

**$^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR-  
Untersuchungen der ultralangsamem  
Wassermoleküldynamik in  
Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat  
und hexagonalem Eis**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium

vorgelegt von

**Mischa Adjei-Acheamfour**

– Mai 2016 –

Eingereicht am: 13.05.2016

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer
2. Gutachter: Prof. Dr. Franz Fajara
3. Gutachter: Prof. Dr. Gregor Diezemann

*“Theorie ohne Praxis ist leer,  
Praxis ohne Theorie ist blind!”*  
nach Immanuel Kant (1787)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Zentrallinien-NMR an stark quadrupolar gestörten Systemen</b>	<b>5</b>
2.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie	6
2.2. Sphärischen Tensoroperatoren	7
2.3. Quadrupolwechselwirkung in Störungsrechnung 1. und 2. Ordnung	8
2.4. Die Zentrallinie	14
2.4.1. Selektive Anregung der Zentrallinie	14
2.4.2. Single Transition Operatoren	18
2.4.3. Zentrallinien-Unterraum	19
2.5. Die Hahn-Echo-Pulssequenz	20
2.6. Die stimulierte Echo-Pulssequenz	24
2.6.1. Die Dreipulsfolge	25
2.6.2. Erweiterung auf eine Vielpulsfolge	28
2.7. Untersuchung von dynamischen Prozessen	29
2.7.1. Faktorisierung von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen	30
2.7.2. Stimulierte Echo-Spektroskopie	31
2.7.3. Zweidimensionale Austauschspektroskopie	33
2.7.4. Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen	36
2.8. Relaxationsprozesse	41
<b>3. Eigenschaften und Präparation der Proben</b>	<b>47</b>
3.1. Das Wassermolekül	47
3.1.1. Geometrische Eigenschaften	48
3.1.2. Quadrupolare Eigenschaften	48
3.2. Eisregeln und Gitterdynamik	50
3.3. Hexagonales Eis	52
3.3.1. Kristallstruktur	52
3.3.2. Präparation	52
3.4. THF-Clathrat-Hydrat	54
3.4.1. Kristallstruktur	55
3.4.2. Präparation	56
<b>4. Experimentelle Resultate und Auswertung</b>	<b>59</b>
4.1. THF-Clathrat-Hydrat	59
4.1.1. Experimentelle Details	60
4.1.2. Eindimensionale Spektren	60
4.1.3. Relaxationsmessungen	67

4.1.4.	Stimulierte Echo-Spektroskopie . . . . .	71
4.1.5.	Zweidimensionale Austauschspektren . . . . .	87
4.1.6.	Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen . . . . .	98
4.2.	Hexagonales Eis . . . . .	104
4.2.1.	Experimentelle Details . . . . .	104
4.2.2.	Eindimensionale Spektren . . . . .	105
4.2.3.	Relaxationsmessungen . . . . .	109
4.2.4.	Stimulierte Echo-Spektroskopie . . . . .	110
<b>5.</b>	<b>Diskussion</b>	<b>119</b>
5.1.	Ein einfaches Bewegungsmodell für den lokalen Prozess . . . . .	120
5.1.1.	Beschreibung des einfachen Bewegungsmodells . . . . .	120
5.1.2.	Bewegungsmodell von Ratcliffe et al. . . . .	123
5.1.3.	Bewegungsmodell von B. Geil et al. . . . .	124
5.1.4.	Zusammenfassung . . . . .	126
5.2.	Korrelationszeiten und Aktivierungsenergien . . . . .	126
5.2.1.	Arrhenius-Verlauf des schnellen lokalen Prozesses . . . . .	127
5.2.2.	Nicht-Exponentialität des schnellen lokalen Prozesses . . . . .	132
5.2.3.	Der langsame Prozess . . . . .	135
5.2.4.	Zusammenfassung . . . . .	136
5.3.	Die Sprunggeometrie des lokalen Prozesses . . . . .	137
5.3.1.	Berücksichtigung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung . . . . .	137
5.3.2.	Evolutionszeitabhängige Endzustandskorrelationen . . . . .	140
5.3.3.	Zweidimensionale Austauschspektroskopie . . . . .	148
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>151</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>
	<b>Publikationen des Autors</b>	<b>165</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>167</b>
A.1.	Phasenzyklen . . . . .	167
A.2.	Ergänzungen zu Simulationen und Berechnungen . . . . .	187
A.2.1.	Superoperator-Formalismus . . . . .	187
A.2.2.	Güte der Zentrallinien-Näherung . . . . .	188
A.2.3.	Satellitenbeiträge . . . . .	190
A.2.4.	Anfangs- und Endzustandskorrelationen für isotrope Bewegungen . . . . .	193
A.2.5.	Random-Walk Simulationen . . . . .	197
A.2.6.	Endzustandskorrelation des Sechs-Platz-Modells für hohe Evolutionszeiten . . . . .	199
A.3.	Ergänzende Messdaten . . . . .	200
A.3.1.	Messungen an der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe . . . . .	200
A.3.2.	Protonenentkopplungsexperimente am THF-Clathrat-Hydrat . . . . .	202
	<b>Danksagung</b>	<b>207</b>

# 1. Einleitung

Um viele biologische und chemische Systeme sowie vom Menschen hergestellte Produkte und Materialien besser verstehen und/oder optimieren zu können, sind fundierte Kenntnisse über dessen Struktur und Dynamik auf mikroskopischer Ebene unabdingbar. Eine Analyse­methode, welche einen solchen Informationszugriff ermöglicht, ist die magnetische Kernresonanzspektroskopie. Der Effekt der magnetischen Kernresonanz (NMR, engl. „Nuclear Magnetic Resonance“) bildet die Grundlage für eines der wichtigsten spektroskopischen Verfahren für Physiker, Chemiker und Materialwissenschaftler. Mit dieser Messmethode lassen sich strukturelle und dynamische Eigenschaften von unterschiedlichsten Systemen untersuchen. Dies geschieht oft durch Manipulation der Probenmagnetisierung mittels Einstrahlung elektromagnetischer Radiofrequenzpulse. Die Palette der zu untersuchenden Proben reicht dabei von Flüssigkeiten, Polymeren, kristallinen und amorphen Festkörpern bis hin zu einzelnen Molekülen. Die Magnetresonanztomographie (MRT), auch als Kernspintomographie bekannt, ist ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich der NMR im Bereich der medizinischen bildgebenden Diagnostik.

Für Festkörperproben ist ein sehr großer Anteil an NMR-aktiven Atomkernen nur eingeschränkt nutzbar. Die Ursache dafür ist die technische Limitierung der Einstrahlzeiten von Radiofrequenzpulsen auf eine untere Grenze von wenigen Mikrosekunden für den Großteil der NMR-Spektrometer. Bei sehr starken internen anisotropen Wechselwirkungen ist daher ein entsprechendes NMR-Spektrum für das spektrale Anregungsfenster eines Radiofrequenzpulses zu breit. Es kann dann nur zum Teil - also selektiv - angeregt werden. Die Folge ist, dass viele bis heute etablierte Festkörper-NMR-Verfahren nur für einige wenige Isotope verwendet werden können. Ein sehr wichtiges Festkörper-NMR-Verfahren im Hinblick auf die Detektion von dynamischen Prozessen ist dabei die stimulierte Echo-Spektroskopie. Sie erlaubt die modellunabhängige Detektion von molekularen und ionischen Bewegungen im Millisekunden- bis Sekundenbereich, dem sogenannten Bereich der ultralangsam­en Dynamik, mit internen anisotropen Wechselwirkungen wie der chemischen Verschiebung oder der Quadrupolwechselwirkung (in Störungsrechnung 1. Ordnung) als Informations­träger. Auf dieser Methode bauen weitere Untermethoden auf, wie z. B. die Aufnahme von

zweidimensionalen Austauschpektren, welche für die Erstellung eines Bewegungsmodells hilfreich sein können.

Zu den wenigen aber wichtigen Kernen, bei denen die oben erwähnte Limitierung der Pulslängendauer nicht greift, gehören Spin-1/2-Kerne wie z.B.  $^{13}\text{C}$  [SR94], bei denen das gesamte NMR-Spektrum typischerweise durch die dominierende chemische Verschiebungswchselwirkung verbreitert ist. Wird die Verbreiterung des Spektrums hauptsächlich durch die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung verursacht, welche für Kernspins  $I > 1/2$  auftritt, dann gibt es nur wenige aber wichtige Kerne wie z.B. das Deuteron  $^2\text{H}$  [SR94], das Lithiumisotop  $^6\text{Li}$  mit einem Kernspin von  $I = 1$  sowie die 3/2-Kerne  $^7\text{Li}$  und  $^9\text{Be}$ , welche meistens für eine Detektion von ultralangsamem Dynamik mittels der stimulierten Echo-Spektroskopie in Frage kommen. Typische Probensysteme, welche mit den erwähnten Kernen bisher untersucht worden sind, sind beispielsweise Eis- und eisartige Systeme sowie Lithiumionenleiter. Unter günstigen Umständen ist die Methode allerdings auch für andere Kerne anwendbar [Kim05, Ver01].

Aufgrund der hohen spektralen Breite von oftmals mehreren MHz ist eine nicht-selektive Anregung von stark quadrupolar gestörten Kernen nicht mehr möglich. Dadurch kann die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung nicht mehr zur Detektion von dynamischen Prozessen verwendet werden. Eine Untergruppe dieser stark quadrupolar gestörten Kerne bilden halbganzzahlige Kernspins mit  $I > 1/2$ . Um diese Gruppe von Kernspins geht es in der vorliegenden Arbeit. Diese machen einen enormen Anteil von 2/3 aller NMR-aktiven Atomkerne aus [Smi99]. Zu dieser Sorte von Kernspins zählen exemplarisch der Kern  $^{17}\text{O}$ , welcher für Eissysteme und biologische Systeme von Relevanz ist, oder auch  $^{23}\text{Na}$ , welcher sowohl für biologische Systeme als auch beispielsweise für Ionenleiter interessant ist. Aufgrund des halbganzzahligen Spins und der oftmals sehr hohen Quadrupolwechselwirkung ist mit den typischen Radiofrequenzpulslängen im Mikrosekunden-Bereich bei polykristallinen Proben nur ein bestimmter Bereich des NMR-Spektrums zugänglich, der sogenannte Zentrallinienübergang. Dieser wird allerdings nicht von der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung sondern von der Quadrupolwechselwirkung in Störungsrechnung 2. Ordnung verbreitert.

Das Ziel dieser Arbeit ist es zu zeigen, dass die stimulierte Echo-Spektroskopie und alle auf ihr aufbauenden Methoden auch bei einer selektiven Anregung der Zentrallinie mit der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung als Sonde zur Bestimmung von ultralangsamem Dynamik verwendet werden können. Dafür wird der 5/2-Kern  $^{17}\text{O}$  gewählt und als Probensysteme hexagonales Eis  $\text{I}_h$  sowie das eisartige THF-Clathrat-Hydrat.

---

In beiden Systemen wird dabei die Dynamik des Wassermoleküls untersucht. Das Verständnis der komplexen Dynamik in Eiskristallen und eisähnlichen Systemen ist für die atmosphärische [Mar00], astrophysische [For10] sowie allgemein für die Grundlagenforschung [Pet99, Sal11, BR12, FL15] von hohem Interesse. Das liegt unter anderem daran, dass die Kryosphäre zusammen mit den Eisvorkommen in der Atmosphäre eine sehr wichtige Rolle für das globale Klimasystem spielt. Auch in und außerhalb unseres Sonnensystems existieren fernab der Erde große Mengen an Eis.

Einige interessante und noch ungeklärte Fragestellungen in der Grundlagenforschung sind beispielsweise folgende: Was ist die Struktur der Eisoberfläche und wie unterscheidet sie sich vom inneren Volumen? Was sind die molekularen Prozesse, die für einen Phasenübergang von einer Eisphase in eine andere sorgen? Was ist der elementare Schritt, der für einen langreichweitigen Transport von Protonen (oder des gesamten Wassermoleküls) verantwortlich ist? Zur Beantwortung dieser und noch weiterer Fragen werden die dynamischen Prozesse in solchen Systemen bereits seit langer Zeit mit verschiedenen experimentellen Techniken untersucht. Die NMR-Spektroskopie spielt dabei eine unerlässliche Rolle, da die verschiedenen NMR-Methoden es ermöglichen, die rotatorischen und translativen Bewegungsprozesse des Wassermoleküls auf einer großen Zeitskala zu untersuchen. Dabei kann darüber hinaus auch die Geometrie der Dynamik mit Hilfe der NMR erforscht werden, was notwendig ist um entsprechende Bewegungsmodelle der untersuchten Prozesse zu erstellen und/oder zu überprüfen.

Für das Studium der Bewegungsprozesse des Wassermoleküls kommen die Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  und  $^{17}\text{O}$  in Frage. Die Deuteronen werden sehr häufig verwendet, um langsame Dynamik an Eisphasen sowie an Clathrat-Hydraten mit Hilfe von Linienformanalysen [Wit88, Gar74, Dav78, BV01] und der stimulierten Echo-Spektroskopie [Fuj88, Gei05, Kir03b, Nel13, Sch09a] zu untersuchen. Die Protonen werden hingegen relativ selten verwendet [Wit88]. Innerhalb der letzten zehn Jahre ist auch der  $^{17}\text{O}$ -Kern zur Untersuchung der Wasserdynamik mit Hilfe von Linienformanalysen und Relaxationszeiten am hexagonalen Eis und THF-Clathrat-Hydrat herangezogen worden [Gro05, Ba11, Yam14].

Es ist davon auszugehen, dass die stimulierte  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Echo-Spektroskopie an Eis und eisartigen Proben neben dem methodischen Aspekt aus folgenden Gründen auch einen wichtigen Beitrag zur Untersuchung der Wassermoleküldynamik in Eis- und eisartigen Systemen liefern kann:

1. Die Deuteronen-NMR zum Studium der Wassermoleküldynamik hat in Eis und eisartigen Proben den entscheidenden Nachteil, dass die Relaxationszeiten der Magnetisierung oft in der Größenordnung von 1000 s und höher liegen. Dies erhöht die

benötigte Messzeit und die Kosten für Kühlmittel. Dies ist ein Grund, warum in dem ultralangsamem Zeitregime bisher relativ wenige Eisphasen mit der  $^2\text{H}$ -NMR untersucht worden sind. Aufgrund der deutlich höheren Quadrupolwechselwirkung bei der Sauerstoff-NMR ist zu erwarten, dass die entsprechende Relaxationszeit um mindestens eine Größenordnung kleiner ist. Somit ist als erster Vorteil eine Zeit- und Kostenersparnis zu erwarten.

2. Die Sauerstoff-NMR erlaubt eine neue Sichtweise der Molekulardynamik. Während die Deuteronen-NMR die Reorientierung der O–D-Bindungsachse abbildet, ist mit dem Sauerstoff-17-Isotop die Bewegung des gesamten Wassermoleküls detektierbar.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: In Kapitel 2 wird auf die für diese Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen in Hinblick auf die Zentrallinien-NMR im Allgemeinen, sowie hinsichtlich der Messmethoden zum Studium von ultralangsamem Dynamik eingegangen. Das nächste Kapitel geht näher auf die Eigenschaften und auf die Präparation der hexagonalen Eis- und THF-Clathrat-Hydrat-Proben ein. Im 4. Kapitel werden die experimentellen Resultate sowie deren Auswertung präsentiert. Im 5. Kapitel erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse. Den Abschluss bildet eine Zusammenfassung und ein kurzer Ausblick.



## 2. Zentrallinien-NMR an stark quadrupolar gestörten Systemen

In diesem Kapitel soll auf theoretischer Basis gezeigt werden, dass bei stark quadrupolar gestörten Systemen die stimulierte Echo-Spektroskopie und die auf ihr aufbauenden Methoden, wie die Messung von Anfangs- und Endzustandskorrelationen, die zweidimensionale Austauschspektroskopie und die Messung von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen, zur Untersuchung von ultralangsamem Dynamik verwendet werden können. Auf der Grundlage quantenmechanischer Berechnungen wird für polykristalline Proben gezeigt, dass bei einer selektiven Anregung der Zentrallinie von stark quadrupolar gestörten Kernen mit nicht-ganzzahligem Kernspin  $I$  die Quadrupolwechselwirkung in Störungsrechnung 2. Ordnung als Sonde für dynamische Prozesse dient.

Dazu werden zunächst die nötigen theoretischen Grundlagen zur Untersuchung der selektiv angeregten Zentrallinien-NMR behandelt. Generell sei darauf hingewiesen, dass für eine ausführliche Einführung in die Grundlagen der NMR entsprechende Literatur, wie z.B. [SR94, Abr61, Due04, Lev08] zur Hand genommen werden sollte. Nach den Grundlagen wird als nächstes auf die Zentrallinien-Hahncho-Pulsequenz eingegangen, um dann darauf aufbauend die stimulierte Echo-Spektroskopie für die Zentrallinie zu entwickeln. Aus dieser resultiert unmittelbar die zweidimensionale Austauschspektroskopie als zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit. Abgerundet wird das Kapitel durch eine Einführung in die Messung von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen sowie eine kurze Betrachtung der Zentrallinien-Relaxation.

Es sei an dieser Stelle betont, dass dieses Kapitel aus experimenteller Sicht als Grundlage für die Zentrallinien- $^{17}\text{O}$ -NMR an THF-Clathrat-Hydrat und hexagonalem Eis dient. An beiden Probensystemen werden allerdings von mir auch Messungen mit der  $^2\text{H}$ -NMR durchgeführt. Diese Messungen dienen dazu die dynamischen Informationen, welche mit der Sauerstoff- und Deuteronen-NMR gewonnen werden, miteinander zu vergleichen. Auf die Grundlagen der  $^2\text{H}$ -NMR im Speziellen wird in dieser Arbeit allerdings nur dort eingegangen wo es unabdingbar ist. Detailliertere Grundlagen der  $^2\text{H}$ -NMR können in

gängiger Fachliteratur wie z.B. [SR94] oder in zahlreichen Dissertationen wie beispielsweise [Now10, Sch12, Nel14, Qi03, Kir01, Lö12] nachgelesen werden.

## 2.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Atomkerne mit einem Kernspin  $\vec{I}$  besitzen ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$ , welches über die Relation  $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$  mit dem Kernspin verknüpft ist. Dabei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des entsprechenden Kerns. In einem äußeren homogenen und statischen magnetischen Feld  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$  sorgt der Zeeman-Effekt für eine Aufspaltung der vorher entarteten Energieniveaus in  $m_I = 2I + 1$  äquidistante Energieniveaus  $E_{m_I} = -\gamma \hbar B_0 m_I = -\hbar \omega_L m_I$  mit  $I$  als Kernspin- und  $m_I \in \{-I, -(I-1), \dots, I-1, I\}$  als magnetische Quantenzahl sowie  $\omega_L = \gamma B_0$  als Larmorfrequenz. Die durch die Zeeman-Wechselwirkung  $H_Z$  aufgespaltenen Energieniveaus erfahren durch interne Wechselwirkungen  $H_{\text{int}}$  eine Verschiebung. Diese Wechselwirkungen erlauben überhaupt erst einen Zugang zu dynamischen und strukturellen Informationen in einer Probe. Für diese Arbeit sind mit abnehmender Relevanz die Quadrupolwechselwirkung  $H_Q$ , die Dipolwechselwirkung  $H_D$  sowie die chemische Wechselwirkung  $H_{CS}$  wichtig. Eine Modifikation des auf der Boltzmann-Verteilung beruhenden Besetzungszahlenverhältnis der Energieniveaus wird durch ein extern eingestrahktes Radiofrequenzfeld  $H_{\text{RF}}$  erreicht.

Den Zustand eines quantenmechanischen Systems zu einem Zeitpunkt  $t$  beschreibt der Dichteoperator

$$\rho(t) = \sum_k p^k |\Psi^k(t)\rangle \langle \Psi^k(t)|. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $p^k$  die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Spinsystem zum Zeitpunkt  $t$  der Zustand  $|\Psi^k(t)\rangle$  angenommen wird. Die Liouville-von Neumann Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -i [H(t), \rho(t)]_- \quad (2.2)$$

erlaubt die Berechnung der Dynamik eines quantenmechanischen Systems unter dem Einfluss des Hamiltonoperators  $H(t)$ . Dieser Hamiltonian enthält alle relevanten Wechselwirkungen für einen bestimmten Zeitraum. Die Lösung dieser Differentialgleichung lässt sich für den vereinfachten Fall eines zeitunabhängigen Hamiltonians  $H$  mit Hilfe eines Propagators

$U(t) = \exp(-iHt)$  ermitteln.<sup>1</sup> Mit der Anfangsbedingung  $\rho_0 = \rho(0)$  ergibt sich in diesem Fall

$$\rho(t) = U(t)\rho_0U^\dagger(t). \quad (2.3)$$

Der Erwartungswert einer beliebigen Observablen  $O$  lässt sich über die Spur aus dem Produkt aus Dichteoperator und Observable berechnen:

$$\langle O \rangle = \text{Spur} [\rho(t)O]. \quad (2.4)$$

Abschließend sei erwähnt, dass sämtliche Rechnungen und Betrachtungen für das Spinsystem im sogenannten rotierenden Koordinatensystem mit der Rotationsfrequenz  $\omega_L$  durchgeführt werden, um den direkten Effekt der Zeeman-Wechselwirkung zu eliminieren. Durch diesen Übergang wird die Betrachtungsweise im Fall der Hochfeldnäherung auf die vergleichsweise deutlich schwächeren hier aber wesentlichen Wechselwirkungen  $H_{\text{int}}$  und  $H_{\text{RF}}$  reduziert. Hinzu kommt, dass dieses Konzept auch experimentell angewendet wird. Das Signal wird relativ zu einer Trägerfrequenz  $\omega_L$  aufgenommen, wodurch auch alle Messungen effektiv in solch einem rotierenden Koordinatensystem stattfinden.

## 2.2. Sphärischen Tensoroperatoren

Die normierten sphärischen irreduziblen Tensoroperatoren  $T_{lm}$  mit dem Rang  $l$  und der Ordnung  $m$  erweisen sich als besonders geeigneter Basissatz zur Beschreibung eines (Quasi-Ein-Teilchen-)Spin-Systems. Diese sind mit den in der Literatur gebräuchlicheren nicht-normierten sphärischen irreduziblen Tensoroperatoren über die Relation  $\hat{T}_{lm} = \lambda_{l,I}^{-1}T_{lm}$  verknüpft, wobei

$$\lambda_{l,I} = \left[ \frac{(2l+1)2^l(2l)!(2I-l)!}{(l!)^2(2I+l+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

die zugehörigen Normierungsfaktoren [Mü87] sind. Die Quelle [Ros57] liefert eine ausführliche Herleitung sowie Charakterisierung der  $\hat{T}_{lm}$ 's. Der Dichteoperator für ein Ein-Teilchen-Spin-System wird somit formal durch

$$\rho(t) = \sum_{l=0}^{2I} \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(t)T_{lm} \quad (2.6)$$

---

<sup>1</sup>Aufgrund des Korrespondenzprinzips muss ein Hamiltonoperator physikalisch korrekt in der Einheit  $J$  angegeben werden. In der NMR-Fachliteratur ist es nicht unüblich die Hamiltonoperatoren in der Einheit  $\text{rad/s}$  anzugeben. Dadurch entfällt im Propagator der Faktor  $\hbar^{-1}$ . Diese Konvention wird auch in dieser Arbeit verwendet.

beschrieben, wobei die Koeffizienten  $\rho_{lm}(t)$  als Fano-Koeffizienten bezeichnet werden. Für die Hamiltonoperatoren ergibt sich [Spi78]

$$H_S = C^S \sum_{l=0}^{2I} \sum_{m=-l}^l (-1)^m \widehat{T}_{lm}^S F_{l-m}^S \quad (2.7)$$

mit  $C^S$  als Kopplungskonstante und  $F_{lm}$  als Ortsanteil der entsprechenden Wechselwirkung, ebenfalls in einer irreduziblen Darstellung.

Für die Ordnung  $m \neq 0$  sind symmetrische und antisymmetrische Kombinationen der Tensoroperatoren  $T_{lm}^{(\alpha)} = (T_{lm} \pm T_{l-m})/\sqrt{2}$  am sinnvollsten, wobei  $\alpha$  dabei die symmetrische (s) oder antisymmetrische (a) Kombinationen kennzeichnet. So sind beispielsweise  $T_{11}^{(a)}$  und  $T_{11}^{(s)}$  direkt zu den Spinoperatoren  $I_x$  und  $I_y$  proportional [Bow86a].

## 2.3. Quadrupolwechselwirkung in Störungsrechnung 1. und 2. Ordnung

Kerne mit einem Kernspin  $I \geq 1$  besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment  $Q$ , welches mit einem elektrischen Feldgradienten in seiner Umgebung wechselwirkt. Die daraus resultierende elektrische Wechselwirkung heißt Quadrupolwechselwirkung. Sie ist in vielen Probensystemen die stärkste interne Wechselwirkung. Der vollständige Hamiltonoperator dieser Wechselwirkung lautet

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \vec{I} \mathbf{V} \vec{I} \quad (2.8)$$

mit  $e$  als Elementarladung und  $\mathbf{V}$  als elektrischen Feldgradienten-Tensor. Im Hauptachsensystem (PAS, engl. „Principal Axis System“)  $\mathbf{V}^{\text{PAS}} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}$  des Tensors  $\mathbf{V}$  ist

es praktikabel, die Anisotropie

$$eq = V_{zz} \quad (2.9)$$

und den Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.10)$$

zu definieren. Bei der Definition des Asymmetrieparameters wird die Konvention  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  verwendet. Es existiert noch eine zweite Konvention, bei der  $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$  gilt und dementsprechend für die Definition des Asymmetrieparameters  $\eta = (V_{yy} -$

$V_{xx})/V_{zz}$  gilt. Die beiden Asymmetrieparameter unterscheiden sich lediglich durch einen Faktor  $-1$ . In dieser Arbeit wird ausschließlich die 1. Konvention nach Gl. (2.10) verwendet.

Da der Tensor  $\mathbf{V}^{\text{PAS}}$  spurlos ist, reichen die Anisotropie und der Asymmetrieparameter aus, um den Feldgradienten in diesem System vollständig zu quantifizieren. Somit ergibt sich im Hauptachsensystem für die Quadrupolwechselwirkung der folgende Hamiltonian

$$H_{\text{Q}}^{\text{PAS}} = \frac{1}{2} \Omega_{\text{Q}} \left[ 3I_{z^{\text{PAS}}}^2 - \vec{I}^2 + \frac{1}{2} \eta (I_{x^{\text{PAS}}}^2 - I_{y^{\text{PAS}}}^2) \right] \quad (2.11)$$

mit der Kopplungsfrequenz [Man00]

$$\Omega_{\text{Q}} = \frac{e^2 q Q}{2I(2I - 1)\hbar}. \quad (2.12)$$

Um die Stärke der Quadrupolwechselwirkung zu beschreiben, wird üblicherweise die Quadrupolkonstante

$$C_{\text{Q}} = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (2.13)$$

in der Einheit Hz verwendet. Für die Quadrupolkonstante in der Einheit rad/s wird häufig das Symbol  $\chi_{\text{Q}} = 2\pi C_{\text{Q}}$  verwendet.

Im Hinblick auf die NMR-Spektroskopie ist es unpraktisch,  $H_{\text{Q}}$  im Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradienten zu beschreiben. Ist die Zeeman-Wechselwirkung die dominierende Wechselwirkung, d.h. gilt laut [Due04, S. 244]  $\omega_{\text{L}} \gg \Omega_{\text{Q}}$ , so ist es sinnvoll  $H_{\text{Q}}$  im Laborsystem, präziser ausgedrückt im rotierenden Koordinatensystem in der Basis der Zeeman-Energieniveaus  $|m_I\rangle$ , zu beschreiben. Essentiell ist zur weiteren Vereinfachung die Entwicklung des Hamiltonians in Störungsrechnung  $n$ -ter Ordnung. Eine genaue Herleitung der Störterme in der Basis der sphärischen Tensoroperatoren ist in [Due04, Kap. 5.2] zu finden. Es werden nun die wesentlichen Ergebnisse aus dieser Quelle präsentiert.

Der säkulare Anteil in Störungsrechnung 1. Ordnung lautet

$$H_{\text{Q}}^{(1)} = \omega_{20} T_{20} \quad (2.14)$$

mit der Entwicklungsfrequenz

$$\omega_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\Omega_{\text{Q}}}{\lambda_{2,I}} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi). \quad (2.15)$$

Dabei beschreiben der Polarwinkel  $\theta$  und der Azimutalwinkel  $\phi$  die Orientierung des elektrischen Feldgradienten-Tensors gegenüber dem äußerem magnetischen Feld  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$  im Laborsystem.

Der Störterm 2. Ordnung setzt sich aus den beiden Populationszuständen  $T_{10}$  und  $T_{30}$  zusammen. Der Säkularanteil des entsprechenden Hamiltonians lautet

$$H_Q^{(2)} = \omega_{10}T_{10} + \omega_{30}T_{30}. \quad (2.16)$$

Die Entwicklungsfrequenzen  $\omega_{10}$  und  $\omega_{30}$  sind implizit in [Due04, Kap. 5.2] zu finden und sind in eine explizite Form gebracht worden. Die erste Entwicklungsfrequenz lautet

$$\omega_{10} = \xi_{1,I} [A_1(\phi, \eta) + B_1(\phi, \eta) \cos^2(\theta) + C_1(\phi, \eta) \cos^4(\theta)] \quad (2.17)$$

mit dem Kopplungsparameter

$$\xi_{1,I} = \frac{-1}{320} \frac{(2I-1)(3+2I)\Omega_Q^2}{\lambda_{1,I}\omega_L} \quad (2.18)$$

sowie den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A_1(\phi, \eta) &= +18 + 8\eta^2 + 12\eta \cos(2\phi) - 6 [\eta \cos(2\phi)]^2 \\ B_1(\phi, \eta) &= +6 (+6 - 8\eta \cos(2\phi) + 2 [\eta \cos(2\phi)]^2) \\ C_1(\phi, \eta) &= -3 (+18 - 12\eta \cos(2\phi) + 2 [\eta \cos(2\phi)]^2). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die zweite Entwicklungsfrequenz ist vom konzeptionellen Aufbau her wie die erste und lautet somit

$$\omega_{30} = \xi_{3,I} [A_3(\phi, \eta) + B_3(\phi, \eta) \cos^2(\theta) + C_3(\phi, \eta) \cos^4(\theta)] \quad (2.20)$$

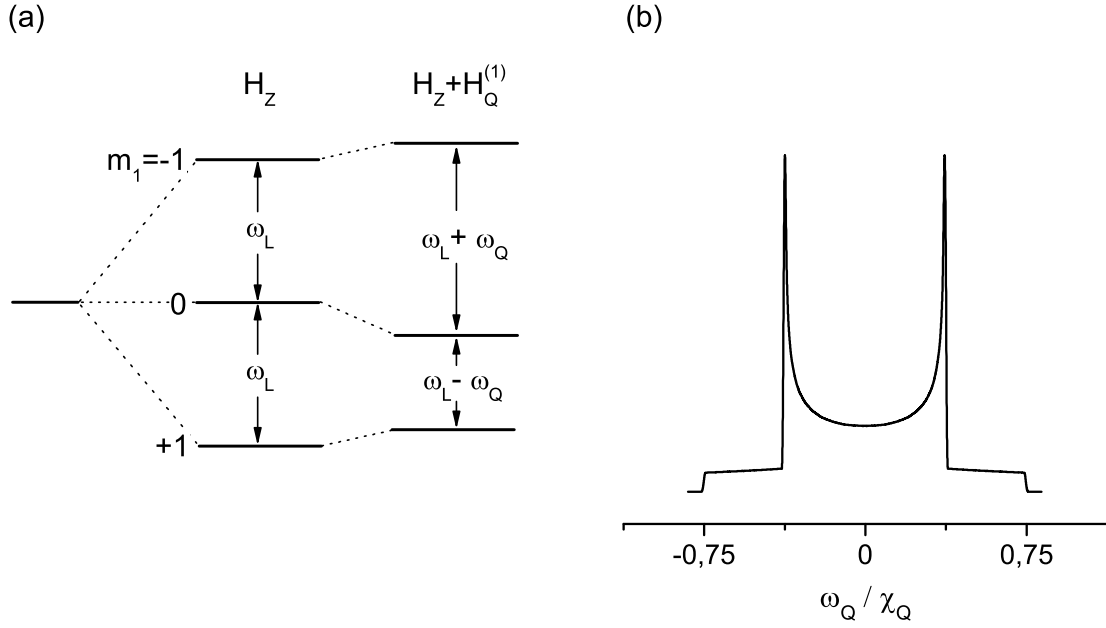
mit

$$\xi_{3,I} = \sqrt{\frac{1}{2560}} \frac{\Omega_Q^2}{\lambda_{3,I}\omega_L} \quad (2.21)$$

und

$$\begin{aligned} A_3(\phi, \eta) &= +18 - 32\eta^2 + 12\eta \cos(2\phi) + 34 [\eta \cos(2\phi)]^2 \\ B_3(\phi, \eta) &= -2 (+162 - 20\eta^2 - 96\eta \cos(2\phi) + 34 [\eta \cos(2\phi)]^2) \\ C_3(\phi, \eta) &= +17 (+18 - 12\eta \cos(2\phi) + 2 [\eta \cos(2\phi)]^2). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Die beiden Störterme  $H_Q^{(1)}$  und  $H_Q^{(2)}$  führen dazu, dass die Zeeman-Energieniveaus  $E_{m_I} =$



**Abbildung 2.1.:** Termschema und Pulverspektrum eines Spin-1-Systems. Bild (a) zeigt ein Termschema für ein Spin-1-System unter dem Einfluss der Zeeman- und Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung. In Bild (b) ist ein entsprechendes Pulverspektrum für ein quadrupolar gestörtes System mit einem Asymmetrieparameter von  $\eta = 0$ , auch Pake-Spektrum genannt, gezeigt. Die Frequenzskala wird hierbei mit der Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_Q = 2\pi C_Q$  in der Einheit rad/s normiert.

