeitskala der strukturellen Relaxation, ergeben sich in beiden Fällen für tiefe Temperaturen unphysikalische Radien $R_{H,\alpha}$ im Bereich kleiner 1 \AA . Extrapoliert man die α -Zeitskala zu hohen Temperaturen, so vergrößern sich die Radien bis zu R_{vdW} . Im Gegensatz zu τ_α schätzt τ_{Debye} ein deutlich größeren Radius $R_{H,\text{Debye}}$ ab. Aus dielektrischen und schermechanischen Relaxationszeiten beziffern [Gai12] für 2E1H bei $T = 143,5 \text{ K}$ mit $R_{H,\text{Debye}} \approx 10 \text{ \AA}$ eine vergleichbare Größenordnung. Die Tendenzen von $R_{H,\text{Debye}}$ mit zunehmenden Temperaturen abzunehmen, kann ein Hinweis

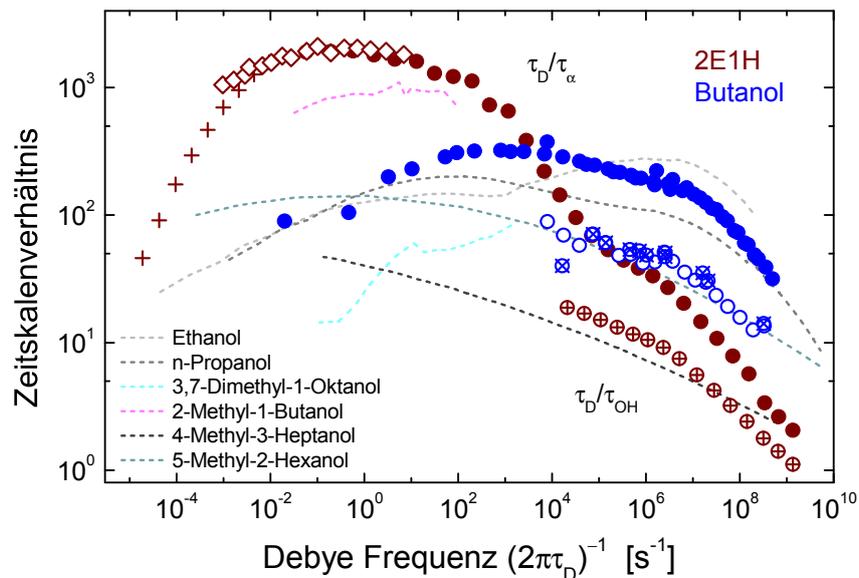


Abbildung 6.6.: Vergleich der unterschiedlichen Zeitskalen für 2E1H und Butanol. Die Verhältnisse $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\alpha}$ (volle Kreise) und $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\text{OH}}$ (offene Kreise) sind in Abhängigkeit der Debye-Frequenz $(2\pi\tau_{\text{Debye}})^{-1}$ aufgetragen. Die gekreuzten Kreise wurden mit $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\text{FFC,OH}}$ berechnet. Für die offenen Rauten wurden $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\alpha}$ -Daten von [Mur02] genutzt. Die dunkelroten Kreuze wurden mithilfe extrapolierte Werte auf Grundlage der VFT-Gleichung berechnet. Verhältnisse weiterer Monoalkohole, dargestellt als gestrichelte Linien, sind [Led11] entnommen.

auf supramolekulare Strukturen sein, deren Größe mit steigender Temperatur abnimmt. Supramolekulare Objekte zeigen jedoch keine Signaturen in den (makroskopischen) Viskositätsdaten und können daher ausgeschlossen werden.

Offenbar eignen sich beide dielektrische Zeitskalen nicht zur Abschätzung des hydrodynamischen Radius R_{H} . Wird hingegen die in dieser Arbeit bestimmte Zeitskala der OH-Gruppe genutzt, ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung von $R_{\text{H,OH}}$ und R_{vdW} . Die Abschätzung der Rotationszeit der Moleküle ist eher durch die OH- als durch die dielektrische α -Zeitkonstante gegeben. Die OH-Kettenstruktur äußert sich nicht in supramolekularen Objekten, die als starres Gebilde diffundieren, sondern durch eine gute Abschätzung von D_{rot} aufgrund der in der OH-Kette „gefangenen“ Hydroxylgruppen. Hohe Temperaturen deuten, vor allem für 2E1H, eine einzige Objektgröße an, sodass alle Zeitskalen auf eine Einzel-Molekül-Diffusion hinweisen. Im nächsten Abschnitt werden die verschiedenen Zeitskalen daher ins Verhältnis gesetzt.

6.3. Zusammenhang der verschiedenen dynamischen Prozesse in Monoalkoholen

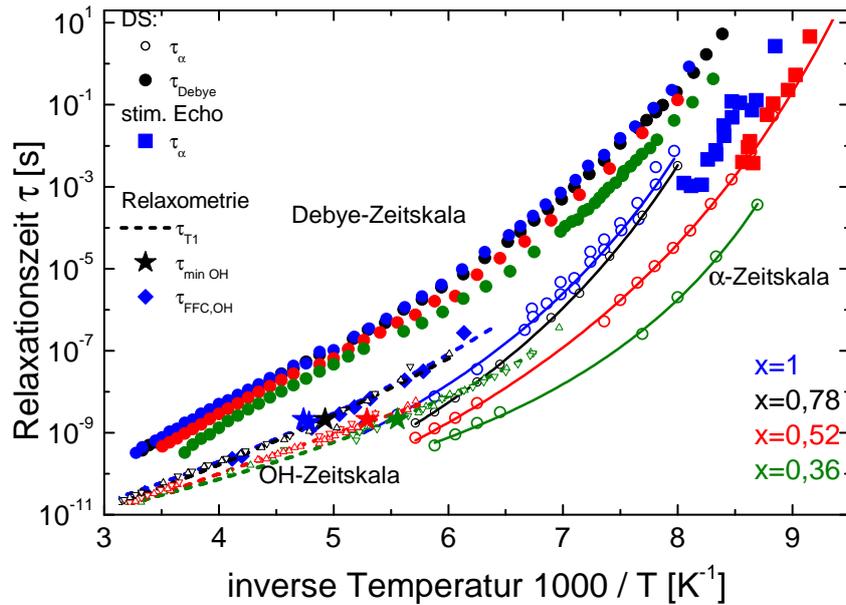
Dem Überblick der Zeitskalen in Abb. 6.3 ist zu entnehmen, dass offenbar alle drei Zeitskalen τ_{α} , τ_{OH} und τ_{Debye} für hohe Temperaturen zusammenlaufen. Um dieses Phänomen näher zu betrach-

ten und dabei die mittlere OH-Zeitskala besonders hervorzuheben, ist in Abb. 6.6 das Verhältnis $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\alpha}$ und $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\text{OH}}$ dargestellt. Es zeigt sich für 2-Ethyl-1-Hexanol, dass im Limes hoher Temperaturen, d.h. für hohe Debye-Frequenzen, das Verhältnis $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\alpha}$ gegen eins strebt. Das τ_{OH} -Verhältnis folgt diesem Trend ebenfalls. Liegt die Ursache des Debye-Prozesses in kettenartigen Aggregaten, so zerstört eine hohe thermische Energie diese supramolekulare Strukturen und für hohe Temperaturen wird ein Einzel-Molekül-Limes erreicht. Die Zeitskalen τ_{α} und τ_{Debye} können nicht unterschieden werden. Neben hohen Temperaturen kann auch eine räumliche Einschränkung den Debye-Prozess so beeinflussen, dass dieser keine Debye-Linienform mehr aufweist [Gai11b]. Mit den OH-Ketten ist zudem die Dynamik der OH-Gruppe verknüpft. Zerstörte Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund erhöhter Temperaturen heben die langsamere Dynamik der OH-Gruppe innerhalb dieser Kettenstrukturen auf, wodurch sich das ähnliche Verhalten aller drei Zeitskalen erklärt.

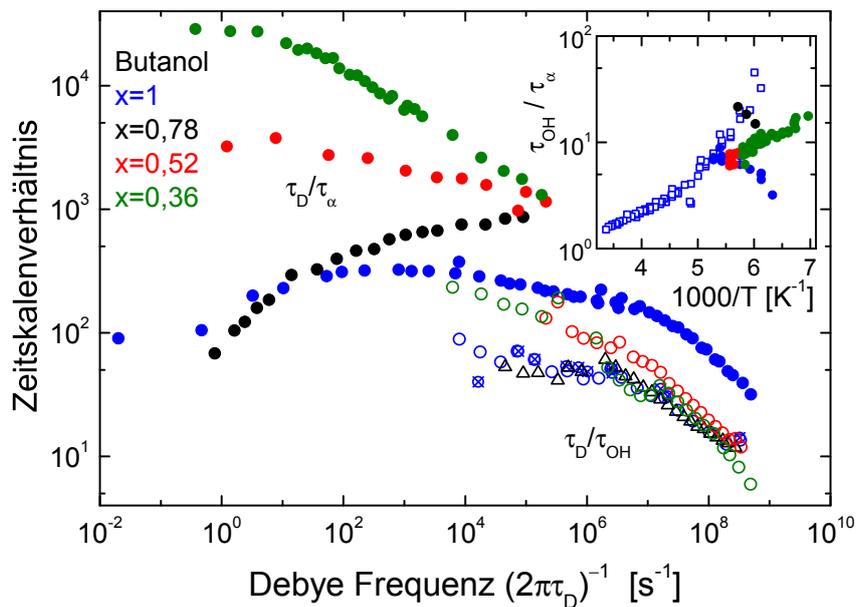
Im Grenzfall tiefer Temperaturen zeigt Abb. 6.3 ebenfalls sich annähernde Zeitskalen, obwohl hier andere Ursachen für das Zusammenlaufen verantwortlich sind. Effekte des Glasübergangs verursachen ein kollektives Verhalten der strukturellen Relaxation [Dal07], sodass ebenfalls die Dynamik der Hydroxylgruppe beeinflusst wird. In [Mag08] wird für 2E1H nahe T_g eine Korrelationslänge von ca. 20 Moleküle abgeschätzt. Supramolekulare Strukturen dieser Korrelationslänge unterliegen dem Einfluss der α -Relaxation. In Polymeren findet man ebenfalls, dass nahe T_g die Länge des Normalmoden-Dipols in der Größenordnung der Korrelationslänge ist [Gai10b]. Eine weitere Erklärung für das abnehmende Zeitskalenverhältnis kann darin gefunden werden, dass viele geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Geschlossene Bindungen sind aufgrund geringer thermischer Energie der stabilere Zustand und begünstigen den Einfluss des α -Prozesses. Damit beeinflusst die strukturelle Relaxation nahe T_g die Zeitskala aller drei Prozesse τ_{Debye} , τ_{OH} und τ_{α} .

Einfluss der Brombutan-Beimischung auf die Zeitskalen

Die in den reinen Alkoholen gefundenen Resultate werfen die Frage auf, ob die gezielte Zerstörung des Wasserstoffbrückennetzwerkes, die eine Separation von τ_{Debye} und τ_{α} zu Folge haben, Auswirkungen auf die OH-Zeitskala hat. Dies wird in dieser Arbeit mithilfe des binären Systems aus Butanol und Brombutan untersucht. Indem die Hydroxylgruppe durch ein Bromatom ersetzt wird, ändert sich das Wasserstoffbrückennetzwerk. Um den Einfluss des Brombutans auf die verschiedenen Zeitskalen zu verdeutlichen, stellt Abb. 6.7a eine Zusammenstellung der bekannten Zeitkonstanten dar. Neben τ_{α} und τ_{Debye} zeigen die in dieser Arbeit gewonnenen τ_{OH} -Zeitkonstanten eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Brombutananteil x . Der Verlauf der einzelnen Mischungen ähnelt dem der reinen Alkoholen. Die Trennung der Debye- und α -Zeitskala nimmt mit steigendem Brombutananteil zu. Abb. 6.7a verdeutlicht die Resultate von [EG08; Led11]: die strukturelle Relaxation zeigt eine lineare Abhängigkeit von x und der Debye-Prozess verändert erst unterhalb einer kritischen Konzentration $x_{\text{krit}} \approx 0,5$ sein Verhalten.



a) Arrheniusdiagramm der Korrelationszeiten für die unterschiedlichen Butanol-Brombutan-Mischungen. τ_{OH} -Zeitkonstanten aus FFC-Messungen (blaue Rauten), aus Relaxationsmessungen (offene Dreiecke) und T_1 -Minima (Sterne). Des Weiteren beschreiben Rechtecke stimulierte Echo-Zeitkonstanten. τ_{Debye} (volle Kreise) und τ_{α} (offene Kreise) der dielektrischen Spektroskopie (DS) sind [Led11] entnommen. Die Linien entsprechen VFT-Fit an die entsprechenden Datensätze (Volllinie τ_{α} , gestrichelte Linie τ_{OH}).



b) Die Verhältnisse $\tau_{\text{Debye}} / \tau_{\alpha}$ (volle Kreise) und $\tau_{\text{Debye}} / \tau_{\text{OH}}$ (offene Symbole) in Abhängigkeit der Debye Frequenz $(2\pi\tau_{\text{Debye}})^{-1}$ für die Butanol-Brombutan-Mischungen. Das Teilbild zeigt $\tau_{\text{OH}} / \tau_{\alpha}$ in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Die offenen Quadrate sind das Verhältnis aus $\tau_{\text{OH}} / \tau_{\text{CH}_2}$.

Abbildung 6.7.: Zusammenstellung der Zeitkonstanten für Butanol und die Mischungen Butanol-Brombutan.

Alkoholdynamik In Abb. 6.7a sind neben den Zeiten der dielektrischen Spektroskopie zudem τ_{OH} -Zeiten eingetragen. Für hohe Temperaturen ergibt sich in allen Mischsystemen eine mittlere Zeitkonstante, wohingegen die mithilfe der stimulierten Echos bestimmten τ_{OH} -Zeitkonstanten für tiefe Temperaturen mit der strukturellen Relaxation übereinstimmen. In dieser Hinsicht zeigen die Mischungen dasselbe Verhalten wie die reinen Alkohole. Ein höherer Brombutananteil beschleunigt die Bewegung, sowohl die τ_{OH} -Zeiten der stimulierten Echos bei tiefen Temperaturen, als auch bei hohen Temperaturen die τ_{OH} -Zeiten der OH-Kette. Mehr Brombutan verändert die molekulare Struktur der wasserstoffbrückengebundenen Aggregate. Durch die zusätzliche Möglichkeit des Bromatoms eine Wasserstoffbrücke zu bilden und dabei immer als Endstelle, d.h. Protonenakzeptor, zu fungieren, wird die Bildung größerer Strukturen unterbunden. Im Szenario von OH-Ketten werden diese im Mittel durch das Brombutan kürzer. Diese kürzeren Ketten beeinflussen auch die OH-Dynamik. Um die unterschiedlichen Zeitskalen besser untereinander zu vergleichen, sind Zeitskalenverhältnisse der einzelnen Mischungen in Abb. 6.7b dargestellt. Für tiefe Temperaturen zeigt sich eine starke Trennung von τ_{Debye} zu τ_{α} . Mit höherer Konzentration ergeben sich stärkere Trennungen, zudem unterscheidet sich der Temperaturverlauf stark. Für eine Konzentration von $x \approx 0,3$ verringert sich die Entkopplung mit steigender Temperatur, hingegen nimmt für $x = 0,78$ der Zeitskalenunterschied zu. Zusätzlich ist in Abb. 6.7b das Verhältnis $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\text{OH}}$ eingezeichnet. Die OH-Dynamik in den Mischungen verhält sich für hohe Temperaturen unabhängig vom Brombutananteil. Daraus ergibt sich auch ein gleiches $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\text{OH}}$ -Verhältnis der untersuchten Mischungen. Erst ab $(2\pi\tau_{\text{Debye}})^{-1} \lesssim 1 \cdot 10^6$ 1/s wird eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der OH-Dynamik sichtbar. Die verschiedenen $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\text{OH}}$ -Verhältnisse unterscheiden sich und folgen ansatzweise dem Verlauf der $\tau_{\text{Debye}}/\tau_{\alpha}$ -Werte. Eine größere Menge an Brombutanmolekülen führt zu einer größeren Zeitskalentrennung der Hydroxyl- von der Debye-Dynamik. Diese Trennung ist vor allem bei tiefen Temperaturen sichtbar. Bei hohen Temperaturen kann ein Einzel-Molekül-Verhalten vorliegen, sodass der Einfluss des Bromatoms auf die Wasserstoffbrückenbindungen gering ausfällt im Vergleich zum Einfluss der thermischen Energie auf das System. Aufgrund der Annahme von vielen nicht geschlossenen Wasserstoffbrücken dominieren viele Einzelmoleküle das Flüssigkeitsbild.

Der Einfluss des Halogenkohlenwasserstoffs auf die OH-Ketten führt ebenfalls zu einer veränderten strukturellen Relaxation der Alkoholmoleküle. Ein Vergleich der OH-Dynamik mit der strukturellen Relaxation zeigt mögliche Abhängigkeiten der beiden Bewegungsprozesse. Das Verhältnis τ_{OH} zu τ_{α} im Teilbild von Abb. 6.7b belegt in einem sehr engen Temperaturbereich, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen den Mischungen gibt. Im Rahmen der Ungenauigkeiten ist τ_{OH} bei diesen Temperaturen für alle Mischungen um einen Faktor 10 langsamer als die strukturelle Relaxation. Für höhere Temperaturen kann mithilfe der Korrelationszeiten der ^{13}C -NMR τ_{CH_2} , vgl. Abb. 5.9, für das reine Butanol das Zusammenlaufen der beiden Zeitskalen beobachtet werden: $\tau_{\text{OH}}/\tau_{\text{CH}_2}$ strebt gegen 1.

Die Hydroxyldynamik der verschiedenen Mischungen in Abb. 6.8 verdeutlicht nochmal den Einfluss des Brombutans. τ_{OH} zeigt für abnehmende Temperaturen eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit

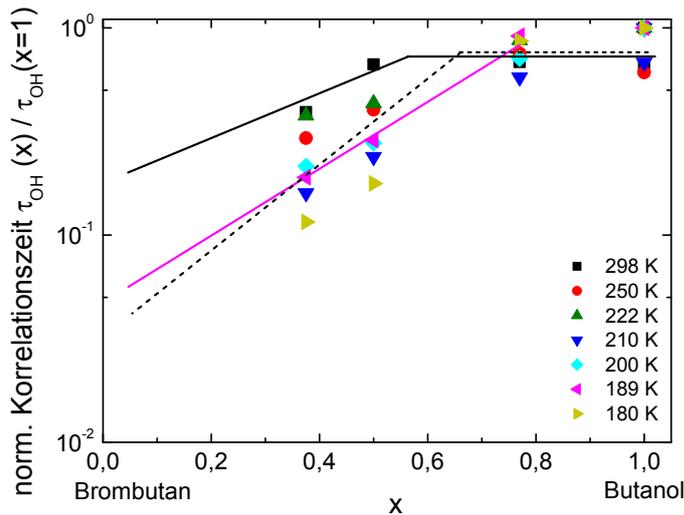


Abbildung 6.8.: τ_{OH} in Abhängigkeit von x für verschiedene Temperaturen. Die Daten sind auf die Zeit bei $x = 1,0$ normiert. Die gestrichelte Linie ist [EG08] entnommen und zeigt den ungefähren Verlauf von $\tau_{Debye}(x)/\tau_{Debye}(x = 1)$. Die weiteren Linien dienen der Blickführung

unterhalb eines Brombutananteils von $x \approx 0,8$. Der schwach ausgeprägte Einfluss des Brombutans bei hohen Temperaturen kann mit den thermisch induzierten kurzen OH-Ketten begründet werden. Für tiefe Temperaturen wirkt sich das Bromatom als Protonenakzeptor für Wasserstoffbrücken deutlich auf die OH-Kettenstruktur aus und beeinflusst die verlangsamte Bewegung der Hydroxylgruppe drastischer.

Brombutandynamik Neben der Abhängigkeit der Alkoholdynamik von der Brombutankonzentration zeigt die Brombutandynamik über den hier gemessenen Konzentrationsbereich keine Unterschiede mit verändertem Alkoholgehalt, siehe Abb. 5.5. Zudem haben die Messungen der Spin-Gitter-Relaxation an perdeuteriertem Brombutan gezeigt, dass diese Moleküle eine deutlich schnellere Bewegung ausführen, vgl. Abb. 5.4. Diffusionsexperimente an den Mischungen offenbaren zudem eine schnellere Translation der Brombutanmoleküle im Vergleich zum Alkohol [Led11]. Trotz dieser unterschiedlichen Dynamik der beiden Anteile in den Mischungen kann eine makroskopische Phasenseparation aufgrund der dielektrischen Verlustspektren ausgeschlossen werden [EG08]. Eine mögliche Ursache dieser entkoppelten Dynamik des Brombutans von den Alkoholmolekülen ist die energetisch ungünstigere Wasserstoffbrückenbindung der Hydroxylgruppe des Alkohols mit dem Bromatom. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O-H...O sind stabiler als O-H...Br-Bindungen, sodass letztere einfacher aufbrechen. Wenn die Brombutanmoleküle in die OH-Ketten eingebunden werden, führt dies zu verkürzten mittleren Kettenlängen der OH-Ketten.

Die Zusammenfassung all dieser Überlegungen führt in nächsten Kapitel zu einem Bewegungsmodell, das die verschiedenen beobachteten Eigenschaften des Debye-Prozesses und der Alkoholdynamik auf Grundlage eines molekularen Prozesses erklärt.

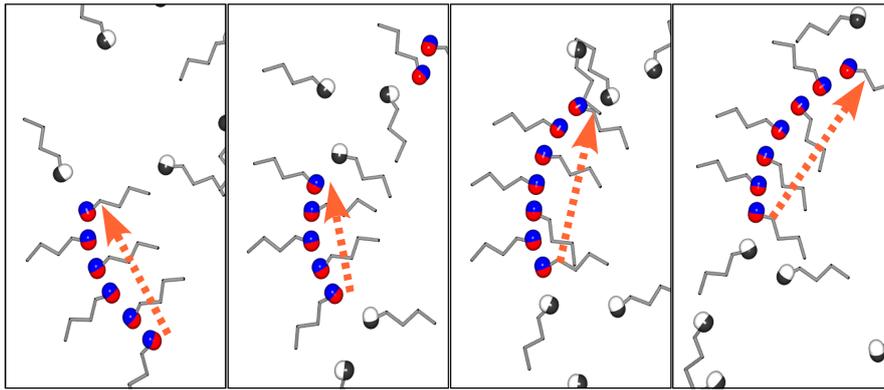


Abbildung 6.9.: Schematische Darstellung des transienten Kettenmodells: Die Schnappschüsse visualisieren die An- und Ablagerung der Moleküle an die OH-Kette, die durch die wasserstoffbrückengebundenen Moleküle – farbig hervorgehoben – aufgebaut ist. Der orangefarbene Pfeil deutet das End-zu-End-Dipolmoment μ_{EzE} der transienten OH-Kette an. Die langsame Reorientierung dieses Dipols durch viele schnelle Einzelschritte verursacht den Debye-Prozess.

6.4. Bewegungsmodell des Debye-Prozesses

Die Suche nach dem Ursprung des Debye-Prozesses hat in der Literatur zu diversen Modellen geführt. Allen gemein ist die Verknüpfung der Ursache des Debye-Prozesses mit Wasserstoffbrücken. Kapitel 2.4 stellt diverse Experimente bezüglich des Debye-Prozesses vor. Viele in der Literatur postulierte Modelle machen kettenartige Strukturen für den Debye-Prozess verantwortlich, dies steht in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gefundenen Relaxationsergebnissen. Jedoch zeigt die Analyse der Diffusionskoeffizienten, dass keine supramolekularen Objekte translatieren, womit viele Modelle hinfällig sind. Im Folgenden wird auf Basis der NMR-Untersuchungen ein in unserer Arbeitsgruppe entwickeltes neues Modell [Gai10c] vorgestellt.

Das Modell der transienten Ketten

Die mittels der hier vorgestellten NMR-Messungen beobachtete τ_{OH} -Zeitskala ist der Schlüssel für das Modell der transienten, nicht dauerhaften OH-Ketten. In diesem Modell der transienten Ketten (TK) [Gai10c] ist der Debye-Prozess mit dem Dipolmoment μ_{\parallel} entlang der OH-Ketten verbunden. Das aufsummierte Dipolmoment $\mu_{EzE} \approx \sum \mu_{\parallel}$ der einzelnen wasserstoffbrückengebundenen OH-Gruppen wird in Analogie zu Polymeren als End-zu-End-Dipolmoment bezeichnet. Im Unterschied zu Polymeren, deren Einzelsegmente kovalent miteinander gebunden sind, und den dort beobachteten langsamen Normalmoden [Sch03], sind die OH-Ketten des Modells der transienten Ketten zeitlich nicht stabil. Die Neuerung dieses Modells ist, dass die Reorientierung des End-zu-End-Dipols durch An- und Ablagerungen weiterer Moleküle an den Kettenenden vollzogen wird. Dies hat zur Konsequenz, dass keine festen Kettenlängen existieren. Die Zeitskala

der Fluktuation an den Kettenenden ist durch die Beweglichkeit der Alkoholmoleküle gegeben, d.h. auf der Zeitskala der strukturellen Relaxation ändern sich mehrere Eigenschaften der OH-Kette. Durch die geringfügige Änderungen des End-zu-End-Vektors sind viele dieser Schritte nötig, um die Dipolorientierung komplett zu isotropisieren. Aufgrund der – aus der Sicht der Debye-Reorientierung – schnell fluktuierenden Umgebung folgt automatisch eine einzelne Zeitkonstante der Bewegung [And72]. Dies erklärt die namensgebende Eigenschaft des Debye-Prozesses, dass keine Verteilung an Korrelationszeiten beobachtet wird. Des Weiteren wird aufgrund des stochastischen Prozesses der An- und Ablagerung auf der Zeitskala der μ_{EzE} -Reorientierung eine zeitlich gemittelte Kettenlänge wahrgenommen. Diese mittlere Kettenlänge unterdrückt ebenfalls eine Korrelationszeitenverteilung.

Für diese Art der Dipolreorientierung liefert der Begriff der Strukturdiffusion ein anschauliches Bild. In der Literatur [Wic54; Eig55; Mar10] wird im Zusammenhang mit Protonendiffusion in Form des Grotthuss-Mechanismus der Begriff Strukturdiffusion benutzt, um den Unterschied zwischen einer reinen Massendiffusion eines Teilchens und dem Einfluss der Struktur auf den Diffusionsmechanismus klar zustellen. Auch im Falle des End-zu-End-Dipols kann von einer Strukturwanderung (-diffusion) gesprochen werden, da nicht die (schnellere) Diffusion der Teilchen direkt den Bewegungsmechanismus steuert, sondern die Umorientierung der transienten Kettenstruktur.

Freie, nicht wasserstoffbrückengebundene Moleküle sowie nicht in Ketten organisierte Moleküle, wie z.B. Dimere, Trimere, zyklische Formationen, etc. liefern keinen Beitrag zum Debye-Prozess, da kein effektives Dipolmoment vorhanden ist. Die Mikrophasenseparation der polaren OH-Gruppe und der unpolaren Alkylkette führt mit Wissen der NMR-Relaxometrie-Ergebnisse dazu, dass das Dipolmoment μ_{\perp} der Alkylkette maßgeblich die strukturelle α -Relaxation bestimmt. Die freien, ungebundenen Moleküle tragen ebenfalls auf der τ_{α} -Zeitskala zur strukturellen Relaxation bei. Die τ_{OH} -Zeitskala kann in diesem Modell mit derjenigen Zeit identifiziert werden, die ein Alkoholmolekül in einer OH-Kette wasserstoffbrückengebunden ist. Die langsamere Bewegung der Hydroxylgruppe im Vergleich zu freien Molekülen dient daher einer ungefähren Abschätzung der mittleren Kettenlänge. Sind N Moleküle in einer OH-Kette gebunden, ist die Aufenthaltszeit eines einzelnen Moleküle in der Kette ca. $N \cdot \tau_{\alpha}$. Diese entspricht in etwa τ_{OH} unter der Voraussetzung, dass die Hydroxylgruppe in der Kette stabilisiert wird. Das Verhältnis $\tau_{OH} / \tau_{\alpha}$ liefert eine mittlere Kettenlänge von $N \approx 5$ bis 10. Diese Größenordnung ist in Übereinstimmung mit Röntgenexperimenten [Vah95].

Ein anderes vielversprechendes Modell stammt von [Pet99; Kaa02]. Das dort vorgestellte wait and switch-Modell identifiziert den Debye-Prozess ebenfalls mit einem Dipolmoment entlang einer OH-Kette. Der große Unterschied zum transienten Kettenmodell liegt in der Reorientierung dieses Dipols. Eine OH-Gruppe in der OH-Kette findet zur einer gegebenen Zeit (wait) einen neuen Partner für eine neue Wasserstoffbrücke. Wird diese ausgebildet, bildet sich eine neue OH-Kette und das End-zu-End-Dipolmoment springt zum neuen Kettenende (switch). Damit ist in diesem Modell die Zeitskala des Öffnens und Schließens einer Wasserstoffbrückenbindung direkt mit der

Debye-Zeitskala verknüpft. Mithilfe von Nah-Infrarot-Messungen der OH-Streckschwingung kann zwischen offenen und geschlossenen Wasserstoffbrücken unterschieden werden. An 2-Ethyl-1-Hexanol zeigt sich durch ein Temperatursprung-Experiment, dass die Gleichgewichts-Zeitkonstante der Wasserstoffbrückenpopulation mit der strukturellen Relaxation übereinstimmt, siehe Abb. 6.3 [Gai11a]. Diese Erkenntnis stützt eindeutig das Modell der transienten Ketten, da hier die Fluktuationen der Kette, d.h. das Öffnen und Schließen von Wasserstoffbrücken, auf der α -Zeitskala stattfindet.

Im Folgenden wird gezeigt, dass das transiente Kettenmodell im Einklang mit vielen weiteren beobachteten Eigenschaften der Monoalkohole ist.

- Der große Betrag des End-zu-End-Dipolmoments μ_{EzE} im Vergleich zum molekularen Dipolmoment μ erklärt die Stärke des Verlustpeaks der Debye-Relaxation in dielektrischen Spektren. Aus der geringeren senkrechten Komponente μ_{\perp} resultiert ebenfalls die schwach ausgeprägte α -Relaxation. Aus dem Verhältnis der beiden Peakstärken ergibt sich z.B für Butanol eine Abschätzung der Kettenlängen im Bereich von 7-8 Molekülen [Gai10c].
- Des Weiteren liefert das TK-Modell eine Erklärung für dielektrische Experimente unter hohem Druck (bis zu 1,4 GPa) [Rei10; Fra10]. Der Druck destabilisiert die OH-Ketten, wodurch die kürzeren Ketten einen verkleinerten Debye-Peak verursachen. Die in [Paw11] genutzte thermodynamische Skalierung verweist ebenfalls auf einen möglichen Einfluss des Netzwerkes von Wasserstoffbrückenbindungen auf das Temperatur- und Druckverhalten des untersuchten Monoalkohols.
- Die Folgen von hohen Temperaturen auf den Debye-Prozess können ebenfalls mithilfe des TK-Modells beschrieben werden. Das oben angesprochene Einzel-Molekül-Limit wird erreicht, wenn der End-zu-End-Dipol μ_{EzE} in der gleichen Größenordnung wie das molekulare Dipol μ ist, d.h. es gibt aufgrund der hohen thermischen Energie keine OH-Ketten mehr. Demzufolge können τ_{Debye} und τ_{α} nicht mehr unterschieden werden, wie sich experimentell in den dielektrischen Spektren zeigt. Für hohe Temperaturen verdeutlicht Abb. 6.6 dieses Verhalten für die beiden Monoalkohole Butanol und 2E1H sowie für weitere Monoalkohole mit verschiedenen Alkylkettenlängen und Molekülstrukturen, indem das Verhältnis $\tau_{\text{Debye}} / \tau_{\alpha}$ gegen 1 strebt. Liegen keine OH-Kette mehr vor, ist ebenfalls die OH-Dynamik nicht mehr langsamer und insgesamt wird nur eine einzige Zeitskala beobachtet.
- Mit Blick auf das TK-Modell lassen sich auch die Resultate anderer Messtechniken verstehen. Auf der Zeitskala des Debye-Prozesses sind keine Energiefluktuationen zu erwarten, die eine Signatur in kalorimetrischen Experimenten hinterlassen. Eine mechanische Relaxation ist ebenfalls nicht auf elektrische Dipole sensitiv, sodass nahe τ_{Debye} kein Relaxationspeak vorherzusagen ist. Das Öffnen und Schließen von Wasserstoffbrücken auf der τ_{OH} -Zeitskala liefert hingegen Beiträge sowohl zum internen Spannungsfeld als auch zur Entropie. Daher

sollten kleine Beiträge in kalorimetrischen und schermechanischen Messungen auf der τ_{OH} -Zeitskala auftreten. Beiträge auf dieser kleinen Größenordnung konnten bisher experimentell nicht nachgewiesen werden.

- Im Rahmen des transienten Kettenmodelles können verkürzte Ketten auch die veränderte Dynamik im Butanol-Brombutan-Mischsystem erklären. Für einen großen Anteil an Brombutan wird eine Verteilung an Korrelationszeiten des Debye-Prozesses gefunden, d.h. es gibt viele Ketten mit unterschiedlichen Längen. Die Mittelung durch die schnelle Fluktuation findet nicht ungehindert statt. Da ebenfalls die Stärke des Debyepeaks abnimmt, existieren durch die schwachen Wasserstoffbrücken der Hydroxylgruppe zum Brom vermehrt kurze Ketten. Trotzdem wird mit zunehmendem Brombutan-Anteil in der Mischung eine stärkere Trennung der α - und Debye-Zeitskala erreicht. Die kurzen OH-Ketten in den zahlreichen separierten Umgebungen rotieren nur langsam und verursachen so einen langsamen Debye-Prozess. Auch die Dynamik der OH-Gruppe wird aufgrund eines erhöhten Brombutan-Anteils schneller, da die Verweildauer der OH-Gruppe in kürzeren Ketten kleiner ausfällt.
- Es fällt weiterhin auf, dass die Trennung der Zeitskalen je nach Länge und Verzweigung der Alkylketten unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die τ_{Debye} -Zeitskala hängt dabei von der Reorientierung des End-zu-End-Dipolmoments ab. Durch sterische Behinderungen je nach Molekülstruktur kann diese Reorientierung anders ablaufen. Die durch die Molekülgeometrie vorgegebene Position der Alkylkette beeinflusst den Krümmungsradius der Dipolorientierung. So können Alkohole mit ähnlich starken Debye-Prozessen, d.h. mit gleicher mittlerer Kettenlänge, eine unterschiedlich lange Debye-Zeit aufgrund einer anderen Dipoländerung pro Molekülfluktuation der OH-Kette haben. Kleinere Moleküle haben durch kurze Alkylketten oft eine schnellere μ_{EzE} -Rotation, siehe Abb. 6.6. Auch können verzweigte Ketten auftreten, die eine kleinere Dipolfluktuation bedeuten würde. Nach [Sil12] sind aber z.B. für Butanol verzweigte Ketten kaum vorhanden.
- Weiterhin muss für die Erklärung des Debye-Bewegungsprozesses berücksichtigt werden, dass neben (verzweigten) linearen Ketten ebenfalls Dimere oder andere supramolekulare Strukturen in der Flüssigkeit vorliegen. Neben sterischen Ursachen kann auch die Temperatur das Gleichgewichtsverhältnissen zwischen z.B. Ringen, Ketten und verzweigten Ketten beeinflussen [Dan68a]. Dieser Grund wird auch in [Sin12] vermutet, da verschiedene Isomere von 5-Methyl-3-Heptanol unterschiedlich ausgeprägte Debye-Peaks zeigen. Nah-Infrarot-Untersuchungen an den OH-Vibrationsbanden können zur Aufklärung der Verteilung an Ketten oder Dimeren beitragen. [Gra89; Pao05]
- Der End-zu-End-Vektor geht mit linearen Ketten einher. Bei Alkoholen mit mehr als einer Hydroxylgruppe können sich mehrdimensionale Strukturen entwickeln, sodass lineare Ketten kaum bzw. gar nicht auftreten. Infolge der vielen Ab- und Anlagerungsmöglichkeiten der Moleküle in diesen verzweigten, mehrdimensionalen Netzwerken, resultiert ein zeitlich nicht

stabiles Dipolmoment. Ohne ein effektives Dipolmoment wird daher bei Polyalkoholen kein Debye-Prozess beobachtet.

- Das ähnliche dielektrische Spektrum von kurzkettigen Monoalkoholen und Wasser, siehe z.B. [Kaa02] könnte einem die Möglichkeit eröffnen, das transiente Kettenmodell auf Wasser zu übertragen. Da Wasser als doppelter Protonendonator und -akzeptator agiert, ist eine simple Übertragung jedoch nicht möglich. Über lineare Strukturen in supramolekularen Wassernetzwerken mit einem effektiven Dipolmoment, das einen Debye-Peak verursachen würde, kann daher nur spekuliert werden.

Fazit Das Modell der transienten Ketten hat sich als stimmige Erklärung für den Debye-Prozess erwiesen. Vieles spricht dafür, dass die langsame Reorientierung eines aufsummierten End-zu-End-Dipolmoments entlang einer transienten, sich ständig restrukturierenden OH-Kette die Ursache des Debye-Prozesses ist. Mithilfe dieses Modells lassen sich alle Schlüsseleigenschaften bezüglich der Dynamik, die den Debye-Prozess in Monoalkoholen ausmachen, erklären. Zudem ist es mit vielen Beobachtungen anderer Messtechniken konform. Der transiente Charakter sowie die Kettenstruktur befindet sich im Einklang mit den in dieser Arbeit erzielten Diffusions- und Relaxometrie-Ergebnissen für die Alkohole 2-Ethyl-1-Hexanol sowie Butanol. Die Aufenthaltsdauer eines Alkoholmoleküls innerhalb einer Kette verlangsamt die Bewegung der Hydroxylgruppe, wodurch die in dieser Arbeit nachgewiesene τ_{OH} -Zeit sich von der strukturellen Relaxation unterscheidet. Ergänzend schließt dieses Modell weitere Bewegungsmechanismen der transienten Ketten nicht aus, z.B. in Form von langsamen Umlagerungen der Molekülaggregate zwischen z.B. Ketten- und Ringstrukturen, wie jüngst vermutet wird [Sin12].

Teil III.

Simulationen

7. Einführung in random-walk Simulationen

Die NMR ist eine vielseitige Methode, um Dynamik in Festkörpern zu untersuchen. Wie in Kapitel 3 gezeigt, können mithilfe der ^2H -NMR Reorientierungsmechanismen detailliert untersucht werden. Zur Interpretation der experimentellen Resultate haben sich Simulationen als nützliches Verfahren erwiesen, da je nach Bewegungsmechanismus die Auswirkungen der dynamischen Prozesse auf die NMR Observablen unterschiedlich ausfallen. Um genaue Informationen über die molekulare Bewegung zu erhalten, wurde von Hinze für die ^2H -NMR eine *continuous time random walk*-Simulation entwickelt [Hin98a]. Mit dieser Technik ist es möglich, komplizierte Bewegungsprozesse nachzustellen, sodass man nicht auf analytische Lösungen des Bewegungsmodelles durch Symmetrieausnutzung oder Näherungsmethoden angewiesen ist. Die random-walk (RW) Simulationen erlauben die Formulierung abstrakter geometrischer Modelle, die im optimalen Fall die experimentellen Resultate wiedergeben. Die molekulare Bewegung wird in den Bewegungsmodellen als eine instantane Umorientierung abgebildet. Dabei wird die dominierende Quadrupolwechselwirkung der Deuteronen auf eine Winkelabhängigkeit reduziert, vgl. Kapitel 3.2. Da die ^2H -NMR über die Orientierung der Deuteronenbindung direkten Zugriff auf die Molekülorientierung bietet, eignet sich die Simulation geometrischer Bewegungsmodelle zur Nachbildung der Experimente. Dabei ist es von Vorteil, dass sich die NMR-Experimente als stochastische Prozesse ausdrücken lassen. So können – motiviert von der Molekülgeometrie oder der Kristallstruktur – Bewegungsmodelle iterativ entworfen und verbessert werden und durch Simulationen an die experimentellen Resultate angepasst werden. In dieser Arbeit wird die Simulationstechnik zum einen genutzt, um stimulierte Echo-Experimente zu interpretieren, zum anderen werden grundsätzliche methodische Aspekte zu Analysemethoden von Zweiphasenspektren untersucht.

Im Folgenden wird auf den prinzipiellen Ablauf des in dieser Arbeit genutzten Simulationsprogrammes für isotrope Rotationsbewegungen eingegangen. Anisotrope Rotationsbewegungen werden ebenfalls erwähnt, hier sei aber z.B. auf [Vog01a] verwiesen. Translative Bewegungsprozesse, wie z.B. Ionenbewegungen in amorphen Ionenleitern, lassen sich ebenfalls simulieren [Gei08], sind aber nicht Gegenstand dieser Arbeit. Anschließend erläutert das nächste Kapitel die Nachbildung der NMR-Experimente und die genutzten Bewegungsmodelle werden motiviert, bevor in Kapitel 7.4 und 8 die Resultate der Simulationen vorgestellt werden.

7.1. Programmablauf - Technik der Simulation

Eine RW-Simulation gliedert sich in mehrere Abschnitte. Zunächst wird eine Trajektorie der molekularen Orientierung erzeugt. Anschließend werden aus dieser Trajektorie die relevanten NMR-Messgrößen berechnet. Dieser Programmteil ist unabhängig vom Bewegungsmodell und spiegelt die benutzte Pulsfolge des nachgestellten Experimentes wider. Mehrere Wiederholungen, ca. 10^6 Trajektorien, dieses Programmabschnittes generieren ein Scharmittel, wodurch sich mehrere Vorteile ergeben. Zum einen geschieht dies ähnlich zum NMR Experiment, bei dem ebenfalls alle Spins der Probe ein gemeinsames Signal induzieren und so ein Scharmittel bilden. Zum anderen erhöht die Mittelung die Statistik und verbessert infolgedessen das Signal-zu-Rausch Verhältnis. Zudem kann aufgrund einer isotropen Orientierungsverteilung in ungeordneten Festkörpern oder kristallinen Pulverproben durch die Summation der Trajektorien automatisch ein Pulverspektrum erzeugt werden. Der nächste Abschnitt erläutert die einzelnen Schritte zur Erzeugung einer Trajektorie. Anschließend stellt der nächste Abschnitt die Analysen der Trajektorien zur Berechnung der NMR-Observablen vor. [Hin98a; Now10]

Trajektorienenerzeugung Folgende Programmabläufe werden nacheinander angewandt, um eine zeitliche Trajektorie der Orientierungen $\Psi(\theta, \phi)$ zu erhalten. Die Simulation beschränkt sich auf axialsymmetrische EFG-Tensoren ($\eta = 0$), sodass sich nach Gleichung (3.16) die NMR Frequenz mit $\omega_Q = 1/2\delta_Q P_2(\cos \theta)$ berechnen lässt. Daher ist nur der Polarwinkel $\theta(t)$ zwischen Bindungsvektor und äußerem Magnetfeld von Interesse.

- Als erstes wird die diskrete Zeitachse der Simulation festgelegt, die aus n_{sim} Stützstellen mit äquidistantem Abstand t_{dwell} besteht. Als Startzeit der Zeitachse wird nicht $t = 0$ gewählt, sondern der Zeitpunkt des später generierten Echos $t = t_{\text{s,start}}$. Die maximale Simulationszeit ergibt sich daher wie folgt: $t_{\text{s,end}} = t_{\text{s,start}} + n_{\text{sim}}t_{\text{dwell}}$. Die absolute Zeitskala der Simulationszeitachse ist durch δ_Q bestimmt, da aufgrund der Linearität von ω_Q zur Kopplung δ_Q die Zeitachse frei skalierbar ist. Dementsprechend müssen die einzelnen Parameter angepasst werden. Daher wird hier im Folgenden in Einheiten von δ_Q (in Zukunft wird auf den Index Q verzichtet) gerechnet.
- Die Anfangsorientierung zur Zeit $t = 0$ wird je nach Freiheitsgrad des Bewegungsmodells stochastisch generiert. Die für jede neue Trajektorie isotrop verteilte Anfangsorientierung erzeugt auf diese Weise automatisch ein Pulvermittel. Gleichzeitig wird das äußere Magnetfeld B_0 mit einer festen Orientierung berechnet und die interne Simulationszeit t_s auf Null zurückgesetzt.
- Der nächste Schritt im Programm beinhaltet die Simulation der eigentlichen Bewegung gemäß des implementierten Modells. Dabei wird Folgendes für den einzelnen Reorientierungsschritt durchgeführt:

- Die Lebenszeit t_{life} des momentanen Zustandes, die der Poisson-Verteilung $P_{\text{exp}}(\tau_{\text{jump}}, t) = \tau_{\text{jump}} \exp(-\tau_{\text{jump}} t)$ unterliegt, wird bestimmt. Die Korrelationszeit τ_{jump} der Bewegung entspricht der mittleren Zeit der Verteilung. Die Lebenszeit berechnet sich mithilfe eines Zufallszahlengenerators über

$$t_{\text{life}} = -\ln(Z)\tau_{\text{jump}}, \quad (7.1)$$

wobei Z eine gleichverteilte Zufallszahl $Z \in [0, 1)$ darstellt¹. Wird t_{life} aus dieser Verteilung gezogen, so ist der zugrundeliegende Bewegungsprozess von seiner Vorgeschichte unabhängig, d.h. der stochastische Prozess ist ein Markov Prozess, siehe Kapitel 3.2.3.

- Ein Rotationsprung wird nach Ablauf von t_{life} durchgeführt, d.h. eine neue Orientierung wird nach Vorgaben des Bewegungsmodells berechnet. Anhand dieser Orientierung wird die neue Frequenz ω_Q nach Gleichung (3.16) bestimmt.
 - Die aktuelle interne Simulationszeit t_s wird um t_{life} erhöht.
- Der vorangegangene Bewegungsschritt wird solange wiederholt, bis die Simulationszeit t_s der maximalen Simulationszeit $t_{s,\text{end}}$ entspricht oder diese überschreitet.

Im Anschluss werden die Trajektorien ausgewertet und die unterschiedlichen NMR-Observablen berechnet. Wiederholungen dieser Schritte erzeugen neue Trajektorien aus denen ein Ensemblemittel gebildet werden kann.

Wenn zusätzliche Eigenschaften in der Simulation erfasst werden sollen, kann dieser prinzipielle Ablauf erweitert werden. Finden zwei Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen mit verschiedenen Bewegungsmechanismen statt, wird das Programm um eine weitere Wartezeit ergänzt. Dazu wird neben t_{life} noch eine exponentiell verteilte Wartezeit $t_{\text{life,long}}$ erzeugt. Bei jedem Simulationsschritt wird geprüft, ob eine Reorientierung auf der schnellen oder langsamen Zeitskala stattfindet, sodass die neue Orientierung entsprechend des Modells berechnet werden kann.²

Für die Berücksichtigung einer Verteilung an Korrelationszeiten wird die Sprungzeit τ_{jump} pro Trajektorie aus dieser Verteilung zufällig gewählt. In dieser Arbeit kommt eine ln-Gauß-Verteilung $g(\ln \tau)$ zum Einsatz, die sich nach der Box-Muller-Methode [Pre92, S. 289] aus zwei gleichverteilten Zufallszahlen z_1 und z_2 für eine Breite σ um den Mittelwert τ_{center} wie folgt ergibt:

$$t_{\text{gau\ss}} = \sqrt{-2 \ln z_1} \cos(2\pi z_2),$$

$$\tau_{\text{jump}} = t_{\ln \text{gau\ss}}(\tau_{\text{center}}, \sigma) = \exp(\ln \tau_{\text{center}} + \sigma \cdot t_{\text{gau\ss}}). \quad (7.2)$$

¹Es wird der Generator "ran4" aus [Pre92, S. 303f] genutzt.

²Bei der hier verwendeten Implementierung kann diese Abfrage zu fehlerhaften neuen Simulationszeiten führen, wenn die beiden Prozesse auf der gleichen Zeitskala stattfinden. Außerdem ist in diesem Fall der schnelle Prozess kein Markov-Prozess mehr, da dieser Prozess von dem langsamen abhängt.

Durch das Scharmittel über die Gesamtzahl der Trajektorien wird die gesamte Verteilung abgebildet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Verteilung für die Simulation statisch erscheint. Physikalische Effekte, die aufgrund von dynamischem Austausch in Gläsern oder unterkühlten Flüssigkeiten auftreten, können so nicht nachgebildet werden. [Hin98a; Vog00b; Now10].

Ist die komplette Trajektorie erzeugt, werden anschließend die einzelnen Observablen berechnet. Dies hat den Vorteil, dass nicht alle Trajektorien gespeichert werden müssen.

NMR-Observablen Nach Erzeugung der einzelnen Trajektorien können die Zeitsignale eines NMR-Experimentes berechnet werden, da jede Trajektorie die Zeitabhängigkeit von ω_Q beinhaltet. Je nach Experiment werden unterschiedliche Evolutionsphasen im rotierenden Koordinatensystem miteinander korreliert. Allgemein berechnet sich die Phase nach

$$\phi(t_i, t_j) = \int_{t_i}^{t_j} \omega_Q(t) dt. \quad (7.3)$$

Da die Simulation eine diskrete Zeitachse verwendet, ermöglicht

$$P_{t_i, t_j} = \sum_{t_i}^{t_j-1} \omega_Q(t_i) t_{\text{dwell}} \quad (7.4)$$

den Zugriff auf die Phase. Hierbei werden die Phasenänderungen $\omega_Q(t_i) t_{\text{dwell}}$ für jeden Zeitschritt t_i berechnet und aufsummiert. Zu Beginn jedes Experimentes befinden sich alle Spins in Phase ($P_{0,0} = 0$). Im Folgenden wird auf drei typische Experimente der $^2\text{H-NMR}$ genauer eingegangen und die Erzeugung des Zeitsignals beschrieben:

- Für einen freien Induktionszerfall (FID) ergibt sich nach Kapitel 3.4.1 das Zeitsignal gemäß $s(t) \sim \exp(\phi(0, t))$. Daraus folgt für das resultierende Zeitsignal der Simulation direkt

$$s(t_i) = \cos [P_{0, t_i}]. \quad (7.5)$$

- Das Festkörperecho refokussiert die Phase zwischen den zwei im Abstand t_p eingestrahnten Pulsen, vgl. Kapitel 3.4.3. Aus dem Zeitsignal $s(t) \sim \exp(\phi(t_p, t) - \phi(0, t_p))$ ermöglicht die Simulation die Berechnung der Summe der Phasenänderung des resultierenden Zeitsignals:

$$s(t_i) = \cos [P_{t_p, t_i} - P_{0, t_p}]. \quad (7.6)$$

- Das stimulierte Echo erzeugt ein Signal, in dem dynamische Prozesse anhand von Zwei-Zeiten Korrelationen kodiert sind. Nach Gleichung (3.55) ergibt sich das Signal für die Zeeman-Variante des stimulierten Echos für eine Evolutionszeit t_p und eine Mischzeit t_m :

$$s(t) \sim \cos[\phi(0, t_p)] \cdot \cos[\phi(t_p + t_m, t)]. \quad (7.7)$$

Analog zum Festkörperecho kann das Drei-Puls Zeeman-Experiment mit

$$s(t_i) \sim \cos[P_{0,t_p}] \cdot \cos[P_{t_p+t_m,t_i}] \quad (7.8)$$

ausgewertet werden. Durch Ersetzen der Kosinus-Funktion durch den Sinus erhält man die Korrelationsfunktion des Alignment-Experimentes.