$-\hbar\omega_L m_I$  um die entsprechenden Beiträge  $E_{m_I}^{(1)}$  [Coh57] [Abr61, Kap. 7] und  $E_{m_I}^{(2)}$  [Due04, Kap. 5.2] verschoben werden. Die Energie für einen Übergang  $m_I \rightarrow m_I - 1$  zwischen zwei benachbarten Zeeman-Niveaus, welche durch den Störterm 1. Ordnung verschoben sind, berechnet sich zu

$$E_{m_I-1}^{(1)} - E_{m_I}^{(1)} \propto (2m_I - 1)\omega_Q \quad (2.23)$$

mit der quadrupolaren Kopplung

$$\omega_Q = \frac{3}{4}\Omega_Q(3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi). \quad (2.24)$$

Der entsprechende Kopplungsparameter lautet für  $I = 1$

$$\delta_Q = \frac{3}{4}\chi_Q. \quad (2.25)$$

In Abb. 2.1 ist sowohl ein Termschema als auch ein exemplarisches polykristallines Spektrum

für einen Nukleus mit  $I = 1$  unter dem Einfluss von  $H_Q^{(1)}$  zu sehen. Aus der Differenz der größten und kleinsten Frequenz lässt sich  $C_Q$  über die Gleichung

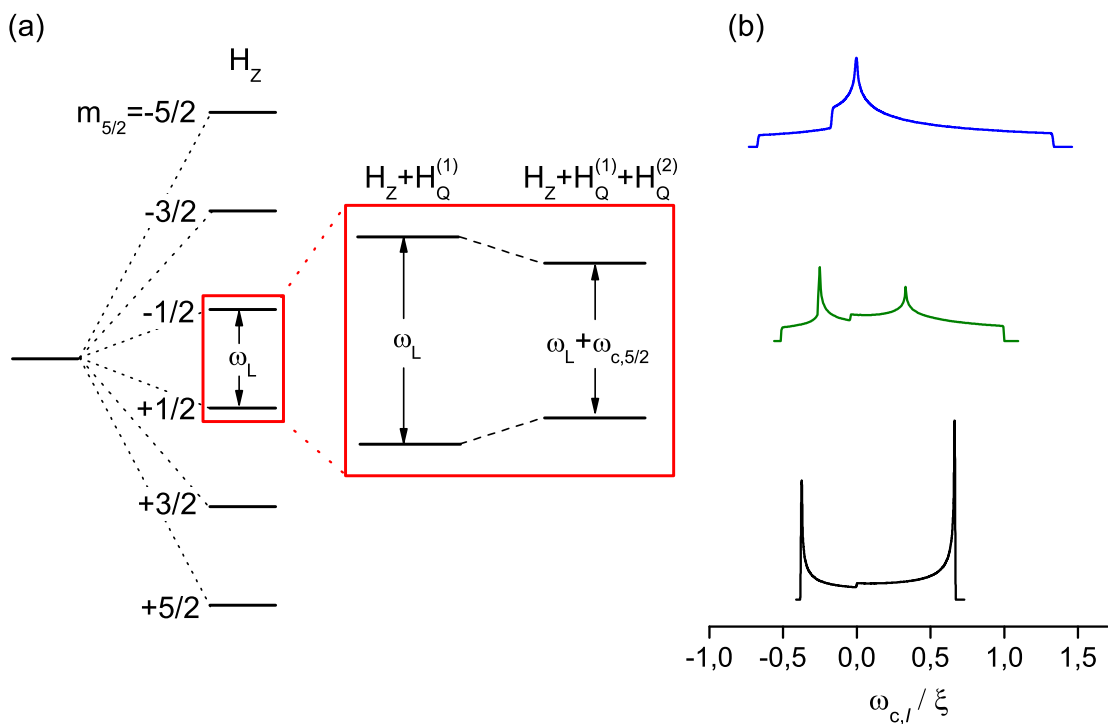
$$C_Q = \frac{2}{3} (\nu_{\max} - \nu_{\min}) \quad (2.26)$$

und der Asymmetrieparameter dann mit Hilfe des Abstandes der beiden Singularitäten  $\Delta\nu_{\text{Peak}}$  über die Gleichung

$$\Delta\nu_{\text{Peak}} = \frac{3}{4} C_Q (1 - \eta) \quad (2.27)$$

bestimmen.

Gleichung (2.23) zeigt, dass in Störungsrechnung 1. Ordnung für nicht-ganzzahlige Spins der sogenannte Zentrallinienübergang  $+1/2 \rightarrow -1/2$  nicht durch die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung kodiert ist. Das Gleiche gilt im Übrigen auch für den Störterm in 3. Ordnung [Bai06]. In Störungsrechnung 2. Ordnung hingegen, ergibt die Gleichung  $E_{-1/2}^{(2)} - E_{+1/2}^{(2)}$  die



**Abbildung 2.2.:** Termschema und Zentrallinien-Pulverspektrum eines Spin-5/2-Systems. In (a) ist ein Termschema für ein Spin-5/2-System mit dem Fokus auf die Zentrallinie dargestellt. Der Zentrallinien-Übergang wird nur durch den  $H_Q^{(2)}$ -Term moduliert. In (b) sind von unten nach oben drei Pulverspektren für die Asymmetrieparameter  $\eta = 0.0$ ,  $0.5$  und  $1.0$  gezeigt.



Zentrallinien-Übergangsfrequenz [Man00]

$$\omega_{c,I} = \xi_I [A(\phi,\eta) \cos^4(\theta) + B(\phi,\eta) \cos^2(\theta) + C(\phi,\eta)] \quad (2.28)$$

mit dem Kopplungsparameter

$$\xi_I = \frac{3}{2} \frac{\Omega_Q^2}{\omega_L} \left( I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \quad (2.29)$$

und den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A(\phi,\eta) &= -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}[\eta \cos(2\phi)]^2 \\ B(\phi,\eta) &= \frac{30}{8} - \frac{1}{2}\eta^2 - 2\eta \cos(2\phi) + \frac{3}{4}[\eta \cos(2\phi)]^2 \\ C(\phi,\eta) &= -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 - \frac{1}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}[\eta \cos(2\phi)]^2. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Den Zusammenhang der Gleichung (2.28) mit den Kopplungen  $\omega_{10}$  und  $\omega_{30}$ , vgl. Gl. (2.17) bis (2.22), stellt die Relation

$$\omega_{c,I} = \lambda_{1,I}\omega_{10} - \frac{3}{4} \frac{1}{\sqrt{10}}(2I+3)(2I-1)\lambda_{3,I}\omega_{30} \quad (2.31)$$

her.

Abbildung 2.2 zeigt ein Termschema für ein Spin-5/2-System, welches sich unter Hinzunahme der internen Wechselwirkungen  $H_Q^{(1)}$  und  $H_Q^{(2)}$  auf den für diese Arbeit relevanten Zentrallinien-Übergang beschränkt. In [Ash06] ist ein Termschema abgebildet, welches auch die Verschiebungen der Energieniveaus  $m_I$  unter  $H_Q^{(2)}$  berücksichtigt, welche nicht zur Zentrallinie gehören. Der Spin  $I$  ist für die Stärke der Zentrallinien-Übergangsfrequenz sowie für die relative Signalstärke der Zentrallinie verantwortlich. Desweiteren sind in der genannten Abb. auch Pulverspektren für verschiedene  $\eta$  auf einer reduzierten Frequenzskala  $\Lambda \equiv \omega_{c,I}/\xi_I$  gezeigt. Die kleinste sowie die höchste reduzierte Frequenz eines quadrupolaren polykristallinen oder pulverförmigen Zentrallinienspektrums sind in Abhängigkeit von  $\eta$  über die Relationen  $\Lambda_{\min} = -1/24(3+\eta)^2$  und  $\Lambda_{\max} = +2/3(1+\eta)$  gegeben. Daraus folgt eine Gesamtbreite von

$$\Delta\Lambda_{\text{fw}} = \frac{1}{24}(\eta^2 + 22\eta + 25). \quad (2.32)$$

Für  $\eta > 1/3$  ist der Abstand der beiden Singularitäten auf der reduzierten Frequenzskala durch die Gleichung

$$\Delta\Lambda_{\text{sing}} = -\frac{1}{3}(\eta^2 + 2\eta - 3) \quad (2.33)$$

beschrieben. Die hier erwähnten sowie weitere markanten Stellen des Zentrallinienspektrums sind in den Quellen [Sta64, Bau69, Ger85, Man12] zu finden.

Neben der Quadrupolwechselwirkung existieren natürlich weitere interne Wechselwirkungen, wie beispielsweise die chemische Verschiebung [Bau69, Che89]. In dieser Arbeit ist allerdings die heteronukleare Dipolwechselwirkung von größerer Bedeutung. Beide Wechselwirkungen können durch den Säkularanteil der Form  $\omega_S T_{10}$  approximiert werden.

## 2.4. Die Zentrallinie

In diesem Abschnitt wird erläutert, unter welchen Bedingungen die Zentrallinie mit einem Radiofrequenzpuls<sup>2</sup> selektiv angeregt werden kann. Anschließend wird gezeigt, dass durch diese Anregung ein Zentrallinien-Unterraum<sup>3</sup> betreten wird, der unter dem Einfluss der Quadrupolwechselwirkung  $H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$  nicht mehr verlassen wird. Neben der Quadrupolwechselwirkung werden zusätzlich auch Wechselwirkungen der Form  $\omega_S T_{10}$  berücksichtigt, die dem Säkularanteil von Wechselwirkungen wie z.B. der anisotropen chemischen Verschiebung oder dem lokalen Feldterm der Dipolwechselwirkung zugeordnet werden können.

### 2.4.1. Selektive Anregung der Zentrallinie

Das Einstrahlen von Radiofrequenzpulsen erlaubt in der NMR eine Modifikation von quantenmechanischen Systemen. Damit ist gemeint, dass abhängig vom Puls bestimmte Übergänge zwischen Basiszuständen eines Systems induziert werden können. Damit kann z.B. die Auslenkung der Magnetisierung aus dem thermischen Gleichgewicht oder eine komplexere Modifikationen des Dichteoperators zur Generierung von Echos oder zur Filterung von bestimmten Komponenten eines Signals bewerkstelligt werden. Üblicherweise werden Radiofrequenzpulse senkrecht zum Hauptfeld  $\vec{B}_0$  eingestrahlt. Entspricht die Frequenz des Feldes gerade der Larmorfrequenz  $\omega_L$  so wird dies on-resonante Einstrahlung genannt. Sofern nicht anders angegeben, wird diese Art der Einstrahlung immer vorausgesetzt.

Bei Radiofrequenzpulsen sind zwei Merkmale entscheidend, siehe dazu auch [Fre93, Kap. 2.3]. Das erste Merkmal ist die Anregungsbreite des Pulses sowie des Probenkopfes. Bei herkömmlichen Probenköpfen und Verstärkern sind Einstrahlungsdauern im  $\mu\text{s}$ -Bereich

---

<sup>2</sup>Es wird hier immer von rechteckförmigen Pulsen im Zeitraum ausgegangen.

<sup>3</sup>Alternative Bezeichnungen sind auch effektives Spin-1/2-System oder Spin-1/2-Unterraum.

üblich. Die Anregungsbreite  $\delta\nu$  in der Einheit Hz ist umgekehrt proportional zur Einstrahlungsdauer  $t$  und berechnet sich nach [Fre93, Kap. 2.1] via

$$\delta\nu = \frac{2,8}{\pi t}. \quad (2.34)$$

Sie ist definiert durch die links- und rechtsseitige Grenzfrequenz, bei der die spektrale Energiedichte eines Rechteckpulses auf die Hälfte abgefallen ist. Zu beachten ist, dass auch der Schwingkreis des Probenkopfes die Anregungsbreite limitieren kann. Ist diese deutlich höher als die gesamte Spektrenbreite der untersuchten Probe, so wird von einer nicht-selektiven Anregung gesprochen. Eine selektive Anregung liegt vor, wenn die eben genannte Bedingung nicht erfüllt ist.

Das zweite entscheidende Merkmal ist die Pulsart. Unterschieden wird zwischen sogenannten „harten“ und „weichen“ Pulsen. Im einfachsten Fall ist die Kopplungsstärke  $\omega_{\text{RF}}$  des RF-Pulses sehr groß im Vergleich zu den Kopplungen der internen Wechselwirkungen. In solch einem Fall wird die Bezeichnung „harter“ Puls verwendet. Der entsprechende Hamiltonian lautet

$$H_{\text{RF}}^{\varphi} = \omega_{\text{RF}} I_{\varphi} \quad (2.35)$$

mit  $\omega_{\text{RF}} = \gamma B_1$  und  $I_{\varphi} = I_x \sin \varphi + I_y \cos \varphi$ .  $B_1$  ist dabei die Amplitude des eingestrahnten Feldes und die Phase  $\varphi$  gibt die Einstrahlrichtung des Pulses in der durch die Operatoren  $I_x = -\lambda_{1,I}^{-1} T_{11}^{(a)}$  und  $I_y = i\lambda_{1,I}^{-1} T_{11}^{(s)}$  aufgespannten  $xy$ -Ebene an. Der zugehörige Propagator lautet  $U_{\text{RF}}(t) = \exp(-i\beta_{\text{RF}} I_{\varphi})$  mit  $\beta_{\text{RF}} = \omega_{\text{RF}} t$  als Flipwinkel der Magnetisierung.

Ist nun die Kopplungsstärke von einer oder mehreren internen Wechselwirkungen in einer vergleichbaren oder sogar höheren Größenordnung als  $\omega_{\text{RF}}$ , dann müssen diese während der Einstrahlungsdauer berücksichtigt werden. Die Terminologie „weicher“ Puls wird hier verwendet. Im Falle eines stark quadrupolar gestörten Systems, erfüllt die Kopplungsfrequenz  $\Omega_Q$  der Quadrupolwechselwirkung diese Voraussetzung. Der entsprechende Hamiltonian lautet somit

$$H_{\text{RF}}^{\varphi, \text{soft}} = H_{\text{RF}}^{\varphi} + H_{\text{Q}}^{(1)} = \omega_{\text{RF}} I_{\varphi} + \omega_{20} T_{20}. \quad (2.36)$$

Um die Matrixelemente  $x_{l'm'\alpha', lm\alpha}^{(I, \text{soft})}(\omega_{\text{RF}}, \omega_{20}, t)$ , welche den Übergang

$$T_{lm}^{(\alpha)} \xrightarrow{(\omega_{20} T_{20} + \omega_{\text{RF}} I_x)t} x_{l'm'\alpha', lm\alpha}^{(I, \text{soft})}(\omega_{\text{RF}}, \omega_{20}, t) T_{l'm'}^{(\alpha')} \quad (2.37)$$

zwischen den Zuständen  $T_{lm}^{(\alpha)}$  und  $T_{l'm'}^{(\alpha')}$  unter einem solchen weichen Puls beschreiben, berechnen zu können, ist es notwendig den entsprechenden Hamiltonoperator  $H_{\text{RF}}^{x, \text{soft}}$  zu diagonalisieren. Näheres zur Diagonalisierung für verschiedene  $I$  ist den Quellen [Bö07,

Man93, Maa93, Cam90, Han00, Jan88] entnehmbar. Die Matrixelemente für einen weichen Puls in  $y$ -Richtung erhält man durch Rotation der Matrix für einen weichen  $x$ -Puls um die  $z$ -Achse mit einem Rotationswinkel von  $90^\circ$ .

Nun existiert ein wichtiger Spezialfall, welcher aus einem selektiven und zugleich auch weichen Radiofrequenzpuls  $H_{\text{RF}}^{\varphi, \text{soft}}$  resultiert. Dieser Fall tritt auf, falls für die Modulationsfrequenz  $\omega_{20}$  aus Gl. (2.15) gilt  $\omega_{20} \propto \Omega_Q \gg \omega_{\text{RF}}$ . Bei solch einem Fall findet bei polykristallinen Proben eine selektive Anregung der Zentrallinie statt und dementsprechend darf das System als ein fiktives Spin-1/2-System [Fre93, Kap. 2.4] [Abr61, Kap. II.F] behandelt werden. Da die Stärke der Modulationsfrequenz  $\omega_{20}$  von der Orientierung  $(\theta, \phi)$  des stärksten Feldgradienten  $V_{zz}$  gegenüber dem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$  abhängt, s. Gl. (2.15), werden in einem Pulver immer Bereiche existieren, für die gerade  $\omega_{20} \lesssim \omega_{\text{RF}}$  gilt. Solange allerdings der Beitrag der angeregten Satellitenübergänge klein ist im Vergleich zum Beitrag durch die Zentrallinie ist die Annahme einer selektiven Anregung der Zentrallinie gerechtfertigt [Fre93, Kap. 2.4].

Die Reduktion auf ein Spin-1/2-System erlaubt es nun die Gleichungen (2.36) und (2.37) zu vereinfachen. Aus der Matrixdarstellung der Operatoren  $I_x$  und  $I_y$  wird eine  $2 \times 2$ -Teilmatrix übernommen, welche dem Zentrallinien-Unterraum mit den Quantenzahlen  $m_I = +1/2$  und  $m_I = -1/2$  zugeordnet wird. Das führt zu einer Definition der Zentrallinienoperatoren

$$(m'_I | I_{xc} | m_I) = (m'_I | \pm i I_{yc} | m_I) = \begin{cases} (m'_I | I_x | m_I) & \text{für } m'_I, m_I \in \{-1/2; 1/2\} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (2.38)$$

welche eine Abwandlung der bekannten Gleichung  $(m'_I | I_x | m_I) = (m'_I | \pm i I_y | m_I) = \frac{1}{2} \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)} \delta_{m'_I, m_I \pm 1}$  ist. Für den Zentrallinien-Spinoperator in  $z$ -Richtung  $I_{zc}$  ergibt sich die Definition

$$(m'_I | I_{zc} | m_I) = m_I \delta_{m'_I, m_I} \quad \text{für } m'_I, m_I \in \{-1/2, 1/2\}. \quad (2.39)$$

Selbstverständlich können die Zentrallinien-Spinoperatoren auch durch normierte sphärische Tensoroperatoren ausgedrückt werden. Die entsprechenden Ausdrücke sind abhängig vom Spin  $I$  in Tab. 2.1 aufgelistet. Eine deutlich vereinfachte Beschreibung durch die Zentrallinien-Operatoren  $I_{xc}$ ,  $I_{yc}$  und  $I_{zc}$  an Stelle der sphärischen Tensoroperatoren ist in den meisten Fällen sinnvoll und wird somit auch für die in den kommenden Abschnitten präsentierten Ergebnisse verwendet. Da wo es unumgänglich ist, werden sphärische Tensoroperatoren verwendet. Auf die Zentrallinienoperatoren bzw. genauer auf die Sin-

$I$	$I_{xc}$	$I_{zc}$
3/2	$-\frac{2}{\sqrt{5}}T_{11}^{(a)} + \sqrt{\frac{6}{5}}T_{31}^{(a)}$	$+\frac{1}{2\sqrt{5}}T_{10} - \frac{3}{2\sqrt{5}}T_{30}$
5/2	$-\frac{9}{\sqrt{70}}T_{11}^{(a)} + \sqrt{\frac{6}{5}}T_{31}^{(a)}$ $-\sqrt{\frac{15}{7}}T_{51}^{(a)}$	$+\frac{1}{\sqrt{70}}T_{10} - \frac{2}{3\sqrt{5}}T_{30}$ $+\frac{5}{3\sqrt{7}}T_{50}$
7/2	$-4\sqrt{\frac{2}{21}}T_{11}^{(a)} + \frac{4}{\sqrt{11}}T_{31}^{(a)}$ $-4\sqrt{\frac{10}{91}}T_{51}^{(a)} + 10\sqrt{\frac{14}{429}}T_{71}^{(a)}$	$+\frac{1}{2\sqrt{42}}T_{10} - \sqrt{\frac{3}{88}}T_{30}$ $+5\sqrt{\frac{3}{728}}T_{50} - \frac{35}{2\sqrt{858}}T_{70}$
9/2	$-5\sqrt{\frac{5}{66}}T_{11}^{(a)} + 5\sqrt{\frac{10}{143}}T_{31}^{(a)}$ $-\frac{5}{\sqrt{13}}T_{51}^{(a)} + 50\sqrt{\frac{7}{7293}}T_{71}^{(a)}$ $-\frac{105}{\sqrt{2431}}T_{91}^{(a)}$	$\frac{1}{\sqrt{330}}T_{10} - 2\sqrt{\frac{3}{715}}T_{30}$ $+\sqrt{\frac{3}{65}}T_{50} - \frac{28}{\sqrt{7293}}T_{70}$ $+\frac{63}{\sqrt{12155}}T_{90}$

**Tabelle 2.1.:** Zusammenhang der Zentrallinienoperatoren  $I_{xc}$  und  $I_{zc}$  mit den normierten sphärischen Tensoroperatoren  $T_{lm}$  für verschiedene  $I$ . Der Zentrallinienoperator  $iI_{yc}$  ergibt sich über eine Substitution aller  $T_{l1}^{(a)}$  durch  $T_{l1}^{(s)}$ .

gle Transition Operatoren wird detaillierter in den folgenden Abschn. 2.4.2 und 2.4.3 eingegangen.

Analog zu Gleichung (2.35) beschreibt nun der Hamiltonoperator

$$H_{\text{RF}}^{\varphi,c} = \omega_{\text{RF}} I_{\varphi c} \quad (2.40)$$

mit  $I_{\varphi c} = I_{xc} \sin \varphi + I_{yc} \cos \varphi$  einen Puls auf die Zentrallinie. Dieser Hamiltonoperator ist ausschließlich im durch  $I_{xc}$ ,  $I_{yc}$  und  $I_{zc}$  aufgespannten Zentrallinien-Unterraum gültig. Er darf somit zum einen auf Populationszustände  $T_{l0}$  oder auf Linearkombinationen dieser angewandt werden und auf Kombinationen von Tensoroperatoren, welche Elemente des Zentrallinien-Unterraumes bilden. Die Erklärung dafür findet in einem größeren Zusammenhang für ein stark quadrupolar gestörtes System in Abschn. 2.4.3 statt.

Die Berechnung der Matrixelemente für den Übergang

$$T_{lm}^{(\alpha)} \xrightarrow{\omega_{\text{RF}} I_{xc} t} x_{l'm'\alpha',lm\alpha}^{(I,c)}(\omega_{\text{RF}}, t) T_{l'm'}^{(\alpha')}, \quad (2.41)$$

also für einen harten selektiven Puls in  $x$ -Richtung, erfordert die Diagonalisierung des Hamiltonians  $H_{\text{RF}}^{x,c} = \omega_{\text{RF}} I_{xc}$ . Für  $I = 3/2$  sind die entsprechenden Matrixelemente  $x_{l'm'\alpha',lm\alpha}^{(3/2,c)}(\omega_{\text{RF}}, t)$  sowie die analog definierten Elemente  $y_{l'm'\alpha',lm\alpha}^{(3/2,c)}(\omega_{\text{RF}}, t)$  in [AA14] zu finden. Für dieses konkrete  $I$  wurde in [Man86, Pan86] für den Startzustand  $\rho_0 \propto T_{10}$ , welcher dem thermischen Gleichgewicht eines Spinsystems in einem äußeren Magnetfeld entspricht, gezeigt,

dass der Grenzfall  $x_{\nu m' \alpha', l m \alpha}^{(3/2, \text{soft})}(\omega_{\text{RF}}, \omega_{20} \rightarrow \infty, t) = x_{\nu m' \alpha', l m \alpha}^{(3/2, c)}(\omega_{\text{RF}}, t)$  gilt. Der Grenzfall ist von mir für die Startzustände  $\rho_0 = \{T_{10}; T_{20}; T_{30}; I_{xc}; I_{yc}; I_{zc}\}$  nachgerechnet und bestätigt worden. Für  $I = 5/2$  ist ebenfalls für den Gleichgewichtszustand  $\rho_0 \propto T_{10}$  ein Nachweis in [Man93] zu finden.

### 2.4.2. Single Transition Operatoren

Die Übergänge für einen selektiven Puls auf die Zentrallinie sind in der Basis der sphärischen Tensoroperatoren relativ komplex. Eine alternative Beschreibung ist mit den Single Transition Operatoren (STO), welche auch den Namen fiktive Spin-1/2-Operatoren tragen, möglich. Die Übergänge zwischen den zu den Zeeman-Energien  $E_{m_I}$  zugehörigen Eigenzuständen  $|m_I\rangle$  werden durch solche Operatoren beschrieben. Für jeden Übergang  $|r\rangle \rightarrow |s\rangle$  zwischen zwei Eigenzuständen  $|r\rangle$  und  $|s\rangle$  sind jeweils drei Operatoren  $I_\varphi^{(rs)}$  mit  $\varphi \in \{x, y, z\}$  definiert. Diese Operatoren sind eine gute Alternative zur Beschreibung eines effektiven Spin-1/2-Systems. Die im vorherigen Abschn. eingeführten Zentrallinienoperatoren (2.38) und (2.39) sind zu den entsprechenden STO  $I_x^{(-1/2, +1/2)}$ ,  $I_y^{(-1/2, +1/2)}$  und  $I_z^{(-1/2, +1/2)}$  proportional. Die STO bzw. die Zentrallinienoperatoren eignen sich besonders gut zur vereinfachten Darstellung der in den nächsten Abschnitten präsentierten Ergebnisse. Ein detaillierterer Überblick zu den STO's kann [Wok77] und [Veg78] entnommen werden.

Neben dem Vorteil der vereinfachten Beschreibung der Ergebnisse für den Grenzfall der Zentrallinien-Anregung, haben die STO allerdings den Nachteil gegenüber den  $T_{lm}$ 's, dass diese keinen Basissatz bilden. Sie sind redundant<sup>4</sup> und lassen sich durch geeignete Linearkombinationen der  $T_{lm}$ 's beschreiben. Für alle nicht-ganzzahligen Spins  $I$  steht der Zusammenhang bis zu einem Kernspin von  $I = 9/2$  für die Zentrallinienoperatoren in der Tab. 2.1.

Abgesehen von Spezialfällen, wie z.B. dem in dieser Arbeit betrachteten Fall der selektiven Anregung der Zentrallinie unter der Hinzunahme der Säkularanteile interner Wechselwirkungen, ist im Allgemeinen für analytische Rechnungen die Verwendung von sphärischen Tensoroperatoren oder anderer vollständiger Basissätze immer vorzuziehen. So werden in dieser Arbeit auch Störterme in der Basis der sphärischen Tensoroperatoren berechnet. Diese Störterme erlauben es, abzuschätzen wie groß der Fehler durch die Näherung eines Zentrallinien-Unterraums für endliche Kopplungen  $\Omega_Q$  ausfällt. Diese Abschätzung kann für  $I = 3/2$  im Anhang A.2.2 nachvollzogen werden.

---

<sup>4</sup>Für  $I = 3/2$  beispielsweise bilden 16 sphärische Tensoroperatoren einen Basissatz. Dem gegenüber stehen 18 STO [Bow86b].

### 2.4.3. Zentrallinien-Unterraum

Liegt als Startzustand  $\rho_0$  bei einer polykristallinen Probe ein Populationszustand  $T_{l_0}$  oder ein Zentrallinienzustand  $I_{\varphi_c}$  vor, so führt wie in Abschn. 2.4.1 begründet ein harter Puls auf die Zentrallinie dazu, dass die zeitliche Entwicklung des Spin-Systems im Zentrallinien-Unterraum, aufgespannt durch die Operatoren  $I_{xc}$ ,  $I_{yc}$  und  $I_{zc}$  stattfindet. Alle Wechselwirkungen der Form  $\omega_S T_{l_0}$  sowie Linearkombinationen aus diesen erfüllen ebenfalls die Bedingung, dass sie innerhalb des Zentrallinien-Raumes wirken. Diese Tatsachen werden klar, wenn entsprechende Kommutatorrelationen hinzugezogen werden.

Eine essentielle Kommutatorrelation ist [Wok77]

$$[I_{\varphi_1}^{(rs)}, I_{\varphi_2}^{(rs)}] = i I_{\varphi_3}^{(rs)} \quad (2.42)$$

mit  $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$  als zyklische Permutationen von  $(x, y, z)$  mit  $r, s \in m_I$ . Aus dieser Relation folgt

$$\exp(-i\beta I_{\varphi_1}^{(rs)}) I_{\varphi_2}^{(rs)} \exp(+i\beta I_{\varphi_1}^{(rs)}) = I_{\varphi_2}^{(rs)} \cos(\beta) + I_{\varphi_3}^{(rs)} \sin(\beta). \quad (2.43)$$

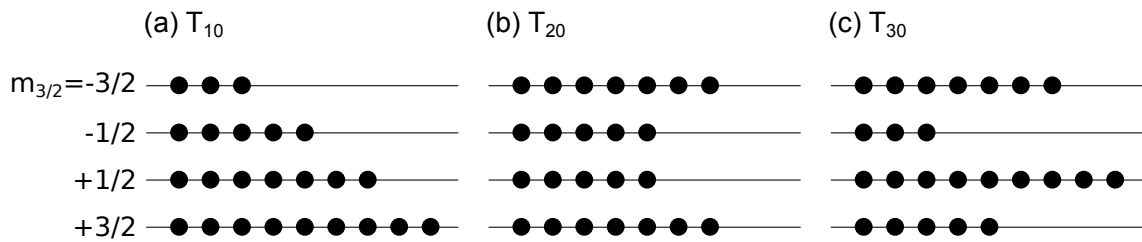
Diese Entwicklung erklärt zunächst, warum unter einem harten Zentrallinienpuls auf einen Zustand  $I_{\varphi}^{(-1/2, +1/2)}$  der Zentrallinien-Unterraum nicht verlassen wird. Im Grunde können die Zentrallinien-STO komplett durch Pauli-Matrizen ersetzt werden, was eine weitere Analogie zu einem effektives Spin-1/2-System darstellt.

Mit der Kommutatorrelation [Wok77]

$$[I_z^{(rs)}, I_z^{(tu)}] = 0 \quad (2.44)$$

kann erklärt werden, warum interne Wechselwirkungen der Form  $\omega_S T_{l_0}$  mit ungeraden  $l$  nicht dafür sorgen, dass der Zentrallinien-Unterraum verlassen wird. Gleichzeitig kann damit auch erklärt werden, warum ein harter Zentrallinien-Puls auf Populationen  $T_{l_0}$  dafür sorgt, dass der Unterraum nicht verlassen wird. Um dies einzusehen, muss die STO-Zusammensetzung der Populationszustände betrachtet werden. Jede Population  $T_{l_0}$  mit ungeradem Rang  $l$  lässt sich aus einem Zentrallinien-STO  $I_z^{(-1/2, +1/2)}$  in  $z$ -Richtung sowie weiteren STO  $I_z^{(tu)}$  in dieser Richtung mit  $t, u \notin \{-1/2; +1/2\}$  zusammensetzen, vgl. hierzu Tab. 2.1. Die STO  $I_z^{(tu)}$  erfüllen die eben erwähnte Relation (2.44) und führen somit nicht zu einem Austritt aus dem Zentrallinien-Unterraum. Somit ist nur der Zentrallinien-Anteil wichtig, der die Relation (2.42) erfüllt. Anschaulich gesprochen reicht es also aus, Wechselwirkungen bzw. Zustände solch einer Form als effektive Zentrallinien-Wechselwirkungen bzw. effektive Spin-1/2-Zustände anzusehen, da nur der  $I_z^{(-1/2, +1/2)}$ -Anteil für eine Modulierung sorgt.

Wechselwirkungen, welche Populations-Operatoren  $T_{l0}$  mit geradem  $l$  enthalten beeinflussen weder den Zentrallinien-Unterraum noch werden entsprechende Startzustände aus solchen Populationen durch harte Zentrallinien-Pulse beeinflusst. Der Grund liegt darin, dass aus Symmetriegründen solche Populationen keine Zentrallinien-STO in  $z$ -Richtung enthalten. Das wird ersichtlich, wenn die Populationen graphisch dargestellt werden, wie z.B. in [Hal84] oder in Abb. 2.3 für  $I = 3/2$ . Dies kann in Form von Termschemata erfolgen oder in Form von Kugelflächenfunktionen. Die Symmetrieeigenschaften der Kugelflächenfunktionen  $Y_{l0}$ , genauer gesagt die Symmetrie der geradzahligen Legendrepolynome, gibt Aufschluss über die Symmetrie des Besetzungszahlen-Musters der Zeeman-Niveaus. Legendre-Polynome mit einem geradzahligen Grad sind spiegelsymmetrische Funktionen wodurch auch die Besetzungszahlen der Energieniveaus symmetrisch ist. Dies führt dazu, dass kein Zentrallinienoperator in der STO-Zusammensetzung vorkommt. Zusammen mit der Kommutatorrelation [Wok77]  $[I_z^{(rt)}, I_z^{(st)}] = 0$  ist ersichtlich, warum Populations-Operatoren  $\omega_S T_{l0}$  mit geradem Rang  $l$  den Zentrallinien-Unterraum nicht beeinflussen. Dadurch, dass Legendrepolynome mit ungeradzahligen Rang  $l$  zum Koordinatenursprung punktsymmetrische Funktionen sind, lässt sich erklären, warum die entsprechenden Populationen  $T_{l0}$  einen Zentrallinien-STO enthalten müssen.

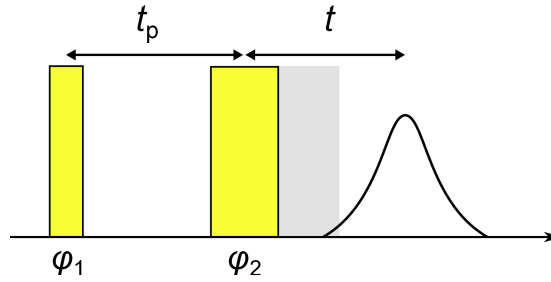


**Abbildung 2.3.:** Termschemata für die Populationszustände eines Spin-3/2-Systems. Von links nach rechts ist die Besetzung der Zeeman-Niveaus für den Zeeman-Zustand  $T_{10}$ , den quadrupolaren  $T_{20}$  sowie den oktopolaren Zustand  $T_{30}$  skizziert.

## 2.5. Die Hahn-Echo-Pulssequenz

Die Anwendung einer Echo-Pulsfolge ist notwendig, da unmittelbar nach einem Radiofrequenzpuls für eine gewisse Zeitdauer keine Messung des Signals möglich ist. Diese Zeitdauer wird Totzeit genannt. Die Hauptursache ist meistens eine Übersteuerung des Signalverstärkers. Auch ein eventuelles Nachschwingen der Probenspule, auch als Ringing bezeichnet, ist ein möglicher Totzeiteffekt. In der Fachliteratur, wie z.B. [SR94, Lev08, Due04] kann Grundlegendes über Echo-Sequenzen bei nicht-selektiver Anregung durch harte Pulse nachgelesen werden. Der Schwerpunkt liegt in diesem Abschnitt in der genaueren Erklärung





**Abbildung 2.4.:** Zweipulsfolge zur Erzeugung eines Spin-Echos. Die Pulsfolge besteht aus zwei Pulsen mit einer jeweiligen Phase  $\varphi_i$ . Die Flipwinkel der jeweiligen Pulse werden im Text näher erläutert. Zwischen den ersten beiden Pulsen liegt die Evolutions- oder auch Präparationszeit  $t_p$ , welche länger sein muss als die durch die graue Fläche angedeutete Totzeit. Die darauf folgende Zeit heißt Detektionszeit  $t$ .

eines Zentrallinien-Hahn-Echos. Die entsprechende Pulssequenz ist schematisch in Abb. 2.4 dargestellt und unterscheidet sich konzeptionell nicht von den Echo-Pulsfolgen bei nicht-selektiver Anregung durch harte Pulse. In [Haa93] wird erwähnt, dass mit einer selektiven  $(\pi/2)_{\varphi_1}-t_p-(\pi)_{\varphi_2}$ -Pulsfolge auf die Zentrallinie eine Dephasierung aufgrund der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung rückgängig gemacht werden kann. Dabei sind die beiden Pulse entweder in Phase ( $\varphi_2 = \varphi_1$ ) oder um  $90^\circ$  ( $\varphi_2 = \varphi_1 \pm \pi/2$ ) gegeneinander phasenverschoben.

Es wird nun eine Rechnung für allgemeine halb-ganzzahlige  $I$  mit dem Dichteoperator-Formalismus durchgeführt, wobei die Betrachtung in [Haa93] von mir um die zusätzliche Wechselwirkung  $\omega_S T_{10}$  erweitert wird. Die Rechnung erfolgt zunächst für beliebige Flipwinkel  $\beta_i$  mit einer internen Wechselwirkung

$$H_{\text{int}} = H_Q^{(2)} + \omega_S T_{10}. \quad (2.45)$$

Nach Gl. (2.23) sowie den Überlegungen aus Abschn. 2.4.3 bezüglich des Zentrallinien-Unterraumes muss die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung  $H_Q^{(1)}$  nicht berücksichtigt werden. Einige der nun hier gezeigten Ergebnisse sind auch in der von mir mit-betreuten Bachelorarbeit [Til14] zu finden.

Der Hamiltonian

$$H_{\text{RF},\pm}^{\varphi,c}(\omega_{\text{RF}},t) = \frac{1}{2} [H_{\text{RF}}^{\varphi,c}(\omega_{\text{RF}},t) \pm H_{\text{RF}}^{\varphi,c}(-\omega_{\text{RF}},t)] \quad (2.46)$$

beschreibt einen harten Puls auf die Zentrallinie. Dabei wird durch die Superposition der Hamiltonoperatoren mit den Argumenten  $\pm\omega_{\text{RF}}$  ein Phasenzyklus erzeugt. Phasenzyklen erfüllen im Allgemeinen mehrere Funktionen. Sie eliminieren unerwünschte Zustände und

sorgen für eine Selektion von gewünschten Zuständen unter Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften der entsprechenden Pulse.

Ausgehend vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand  $\rho_0 = T_{10}$  wird zuerst Schritt für Schritt die Generierung eines Echos durch  $x$ -Zykluspulse gleicher Phase, auch in-phase-Pulse genannt, präsentiert. Die Pulsfolge lautet  $X_- \xrightarrow{t_p} X_+ \xrightarrow{t}$ , wobei  $X_-$  dem Zykluspulse-Hamiltonian  $H_{\text{RF},-}^{x,c}(\omega_{\text{RF}}, t)$  und  $X_+$  dem Zykluspulse-Hamiltonian  $H_{\text{RF},+}^{x,c}(\omega_{\text{RF}}, t)$  zugeordnet ist. Der erste Pulszyklus führt zum Zustand

$$\rho(t_1) = -C_{\text{HE}} \sin(p\omega_{\text{RF}}t_1) I_{yc}. \quad (2.47)$$

mit  $p = I + 1/2$  und

$$C_{\text{HE}} = 2\sqrt{\frac{3}{[I(I+1)(2I+1)^3]}}. \quad (2.48)$$

Der Zustand  $\rho(t_1)$  zeigt bereits einen wesentlichen Unterschied zwischen der Anregung des gesamten Spektrums und der Anregung der Zentrallinie. Der effektive Flipwinkel hat sich vervielfacht. Beschreibt  $\beta_i = \omega_{\text{RF}}t_i$  den Flipwinkel für den Fall einer nicht-selektiven Anregung, so ist für einen beliebigen halb-ganzzahligen Spin  $I > 1/2$  die Nutationsfrequenz durch [Fre93]

$$\omega_{\text{RF}}^c = \left(I + \frac{1}{2}\right) \omega_{\text{RF}} = p\omega_{\text{RF}} \quad (2.49)$$

gegeben.

Die interne Wechselwirkung  $H_{\text{int}}$  sorgt dafür, dass sich während der Evolutionszeit der Dichteoperator wie folgt entwickelt:

$$\rho_{\text{Echo,in}}(t_p, \beta_1) = C_{\text{HE}} \sin(p\beta_1) [\sin(\omega_{\text{com},I}t_p) I_{xc} - \cos(\omega_{\text{com},I}t_p) I_{yc}] \quad (2.50)$$

mit der Präzessionsfrequenz

$$\omega_{\text{com},I} = \omega_{c,I} + \widetilde{\omega}_{\text{S}} \quad (2.51)$$

und  $\omega_{\text{S}} = \lambda_{1,I}^{-1} \widetilde{\omega}_{\text{S}}$ .<sup>5</sup> Der 2. Puls führt zu einem Dichteoperator der Form

$$\rho_{\text{Echo,in}}(\beta_2, t_p, \beta_1) = C_{\text{HE}} \sin(p\beta_1) [\sin(\omega_{\text{com},I}t_p) I_{xc} - \cos(p\beta_2) \cos(\omega_{\text{com},I}t_p) I_{yc}], \quad (2.52)$$

---

<sup>5</sup>Dadurch, dass in dieser Arbeit normierte sphärische Tensoroperatoren verwendet werden und in vielen Quellen zum Themenfeld NMR üblicherweise nicht-normierte, unterscheiden sich die Kopplungen um den entsprechenden Normierungsfaktor.

welcher dann während der Detektionszeit  $t$  in die Form

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Echo,in}}(t, \beta_2, t_p, \beta_1) = & C_{\text{HE}} \sin(p\beta_1) \left\{ \frac{1}{2} [1 - \cos(p\beta_2)] \{ \cos[(t - t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{yc} \right. \\ & - \sin[(t - t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{xc} \} + \frac{1}{2} [1 + \cos(p\beta_2)] \\ & \left. \times \{ -\cos[(t + t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{yc} + \sin[(t + t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{xc} \} \right\}. \end{aligned} \quad (2.53)$$

übergeht. Werden nun als effektive Flipwinkel auf die Zentrallinie  $p\beta_1 = \pi/2$  und  $p\beta_2 = \pi$  gewählt, so ergibt sich für die Detektionszeit  $t = t_p$  ein Zentrallinien-Hahn-Echo

$$\rho_{\text{Echo,in}} = C_{\text{HE}} \left\{ \cos[(t - t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{yc} - \sin[(t - t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{xc} \right\}. \quad (2.54)$$

Wird nun die Pulssequenz  $X_- \xrightarrow{t_p} Y_+ \xrightarrow{t}$  verwendet, so führt dies zu einem Echo, welches durch zwei zueinander orthogonale Pulse, also out-of-phase, generiert wird. Es ergibt sich als Dichteoperator während der Detektionszeit:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Echo,out}}(t, \beta_2, t_p, \beta_1) = & -C_{\text{HE}} \sin(p\beta_1) \left\{ \frac{1}{2} [1 - \cos(p\beta_2)] \{ \cos[(t - t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{yc} \right. \\ & - \sin[(t - t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{xc} \} + \frac{1}{2} [1 + \cos(p\beta_2)] \\ & \left. \times \{ \cos[(t + t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{yc} - \sin[(t + t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{xc} \} \right\}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Auch für zwei orthogonale Pulse ergibt sich mit den effektiven Flipwinkeln  $p\beta_1 = \pi/2$  und  $p\beta_2 = \pi$  ein Echo.

Beide Sequenzen haben den Nachteil, dass bei Abweichungen von den idealen Flipwinkeln im Transienten Anteile der Form  $\cos[\omega_{\text{com},I}(t + t_p)]$  und  $\sin[\omega_{\text{com},I}(t + t_p)]$  vorkommen. Durch eine geeignete Kombination der beiden Pulsfolgen werden diese Anteile vollständig eliminiert. Die Superposition  $1/2(\rho_{\text{Echo,in}} - \rho_{\text{Echo,out}})$  liefert als Ergebnis:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Echo,exor}}(t, \beta_2, t_p, \beta_1) = & \frac{1}{2} C_{\text{HE}} \sin(p\beta_1) [1 - \cos(p\beta_2)] \{ \cos[(t - t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{yc} \\ & - \sin[(t - t_p)\omega_{\text{com},I}] I_{xc} \}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Diese Superposition ist auch unter dem Namen Exorcycle [Bod69] oder anderen Bezeichnungen [Fur92] bekannt. Abweichungen von den Flipwinkeln  $p\beta_1 = \pi/2$  und  $p\beta_2 = \pi$  führen dann bei  $t = t_p$  nur zu einer Reduzierung der Echo-Amplitude.

$I$	3/2	5/2	7/2	9/2
$s_I^{\text{echo}}$	1/5	3/35	1/21	1/33

**Tabelle 2.2.:** Die Zentrallinien-Signalamplituden  $s_I^{\text{echo}}$  für verschiedene  $I$ .

Dadurch, dass ein Spin-1/2-System vorliegt, ist es irrelevant, ob die volle transversale Magnetisierung ( $\langle I_y \rangle = \text{Spur}[\rho(t, \beta_2, t_p, \beta_1) I_y]$ ) oder die der Zentrallinie ( $\langle I_{yc} \rangle = \text{Spur}[\rho(t, \beta_2, t_p, \beta_1) I_{yc}]$ ) detektiert wird. In beiden Fällen folgt für das Signal

$$S_{\text{echo}, I}(t, \beta_2, t_p, \beta_1) = s_I^{\text{echo}} \sin(p\beta_1) \frac{1}{2} [\cos(p\beta_2) - 1] \quad (2.57)$$

mit der Signalamplitude

$$s_I^{\text{echo}} = \frac{3}{[4I(I+1)]}. \quad (2.58)$$

Bis zu einem Kernspin von 9/2 sind die entsprechenden Signalamplituden in Tab. 2.2 aufgelistet. Das Ergebnis besagt, dass neben der Dephasierung aufgrund der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung auch beispielsweise Säkularanteile der heteronuklearen Dipolwechselwirkung oder der anisotropen chemischen Verschiebung zusätzlich oder alternativ refokussiert werden können.

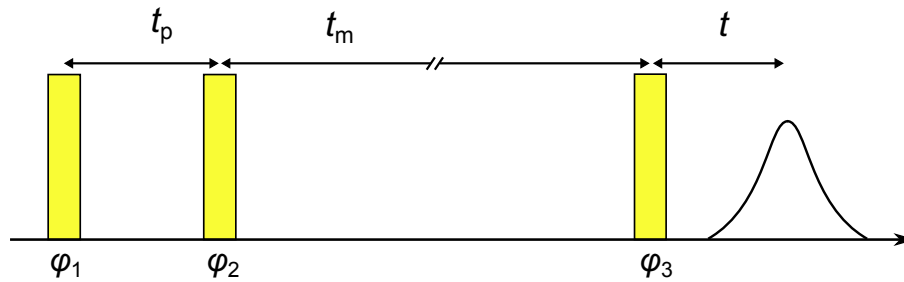
Abschließend sei noch angemerkt, dass auch für die  $^2\text{H}$ -NMR eine Hahn-Echo-Pulsfolge existiert. In dieser Arbeit wird allerdings für die  $^2\text{H}$ -Messungen eine Solid-Echo-Pulsfolge verwendet. Für ein besseres Verständnis soll nun kurz erläutert werden, worin der allgemeine Unterschied zwischen einem Hahn- und einem Solid-Echo besteht. Die Bezeichnung Hahn-Echo wird verwendet, wenn Wechselwirkungen refokussiert werden, dessen Säkularanteil linear in  $I_z$  oder für die Zentrallinie linear in  $I_{zc}$  sind. Dazu gehören z. B. die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung, die heteronukleare Wechselwirkung aber auch Magnetfeldinhomogenitäten. Von einem Solid-Echo ist die Rede, falls Wechselwirkungen refokussiert werden, die bilinear oder quadratisch in  $I_z$  sind. Dazu gehören beispielsweise die homonuklearen Dipolwechselwirkung oder die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung.

## 2.6. Die stimulierte Echo-Pulssequenz

In diesem Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, welche es erlaubt Dynamik auf einer Zeitskala von ms bis s (ultralangsame Dynamik) zu detektieren. Die Methode ist bereits für einige  $I = 1/2$ ,  $I = 1$  oder  $I = 3/2$ -Kerne etabliert und nutzt dabei bei nicht-selektiver Anregung interne anisotropen Wechselwirkungen als Informationsträger für dynamische

Prozesse aus. Ein sehr prominentes Beispiel ist die  $^2\text{H}$ -NMR mit zahlreichen Forschungen an z.B. wasserstoffbrückengebundenen Systemen [Fuj88, Gei05, Kir03a, Kir03b, Gai10] mit der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung als Informationsträger.

Auf der Basis der in den vorangegangenen Abschnitten geschaffenen theoretischen Grundlagen wird nun gezeigt, dass bei dem Grenzfall der selektiven Anregung der Zentrallinie, die Abhängigkeit dieser von der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung zur Detektion ultralangsamere Dynamik ausgenutzt werden kann. Dazu wird im Teilabschnitt 2.6.1 eine Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion für beliebige halb-ganzzahlige Spins  $I$  mit Hilfe einer Grundpulsfolge, bestehend aus drei Pulsen hergeleitet, vgl. Abb. 2.5. Im nächsten Teilabschnitt wird auf Grundlage von Abschn. 2.5 eine Erweiterung auf eine Vielpulsfolge vorgestellt. Diese Erweiterungsmöglichkeit eröffnet dem Experimentator zum einen die Möglichkeit Evolutionszeiten einzustellen, welche unterhalb der Totzeit liegen und zum anderen Experimente, wie z.B. zweidimensionale Austauschexperimente oder die Messung von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen.



**Abbildung 2.5.:** Dreipulsfolge als Grundlage für die stimulierte Echospektroskopie. Die Pulsfolge besteht aus drei Pulsen mit einer jeweiligen Phase  $\varphi_i$ . Die geeignete Wahl für die jeweiligen Flipwinkel wird im Text näher erläutert. Zwischen den ersten beiden Pulsen liegt die Evolutions- oder auch Präparationszeit  $t_p$ . Die darauf folgende Zeit wird Mischzeit  $t_m$  genannt und die letzte Zeit heißt Detektionszeit  $t$ .

## 2.6.1. Die Dreipulsfolge

### Herleitung einer Zentrallinien-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion

Die Motivation der in diesem Abschnitt vorgestellten Herleitung ist es, die Zentrallinien-Präzessionsfrequenz  $\omega_{c,I}$ , s. Gl. (2.28), vor und nach einer Mischzeit  $t_m$  miteinander zu korrelieren. Wird während einer Evolutionszeit  $t_p$  ein moduliertes Zeitsignal mit der Phase

$$\Phi(t) = \int_t^{t+t_p} \omega_{c,I}(t') dt' \quad (2.59)$$

generiert, so lässt sich bei einer Detektionszeit von  $t = t_p$  ein stimuliertes Echo messen, welches einer Zwei-Zeiten-Autokorrelationsfunktion

$$S(t_p, t_m) \propto \exp [i\Phi(0)] \exp [-i\Phi(t_m)]. \quad (2.60)$$

zuzuordnen ist, die zwei Phasen miteinander korreliert. Wie in Abb. 2.5 angedeutet wird bei der Angabe der Evolutionszeit immer die endliche halbe Pulslänge des vorherigen und des nachfolgenden Pulses berücksichtigt. Bei den experimentellen Daten wird in diesem Zusammenhang von pulslängenkorrigierten Daten gesprochen.

Für die Herleitung wird, wie auch in Abschn. 2.5, als interne Wechselwirkung  $H_{\text{int}} = H_Q^{(2)} + \omega_S T_{10}$  angenommen. Sie setzt sich aus der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung sowie einem Anteil proportional zu  $T_{10}$  zusammen. Als exemplarische Pulsfolge dient der Phasenzklus  $Y_- \xrightarrow{t_p} Y_- \xrightarrow{t_m} Y_- \xrightarrow{t}$ . Er besteht nur aus  $y$ -Pulszyklen der Form  $H_{\text{RF},-}^{y,c}(\omega_{\text{RF}}, t)$ , vgl. Gl. (2.46).

Ausgehend vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand  $\rho_0 = T_{10}$  führt der erste Pulszyklus zum Zustand

$$\rho(t_1) = C_{\text{HE}} \sin(p\beta_1) I_{xc}. \quad (2.61)$$

Während der Evolutionszeit entwickelt sich der Dichteoperator wie folgt:

$$\rho(t_p, t_1) = C_{\text{HE}} \sin(p\beta_1) [\cos(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) I_{xc} + \sin(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) I_{yc}]. \quad (2.62)$$

Der zweite Puls führt zu dem Zustand

$$\rho(t_2, t_p, t_1) = -C_{\text{HE}} \sqrt{I(I+1) + 1/4} \sin(p\beta_1) \sin(p\beta_2) \cos(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) I_{zc}. \quad (2.63)$$

Anschaulich gesprochen, wird die Phaseninformation  $\omega_{\text{com},I}(0)t_p$  während der Zeit  $t_m$  im Zentrallinienanteil der  $z$ -Magnetisierung gespeichert. Der Dichteoperator  $\rho(t_2, t_p, t_1)$  zu Beginn und zum Ende der Mischzeit  $\rho(t_m, t_2, t_p, t_1)$  wird durch die interne Wechselwirkung nicht beeinflusst, s. dazu Abschn. 2.4.3. Der letzte Puls erzeugt die Dichtematrix

$$\rho(t_3, t_m, t_2, t_p, t_1) = -C_{\text{HE}} \sin(p\beta_1) \sin(p\beta_2) \sin(p\beta_3) \cos(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) I_{xc}, \quad (2.64)$$

welche während der Detektionszeit dann in

$$\begin{aligned} \rho(t, t_3, t_m, t_2, t_p, t_1) = & -C_{\text{HE}} \sin(p\beta_1) \sin(p\beta_2) \sin(p\beta_3) \cos(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) \\ & \times [\cos(\omega_{\text{com},I}(t_m)t) I_{xc} + \sin(\omega_{\text{com},I}(t_m)t) I_{yc}] \end{aligned} \quad (2.65)$$

übergeht. Das entsprechende cos-cos-Signal, welches sich durch die Operation  $\text{Spur}[\rho(t, \beta_2, t_p, \beta_1) I_x]$  oder  $\text{Spur}[\rho(t, \beta_2, t_p, \beta_1) I_{xc}]$  bestimmen lässt, lautet

$$S_{2,I}^{\text{cos,(c)}}(t_p, t_m, t) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \cos(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) \cos(\omega_{\text{com},I}(t_m)t) \quad (2.66)$$

mit der reduzierten Signalamplitude

$$\tilde{s}_I^{\text{echo}} = s_I^{\text{echo}} \sin(p\beta_1) \sin(p\beta_2) \sin(p\beta_3). \quad (2.67)$$

Die Abweichung von den effektiven Flipwinkeln  $p\beta_i$  der  $i$ -ten Pulse sorgt lediglich für eine Reduktion der Signalamplitude  $\tilde{s}_I^{\text{echo}}$ . Eine Ersetzung des zweiten Pulses  $H_{\text{RF},-}^{y,c}$  durch einen  $x$ -Puls  $H_{\text{RF},-}^{x,c}$  führt bei der sonst gleichen Berechnung von  $\rho(t, t_3, t_m, t_2, t_p, t_1)$  sowie einer Detektion der  $y$ -Magnetisierung zu einem sin-sin-Signal

$$S_{2,I}^{\text{sin,(c)}}(t_p, t_m, t) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \sin(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) \sin(\omega_{\text{com},I}(t_m)t). \quad (2.68)$$

Für  $t = t_p$  und  $\omega_S = 0$  entspricht das cos-cos-Signal (2.66) dem Real- und das sin-sin-Signal (2.68) dem Imaginärteil der Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion (2.60).

### Vergleich mit Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen unter nicht-selektiver Anregung

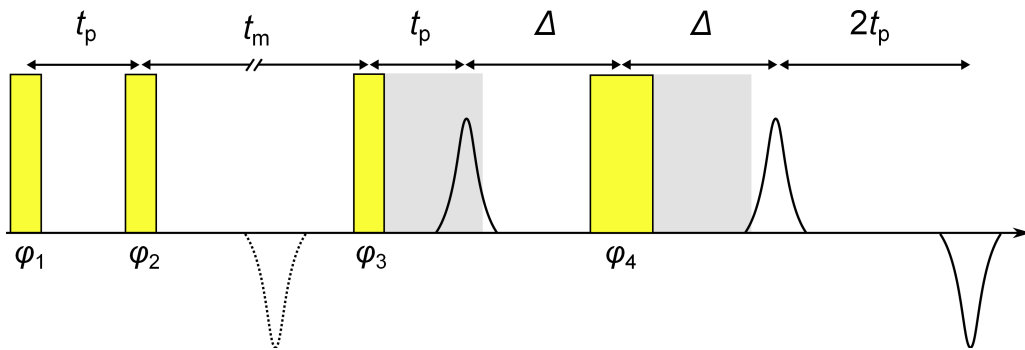
Zum Abschluss sei noch angemerkt, dass ein minimaler 2-facher-Phasenzzyklus prinzipiell ausreicht um eine cos-cos- oder sin-sin-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion zu erzeugen. Dies folgt aus [Blü88] für ein „richtiges“  $I = 1/2$ -System und ist von mir für ein effektive Spin- $1/2$ -System überprüft worden. Ein möglicher Phasenzzyklus hätte die Form  $+Y \xrightarrow{t_p} Y_- \xrightarrow{t_m} +Y \xrightarrow{t}$  für  $S_{2,I}^{\text{cos,(c)}}$  und  $+Y \xrightarrow{t_p} X_- \xrightarrow{t_m} +X \xrightarrow{t}$  für  $S_{2,I}^{\text{sin,(c)}}$ . Allerdings bleiben bei Abweichungen der Flipwinkel von  $p\beta_i = \pi/2$  bei diesem Phasenzzyklus unerwünschte Populationszustände  $T_{l0}$  mit ungeradem  $l$  übrig. Damit die Dichtematrix nach dem dritten Puls und somit während der Detektionszeit keine unerwünschten Populationszustände  $T_{l0}$  mit ungeradem  $l$  enthält, müssen alle drei Pulse aus negativen Zykluspulsen bestehen.

Von mir durchgeführte Rechnungen haben auch gezeigt, dass die Phasenzyklen, welcher zur Generierung von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen bei einer nicht-selektiven Anregungen für die Kerne  $I = 1$  [Hin98b] und  $I = 3/2$  [Qi04] verwendet werden, auch bei einer selektiven Anregung der Zentrallinie die entsprechenden Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen erzeugen. Umgekehrt kann nicht jeder Phasenzzyklus, welcher für die Generierung von Zentrallinien-Zwei-Zeiten-Korrelationfunktionen unter der Bedingung der selektiven Anregung geeignet ist, auch für die nicht-selektive Anregung bei den eben genannten Kernspins verwendet

werden. Das liegt daran, dass für solche Systeme ein Zwei-Quanten-Filter von Nöten ist. Da diese bei einem effektiven Spin-1/2-System nicht auftreten, wurden diese bei der Herleitung der Zentrallinien-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion in dem obigen Abschnitt nicht beachtet. Im Abschn. A.1 des Anhangs sind alle in dieser Arbeit verwendeten Zentrallinien-Phasenzyklen angegeben.

### 2.6.2. Erweiterung auf eine Vielpulsfolge

Bei der in Abb. 2.5 dargestellten Grundpulsfolge gibt es von der experimentellen Seite für die Evolutionszeit  $t_p$  eine untere Grenze. Die Länge der Totzeit legt diese Grenze fest. Diese Einschränkung lässt sich umgehen, indem ein vierter Puls hinzugefügt wird, s. Abb. 2.6. Bei dem vierten Puls handelt es sich dabei um einen Hahn-Echo-Puls, vgl. Abschn. 2.5. Dementsprechend erfolgt eine Abwandlung der Gleichungen (2.66) und (2.68). Es ergeben



**Abbildung 2.6.:** Vierpulsfolge zur Aufnahme eines stimulierten Echos. Die Pulsfolge besteht aus vier Pulsen mit einer jeweiligen Phase  $\varphi_i$ . Die ersten drei Pulse bilden die Grundlage zur Generierung eines stimulierten Echos, vgl. Abb. 2.5. Der vierte Puls sorgt dafür, dass das in der Totzeit befindliche Signal (grau gefärbter Bereich) nach einer Refokussierungszeit  $\Delta$ , welche größer als die Totzeit ist, wieder refokussiert wird. Ein weiteres Echo entsteht nach einer Zeit  $\Delta + 2t_p$  durch die Refokussierung eines virtuellen Echos (gestrichelt dargestellt). Die umgekehrten Amplitudenvorzeichen des virtuellen Echos und dessen Echos treten bei einer sin-sin-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion auf. Bei einer cos-cos-Korrelationsfunktion haben alle Amplituden das gleiche Vorzeichen. Näheres s. Text.

sich dann

$$S_{2,I}^{\text{cos,(c)}}(t_p, t_m, t, \Delta) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \frac{1}{2} (1 - \cos(p\beta_4)) \cos(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) \times \cos(\omega_{\text{com},I}(t_m)(t - t_p - \Delta)). \quad (2.69)$$



und

$$S_{2,I}^{\text{sin,(c)}}(t_p, t_m, t, \Delta) = -\tilde{s}_I^{\text{echo}} \frac{1}{2} (1 - \cos(p\beta_4)) \sin(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) \times \sin(\omega_{\text{com},I}(t_m)(t - t_p - \Delta)). \quad (2.70)$$

Für die beiden Detektionszeiten  $t = \Delta$  und  $t = \Delta + 2t_p$  wird jeweils ein Echo generiert.<sup>6</sup> Die Entstehung des 2. Echos ist der Tatsache geschuldet, dass sich vor dem 3. Puls ein sogenanntes virtuelles Echo bildet, s. Abb. 2.6. Die Amplitude des virtuellen Echos hat bei der cos-cos-Pulsfolge das gleiche Vorzeichen wie das herkömmliche Echo. Das gleiche gilt dann auch für die Amplitudenvorzeichen der refokussierten Echos. Bei der sin-sin-Pulsfolge haben die Amplituden des virtuellen sowie des herkömmliche Echos entgegengesetzte Vorzeichen. Das gleiche gilt dann natürlich auch für die refokussierten Echos. Dies kann mit dem Additionstheorem  $\sin(\omega t_p) \sin(\omega t) = 1/2\{\cos[\omega(t_p - t)] - \cos[\omega(t_p + t)]\}$  erklärt werden. Für  $t = t_p$  wird ein Echo erhalten und für  $t = -t_p$  ein virtuelles Echo mit umgekehrten Vorzeichen. Für die cos-cos-Pulsfolge ist mit dem Additionstheorem  $\cos(\omega t_p) \cos(\omega t) = 1/2\{\cos[\omega(t_p - t)] + \cos[\omega(t_p + t)]\}$  sofort ersichtlich, warum die Vorzeichen von beiden Echos gleich sind.

Bei der Vierpulsfolge ist die untere Grenze für die Evolutionszeit durch die Summe der halben endliche Pulslängen der ersten beiden Pulse gegeben. Eine Erweiterung auf eine Fünfpulsfolge erlaubt sogar das Setzen von  $t_p = 0 \mu\text{s}$ . Dies ist insbesondere für die zweidimensionale Austauschspektroskopie von großem Interesse und wurde z.B. schon für die <sup>2</sup>H-NMR implementiert [Sch95].