Bei allen Simulationen wird die Zeitachse so gewählt, dass wie im Experiment nur die Detektionszeit, d.h. die Zeit nach dem letzten "Puls", explizit berechnet wird, genauer wird für $t_{s,start}$ die Zeit des Echomaximums gewählt. Das finale Signal S ergibt sich durch Addition aller Zeitsignale $S(t_i) = \sum s(t_i)$.

Zum Vergleich mit experimentellen Spektren kann mit dem Signal z.B. eine Fourier-Transformation durchgeführt werden. Analog zu stimulierten Echo-Experimenten kann man durch eine geeignete Variation der Simulationsparameter eine entsprechende Korrelationsfunktion generieren. Dieses Grundgerüst ist unabhängig vom Bewegungsmodell und ermöglicht den Zugriff auf die experimentellen Größen. Infolgedessen steckt im Bewegungsmodell die Physik des Bewegungsprozesses und dessen Wahl bzw. Entwicklung ist entscheidend für ein aussagekräftiges Ergebnis der Simulation. Die in dieser Arbeit verwendeten Bewegungsmodelle werden im nächsten Abschnitt näher vorgestellt.

7.2. Modellierte Bewegungsprozesse

In diesem Abschnitt wird eine Übersicht über die genutzten Bewegungsmodelle gegeben. Einige haben keinen direkten physikalischen Mehrwert, da ihre relativ einfachen Bewegungsmechanismen auch eine analytische Beschreibung zulassen. Sie dienen dazu, die genutzten Simulationsprogramme zu testen und ihre Ergebnisse zu vergleichen. Es wird über folgende Bewegungsmodelle eine Übersicht gegeben:

- Isotrope Reorientierung / Zufallssprung
- $\Delta\alpha$ Sprungmodell / Anderson-Modell
- Verzerrter Tetraedersprung
- Konus-Modell mit Öffnungswinkel ζ
- $\Delta\alpha$ Sprungmodell mit anschließendem Zufallssprung

Hier sei nochmals erwähnt, dass die Simulation keine Molekülbewegungen simuliert, sondern die Orientierung einer Bindung oder die Bindungsachse nachstellt, da diese direkt mit dem EFG-Tensor gekoppelt sind und die Frequenzänderung widerspiegeln.

Zufallssprung Bei diesem Bewegungsmodell wird eine isotrope Bewegung des Moleküls nachempfunden. Als Anfangsorientierung wird zufällig eine beliebige Orientierung auf einer Kugelschale bestimmt. Die nächste Orientierung berechnet sich zufällig und unabhängig vom vorherigen Zeitschritt. Daher gilt hier, dass die Sprungzeit τ_{jump} gleichbedeutend mit der Korrelationszeit τ_c ist, da die Information über die Anfangsorientierung nach einem Sprung verloren geht. Eine solche Sprunggeometrie findet sich z.B. bei (glasbildenden) Flüssigkeiten.

$\Delta\alpha$ Sprungmodell – Anderson-Modell Bei diesem Modell, erstmals durch Anderson [And72] vorgestellt, wird die Rotation eines Moleküls um einen gewissen Sprungwinkel $\Delta\alpha$ nachgebildet. In dem einfachen Fall, dass nur ein einziger Sprungwinkel angenommen wird, berechnet sich der neue Polarwinkel θ_{i+1} zwischen Bindungsachse und äußerem Magnetfeld mithilfe von

$$\theta_{i+1} = \arccos [\cos \theta_i \cos \Delta\alpha + \sin \theta_i \sin \Delta\alpha \cos \psi], \quad (7.9)$$

wobei ψ zufällig aus $[0, 2\pi)$ gewählt wird. Im Grenzfall $\Delta\alpha \rightarrow 0$ wird dieses Modell zur Simulation von rotationsdiffusiven Bewegungsmechanismen genutzt. Daher unterscheidet sich die Korrelationszeit τ_c von der elementaren Sprungzeit τ_{jump} [And72]:

$$\frac{\tau_{\text{jump}}}{\tau_c} = \frac{3}{2} \sin^2 \Delta\theta. \quad (7.10)$$

Im Falle von kleinen Elementarsprüngen $\Delta\alpha$ ist der Unterschied in τ_{jump} und τ_c anschaulich zu verstehen: Um eine komplette Isotropisierung zu erreichen, d.h. den Verlust der Information der Anfangsorientierung, sind mehrere Einzelsprünge nötig. Daher ergibt sich aufgrund der vielen elementaren Sprungprozesse eine deutlich längere Zeit für den Korrelationsverlust und somit eine starke Trennung der beiden Zeitskalen.

Große Sprungwinkel bedingen eine schnellere Isotropisierung, sodass sich die Zeitskalen angleichen. Daher eignet sich das Modell ebenfalls, um Großwinkelsprünge von Molekülen zu erfassen. Für unterkühlte Flüssigkeiten nahe der Glasübergangstemperatur sind solche Großwinkelsprünge beobachtet worden [Böh98c]. In Kapitel 7.3.1 wird auf dieses spezielle Modell und sein Sprungwinkelverhalten eingegangen.

Verzerrter Tetraedersprung Dieses Sprungmodell beruht auf einer kubischen Kristallgittersymmetrie. Ein Tetraeder legt mit seinen vier Eckpositionen die ungefähre Deuteronenbindungsachse fest. Die namensgebende Verzerrung erfolgt durch eine bewusste Abweichung von diesen exakten

Eckpositionen, die mithilfe einer zusätzlichen gaußverteilten Auslenkung um die Tetraederpositionen realisiert wird. Somit ergeben sich Sprünge entlang der vier verzerrten Tetraederpositionen. [Sch09]

Dieses Modell bildet die Dynamik in dem Semiclathrat Tetra-butylamonium Bromid (TBAB) nach. Die lokale Tetraederstruktur der Wassermoleküle sowie der die Stickstoffatome im Clathratgitter beeinflussen die dynamischen Prozesse. Das Besondere an diesem Modell ist, dass aufgrund der kubischen Symmetrie des Tetraeders eine teilweise Mittelung der Quadrupolwechselwirkung stattfindet. Die Verzerrung verhindert eine komplett quasi-isotrope Charakteristik, sodass sich bei unverteilter Korrelationszeiten Zwei-Phasen-Spektren beobachten lassen. Näheres dazu wird in Kapitel 8.4 thematisiert.

Konus-Modell Das Konus-Modell dient der Beschreibung anisotroper Bewegungsprozesse, die in unterschiedlichsten Systemen vorkommen. Auf dem Rand eines Konus mit dem Öffnungswinkel 2ζ werden N äquidistante Plätze erzeugt. Die möglichen Orientierungen des EFG-Tensors ergeben sich durch den Verbindungsvektor dieser Positionen mit dem Kegelsprung³. Der Bewegungsprozess beschreibt einen zufälligen Sprung auf dem Kegelrand zu einer der $N - 1$ Positionen. Dieser Zufallssprung auf dem Konusrand kann in erster Näherung einen anisotropen Prozess in Gläsern beschreiben. In [Vog00a] ist ausführlich anhand eines verfeinerten Modells der sekundäre Prozess von Glasbildnern untersucht worden. In [Fuj86] ist ebenfalls analytisch eine Konusdynamik betrachtet worden, wobei der Fokus auf der Endamplitude Z^{ss} im Limes $t_p \rightarrow 0$ und $\rightarrow \infty$ liegt.

Hier soll zusätzlich eine Erweiterung mit einer anderen physikalischen Motivation vorgestellt werden. Bei dem Doppel-Konusmodell wird ein zweiter Konus mit gleichem Öffnungswinkel und ebenfalls N Randpositionen generiert. Die N -Positionen können um einen Winkel ξ , den Diederwinkel, relativ zum ersten Konus verdreht werden. Um in diesem Fall eine Protonendynamik in Eissystemen zu simulieren, sind innerhalb eines Konus keine Bewegungen erlaubt, sodass nur Sprünge zwischen den beiden Konen zugelassen sind. Dieser lokale Mechanismus der Protonen zwischen zwei Sauerstoffatomen wird durch Kaliumhydroxid-Zusätze in Eis- und Clathratgittern beobachtet [Nel10; Now12b]. Auswirkungen dieser anisotropen Bewegung auf die NMR Messgrößen werden in Kapitel 7.3.2 gezeigt.

$\Delta\alpha$ Sprungmodell mit anschließendem Zufallssprung Dieses Modell wurde implementiert, um festzustellen, ob nach einem rotationsdiffusiven Bewegungsprozess, wie er in unterkühlten Flüssigkeiten vorkommt, eine dynamische Signatur in der Restkorrelation vorhanden ist. In Polymeren ergab sich z.B. neben der α - und β -Dynamik der Monomereinheiten eine zusätzliche, langsamere Zeitskala aufgrund der Dynamik des Polymere-Hauptstranges, die speziell mit der NMR beobachtet werden konnte und der dielektrischen Spektroskopie verborgen blieb [Win03a].

³Die Implementierung des Konus-Modells und im Besonderen die Sprungdynamik stammen in Teilen von B. Geil und A. Nowaczyk.

Hier hat die Überlegungen nach dem Ursprung des langsamen Debye-Prozesses in Monoalkoholen die Fragestellung zutage gefördert, ob in der Restkorrelation von stimulierten Echo-Korrelationsfunktionen noch Informationen über langsamere Bewegungsabläufe enthalten sind. D.h., die mithilfe dieses Doppel-Sprungmodells simulierten Korrelationsfunktionen sollen zeigen, ob ein langsamerer isotroper Zufallssprung noch zu einem Korrelationsverlust führt, obwohl die schnellere Rotationsdiffusion, nachgebildet durch einen $\Delta\alpha$ Sprung, bereits zu einem nahezu vollständigen Korrelationsabfall führt. Dazu werden die beiden Modelle des $\Delta\alpha$ Sprungs sowie des Zufallssprungs vereint. Beide Bewegungsmechanismen werden durch eine eigene Korrelationszeit beschrieben, wobei hier der Zufallssprung auf einer langsameren Zeitskala ($\tau_{\text{iso}} \gg \tau_{\Delta\alpha}$) stattfindet.

7.3. Simulation von ausgewählten Bewegungsmodellen

7.3.1. $\Delta\alpha$ Sprungmodell

Es werden verschiedene, stimulierte Echo-Zeitsignale für das $\Delta\alpha$ Sprungmodell simuliert, wobei die Mischzeit für eine feste Evolutionszeit t_p variiert wird. Die resultierenden Zerfallskurven werden analog zum Experiment mit einem exponentiellen Zerfall angepasst, vgl. Gleichung (3.55). Anhand der in Abb. 7.1a gezeigten Abhängigkeit der Korrelationszeit τ_c vom elementaren Sprungwinkel $\Delta\alpha$ erkennt man, dass für kleine Evolutionszeiten t_p das Verhältnis $\tau_c/\tau_{\text{jump}}$ durch die Anderson-Gleichung (7.10) gegeben ist. Das Verhältnis divergiert für den Grenzfall $\Delta\alpha = 0$ und ist aufgrund des 2. Legendre-Polynoms P_2 um 90° symmetrisch ($P_2(\cos\theta) = P_2(\cos(\pi - \theta))$). Vergrößert man die Evolutionszeit, so misst das stimulierte Echo im Limes $t_p \rightarrow \infty$, hier genähert durch $t_p\delta = 100$, die Zeitkonstante τ_{jump} , die nahezu unabhängig vom Sprungwinkel $\Delta\alpha$ ist.

Dies wird ebenfalls deutlich, wenn die Korrelationszeit gegenüber der Evolutionszeit aufgetragen ist. In der doppeltlogarithmisch dargestellten Abb. 7.1b erkennt man mehrere Phänomene der als Geometriefilters fungierenden Evolutionszeit t_p . Mit einem kleinen t_p misst das stimulierte Echo die Korrelationszeit τ_c , je nach Winkel $\Delta\alpha$ des Sprungmodells. Im anderen Limes $t_p \rightarrow \infty$ ist das Experiment sensitiv auf den elementaren Sprungprozess und man beobachtet die elementare Sprungzeit τ_{jump} . Für $\Delta\alpha < 35^\circ$ zeigt sich in einem Übergangsbereich eine t_p^{-2} -Abhängigkeit der Korrelationszeit, die typisch für einen Rotationsdiffusionsprozess ist. Für große Winkel $\Delta\alpha \gtrsim 35^\circ$ zeigt sich eine konstante, t_p -unabhängige Korrelationszeit $\tau_c = \tau_{\text{jump}}$ für $t_p\delta > 12$.

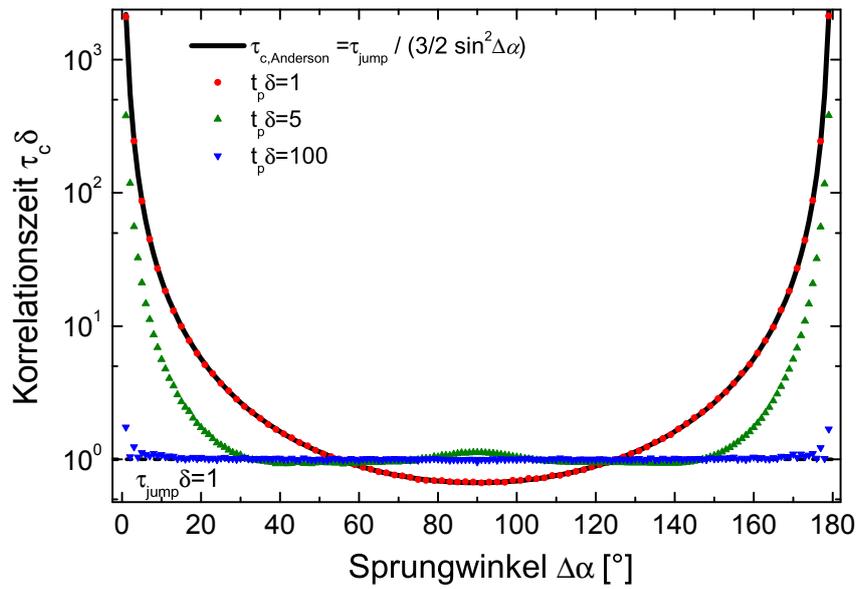
Zum Vergleich mit den hier durchgeführten Simulationen sind im Teilbild von Abb. 7.1b Ergebnisse von semi-analytischen Rechnungen aus [Gei93a] gezeigt. Man erkennt für verschiedene Sprungwinkel die gute Übereinstimmung der mit beiden Methoden erhaltenen Zeitkonstanten.

7.3.2. Konus-Modell

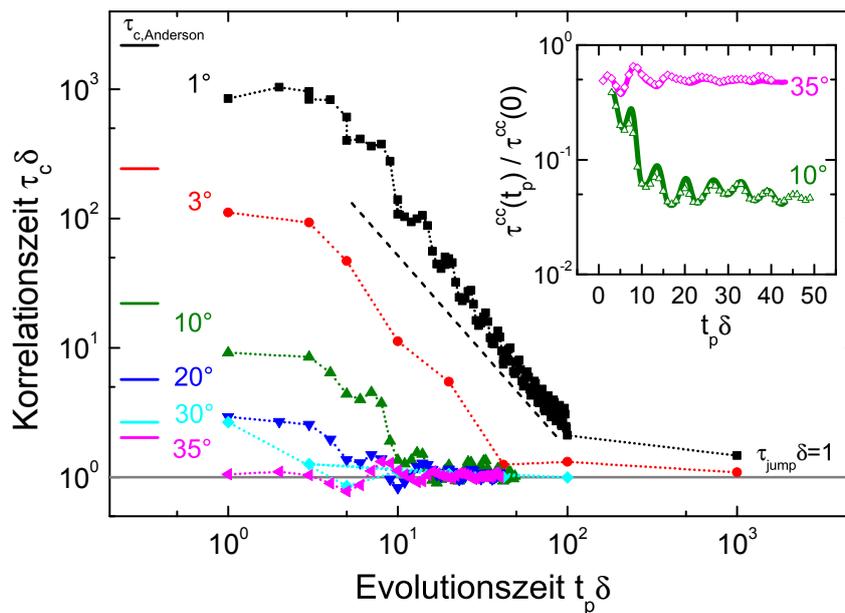
Für das Konus-Modell werden ebenfalls stimulierte Echo-Messungen simuliert und analog zu Kapitel 7.3.1 ausgewertet. Als erstes Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Zeitkonstante τ_c unabhängig von den Modellparametern wie Öffnungswinkel 2ζ , Diederwinkel ξ oder der Zahl an Sprungplätzen N ist. Große Unterschiede kommen hingegen bei der Endamplitude $Z(t_p)$ zum Vorschein. Zur besseren Darstellung wird in Abb. 7.2 die Gesamtamplitude $Z = \frac{1}{2}(Z^{cc} + Z^{ss})$ gezeigt. Die schnelle Oszillation, die aufgrund der vorkommenden Frequenzen ω_Q in Form des Pakespektrums auftreten, verlaufen für Z^{cc} und Z^{ss} gegenphasig, wodurch diese in Z weggemittelt werden. In Abb. 7.2 zeigt $Z(t_p)$ mehrere prägnante Abhängigkeiten: Der Öffnungswinkel 2ζ beeinflusst maßgeblich die Amplitude des Korrelationsverlustes. Bei kleinen Konusöffnungswinkeln ergeben erst große t_p einen Signalverlust im stimulierten Echo, wodurch $Z(t_p)$ eine starke Sensitivität auf den Öffnungswinkel zeigt, siehe Abb. 7.2a.

Des Weiteren beschreibt die Endamplitude für große t_p , wie für einen isotropen Prozess, die inverse Anzahl der magnetisch nicht unterscheidbaren Positionen, hier also N^{-1} , wie in Abb. 7.2a dargestellt.

Aufgrund der starken Symmetrien von gegenüberliegenden Konen im Doppel-Konusmodell ergeben sich hier in Abhängigkeit des Diederwinkels ξ unterschiedliche Amplituden. Sind die Positionen N auf den beiden Konen gespiegelt, so sind es $2N$ unterscheidbare Positionen. Im Falle einer Punktsymmetrie ergeben sich nur N Positionen. Dieses Phänomen zeigt Abb. 7.2b durch den geänderten Diederwinkel im Falle von drei möglichen Plätzen pro Konus.

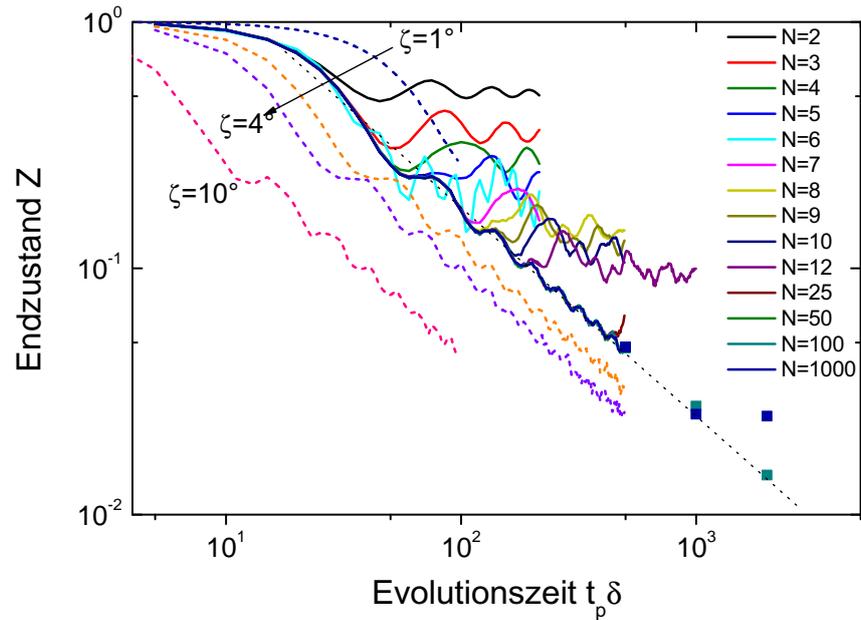


a) Simulationen für verschiedene Evolutionszeiten: τ_c in Abhängigkeit des elementaren Sprungwinkels $\Delta\alpha$. Die schwarze Linie beschreibt den Verlauf von τ_c nach der Anderson Gleichung (7.10).

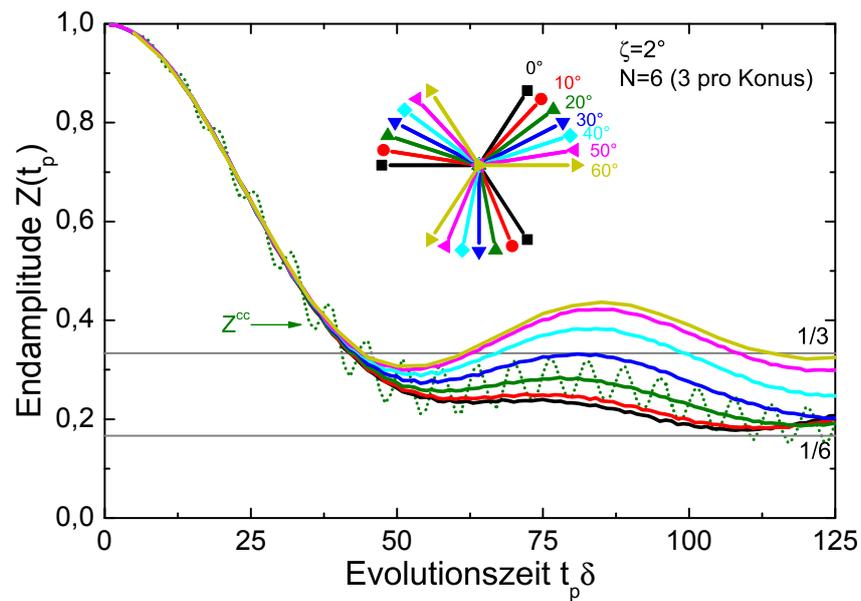


b) Simulationen für verschiedene Sprungwinkel: τ_c in Abhängigkeit der Evolutionszeit t_p . Die gestrichelte Linie deutet eine t_p^{-2} -Abhängigkeit an. Die gepunkteten Linien dienen der Blickführung. Im Teilbild sind die Linien [Gei93a] entnommen und dienen dem Vergleich der Korrelationszeiten.

Abbildung 7.1.: Simulationsbeispiele des Anderson Modells



a) Endamplitude Z eines einfachen Konusmodells für verschiedene Öffnungswinkel $\zeta = 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ$ und 10° mit $N = 100$ (gestrichelte Linien) sowie für unterschiedliche Positionen N mit einem Öffnungswinkel $\zeta = 2^\circ$ (durchgezogene Linien). Simulationsdaten von [Now12a]



b) Endamplitude Z des Doppel-Konusmodells für verschiedene Diederwinkel $\xi = 0^\circ$ bis 60° bei einem Öffnungswinkel von $\zeta = 2^\circ$. Die grauen Linien deuten eine Endamplitude für $N^{-1} = 3^{-1}$ und 6^{-1} an. Für $\xi = 60^\circ$ „sieht“ das stimulierte Echo aufgrund der speziellen (Punkt-) Symmetrie effektiv nur einen einzigen Konus mit $N = 3$. Die gepunktete Linie zeigt die schnell oszillierende Endamplitude Z^{cc} für den Diederwinkel $\xi = 20^\circ$.

Abbildung 7.2.: Endamplituden Z des stimulierten Echos für das Konusmodell.

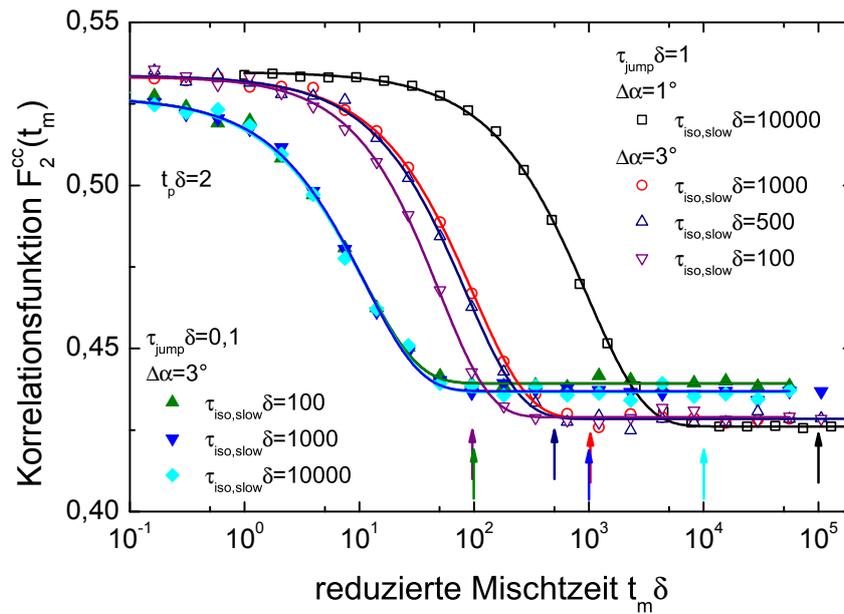


Abbildung 7.3.: Simulierte Korrelationsfunktion F_2^{cc} für das Doppel-Sprungmodell. Für die beiden Sprungwinkel $\Delta\alpha = 1^\circ$ bzw. 3° sowie die unterschiedlichen Sprungzeiten τ_{jump} ergeben sich unterschiedliche Korrelationszeiten $\tau(t_p, \tau_{jump})$. Die Linien sind Fits mit Gleichung (4.2) und dienen der Blickführung. Die Pfeile deuten die verwendete langsame Korrelationszeit, der jeweiligen Simulation an. Keine Simulation zeigt eine Signatur eines zweiten Korrelationsverlustes auf der Zeitskala τ_{slow} .

7.4. Simulation von zweistufigen Prozessen

Im Folgenden werden Ergebnisse des $\Delta\alpha$ Sprungmodells mit anschließendem Zufallssprung vorgestellt. Dabei werden simulierte Korrelationsfunktionen eines Doppelsprung-Bewegungsprozesses ausgewertet. Dieses Bewegungsmodell soll klären, ob in der Restkorrelation Z eines isotropen Prozesses noch Signaturen einer langsameren Reorientierungsbewegung zu detektiert sind. Das in Kapitel 7 vorgestellte Bewegungsmodell eines langsamen isotropen Zufallssprunges auf der Zeitskala τ_{slow} mit einem schnelleren rotationsdiffusiven Prozess, approximiert durch ein Anderson-Modell mit einem Sprungwinkel von $\Delta\alpha = 1^\circ$ bzw. 3° auf der Zeitskala $\tau_c(t_p)$, dient zur Klärung dieser Fragestellung.

Es werden Korrelationsfunktionen F_2^{cc} für Evolutionszeiten $t_p \delta = 2$ berechnet, wobei die Sprungzeit τ_{slow} variiert wird, um verschieden große Zeitskalenunterschiede herzustellen. Die elementare Sprungzeit $\tau_{jump} \delta = 0,1$ bzw. 1 des Rotationsdiffusionsprozesses führt nach Abb. 7.1b abhängig von t_p zu einem langsameren Korrelationsverlust. Die längere Zeitskala von ungefähr $\tau_{c,fast} \delta \approx 10 - 10^3$ ermöglicht eine Trennung der beide Zeitskalen $\tau_{c,fast}$ und τ_{slow} um ca. zwei Größenordnung, wodurch sich beide Prozesse gut voneinander getrennt analysieren lassen. Die Evolutionszeit $t_p \delta = 2$ ist durch Voruntersuchungen so gewählt, dass eine maximale Restkorrelation vorhanden ist, siehe Abb. 3.11, Linie e). Verteilungen an Korrelationszeiten bleiben unberücksichtigt, da hier auf

die prinzipielle Fragestellung eingegangen wird. Ein realistisches Modell eines Glasbildners ist nicht das Ziel dieser Untersuchung und würde die Simulation unnötig verkomplizieren.

Abb. 7.3 zeigt die berechneten Korrelationsfunktionen F_2^{cc} in Abhängigkeit der Mischzeit t_m . Für lange Mischzeiten zeigt sich keine Signatur der langsameren Dynamik, unabhängig von der gewählten langsamen Sprungzeit τ_{slow} . Der Zufallssprung führt zu keiner zusätzlichen Modulation der Endamplitude. Aufgrund dieses Ergebnisses mit einem „einfachen“ zweiten Prozess in Form des isotropen Zufallssprungs, ist davon auszugehen, dass in einem Experiment mit einer schnellen, isotropen Bewegung keine langsamere Dynamik in einem stimulierten Echo-Experiment beobachtet werden kann. Dieses Ergebnis stützt die Beobachtung in den Monoalkoholen, untersucht in Kapitel 6.1, dass dort keine Aussage über einen möglichen langsameren Prozess gemacht werden kann.

8. Simulation von Zweiphasenspektren

Aufgrund der in Kristallen, unterkühlten Flüssigkeiten oder Polymerschmelzen vorliegenden Potentiallandschaft ergeben sich für die in der Probe vorkommenden Bewegungsprozesse verschiedene Energiebarrieren. Das Bild einer Energiebarrierenverteilung wird verwendet, um diese Energielandschaft zu charakterisieren, siehe Kapitel 2.3.1. Neben den oft bestimmten mittleren Aktivierungsenergien E_a des Bewegungsprozesses, beinhaltet die Verteilung $g(E)$ weitere Informationen. In der NMR hat sich die Analyse von Zweiphasenspektren als nützlich erwiesen, um diese Verteilung näher zu charakterisieren. Die Energiebarrierenverteilung $g(E)$ verursacht dabei eine Verteilung an Korrelationszeiten $G(\ln \tau)$. Diese Verteilung, die oft mit heterogenen Strukturen in dem System einhergeht, äußert sich durch eine Superposition von verschiedenen NMR-Spektren. Es addieren sich Hoch- und Tieftemperaturspektren zu sogenannten Zweiphasenspektren, da die Spins in den verschiedenen Umgebungen durch die interne Zeitskala $\tau\delta = 1$ unterschiedlich gemittelt werden, siehe Kapitel 3.2.2. Die Beobachtung von Zweiphasenspektren liegt aber vor allem an unterdrückten intermediären Spektren aufgrund von Relaxationseffekten (Spin-Spin-Relaxationsrate $T_2 < 10 \mu\text{s}$). Bei der Technik des Festkörperechos werden diese Spektren nicht nach der Zeit t_p in dem Echo refokussiert, wodurch der Eindruck der zwei Phasen im NMR-Spektrum entsteht. Ein aufgrund der experimentellen Totzeit nicht realisierbares FID-Spektrum ($t_p = 0 \mu\text{s}$) in diesem Dynamikbereich würde die intermediären Spektren detektieren.

Wie anhand einer geeigneten Analyse von Zweiphasenspektren Rückschlüsse auf die Verteilung $g(E)$ gezogen werden, wird im Folgendem Abschnitt erläutert. Welche wichtige und bisher vernachlässigte Rolle diese intermediären Spektren spielen, wird anhand von Simulationsergebnissen und der neuen Methode der Basisspektrenanalyse gezeigt. Nach einer Einführung dieser Analyseverfahren, zeigt das nächste Kapitel die Konsequenzen der Ergebnisse auf und illustriert diese an einem Beispiel.

8.1. Die Zweiphasenanalyse

Eine Zweiphasenanalyse ermöglicht eine Abschätzung der Breite σ_E der zugrundeliegenden Energiebarrierenverteilung $g(E)$ [Rös90]. Bei dieser Analyse wird der Anteil der schnellen Komponente W_f im Spektrum $S(\omega)$ temperaturabhängig ausgewertet, d.h. für Temperaturen des schnellen Grenzfalles $S_f(\omega)$ über den Temperaturbereich der Linienformänderung, in dem $\tau\delta = 1$ gilt, bis hin

zu kalten Temperaturen mit einem starrem Spektrum $S_s(\omega)$. Hier sei nochmals Gleichung (3.20) aufgeföhrt, die nach [Sch85] die Superposition der Spektren angibt:

$$\begin{aligned}
 S(\omega) = & S_f(\omega) \int_{-\infty}^{\ln \tau_{\min}} G(\ln \tau) d \ln \tau + \int_{\ln \tau_{\min}}^{\ln \tau_{\max}} S_m(\omega, t_p, \tau) G(\ln \tau) d \ln \tau \\
 & + S_s(\omega) \int_{\ln \tau_{\max}}^{\infty} G(\ln \tau) d \ln \tau, \tag{8.1}
 \end{aligned}$$

wobei die Indizes f, m, s die schnelle, mittlere und langsame Komponente des Spektrums beschreiben.

Vereinfacht man den mittleren Summanden, der mit den abgrenzenden Zeiten τ_{\min} und τ_{\max} die intermediären Spektren beschreibt, und führt die Wichtungsfaktoren $W_i = \int G(\ln \tau) d \ln \tau$ ein, ergibt sich mit der Normierung $\int S_i(\omega) d\omega = 1$

$$S(\omega) = W_f S_f(\omega) + (1 - W_f) S_m(\omega, t_p) + W_s S_s(\omega). \tag{8.2}$$

Da die Gesamtintensität erhalten bleibt, beschreibt $W_f = W_f + W_s$ die reduzierte Intensität des gemessenen Spektrums im Vergleich zu einem FID-Spektrum. Eine mögliche Näherung dieser Gleichung besteht darin, die mittleren Spektren S_m zu vernachlässigen, wodurch sich nach [Rös90] folgender Zusammenhang

$$g(E) R_g T \ln(\tau^* / \tau) = \frac{dW_f}{dT} \tag{8.3}$$

mit der allgemeinen Gaskonstante R_g zeigen lässt. Dabei entspricht $\tau^* \cong \tau_{\max} \cong \tau_{\min}$. Die Ableitung des Anteils der schnellen Komponente W_f nach der Temperatur tastet die Energiebarrierenverteilung ab. Die Näherung $W_f = 1$ ist in der Vergangenheit oft für große Verteilungsbreiten angenommen worden, sodass nur schnelle und langsame Komponenten das Spektrum zusammensetzen [Rös94; Blo99; Sen02; Cer04]. Im Zuge dieser Näherung wird ein möglicher Einfluss der reduzierten Intensität W_f auf die Spektren im Bereich der Linienformänderung nicht berücksichtigt. Um genauer zu untersuchen, was *große* Verteilungsbreiten in diesem Zusammenhang bedeuten und ob und unter welchen Bedingungen diese Näherung als sinnvoll zu erachten ist, werden simulierte Spektren gezielt unter diese Fragestellung analysiert.

Die Basisspektrenanalyse Festkörperechospektren von verschiedenen Bewegungsmodellen werden mittels der in Kapitel 7 vorgestellten random-walk Simulation generiert. Alle Spektren werden für eine einzelne Korrelationszeit τ über den Bereich des starren Spektrums bis hin zum Limit der schnellen Bewegung berechnet. Dabei zeigen diese Spektren der meisten Bewegungsmodelle keine Signaturen von zwei Anteilen im Spektrum. Eine Erzeugung von Spektren mit zwei Anteilen benötigt eine Verteilung an Korrelationszeiten, jedoch führt die direkte Implementierung

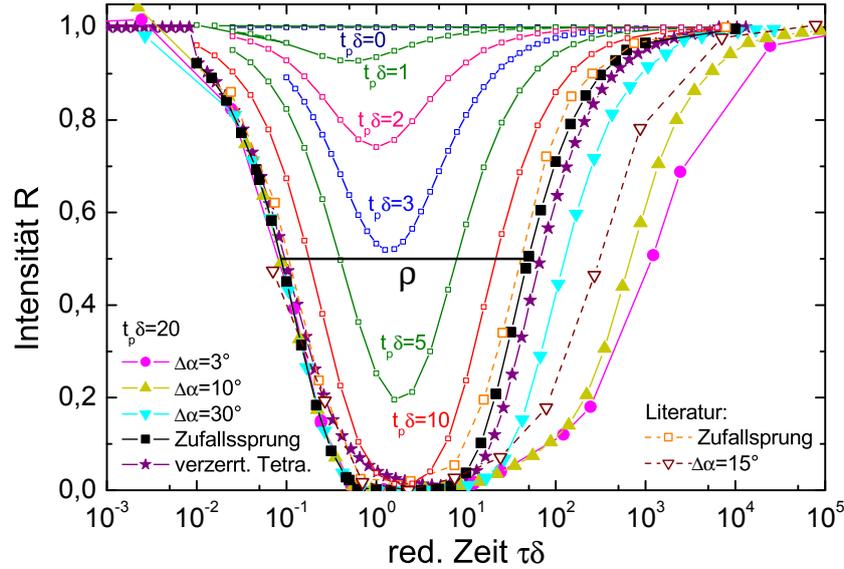


Abbildung 8.1.: Intensität R des Basissatzes der Festkörperspektren in Abhängigkeit der Korrelationszeit τ für die verschiedenen Sprungmodelle und Pulsabstände t_p . Die Breite ρ ist exemplarisch eingetragen. Zusätzlich sind Daten aus [Vog00a] mit $t_p\delta = 15,7$ gezeigt. Für die $\Delta\alpha$ Sprungmodelle ist die simulierte Sprungzeit τ_{jump} mittels Gleichung (7.10) in die Korrelationszeit τ umgerechnet.

einer solchen Verteilung in der Simulationssoftware zu langen Simulationszeiten. Daher dienen diese erzeugten Spektren als Basissatz für die nachfolgend vorgestellte neue Methode der Basispektrenanalyse, die Zweiphasenspektren auf der Grundlage einer Verteilung an Korrelationszeiten erzeugt. Eine direkte Erzeugung von Zweiphasenspektren mit der RW-Software wird nur vereinzelt zu Vergleichszwecken durchgeführt.

Bei der neuen Analysemethode werden Spektren S_σ für eine bestimmte Korrelationszeitenverteilung $G(\ln \tau)$ der Breite σ aus dem vorhanden Basissatz $S(\tau)$ generiert, wobei die reduzierte, integrierte Intensität $R = \int S \, d\omega$ der Basisspektren berücksichtigt wird.

$$S_\sigma(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega, \tau) \cdot G(\ln \tau) \cdot R(\tau) \, d \ln \tau \quad (8.4)$$

Diese Spektren S_σ werden anschließend einer gewöhnlichen Zweiphasenanalyse unterzogen und die effektive Breite σ_{eff} der neuen Verteilung G_{eff} wird mit der ursprünglichen Breite σ von G verglichen.

Verwendete Bewegungsmodelle Um eine große Anzahl an Bewegungsmechanismen zu berücksichtigen und etwaige Gemeinsamkeiten und Übereinstimmungen zu finden, werden verschiedene Bewegungsmodelle genauer betrachtet.

Modell	ρ [σ]	Modell	ρ [σ]
Tetraeder	2,81	Isotrop $t_p\delta = 20$	2,69
3° Sprung	4,04	Isotrop $t_p\delta = 10$	2,04
10° Sprung	3,79	Isotrop $t_p\delta = 5$	1,56
30° Sprung	3,13	Isotrop $t_p\delta = 3$	1,42
		Isotrop $t_p\delta = 0$	0,00

Tabelle 8.1.: Breiten ρ der integrierten Intensität R für jedes simulierte Bewegungsmodell.

- Eine isotrope Reorientierung des Moleküls, d.h. jede neue Orientierung ist unabhängig von der Vorherigen.
Simulationsdaten: $\delta = 1$, $t_p\delta = 0, 3, 5, 10, 20$.
- Ein $\Delta\alpha$ Sprungmodell, mit einem Sprungwinkel von 3°, 10° und 30°. Hier wird die Sprungzeit τ_{jump} in die Korrelationszeit τ mithilfe von Gleichung (7.10) umgerechnet.
Simulationsdaten: $\delta = 1$, $t_p\delta = 20$.
- Ein verzerrtes Tetraedermodell, d.h. die ideale Tetraedersymmetrie der Sprungpositionen ist um einen gewissen Grad verzerrt worden [Gei10a].
Simulationsdaten: $\delta = 1,04 \cdot 10^6$ 1/s, $t_p = 25 \cdot 10^{-6}$ s $\Rightarrow t_p\delta \approx 26$.

δ beschreibt die Kopplungsstärke, t_p den Zwischenpulsabstand des Festkörperschlos. Abb. 8.1 zeigt in Abhängigkeit von τ die integrierten Intensitäten R der simulierten Basisspektren. Man erkennt, dass sowohl die Stärke – wie viel Intensität bleibt erhalten – als auch die Breite – ab welchen Zeiten τ beginnt der Intensitätsverlust – sich erheblich von Modell zu Modell unterscheiden.

Um die Breite der reduzierten Intensität besser zu quantifizieren, wird eine Breite ρ für jedes Modell abgeschätzt, indem die Werte bei der Hälfte der maximalen Reduktion genutzt werden. Um später mit den Breiten einer ln-Gaußverteilung vergleichbar zu bleiben, wird die dekadische Breite mittels $2\sqrt{2\ln 2}/\ln(10)$ in Einheiten von $\sigma_{\ln} = \sigma$ ausgedrückt. Tabelle 8.1 gibt einen Überblick über die Modelle und die Breite ρ der jeweiligen Intensität R .

In Abb. 8.1 sind neben den in dieser Arbeit simulierten Daten auch Ergebnisse aus [Vog00a] übernommen. Aufgrund der geringfügig abweichenden Simulationsparameter (Zufallssprung: $t_p\delta = 15,7$) gibt es keine exakte Übereinstimmung, jedoch passen alle Simulationsdaten im Gesamtbild zusammen.

Hier sei vermerkt, dass die Simulationen nicht für die Nachbildung von Prozessen in einkomponentigen glasbildenden Substanzen, wie sie in der dielektrischen Spektroskopie unter dem Stichwort α -Prozess beobachtet werden, genutzt werden soll. Diese Prozesse zeigen aufgrund von z.B. Austausch-Effekten selten Zweiphasenspektren in der NMR. Daher zielt die Untersuchung vielmehr auf andere Systeme wie z.B. binäre Glasbildner, Clathratsysteme oder Polymere ab [Lus07; Sch09; Cer04]. Im folgenden Abschnitt wird der genaue Programmablauf der Basisspektrenanalyse zum Generieren und Auswerten der Spektren S_σ vorgestellt.

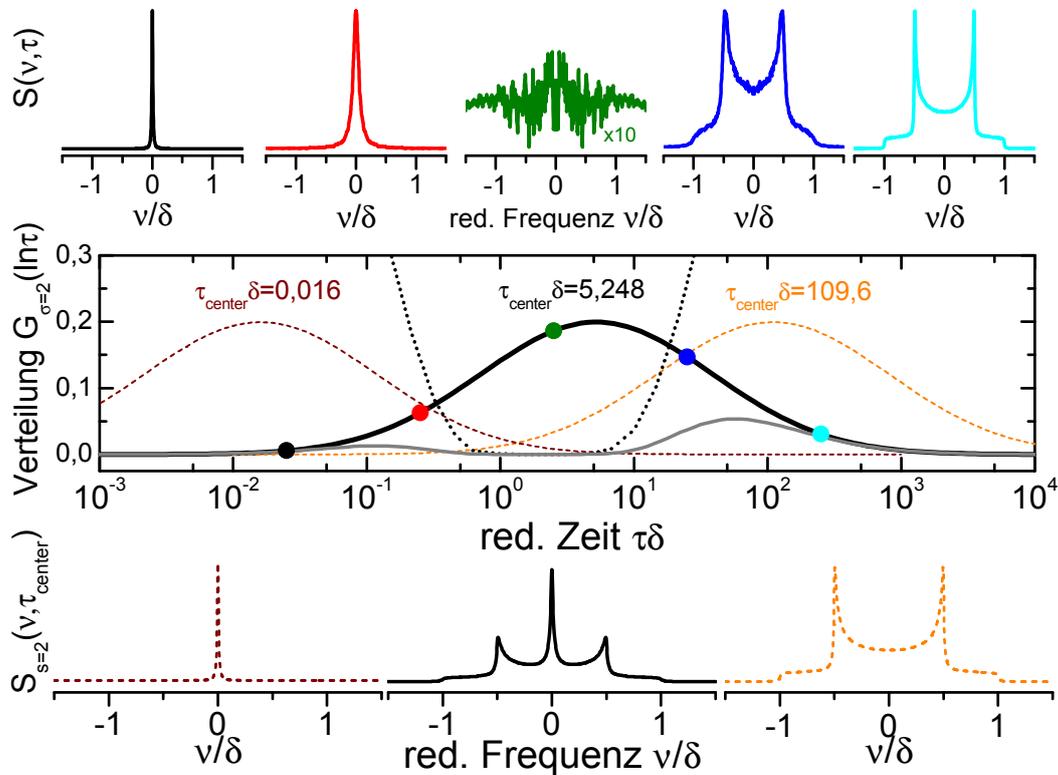
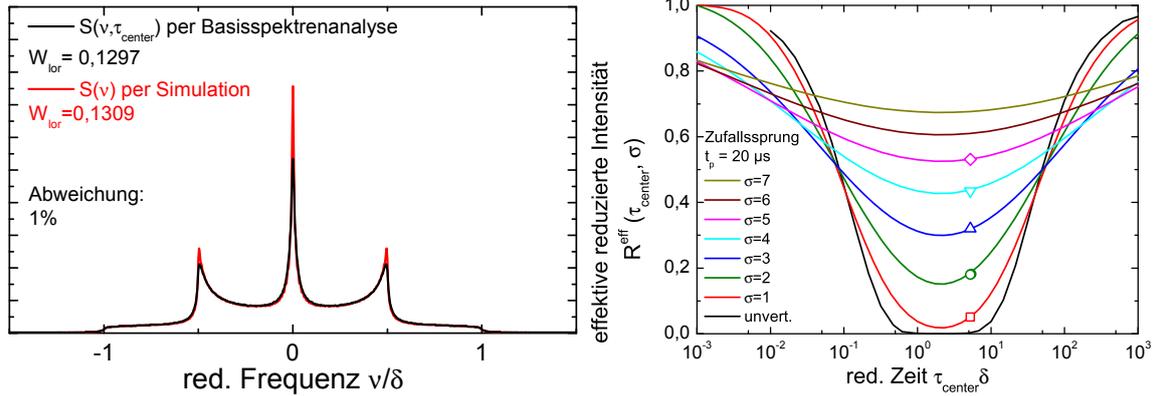


Abbildung 8.2.: Beispiel der Basisspektrenanalyse anhand des Zufallssprunges mit einem Pulsabstand von $\tau_p \delta = 20$ und $\sigma = 2$. Die oben gezeigten Basisspektren $S(v, \tau)$ dienen als Ausgangspunkt der Analyse. Der gesamte dynamische Bereich vom starren Pakespektrum (cyan) über die Linienformänderung (blau, grün) bis hin zur bewegungsver schmälerten Lorentzlinie (rot, schwarz) wird von den simulierten Spektren abgedeckt. Für die Basisspektrenanalyse werden mind. 10 Basisspektren pro Dekade verwendet.

In der Mitte ist die Verteilung $G_{\sigma=2}(\ln \tau, \tau_{center} \delta = 5,248)$ (schwarze Linie) sowie die reduzierte Intensität R der Basisspektren (gepunktete Linie) gezeigt, wobei die farbigen Punkte die Korrelationszeit der Basisspektren andeutet. Die graue Linie beschreibt das Gewicht $G \cdot R$ mit der die Basisspektren aufaddiert werden.

Die gewichtete Addition dieser Basisspektren mit der Verteilung G sowie der reduzierten Intensität R führt zu dem neuen Spektrum $S_{\sigma=2}(v, \tau_{center})$. Je nach Schwerpunkt τ_{center} der Verteilung ergibt sich ein Hoch- oder Tieftemperaturspektrum (dunkelrot, orange) oder ein Spektrum mit deutlichem Zweiphasencharakter (schwarz).



- a) Vergleich eines Spektrums mit einer Verteilung von Korrelationszeiten $G(\ln \tau, \sigma = 2)$. Die Berechnung des Spektrums anhand der Simulationssoftware ist in rot dargestellt, in schwarz die Addition der Basisspektren gewichtet mit der reduzierten Intensität R nach dem neuen Analyseverfahren. Beide Methoden liefern bis auf 1 % das gleiche Ergebnis für den Flächeninhalt des schnellen Anteils W_f .
- b) R^{eff} in Abhängigkeit von τ_{center} für das Zufallssprung-Modell ($t_p \delta = 20$) für verschiedene Verteilungsbreiten σ . Die offenen Symbole sind direkt mithilfe der RW-Simulation berechnet worden und zeigen eine hervorragende Übereinstimmung.

Abbildung 8.3.: Vergleich der Ergebnisse der Basisspektrenanalyse und der Analysemethode mit dem RW-Programm.

8.2. Basisspektrenanalyse zur Generierung und Auswertung von Zweiphasenspektren

Bei der Basisspektrenanalyse addiert ein Algorithmus die simulierten Basisspektren $S(\omega, \tau)$ für eine gegebene Verteilung $G(\ln \tau)$ auf. Im Hinblick auf eine Energiebarrierenverteilung $g(E)$ in einem ungeordneten Festkörper wird hier direkt eine In-Gaußverteilung an Korrelationszeiten gewählt. Dies hat zur Folge, dass eine temperaturabhängige Breite von $G(\ln \tau)$ aufgrund von $\sigma = \sigma_E/T$ vernachlässigt wird¹:

$$G_{\sigma}(\ln \tau, \tau_{\text{center}}(T)) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2 \cdot \pi}} \exp \left[- \left(\frac{\ln(\tau) - \ln(\tau_{\text{center}}(T))}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right]. \quad (8.5)$$

Dabei wird je nach Breite σ der Verteilung der Zeitbereich von τ so gewählt, dass die Verteilung am äußeren Rand höchstens $1 \cdot 10^{-3} G_{\sigma}(\ln \tau = \ln \tau_{\text{center}})$ des maximalen Wertes von G_{σ} entspricht. Da es sich um eine Verteilung handelt, die symmetrisch auf einer logarithmischen Skala ist, werden die τ -Stützstellen logarithmisch äquidistant gewählt. Zusätzlich wird ein Faktor $f(\tau)$ eingeführt, der

¹Diese Näherung ist gerechtfertigt, wenn der Temperaturbereich, in den Zweiphasenspektren auftreten, schmal ist. Somit kann der Einfluss der Temperatur auf die Verteilung als gering angesehen werden.

diese τ -abhängigen Inkremente berücksichtigt. Für jedes τ wird das Spektrum mit der passenden reduzierten Intensität $R(\tau)$ gewichtet:

$$S_{\sigma}(\omega, \tau_{\text{center}}(T)) = \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} S(\omega, \tau) \cdot G_{\sigma}(\ln \tau, \tau_{\text{center}}(T)) \cdot R(\tau) \cdot f(\tau). \quad (8.6)$$

Dabei werden mindestens 10 Basisspektren pro Dekade genutzt. Abb. 8.2 verdeutlicht das Prinzip der Basisspektrenanalyse und zeigt wie aus den Basisspektren $S(\tau)$ mithilfe von R und G nach Gleichung (8.6) die Spektren $S_{\sigma}(\tau_{\text{center}})$ generiert werden.

Zur Überprüfung der Addition der Spektren nach Gleichung (8.6) wird exemplarisch ein Spektrum mittels einer RW-Simulation mit einer „internen“ In-Gaußverteilung der Breite $\sigma = 2$ simuliert. Dabei wird für jede neue Trajektorie eine neue Sprungzeit τ_{jump} verwendet, die aus einer Gaußverteilung gezogen wird, siehe Kapitel 7.2. In Abb. 8.3a sind die beiden resultierenden Spektren miteinander verglichen. Es fällt auf, dass die Singularitäten des Pake-Subspektrums und die Lorentzlinie im Spektrum des in diesem Kapitel vorgestellten Analyseverfahrens deutlich abgerundet erscheinen. Dies liegt an den genutzten Hochtemperatur-Basisspektren, die eine endliche Linienbreite haben. Dieser Effekt hat nur einen sehr geringen Einfluss ($<1\%$) auf die zu bestimmende Fläche W_f der Lorentzlinie.