Prinzipiell kann die in Abschn. 2.6.1 vorgestellte Grundpulsfolge um eine beliebige Anzahl an Pulsen verlängert werden. Dies erlaubt beispielsweise die Erzeugung einer Siebenpulsfolge mit denen sich sogenannte Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen messen lassen [Bö03]. Der Abschn. 2.7.4 geht darauf genauer ein.

## 2.7. Untersuchung von dynamischen Prozessen

In diesem Abschnitt werden konkrete Messprogramme der stimulierten Echo-Spektroskopie und die darauf aufbauenden Methoden vorgestellt, mit denen sich Informationen über die Zeitskala und die Geometrie eines dynamischen Bewegungsprozesses sowie über die Ursachen möglicher Nicht-Exponentialitäten von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen gewinnen lassen.

---

<sup>6</sup>Beim sin-sin-Experiment haben die beiden Echos unterschiedliche Vorzeichen.

Von großer Wichtigkeit ist in dieser Arbeit auch der Fall, dass der quadrupolare Beitrag sowie der Beitrag der zusätzlichen Wechselwirkung  $\omega_S T_{10}$ , s. Gl. (2.45), der ensemblegemittelten cos-cos- und sin-sin-Korrelationsfunktionen (2.66) und (2.68) faktorisieren. Auf diesen Punkt wird zuerst in dem folgenden Abschnitt eingegangen.

### 2.7.1. Faktorisierung von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen

Das Ausschreiben der Frequenz  $\omega_{\text{com},I}$  erlaubt unter Anwendung von trigonometrischen Relationen eine alternative Schreibweise der Gleichungen (2.66) und (2.68). Dies soll exemplarisch an der cos-cos-Korrelation gezeigt werden. Dabei wird bereits zu Beginn eine Ensemble-Mittelung  $\langle \rangle$  angewendet.

Zunächst ergibt sich durch das Ausschreiben der Frequenz  $\omega_{\text{com},I}$  der Ausdruck

$$S_{2,I}^{\text{cos,(c)}}(t_p, t_m, t) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \langle \cos[\omega_{c,I}(0)t_p + \widetilde{\omega}_S(0)t_p] \cos[\omega_{c,I}(t_m)t_p + \widetilde{\omega}_S(t_m)t] \rangle. \quad (2.71)$$

Mit dem Additionstheorem  $\cos(a+b) = \cos(a)\cos(b) - \sin(a)\sin(b)$  lässt sich die obige Gleichung umschreiben. Um eine kompakte Schreibweise zu ermöglichen, wird die Abkürzung  $x_{\pm} x_{\pm, \mu}$  mit  $x_{\pm} \in \{x_+ = \cos; x_- = \sin\}$  und  $\mu \in \{Q, S\}$  verwendet. Q ist dabei die Abkürzung für die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung und S bezieht sich auf Wechselwirkungen der Form  $\omega_S T_{10}$ . Somit ist z.B.  $x_+ x_{+,Q}$  eine Abkürzung für den Ausdruck  $\cos[\omega_{c,I}(0)t_p] \cos[\omega_{c,I}(t_m)t]$ . Das Umschreiben der Gleichung (2.71) führt zu

$$S_{2,I}^{\text{cos,(c)}}(t_p, t_m, t) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \langle \text{cc}_Q \text{cc}_S + \text{ss}_Q \text{ss}_S - \text{cs}_Q \text{cs}_S - \text{sc}_Q \text{sc}_S \rangle. \quad (2.72)$$

Unter der Annahme, dass unter dem betrachteten Bewegungsprozess die Frequenzen  $\omega_{c,I}(t_m)$  und  $\widetilde{\omega}_S(t_m)$  nicht miteinander korreliert sind, faktorisieren der quadrupolare und der durch  $\omega_S$  gegebene Anteil. Die Anteile  $\langle \text{cs}_{\mu} \rangle$  und  $\langle \text{sc}_{\mu} \rangle$  sind aufgrund der Orthogonalitätsbeziehung zwischen Sinus und Kosinus Null. Abschließend ergibt sich also

$$S_{2,I}^{\text{cos,(c)}}(t_p, t_m, t) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} (\langle \text{cc}_Q \rangle \langle \text{cc}_S \rangle + \langle \text{ss}_Q \rangle \langle \text{ss}_S \rangle). \quad (2.73)$$

Für die sin-sin-Korrelation ergeben analoge Überlegungen die faktorisierte Gleichung

$$S_{2,I}^{\text{sin,(c)}}(t_p, t_m, t) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} (\langle \text{cc}_Q \rangle \langle \text{ss}_S \rangle + \langle \text{ss}_Q \rangle \langle \text{cc}_S \rangle). \quad (2.74)$$

Diese Faktorisierung ist für ein einfaches Bewegungsmodell in [Sto12] erfolgreich getestet worden. Diese Betrachtungsweise erweist sich für die Diskussion der evolutionszeitabhän-

gigen Messungen sowie der zweidimensionalen Austauschpektren der in dieser Arbeit untersuchten Eisproben (s. Abschn. 5.3) als nützlich.

### 2.7.2. Stimulierte Echo-Spektroskopie

Die stimulierte Echo-Spektroskopie erlaubt es mischzeitabhängige Experimente zur Bestimmung von Korrelationszeiten sowie evolutionszeitabhängige Experimente zur Untersuchung von Bewegungsgeometrien durchzuführen. Bei beiden Experimenten wird die Intensität des Echomaximums in Abhängigkeit von der entsprechend zu variierenden Zeit gemessen.

#### Mischzeitabhängige Experimente

Für diese Experimente muss zunächst eine feste Evolutionszeit  $t_p$  eingestellt werden. Durch die Wahl der Evolutionszeit wird die Sensitivität des Experiments auf Änderungen  $\Delta\omega_{\text{com},I}$  der Frequenz  $\omega_{\text{com},I}(0)$  festgelegt. Je höher die Evolutionszeit eingestellt wird, umso höher ist die Sensitivität auf kleine Fluktuationen.

Durch die Variation der Mischzeit ist die Zeitskala der zu untersuchenden Dynamik bestimmbar. Typischerweise lässt sich der Zerfall der Korrelationsfunktion durch eine Kohlrauschfunktion [Koh54] beschreiben. Da bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben zwei Zerfallsprozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen vorkommen, wird eine modifizierte Kohlrauschfunktion der Form

$$S_{2,I}^{\text{sin,cos,(c)}}(t_p, t_m, t_p) = \left\{ A_1 \exp \left[ - \left( \frac{t_m}{\tau_c^{(1)}} \right)^{\beta_c^{(1)}} \right] + A_2 \right\} \exp \left[ - \left( \frac{t_m}{\tau_c^{(2)}} \right)^{\beta_c^{(2)}} \right] + A_3 \quad (2.75)$$

benötigt. Die Parameter  $\beta_c^{(i)}$  sind zu den Korrelationszeiten  $\tau_c^{(i)}$  zugehörige Streckungsparameter, welcher den Grad der Abweichung von der Exponentialität angeben. Die Koeffizienten  $A_j$  sind den entsprechenden Anfangs- und Endplateaus eines jeweiligen Prozesses zugeordnet.

#### Evolutionszeitabhängige Experimente

Findet bei fest eingestellter Mischzeit  $t_m$  eine Variation der Evolutionszeit statt, so wird von einer „Quermessung“ gesprochen. Von besonderem Interesse sind dabei die beiden Spezialfälle  $t_m \rightarrow 0$  und  $t_m \rightarrow \infty$  (bzw. präziser bei zwei Prozessen  $\tau_c^{(2)} \gg t_m \gg \tau_c^{(1)}$  oder  $t_m \gg \tau_c^{(2)}$ ). [Fle94]

Im ersten Grenzfall liegt die Detektion einer Anfangskorrelation

$$\begin{aligned}
 A_{Q,S}^{\cos}(t_p) &= A_{Q,S}^+(t_p) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \cos \theta \cos^2 [\omega_{\text{com},I}(\theta, \phi)t_p] \\
 &= \langle \cos^2 [\omega_{\text{com},I}(\theta, \phi)t_p] \rangle = \langle S_{2,I}^{\cos,(c)}(t_p, t_m \rightarrow 0, t_p) \rangle
 \end{aligned} \tag{2.76}$$

vor. Bei Anwendung der Kohlrauschfunktion (2.75) für einen zweistufigen Zerfall ergibt sich diese aus der Summe der Koeffizienten, also durch

$$A_{Q,S}^+(t_p) = A_1 + A_2 + A_3. \tag{2.77}$$

Für den zweiten Grenzfall ergibt sich

$$\begin{aligned}
 E_{Q,S}^{\cos}(t_p) &= \left( \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \cos \theta \cos [\omega_{\text{com},I}(\theta, \phi)t_p] \right)^2 \\
 &= \langle \cos [\omega_{\text{com},I}(\theta, \phi)t_p] \rangle^2.
 \end{aligned} \tag{2.78}$$

Der Quotient aus  $E_{Q,S}^{\cos}$  und  $A_{Q,S}^{\cos}$  wird als Endzustandskorrelation

$$Z_{Q,S}^{\cos}(t_p) = \frac{E_{Q,S}^{\cos}(t_p)}{A_{Q,S}^{\cos}(t_p)} \tag{2.79}$$

bezeichnet. Mit der Kohlrauschfunktion (2.75) gilt für den ersten Prozess für die Endzustandskorrelation

$$Z_{Q,S}^{\cos,(1)}(t_p) = \frac{A_2 + A_3}{A_1 + A_2 + A_3} \tag{2.80}$$

und für den zweiten Prozess

$$Z_{Q,S}^{\cos,(2)}(t_p) = \frac{A_3}{A_1 + A_2 + A_3}. \tag{2.81}$$

Für den Sinus-Anteil verläuft die Herleitung analog.

Die Anfangskorrelation enthält aufgrund von  $t_m \rightarrow 0$  keinerlei Information über die Dynamik des zu untersuchenden Systems. Mit der Abkürzung  $A_{Q,S}^+(t_p)$  für  $A_{Q,S}^{\cos}(t_p)$  sowie  $A_{Q,S}^-(t_p)$  für  $A_{Q,S}^{\sin}(t_p)$  lässt sich eine verallgemeinerte Anfangskorrelation durch

$$A_{Q,S}^\pm(t_p) = 1/2 \pm 1/2 \langle \cos [2\omega_{\text{com},I}(\theta, \phi)t_p] \rangle \tag{2.82}$$

ausdrücken. Eine Fouriertransformation von  $2 | A_{Q,S}^{\pm}(t_p) - 1/2 | = \langle \cos [2\omega_{\text{com},I}(\theta, \phi)t_p] \rangle$  nach  $t_p$  liefert ein (verbreitertes) Pulverspektrum  $I(2\omega)$ . Das ist der Tatsache geschuldet, dass  $\langle \cos [\omega_{\text{com},I}(\theta, \phi)t_p] \rangle$  dem FID einer polykristallinen oder pulverförmigen Probe entspricht [Spi81] und die Fouriertransformierte dieses Signals ein unverbreitertes Pulverspektrum  $I(\omega)$  liefert.

Die Endzustandskorrelation  $Z(t_p)$  hingegen liefert Informationen über die Geometrie des oder der untersuchten Bewegungsprozesse. In der  $^2\text{H}$ - [Fuj86, Bö98b],  $^{13}\text{C}$ - [Gul85] und  $^{31}\text{P}$ -NMR [Dvi99] wurden entsprechende Messungen bereits durchgeführt.

Im Grenzfall  $t_p \rightarrow \infty$ , ist die Endzustandsfunktion durch  $Z(t_p \rightarrow \infty) = \sum f_i^2$  beschreibbar. Die Summe erfasst dabei alle möglichen Positionen  $i$ , welche durch den betrachteten Bewegungsprozess erreichbar sind und dessen relativen Populationsanteile durch die Koeffizienten  $f_i$  ausgedrückt werden. Sind die Populationsanteile für alle Positionen gleich groß, so entsprechen die inversen Korrelationsfunktionen der Anzahl der magnetisch inäquivalenten Positionen. [Fle94]

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass auch mit der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR Endzustandskorrelationen  $Z(t_p)$  mess- und interpretierbar sind.

### 2.7.3. Zweidimensionale Austauschspektroskopie

Die zweidimensionale Austauschspektroskopie ist eine Methode, welche Einblicke in die Geometrie von Bewegungsprozessen im Regime der ultralangsamem Dynamik erlaubt. Sie basiert, genau wie die stimulierte Echo-Spektroskopie, auf der in Abb. 2.5 dargestellten Dreipulsfolge. Durch Variation der Evolutions- und Detektionszeit ergibt sich ein zweidimensionaler hyperkomplexer Datensatz  $f(t_1, t_2)$  im Zeitgebiet, dessen Fouriertransformation ein entsprechendes zweidimensionales Spektrum  $I(\omega_1, \omega_2, t_m)$  generiert.<sup>7</sup> Detailliertere Informationen hierzu können [SR94, Kap. 4] entnommen werden.

Bis heute wird diese Methode besonders häufig bei Kernen mit einem Spin von  $I = 1/2$ , wie z.B.  $^{13}\text{C}$  [Edz84, Sch97, SR94] oder  $I = 1$ , wie z.B.  $^2\text{H}$ -NMR [Sch86, Sch88, SR94] angewendet. Ausgenutzt wird bei statischen Experimenten an solchen Kernen, dass die Kopplungsfrequenz der relevanten internen Wechselwirkung oft durch das Legendrepolynom 2. Ordnung  $P_2(\cos \theta)$  ausgedrückt werden kann. Bei Systemen mit einer einfachen Sprunggeometrie lässt sich diese via Mustererkennung bestimmen. Unter einer einfachen Sprunggeometrie

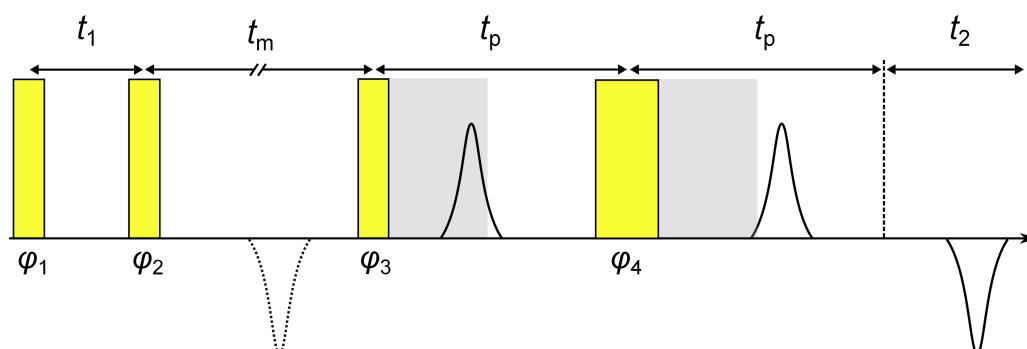
---

<sup>7</sup>Es ist üblich bei der zweidimensionalen Austauschspektroskopie die Evolutionszeit, auch indirekte Dimension genannt, mit  $t_1$  anstatt mit  $t_p$  zu bezeichnen. Für die Detektionszeit, die sogenannte direkte Dimension, hat sich die Bezeichnung  $t_2$  etabliert.

ist beispielsweise ein Zwei-Platz-Sprungmodell mit konstanten  $C_Q$  und  $\eta$  zu verstehen. Beim Vorliegen einer geringen Asymmetrie, d.h.  $\eta \leq 0,3$ , ergeben sich für genügend hohe Sprungwinkel elliptische Höhenlinien [SR94, Kap. 7.3] für die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung. Die Analyse dieser Ellipsen erlaubt dann die Bestimmung von Sprungwinkeln. Als ein wichtiges Beispiel ist die Arbeit von C. Schmidt [Sch86] an einer pulverförmigen Dimethylsulfon-Probe zu nennen, wo ein Zwei-Platz-Sprung mit einem Sprungwinkel von  $106^\circ$  bestimmt werden konnte.

Die theoretischen Grundlagen für die Anwendbarkeit dieser Methode für die  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR mit der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung als Informationsträger für dynamische Prozesse, sind im Abschn. 2.6 bereits vorgestellt worden. Auf der Grundlage von Random-Walk-Simulationen wurden in [AA15a] für einfache Zwei-Platz-Modelle typische Austauschmuster in Abhängigkeit vom Sprungwinkel, dem Asymmetrieparameter  $\eta$  sowie der Sprungachse bestimmt und diskutiert. Es sei hier bereits darauf hingewiesen, dass das in dieser Arbeit mit der zweidimensionalen Austauschspektroskopie untersuchte THF-Clathrat-Hydrat-Probensystem eine höhere Komplexität aufweist. Allerdings trifft dies nur für die Sauerstoff-17-Zentrallinien-NMR zu. Ein zweidimensionales Austauschspektrum an dem gleichen System mit der Deuteronen-NMR erlaubt eine Ellipsen-Analyse. Näheres dazu ist in den Abschn. 4.1.5 und 5.3.3 zu finden.

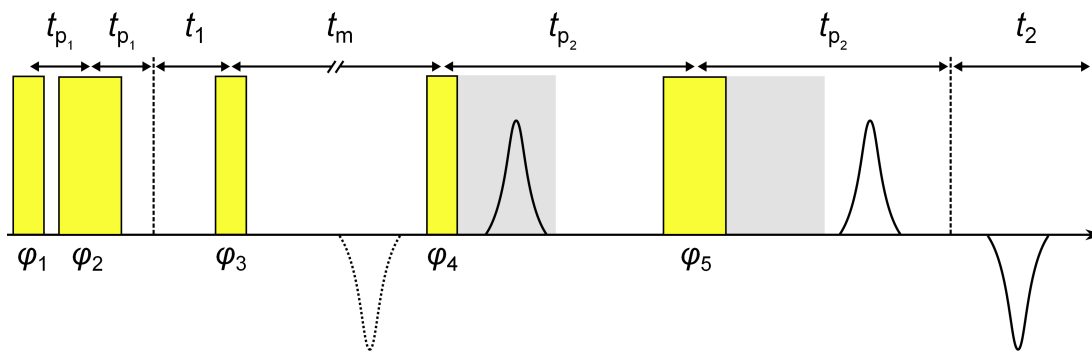
Vom experimentellen Standpunkt ist es wichtig, mindestens eine Vierpulsfolge zu verwenden, um den Nullpunkt in der  $t_2$ -Dimension festlegen zu können. Die entsprechende Pulsfolge ist in Abb. 2.7 skizziert. Dabei handelt es sich um ein gegenüber der Abb. 2.6 abgewandeltes Bild. Im Experiment wird eine feste Echo-Zeit  $t_p$  eingestellt und bereits



**Abbildung 2.7.:** Vierpulsfolge zur Aufnahme eines zweidimensionalen Austauschspektrums. Variiert wird bei fester Mischzeit  $t_m$  und Echozeit  $t_p$  die Evolutionszeit  $t_1$ . Die gestrichelte Linie nach dem 4. Puls definiert den Nullpunkt für das Zeitsignal in der  $t_2$ -Dimension. Die umgekehrten Amplitudenvorzeichen des virtuellen Echos und dessen Refokussierung treten bei einer sin-sin-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion auf. Bei einer cos-cos-Korrelationsfunktion haben alle Amplituden das gleiche Vorzeichen.

nach einer Zeit, welche leicht über der Totzeit liegt, beginnt die Detektion. Die gestrichelte Linie definiert den gemeinsamen Ursprung für die zweidimensionalen Zeitsignale  $f(t_1, t_2)$ . Bei einer Vierpulsfolge muss eine Verschiebung der Zeitsignale auf Basis einer zweidimensionalen Spline Interpolationsroutine [Die82] durchgeführt werden. Um für  $t_1 = 0 \mu\text{s}$  die entsprechenden Intensitäten zu erhalten muss bei einer Extrapolation beachtet werden, dass das Sinus-Signal bei 0 beginnt und, dass die Fourier-Transformierte des Kosinus-Signal einem entsprechenden quadrupolaren Echo-Spektrum entspricht.

Eine Fünfpulsfolge, s. Abb. 2.8, ermöglicht eine Start-Evolutionszeit bei  $t_1 = 0 \mu\text{s}$ . Hier ist die kleinstmögliche Start-Evolutionszeit nicht wie bei einer Vierpulsfolge durch die endliche Pulslänge begrenzt. Somit entfällt eine Extrapolation auf  $t_1 = 0 \mu\text{s}$ . Solch eine Pulsfolge findet im Rahmen dieser Arbeit bei der Deuteronen-NMR Anwendung.



**Abbildung 2.8.:** Fünfpulsfolge zur Aufnahme eines zweidimensionalen Austauschspektrums. Variiert wird bei fester Mischzeit  $t_m$  sowie festen Echozeiten  $t_{p_1}$  und  $t_{p_2}$  die Evolutionszeit  $t_1$ . Die gestrichelte Linie definiert den Nullpunkt für das Zeitsignal in der  $t_2$ -Dimension. Auch hier sind nur bei einer sin-sin-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion nicht alle Amplitudenvorzeichen gleich.

Ein zweidimensionales Zeitsignal  $f(t_1, t_2)$  bildet einen hyperkomplexen Datensatz. Ein hyperkomplexer Datenpunkt besteht dabei aus vier Komponenten. Er setzt sich für ein  $(t_1, t_2)$ -Wertepaar aus den Zentrallinien-NMR-Zeitsignalen  $f_c(t_1, t_2) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \langle \cos(\omega_1 t_1) \exp(i \omega_2 t_2) \rangle$  und  $f_s(t_1, t_2) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \langle i \sin(\omega_1 t_1) \exp(i \omega_2 t_2) \rangle$  zusammen. Die entsprechenden Real- und Imaginärteile werden, wie alle in dieser Arbeit gemessenen Zeitsignale, mit der Quadraturdetektionsmethode<sup>8</sup> erhalten [SR94, Kap. 4.5].

Es sei hier angemerkt, dass bei der  $^2\text{H}$ -NMR laut [SR94, Kap 4.6] nur die Zeitsignale  $\langle \cos(\omega_1 t_1) \cos(\omega_2 t_2) \rangle$  und  $\langle \sin(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_2) \rangle$  generiert werden können. Da bei der Deuteronen-NMR die Differenz zwischen zwei benachbarten Zeeman-Niveaus  $\pm \omega_Q$  beträgt, vgl.

<sup>8</sup>Bei dieser Methode wird zum einen das direkt erhaltene Signal sowie eine um  $90^\circ$  phasenverschobene Komponente des Signals gemessen. Die beiden Signalkomponenten werden als Real- und Imaginärteil betitelt.

dazu Abb. 2.1, können die Zeitsignale wie folgt umgeschrieben werden:  $\cos(\omega_1 t_1) \cos(\omega_2 t_2) = 1/2 \cos(\omega_1 t_1) \exp(i\omega_2 t_2) + 1/2 \cos(-\omega_1 t_1) \exp(-i\omega_2 t_2)$  und  $-\sin(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_2) = 1/2i \times \sin(\omega_1 t_1) \exp(i\omega_2 t_2) + 1/2i \sin(-\omega_1 t_1) \exp(-i\omega_2 t_2)$ . Durch diese Umformung ist erkennbar, dass die Signale vom mathematischen Aufbau her identisch zu den obigen hyperkomplexen Signalen  $f_c(t_1, t_2)$  und  $f_s(t_1, t_2)$  sind, wodurch auch bei der Deuteronen-NMR von der Messung eines hyperkomplexen Datensatzes gesprochen werden kann.

Die zweidimensionalen Teilspektren  $F_c$  und  $F_s$  werden nach folgendem Schema durch Fouriertransformation (FT) und Selektion der Real-(Re) oder Imaginäranteile(Imag) erhalten [Sch88] [SR94, Kap. 4.6]:

$$F_c(\omega_1, \omega_2) = \text{Re} [\text{FT}_{t_1} \{ \text{Re} [\text{FT}_{t_2} \{ f_c(t_1, t_2) \}] \}] \quad (2.83a)$$

$$F_s(\omega_1, \omega_2) = \text{Re} [\text{FT}_{t_1} \{ \text{Imag} [\text{FT}_{t_2} \{ f_c(t_1, t_2) \}] \}]. \quad (2.83b)$$

Das Austauschspektrum  $F(\omega_1, \omega_2)$  wird anschließend durch die gleichgewichtete Superposition der beiden Teilspektren nach der Vorschrift

$$F(\omega_1, \omega_2) = F_c(\omega_1, \omega_2) + F_s(\omega_1, \omega_2) \quad (2.84)$$

erhalten.

Das hier präsentierte Schema sorgt dafür, dass der Realteil des Gesamtspektrums  $F(\omega_1, \omega_2)$  vollkommen adsorptiv ist und keine Mischungen von adsorptiven und dispersiven Anteilen enthält. Dies ist notwendig, da nur in diesem Fall das Spektrum eine optimale Auflösung aufweist und im Idealfall frei von spektralen Störungen ist. Genauer kann in [SR94, Kap. 4] nachgelesen werden. In der Regel muss vor der Fouriertransformation der gemessene hyperkomplexe Datensatz nachbearbeitet werden. Darauf wird allerdings genauer in dem Auswertungskapitel 4.1.5 eingegangen, in dem die Messergebnisse für ein zweidimensionales Austauschspektrum an einem THF-Clathrat-Hydrat vorgestellt werden.

#### 2.7.4. Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen

Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen  $X_4$  erlauben es die Ursachen der Nicht-Exponentialität von Korrelationsfunktionen zu erforschen. In dieser Arbeit werden zwei Arten von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen vorgestellt. Es handelt sich um die  $G_4$ - und die  $F_4$ -Funktion. Während eine  $G_4$ -Funktion die Detektion von dynamischen Heterogenitäten erlaubt, kann mit einer  $F_4$ -Funktion dynamischer Austausch detektiert werden. Für die beiden Funktionen



werden alle nötigen Grundlagen besprochen, welche im Wesentlichen aus der Quelle [Bö03] stammen. Als weitere Quellen werden [Bö98a, Bö01, Hin98b] hinzugezogen. Für eine umfangreichere Einführung in die Thematik sei auf diese Arbeiten verwiesen.

Zunächst einmal ist zu klären, was unter dem Begriff dynamische Heterogenität zu verstehen ist. Bei einer dynamischen Heterogenität wird davon ausgegangen, dass in einem Probensystem verschiedene dynamisch unterscheidbare Subensembles<sup>9</sup> vorliegen, in denen jeweils eine mikroskopische Korrelationsfunktion durch einen reinen exponentiellen Zerfall beschrieben werden kann. Die Korrelationszeiten der Subensembles können sich aber gemäß einer Verteilungsfunktion voneinander unterscheiden. Die Überlagerung der mikroskopischen Korrelationsfunktionen von allen Subensembles führt zu einer Nicht-Exponentialität der über alle Ensembles gemittelten makroskopischen Korrelationsfunktion.

Neben dem heterogenen Fall existiert auch der Fall der dynamischen Homogenität. Dieser Fall geht davon aus, dass die mikroskopischen Korrelationsfunktionen selbst genau wie die makroskopische Funktion eine Nicht-Exponentialität aufweisen. Beide Fälle sind in der Abb. 2.9 visualisiert.

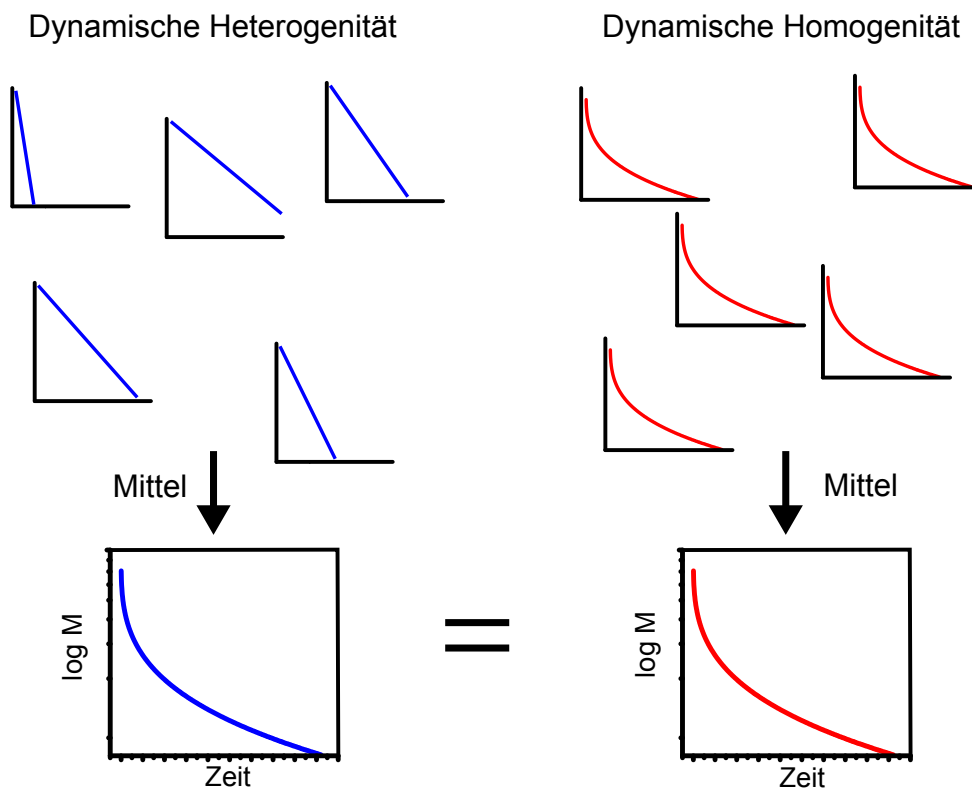
Es gibt natürlich auch einen komplexeren Fall, welcher zwischen den beiden diskutierten Grenzfällen liegt und als intermediärer Fall betitelt wird. Liegt nun in einem Probensystem eine dynamische Heterogenität vor, so besteht zusätzlich die Möglichkeit, dass ein dynamischer Austausch zwischen verschiedenen dynamischen Subensembles stattfindet. Somit ist es möglich, dass beispielsweise ein schnelles Subensemble nach einer gewissen Zeit zu einem langsameren Subensemble wird.

Im Wesentlichen kann die Messung solcher Funktionen als eine Erweiterung der stimulierten Echo-Spektroskopie bzw. der Messung einer Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion betrachtet werden. Für eine Erweiterung muss eine entsprechende Pulsfolge üblicherweise aus sieben Pulsen bestehen. Anschaulich gesprochen, liegen zwei stimulierte Echo-Pulsfolgen vor, welche durch einen Speicherpuls (welches der vierte von sieben Pulsen sein muss) voneinander getrennt sind. Es liegt also ein modularer Aufbau vor. Zu sehen ist eine entsprechende Pulsfolge in Abb. 2.10. Die Anzahl der Mischzeiten erhöht sich dabei von einer Mischzeit auf drei Mischzeiten. Natürlich steigt auch die Anzahl an Evolutionszeiten von zwei auf vier an. Dies ist für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente allerdings nicht weiter von Bedeutung, da die Dauer von allen Zeiten gleich lang eingestellt worden ist.

Von den beiden stimulierte Echos dient das Erste als Tiefpassfilter, falls dynamische Heterogenitäten vorliegen. Durch eine geeignete Wahl der ersten Mischzeit, welche auch als

---

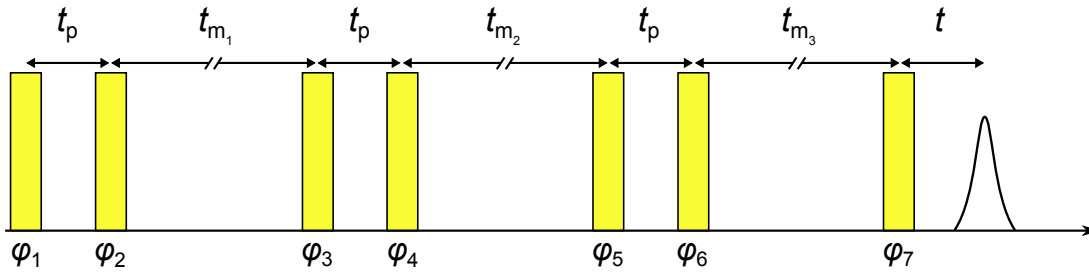
<sup>9</sup>Die dynamischen Subensembles müssen dabei nicht zwingend mit räumlich unterscheidbaren Subensembles verknüpft sein.



**Abbildung 2.9.:** Entstehung eines nicht-exponentiellen Zerfalls aufgrund von dynamischen Heterogenitäten (linkes Bild) oder Homogenitäten (rechtes Bild). Die Abb. ist aus der Diplomarbeit [Sch08] übernommen und modifiziert.

Filterzeit  $t_{\text{filter}} = t_{m_1}$  bezeichnet wird, kann dann ein langsames Subensemble ausgewählt werden. Dabei liegt die Grenz-Korrelationszeit, dessen Inverse der Grenzfrequenz bei einem Tiefpassfilter entspricht, in der Größenordnung der Filterzeit. In diesem Zusammenhang wird auch oft von der Filtereffizienz gesprochen. Mit der Filtereffizienz wird der Anteil an nuklearen Wechselwirkungstensenoren bezeichnet, welche sich während der Filterzeit nicht reorientiert haben oder wieder ihre ursprüngliche Orientierung angenommen haben. Die zweite Mischzeit  $t_{m_2}$  heißt in diesem Kontext auch Reäquilibrationszeit  $t_{\text{req}} = t_{m_2}$ . Liegt ein dynamischer Austausch vor, so kann ein ausgewähltes Subensemble nach einer hinreichend langen Reäquilibrationszeit unkorreliert zum ursprünglichen Subensemble sein.

Abhängig davon, welche der drei Mischzeiten variiert bzw. festgehalten werden, kann eine  $G_4(t_{m_3})$ -,  $F_4(t_{m_2})$ - oder auch eine andere Funktion gemessen werden. Bei einem  $G_4$ -Experiment wird die 3. Mischzeit variiert, während bei einem  $F_4$ -Experiment die 2. Mischzeit variiert wird.



**Abbildung 2.10.:** Siebenpulsfolge zur Aufnahme von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen. Die ersten drei Pulse sind der ersten stimulierten Echo-Sequenz zuzuordnen, während der vierte Puls zur Speicherung der Phaseninformation des Echos dient. Im Anschluss an den vierten Puls folgt die zweite stimulierten Echo-Sequenz. Das 1. stimulierte Echo dient als Tiefpassfilter mit der Filterzeit  $t_{\text{filter}} = t_{m_1}$ , während die 2. Mischzeit als Reäquilibrierungszeit  $t_{\text{req}} = t_{m_2}$  bezeichnet wird.

Unabhängig von der zu messenden Korrelationsfunktion werden vier relevante Vier-Zeiten-Grund-Korrelationsfunktionen benötigt. Diese vier Funktionen lauten:

$$X_4^{\text{cccc}} = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \langle \cos(\omega_1 t_p) \cos(\omega_2 t_p) \cos(\omega_3 t_p) \cos(\omega_4 t_p) \rangle \quad (2.85a)$$

$$X_4^{\text{ccss}} = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \langle \cos(\omega_1 t_p) \cos(\omega_2 t_p) \sin(\omega_3 t_p) \sin(\omega_4 t_p) \rangle \quad (2.85b)$$

$$X_4^{\text{sscc}} = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \langle \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \cos(\omega_3 t_p) \cos(\omega_4 t_p) \rangle \quad (2.85c)$$

$$X_4^{\text{ssss}} = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \langle \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) \sin(\omega_3 t_p) \sin(\omega_4 t_p) \rangle. \quad (2.85d)$$

Die gleichgewichtete Superposition der vier Funktionen liefert die Korrelationsfunktion

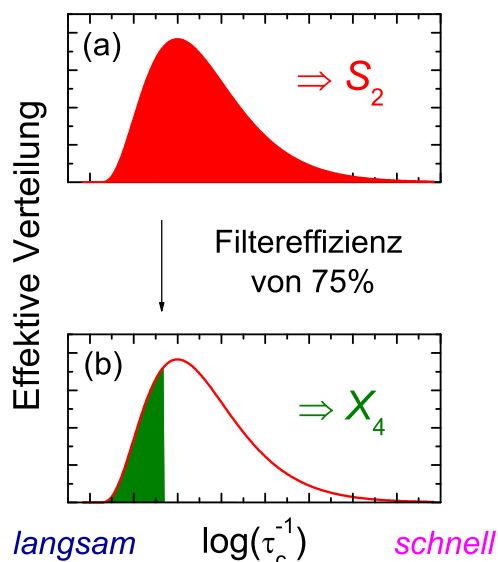
$$\begin{aligned} X_4 &= \frac{\tilde{s}_I^{\text{echo}}}{4} (X_4^{\text{cccc}} + X_4^{\text{ccss}} + X_4^{\text{sscc}} + X_4^{\text{ssss}}) \\ &= \tilde{s}_I^{\text{echo}} \langle \cos\{(\omega_1 - \omega_2)t_p\} \cos\{(\omega_3 - \omega_4)t_p\} \rangle, \end{aligned} \quad (2.86)$$

welche die Grundlage für die Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen  $G_4$  und  $F_4$  liefert.

Es sind verschiedene Phasenzyklen möglich um die vier Grund-Korrelationsfunktionen zu generieren. Diese Phasenzyklen müssen eine Mindestlänge von  $2^7 = 128$  aufweisen, da jeder Puls ein negativer zyklischer Puls sein muss, um unerwünschte Populationszustände  $T_{l0}$  mit ungeradem Rang  $l$  zu vermeiden, vgl. dazu auch die Ausführungen in Abschn. 2.6.1. Die entsprechenden Phasenzyklen sind im Abschn. A.1 des Anhangs A zu finden.

## Das $G_4$ -Experiment

Um zu überprüfen, ob eine dynamische Heterogenität vorliegt wird ein  $G_4(t_{m_3})$ -Experiment durchgeführt. Dazu wird zunächst eine geeignete Filterzeit  $t_{\text{filter}} = t_{m_1}$  festgelegt und die Reäquilibrationszeit  $t_{\text{req}} = t_{m_2}$  so klein wie möglich gewählt. Dadurch ist gewährleistet, dass nur die Dynamik der langsamen Subensembles detektiert wird. Solch eine Filterung ist in der Abb. 2.11 anhand einer beliebigen Verteilungsfunktion visualisiert. Durch Variation



**Abbildung 2.11.:** Veranschaulichung der Filterfunktion des 1. stimulierten Echos bei einer Aufnahme einer Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion  $X_4$ . Dargestellt ist eine beliebige Korrelationszeiten-Verteilungsfunktion in Abhängigkeit von der inversen Korrelationszeit  $\tau_c^{-1}$ . Die in (a) vollständig gefüllte Fläche unter der Verteilungsfunktion deutet an, dass bei der Messung einer Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion die gesamte Verteilungsfunktion eine Rolle spielt. Bei einem  $X_4$ -Experiment können durch Setzen der Filterzeit  $t_{\text{filter}} = t_{m_1}$  langsame Subensembles (grün gefärbter Bereich in (b)) ausgewählt werden. Die Größenordnung der Filterzeit  $t_{\text{filter}}$  bestimmt dabei die Größenordnung der Grenzkorrelationszeit sowie die Filtereffizienz, welche hier exemplarisch 75 % beträgt. Die gesamte Abb. ist aus [Bö03] übernommen und modifiziert.

der dritten Mischzeit  $t_{m_3}$  kann analog zu einer Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion, mit der Korrelationszeit  $\tau_{2,c}$ , die Korrelationszeit  $\tau_{4,c}$  aus dem Zerfall der  $G_4$ -Funktion bestimmt werden. Beim Vorliegen einer dynamischen Heterogenität, wird zwischen den beiden Korrelationszeiten der Zusammenhang  $\tau_{4,c} > \tau_{2,c}$  erwartet. Sind die beiden Korrelationszeiten allerdings gleich, so ist dies ein Hinweis für eine dynamische Homogenität. Diese Annahmen gelten nur unter der Voraussetzung, dass es keine Rücksprungwahrscheinlichkeit für das betrachtete System während der Mischzeiten gibt [Vog04].

## Das $F_4$ -Experiment

Wird, z. B. mit einem  $G_4$ -Experiment, die Existenz einer dynamischen Heterogenität nachgewiesen, so kann mit einem  $F_4$ -Experiment überprüft werden, ob und auf welcher Zeitskala ein dynamischer Austausch stattfindet. Anschaulich gesprochen wird einfach der gleiche Tiefpassfilter zweimal angewendet. Das bedeutet, dass die zum 2. stimulierten Echo zugehörige Mischzeit  $t_{m_3}$  der Filterzeit  $t_{\text{filter}} = t_{m_1}$  des 1. stimulierten Echos entspricht. Variiert wird die Zeit  $t_{m_2}$ . Für  $t_{m_2} \rightarrow 0$  wird die Korrelationsfunktion  $F_4(t_{m_2})$  maximal sein. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass für kleine Reäquilibrationszeiten das System keine Zeit für einen Austausch hat. Die langsamen Prozesse bleiben langsam. Für eine steigende Mischzeit  $t_{m_2}$  kann nun die Amplitude  $F_4(t_{m_2})$  abnehmen oder unverändert bleiben.

Findet ein Austausch zwischen langsamen und schnellen Prozessen statt, welcher dazu führt, dass die Verteilung an Korrelationszeiten nach einer hohen Zeit  $t_{m_2}$  der ursprünglichen Verteilung entspricht, dann kommt es zu einer Abnahme der  $F_4(t_{m_2})$ -Amplitude. Der Abfall liefert direkt die Zeitskala des Austausches.

Eine konstante Amplitude hingegen bedeutet, dass die langsamen Prozesse nicht schneller werden und dementsprechend kein Austausch stattfindet.

## 2.8. Relaxationsprozesse

Befindet sich ein Spinsystem im Nicht-Gleichgewichtszustand so führen Relaxationsprozesse dazu, dass es wieder in dieses zurückgeführt wird. Es gibt in der NMR zwei grundlegende Relaxationsarten, die longitudinale sowie die transversale Relaxation, mit den entsprechenden Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$ . Bei der longitudinalen Relaxation, relaxieren die Anteile der Populationszustände  $T_{l0}$  gegen ihren Gleichgewichtszustand wohingegen bei der transversalen Relaxation der Zerfall von  $m$ -Quantenkohärenzen, sprich von Zuständen  $T_{lm}$  mit  $m \neq 0$  betrachtet wird. Beide Relaxationsmechanismen sind auf inkohärente Prozesse innerhalb eines Spinsystems zurückzuführen.

Der theoretische Formalismus zum Studium von Relaxationsprozessen ist sehr umfangreich. Daher dient dieser Abschnitt dazu, einen für diese Arbeit relevanten Abriss zum allgemeinen Verständnis der Relaxationsprozesse zu liefern. Es erfolgt somit zunächst eine allgemeine theoretische Einführung nach den Ausführungen von H.W. Spiess [Spi78] bevor nachher auf einige für ein Spin-5/2-System relevante Punkte eingegangen wird.

Als Grundlage zur Bestimmung der Relaxationsraten unter allgemeinen Bedingungen dient die Differentialgleichung [Abr61, Kap. 8]

$$\frac{d\rho}{dt} = - \int_0^{\infty} \langle [H(t), [H(t-\tau), \rho(t)]] \rangle d\tau, \quad (2.87)$$

welche im rotierenden Koordinatensystem gilt. Sie basiert auf der Liouville-von Neumann-Gleichung, bei der die Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators von stochastischen Prozessen herrührt. Der entsprechende Hamiltonian lautet wie folgt:

$$H(t) = C^S \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^m \exp[iH_Z t] \widehat{T}_{lm}^S(t) \exp[-iH_Z t] F_{l-m}^S(t). \quad (2.88)$$

Im Vergleich zu Gl. (2.7) sind nun im Allgemeinen die spinabhängigen sphärischen Tensoroperatoren  $\widehat{T}_{lm}^S$  sowie die Ortsanteile  $F_{lm}^S$  der jeweiligen Wechselwirkung  $S$  zeitabhängig. Bei der quadrupolaren Relaxation (und beispielsweise auch bei der dipolaren Relaxation) sind nur die räumlichen Anteile zeitabhängig. Dadurch folgt für die Differentialgleichung des Dichteoperators:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} = & - (C^S)^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m',m=-l}^l (-1)^{m+m'} \exp[i(m+m')\omega_L t] \left[ \widehat{T}_{lm}, \left[ \widehat{T}_{lm'}, \rho(t) \right] \right] \\ & \times \int_0^{\infty} \langle F_{l-m}^S(t) F_{l-m'}^S(t-\tau) \rangle \exp[-im'\omega_L t]. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Das Ensemblemittel der fluktuierenden räumlichen Anteile wird durch die Beschränkung auf die säkularen Terme<sup>10</sup>, d.h. für  $m' = -m$ , als Autokorrelationsfunktion

$$f_{lm}(\tau) = (-1)^{l+m} \langle F_{l-m}^S(t) F_{l-m}^S(t-\tau) \rangle \quad (2.90)$$

definiert, dessen halbseitige Fouriertransformierte die Spektralfunktion

$$g_{lm}(\omega_L) = \int_0^{\infty} f_{lm}(\tau) \exp(i\omega_L \tau) d\tau \quad (2.91)$$

liefert.

---

<sup>10</sup>Das bedeutet im Grunde, dass nur ein Interesse an im Vergleich zur Larmorfrequenz langsamen Änderungen der Dichtematrixelemente besteht.

Bei einer quadrupolaren Relaxation rührt die Zeitabhängigkeit der Ortsanteile  $F_{lm}^S(t)$  daher, dass die Orientierung der Hauptachsensysteme von der Zeit abhängt und/oder sich die Eigenwerte  $V_{ii}$  des EFG-Tensors, z.B. durch Sprünge in eine andere Umgebung, ändern. Diese Prozesse führen zu Fluktuationen der EFG-Komponenten.

Für die quadrupolaren Relaxationsraten ergeben sich

$$\frac{1}{T_1} = \frac{e^2 Q^2 (2I + 3)}{40 I^2 (2I - 1) \hbar^2} G_{20}(\omega_L) \quad (2.92)$$

und

$$\frac{1}{T_2} = \frac{e^2 Q^2 (2I + 3)}{40 I^2 (2I - 1) \hbar^2} G_{2\pm 1}(\omega_L). \quad (2.93)$$

mit den Abkürzungen

$$G_{20}(\omega_L) = g_{21}(\omega_L) + g_{2-1}(-\omega_L) + 4g_{22}(2\omega_L) + 4g_{2-2}(-2\omega_L) \quad (2.94a)$$

$$G_{2\pm 1}(\omega_L) = 3g_{20}(0) + 2g_{2\pm 1}(\pm\omega_L) + 3g_{2\mp 1}(\mp\omega_L) + 2g_{2\mp 2}(\mp 2\omega_L), \quad (2.94b)$$

falls einer der folgenden drei Fälle erfüllt ist:

1. Es wird ein Spin-1-System betrachtet.
2. Es liegt der „motional narrowing“-Grenzfall vor, bei dem  $\omega_L \tau_c \ll 1$  gilt.
3. Die Definition einer Spintemperatur ist möglich, welche so hoch ist, dass das Spinsystem während des Relaxationsprozesses durch diese beschrieben werden kann.

Für eine isotrope Bewegung vereinfachen sich die obigen Gleichungen weiter zu:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{50} \pi^2 C_Q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \frac{2I + 3}{I^2 (2I - 1)} \left( \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_L^2 \tau_c^2} \right) \quad (2.95)$$

und

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{100} \pi^2 C_Q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \frac{2I + 3}{I^2 (2I - 1)} \left( 3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_L^2 \tau_c^2} \right). \quad (2.96)$$

Liegt einer der drei Fälle für eine quadrupolare Relaxation vor, so wird der durch die longitudinale oder transversale Relaxation bedingte Magnetisierungsaufbau bzw. -zerfall jeweils durch einen monoexponentiellen Zerfall der Form  $\exp(-R_{1,2}t)$  mit den Raten  $R_1 = 1/T_1$  und  $R_2 = 1/T_2$  beschrieben.

Liegt keiner der eben genannten Fälle vor, so müssen für ganzzahlige Spins  $I$  die Zerfälle der Magnetisierung durch eine Summe von  $I$  gewichteten Exponentialfunktionen oder für halb-ganzzahlige Spins durch  $I + 1/2$  gewichtete Exponentialfunktionen beschrieben werden [Bul79]. Für  $I = 5/2$  ergeben sich somit für die Magnetisierungszufälle  $M_{1,2}(t)$  die Gleichungen

$$M_1(t) = M_1(0) \sum_{j=1}^3 C_{1,j} \exp(-R_{1,j}t) \quad (2.97)$$

und

$$M_2(t) = M_2(0) \sum_{j=1}^3 C_{2,j} \exp(-R_{2,j}t) \quad (2.98)$$

mit den entsprechenden Gewichtungsfaktoren  $C_{i,j}$ , für welche  $\sum_{j=1}^3 C_{1,j} = \sum_{j=1}^3 C_{2,j} = 1$  gilt [Ger10].

Für ein Spin-5/2-System existiert keine analytische Lösung für die Koeffizienten  $C_{i,j}$  sowie die Raten  $R_{i,j}$  für beliebige  $\omega_L \tau_c$ , da beide Größen im Gegensatz zu einem Spin-3/2-System [Bul72] in einer komplexen Weise, von verschiedenen Parametern, welche die Relaxation beeinflussen, abhängen. [Bul79] Allerdings existieren für einen isotropen Bewegungsprozess numerische Lösungen für beliebige  $\omega_L \tau_c$  [Zhu11]. Identische Ergebnisse sind auch in [Bul79] sowie in [Chu92] zu finden. Bei der longitudinalen Relaxation kann der Magnetisierungsaufbau für beliebige  $\omega_L \tau_c$  anscheinend sehr gut durch einen monoexponentiellen Aufbau approximiert werden. Bei der transversalen Magnetisierung liegt für das in dieser Arbeit relevante „slow motion“-Regime, in dem  $\omega_L \tau_c \gg 1$  gilt, ein biexponentieller Magnetisierungszufall vor. Es sei hier angemerkt, dass ein isotroper Bewegungsprozess natürlich ein besonders einfacher Spezialfall ist, welcher nur auf einen bestimmten Teil von Probensystemen zutrifft. Allerdings lassen sich mit Hilfe dieser Annahme die grundlegenden Trends erfassen.

Eine gute Beschreibung des Magnetisierungsaufbaus bzw -zerfalls wird durch eine Kohlrauschfunktion [Koh54] geliefert. Die Abweichung von der Monoexponentialität wird durch einen Streckungsparameter quantisiert. Es sei hier bereits in Hinblick auf die Interpretation des Streckungsparameters angemerkt, dass zusätzlich auch dynamische Heterogenitäten, dynamische Homogenitäten oder eine Kombination von beidem, s. dazu Abschn. 2.7.4, diesen beeinflussen können. Somit kann der Aufbau der Magnetisierung durch die longitudinale Relaxationen mit der Funktion

$$M(t_w) = M_0 + (M_P - M_0) \exp \left[ - \left( \frac{t_w}{T_1} \right)^\beta \right], \quad (2.99)$$



beschrieben werden. Dabei handelt es sich bei  $M_0$  um die Gleichgewichtsmagnetisierung und bei  $M_P$  um den Anfangswert zum Zeitpunkt  $t_w = 0$ .

Wird die transversale Relaxation mit Hilfe einer wie in Abb. 2.4 gezeigten Echopulsfolge bestimmt, so lautet die entsprechende Gleichung für den Magnetisierungszerfall

$$M(t_p) = M_P + M_0 \exp \left[ - \left( \frac{2t_p}{T_2} \right)^\beta \right]. \quad (2.100)$$



# 3. Eigenschaften und Präparation der Proben

In dieser Arbeit wird die Dynamik von gitterbildenden Wassermolekülen in zwei wasserstoffbrückengebundenen Netzwerken untersucht. Dazu wird hexagonales Eis  $I_h$  und ein Clathrat-Hydrat untersucht. Bei einem Clathrat-Hydrat handelt es sich um eine eisartige Substanz. Es zeichnet sich dadurch aus, dass die Wassermoleküle durch die Anwesenheit bestimmter Gastmoleküle Käfigstrukturen ausbilden.

Der Aufbau dieses Kapitels ist wie folgt: Zunächst wird auf das Wassermolekül und dessen für die NMR relevanten Eigenschaften eingegangen. Im darauf folgenden Abschnitt wird auf die Eisregeln nach Bernal und Fowler eingegangen, welche beschreiben, wie sich Wassermoleküle in Eis und eisähnlichen Strukturen zu einem Gitterverbund anordnen. Weiterhin wird auf die Rolle von Punktdefekten in Hinblick auf dynamische Prozesse des Wassermolekül in solch einem Verbund eingegangen. Abschließend werden jeweils für beide Kristallproben die bekannten strukturellen Eigenschaften erläutert sowie ihre Präparation geschildert.

## 3.1. Das Wassermolekül

Das Gitter eines Eiskristalls setzt sich auf molekularer Skala aus Wassermolekülen zusammen, welche über Wasserstoffbrückenbindungen, kurz Wasserstoffbrücken, miteinander verbunden sind. Daher soll in diesem Abschnitt kurz auf einige Eigenschaften des Wassermoleküls eingegangen werden.

### 3.1.1. Geometrische Eigenschaften

Ein freies Wassermolekül ist der Symmetriepunktgruppe  $C_{2v}$  zugeordnet. Seine Geometrie hat einen erheblichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften und auf den Aufbau der Eiskristalle.

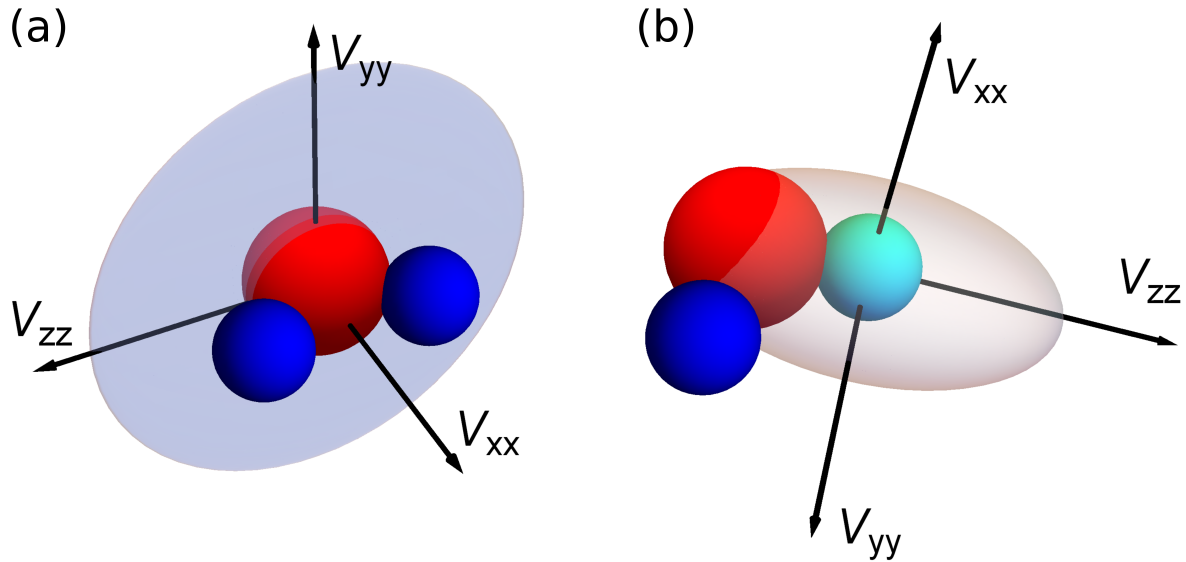
Wird ein Wassermolekül isoliert betrachtet, so ergeben ab-initio-Rechnungen für die Isotopologe  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  einen H-O-H-Winkel von  $\alpha_{\text{HOH}} = 104,500^\circ$  und für den O-H-Abstand einen Wert von  $r_{\text{O-H}} = 0,957854 \text{ \AA}$ . Die berechneten Werte für das deuterierte Wassermolekül  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  weichen nur geringfügig ab und lauten  $\alpha_{\text{HOH}} = 104,500^\circ$  sowie  $r_{\text{O-H}} = 0,95718 \text{ \AA}$  [Csá05]. Zum Vergleich ergeben Experimente in der Gasphase, bei der die Wassermoleküle durch die großen mittleren Abstände zueinander quasiisoliert sind, die mittleren Werte  $(\alpha_{\text{HOH}}; r_{\text{O-H}}) = (104,474^\circ; 0,95718 \text{ \AA})$  [Has72].

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Isotopenzusammensetzung des Wassermoleküls grundsätzlich einen Einfluss auf dynamische und strukturelle Eigenschaften hat. Da in [Zei12] gezeigt wird, dass im flüssigen Wasser eine O-D-Bindung lediglich um 0,5% gegenüber einer O-H-Bindung verkürzt ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Auswirkungen des Isotopeneffekts auf die Kristallstrukturparameter für die Ergebnisse in dieser Arbeit vernachlässigbar sind. Dementsprechend werden die in diesen Kapitel gemachten Angaben zu Strukturparametern nicht weiter dahingehend unterschieden.

Wechselwirken die Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken miteinander, so verändert diese Wechselwirkung die Stärke der kovalenten Bindungen. Dies hat Einfluss auf die Parameter  $\alpha_{\text{HOH}}$  und  $r_{\text{O-H}}$ . Für jedes Wassermolekül-Isotopolog hängen die genauen Werte und gegebenenfalls auch die Verteilung dieser Parameter stark von der Struktur der Umgebung ab. In der flüssigen Phase beispielsweise ergeben ab-initio-Rechnungen sowie Streuexperimente leicht erhöhte Werte [Sil99, Ich91, Sop08, Zei12]. Für den H-O-H-Winkel liegen die Werte laut den angegebenen Quellen im Bereich von  $\alpha_{\text{HOH}} = 105,5^\circ$  bis  $\alpha_{\text{HOH}} = 106,0^\circ$  und die O-H-Abstände bewegen sich im Bereich von  $r_{\text{O-H}} = 0,970 \text{ \AA}$  bis  $r_{\text{O-H}} = 1,01 \text{ \AA}$ , abhängig von den genauen Bedingungen sowie dem betrachteten Isotopolog. Auf die Parameter  $\alpha_{\text{HOH}}$  und  $r_{\text{O-H}}$  für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wird in den entsprechenden Abschn. 3.3 und 3.4 genauer eingegangen.

### 3.1.2. Quadrupolare Eigenschaften

Für die NMR an Wasser sind drei Isotope relevant, mit denen sich jeweils Informationen über die strukturellen und dynamischen Eigenschaften einer entsprechende Probe gewinnen lassen.



**Abbildung 3.1.:** EFG-Hauptachsensystem des Wassermoleküls für ein Sauerstoff-17-Isotop (a) und für ein Deuteron-Isotop (b) im hexagonalen Eis und im THF-Clathrat-Hydrat.

Es handelt sich um die beiden Wasserstoffisotope  $^1\text{H}$  und  $^2\text{H}$ , sowie um das Sauerstoffisotop  $^{17}\text{O}$ . In dieser Arbeit ist insbesondere der  $^{17}\text{O}$ -Kern von Interesse. Der zweite relevante Kern ist der  $^2\text{H}$ -Kern.

Das Isotop  $^{17}\text{O}$  besitzt ein elektrisches Quadrupolmoment  $eQ$ , das mit dem hauptsächlich durch die Umgebungselektronen erzeugten elektrischen Feldgradienten wechselwirkt. Seine drei Hauptachsen  $V_{ii}$ , welche im Bild (a) der Abb. 3.1 visualisiert werden, sind wie folgt angeordnet: Der größte Gradient  $V_{zz}$  liegt in der Wassermolekülebene und ist parallel zur H-H-Verbindungsachse, der zweitgrößte Gradient  $V_{yy}$  steht senkrecht auf der Wassermolekülebene, während der kleinste Gradient  $V_{xx}$  in die Richtung des elektrischen Dipolmoments zeigt, dessen Richtung auch mit der  $C_{2v}$ -Symmetrieachse zusammenfällt [Spi69, Bro80]. Im hexagonalen Eis ergibt sich für  $\text{D}_2^{17}\text{O}$  ein Asymmetrieparameter von  $\eta^{17\text{O}} = 0,935$  und eine Quadrupolkopplungskonstante von  $C_Q^{17\text{O}} = 6,66$  MHz [Spi69]. Das bedeutet, dass die Gradienten  $V_{zz}$  und  $V_{yy}$  nahezu gleich groß sind. In der Quelle [Ba11] ergeben Linienformanalysen am hexagonalen Eis und THF-Clathrat-Hydrat mit dem Isotopolog  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  zu [Spi69] kompatible Werte.

Für den  $^2\text{H}$ -Kern ergibt sich hingegen ein elektrischer Feldgradient, der sich sowohl von der Stärke als auch von der Asymmetrie her deutlich von dem des  $^{17}\text{O}$ -Kerns unterscheidet. Sowohl beim hexagonalen Eis [Wal64] als auch beim THF-Clathrat-Hydrat [Dav78] beträgt die Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q^{2\text{H}} = 215$  kHz bei dem Isotopolog  $\text{D}_2^{17}\text{O}$ . Im Rahmen der Messungenauigkeit kann für den Asymmetrieparameter der beiden Phasen ein gemeinsamer Wert von  $\eta^{2\text{H}} = 0,10$  angegeben werden. Die Abweichung von der Axialsymmetrie ist bei

diesem Isotop somit gering. Die  $V_{zz}$ -Achse ist fast parallel zur O-D-Bindungsachse, während der Gradient in  $y$ -Richtung  $V_{yy}$  in der Wassermolekülebene liegt und dementsprechend  $V_{xx}$  senkrecht auf dieser steht [Wal64]. Die Orientierung des erwähnten Feldgradienten ist in Bild (b) der Abb. 3.1 zu sehen.

## 3.2. Eisregeln und Gitterdynamik

Sowohl für Clathrat-Hydrate als auch für 16 von den momentan 17 experimentell herstellbaren kristallinen Eisphasen folgt der lokale Aufbau des Kristallgitters, mit Ausnahme von Eis X, dem gleichen Muster. Eine Übersicht der 16 von 17 kristallinen Phasen wird in [FL15] gegeben. Die kürzlich neu entdeckte Eisphase Eis XVI<sup>1</sup> [Fal14] erweitert die Anzahl der Eisphasen auf 17. Die Vorschrift für dieses Muster ist bei einem perfekten Kristall ohne Defekte durch die nach Bernal und Fowler aufgestellten Eisregeln eindeutig charakterisiert. Die beiden Regeln lauten [Ber33]:

1. Jedes Sauerstoffatom ist mit genau zwei Wasserstoffatomen kovalent verbunden.
2. Zwischen zwei direkt benachbarten Sauerstoffatomen befindet sich immer genau ein Wasserstoffatom.

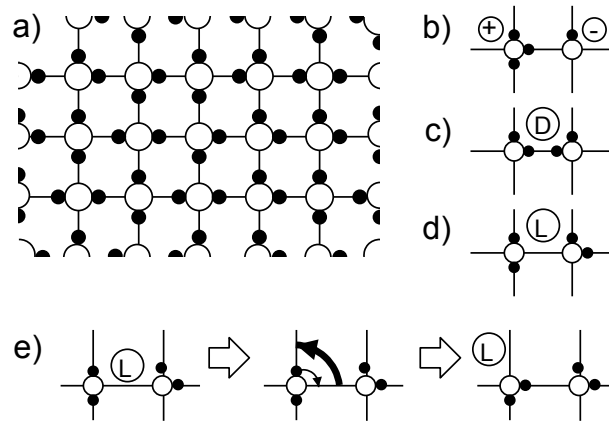
Auf einem Kristallgitter erlauben diese Regeln eine Protonenunordnung, vgl. Abb. 3.2(a). Es gibt somit protonengeordnete und protonenungeordnete kristalline Eisphasen.

Protonische Punktdefekte sorgen für eine Verletzung der Eisregeln und erlauben Bewegungsprozesse auf dem Gitter. Die Bewegungsprozesse des Wassermoleküls in solch einem Gitterverbund werden in dieser Arbeit durchgehend als Gitter- oder auch Wirtsdynamik bezeichnet. Die erste Art der Punktdefekte bilden die ionischen Defekte, also  $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, welche die 1. Eisregel verletzen, s. Abb. 3.2(b). Die zweite Art von Punktdefekten bilden die nach N. Bjerrum [Bje52] benannten Bjerrum-Defekte, welche eine Verletzung der 2. Eisregel darstellen. Ist der Platz zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen doppelt besetzt, so wird von einem D-Defekt gesprochen, s. Abb. 3.2(c). Im anderen Fall, d.h. bei einer Nichtbesetzung des Platzes, wird die Bezeichnung L-Defekt verwendet, s. Abb. 3.2(d). Genaueres zu den Eigenschaften der vier Punktdefekte bezüglich der Dynamik kann in [Pet99, Kap. 4.4] nachgelesen werden.