Um die neue Methode noch weiter zu vergleichen, wird die effektive Intensität R^{eff} der Spektren S_{σ} für verschiedene Breiten σ näher untersucht. Abb. 8.3b zeigt neben der berechneten Gesamtintensität R^{eff} nach Gleichung (8.6) ebenfalls die Intensität direkt aus der Simulationssoftware mit gaußverteilten Sprungzeiten. Für ein ausgewähltes τ_{center} ergeben sich für unterschiedliche Breiten σ hervorragende Übereinstimmungen der beiden Methoden. Weiterhin sei angemerkt, dass beide Methoden keinen Austausch innerhalb der Verteilungen vorsehen. Langsame Zeiten, die ein langsames Subensemble repräsentieren, bleiben langsam und ändern sich nicht.

Durch die Variation des Schwerpunktes τ_{center} der Verteilung $G_{\sigma}(\ln \tau)$ kann man die generierten Zweiphasenspektren $S_{\sigma}(\omega, \tau_{\text{center}})$ zur Analyse der schnellen Komponente $W_f(\tau_{\text{center}})$ nutzen. Dabei wird der Anteil der Mittelintensität W_f im Spektrum für die Zweiphasenanalyse für jedes Spektrum $S_{\sigma}(\omega, \tau_{\text{center}})$ bestimmt. Numerisch wird zum einen der reine Flächeninhalt der Mittelintensität berechnet und ein Offsetwert abgezogen, zum anderen wird eine Lorentzfunktion numerisch an den zentralen Lorentzpeak angepasst und der Flächeninhalt dieser Funktion zur Bestimmung des Lorentzanteils herangezogen. Beide Verfahren werden miteinander verglichen, da je nach spektraler Form die eine oder andere Methode verlässlichere Ergebnisse liefert². Ein Beispiel einer solchen Zerlegung ist in Abb. 8.4 gegeben.

Die Analyse der Spektren für verschiedene τ_{center} ergibt einen kontinuierlichen Verlauf der schnellen Komponente W_f . Für große Zeiten τ_{center} verschwindet die schnelle Komponente, siehe Abb. 8.5.

²Z.B. ergibt eine Addition von reinen Lorentzfunktionen unterschiedlicher Breite keine neue Lorentzfunktion, die ohne größere Abweichungen an eine solche Funktion angepasst werden kann.

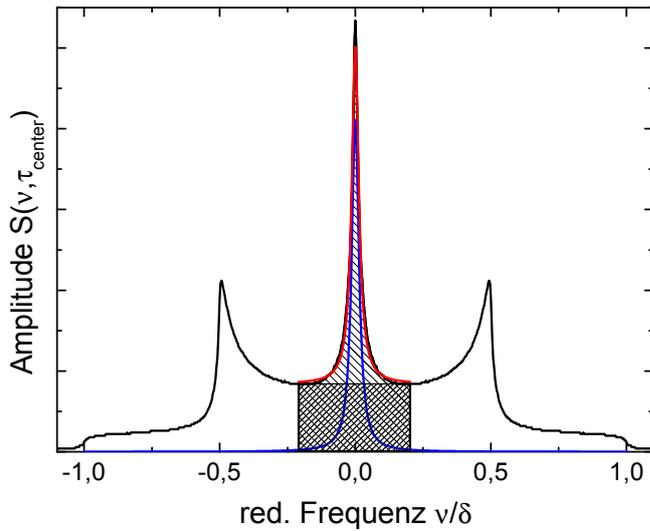


Abbildung 8.4.: Beispiel für eine Zerlegung der simulierten Spektren, schwarze Linie. Neben dem Lorentz-Fit (rot) ist die offsetkorrigierte Lorentzfunktion eingezeichnet (blau), sowie die Fläche der Mittelintensität (grob schraffiert) markiert. Der Offset-Flächeninhalt ist als Rechteck angedeutet.

Die Abbildung 8.5 macht ebenfalls den Unterschied der beiden Verfahren zur Bestimmung des Flächenanteils deutlich. Für kurze Zeiten schätzt der numerische Fit die tatsächliche Fläche zu klein ab, deutlich im linken Spektrum in Abb. 8.5 an der nicht übereinstimmenden Lorentzfunktion zu erkennen.

Zur weiteren Analyse werden die generierten Anteile W_f weiter ausgewertet. In [Vog06] ist gezeigt, dass unter der Annahme einer ln-Gaußverteilung der Breite σ der temperaturabhängige Verlauf von W_f der gaußschen Fehlerfunktion erf entspricht:

$$W_f(T) = A \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erf} \left[- \left(\frac{\ln(\tau_{\text{center}}(T)) - \ln(\tau_{\text{shift}}) + \ln(1/\delta)}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right] \right). \quad (8.7)$$

Hierbei ist δ wie zuvor die Kopplung und beschreibt in erster Näherung die inverse Zeitskala $\tau^* = \delta^{-1}$. Der Faktor A bezieht die stellenweise fehlerhafte Bestimmung des Flächeninhalts der reinen Hochtemperaturspektren ($W_f = 1$) mit ein. Mit τ_{shift} wird ein zusätzlicher Freiheitsgrad, der eine mögliche Verschiebung der Zeitskala berücksichtigt, in die Gleichung eingefügt. Wie Gleichung (8.3) zeigt, ist bekannt, dass die Ableitung von W_f nach der Temperatur (hier $\ln \tau_{\text{center}}$), die Verteilung $G(E)$ (hier $G(\ln \tau_{\text{center}})$) widerspiegelt. Um die Auswirkung der reduzierten Intensität R abzuschätzen, wird durch numerische Anpassung an

$$W_f(T) = A \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erf} \left[- \left(\frac{\ln(\tau_{\text{center}}(T)) - \ln(\tau_{\text{shift}})}{\sigma_{\text{eff}} \sqrt{2}} \right) \right] \right) \quad (8.8)$$

die Breite der effektiven Verteilung σ_{eff} bestimmt, wobei der Term $\ln(1/\delta)$ aufgrund von $\delta = 1$ wegfällt.

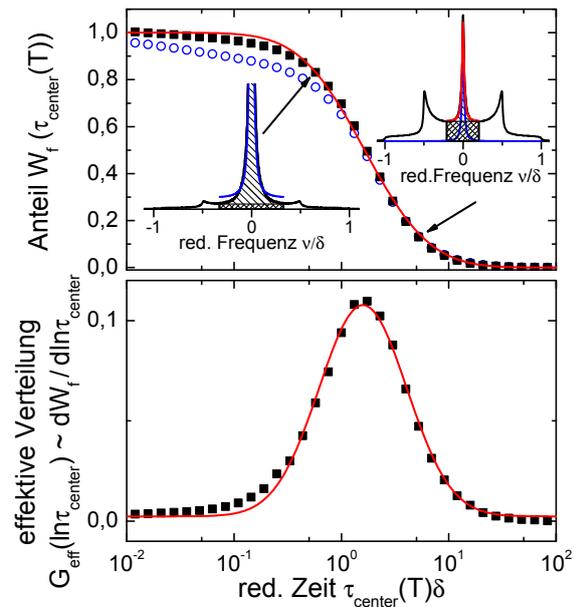
Für alle verwendeten Bewegungsmodelle ergibt sich, abhängig von der reduzierten Intensität R , ein anderes Verhalten. Zum einen haben die unterschiedlichen Bewegungsvorgänge einen direkten Einfluss auf das Ergebnis, zum anderen ist R für jedes Bewegungsmodell unterschiedlich stark

Abbildung 8.5.: Oben:

Mittelintensität W_f in Abhängigkeit der Korrelationszeit $\tau_{\text{center}}(T)$ für das Zufallssprung-Modell mit $t_p\delta = 20$. Die rote Linie beschreibt den Fit an Gleichung (8.8). Die beiden gezeigten Spektren verdeutlichen die Zerlegung in den Lorentz- und Pakeanteil der Spektren. Die schwarzen Quadrate errechnen sich aus Methode 1, siehe Text. Die offenen blauen Kreise berechnen sich aus dem Lorentzfit, blaue Linie im Spektrum.

Unten:

Dargestellt ist die Ableitung von W_f nach τ_{center} , sowie eine \ln -Gaußfunktion gemäß Gl. (8.5).



ausgeprägt. Zur Anschauung sind an dieser Stelle für das Modell des Zufallssprungs für eine Eingangsverteilung mit der Breite $\sigma = 1$ die generierten Spektren gezeigt. Abb. 8.6 zeigt zudem den Übergangsbereich von $W_f = 1$ zu 0 für verschiedene Pulsabstände t_p . Dabei erkennt man im Fall von $t_p\delta = 0$, dass der Algorithmus keinen kontinuierlichen Verlauf von W_f ausgibt. Dieses auf den ersten Blick falsche Ergebnis zeigt, dass hier das Konzept der Zweiphasenspektren nicht anwendbar ist. $t_p\delta = 0$ bedeutet, dass keine Relaxation stattfindet und somit auch intermediäre Spektren auftreten, die nicht in das Raster der Zweiphasenspektren des Algorithmus passen und als solche nicht identifiziert werden. Kurz gesagt, gibt es im Bereich der Linienformänderung keine Zweiphasenspektren. Mit größerem Pulsabstand werden deutlichere Zweiphasenspektren generiert. Für $t_p\delta = 20$ zeigt sich, dass die ursprüngliche Breite in dem Verlauf des Wichtungsfaktors W_f nicht richtig wiedergegeben wird. Es erfolgt ein deutlich zu steiler Abfall der schnellen Komponente. Dieses Phänomen wird im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert.

Dass die Vernachlässigung von R auch für breite Verteilungen nicht automatisch gerechtfertigt ist, soll Abb. 8.7 noch einmal verdeutlichen. Es zeigt sich deutlich ein Verlauf $R^{\text{eff}}(\tau_{\text{center}}) \neq 1$ im Bereich $\tau_{\text{center}}\delta = 1$, wodurch sich ein Einfluss von R auf die Zweiphasenspektren ergibt. Der Verlauf von R^{eff} , charakterisiert durch die effektive Breite ρ^{eff} , zeigt aber auch, dass in solchen Systemen kein großer Abfall des Messsignals, im Laborjargon oft als „Messloch“ bezeichnet, zu erwarten ist. Im folgenden Kapitel wird ausführlich dargestellt, wie diese verminderte Intensität im Bereich der inversen Kopplung δ^{-1} die Auswertung der experimentell bestimmten Spektren beeinflusst.

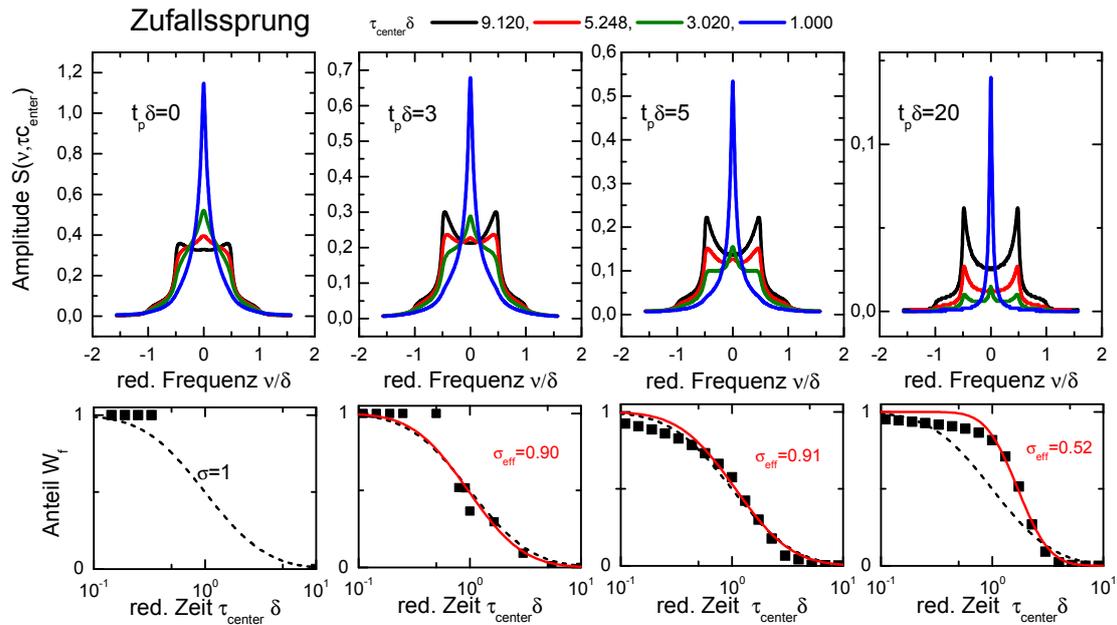


Abbildung 8.6.: Beispielspektren des Zufallssprung-Modells für eine Eingangsverteilung von $\sigma = 1$ für verschiedene Pulsabstände t_p . Der entsprechende Wichtungsfaktor W_f ist in der unteren Zeile gezeigt. Die rote Linie beschreibt die numerische Anpassung an die Datenpunkte mithilfe von Gleichung (8.8) mit dem resultierenden σ_{eff} . Die gestrichelte Linie zeigt den erwarteten Verlauf für $\sigma = 1$.

8.3. Auswirkungen der reduzierten Intensität auf die effektive Verteilung

Der Einfluss der reduzierten Intensität auf die Wichtungsfaktoren W_f lässt sich direkt an den ermittelten Verteilungen $G_{\text{eff}}(\ln \tau_{\text{center}}(T)) \propto \frac{dW_f}{d \ln \tau_{\text{center}}}$ erkennen. Je nach Modell ergibt sich bei einer gegebenen Breite σ der Ausgangsverteilung eine andere effektive Breite σ_{eff} . In Abb. 8.8 sind die effektiven Gaußverteilungen in Abhängigkeit von $\tau_{\text{center}}(T)$ für die isotropen Reorientierungsmodelle sowie für die weiteren Bewegungsmodelle gezeigt. Man erkennt, dass die Eingangsweite von $\sigma = 2.0$ bei allen Modellen unterschritten wird. Durch die reduzierte Intensität wird die tatsächliche Breite σ der Energiebarrierenverteilung unterschätzt. Auch ändert sich der Schwerpunkt der Verteilung, später ausgedrückt durch den Parameter τ_{shift} . Die im Teilbild in Abb. 8.8a gezeigten resultierenden Breiten in Abhängigkeit des Pulsabstandes t_p bringen das Gleiche wie in Abb. 8.6 zum Ausdruck: der zunehmende Pulsabstand führt zu einer verringerten effektiven Breite.

Um diese Effekte genauer zu beleuchten, werden die effektiven Verteilungen mittels Gleichung (8.8) für weitere Eingangsweiten berechnet und ausgewertet. In Abb. 8.9 ist die effektive Breite σ_{eff} in Abhängigkeit der vorgegebenen Breite σ aufgetragen. Es zeigt sich, dass für kleine Verteilungen keine Zweiphasenspektren auftreten, kenntlich gemacht durch $\sigma_{\text{eff}} = 0$. Erst ab einer gewissen Breite σ_{start} kommt es durch die Überlagerung von schnellen und langsamen Komponenten zu Zweiphasenspektren. Für größere σ ist eine Reduktion der Verteilungsbreite zu erkennen ($\sigma_{\text{eff}} < \sigma$),

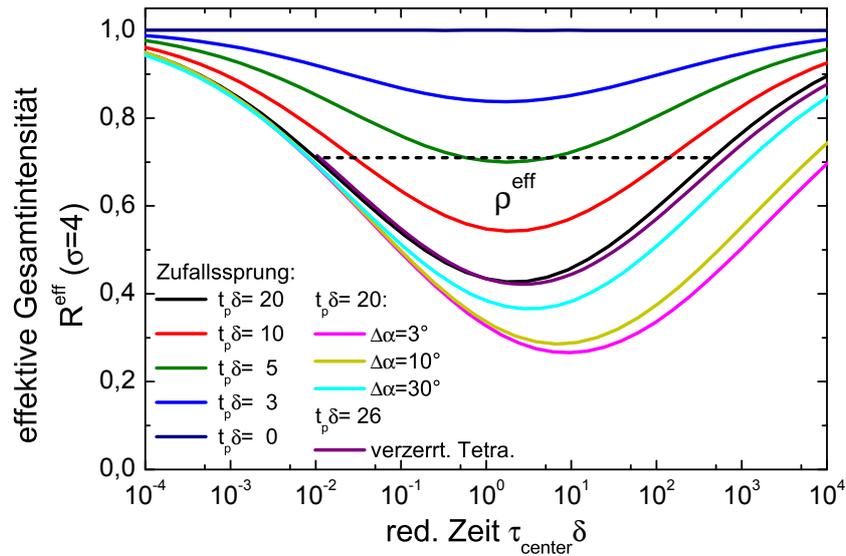


Abbildung 8.7.: Integrierte Gesamtintensität R^{eff} für eine Eingangsverteilungsbreite $\sigma = 4$ in Abhängigkeit von τ_{center} für unterschiedliche Bewegungsmodelle. Des Weiteren ist die Breite ρ^{eff} für $t_p\delta = 20$ des Zufallssprungs angedeutet.

die je nach Bewegungsmodell unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Ebenfalls ist hier, Abb. 8.9a, der deutliche Einfluss des Pulsabstandes t_p erkennbar.

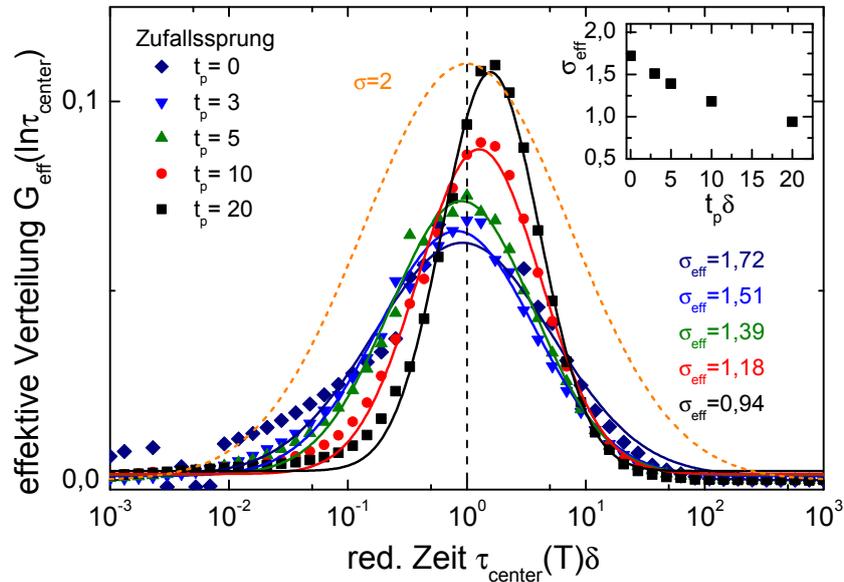
Besonders zu beachten ist das Modell des verzerrten Tetraeders. Da hier schon ohne Korrelationszeitverteilung ein Zweiphasencharakter des Spektrums vorliegt, gibt es für kleine Verteilungsbreiten $\sigma < 1$ eine effektive Breite σ_{eff} , die für $\sigma < 0.5$ sogar überschätzt wird. Erst für breitere Verteilungen zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei den anderen Bewegungsmodellen: die Breite wird unterschätzt. Zum Vergleich ist hier ein effektives σ_{eff} von [Gei10b] eingezeichnet³.

Zur Kontrolle ist für $t_p\delta = 5$ bei der Analyse die reduzierte Intensität vernachlässigt worden, d.h. $R := 1$. Mit dieser Einstellung werden die intermediären Spektren in der Analyse nicht vernachlässigt und es ergibt sich in Abb. 8.9a die zu erwartende Diagonale $\sigma_{\text{eff}} = \sigma$. Ebenfalls sollte die reduzierte Intensität im Limes großer Verteilungen keine Auswirkungen mehr haben, wie in Kapitel 8.1 als anfängliche Näherung formuliert wird. Abb. 8.9c macht deutlich, dass die Differenz von $\sigma - \sigma_{\text{eff}}$ für alle Modelle ansteigt. Für Pulsabstände $t_p\delta \leq 5$ wird erst bei breiten Verteilung ($\sigma \gtrsim 8$) ein Maximum durchläuft. Für breitere Verteilungen nimmt der Einfluss der reduzierten Intensität ab, jedoch wird der Limes mit der Erwartung $\sigma_{\text{eff}} = \sigma$ selbst für die hier berechneten breiten Verteilung nicht erreicht. Größere Pulsabstände $t_p\delta$ verursachen eine ausgeprägtere reduzierte Intensität, wodurch sich bei ca. $\sigma = 15$ nur eine Sättigung der absoluten Abweichung einstellt. Abb. 8.9d zeigt zudem, dass die maximale Abweichung von σ_{eff} zu σ des Zufallssprungmodells für kleine Pulsabstände linear von Abstand abhängt. Experimentell ist, je nach Kopplungsstärke, eine solch kleiner Pulsabstand nicht zu realisieren, der den Fehler in

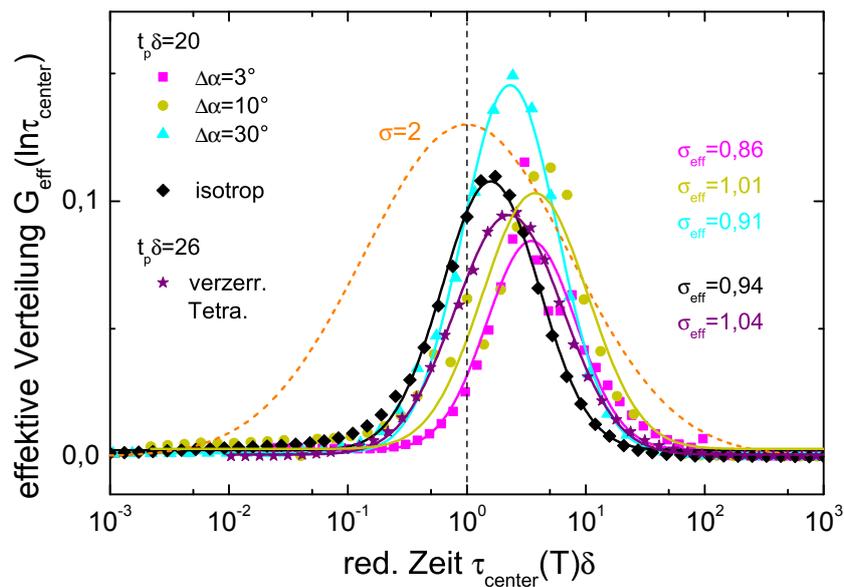
³Bei dieser Analyse wird, da sie für das Tetraedermodell $W_f^{\text{unvert.}}$ bekannt ist, direkt Gleichung (8.4) integriert.

der Zweiphasenauswertung minimieren würde. Für größere Pulsabstände hängt die maximale Abweichung stark vom Bewegungsmodell ab, wie schon Abb. 8.9c verdeutlicht.

Neben der effektiven Breite ist als zweiter Effekt die Verschiebung der effektiven Verteilung um τ_{shift} zu beobachten. Diese Verschiebung zeigt leichte Abhängigkeiten von der Eingangsverteilung und ist spezifisch für jedes Bewegungsmodell, wie Abb. 8.10 zeigt. Gerade für große σ zeigt sich kaum eine Verschiebung der Zeitskala. Im Sonderfall des verzerrten Tetraeders spiegelt die Verschiebung für kleine Breiten zunächst die Verteilung $W_f^{\text{unvert.}}$ der Basisspektren wider, bevor sich für große σ ein konstanter Wert τ_{shift} einstellt.

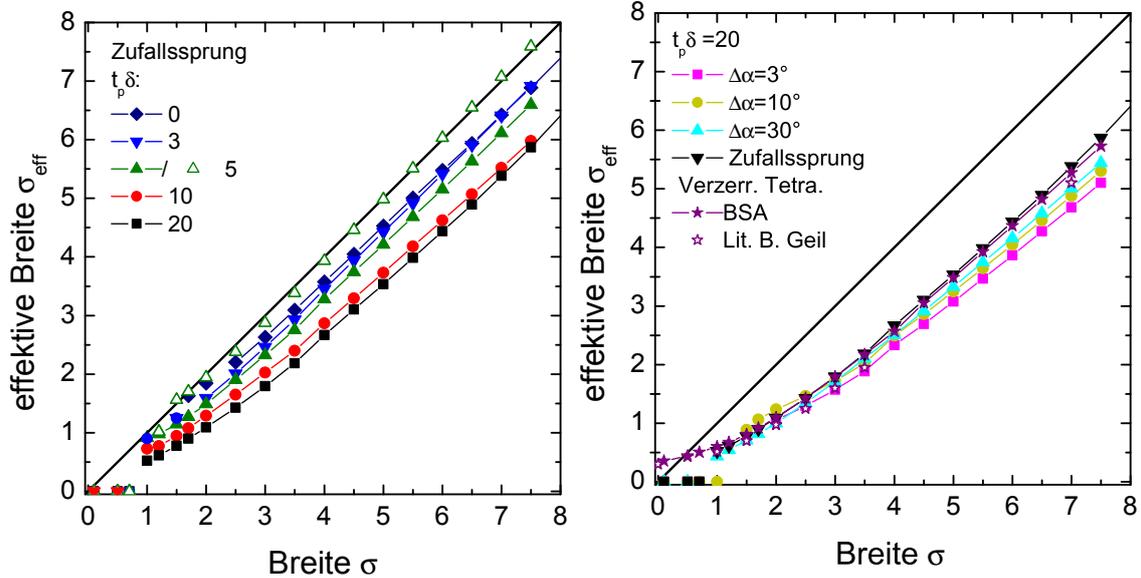


a) $G_{\text{eff}}(\ln \tau_{\text{center}}(T))$ für verschiedene t_p der isotropen Reorientierungsmodelle. Das Teilbild zeigt σ_{eff} in Abhängigkeit des Pulsabstandes t_p .