Im Hinblick auf die beiden untersuchten Proben ist u. a. aus der  $^2\text{H}$ -NMR bekannt, dass zum einen ein schneller lokaler Reorientierungsprozess vorliegt [Fuj88, Gei05, Kir03b] und

---

<sup>1</sup>Ohne das Gastmolekül Tetrahydrofuran im in dieser Arbeit untersuchten THF-Clathrat-Hydrat, s. Abschn. 3.4, entspricht die leere kubische Typ-II-Kristallstruktur der kürzlich neu entdeckten Eisphase.



**Abbildung 3.2.:** Das sogenannte Quadratischeis dient als nützliche Illustrierung für viele Aspekte der Eisdynamik. Das Sauerstoffgitter (große Kreise), welches für die realen dreidimensionalen kristallinen Eisphasen durch eine nahezu tetraedrische Anordnung beschrieben werden kann, ist hier durch ein zweidimensionales Quadratgitter visualisiert. Bild (a) zeigt einen Ausschnitt einer protonenungeordneten Eisphase für welche die Eisregeln erfüllt sind. Bild (b) zeigt die beiden ionischen Defekte  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ , Bild (c) einen D-Defekt und Bild (d) einen L-Defekt. In Bild (e) ist die Verlagerung (großer Pfeil) eines L-Defektes dargestellt, welcher durch eine tetraedrische (in drei Dimensionen) Reorientierung von einem Wassermolekül induziert wird (kleiner Pfeil). Aus [Gei05] übernommen.

zum anderen ein langsamer langreichweitiger Prozess [Gei05, Kir03b]. Für beide Prozesse spielen die Punktdefekte eine entscheidende Rolle. Zur Illustrierung ist in Abb. 3.2(e) exemplarisch die Bewegung eines L-Defekts auf einem zweidimensionalen Quadratischeis gezeigt. Die Temperaturabhängigkeit des schnellen und langsamen Prozesses lässt sich sehr gut durch ein Arrhenius-Gesetz

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

mit der Aktivierungsenergie  $E_a$  und der inversen Anklopfrequenz  $\tau_0$  beschreiben. Dieser Zusammenhang wird in den folgenden Abschnitten und an geeigneten Stellen für die jeweiligen Proben genauer erläutert und diskutiert. Der Schwerpunkt wird in dieser Arbeit auf dem schnellen Prozess liegen. Die Detektion und vor allem die Auswertung des langsamen Prozess ist aus verschiedenen Gründen mit der Sauerstoff-17-NMR in dieser Arbeit nur eingeschränkt möglich. Auf die Gründe wird näher in dem Auswertungs- und Diskussionskapitel eingegangen.

### 3.3. Hexagonales Eis

Hexagonales Eis  $I_h$  ist von allen derzeit experimentell herstellbaren 17 kristallinen Eisphasen die am einfachsten zu präparierende Phase und tritt auf der Erde in verschiedenen Formen wie z.B. als Schneeflocke oder in Gletschern auf. Bis auf einen geringen Anteil an kubischem Eis ist das gesamte Eis in der Biosphäre ebenfalls hexagonales Eis [Han10]. Aufgrund der sehr einfachen Präparation eignet es sich hervorragend als einfaches Modellsystem für Dynamik-Untersuchungen mit Hilfe der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR.

#### 3.3.1. Kristallstruktur

Unter Einhaltung der Eisregeln verteilen sich die Wassermoleküle auf einem hexagonalen Gitter. Jedes Wassermolekül oder präziser jedes Sauerstoffatom ist dabei tetraedrisch von vier benachbarten Sauerstoffatomen umgeben [BR12], vgl. Abb. 3.3. In Abb. 3.4 sind zwei Ausschnitte mit verschiedenen Blickwinkeln auf das Kristallgitter illustriert.

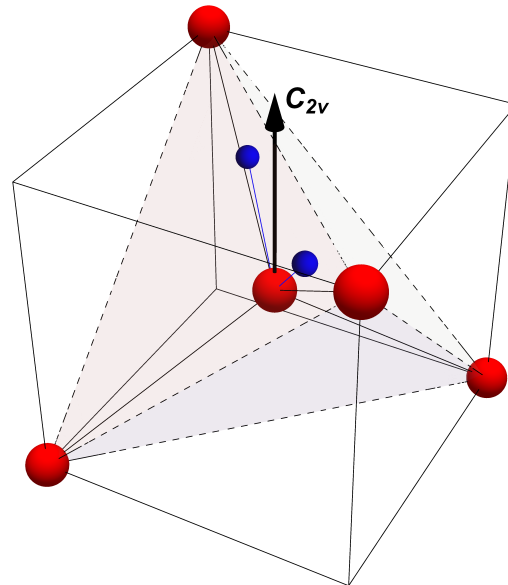
Laut [Pet99] ist es angebracht auf Grundlage diverser experimenteller Ergebnisse für die kovalente O-H-Bindung einen mittleren Wert von  $r_{\text{O-H}} = 0,985 \pm 0,005 \text{ \AA}$  und für den H-O-H-Winkel den mittleren Wert  $\alpha_{\text{HOH}} = 106,6 \pm 1,5^\circ$  anzunehmen. Simulationen ergeben für den Winkel  $\alpha_{\text{HOH}} = 108,1 \pm 2,8^\circ$  bei 100 K [Fan06]. Der Abstand zweier Sauerstoff-Isotope variiert zwischen  $r_{\text{OO}} = 2,75 \text{ \AA}$  bei 0 K und  $r_{\text{OO}} = 2,764 \text{ \AA}$  bei 253 K [Cha16]. Für die Länge einer Wasserstoffbrückenbindung ergibt sich ein mittlerer Wert von  $r_{\text{O...H}} = 1,77 \text{ \AA}$

#### 3.3.2. Präparation

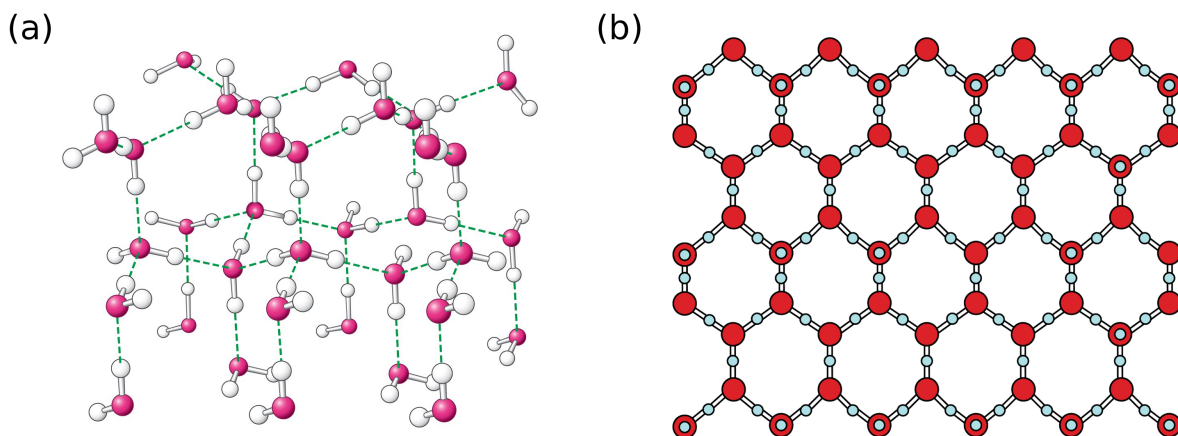
Um Messungen mit der  $^2\text{H}$ -NMR durchführen zu können und um die heteronukleare Dipolwechselwirkung zu reduzieren ist eine Mischung aus einer Volumeneinheit  $\text{H}_2\text{O}$  mit einem mittleren  $^{17}\text{O}$ -Anreicherungsgrad von 42.5 % (Fa. Sigma-Aldrich) und zwei Volumeneinheiten  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem  $^2\text{H}$ -Anreicherungsgrad von 99 % (Fa. Sigma-Aldrich) hergestellt worden. Für diese Probe ergibt sich dadurch ein Anteil an  $^{17}\text{O}$  zu allen Sauerstoffisotopen von 14 %. Der Deuteronen-Anteil in der Probe erfüllt eine Doppelfunktion. Zum einen ist die Durchführung von  $^2\text{H}$ -NMR-Experimenten am Kristallgitter möglich und zum anderen erfolgt hierbei auch eine Reduzierung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung. Näheres dazu steht im Abschn. 5.3.1.

Zur Bildung von polykristallinem Eis  $I_h$  reicht es aus, die in einem NMR-Röhrchen unter Vakuum luftdicht abgeschmolzenen Proben in einem Eisfach (Temperatur von 255 K) eines





**Abbildung 3.3.:** Lokale tetraedrische Umgebung des Wassermoleküls. Abgebildet ist ein Würfel in dessen Zentrum sich das Sauerstoffatom eines Wassermoleküls befindet. An den entsprechenden Ecken des Würfels befinden sich die durch die Eisregeln bedingten vier Nachbar-Sauerstoffatome. Die gestrichelten Verbindungslinien der Nachbar-Sauerstoffatome bilden idealerweise ein Tetraeder mit einem Tetraederwinkel von  $\alpha_{\text{OOO}} = \arccos(-1/3) = 109,47^\circ$  zwischen drei benachbarten Sauerstoffatomen. Beim hexagonalen Eis ist der tatsächliche Winkel nicht weit von diesem Wert entfernt [BR12]. In dem Bild ist auch eine Abweichung des mittleren  $\alpha_{\text{HOH}}$ -Winkel des Wassermoleküls vom Tetraederwinkel angedeutet.



**Abbildung 3.4.:** Zwei Ansichten auf die kristalline Eisphase  $I_h$ . Bild (a) stammt aus [Cam12] und zeigt einen beliebigen Blickwinkel auf das Gitter. Bild (b) ist [FG15] entnommen und zeigt die Kristallstruktur, welche sich aus dem Blick entlang der  $c$ -Achse des hexagonalen Gitters ergibt.

handelsüblichen Kühlschranks abzulegen. Die Qualität der Polykristallinität ist an der Probe mit einem Deuteronenspektrum, s. Abb. 4.26 in Abschn. 4.2.2, überprüft worden. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit der Pakeform eines quadrupolaren  $^2\text{H}$ -Festkörperspektrums mit geringem Asymmetrieparameter ist der Grad der Polykristallinität als hoch einzustufen. Näheres steht in dem entsprechenden Abschnitt.

Ein Punkt, der bei der verwendeten Probe für die Auswertung und das Verständnis der Ergebnisse eine wichtige Rolle spielt, ist der chemische Austausch zwischen den  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ - und  $\text{D}_2\text{O}$ -Molekülen in der flüssigen Phase, welcher in der kristallinen Phase dazu führt, dass aus Sicht des Sauerstoff-17-Isotops drei verschiedene Isotopologe auftreten. Bei dem ungefähren Volumenverhältnis<sup>2</sup> von 2 zu 1 zwischen den  $\text{D}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ -Molekülen treten im Mittel etwa 12 %  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ -, 44 %  $\text{H}^{17}\text{OD}$ - und 44 %  $\text{D}_2^{17}\text{O}$ -Moleküle auf. Diese Tatsache hat einen nicht unerheblichen Einfluss auf die mit der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR erzielten Resultate und wird im Diskussionskapitel in dem entsprechenden Kontext eine Rolle spielen.

### 3.4. THF-Clathrat-Hydrat

Der allgemeine Begriff Clathrat steht für einen Typ von Einschlussverbindungen, bei dem ein Wirtsmolekül, oder auch Gittermolekül, ein käfigartiges Kristallgitter bildet, welches ein Gastmolekül einschließt oder einschließen kann. Dabei gibt es eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten für die Wirts- und Gastmoleküle. Ein wichtiges Merkmal ist, dass die Gastmoleküle im Allgemeinen keine feste Bindung mit dem Gitter eingehen, jedoch wesentlich zur Stabilität der Gitterstruktur beitragen. Sind die Gastmoleküle dennoch Teil des Gitters, so wird von Semiclathraten gesprochen.

Von einem Clathrat-Hydrat (oder auch Gas-Hydrat) im Speziellen ist die Rede, wenn das Wassermolekül die Rolle des Wirtsmoleküls inne hat. Die Stabilität des Gitters wird über Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen unter Einhaltung der nach Bernal und Fowler aufgestellten Eisregeln [Ber33] gewährleistet. Als typische Gäste für Gas-Hydrate eignen sich beispielsweise zyklische Ether, Kohlenwasserstoffe, Sauerstoffmoleküle oder auch Schwefelwasserstoff. Das Methanhydrat ist beispielweise sehr interessant, da es mit geschätzten 6,4 Billionen Tonnen auf dem Meeresgrund lagert und somit eine hohe Energiereserve darstellt [Buf04]. Die Bildung von Kohlenwasserstoff-Clathraten stellt die Industrie vor Herausforderungen, da sie in Gas- und Ölpipelines zu Verstopfungen führen können [Slo03]. Weiterhin kommen Clathrat-Hydrate in großen Mengen auch außerhalb der

---

<sup>2</sup>Der geringe Unterschied der molaren Massen von  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  wird bei dieser Abschätzung außer Acht gelassen.

Erde vor [Iro03, Kie06]. Somit sind Clathrat-Hydrate sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Industrie von großem Interesse.

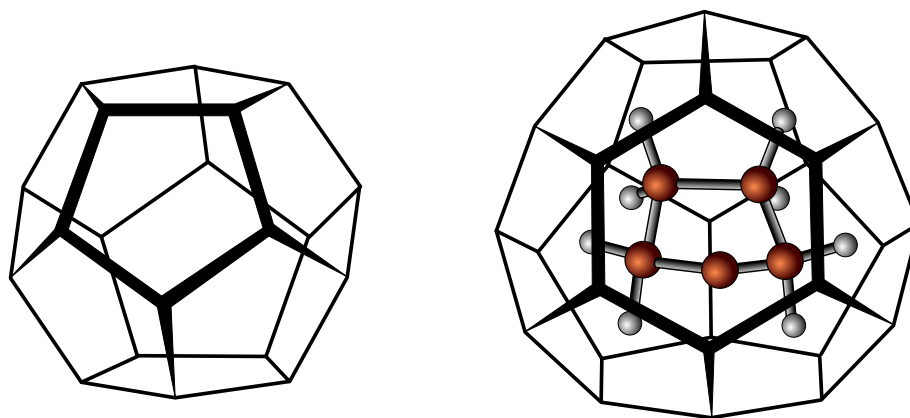
Die meisten Clathrat-Hydrate lassen sich in drei verschiedene Kristallstrukturen einteilen. Zwei davon sind kubische Kristallstrukturen, welche nach der Konvention von Stackelberg und Müller [Sta54, Mü52] als Typ-I und Typ-II bezeichnet werden. Die dritte Struktur ist eine hexagonale Struktur, welche als Typ-H-Struktur bezeichnet wird [Rip87, Slo98]. Neben den drei bekanntesten Strukturen ist vor einigen Jahren eine weitere hexagonale Struktur [Yan09] mit der Bezeichnung HS-I entdeckt worden. Eine dritte kubische Struktur mit der Bezeichnung Typ-III wird in [Hua16] vorhergesagt, welche in Abwesenheit von Gastmolekülen sogar ein potentieller Kandidat für die Eisphase XVII sein könnte. Außerdem existiert noch eine tetragonale Struktur [Uda97, Gol08] mit der Bezeichnung TS-I. Allen Strukturen ist gemein, dass diese durch ein Netzwerk von Polyedern beschreibbar sind.

Für die Untersuchungen der Gitterdynamik mit der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR wurde als Gastmolekül der zyklische Ether Tetrahydrofuran (THF) gewählt, welches bei einem maximalen stöchiometrischen Verhältnis von 1:17 von THF zu  $\text{H}_2\text{O}$  ausschließlich zur Bildung eines Typ-II-Clathrat-Hydrates führt. Das THF-Clathrat-Hydrat ist verhältnismäßig einfach zu präparieren und ist daher ein beliebtes Modellsystem für Clathrat-Hydrate, an dem mit unterschiedlichen Messmethoden bis heute verschiedene Eigenschaften wie z.B. Gast- und Gitterdynamik oder auch Kristallisations-Prozesse untersucht worden sind [Dav71, Yam88, Gou73, Tul99, Kir03a, Kir03b, Now09, Nel13].

### 3.4.1. Kristallstruktur

Die Elementarzelle eines Typ-II Clathrat-Hydrat besteht aus einem Verbund von 16 kleinen und 8 großen Käfigen bzw. Polyedern und enthält 136 Wassermoleküle. Bei dem großen Käfig handelt es sich um einen Hexakaidekaeder, also um einen Sechzehnflächner, mit einer oktaedrischen Symmetrie und einem mittleren Durchmesser von  $d = 9,4 \text{ \AA}$  [Dav73, Kir03a]. Beim THF-Clathrat-Hydrat besetzt das THF-Molekül nur den großen Käfig. Der kleinere Käfig, bei dem es sich um ein Pentagondodekaeder und somit um einen Zwölfblächner handelt, bleibt mit einem mittleren Durchmesser von  $d = 7,8 \text{ \AA}$  unbesetzt [Kir03a]. In Abb. 3.5 sind beide Polyeder illustriert.

Da für das THF-Clathrat-Hydrat keine Strukturdaten vorliegen, werden entsprechende Daten aus der Neutronenstrukturanalyse am Typ-II-Clathrat  $3,5\text{Xe} \cdot 8\text{CCl}_4 \cdot 136\text{D}_2\text{O}$  [McM90] bei einer Temperatur von 100 K herangezogen. Dies ist dadurch gerechtfertigt,



**Abbildung 3.5.:** Polyeder des Typ-II Clathrat-Hydrats. Links ist der kleinere der beiden Käfige zu sehen. Er besteht ausschließlich aus zwölf Fünfecken. Der größere der beiden Käfige enthält das Gastmolekül THF und wird begrenzt von zwölf Fünf- und vier Sechsecken. Die Abb. ist aus [Kir03a] entnommen.

dass die Abmessungen der Einheitszelle nur schwach von der Wahl des Gastmoleküls abhängen [Kir03b].

Aus den Neutronenstrukturanalyse von [McM90] ergeben sich folgende Größen: Die mittlere Länge für eine kovalente O-H-Bindung sowie die mittlere Wasserstoffbrückenlänge betragen  $r_{\text{O-H}} = 0,99 \text{ \AA}$  und  $r_{\text{O}\cdots\text{H}} = 1,78 \text{ \AA}$ . Für den H-O-H-Winkel sind sieben verschiedene Winkel in einem Intervall  $\alpha_{\text{HOH}} \in \{107,8^\circ; 113,7^\circ\}$  festgestellt worden. Vier verschiedene Abstände zwischen den Sauerstoffatomen liefern einen Abstandsintervall von  $r_{\text{OO}} \in \{2,74 \text{ \AA}; 2,80 \text{ \AA}\}$ . Ein interessanter Aspekt ist die Abweichung von der lokalen Tetraedersymmetrie. Für den O-O-O-Winkel liefern sieben unterschiedliche Winkel ein Intervall von  $\alpha_{\text{OOO}} \in \{105,8^\circ; 119,9^\circ\}$ . Der arithmetische Mittelwert dieser Winkel ergibt  $\alpha_{\text{OOO}} = 110,0^\circ$ , wodurch die lokale Umgebung eines Wassermoleküls näherungsweise durch eine tetraedrische Anordnung von vier benachbarten Wassermolekülen beschrieben werden kann.

### 3.4.2. Präparation

Um eine Kristallisation des THF-Clathrates zu garantieren, welche möglichst frei von hexagonalem Eis  $\text{I}_h$  ist, muss der Ether Tetrahydrofuran (mit der Summenformel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) in einem molaren Verhältnis von 1 zu 17 mit Wasser vermischt werden. Ein höherer Anteil an THF minimiert die Wahrscheinlichkeit der Eisbildung. Dementsprechend haben alle in dieser Arbeit verwendeten Mischungen ein Verhältnis, was in der Nähe von 1 zu 16 liegt. Bei der Präparation ist auch darauf zu achten, dass diese zügig vonstatten geht, da THF sich verhältnismäßig schnell verflüchtigt.

Insgesamt werden drei verschiedene Probenmischungen hergestellt, die sich in der Zusammensetzung der  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Isotope in den Ausgangsstoffen Wasser und THF voneinander unterscheiden. Für zwei in dieser Arbeit hergestellte THF-Clathrat-Proben wird deuteriertes Wasser  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem  $^2\text{H}$ -Anreicherungsgrad von 99 % (Fa. Sigma-Aldrich) verwendet.

Für die 1. Probe, die sogenannten Hauptprobe, an welcher der Großteil aller Messungen stattfindet, wird eine Wasserlösung hergestellt, welche aus deuteriertem Wasser  $\text{D}_2\text{O}$  und aus Wasser  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  mit einem mittleren  $^{17}\text{O}$ -Anreicherungsgrad von 42.5 % (Fa. Sigma-Aldrich) besteht. Das Volumenverhältnis zwischen  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  beträgt  $V_{\text{D}_2\text{O}}/V_{\text{H}_2^{17}\text{O}} = 0,71$ . Genau wie bei der entsprechenden hexagonalen Eis-Probe erfüllt der Deuteronen-Anteil die gleiche Doppelfunktion, nämlich die Durchführung von  $^2\text{H}$ -NMR-Experimenten am Kristallgitter sowie eine Reduzierung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung. Zur Wasserlösung wird mit 99,5 % deuteriertes THF- $\text{d}_8$  (Fa. Sigma-Aldrich) hinzugegeben in einem Volumenverhältnis von  $V_{\text{Wasser}}/V_{\text{THF}} = 3,55$ . Die Deuterierung des Gastmoleküls soll ebenfalls den Einfluss der heteronuklearen Dipolwechselwirkung bei der  $^{17}\text{O}$ -NMR minimieren. Bei dieser Zusammensetzung, ergibt sich ein THF zu Wasserverhältnis von 1 zu 16,2 mit einem Anteil an  $^{17}\text{O}$  zu allen Sauerstoffisotopen von 25 %.

Die 2. THF-Clathrat-Probe ist eine Mischung aus deuteriertem Wasser  $\text{D}_2\text{O}$  und undeuteriertem THF (Fa. Sigma-Aldrich) mit einem Volumenverhältnis von  $V_{\text{Wasser}}/V_{\text{THF}} = 3,55$ . Dies ergibt ein molares Verhältnis von THF zu Wasser von 1 zu 15,9.

Die 3. Probe ist eine Mischung aus Wasser  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  mit dem mittleren  $^{17}\text{O}$ -Anreicherungsgrad von 42.5 % (Fa. Sigma-Aldrich) und mit 99,5 % deuteriertem THF- $\text{d}_8$  (Fa. Sigma-Aldrich) in einem Volumenverhältnis von  $V_{\text{Wasser}}/V_{\text{THF}} = 3,63$ . Das molare Verhältnis zwischen THF und Wasser liegt somit bei 1 zu 16,3.

Eine Übersicht über alle Proben ist in Tab. 3.1 gegeben.

Bei allen Clathrat-Systemen führt eine Ablage der in NMR-Röhrchen unter Vakuum luftdicht abgeschmolzenen Proben bei etwa 255 K (Kühlfachtemperatur eines handelsüblichen Kühlschranks) zu einer polykristallinen Clathrat-Probe mit sehr geringem Eisanteil. Diese Präparationsmethode wurde aus [Nel14] übernommen, da sie sich als erfolgreich erwiesen hat. Überprüft wurde die Güte der Polykristallinität mit Hilfe eines Deuteronenspektrums. Abbildung 4.3(b), welche neben dem Anteil des Gastmoleküls ein pakeförmiges Festkörper-Spektrum des Wirtsgitters der Hauptprobe zeigt, lässt auf eine hohe Güte schließen. Näheres kann in Abschn. 4.1.2 nachgelesen werden. Mit Hilfe einer  $T_1$ -Messung ist festgestellt worden, dass kein merklicher Anteil an hexagonalen Eis vorliegt, s. Abschn. A.3.1 im Anhang. Eine alternative aber aufwändigere Präparationsweise kann in [Now09] nachgelesen werden.

Genau wie bei der Hauptprobe des hexagonalen Eises, sorgt bei der THF-Clathrat-Hauptprobe der chemische Austausch zwischen den  $D_2O$ - und  $H_2^{17}O$ -Molekülen in der flüssigen Phase zur Bildung von drei verschiedenen Isotopologen aus der Sicht des Sauerstoff-17-Isotops. Aufgrund des ungefähren Volumen-Verhältnisses<sup>3</sup> von 5 zu 7 zwischen  $D_2O$  und  $H_2^{17}O$  ergeben sich im Mittel etwa 34 %  $H_2^{17}O$ -, 49 %  $H^{17}OD$ - und 17 %  $D_2^{17}O$ -Moleküle. Der Einfluss auf die  $^{17}O$ -Zentrallinien-NMR-Ergebnisse wird im Diskussionskapitel an geeigneter Stelle berücksichtigt.

Bezeichnung	Zweck im Rahmen der Arbeit	$^{17}O$ -Anteil in $H_2O$	$^2H$ -Anteil in $H_2O$	$^2H$ -Anteil in THF	[THF] : [H <sub>2</sub> O]
Probe I	Hauptprobe	24,8	41,8	99,5	1 : 15,9
Probe II	$^2H$ -Austauschspektrum	n. H.	99,0	n. H.	1 : 15,9
Probe III	$^1H$ -Entkopplungsexperimente	42,5	n. H.	99,5	1 : 16,3

**Tabelle 3.1.:** Übersichtstabelle von den in dieser Arbeit verwendeten THF-Clathrat-Mischungen. Die Tabelle gibt Auskunft über den relativen Anteil an  $^{17}O$ -Isotopen in  $H_2O$  sowie von  $^2H$ -Isotopen in  $H_2O$  und in THF. Ebenfalls angegeben ist das molare Verhältnis von  $H_2O$  zu THF. Die Angabe „n. H.“ ist die Abkürzung für natürliche Häufigkeit.

<sup>3</sup>Der geringe Unterschied der molaren Massen von  $D_2O$  und  $H_2^{17}O$  wird auch bei dieser Abschätzung außer Acht gelassen.

# 4. Experimentelle Resultate und Auswertung

Die in den Abschn. 2.5, 2.6 und 2.7 vorgestellten Methoden werden an zwei Probensystemen angewendet, um die Hauptfragestellung dieser Arbeit zu beantworten: Ist die Zentrallinien- $^{17}\text{O}$ -NMR mit der stimulierten Echospektroskopie und denen auf ihr aufbauenden Messmethoden geeignet, um Informationen über dynamische Prozesse des Clathratgitters im ultralangsamem Zeitregime zu erhalten?

Da sowohl die Gitterdynamik des THF-Clathrat-Hydrates [Kir03a, Kir03b], als auch die des hexagonalen Eises  $\text{I}_h$  [Fuj88, Gei05] bereits ausführlich mit  $^2\text{H}$ -Messungen untersucht wurde, werden von mir durchgeführte Deuteronen-Messungen überwiegend als Vergleich für die Sauerstoff-Messungen hinzugezogen. Im nachfolgenden 5. Kapitel werden die mit der Zentrallinien- $^{17}\text{O}$ -NMR erhaltenen Informationen bezüglich der Gitterdynamik ausführlich diskutiert und interpretiert werden und auch in einen größeren Kontext zu den Deuteronen-Daten gesetzt.

## 4.1. THF-Clathrat-Hydrat

In diesem Kapitel werden die Resultate der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien- und  $^2\text{H}$ -NMR am Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat, kurz THF-Clathrat, vorgestellt. Der größte Anteil der Untersuchungen betrifft das System, bei dem das Gastmolekül vollständig deuteriert ist und bei welchem Wasser verwendet wird, welches sowohl mit Sauerstoff-17 als auch mit Deuteronen angereichert ist. Diese Probe wird als Hauptprobe betitelt. Eine 2. Probe ist ausschließlich für die Messung eines zweidimensionalen Deuteronen-Austauschspektrums vorgesehen. Der entscheidende Unterschied zur Hauptprobe ist, dass bei dieser Probe das Gastmolekül THF nicht deuteriert ist, wodurch ausschließlich die Gitterdynamik detektiert wird. Die genaue Zusammensetzung der beiden Proben steht in Tab. 3.1 des Abschn. 3.4.2.

Nach einem kurzen Abschnitt, welcher sich mit den experimentellen Details beschäftigt, erfolgt zunächst die Präsentation und Auswertung von eindimensionalen Spektren. Danach folgen die Ergebnisse der Relaxationsmessungen und aus der stimulierten Echospektroskopie. Zu letzterem gehören neben mischzeitabhängigen Messungen auch evolutionszeitabhängige Messungen. Anschließend wird auf die Resultate aus der zweidimensionalen Austauschspektroskopie eingegangen. Abgerundet wird dieses Kapitel mit den Ergebnissen zu den Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionsmessungen.

### 4.1.1. Experimentelle Details

Alle in diesem Abschnitt gezeigten Messungen an der 1. und 2. Probe werden an einem 8,5 T-NMR-Spektrometer durchgeführt. An diesem Spektrometer sind Messungen in einem weiten Temperaturbereich von 4 K bis etwa 420 K möglich. Zur Temperaturregelung befindet sich ein Probenkopf mit einer Solenoidspule in einem Kryostaten der Firma Oxford. Die Stabilisierung der Temperatur erfolgt über einen Lakeshore-Temperaturkontroller. Die Stabilität der Proben temperatur liegt in einem Zeitraum von etwa drei bis vier Tagen bei  $\pm 0,5$  K. Das Auslesen der Proben temperatur erfolgt über einen sich im Probenkopf befindlichen Pt-100-Thermowiderstand. Dieser befindet sich, umhüllt von einem Kupferzylinder, in der Nähe der Solenoidspule. Ein Verstärker der Firma Barthel erlaubt eine Verstärkung von RF-Pulsen auf eine maximale Leistung von 2 kW.

Für 90°-Pulse auf die Sauerstoff-17-Zentrallinie wird durchgehend eine Länge von  $t_{\pi/2} = 4 \mu\text{s}$  verwendet. Bei der Deuteronen-NMR wird bei der Hauptprobe eine Pulslänge von  $t_{\pi/2} = 2,5 \mu\text{s}$  verwendet. Bei der 2. Probe beträgt die Pulslänge  $t_{\pi/2} = 2 \mu\text{s}$ . Die Larmorfrequenz für die  $^{17}\text{O}$ -NMR beträgt  $\nu_L = 49,0$  MHz und für die  $^2\text{H}$ -NMR liegt diese bei  $\nu_L = 55,5$  MHz. Die Steuer software für das Spektrometer heißt DAMARIS [Gä07].

Falls nicht anders erwähnt, wird vor jeder Pulssequenz durch eine Wartezeit von mindestens  $3 \times T_1$  sichergestellt, dass das thermische Gleichgewicht des Kernspinsystems bzw. die Gleichgewichtsmagnetisierung vorliegt.

### 4.1.2. Eindimensionale Spektren

Es werden exemplarisch jeweils ein Sauerstoff-17-Zentrallinien- sowie ein Deuteronen-Spektrum der Hauptprobe im Grenzfall des starren Gitters (engl. „rigid lattice“) in Abb. 4.1 und 4.3 gezeigt. In diesem Grenzfall ist die Dynamik langsamer als die inverse Kopplung



des jeweiligen Kerns. Für Sauerstoff-17 ist dies  $\xi_{I=5/2}^{-1}$ , vgl. Gl. (2.29) und für die Deuteronen  $\delta_Q^{-1}$ , vgl. Gl. (2.25).

Die Auswertung der Spektren erlaubt die Quantifizierung der Quadrupolkopplungskonstanten  $C_Q$  sowie der Asymmetrieparameter  $\eta$  für den Sauerstoff-17- sowie für den Deuteronen-EFG.

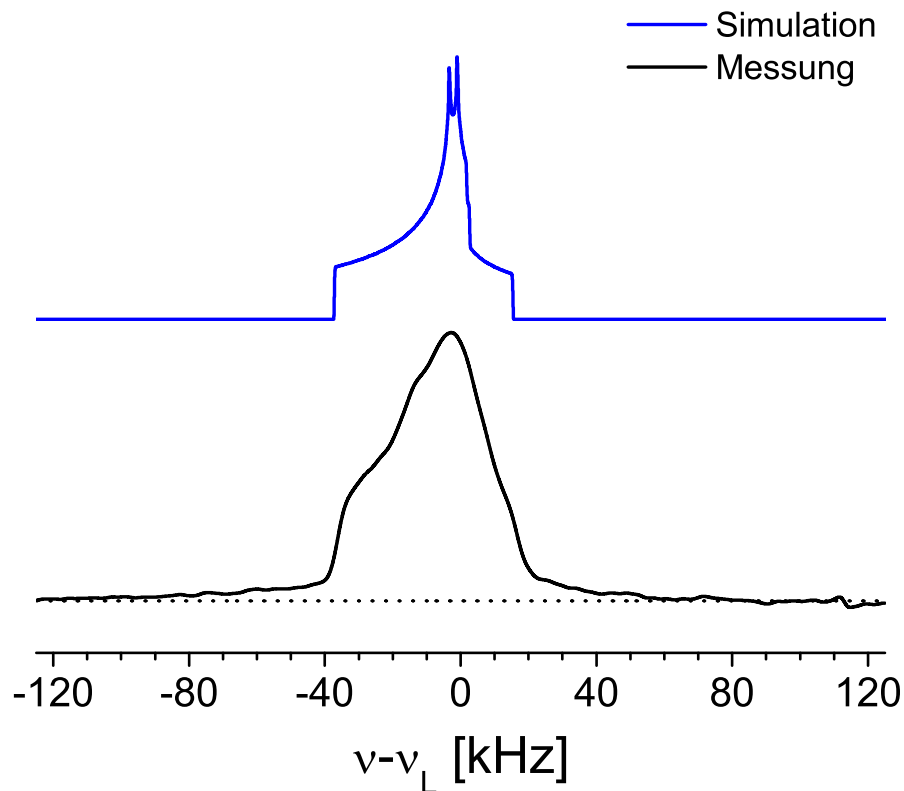
## Das Sauerstoff-Spektrum

Das Sauerstoff-17-Spektrum wird mit der Hahn-Echo-Pulsfolge, also mit einer  $\pi/2-t_p-\pi$ -Pulsfolge, s. Abschn. 2.5, bei einer Temperatur von 156 K gemessen. Der Pulsabstand beträgt  $t_p = 20 \mu\text{s}$ . Das entsprechende Spektrum ist in Abb. 4.1 dargestellt. Zusätzlich ist zum Vergleich in der gleichen Abbildung ein rein quadrupolar gestörtes simuliertes Zentrallinienspektrum mit  $(C_Q^{17\text{O}}|\eta^{17\text{O}}) = (6,66 \text{ MHz}|0,935)$  [Spi69] zu sehen. Neben dem simulierten Spektrum werden zum weiteren Vergleich temperaturabhängige protonenentkoppelte Sauerstoff-17-Festkörperechospektren an einer THF-Clathrat-Probe von Y. Ba et al. [Ba11] hinzugezogen. Diese Spektren sind in Abb. 4.2 zu sehen.

Zunächst einmal ist anhand der Daten von Y. Ba et al. ersichtlich, dass unterhalb einer Proben temperatur von 160 K der starre Grenzfall erreicht ist. Dementsprechend kann auch bei dem von mir gemessenen Spektrum aufgrund der gewählten Proben temperatur von 156 K vom Grenzfall des starren Gitters ausgegangen werden.

Des Weiteren zeigt der Vergleich des von mir gemessenen Spektrums mit dem simulierten sowie mit dem von Y. Ba et al. bei einer Proben temperatur von 160 K gemessenen Spektrum einen großen Unterschied in der Spektrenform. Die Autoren Y. Ba et al. verwenden zur Bestimmung ihrer Festkörperechospektren die Methode der Protonenentkopplung. Mit dieser Methode lässt sich u. a. der Einfluss der heteronuklearen Dipolwechselwirkung minimieren. Die Abweichung des von mir gemessenen Spektrums kann auf den Einfluss einer zusätzliche heteronukleare Dipolwechselwirkung, welche in diesem System die zweitstärkste interne Wechselwirkung ist, zurückgeführt werden werden. Näheres zur Protonenentkopplung kann in gängiger Literatur, wie bspw. in [SR94, Due04, Abr61] nachgelesen werden. Der Einfluss der heteronuklearen Dipolwechselwirkung auf die von mir gemessenen Proben wird im Diskussionskapitel 5.3 genauer erörtert.

Weitere Wechselwirkungen wie z.B. der anisotrope Anteil der chemischen Verschiebung haben sicherlich auch einen Einfluss auf die spektrale Form. Allerdings existieren weder für eine THF-Clathrat-Probe noch für hexagonales Eis experimentelle Werte für den anisotropen Anteil der chemischen Verschiebung. Laut [Pen04] ergeben ab-initio-Rechnungen von Wasser

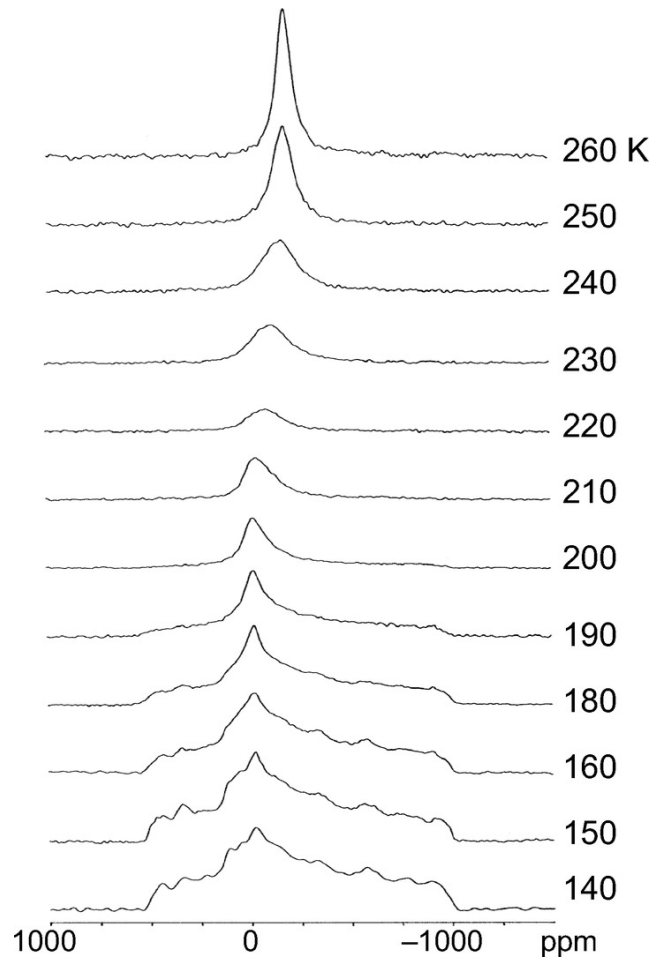


**Abbildung 4.1.:**  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Hahn-Echo-Spektrum von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Temperatur von 156 K (unteres Bild) sowie ein rein quadrupolar gestörtes simuliertes Zentrallinienspektrum mit  $(C_Q^{17\text{O}}|\eta^{17\text{O}}) = (6,66 \text{ MHz}|0,935)$  (oberes Bild). Zur Orientierung ist die Nulllinie als gestrichelte Linie bei dem gemessenen Spektrum eingezeichnet.

in der flüssigen Phase einen Wert zwischen 33 und 38 ppm, was für die hier verwendete Larmorfrequenz einem Wert von 1,6 bis 1,9 kHz entspricht.

Es werden nun trotz des Einflusses der Dipolwechselwirkung mit Hilfe von markanten Stellen im Spektrum die Wertepaare  $(C_Q^{17\text{O}}|\eta^{17\text{O}})$  aus dem gemessenen Spektrum bestimmt. Als markante Stellen eignen sich bei einem rein quadrupolar gestörten Zentrallinien-Spektrum die beiden äußeren Kanten sowie die Differenz der beiden Singulariäten. Letztere können allerdings durch die Dipolwechselwirkungen nicht unterschieden werden.

Die Dipolwechselwirkung sorgt ebenfalls dafür, dass auch die eigentlich scharfen Kanten an den Grenzen des rein quadrupolar gestörten Zentrallinienspektrums aufgeweicht werden. Somit wird von mir zur Bestimmung der Gesamtbreite der Verlauf der äußeren Kanten jeweils



**Abbildung 4.2.:** Temperaturabhängige protonenentkoppelte  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Spin-Echo-Spektren von einer THF-Clathrat-Hydrat-Probe. Entnommen aus [Ba11].

durch eine lineare Funktion angenähert. Die halbe Höhe der lineare angepassten rechten Kante liefert eine Grenzfrequenz von 16,4 kHz während die linke Kante bei der gleichen Höhe bei einer Grenzfrequenz von  $-37,0$  kHz liegt. Daraus resultiert eine Gesamtbreite von  $53,4 \pm 1,5$  kHz.

Die Position der beiden Singularitäten wird durch die Überlagerung von zwei Gaußfunktionen mit einer Standardabweichung  $\sigma = 2,9$  kHz angenähert. Die Erwartungswerte  $\mu_1 = -1,5$  kHz und  $\mu_2 = -4,3$  kHz der beiden Gaußkurven entsprechen näherungsweise den Positionen der Singularitäten.

Mit den Gleichungen (2.32) und (2.33) für die Gesamtbreite  $\Delta\Lambda_{\text{fw}}$  des Spektrums sowie der Differenz  $\Delta\Lambda_{\text{sing}}$  zwischen den beiden Singularitäten ergibt sich  $\eta^{17\text{O}} = 0,87 \pm 0,02$ . Unter Hinzunahme des Kopplungsparameters  $\xi_I$ , s. Gl. (2.29), folgt für die Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q^{17\text{O}} = 6,9 \pm 0,1$  MHz.

Die Linienformanalysen von Y. Ba et al. [Ba11] ergeben eine Quadrupolkopplungskonstante von  $C_Q^{17\text{O}} = 6,43 \text{ MHz}$  und aus [Spi69] folgt  $C_Q^{17\text{O}} = 6,66 \pm 0,10 \text{ MHz}$ . Der Asymmetrieparameter ist  $\eta^{17\text{O}} = 0,935 \pm 0,01$ . [Spi69, Ba11] Der von mir ermittelte Wert für die Quadrupolkopplungskonstante ist ein Hinweis darauf, dass die in [Spi69] ermittelte Kopplungskonstante von  $C_Q^{17\text{O}} = 6,66 \text{ MHz}$  für diese Probe wahrscheinlicher erscheint. Somit wird im weiteren Verlauf der Arbeit dieser Wert für die Kopplungskonstante angenommen. Für den Asymmetrieparameter wird ebenfalls der Literaturwert  $\eta^{17\text{O}} = 0,935$  verwendet.

Zusätzlich zum Zentrallinienspektrum ist in Abb. 4.1 ein Untergrundspektrum mit einer vollen Breite von ca. 200 kHz zu sehen. Um die Herkunft dieses Untergrundspektrums erklären zu können, sei zunächst erwähnt, dass das gesamte Pulverspektrum in Störungsrechnung 1. Ordnung für einen  $I = 5/2$ -Kern bei der gegebenen Quadrupolkopplungskonstante eine Gesamtbreite von etwa 4 MHz hat. Dieser Wert ergibt sich aus  $\nu_z(m) = (2m - 1)3C_Q / (4I(2I - 1))$ , was für jeden  $m \leftrightarrow m - 1$  Übergang zwischen den Zeeman-Niveaus mit den magnetischen Quantenzahlen  $m > 0$  die Positionen der äußeren Grenzen des zu diesem Übergang gehörigen Spektrums angibt [SR94, Kap. 2.4] [Man12]. Der äußerste Übergang  $m = 5/2 \leftrightarrow 3/2$  führt somit zu den links- und rechtseitigen Grenzfrequenzen des Spektrums von  $|\nu_z(5/2)| = 1,998 \text{ MHz}$ . Als weiterer Aspekt ist die Anregungsbreite  $\delta\nu$  eines rechteckförmigen Radiofrequenzpulses zu berücksichtigen. Mit der Gl. (2.34) lässt sich aus der Pulsdauer von  $t = t_\pi = 8 \mu\text{s}$  für den  $180^\circ$ -Puls in der Zentrallinien-Hahn-Echo-Pulsfolge eine Anregungsbreite  $\delta\nu$  von 111 kHz abschätzen. Es sei hier angemerkt, dass die Gl. (2.34) die Anregungsbreite angibt, bei der die spektrale Energiedichte eines Rechteckpulses auf die Hälfte abgefallen ist. Die volle Anregungsbreite lässt sich aus den Überlegungen in [Fre93, Kap. 2.1] mit der Gl.  $\delta\nu_{\text{full}} = 2/t$  zu 250 kHz bestimmen. Damit kann erklärt werden, warum oberhalb einer spektralen Breite von 200 kHz kein Untergrundspektrum mehr auftaucht. Es sei hier noch angemerkt, dass bei dem Hahn-Echo ein  $90^\circ$  sowie ein  $180^\circ$ -Puls verwendet werden, was die effektive Anregungsbreite zusätzlich vermindert.

Aufgrund der obigen Überlegungen kann also das Untergrundspektrum dem selektiv angeregten Anteil des Spektrums in Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung zugeordnet werden.

## Das Deuteronen-Spektrum

Das Deuteronen-Spektrum wird mit einer Solid-Echo-Pulsfolge mit einem Pulsabstand von  $t_p = 20 \mu\text{s}$  bei einer Temperatur von 150 K gemessen und ist in Abb. 4.3 dargestellt. Es besteht aus einem pakeförmigen sowie einem gaußförmigen Anteil. Zunächst soll erläutert

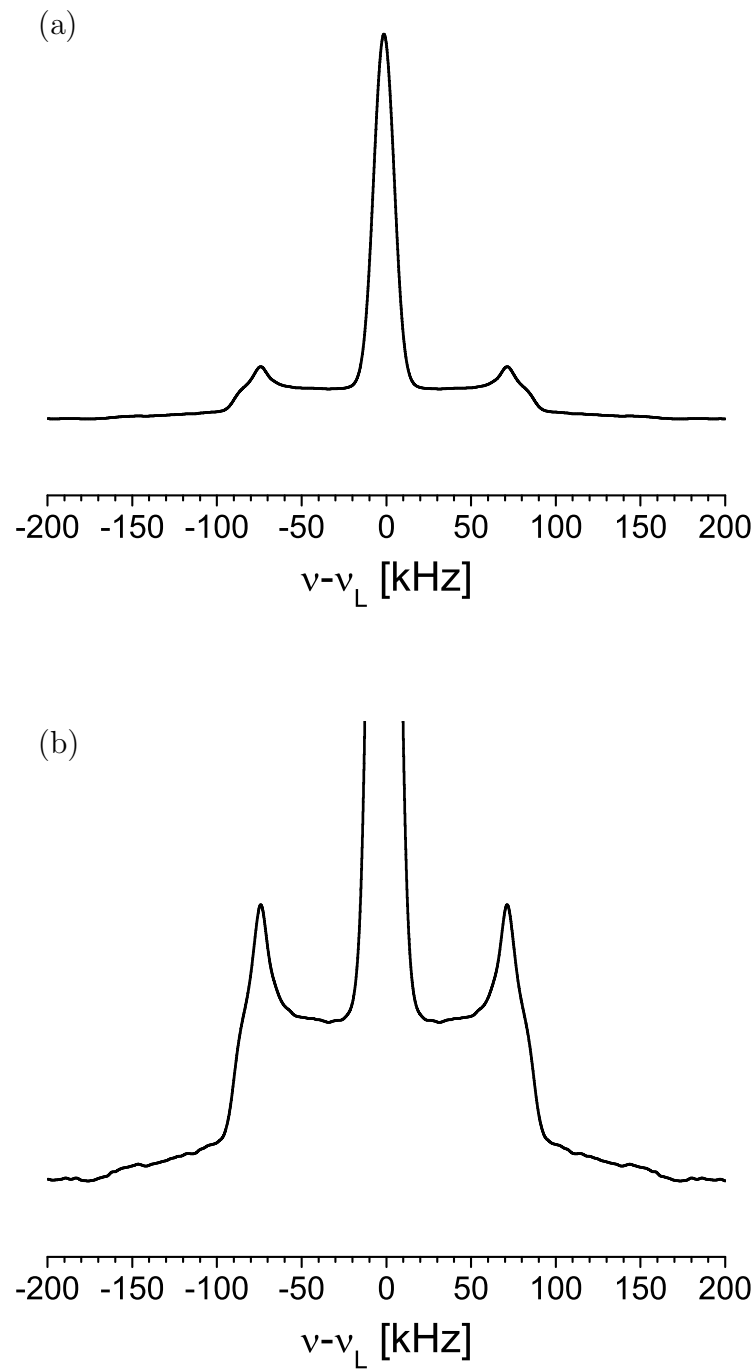
werden, wie sich das Spektrum einer gast- und gitterdeuterten Probe auf der Grundlage von bereits bekannten Ergebnissen zusammensetzt.

Im Allgemeinen sollte sich das von mir gemessene Spektrum aus drei Teilspektren zusammensetzen: Der erste Anteil ist ein gaußförmiger zentraler Anteil, welcher der schnellen Bewegung des THF-d<sub>8</sub>-Moleküls in einer verzerrten Oktaderumgebung zugeordnet werden kann [Now09]. Der zweite und der dritte Anteil sind dem Kristallgitter zuzuordnen. Der pakeförmige Anteil ist der Tatsache geschuldet, dass die Dynamik der Wassermoleküle im Vergleich zur inversen Spektrenbreite langsam ist, d.h.  $\delta_Q \tau_c \gg 1$ . Es liegt daher der „rigid-lattice“- Grenzfall vor. Der andere Anteil ist ein zentraler Anteil, welcher teilweise ausgemittelte Anteile der Quadrupolwechselwirkung aufgrund schneller Dynamik enthält. Das aus diesen beiden Anteilen bestehende Spektrum des Kristallgitters konnte in [Kir03b] mit Hilfe von Random-Walk-Simulationen, welche eine Verteilung von Korrelationszeiten beinhalten, qualitativ reproduziert werden. In [Kir03b] wird angegeben, dass unterhalb einer Temperatur von 170 K die gemessenen Festkörper-Spektren des Gitters keine nicht-pakeförmigen Anteile aufweisen. Somit sollte bei der hier verwendeten Probe bei einer Temperatur von 150 K das Spektrum nur aus einem vollständigen Pakeanteil des Gitters sowie einem gaußartigen Anteil des Gastmoleküls bestehen.

Mit Hilfe der Relationen (2.26) und (2.27) können aus den Singularitäten sowie den Spektren Grenzen des Pakeanteils die Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q^{2H} = 216 \pm 2$  kHz sowie der Asymmetrieparameter  $\eta^{2H} = 0,10 \pm 0,01$  bestimmt werden. Die gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten  $(C_Q^{2H} | \eta^{2H}) = (215 \pm 2 \text{ kHz} | 0,11 \pm 0,01)$  [Dav78] und  $(C_Q^{2H} | \eta^{2H}) = (222 \pm 5 \text{ kHz} | 0,12 \pm 0,01)$  [Kir03b] sowie die Pakeform des Spektrums lassen auf einen hohen Polykristallinitätsgrad der Probe schließen.

Nun wird auf die Breite des Gaußpeaks eingegangen, welcher vom Gastmolekül stammt. Eine numerische Anpassung mit einer Gaußfunktion liefert eine Standardabweichung von  $\sigma = 5,9$  kHz. Ein Vergleich mit den Messergebnissen aus [Now09] zeigt, dass dieser Wert gut in den dort ermittelten temperaturabhängigen Verlauf der Breite  $\sigma$  passt.

Nun soll als weiterer Punkt der verhältnismäßig hohe Flächenanteil des Gaußpeaks erklärt werden. Aufgrund der Zusammensetzung der Hauptprobe kommen im Mittel auf ein THF-d<sub>8</sub>-Molekül mit 8 Deuteronen 16 Wassermoleküle mit insgesamt 13,4 Deuteronen. Somit ergibt sich für den relativen Anteil des Gastes zum Gesamtsignal ein Wert von 37,4%. Eine quantitative Bestimmung der gauß- und pakeförmigen Flächen des Spektrums ergibt allerdings, dass ein relativer Anteil von  $44 \pm 1\%$  für den Gast vorliegt. Diese Abweichung könnte durch unterschiedliche transversale Relaxationszeiten der beiden Anteile verursacht werden, wie die folgenden Überlegungen zeigen.



**Abbildung 4.3.:** Symmetrisiertes  $^2\text{H}$ -Solid-Echo-Spektrum von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Temperatur von 150 K. Bild (a) zeigt das volle Spektrum, während Bild (b) eine Vergrößerung den Pakeanteil des Spektrums zeigt.

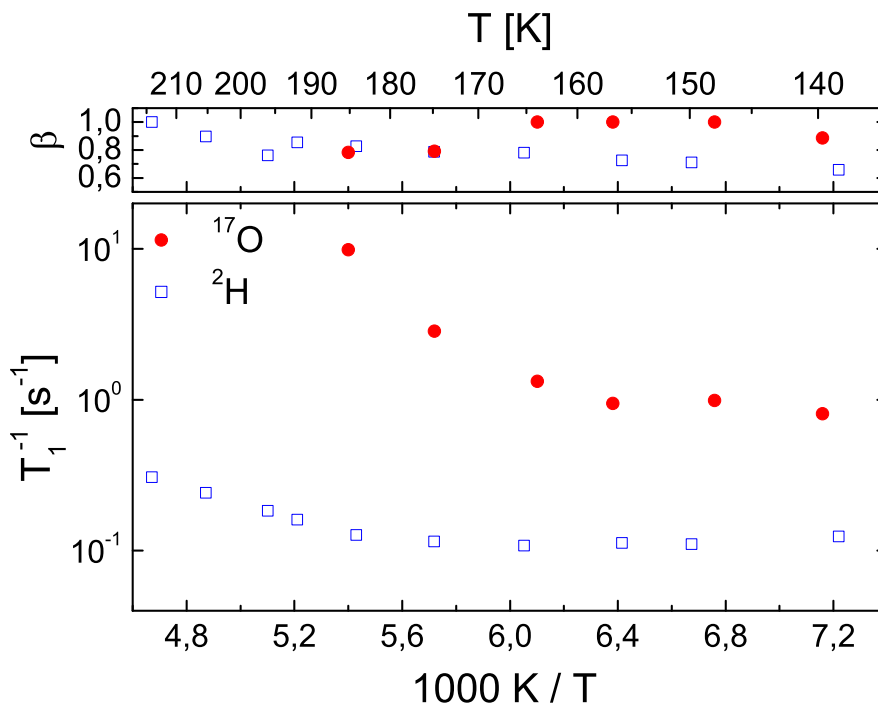
An einer gastdeutierten THF-Clathrat-Probe sind transversale Relaxationszeiten  $T_2^{\text{Gast}}$  des Gastmoleküls bis zu einer Temperatur von etwa 90 K von A. Nowaczyk et al. [Now09] bestimmt worden. Der  $T_2^{\text{Gast}}$ -Verlauf geht ab etwa 50 K in ein temperaturunabhängiges Plateau über, wodurch die Relaxationszeit des Gastes für das von mir bestimmte Spektrum bei 150 K auf  $T_2^{\text{Gast}} = 700 \mu\text{s}$  abgeschätzt wurde. Die von mir gemessene transversale Relaxationszeit für das gesamte Spektrum von  $T_2 = 193 \mu\text{s}$  wird als Näherung für die transversale Relaxationszeit  $T_2^{\text{Gitter}}$  der Gittermolekülanteile verwendet. Werden die entsprechenden Flächenanteile des Spektrums aus Abb. 4.3 mit den Faktoren  $\exp(+2t_p/T_2^{\text{Gast}})$  bzw.  $\exp(+2t_p/T_2^{\text{Gitter}})$  korrigiert, dann ergibt sich für den relativen Anteil des Gastes zum Gesamtsignal ein Wert von  $40 \pm 1\%$ . Dieser Wert liegt näher an dem erwarteten Wert von 37,4% und bestätigt, dass die unterschiedlichen transversalen Relaxationszeiten bei der Abschätzung des Gastanteils zu berücksichtigen sind.

Eine weitere Fehlerquelle ist neben dem Einfluss der transversalen Relaxation die Tatsache, dass die Trennung des starren Gitteranteils vom Gastmolekülanteil nicht eindeutig möglich ist. Bei der Bestimmung der Gaußfläche wird als Näherung ein zur Frequenzachse paralleles Plateau für das Pakespektrum angenommen. Dieses Plateau dient als Offset-Korrektur für die Gaußfunktion, welche mit der Methode der kleinsten Quadrate an die über dem Plateau liegende Fläche angepasst wird.

### 4.1.3. Relaxationsmessungen

#### Longitudinale Relaxation

Zur Ermittlung der in Abb. 4.4 gezeigten  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien- und  $^2\text{H}$ -Relaxationsraten im Temperaturbereich von 139 bis 214 K an der THF-Clathrat-Hauptprobe wird ein Inversionspuls oder eine Sättigungspulsfolge nach anschließender variabler Wartezeit  $t_w$  mit einer Echo-Pulssequenz erweitert. Abhängig von der Wartezeit  $t_w$  wird mit dem Echo der Magnetisierungsaufbau gemessen. Die Echopulsfolge dient lediglich zur Überwindung von Totzeiten des Spektrometers. Für die Zentrallinien-Sauerstoff-NMR wird dabei ein Hahn-Echo verwendet, s. Abschn. 2.5, während bei der Deuteronen-NMR ein Solid-Echo [SR94, Kap. 2.6.4] zur Anwendung kommt. Die numerische Anpassung an die Daten geschieht mit der in Gl. (2.99) angegebenen Kohlrauschfunktion. Für die wenigen Fälle, wo der Streckungsparameter  $\beta$  den Wert 1,0 überschreitet, wird dieser auf 1,0 festgesetzt. Es wird nun zunächst näher auf die Deuteronendaten eingegangen. Danach folgen die Sauerstoff-17-Daten und zum Schluss ein Vergleich beider Datensätze.



**Abbildung 4.4.:** Temperaturabhängige longitudinale Relaxationsraten  $T_1^{-1}$  sowie Streckungsparameter  $\beta$  von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe. Es werden  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Daten in einem Temperaturbereich von 140 K bis 175 K und  $^2\text{H}$ -Daten in einem Temperaturintervall von 139 K bis 214 K gezeigt.

Die  $^2\text{H}$ -Relaxationsraten zeigen zunächst mit sinkender Temperatur einen abfallenden Verlauf und nähern sich scheinbar einem Plateau für tiefere Temperaturen an. Um den Verlauf meiner Daten besser einordnen zu können, werden die Daten aus [Kir03a] zum Vergleich herangezogen.

In [Kir03a] ist der temperaturabhängige Verlauf der Relaxationsraten für ein gastdeuteriertes ( $\text{THF-d}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ) und für ein gitterdeuteriertes ( $\text{THF-h}_8 \cdot 17\text{D}_2\text{O}$ ) THF-Clathrat-Hydrat mit einer Larmorfrequenz von  $\nu_L = 55,5$  MHz untersucht worden. Im ausschließlich gitterdeutერიerten System wird oberhalb von 150 K die  $^2\text{H}$ - $T_1$ -Rate durch intramolekulare quadrupolare Relaxation bestimmt. Anschaulich gesprochen wird in diesem Temperaturbereich die Relaxation im Wesentlichen durch die Dynamik der zu den Wassermolekülen zugehörigen Deuteronen auf dem Wirtsgitter verursacht. Unterhalb von 150 K wird der Ratenverlauf durch intermolekulare dipolare Relaxationsprozesse dominiert. Die Bewegung des Gastmoleküls gegenüber dem vergleichsweise starren Gitter führt zu Fluktuationen der heteronuklearen Dipolwechselwirkung, welche zwischen den Protonen des Gastes und den Deuteronen des Wassermoleküls besteht. Bei der gastdeutერიerten Probe wird der Ratenver-



lauf in dem von Kirschgen et al. gemessenen Temperaturbereich ( $\leq 250$  K) ausschließlich durch intramolekulare quadrupolare Relaxation verursacht. Wie lässt sich nun mit den Informationen aus [Kir03a] der Verlauf meiner Daten erklären?

Die von mir verwendete Hauptprobe ist sowohl gast- als auch gitterdeutert. Somit ergibt sich in dem in Abb. 4.4 gezeigten Temperaturbereich der Ratenverlauf durch eine Überlagerung der oben erwähnten Relaxationsprozesse, welche von den deutertierten Gastmoleküle und den deutertierten Gittermolekülen herrühren. Der Übergang in ein Plateau hängt damit zusammen, dass in diesem Temperaturbereich die Relaxationsrate des Gitters ein Minimum annimmt und somit den Verlauf dominiert, vgl. Abb. 2 in [Kir03a].

Der Streckungsparameter von meinen Daten startet bei  $\beta = 1,0$  und fällt nahezu kontinuierlich auf  $\beta = 0,7$  ab. Die Interpretation des temperaturabhängigen Streckungsparameter-Verlaufes ist durch die Überlagerung von Gast- und Gitter-Relaxationsprozessen sehr diffizil. Sowohl die Überlagerung von zwei Prozessen als auch das Vorliegen von dynamische Heterogenitäten und/oder Homogenitäten kann zu einer Abweichung von einem exponentiellen Zerfall führen. Dementsprechend ist eine nähere Interpretation nicht ohne Weiteres möglich.

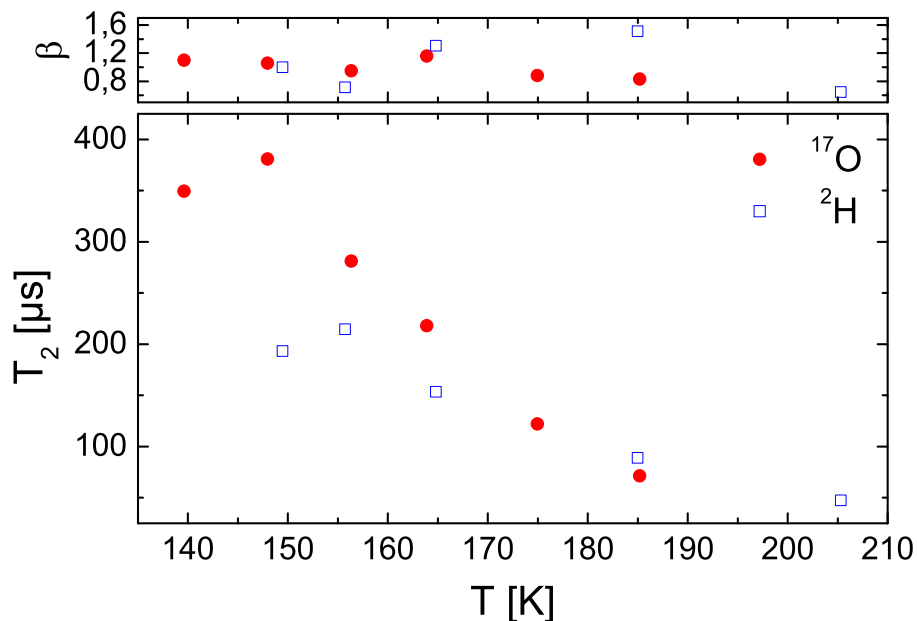
Die  $^{17}\text{O}$ -Relaxationsraten nehmen zunächst mit fallender Temperatur ab und scheinen für die tieferen Temperaturen in ein Plateau zu laufen.

Der Verlauf der Zentrallinien-Sauerstoff-17-Relaxationsraten kann analog zu den Deuteronen-Raten durch quadrupolare intramolekulare Relaxationsprozesse erklärt werden. Würden nur diese Prozesse eine Rolle spielen, so würde die Rate einen linearen Verlauf gegenüber der inversen Temperatur aufweisen. Die klare Abweichung von einem linearen Verlauf ist ein Hinweis auf einen weiteren Relaxationsprozess, welcher bei tieferen Temperaturen eine Rolle spielt. In Anlehnung an die Interpretation der Deuteronen-Relaxationsraten, könnte auch bei den Sauerstoff-Relaxationsraten ein dipolarer intermolekularer Relaxationsprozess eine wichtige Rolle spielen. Da die Hauptprobe einen nicht unerheblichen Anteil an Protonen besitzt, s. Tab. 5.4 in Abschn. 5.3.1, ist somit ein hoher Beitrag durch eine Proton-Sauerstoff-Wechselwirkung zu erwarten.