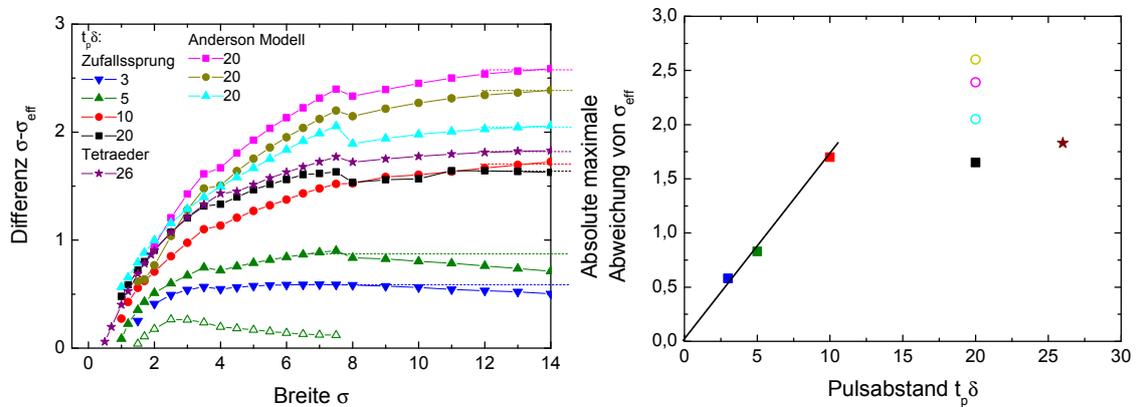


b) $G_{\text{eff}}(\ln \tau_{\text{center}}(T))$ für verschiedene $\Delta\alpha$ Sprungwinkel des Anderson-Modells sowie für das Tetraedermodell.

Abbildung 8.8.: Effektive Verteilungen $G_{\text{eff}}(\ln \tau_{\text{center}}(T))$ mit der Breite σ_{eff} im Vergleich zur ursprünglichen Verteilung mit $\sigma = 2$ (gestrichelt). Neben der reduzierten Breite σ_{eff} fällt auf, dass die Verteilungen um einen Faktor τ_{shift} in Bezug auf $\tau_{\text{center}}\delta = 1$ verschoben sind.

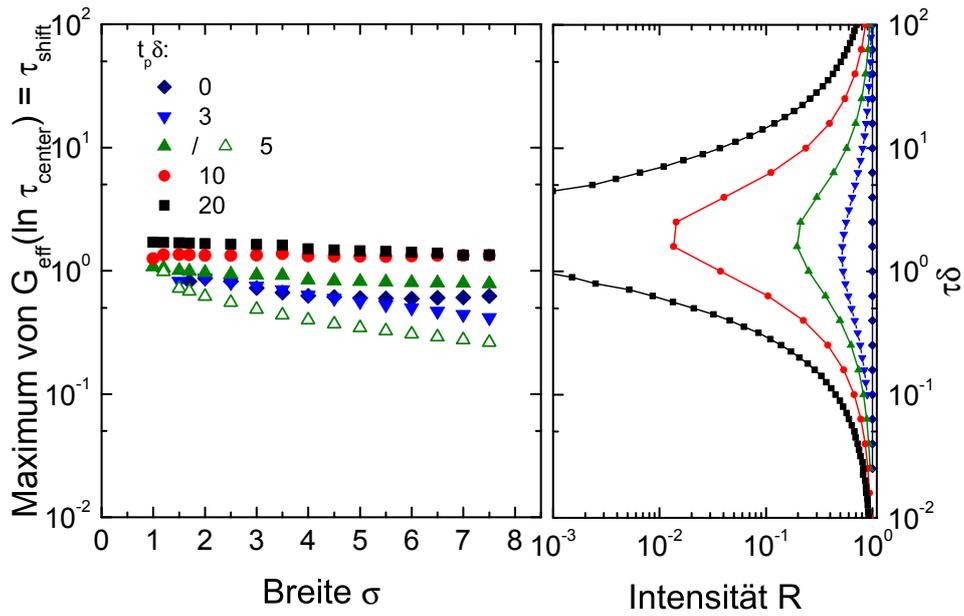


a) σ_{eff} in Abhängigkeit von σ für verschiedene Pulsabstände t_p der isotropen Reorientierung. Für die offenen Dreiecke wird die Basisspektrenanalyse mit „ausgeschalteter“ reduzierter Intensität, d.h. $R := 1$, durchgeführt.
 b) σ_{eff} in Abhängigkeit von σ für verschiedene Sprungmodelle. Zusätzlich sind für das Tetraedermodell neben dem Datensatz der Basisspektrenanalyse (BSA) weitere Datenpunkte von [Geil0b] gezeigt.

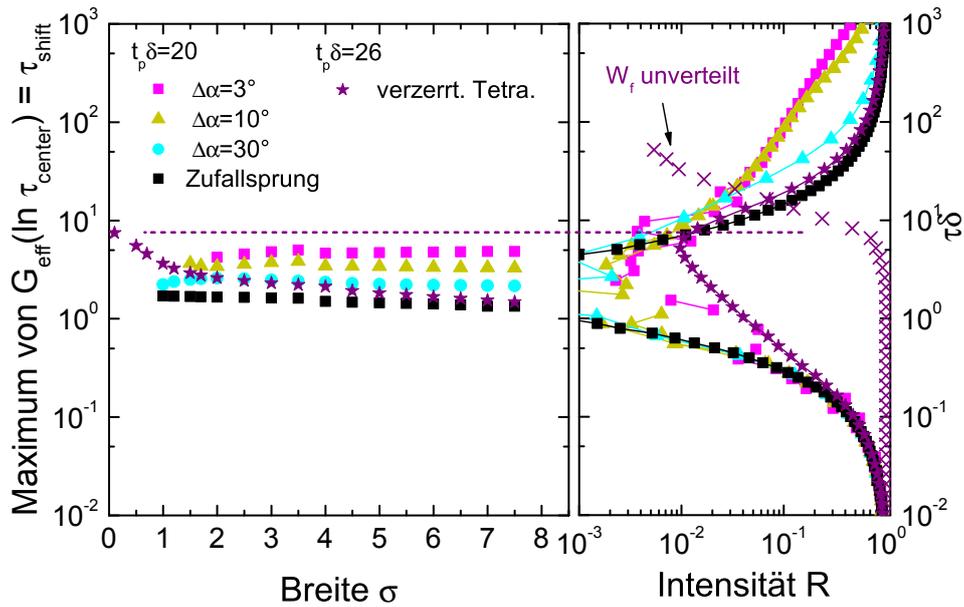


c) Differenz $\sigma_{\text{eff}} - \sigma$ in Abhängigkeit von σ . Für die offenen Dreiecke wird die Basisspektrenanalyse mit „ausgeschalteter“ reduzierter Intensität, d.h. $R := 1$, durchgeführt. Die gepunktete Linie gibt die jeweilige maximale Abweichung von σ_{eff} zu σ an.
 d) Maximale Abweichung von σ_{eff} in Abhängigkeit des Pulsabstandes $t_p \delta$. (Zufallssprung: Quadrat; $\Delta\alpha$ Sprungmodell: offener Kreis; Tetraedermodell: Stern)

Abbildung 8.9.: σ_{eff} in Abhängigkeit von σ für verschiedene Bewegungsmodelle und Pulsabstände t_p . Die schwarze Linie kennzeichnet die Diagonale, bei der $\sigma_{\text{eff}} = \sigma$ gilt. Unten ist die Abweichung von σ_{eff} zu σ , d.h. zur Diagonalen, gezeigt.



a) τ_{shift} in Abhängigkeit von σ für verschiedene Pulsabstände t_p der isotropen Reorientierung. Für die offenen Dreiecke wird die Basisspektrenanalyse mit „ausgeschalteter“ reduzierter Intensität, d.h. $R := 1$, durchgeführt.



b) τ_{shift} in Abhängigkeit von σ für verschiedene Sprungmodelle. Für das Tetraedermodell ist ebenfalls der Anteil der Lorentzlinie der unverteilteten Spektren $W_i^{\text{unvert.}}$ eingezeichnet.

Abbildung 8.10.: Verschiebung der effektiven Verteilung G_{eff} , ausgedrückt durch τ_{shift} , in Abhängigkeit von σ für die simulierten Bewegungsmodelle, sowie die entsprechenden reduzierten Intensitäten R .

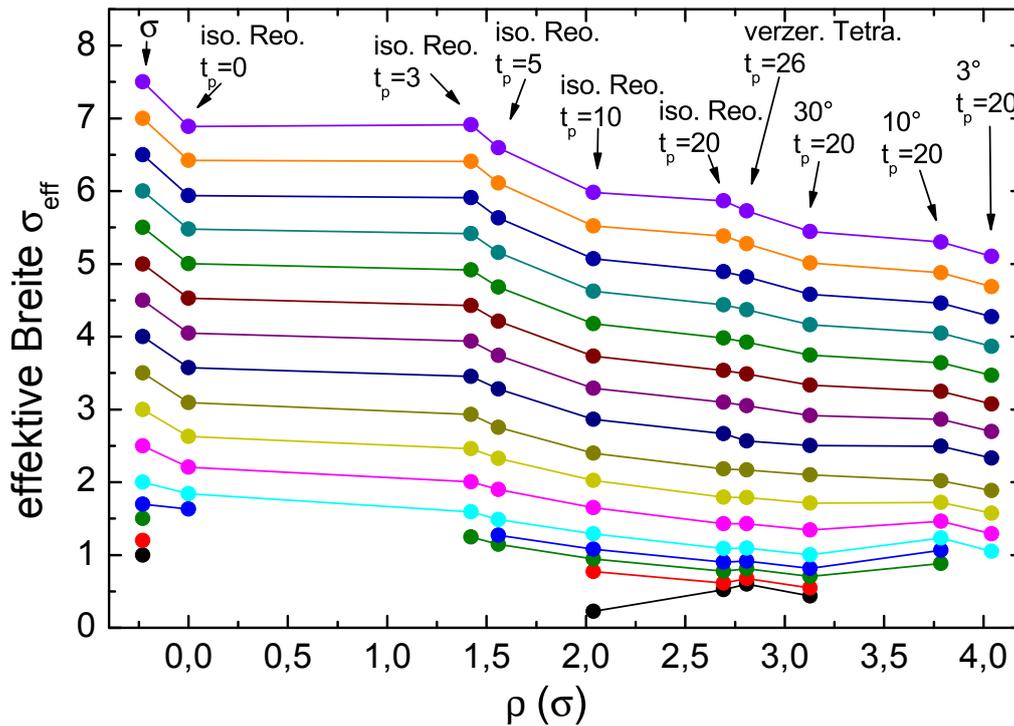
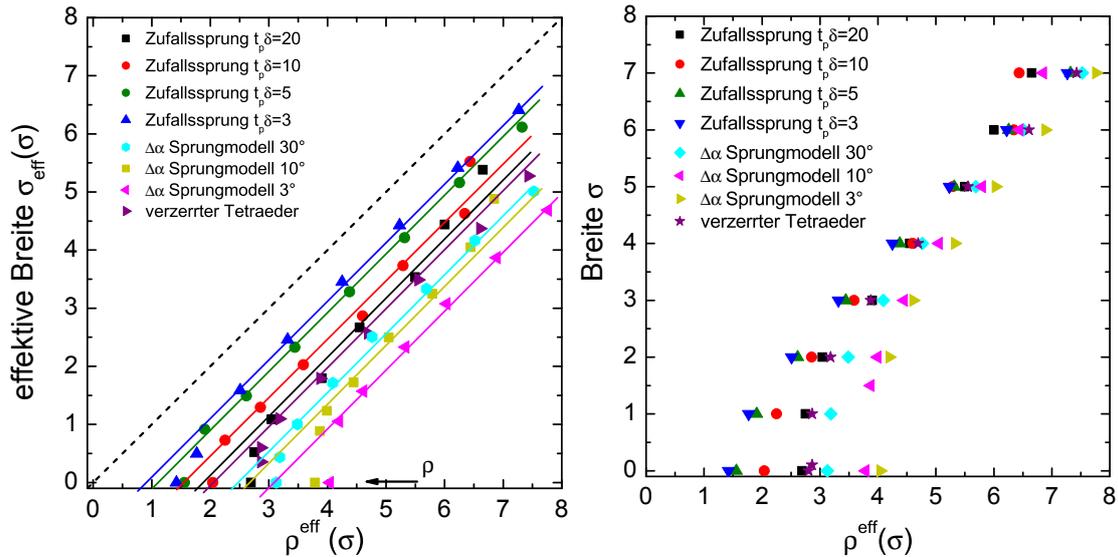


Abbildung 8.11.: Effektive Breite σ_{eff} in Abhängigkeit von ρ . Jedem Bewegungsmodell wird aufgrund der reduzierten Intensität R ein ρ zugeordnet, siehe Tabelle 8.1. Die unterschiedlichen Farben repräsentieren verschiedene Eingangsverteilungsbreiten σ von 1 bis 7,5, angedeutet bei $\rho = -0,5$. Die Linien dienen der Blickführung.

Skalierungsverhalten Die beschriebenen Effekte lassen Gemeinsamkeiten erkennen, auf die im Folgenden eingegangen wird. Die effektive Breite σ_{eff} lässt für verschiedene Eingangsverteilungen eine Abhängigkeit vom Bewegungsmodell erkennen. Dabei ergibt die Charakterisierung des Modelles anhand der Breite der reduzierten Intensität ρ die in Abb. 8.11 gezeigten Zusammenhänge. ρ ist jedoch experimentell nicht zugänglich, da bei einer Zweiphasenanalyse eine Verteilung G vorliegt. Damit lässt sich „nur“ $R^{\text{eff}}(\sigma)$ experimentell bestimmen. Definiert man nun analog zu ρ auch hier für alle Intensitätsverläufe $R^{\text{eff}}(\sigma)$ eine Breite ρ^{eff} , vgl. Abb. 8.7, hat man eine Messgröße mit der man σ_{eff} und σ entsprechend skalieren kann, dargestellt in Abb. 8.12. Es zeigt sich für σ_{eff} in Abhängigkeit von ρ^{eff} eine gemeinsame Steigung $m = 1$ für große σ . Dieser Zusammenhang zwischen σ_{eff} und ρ^{eff} kann als interne Gegenprobe der Zweiphasenanalyse genutzt werden, indem die experimentell bestimmte Verteilungsbreite $\sigma_{\text{exp}} = \sigma_{\text{eff}}$ mit dem Intensitätsverlauf eines Experimentes verglichen wird.

Anhand des Intensitätsverlaufes einer realen Messung kann es zudem möglich sein, die wahre Verteilungsbreite zu bestimmen, indem die Abhängigkeit von σ und ρ^{eff} genutzt wird, siehe Abb. 8.12b. Somit wird die eigentlichen Zweiphasenanalyse umgangen, da direkt die zugrundeliegende Verteilungsbreite σ abgeschätzt wird. Dazu müssen jedoch mehrere experimentelle Faktoren (Curie-Gesetz, apparative temperaturabhängige Signaländerungen) berücksichtigt werden, die



a) σ_{eff} in Abhängigkeit von ρ^{eff} . Für $\sigma_{\text{eff}} = 0$ entspricht $\rho^{\text{eff}} = \rho$. Die Linien dienen der Blickführung und verdeutlichen den linearen Verlauf mit der gemeinsamen Steigung $m = 1$.

b) σ in Abhängigkeit von ρ^{eff} .

Abbildung 8.12.: Skalierungsverhalten der effektiven Parameter

diese Methode nur vereinzelt anwendbar macht [Lus07, Abb. 3]. Auch die Kenntnis des genauen Bewegungsmodells muss für eine quantitative Bestimmung vorhanden sein.

Eine einfache Korrektur der ausgewerteten Zweiphasenspektren anhand der σ - σ_{eff} -Abhängigkeit, Abb. 8.9, bietet sich daher als geeignete Methode an. Um die Anwendung und Auswirkung der Ergebnisse darzustellen, wird im nächsten Abschnitt exemplarisch ein Anwendungsbeispiel und das methodische Vorgehen einer σ -Korrektur diskutiert.

8.4. Vergleich mit experimentellen Daten

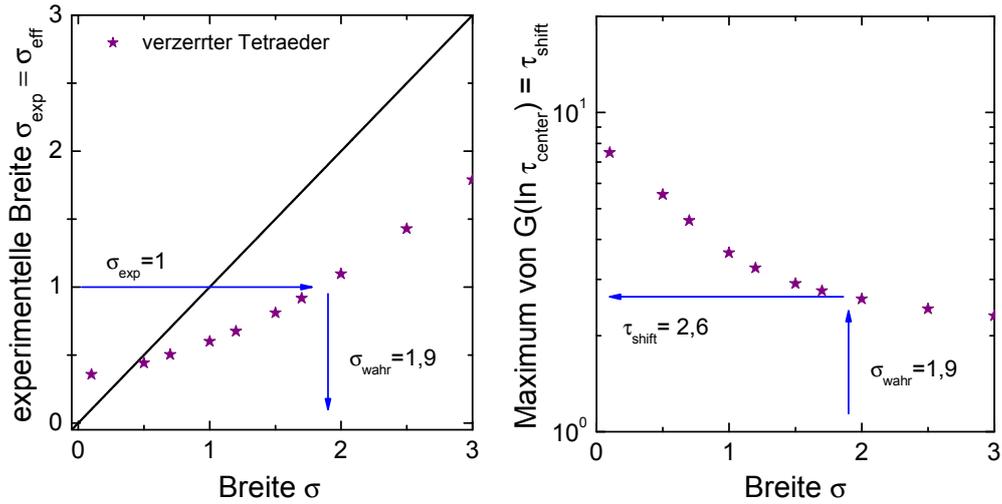
Der verzerrte Tetraedersprung Der verzerrte Tetraedersprung simuliert einen Bewegungsprozess auf einem Hydrat-Clathratgitter⁴, welches durch das Gastmolekül in seiner lokalen, kubisch tetraedrischen Geometrie verzerrt ist [Sch09]. Dies hat zur Folge, dass schon Spektren mit nur einer Korrelationszeit einen Zweiphasencharakter aufweisen. Die Verzerrung ist essentiell, da ein reiner Tetraedersprung eine komplette Mittelung der Quadrupolwechselwirkung bewirken würde. Somit wäre kein Zweiphasencharakter beobachtbar und das Modell entspräche nicht den experimentellen Beobachtungen.

Im Folgenden wird an diesem System ein Beispiel gegeben, das zeigt, wie die Analyse der experimentell gefundenen Wichtungsfaktoren $W_{f,\text{exp}}$ korrigiert wird. In Abb. 8.13b sind die experimentellen Daten aus Messungen mit Festkörperechos gezeigt. Für weitere Details der Datenanalyse sei auf [Sch09] verwiesen. Mithilfe von Gleichung (8.8) kann eine experimentelle Breite σ_{exp} bestimmt werden. Eine numerische Anpassung an die Daten mithilfe einer temperaturabhängigen Breite σ_E führt zu einem ähnlichen Verlauf der analytischen Funktion W_f , wie in Abb. 8.13b zu sehen ist. Dies zeigt, dass die Näherung einer Verteilungsfunktion mit konstanter Breite σ für Übergänge in einem kleinen Temperaturbereich gerechtfertigt ist. In diesem Fall ergibt sich eine scheinbare Breite von $\sigma_{\text{exp}} = 1,0$. Auch ergibt sich eine Verschiebung der Kurve (oder ein anderer Vorfaktor τ_0 der Arrheniusgleichung) von $\tau_{\text{shift}} = 6,6$.

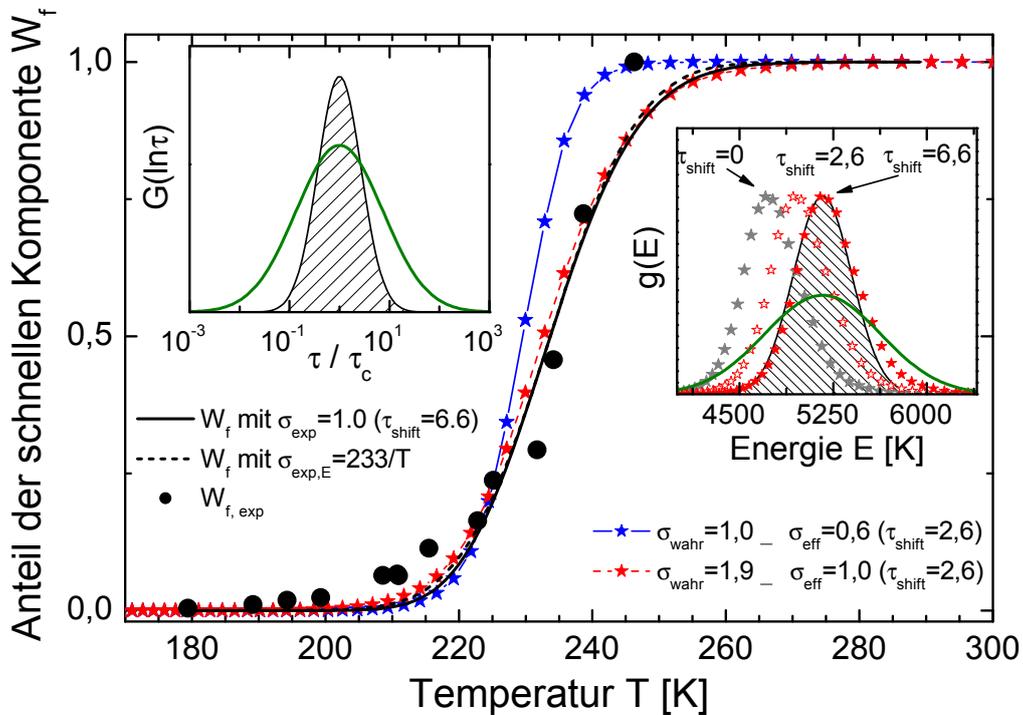
Zur Anwendung der Korrektur liest man in Abb. 8.13a die wahre Verteilung ab, hier ergibt sich ein σ_{wahr} von 1.9. Man erkennt, dass die anfänglich angenommene Breite deutlich zu gering abgeschätzt worden ist!

Um dies weiter zu verdeutlichen, zeigt Abb. 8.13b die simulierten $W_f(\tau_{\text{center}}(T))$ für $\sigma = \sigma_{\text{wahr}} = 1.9$ (entspricht $\sigma_{\text{eff}} = 1,0$) sowie für $\sigma_{\text{wahr}} = 1.0$ ($\sigma_{\text{eff}} = 0,6$), die mittels der Arrheniusbeziehung $T = 5165 \text{ K} / \ln\left(\frac{\tau_{\text{center}} \cdot \tau_{\text{shift}}}{1,5 \cdot 10^{-15} \text{ s}}\right)$ in Temperatureinheiten überführt sind. Unter Berücksichtigung des Faktors $\tau_{\text{shift}} = 2,6$, abgelesen in Abb. 8.13a, ergibt sich ein vergleichbarer Verlauf der simulierten und der berechneten Kurve. Welche Auswirkung eine in diesem Fall doppelte Verteilungsbreite hat, ist in den Teilbildern von Abb. 8.13b mit den neuen Verteilungen $g_{\text{eff}}(E)$ bzw. $G_{\text{eff}}(\ln \tau)$ dargestellt. Der Faktor τ_{shift} beeinflusst in der Zweiphasenanalyse die mittlere Energiebarriere E_a . In diesem Beispiel ist W_f in [Sch09] so ausgewertet worden, dass die aus anderen Experimenten bekannte Energiebarriere $E_a = 5165 \text{ K}$ erhalten bleibt. Dazu wurde der zusätzliche Faktor $\tau_{\text{shift}} = 6,6$ eingeführt. Vernachlässigt man diesen, so ergibt sich mithilfe von Gleichung (8.3) mit $\tau^* = 0,9616 \mu\text{s}$ eine mittlere Aktivierungsenergie von $E_a = 4740 \text{ K}$. Korrigiert man neben der Breite σ auch die Verschiebung, so erhöht sich die Aktivierungsenergie auf $E_a = 4960 \text{ K}$. Das Teilbild in Abb. 8.13b zeigt die Ableitung der simulierten Datenpunkte mit $\sigma_{\text{eff}} = 1,0$ für verschiedenen Aktivierungsenergien anhand der unterschiedlichen Faktoren τ_{shift} .

⁴genauer: das Semihydratclathrat Tetra-n-butylammonium Bromid (TBAB)



a) Links kann die wahre Breite σ abgelesen werden, rechts wird der Faktor τ_{shift} bestimmt.



b) Experimentelle Daten W_f von Festkörperspektren ($t_p = 25 \mu\text{s}$) des TBAB-Clathrates. Die schwarzen Linien beschreiben numerische Anpassungen mithilfe von Gleichung (8.8) für eine temperaturabhängige Breite $\sigma_{\text{exp}} = 1$ (durchgezogene Linie) sowie eine temperaturabhängige Breite $\sigma_{\text{exp,E}} = \sigma/T = 233 \text{ K}$ (gestrichelte Linie), nach [Sch09]. Des Weiteren sind direkt simulierte Kurven des Tetraedersprungmodells für $\sigma_{\text{eff}} = 0,6$ (blaue Sterne) und $\sigma_{\text{eff}} = 1,0$ (rote Sterne) eingezeichnet. Die gute Übereinstimmung von $\sigma_{\text{eff}} = 1,0$ mit den Datenpunkten führt zu einer „echten“ Breite von $\sigma \approx 1,9$. Die beiden Teilbilder (grüne Linien) zeigen die beiden Verteilungen $g(E)$ sowie $G(\ln \tau)$, um die unterschätzte Breite zu verdeutlichen und die Auswirkungen von τ_{shift} zu visualisieren: offene Sterne $\tau_{\text{shift}} = 2,6$, geschlossene Sterne $\tau_{\text{shift}} = 6,6$. Die Korrelationszeiten der simulierten Kurven sind mittels $T = 5165 \text{ K} / (\ln(\tau \cdot \tau_{\text{shift}}) - \ln(1,5 \cdot 10^{-15}))$ in Temperaturen umgerechnet.

Abbildung 8.13.: Beispiel einer Auswertung des Tetraedersprung-Modells

8.5. Fazit

Die Analyse von Zweiphasenspektren ist in dieser Arbeit mithilfe von random-walk Simulationen näher untersucht worden. Die Näherung breiter Verteilungen, die bisher für die Auswertung der Spektren herangezogen wurde, stand im besonderen Fokus der Analyse. Mithilfe der neuen Methode der Basisspektrenanalyse, die die effektive, experimentell bestimmte Verteilungsbreite σ_{eff} von Spektren mit der echten, zugrundeliegenden Verteilungsbreite σ in Verbindung setzt, sind in dieser Arbeit mehrere Bewegungsmodelle miteinander verglichen worden. Es ist gezeigt worden, dass die reduzierte Intensität R ein nicht zu vernachlässigender Faktor bei der Analyse und Auswertung von Zweiphasenspektren ist. Aufgrund der Festkörperecho-Technik werden die intermediären Spektren ausblendet, wodurch die reduzierte Intensität der Spektren im Bereich $\tau\delta = 1$ selbst bei Verteilungen über mehrere Dekaden immer noch einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Energiebarrierenverteilung $g(E)$ hat. Mithilfe von Abb. 8.9 wird klar, dass in vielen Fällen – unabhängig vom zugrundeliegenden Bewegungsmechanismus – die Breite der Verteilung unterschätzt wird. Eine qualitative Korrektur von σ_E kann anhand dieser Abbildung angegeben werden.

Zur weiterführenden Evaluierung dieser Methodik ist es zudem von Interesse, Zweiphasenspektren mit verschiedenen Pulsabständen t_p zu untersuchen, um so eine umfassende Bestätigung der random-walk Ergebnisse zu erhalten. Die untersuchten $\sigma_{\text{eff}}(t_p)$ sollten für kleinere Pulsabstände dem wahren σ entgegen streben.

9. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die molekulare Dynamik in glasbildenden Monoalkoholen betrachtet. Ein besonderer Fokus lag auf der Aufklärung des mikroskopischen Ursprungs der Bewegungsprozesse. Monoalkohole zeichnen sich durch den Debye-Prozess aus, der die langsamste Relaxationsmode der molekularen Bewegung beschreibt. Die bisher bekannten Modelle zur molekularen Dynamik führen jedoch nur zu einer unzureichenden Erklärung des Debye-Prozesses. Hieran knüpft die vorliegende Arbeit an: Es wurden umfassende Kernspinresonanz-Untersuchungen an Monoalkoholen präsentiert, aus denen das Bewegungsmodell der transienten Ketten entwickelt wurde. Kern dieses Modells ist eine langsame Reorientierung eines aufsummierten End-zu-End-Dipolmomentes entlang einer transienten OH-Kette, die aus wasserstoffbrückengebundenen Hydroxylgruppen des Monoalkohols gebildet wird. Im Rahmen dieses Modells verursacht diese, sich ständig neu strukturierende OH-Kette den Debye-Prozess.

Für die Entwicklung dieses Bewegungsmodells war insbesondere die Entdeckung einer weiteren Zeitskala für die Hydroxylgruppe (τ_{OH}) durch ^1H - und ^2H -Relaxometrie-Experimente am Beispiel der Monoalkohole 2-Ethyl-1-Hexanol und Butanol zielführend. Neben den bekannten Zeitskalen τ_{Debye} und τ_{α} konnte in der unterkühlten Flüssigkeit die Zeitskala τ_{OH} der Hydroxylgruppe mit der Aufenthaltsdauer eines Alkoholmoleküls innerhalb einer OH-Kette identifiziert werden. Die im Vergleich zur Strukturrelaxation τ_{α} langsamere Bewegung τ_{OH} war ein Hinweis, der zum transienten Kettenmodell führte. Aus dem Verhältnis der beiden Zeitskalen gelang zudem eine Abschätzung einer mittleren Kettenlänge von ca. 5 bis 10 Alkoholmolekülen.

Als weiterführenden Schritt für die Entwicklung des Bewegungsmodells erfolgte die Analyse von Diffusionskoeffizienten in Monoalkoholen. Es zeigte sich eine Ein-Teilchen Diffusion, eine Diffusion supramolekularer Objekte konnte nicht beobachtet werden. Dies bedeutet, dass sich die OH-Kette durch schnelle Fluktuationen von einzelnen Molekülen an den Kettenenden rekonstruiert. Gleichzeitig wird durch die damit einhergehende fluktuierende Kettenlänge und durch die schnelle Fluktuation der Umgebung die für glasbildende Substanzen ungewöhnliche Monoexponentialität des Debye-Prozesses erklärt. Zusammenfassend lassen sich mithilfe des Modells der transienten Ketten alle Schlüsseleigenschaften, die die molekulare Dynamik und insbesondere den Debye-Prozess in Monoalkoholen auszeichnen, beschreiben.

Weitere NMR-Resultate an den oben genannten Monoalkoholen zeigten eine vergleichbare Strukturrelaxation zu anderen bekannten Glasbildern. Im Bereich der stark unterkühlten Flüssigkeit

lieferten stimulierte Echo-Experimente und Deuteronenspektren ein Bild einer Rotationsbewegung der Moleküle, bei der kleine Sprungwinkel dominieren. Dies zeigte sich auch für Mischungen des Monoalkohols Butanol mit dem Halogenkohlenwasserstoff Brombutan, bei denen die beiden relevanten Prozesse, die Strukturrelaxation und der Debye-Prozess, um mehr als drei Größenordnungen getrennt sind. Bei Proben mit dieser starken Zeitskalenseparation wurde zudem mithilfe von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen für die Dynamik Anzeichen einer dynamischen Heterogenität nachgewiesen. Für den Glaszustand wurden durch Zwei-Zeiten-Korrelationsexperimente und Festkörperspektren Hinweise auf eine sekundäre Relaxation mit einer anisotropen Charakteristik gefunden. Insgesamt zeigen diese NMR-Resultate, dass die Monoalkohole – trotz ihrer besonderen Hydroxyldynamik – in vielerlei Hinsicht auch vergleichbare Eigenschaften zu gewöhnlichen Glasbildnern wie z.B. eine Kleinwinkelrotationsdynamik und eine anisotrope Bewegung im Glaszustand aufweisen.

Aus dem grundlegenden Verständnis der oft genutzten NMR-Methode der Zweiphasenanalyse ist in der vorliegenden Arbeit eine verbesserte Analysemethode entstanden. Bei der NMR-Analyse von Zweiphasenspektren zur Abschätzung von Energiebarrierenverteilungen wurden apparativ bedingte Ungenauigkeiten mithilfe von random-walk Simulationen aufgedeckt. Insbesondere Echo-Experimente beinhalten intrinsisch eine Fehlerquelle, die eine Fehlinterpretation der Analyseergebnisse nach sich zieht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Prinzip der Zweiphasenanalyse mithilfe von random-walk Simulationen theoretisch untersucht. Die neu entwickelte Methode der Basisspektrenanalyse setzt die experimentell bestimmte, effektive Verteilungsbreite mit der wahren zugrundeliegenden Verteilungsbreite in Verbindung. Die reduzierte Intensität von bestimmten spektralen Linienformen durch die Echo-Technik beeinflusst selbst für Verteilungen über mehrere Dekaden immer noch signifikant die Zweiphasenanalyse. Mithilfe von Abb. 8.9 konnte gezeigt werden, dass in vielen Fällen – unabhängig vom zugrundeliegenden Bewegungsmechanismus – die Breite der Verteilung unterschätzt wird. Neben der Aufdeckung dieser fehlerhaften Interpretation ist es zudem gelungen, eine qualitative Korrektur der Verteilungsbreite anzugeben.

Bezüglich der molekularen Dynamik in glasbildenden Monoalkoholen sei an dieser Stelle ein Ausblick auf weiterführende experimentelle Untersuchungen gegeben. Die Untersuchung der Hydroxylzeitskala für verschiedene Alkoholsysteme mit unterschiedlich stark ausgeprägten Debye-Prozessen könnte zu einer tiefer gehenden Kenntnis des Debye-Prozesses beitragen. Auch die Analyse der Dynamik von sekundären Amiden, die mutmaßlich über ihre NH-Gruppe Netzwerkstrukturen ausbilden, würde mit dem Wissen des transienten Kettenmodells ein interessantes Forschungsprojekt darstellen.

Literaturverzeichnis

- [Abr61] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961).
- [Ada65] G. Adam und J. H. Gibbs. *On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in Glass-Forming liquids*. *Journal of Chemical Physics* **43**, 139 (1965).
- [And72] J. E. Anderson. *Environmental fluctuations and rotational processes in liquids*. *Faraday Symposia of the Chemical Society* **6**, 82 (1972).
- [Ang00] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan und S. W. Martin. *Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids*. *Journal of Applied Physics* **88**, 3113 (2000).
- [Ans05] A. Anson, R. Garriga, S. Martinez, P. Perez und M. Gracia. *Densities and viscosities of binary mixtures of 1-bromobutane with butanol isomers at several temperatures*. *Journal of Chemical & Engineering Data* **50**, 1478 (2005).
- [Bec88] P. A. Beckmann. *Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids*. *Physics Reports* **171**, 85 (1988).
- [Ben96] S. W. Benson. *Some observations on the structures of liquid alcohols and their heats of vaporization*. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 10645 (1996).
- [Böh93] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell und D. J. Plazek. *Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers*. *Journal of Chemical Physics* **99**, 4201 (1993).
- [Böh94] R. Böhmer und C. A. Angell. *Global and local relaxations in glass-forming materials*. R. Richert und A. Blumen (Editoren), in: *Disorder effects on relaxational processes*, (11–54) (Springer, Berlin, 1994).
- [Böh96] R. Böhmer, G. Hinze, G. Diezemann, B. Geil und H. Sillescu. *Dynamic heterogeneity in supercooled ortho-terphenyl studied by multidimensional deuterium NMR*. *Europhysics Letters* **36**, 55 (1996).
- [Böh98a] R. Böhmer. *Non-exponential relaxation in disordered materials: Phenomenological correlations and spectrally selective experiments*. *Phase Transitions* **65**, 211 (1998).
- [Böh98b] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und H. Sillescu. *A nuclear magnetic resonance study of higher-order correlation functions in supercooled ortho-terphenyl*. *Journal of Chemical Physics* **108**, 890 (1998).
- [Böh98c] R. Böhmer und G. Hinze. *Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy*. *Journal of Chemical Physics* **109**, 241 (1998).
- [Böh01] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und E. Rössler. *Dynamics of supercooled liquids and glassy solids*. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **39**, 191 (2001).

- [Blü06] B. Blümich und F. Casanova. *Mobile NMR. in: Modern Magnetic Resonance Part I*, (369–377) (Springer, Dordrecht, 2006).
- [Blo48] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound. *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*. *Physical Review* **73**, 679 (1948).
- [Blo80] M. Bloom, J. H. Davis und M. I. Valic. *Spectral distortion effects due to finite pulse widths in deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy*. *Canadian Journal of Physics* **58**, 1510 (1980).
- [Blo99] T. Blochowicz, C. Karle, A. Kudlik, P. Medick, I. Roggatz, M. Vogel, C. Tschirwitz, J. Wolber, J. Senker und E. Rössler. *Molecular dynamics in binary organic glass formers*. *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 4032 (1999).
- [Blo03] T. Blochowicz, C. Tschirwitz, S. Benkhof und E. A. Rössler. *Susceptibility functions for slow relaxation processes in supercooled liquids and the search for universal relaxation patterns*. *Journal of Chemical Physics* **118**, 7544 (2003).
- [Bro03] M. B. Brown und R. C. Semelka. *MRI: Basic Principles and Applications*, Volume 3 (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003).
- [Böt78] C. Böttcher und P. Bordewijk. *Theory of electric polarization*. Band 2 (Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, 1978).
- [But06] M. Butsch und H. Sillescu. *Persönliche Notiz*. (2006).
- [Cer04] P. M. Cereghetti, R. Kind und J. S. Higgins. *Tacticity effects on the barriers to rotation of the ester methyl group in poly (methyl methacrylate): A deuteron magnetic resonance study*. *Journal of Chemical Physics* **121**, 8068 (2004).
- [Cha97] I. Chang und H. Sillescu. *Heterogeneity at the glass transition: Translational and rotational self-diffusion*. *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 8794 (1997).
- [Cha12] M. Chaplin. *Water structure and science* (2012). Webseite, aufgerufen am 13.08.2012: <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html>.
- [Coe67] R. Coelho und D. K. Manh. *Utilisation de la biréfringence électro-optique pour l'étude de la relaxation dipolaire dans les liquides polaires faiblement conducteurs*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences -Serie C* **264**, 641 (1967).
- [Col41] K. S. Cole und R. H. Cole. *Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics*. *Journal of Chemical Physics* **9**, 341 (1941).
- [Cro77] J. Crossley und G. Williams. *Relaxation in hydrogen-bonded liquids studied by dielectric and Kerr-effect techniques*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **73**, 1906 (1977).
- [Cru93] V. Crupi, S. Magazu, G. Maisano, D. Majolino und P. Migliardo. *Depolarized quasi-elastic light scattering and H-bond cooperative effects in liquid alcohols*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**, 6819 (1993).

- [Dal07] C. Dalle-Ferrier, C. Thibierge, C. Alba-Simionesco, L. Berthier, G. Biroli, J. Bouchaud, F. Ladieu, D. L'Hôte und G. Tarjus. *Spatial correlations in the dynamics of glassforming liquids: Experimental determination of their temperature dependence*. *Physical Review E* **76**, 041510 (2007).
- [Dan55] W. Dannhauser und R. H. Cole. *Dielectric properties of liquid butyl alcohols*. *Journal of Chemical Physics* **23**, 1762 (1955).
- [Dan68a] W. Dannhauser. *Dielectric relaxation in isomeric octyl alcohols*. *Journal of Chemical Physics* **48**, 1918 (1968).
- [Dan68b] W. Dannhauser. *Dielectric study of intermolecular association in isomeric octyl alcohols*. *Journal of Chemical Physics* **48**, 1911 (1968).
- [Dav50] D. W. Davidson und R. H. Cole. *Dielectric relaxation in glycerine*. *Journal of Chemical Physics* **18**, 1417 (1950).
- [Dav51] D. W. Davidson und R. H. Cole. *Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol*. *Journal of Chemical Physics* **19**, 1484 (1951).
- [Deb13] P. Debye. *Zur Theorie der anomalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung*. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* **15**, 777 (1913).
- [Deb29] P. Debye. *Polare Molekeln* (S. Hirzel, Leipzig, 1929).
- [Die90a] R. M. Diehl, F. Fujara und H. Sillescu. *²H-NMR-stimulated echo study of ultraslow reorientational motion in viscous glycerol near its glass transition temperature*. *Europhysics Letters* **13**, 257 (1990).
- [Die90b] G. Diezemann und W. Schirmacher. *High-field nuclear spin relaxation in liquids and solids*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 6681 (1990).
- [Die95] G. Diezemann und H. Sillescu. *Dipolar interactions in deuteron spin systems. II. Transverse relaxation*. *Journal of Chemical Physics* **103**, 6385 (1995).
- [Doo51] A. K. Doolittle. *Studies in newtonian flow. I. The dependence of the viscosity of liquids on temperature*. *Journal of Applied Physics* **22**, 1031 (1951).
- [Dri88] T. Dries, F. Fujara, M. Kiebel, E. Rössler und H. Sillescu. *²H-NMR study of the glass transition in supercooled ortho-terphenyl*. *Journal of Chemical Physics* **88**, 2139 (1988).
- [Dri89] T. Dries, F. Fujara, M. Kiebel, E. Rössler und H. Sillescu. *Erratum: ²H-NMR study of the glass transition in supercooled orthoterphenyl [J. Chem. Phys. 88, 2139 (1988)]*. *Journal of Chemical Physics* **90**, 7613 (1989).
- [Edw70] J. Edward. *Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation*. *Journal of Chemical Education* **47**, 261 (1970).
- [EG08] T. El Goresy und R. Böhmer. *Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane: A dielectric study*. *Journal of Chemical Physics* **128**, 154520 (2008).

- [Eig55] M. Eigen und L. De Maeyer. *Untersuchungen über die Kinetik der Neutralisation. I.* Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **59**, 986 (1955).
- [Ein05] A. Einstein. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.* Annalen der Physik **322**, 549 (1905).
- [Fic55] A. Fick. *Ueber Diffusion.* Annalen der Physik **170**, 59 (1855).
- [Fle94] G. Fleischer und F. Fujara. *NMR as a generalized incoherent scattering experiment.* P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld und J. Seelig (Editoren), in: *NMR - Basic Principles and Progress, Solid State NMR*, Volume 30 (Springer, Berlin, 1994).
- [Flo89] M. A. Floriano und C. A. Angell. *On the relaxation between Debye and nonexponential relaxation in supercooled monohydric alcohols and water: A solution study.* Journal of Chemical Physics **91**, 2537 (1989).
- [Fra10] D. Fragiadakis, C. M. Roland und R. Casalini. *Insights on the origin of the Debye process in monoalcohols from dielectric spectroscopy under extreme pressure conditions.* Journal of Chemical Physics **132**, 144505 (2010).
- [Fre71] R. Freeman und H. D. W. Hill. *Fourier transform study of NMR spin-lattice relaxation by progressive saturation.* Journal of Chemical Physics **54**, 3367 (1971).
- [Fre85] T. Frech und H. G. Hertz. *Rotational, internal rotational, and translational motion of liquid *i*-propanol.* Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **89**, 948 (1985).
- [Fuj86] F. Fujara, S. Wefing und H. W. Spiess. *Dynamics of molecular reorientations: Analogies between quasielastic neutron scattering and deuteron NMR spin alignment.* Journal of Chemical Physics **84**, 4579 (1986).
- [Fuj92] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu und G. Fleischer. *Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition.* Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **88**, 195 (1992).
- [Ful25] G. S. Fulcher. *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses.* Journal of the American Ceramic Society **8**, 339 (1925).
- [Fun76] B. M. Fung und T. W. McGaughey. *Molecular motions in liquid. I. Rotation of water and small alcohols studied by deuteron relaxation.* Journal of Chemical Physics **65**, 2970 (1976).
- [Gai10a] C. Gainaru und R. Böhmer. *Coupling of the electrical conductivity to the structural relaxation, absence of physical aging on the time scale of the Debye process, and number of correlated molecules in the supercooled monohydroxy alcohol 2-ethylhexanol.* Journal of Non-Crystalline Solids **356**, 542 (2010).
- [Gai10b] C. Gainaru, W. Hiller und R. Böhmer. *A dielectric study of oligo- and poly(propylene glycol).* Macromolecules **43**, 1907 (2010).

- [Gai10c] C. Gainaru, R. Meier, S. Schildmann, C. Lederle, W. Hiller, E. A. Rössler und R. Böhmer. *Nuclear-magnetic-resonance measurements reveal the origin of the Debye process in monohydroxy alcohols*. Physical Review Letters **105**, 258303 (2010).
- [Gai11a] C. Gainaru, S. Kastner, F. Mayr, P. Lunkenheimer, S. Schildmann, H. J. Weber, W. Hiller, A. Loidl und R. Böhmer. *Hydrogen-bond equilibria and lifetimes in a monohydroxy alcohol*. Physical Review Letters **107**, 118304 (2011).
- [Gai11b] C. Gainaru, S. Schildmann und R. Böhmer. *Surface and confinement effects on the dielectric relaxation of a monohydroxy alcohol*. Journal of Chemical Physics **135**, 174510 (2011).
- [Gai12] C. Gainaru, T. Hecksher, N. B. Olsen, R. Böhmer und J. C. Dyre. *Shear and dielectric responses of propylene carbonate, tripropylene glycol, and a mixture of two secondary amides*. Journal of Chemical Physics **137**, 064508 (2012).
- [Gar65] S. K. Garg und C. P. Smyth. *Microwave absorption and molecular structure in liquids. LXII. the three dielectric dispersion regions of the normal primary alcohols1*. Journal of Physical Chemistry **69**, 1294 (1965).
- [Gei93a] B. Geil. *NMR-Untersuchungen zur Dynamik von ortho-Terphenyl in der Schmelze*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1993).
- [Gei93b] B. Geil und G. Hinze. *Influence of data treatment on the shape of ^2H NMR T_1 curves*. Chemical Physics Letters **216**, 51 (1993).
- [Gei98a] B. Geil. *Measurement of translational molecular diffusion using ultrahigh magnetic field gradient NMR*. Concepts in Magnetic Resonance **10**, 299 (1998).
- [Gei98b] B. Geil, F. Fujara und H. Sillescu. *^2H NMR time domain analysis of ultraslow reorientations in supercooled liquids*. Journal of Magnetic Resonance **130**, 18 (1998).
- [Gei05] B. Geil, T. M. Kirschgen und F. Fujara. *Mechanism of proton transport in hexagonal ice*. Physical Review B **72**, 014304 (2005).
- [Gei08] B. Geil, G. Diezemann und R. Böhmer. *Stimulated echoes and two-dimensional nuclear magnetic resonance spectra for solids with simple line shapes*. Journal of Chemical Physics **128**, 114506 (2008).
- [Gei10a] B. Geil. *Persönliche Notiz*: (2010). B. Geil hat die simulierten Spektren zur Verfügung gestellt.
- [Gei10b] B. Geil. *Persönliche Notiz*: (2010). Analysemethode von B. Geil.
- [Gra89] H. Graener, T. Q. Ye und A. Laubereau. *Ultrafast dynamics of hydrogen bonds directly observed by time-resolved infrared spectroscopy*. Journal of Chemical Physics **90**, 3413 (1989).
- [Gun11] D. Gundermann, U. R. Pedersen, T. Hecksher, N. P. Bailey, B. Jakobsen, T. Christensen, N. B. Olsen, T. B. Schröder, D. Fragiadakis, R. Casalini, C. M. Roland, J. C. Dyre und K. Niss. *Predicting the density-scaling exponent of a glass-forming liquid from priginine-defay ratio measurements*. Nature Physics **7**, 816 (2011).

- [Hae76] U. Haeberlen. *High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging*. Advance in magnetic resonance (Academic Press, New York, 1976).
- [Hah50] E. L. Hahn. *Spin echoes*. Physical Review **80**, 580 (1950).
- [Han97] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert und E. W. Fischer. *Dynamics of glass-forming liquids. III. comparing the dielectric α - and β -relaxation of 1-propanol and o-terphenyl*. Journal of Chemical Physics **107**, 1086 (1997).
- [Has53] F. X. Hassion und R. H. Cole. *Dielectric relaxation processes in ethanol*. Nature **172**, 212 (1953).
- [Has55] F. X. Hassion und R. H. Cole. *Dielectric properties of liquid ethanol and 2-propanol*. Journal of Chemical Physics **23**, 1756 (1955).
- [Hav66] S. Havriliak und S. Negami. *A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems*. Journal of Polymer Science Part C **14**, 99 (1966).
- [Hen84] P. Henrichs, J. Hewitt und M. Linder. *Experimental aspects of deuterium NMR of solids*. Journal of Magnetic Resonance **60**, 280 (1984).
- [Her74] H. G. Hertz. *Translational motions as studied by nuclear magnetic resonance*. J. Lascombe (Editor), in: *Molecular Motion in Liquids*, (337) (Reidel, Dordrecht, 1974).
- [Her84] H. G. Hertz, T. Wild und H. Weingärtner. *Internal motion in liquid ethanol and some other alcohols, separation of contributions by added glycerol*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **140**, 71 (1984).
- [Hin98a] G. Hinze. *Geometry and time scale of the rotational dynamics in supercooled toluene*. Physical Review E **57**, 2010 (1998).
- [Hin98b] G. Hinze, R. Böhmer, G. Diezemann und H. Sillescu. *Experimental determination of four-time stimulated echoes in liquids, colloidal suspensions, and crystals*. Journal of Magnetic Resonance **131**, 218 (1998).
- [Hol08] U. Holzgrabe, I. Wawer und B. Diehl. *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis* (Elsevier, Amsterdam, 2008).
- [Hu07] K. Hu, Y. Zhou, J. Shen, Z. Ji und G. Cheng. *Microheterogeneous structure of 1-octanol in neat and water-saturated state*. Journal of Physical Chemistry B **111**, 10160 (2007).
- [Hut07] H. Huth, L. Wang, C. Schick und R. Richert. *Comparing calorimetric and dielectric polarization modes in viscous 2-ethyl-1-hexanol*. Journal of Chemical Physics **126**, 104503 (2007).
- [Iwa86] M. Iwahashi, Y. Ohbu, T. Kato, Y. Suzuki, K. Yamauchi, Y. Yamaguchi und M. Muramatsu. *The dynamical structure of normal alcohols in their liquids as determined by the viscosity and self-diffusion measurements*. Bulletin of the Chemical Society of Japan **59**, 3771 (1986).
- [Jak08] B. Jakobsen, C. Maggi, T. Christensen und J. C. Dyre. *Investigation of the shear-mechanical and dielectric relaxation processes in two monoalcohols close to the glass transition*. Journal of Chemical Physics **129**, 184502 (2008).

- [Jan11] H. Jansson und J. Swenson. *The slow dielectric Debye relaxation of monoalcohols in confined geometries*. Journal of Chemical Physics **134**, 104504 (2011).
- [Jee67] J. Jeener und P. Broekaert. *Nuclear magnetic resonance in solids: Thermodynamic effects of a pair of rf pulses*. Physical Review **157**, 232 (1967).
- [Jef97] G. Jeffrey. *An introduction to hydrogen bonding*. Topics in Physical Chemistry Series (Oxford University Press, USA, 1997).
- [Joh70] G. P. Johari und M. Goldstein. *Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules*. Journal of Chemical Physics **53**, 2372 (1970).
- [Joh01] G. P. Johari, O. E. Kalinovskaya und J. K. Vij. *Effects of induced steric hindrance on the dielectric behavior and H bonding in the supercooled liquid and vitreous alcohol*. Journal of Chemical Physics **114**, 4634 (2001).
- [Jör00] T. Jörg, R. Böhmer, H. Sillescu und H. Zimmermann. *Isotope effects on the dynamics of a supercooled van der Waals liquid*. Europhysics Letters **49**, 748 (2000).
- [Kaa02] U. Kaatze, R. Behrends und R. Pottel. *Hydrogen network fluctuations and dielectric spectrometry of liquids*. Journal of Non-Crystalline Solids **305**, 19 (2002).
- [Kal00] O. E. Kalinovskaya und J. K. Vij. *The exponential dielectric relaxation dynamics in a secondary alcohol's supercooled liquid and glassy states*. Journal of Chemical Physics **112**, 3262 (2000).
- [Kir03] T. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil und F. Fujara. *A deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate. Part II: Coupling of rotational and translational dynamics of water*. Physical Chemistry Chemical Physics **5**, 5247 (2003).
- [Koh54] R. Kohlrausch. *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidner Flasche*. Annalen der Physik **91**, 56 (1854).
- [Kon66] R. Kono, T. A. Litovitz und G. E. McDuffie. *Comparison of dielectric and mechanical relaxation processes in glycerol n-propanol mixtures*. Journal of Chemical Physics **45**, 1790 (1966).
- [Kru12] D. Kruk, A. Herrmann und E. Rössler. *Field-cycling NMR relaxometry of viscous liquids and polymers*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **63**, 33 (2012).
- [Kud97] A. Kudlik. *Dielektrische Spektroskopie an organischen Glasbildnern - Ein Beitrag zur Linienform der dynamischen Suszeptibilität*. Dissertation, Universität Bayreuth (1997).
- [Led11] C. Lederle, W. Hiller, C. Gainaru und R. Böhmer. *Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane: II. A comparison of rotational and translational motions*. Journal of Chemical Physics **134**, 064512 (2011).
- [Leh10] J. Lehtola, M. Hakala und K. Hämäläinen. *Structure of liquid linear alcohols*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 6426 (2010).
- [Lev82] V. Levin und Y. Feldman. *Dipole relaxation in normal aliphatic alcohols*. Chemical Physics Letters **87**, 162 (1982).

- [Lid02] D. R. Lide. *CRC-Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton Florida, 2002), 85 Edition.
- [Lud95] R. Ludwig, M. D. Zeidler und T. C. Farrar. *Molecular dynamics in lower alcohols*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **189**, 19 (1995).
- [Lus07] S. A. Lusceac, I. Roggatz, J. Gmeiner und E. Rössler. *²H Nuclear magnetic resonance study on the molecular motion in cyanoadamantane. II. Orientationally ordered and glassy crystalline phase*. Journal of Chemical Physics **126**, 014701 (2007).
- [Lyo56] T. Lyon und T. A. Litovitz. *Ultrasonic relaxation in normal propyl alcohol*. Journal of Applied Physics **27**, 179 (1956).
- [Mac02] J. L. MacCallum und D. P. Tieleman. *Structures of neat and hydrated 1-octanol from computer simulations*. Journal of the American Chemical Society **124**, 15085 (2002).
- [Mag08] C. Maggi. *Präsentation von C. Magi: International workshop on fragility of viscous liquids: Cause(s) and consequences, Copenhagen, 8-10 October 2008* (2008). <http://glass.ruc.dk/fragility/proceedings/Maggi.pdf> ; aufgerufen am 08.08.2012.
- [Mar10] D. Marx, A. Chandra und M. E. Tuckerman. *Aqueous basic solutions: Hydroxide solvation, structural diffusion, and comparison to the hydrated proton*. Chemical Reviews **110**, 2174 (2010).
- [Mec88] S. Meckl und M. Zeidler. *Self-diffusion measurements of ethanol and propanol*. Molecular Physics **63**, 85 (1988).
- [Moy73] C. Moynihan, L. Boesch und N. LaBerge. *Decay function for electric-field relaxation in-vitreous ionic conductors*. Physics and Chemistry of Glasses **14**, 122 (1973).
- [Moy76] C. T. Moynihan, P. B. Macedo, C. J. Montrose, C. J. Montrose, P. K. Gupta, M. A. DeBolt, J. F. Dill, B. E. Dom, P. W. Drake, A. J. Easteal, P. B. Elterman, R. P. Moeller, H. Sasabe und J. A. Wilder. *Structural relaxation in vitreous materials*. Annals of the New York Academy of Sciences **279**, 15 (1976).
- [Mur93] S. S. N. Murthy und S. K. Nayak. *Experimental study of the nature of the glass transition process in monohydroxy alcohols*. Journal of Chemical Physics **99**, 5362 (1993).
- [Mur94] S. S. N. Murthy, J. Sobhanadri und Gangasharan. *The origin of β -relaxation in organic glasses*. Journal of Chemical Physics **100**, 4601 (1994).
- [Mur02] S. S. N. Murthy und M. Tyagi. *Experimental study of the high frequency relaxation process in monohydroxy alcohols*. Journal of Chemical Physics **117**, 3837 (2002).
- [Nad98] H. Nadolny, A. Volmari und H. Weingärtner. *Orientational dynamics of hydrogen-bonded liquids - A comparative study of dielectric and nuclear magnetic relaxation in n-butanol-tetrachloromethane mixtures*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **102**, 866 (1998).
- [Nel10] H. Nelson, A. Nowaczyk, C. Gainaru, S. Schildmann, B. Geil und R. Böhmer. *Deuteron nuclear magnetic resonance and dielectric study of host and guest dynamics in KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrate*. Physical Review B **81**, 224206 (2010).

-
- [Nga00] K. L. Ngai. *Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances*. Journal of Non-Crystalline Solids **275**, 7 (2000).
- [Noa71] F. Noack. *Nuclear magnetic relaxation spectroscopy*, Volume 3 (Springer, Berlin, 1971).
- [Now10] A. Nowaczyk. *Die Gastdynamik von Tetrahydrofuran in Clathrat-Hydraten*. Dissertation, Technische Universität Dortmund (2010).
- [Now12a] A. Nowaczyk. *Persönliche Notiz* (2012).
- [Now12b] A. Nowaczyk, H. Nelson, C. Gainaru, S. Schildmann, B. Geil und R. Böhmer. *Geplante Veröffentlichung* (2012).
- [Ost43] G. Oster und J. G. Kirkwood. *The influence of hindered molecular rotation on the dielectric constants of water, alcohols, and other polar liquids*. The Journal of Chemical Physics **11**, 175 (1943).
- [Pak48] G. E. Pake. *Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: Fine structure of the proton line*. Journal of Chemical Physics **16**, 327 (1948).
- [Pao05] M. Paolantoni, P. Sassi, A. Morresi und R. S. Cataliotti. *Infrared study of 1-octanol liquid structure*. Chemical Physics **310**, 169 (2005).
- [Paw11] S. Pawlus, M. Paluch und A. Grzybowski. *Communication: Thermodynamic scaling of the Debye process in primary alcohols*. Journal of Chemical Physics **134**, 041103 (2011).
- [Per07] J. Perlo, F. Casanova und B. Blümich. *Ex situ NMR in highly homogeneous fields: ^1H spectroscopy*. Science **315**, 1110 (2007).
- [Pet99] P. Petong, R. Pottel und U. Kaatze. *Dielectric relaxation of H-bonded liquids. Mixtures of ethanol and n-hexanol at different compositions and temperatures*. Journal of Physical Chemistry A **103**, 6114 (1999).
- [Pre92] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling. *Numerical recipes in C* (Cambridge University Press, 1992), 2. Edition.
- [Pre09] D. Prevosto, S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. Rolla und K. Ngai. *Does the entropy and volume dependence of the structural α -relaxation originate from the Johari-Goldstein β -relaxation?* Journal of Non-Crystalline Solids **355**, 705 (2009).
- [Pre12] M. Preuß, C. Gainaru, T. Hecksher, S. Bauer, J. C. Dyre, R. Richert und R. Böhmer. *Experimental studies of Debye-like process and structural relaxation in mixtures of 2-ethyl-1-hexanol and 2-ethyl-1-hexyl bromide*. Journal of Chemical Physics (2012). Eingereicht.
- [Pös91] M. Pöschl, G. Althoff, S. Killie, E. Wenning und H. G. Hertz. *Investigation of complex intramolecular motion in supercooled liquids*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **95**, 1084 (1991).
- [Pös94] M. Pöschl und H. G. Hertz. *Intramolecular thermal motions in liquid n-propanol (+ glycerol), a proton magnetic relaxation study. 2*. Journal of Physical Chemistry **98**, 8195 (1994).
-

- [Qi00] F. Qi, K. U. Schug, S. Dupont, A. Döß, R. Böhmer, H. Sillescu, H. Kolshorn und H. Zimmermann. *Structural relaxation of the fragile glass-former propylene carbonate studied by nuclear magnetic resonance*. Journal of Chemical Physics **112**, 9455 (2000).
- [Qi01] F. Qi, R. Böhmer und H. Sillescu. *The methyl group as a built-in probe of the glassy dynamics in propylene carbonate*. Physical Chemistry Chemical Physics **3**, 4022 (2001).
- [Qi03] F. Qi, T. El Goresy, R. Böhmer, A. Döß, G. Diezemann, G. Hinze, H. Sillescu, T. Blochowicz, C. Gainaru, E. A. Rössler und H. Zimmermann. *Nuclear magnetic resonance and dielectric spectroscopy of a simple supercooled liquid: 2-methyl tetrahydrofuran*. Journal of Chemical Physics **118**, 7431 (2003).
- [Rei10] A. Reiser, G. Kasper, C. Gainaru und R. Böhmer. *Communications: High-pressure dielectric scaling study of a monohydroxy alcohol*. Journal of Chemical Physics **132**, 181101 (2010).
- [Rol06] C. M. Roland, S. Bair und R. Casalini. *Thermodynamic scaling of the viscosity of van der waals, H-bonded, and ionic liquids*. Journal of Chemical Physics **125**, 124508 (2006).
- [Rol08] C. M. Roland, R. Casalini, R. Bergman und J. Mattsson. *Role of hydrogen bonds in the supercooled dynamics of glass-forming liquids at high pressures*. Physical Review B **77**, 012201 (2008).
- [Rös84] E. Rössler und H. Sillescu. *^2H NMR study of supercooled toluene*. Chemical Physics Letters **112**, 94 (1984).
- [Rös90] E. A. Rössler, M. Taupitz, K. Börner, M. Schulz und H. Vieth. *A simple method analyzing ^2H nuclear magnetic resonance line shapes to determine the activation energy distribution of mobile guest molecules in disordered systems*. Journal of Chemical Physics **92**, 5847 (1990).
- [Rös91] E. A. Rössler und H. Sillescu. *Organic Glasses & Polymers*. J. Zarzycki (Editor), in: *Materials Science and Technology Vol. 9: Glasses and Amorphous Materials*, Kapitel 11 (Verlag Chemie, Weinheim, 1991).
- [Rös94] E. Rössler, J. Tauchert und P. Eiermann. *Cooperative reorientations, translational motions, and rotational jumps in viscous liquids*. Journal of Physical Chemistry **98**, 8173 (1994).
- [Sch85] C. Schmidt, K. Kuhn und H. Spiess. *Distribution of correlation times in glassy polymers from pulsed deuterium NMR*. W. Wilke (Editor), in: *Frontiers in Polymer Science*, Volume 71 von *Progress in Colloid and Polymer Science*, (71–76) (Springer Berlin, 1985).
- [Sch88] C. Schmidt, B. Blümich und H. Spiess. *Deuteron two-dimensional exchange NMR in solids*. Journal of Magnetic Resonance **79**, 269 (1988).
- [Sch90] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann und H. Sillescu. *Nonexponential ^2H spin-lattice relaxation as a signature of the glassy state*. Chemical Physics Letters **166**, 381 (1990).
- [Sch91] W. Schnauss. *^2H NMR Relaxationsuntersuchungen an niedermolekularen organischen Glasbildnern im viskosen Bereich und im Glas*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1991).

- [Sch92] W. Schnauss, F. Fujara und H. Sillescu. *The molecular dynamics around the glass transition and in the glassy state of molecular organic systems: A ^2H - nuclear magnetic resonance study*. Journal of Chemical Physics **97**, 1378 (1992).
- [Sch95] D. Schaefer, J. Leisen und H. W. Spiess. *Experimental aspects of multidimensional exchange Solid-State NMR*. Journal of Magnetic Resonance, Series A **115**, 60 (1995).
- [Sch96] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl und R. V. Chamberlin. *Nonresonant spectral hole burning in the slow dielectric response of supercooled liquids*. Science **274**, 752 (1996).
- [Sch01] S. Schwerdtfeger, F. Köhler, R. Pottel und U. Kaatze. *Dielectric relaxation of hydrogen bonded liquids: Mixtures of monohydric alcohols with n-alkanes*. Journal of Chemical Physics **115**, 4186 (2001).
- [Sch03] A. Schönhals. *Molecular dynamics in polymer model systems*. F. Kremer und A. Schönhals (Editoren), in: *Broadband Dielectric Spectroscopy, Kapitel 7* (Springer, Berlin, 2003).
- [Sch09] S. Schildmann, A. Nowaczyk, B. Geil, C. Gainaru und R. Böhmer. *Water dynamics on the hydrate lattice of a tetrabutyl ammonium bromide semicrathrate*. Journal of Chemical Physics **130**, 104505 (2009).
- [Sch11] S. Schildmann, A. Reiser, R. Gainaru, C. Gainaru und R. Böhmer. *Nuclear magnetic resonance and dielectric noise study of spectral densities and correlation functions in the glass forming monoalcohol 2-ethyl-1-hexanol*. Journal of Chemical Physics **135**, 174511 (2011).
- [Sen02] J. Senker und E. A. Rössler. *Determination of the local disorder in the polyamorphic phases of triphenyl phosphite*. Journal of Physical Chemistry B **106**, 7592 (2002).
- [SG93] N. Shaker-Gaafar, N. Karger, S. Wappmann und H.-D. Lüdemann. *p,T-Dependence of self-diffusion in liquid ethanol and the propanols*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **97**, 805 (1993).
- [Sil12] P. Sillren, J. Bielecki, J. Mattsson, L. Börjesson und A. Matic. *A statistical model of hydrogen bond networks in liquid alcohols*. Journal of Chemical Physics **136**, 094514 (2012).
- [Sin12] L. P. Singh und R. Richert. *'Watching' hydrogen bonded structures in an alcohol convert from rings to chains*. Physical Review Letters (2012). Eingereicht.
- [Sli78] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance* (Springer Verlag, Berlin, 1978).
- [Spi78] H. W. Spiess. *Rotation of molecules and nuclear spin relaxation*. P. Diehl, E. Fluck und K. R. (Editoren), in: *NMR Basic Principles and Progress: Dynamic NMR Spektroskopie*, Volume 15, (55) (Springer, Berlin, 1978).
- [SR91] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Nature of nonexponential loss of correlation above the glass transition investigated by multidimensional NMR*. Physical Review Letters **66**, 3020 (1991).
- [SR94] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (Academic Press, London, 1994).

- [Ste27] G. W. Stewart und R. M. Morrow. *X-ray diffraction in liquids: Primary normal alcohols*. Physical Review **30**, 232 (1927).
- [Tak99] Y. Takagi, T. Yano, M. Mikami und S. Kojima. *Temperature dependence of depolarized spectra in n-propanol*. Physica B: Condensed Matter **263-264**, 306 (1999).
- [Tam26] G. Tammann und W. Hesse. *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **156**, 245 (1926).
- [Tha08] M. S. Thayyil, S. Capaccioli, D. Prevosto und K. L. Ngai. *Is the Johari-Goldstein β -relaxation universal?* Philosophical Magazine **88**, 4007 (2008).
- [Tom07] M. Tomsic, M., A. Jamnik, G. Fritz-Popovski, O. Glatter und L. Vlcek. *Structural properties of pure simple alcohols from ethanol, propanol, butanol, pentanol, to hexanol: Comparing monte carlo simulations with experimental SAXS data*. Journal of Physical Chemistry B **111**, 1738 (2007).
- [Tom09] E. Tombari, C. Ferrari, G. Salvetti und G. P. Johari. *Specific heat relaxation of an alcohol and implications for dielectric comparison*. Journal of Chemical Physics **130**, 124505 (2009).
- [Tor82] D. A. Torchia und A. Szabo. *Spin-lattice relaxation in solids*. Journal of Magnetic Resonance **49**, 107 (1982).
- [Twe71] H. Tweer, J. H. Simmons und P. B. Macedo. *Application of the environmental relaxation model to the temperature dependence of the viscosity*. Journal of Chemical Physics **54**, 1952 (1971).
- [Tyr84] H. Tyrrell und K. Harris. *Diffusion in liquids: A theoretical and experimental study* (Butterworths, London, 1984).
- [Vah95] K. S. Vahvaselkä, R. Serimaa und M. Torkkeli. *Determination of liquid structures of the primary alcohols methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol and 1-octanol by x-ray scattering*. Journal of Applied Crystallography **28**, 189 (1995).
- [Ver74] H. Versmold. *NMR studies of reorientational motion in ethanol and ethanol glycerol mixtures*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **78**, 1318 (1974).
- [vK92] N. G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North Holland, 1992), revised and enlarged edition Edition.
- [Vog21] H. Vogel. *Das Temperaturunabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*. Physikalische Zeitschrift **22**, 106 (1921).
- [Vog00a] M. Vogel. *^2H -NMR-Untersuchung der Sekundärrelaxation in organischen Glasbildnern*. Dissertation, Universität Bayreuth (2000).
- [Vog00b] M. Vogel und E. Rössler. *Effects of various types of molecular dynamics on 1D and 2D ^2H NMR studied by random walk simulations*. Journal of Magnetic Resonance **147**, 43 (2000).

- [Vog01a] M. Vogel und E. Rössler. *Slow β process in simple organic glass formers studied by one- and two-dimensional ^2H nuclear magnetic resonance. I.* Journal of Chemical Physics **114**, 5802 (2001).
- [Vog01b] M. Vogel und E. Rössler. *Slow β process in simple organic glass formers studied by one- and two-dimensional ^2H nuclear magnetic resonance. II. Discussion of motional models.* Journal of Chemical Physics **115**, 10883 (2001).
- [Vog04] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert und A. Heuer. *Origin of nonexponential relaxation in a crystalline ionic conductor: A multidimensional ^{109}Ag NMR study.* Physical Review B **69**, 094302 (2004).
- [Vog06] M. Vogel und T. Torbrugge. *Ion and polymer dynamics in polymer electrolytes PPO- LiClO_4 . I. Insights from NMR line-shape analysis.* Journal of Chemical Physics **125**, 054905 (2006).
- [Vrh11] A. Vrhovsek, O. Gereben, A. Jamnik und L. Pusztai. *Hydrogen bonding and molecular aggregates in liquid methanol, ethanol, and 1-propanol.* Journal of Physical Chemistry B **115**, 13473 (2011).
- [vS06] M. von Smoluchowski. *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen.* Annalen der Physik **326**, 756 (1906).
- [Wag13] K. W. Wagner. *Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika.* Annalen der Physik **345**, 817 (1913).
- [Wan04] L. Wang und R. Richert. *Dynamics of glass-forming liquids. IX. Structural versus dielectric relaxation in monohydroxy alcohols.* Journal of Chemical Physics **121**, 11170 (2004).
- [Wan05] L. Wang, S. Shahriari und R. Richert. *Diluent effects on the Debye-type dielectric relaxation in viscous monohydroxy alcohols.* Journal of Physical Chemistry B **109**, 23255 (2005).
- [Wan07] L. Wang und R. Richert. *Glass transition dynamics and boiling temperatures of molecular liquids and their isomers.* Journal of Physical Chemistry B **111**, 3201 (2007).
- [Wan08] L. Wang, Y. Tian, R. Liu und R. Richert. *Calorimetric versus kinetic glass transitions in viscous monohydroxy alcohols.* Journal of Chemical Physics **128**, 084503 (2008).
- [Web75] W. Weber. *Über die Druckabhängigkeit der Viskosität von Alkohol-Wasser-Gemischen.* Rheologica Acta **14**, 1012 (1975).
- [Wic54] E. Wicke, M. Eigen und T. Ackermann. *Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wässriger Lösung.* Zeitschrift für Physikalische Chemie **1**, 340 (1954).
- [Wil70] G. Williams und D. C. Watts. *Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function.* Transactions of the Faraday Society **66**, 80 (1970).
- [Win03a] M. Wind, R. Graf, A. Heuer und H. W. Spiess. *Structural relaxation of polymers at the glass transition: Conformational memory in poly(*n*-alkylmethacrylates).* Physical Review Letters **91**, 155702 (2003).

- [Win03b] M. Winterlich, G. Diezemann, H. Zimmermann und R. Böhmer. *Microscopic origin of the nonexponential dynamics in a glassy crystal*. Physical Review Letters **91**, 235504 (2003).
- [Win05] M. Winterlich, R. Böhmer, G. Diezemann und H. Zimmermann. *Rotational motion in the molecular crystals meta- and ortho-carborane studied by deutron nuclear magnetic resonance*. Journal of Chemical Physics **123**, 094504 (2005).
- [Woe62] D. E. Woessner. *Nuclear spin relaxation in ellipsoids undergoing rotational brownian motion*. Journal of Chemical Physics **37**, 647 (1962).
- [Woe65] D. E. Woessner. *Nuclear magnetic dipole-dipole relaxation in molecules with internal motion*. Journal of Chemical Physics **42**, 1855 (1965).
- [Zac35] W. H. Zachariasen. *The liquid "structure" of methyl alcohol*. Journal of Chemical Physics **3**, 158 (1935).
- [Zor07] L. Zoranic, F. Sokolic und A. Perera. *Microstructure of neat alcohols: A molecular dynamics study*. Journal of Chemical Physics **127**, 024502 (2007).

Publikationsverzeichnis

Publikationen

- S. Schildmann, A. Schöler, A. Nowaczyk, B. Geil, R. Böhmer, *Salty Water in KOH Doped Hexagonal Ice: A Proton and Deuteron NMR Study*, Appl. Magn. Reson., akzeptierte Veröffentlichung, DOI: 10.1007/s00723-012-0414-x (2012)
- S. Schildmann, A. Reiser, R. Gainaru, C. Gainaru, R. Böhmer, *Nuclear magnetic resonance and dielectric noise study of spectral densities and correlation functions in the glass forming monoalcohol 2-ethyl-1-hexanol*, J. Chem. Phys. **135**, 174511/1-11 (2011)
- C. Gainaru, S. Schildmann, R. Böhmer, *Surface and confinement effects on the dielectric relaxation of a monohydroxy alcohol*, J. Chem. Phys. **135**, 174510/1-5 (2011)
- C. Gainaru, S. Kastner, F. Mayr, P. Lunkenheimer, S. Schildmann, H. J. Weber, W. Hiller, A. Loidl, R. Böhmer, *Hydrogen-bond equilibria and life times in a monohydroxy alcohol*, Phys. Rev. Lett. **107**, 118304/1-5 (2011)
- C. Gainaru, R. Meier, S. Schildmann, C. Lederle, W. Hiller, E. A. Rössler, R. Böhmer, *Nuclear-magnetic-resonance measurements reveal the origin of the Debye process in monohydroxy alcohols*, Phys. Rev. Lett. **105**, 258303/1-4 (2010)
- H. Nelson, A. Nowaczyk, C. Gainaru, S. Schildmann, B. Geil, R. Böhmer, *Deuteron nuclear magnetic resonance and dielectric study of host and guest dynamics in KOH doped tetrahydrofuran clathrate hydrate*, Phys. Rev. B **81**, 224206/1-10 (2010)
- A. Nowaczyk, S. Schildmann, B. Geil, R. Böhmer, *Guest motion in tetrahydrofuran clathrate hydrate studied by deuteron nuclear magnetic resonance*, Phys. Rev. B **80**, 144303/1-9 (2009)
- S. Schildmann, A. Nowaczyk, B. Geil, C. Gainaru, R. Böhmer, *Water dynamics on the hydrate lattice of a tetra-butyl ammonium bromide semi-clathrate*, J. Chem. Phys. **130**, 104505/1-10 (2009)

Konferenzbeiträge

- S. Schildmann, C. Gainaru, W. Hiller, S. Kastner, F. Mayr, P. Lunkenheimer, H. J. Weber, A. Loidl, R. Böhmer, *Towards an understanding of the debyelike relaxation in supercooled alcohols: Dielectric, NMR, and NIR studies of transient hydrogen-bonded chains: XIX. International Conference on "Horizons in Hydrogen Bond Research"*, prämiertes Poster, Göttingen (2011)

- S.Schildmann, C. Gainaru, R. Böhmer, *The elusive nature of the Debye process in monohydroxy alcohols: A new approach with ^2H -NMR techniques*: DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Vortrag, Regensburg (2010)
- S. Schildmann, *Monohydroxy alcohols: Search for the origin of Debye process* Vortrag, Summer school 2009: Aging of slowly relaxing systems, Søminestationen, Dänemark (2009)
- S. Schildmann, A. Nowaczyk, B. Geil, C. Gainaru, R. Böhmer, *Water dynamics on the hydrate lattice of a tetra-butyl ammonium bromide semi-clathrate*: DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Poster, Dresden (2009)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in den vergangenen Jahren tatkräftig unterstützen und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank geht an Prof. Dr. Roland Böhmer. Er hat mir erst die Möglichkeit geboten, dieses spannende und vielseitige Thema zu bearbeiten. Vielen Dank für die angenehmen Diskussionen und kreativen Anregungen, und den nötigen Freiraum, eigene Ideen zu verfolgen.

Prof. Dr. Burkhard Geil danke ich für die Einführung in die Welt der random-walk Simulationen und der Hilfestellung bei diversen Ausflügen in die Chemie.

Besonders möchte ich mich bei Dr. Catalin Gainaru bedanken, der durch seine unzähligen Ratschläge und Anmerkungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls E3 danke ich für das wunderbare Arbeitsklima und die vielen Diskussionen, auch abseits der Physik, wodurch die Zeit mir stets gut in Erinnerung bleiben wird.

Anja Sapsford und Angelika Sommer danke ich für die stetige Hilfsbereitschaft bei allerhand technischen wie auch administrativen Fragestellungen.

Ohne die gemeinsamen Einrichtungen wie dem Präparationslabor oder der mechanischen Werkstatt wäre vieles in dieser Arbeit nicht so reibungslos verlaufen, sodass auch ihnen mein Dank gilt.

Ein herzliches Dankeschön geht an Sarah-Christin Lonkowski und Matthias Fahling für ein aufmerksames Korrekturlesen dieser Arbeit mit vielen nützlichen Anregungen.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Eltern bedanken, die immer an mich geglaubt haben und auf deren Unterstützung ich stets vertrauen kann.

Abschließend geht mein herzlichster Dank an meine Lebensgefährtin Cordula für ihre Unterstützung und ihren Rückhalt. Danke für deine Liebe!