Der Streckungsparameter  $\beta$  schwankt um einen mittleren Wert von  $0,9 \pm 0,1$ . Aus ähnlichen Gründen wie bei den  $^2\text{H}$ -Daten ist auch bei den  $^{17}\text{O}$ -Daten eine eindeutige Interpretation der Streckungsparameter nicht möglich. Wie im Theoriekapitel 2.8 näher erläutert, ist bei einem  $I = 5/2$ -Kern im Allgemeinen der Magnetisierungsaufbau durch eine Überlagerung von drei gewichteten Exponentialfunktionen beschreibbar. Somit kann bei der Sauerstoff-NMR schon per se ein nicht-exponentielles Relaxationsverhalten vorliegen. Kommt noch eine Überlagerung von quadrupolaren und dipolaren Relaxationsprozessen hinzu, so ist ohne weitere Informationen keine eindeutige Interpretation möglich.

Der Vergleich der Sauerstoff- und Deuteronen-Relaxationsraten zeigt, dass in dem Bereich, wo die Raten der beiden Kerne jeweils einen scheinbar temperaturunabhängigen mittleren Wert annehmen, sich beide Größen um einen Faktor von etwa 8 unterscheiden. Für höhere Temperaturen weichen die Raten um mindestens eine Größenordnung voneinander ab. Lässt man dipolare Relaxationsprozesse, welche für tiefe Temperaturen eine dominante Rolle spielen, außer Acht so kann die generelle Tatsache, dass die Sauerstoff-17-Relaxationszeiten um nahezu eine Größenordnung und mehr von den Deuteronen-Relaxationszeiten abweichen, durch die unterschiedlich hohen Quadrupolkopplungskonstanten erklärt werden. Die Auswertung der Festkörperspektren aus dem obigen Abschn. 4.1.2 bestätigen, dass die Quadrupolkopplungskonstante für das Sauerstoff-17-Isotop des Wassermoleküls im Clathratgitter bei  $C_Q^{17\text{O}} = 6,66 \text{ MHz}$  liegt und beim Deuteronenkern einen Wert von  $C_Q^{2\text{H}} = 217 \text{ kHz}$  für eine O–D-Bindungsachse annimmt. Dementsprechend führen bei einer rein quadrupolar bedingten Relaxation die höheren Fluktuationsamplituden der EFG-Komponenten bei der  $^{17}\text{O}$ -NMR zu einer signifikant höheren Relaxationsrate.

### Transversale Relaxation



**Abbildung 4.5.:** Temperaturabhängige transversale Relaxationszeiten  $T_2$  von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe. Es werden  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Relaxationszeiten in einem Temperaturbereich von 139 K bis 185 K und  $^2\text{H}$ -Relaxationszeiten in einem Bereich von 149 K bis 205 K gezeigt.

Um die in Abb. 4.5 gezeigten transversalen Relaxationszeiten via einer numerischen Anpassung mit einer Kohlrauschfunktion zu erhalten, vgl. Gl. (2.100), werden für den Sauerstoff-17-Kern mit einem Hahn-Echo die Echoamplituden immer nach einer Sättigung und vorangehenden Wartezeit im Bereich von 3 bis  $4 \times T_1$  in Abhängigkeit von der Evolutionszeit  $t_p$  ausgelesen. Für die Deuteronen-NMR wird wieder ein Solid-Echo verwendet.

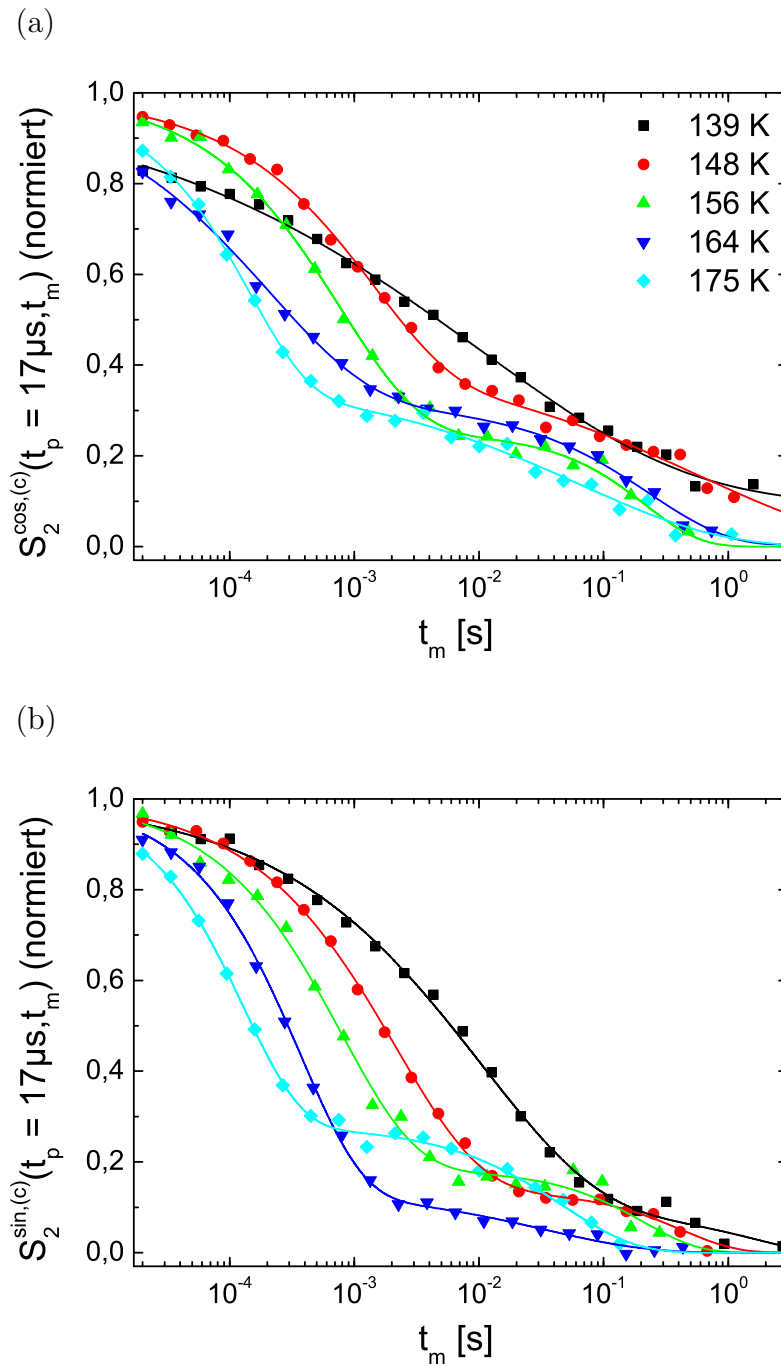
Die stimulierten Echoexperimente, die zweidimensionale Austauschspektroskopie sowie die Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen sind durch die transversale Relaxation limitiert. Somit dienen die Messungen der transversalen Relaxationszeiten  $T_2$  zur Bestimmung dieses Limitierungsfaktors. In der Regel ist die Magnetisierung nach 3 bis  $4 \times T_2$  nicht mehr detektierbar.

#### 4.1.4. Stimulierte Echo-Spektroskopie

Zunächst wird mit der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien- und der  $^2\text{H}$ -NMR für jeweils feste Evolutionszeiten mit der Messung von cos-cos- und sin-sin-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen die Temperaturabhängigkeit der Dynamik des Wassermoleküls auf dem Clathratgitter in einem Temperaturbereich von 138 bis 185 K untersucht. Der darauf folgende Teilabschnitt beschäftigt sich mit der Evolutionszeitabhängigkeit des sogenannten schnellen Prozesses bei einer festen Proben temperatur mit der Sauerstoff-17-NMR. Dort wird zunächst die Abhängigkeit der Korrelationszeiten und anschließend die der End- und Anfangszustandskorrelationen von der Evolutionszeit untersucht.

#### Temperaturabhängige Messungen

Zur Bestimmung von temperaturabhängigen Korrelationszeiten sowohl mit der  $^{17}\text{O}$ - als auch mit der  $^2\text{H}$ -NMR werden die in Abb. 2.5 und 2.6 dargestellten Pulsfolgen verwendet. Sie basieren auf der in den Abschn. 2.6.1 und 2.7.2 näher erläuterten stimulierten Echospektroskopie. Um die mit beiden Kernen erhaltenen Korrelationszeiten miteinander vergleichen zu können, müssen die Evolutionszeiten für beide Kerne in einem sinnvollen Verhältnis zueinander stehen. Die unterschiedliche Form der Deuteronen- und Zentrallinien-Sauerstoff-17-Spektren zum einen sowie zum anderen die Tatsache, dass beide Kerne unterschiedliche Sichtweisen auf die Bewegung des Wassermoleküls erlauben, lassen unter dem jetzigen Wissenstand keine Formulierung eines eindeutigen Verhältnisses zwischen den verschiedenen Evolutionszeiten zu. Die Evolutionszeiten wurden daher so gewählt, dass die Produkte aus Kopplungsparameter und Evolutionszeit, d.h.  $\xi_{I=5/2}t_p$  für Sauerstoff-17 und  $\delta_Q t_p$  für Deuteronen in einem vergleichbaren Bereich liegen. Siehe dazu Gl. (2.29) und (2.25). Diese



**Abbildung 4.6.:** Temperaturabhängige Korrelationsfunktionen  $S_{2,I=5/2}^{\cos,(c)}$  (Bild (a)) und  $S_{2,I=5/2}^{\sin,(c)}$  (Bild (b)) inkl.  $T_1$ -Korrektur von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe. Zu sehen sind mit  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR gemessene normierte Korrelationsfunktionen in einem Temperaturbereich von 139 bis 175 K. Die gewählte Evolutionszeit beträgt  $t_p = 17 \mu\text{s}$ . Die durchgezogenen Linien sind numerische Anpassungen an die Messdaten nach Gleichung (2.60).

Bedingung dient aber aus den eben genannten Gründen lediglich als Orientierung für die Wahl der Evolutionszeiten.

In dem untersuchten Temperaturbereich von 138 bis 185 K ist für die Untersuchungen am Sauerstoff-17-Kern eine Evolutionszeit von  $t_p = 17 \mu\text{s}$  sowie für die Messungen am Deuteronen-Kern eine Zeit von  $t_p = 5,1 \mu\text{s}$  eingestellt. Während die Messungen am Sauerstoff-Kern bei der gewählten Evolutionszeit problemlos mit einer Dreipulsfolge erhalten werden, muss für die Messungen am Deuteronen-Kern aufgrund der Totzeit des Spektrometers von etwa  $10 \mu\text{s}$  eine Vierpulsfolge mit einer Refokussierungszeit  $\Delta = 20 \mu\text{s}$  zwischen dem 3. und 4. Puls angewandt werden.

In Abb. 4.6 sind für ein Temperaturintervall von 139 bis 175 K mit der  $^{17}\text{O}$ -NMR gemessene Korrelationsfunktionen  $S_{2,I=5/2}^{\text{cos,(c)}}$  und  $S_{2,I=5/2}^{\text{sin,(c)}}$  dargestellt. Die in der Abbildung dargestellten Funktionen enthalten eine  $T_1$ -Korrektur.<sup>1</sup>

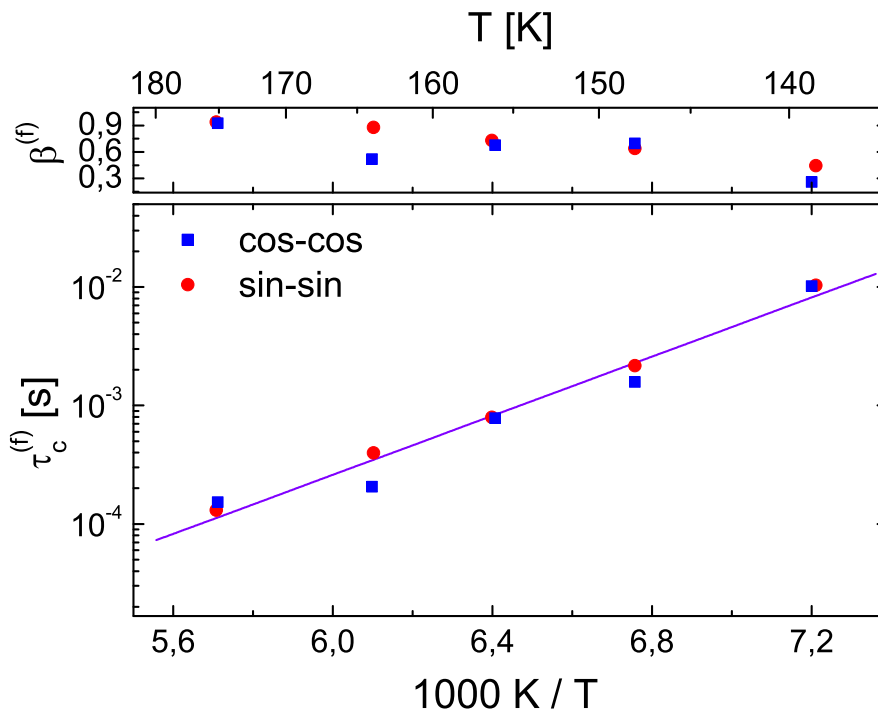
Gut sichtbar ist bei den Verläufen im Temperaturbereich von 148 bis 175 K der zweistufige Zerfall. Bei 139 K kann nur ein einstufiger Zerfall eindeutig identifiziert werden. Ebenfalls eingezeichnet sind die nach Kohlrausch-Gleichung (2.75) vorgenommenen numerischen Anpassungen. Der Zerfall mit der kürzeren Korrelationszeit  $\tau_c^{(f)}$  und dem zugehörigen Streckungsparameter  $\beta^{(f)}$  wird als schneller Zerfall bezeichnet, während der Zerfall mit der längeren Korrelationszeit  $\tau_c^{(s)}$  und dem entsprechenden Streckungsparameter  $\beta^{(s)}$  als langsamer Zerfall betitelt wird. Es wird nun zuerst der schnelle Prozess und in einem weiteren Unterabschnitt der langsame Prozess näher untersucht.

**Der schnelle Prozess** Die aus den numerischen Anpassungen resultierenden Sauerstoff-17-Korrelationszeiten sowie Streckungsparameter des schnellen Prozesses sind in Abb. 4.7 zu sehen. Gezeigt werden sowohl die Werte, welche aus der cos-cos-Korrelationsfunktion  $S_{2,I=5/2}^{\text{cos,(c)}}$  resultieren, als auch jene, welche mit der sin-sin-Korrelationsfunktion  $S_{2,I=5/2}^{\text{sin,(c)}}$  erhalten werden. Die beiden Korrelationsfunktionen sollten laut der Theorie im Hinblick auf die dynamischen Informationen äquivalent sein. Die temperaturabhängigen Verläufe von  $\tau_c^{(f)}$  und  $\beta^{(f)}$  bestätigen dies.

Der temperaturabhängige Verlauf der Korrelationszeiten kann sehr gut mit einer Arrhenius-Funktion beschrieben werden, s. Gl. (3.1). Für die cos-cos- und sin-sin-Daten ergibt sich eine

---

<sup>1</sup>Für hinreichend hohe Mischzeiten  $t_m$  zerfällt eine Korrelationsfunktionen durch longitudinale Relaxationsprozesse. Mittels Division der Datenpunkte durch die in Gl. (2.99) angegebenen Kohlrauschfunktion mit dem entsprechenden Wertepaar  $\{T_1, \beta\}$  wird eine  $T_1$ -korrigierte Korrelationsfunktion erhalten. Es werden dabei die longitudinalen Relaxationszeiten verwendet, welche sich aus den entsprechenden Messungen in Abschn. 4.1.3 ergeben.

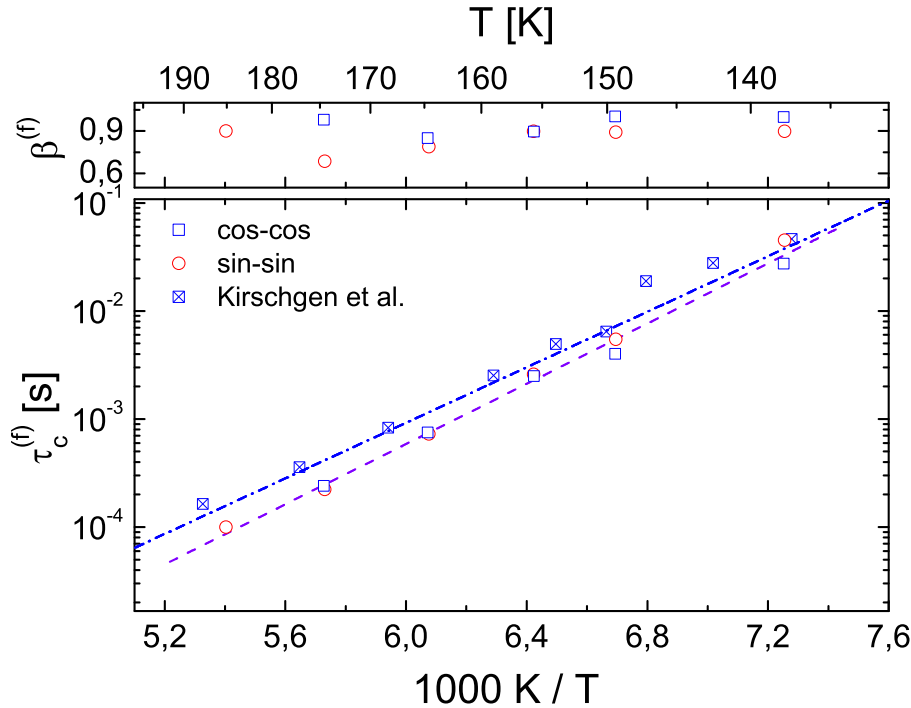


**Abbildung 4.7.:**  $^{17}\text{O}$ -Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  sowie zugehörige Streckungsparameter  $\beta^{(f)}$  des schnellen Prozesses, welche aus den cos-cos und sin-sin-Korrelationsfunktionen der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe als Funktion der inversen Temperatur erhalten werden. Die Gerade ist eine Anpassungskurve an die Daten nach dem Arrhenius-Gesetz, welche eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 0,25 \text{ eV}$  liefert.

gemeinsame Aktivierungsenergie von  $E_a = 0,25 \pm 0,04 \text{ eV}$  und einem mittleren Vorfaktor  $\tau_0 = 10^{-11,1 \pm 0,5} \text{ s}$ .

Abbildung 4.8 zeigt die mit der  $^2\text{H}$ -NMR aus den cos-cos- und sin-sin-Korrelationsfunktionen gewonnenen temperaturabhängigen  $(\tau_c^{(f)}|\beta^{(f)})$ -Wertepaare. Mit den Anpassungsparametern  $E_a = 0,28 \pm 0,02 \text{ eV}$  und  $\tau_0 = 10^{-11,6 \pm 0,3} \text{ s}$  ergibt sich die in der Abbildung gezeigte Kurve für den Verlauf der Korrelationszeiten. Die früheren Deuteronen-cos-cos-Messungen von T. Kirschgen et al. [Kir03b] an einer THF-Clathrat-Hydrat-Probe liefern eine kleinere Aktivierungsenergie für den schnellen Prozess. Sie beträgt  $E_a^{\text{Lit}} = 0,255 \pm 0,003 \text{ eV}$  und stimmt innerhalb der Standardabweichung mit der von mir bestimmten Aktivierungsenergie überein. Der mittlere Vorfaktor ist allerdings mit einem Wert von  $\tau_0^{\text{Lit}} = 18 \pm 6 \text{ ps} \approx 10^{-10,8 \pm 0,2} \text{ s}$  etwas höher als der aus den vorliegenden Messungen bestimmte Wert.

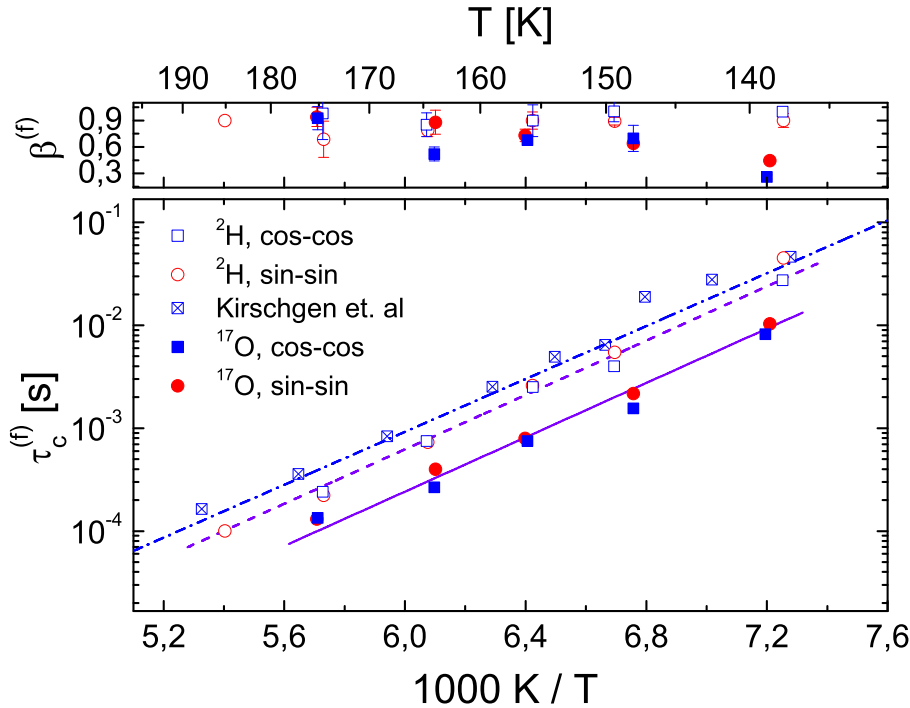
Der direkte Vergleich der absoluten  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  in Abb. 4.9 zeigt, dass die mit der  $^{17}\text{O}$ -NMR erhaltenen Korrelationszeiten durchgehend niedriger sind



**Abbildung 4.8.:**  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  sowie zugehörige Streckungsparameter  $\beta^{(f)}$  des schnellen Prozesses, welche aus den cos-cos und sin-sin-Korrelationsfunktionen der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe als Funktion der inversen Temperatur erhalten werden. Die lilafarbige gestrichelte Anpassungskurve an die eigenen Daten liefert nach dem Arrhenius-Gesetz eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 0,28 \text{ eV}$ . Gezeigt sind auch die Deuteronen-cos-cos-Korrelationszeiten, welche von T. Kirschgen et al. [Kir03b] bestimmt worden sind sowie die entsprechende Anpassungskurve (gestrichelte und gepunktete blaue Linie) mit einer Aktivierungsenergie von  $E_a^{\text{Lit}} = 0,26 \text{ eV}$ . Die Wahl der Evolutionszeit  $t_p$  ist nicht relevant, da die Autoren für  $2 \mu\text{s} \leq t_p \leq 20 \mu\text{s}$  festgestellt haben, dass diese keinen Einfluss auf die Korrelationszeit hat.

als jene, die mit der  $^2\text{H}$ -NMR erhalten werden. Die Grundidee für diesen Effekt ist die unterschiedliche Betrachtungsweise, welchen die jeweiligen Isotope auf die Bewegung des Wassermoleküls erlauben. Während das  $^{17}\text{O}$ -Isotop auf die Bewegung des gesamten Wassermoleküls sensitiv ist, so ist das Deuteron sensitiv auf die Bewegung der O–D-Bindungsachse des Moleküls. Diese Tatsache hat auch einen Einfluss auf den Zerfall der Korrelationsfunktion. Eine ausführliche Erklärung für diese Beobachtung wird im Diskussionskapitel 5.3 geliefert.

Es wird nun jeweils an die  $^{17}\text{O}$ - und jeweils an die  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten eine numerische Anpassung mit einer festen gemeinsamen Aktivierungsenergie vorgenommen. Diese



**Abbildung 4.9.:**  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  sowie zugehörige Streckungsparameter  $\beta^{(f)}$  des schnellen Prozesses von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe als Funktion der inversen Temperatur. Die lilafarbenen Geraden sind jeweils Anpassungskurven nach dem Arrhenius-Gesetz an die  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten, wobei eine gemeinsame mittlere Steigung von  $E_a = 0,26 \text{ eV}$  verwendet wird, näheres s. Text. Ebenfalls eingezeichnet sind Deuteronen-cos-cos-Korrelationszeiten einer THF-Clathrat-Hydrat-Probe von T. Kirschgen et al. samt linearer Anpassung (gestrichelte und gepunktete blaue Linie;  $E_a^{\text{Lit}} = 0,26 \text{ eV}$ ) [Kir03b].

gemeinsame Energiebarriere  $E_a = 0,26 \pm 0,02 \text{ eV}$  ist der Mittelwert aus den oben bestimmten  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Aktivierungsenergien. Dies ist legitim, da die mittlere Energie in dem Überlappungsbereich der Konfidenzintervalle aus den  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Aktivierungsenergien liegt. Für die  $^{17}\text{O}$ -Daten wird in diesem Fall ein Vorfaktor von  $\tau_0 = 2,9 \pm 0,3 \text{ ps}$  erhalten, während sich für die  $^2\text{H}$ -Daten ein Vorfaktor von  $\tau_0 = 7,5 \pm 0,5 \text{ ps}$  folgt.<sup>2</sup>

Nun soll kurz auf die Streckungsparameter eingegangen werden. Die Streckungsparameter  $\beta^{(f)}$  der beiden Kerne  $^{17}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  zeigen für höhere Temperaturen im Rahmen des Fehlers

<sup>2</sup>Die Vorfaktoren  $\tau_0$  weichen von denjenigen in dem Artikel [AA15b] ab, da in diesem nur die cos-cos-Korrelationsfunktionen für die Auswertung verwendet worden sind. In dieser Arbeit werden auch die sin-sin-Daten berücksichtigt. Die gemeinsame Aktivierungsenergie von  $E_a = 0,26 \text{ eV}$  für den  $\tau_c^{(f)}(T)$ -Verlauf der  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Daten ändert sich dadurch allerdings nicht.



einen ähnlichen Verlauf, während es bei tieferen Temperaturen zu stärkeren Abweichungen kommt. Der Verlauf der Deuteronen-Streckungsparameter kann im Rahmen der Messgenauigkeit als temperaturunabhängig angesehen werden. Sie schwanken um einen mittleren Wert von  $\beta^{(f)} = 0,89$ .

Abweichungen von einem exponentiellen Verlauf könnten sowohl auf das Vorhandensein von dynamischen Heterogenitäten als auch auf eine intrinsische Nicht-Exponentialität der mikroskopischen Korrelationsfunktionen an sich zurückzuführen. Im Diskussionskapitel 5.2.2 erfolgt eine umfangreiche Diskussion unter Berücksichtigung der von mir gemessenen Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen sowie von Literaturdaten.

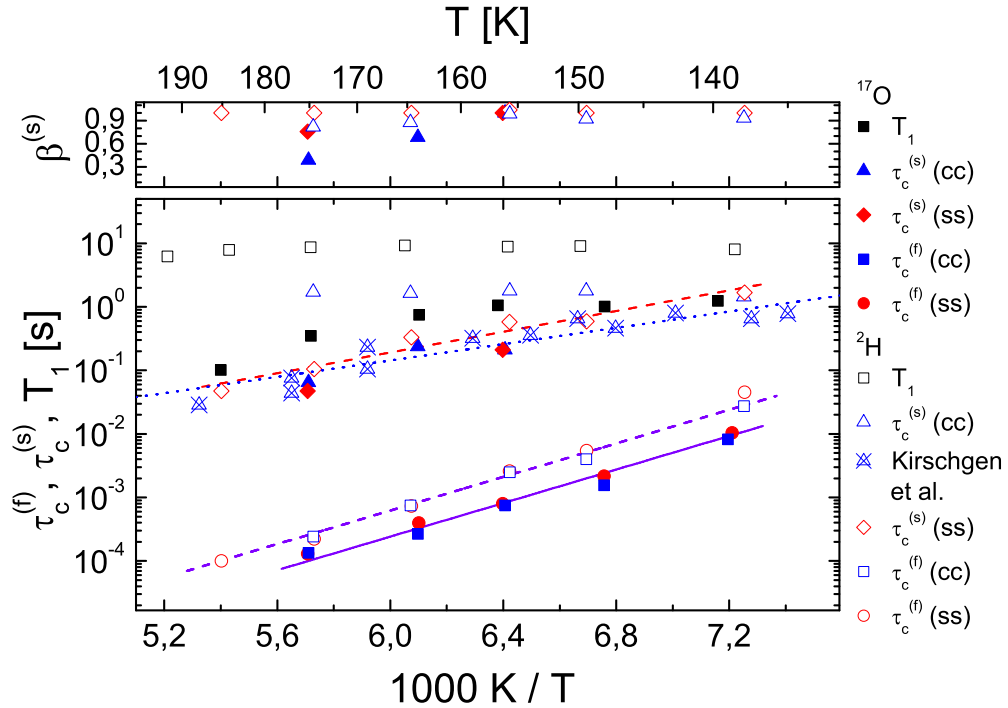
**Der langsame Prozess** In Abb. 4.10 sind die Korrelationszeiten  $\tau_c^{(s)}$  sowie die zugehörigen Streckungsparameter  $\beta^{(s)}$  in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für beide Kerne aufgetragen. Es werden nun zuerst die  $^2\text{H}$ -Daten erläutert.

Für die Korrelationszeiten, welche mit der sin-sin-Korrelationsfunktion erhalten werden, ergibt eine numerische Anpassung nach dem Arrhenius-Gesetz für die Aktivierungsenergie einen Wert von  $E'_a = 0,16 \pm 0,04 \text{ eV}$  sowie einen Vorfaktor von  $\tau'_0 = 10^{-5,6 \pm 0,6} \text{ s}$ . Ein Vergleich mit  $(E'_a{}^{\text{Lit}} | \tau_0{}^{\text{Lit}}) = (0,128 \pm 0,007 \text{ eV} | 10^{-4,7 \pm 0,2} \text{ s})$  aus [Kir03b] zeigt eine gute Übereinstimmung.

Die  $\tau_c^{(s)}$  aus den cos-cos-Korrelationsfunktionen zeigen eine ungewöhnliche Abweichung vom dem Verlauf der entsprechenden sin-sin-Werte. Die Unterschiede werden bereits beim direkten Vergleich der cos-cos- und sin-sin-Korrelationsfunktionen sichtbar. Dazu ist in Abb. 4.11(a) exemplarisch für eine Proben temperatur von 165 K eine normierte und  $T_1$ -korrigierte<sup>3</sup> cos-cos- sowie eine sin-sin-Korrelationsfunktion dargestellt.

Die Unterschiede können wie folgt erklärt werden: Durch die Deuterierung des Gastmoleküls und des Gitters enthält die cos-cos-Korrelationsfunktion neben dem Beitrag  $\langle \cos [\omega_Q^{\text{Gitter}}(0)t_p] \cos [\omega_Q^{\text{Gitter}}(t_m)t_p] \rangle$  der Gittermoleküle, abgekürzt mit  $\langle cc \rangle_{\text{Gitter}}$ , noch einen Beitrag  $\langle \cos [\omega_Q^{\text{Gast}}(0)t_p] \cos [\omega_Q^{\text{Gast}}(t_m)t_p] \rangle = \langle cc \rangle_{\text{Gast}}$ , welcher von den Gastmolekülen herrührt. Die Abkürzungen sind für die sin-sin-Korrelationsfunktion analog. Nun ist die Zeitskala, auf der sich die Gastmoleküle in dem hier untersuchten Temperaturintervall bewegen, im Vergleich zu derjenigen der Gittermoleküle um einige Größenordnungen niedriger. Während sich die Korrelationszeiten des langsamen Prozesses in einem Intervall von  $10^{-2}$  bis  $10^0 \text{ s}$  bewegen, sind die Korrelationszeiten der Gastdynamik nach den Erkenntnissen aus [Now09, Nel15] in dem von mir gemessenen Intervall nicht langsamer als  $10^{-11} \text{ s}$ . Durch

<sup>3</sup>Es wird die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  verwendet, welche durch die Messungen in Abschn. 4.1.3 erhalten wurde.



**Abbildung 4.10.:**  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten  $\tau_c^{(s)}$  sowie zugehörige Streckungsparameter  $\beta^{(s)}$  des langsamen Prozesses von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe als Funktion der inversen Temperatur. Die rote gestrichelte Gerade ist eine numerische Anpassung nach dem Arrhenius-Gesetz an die Korrelationszeiten  $\tau_c^{(s)}$  des langsamen Prozesses, welche sich aus den sin-sin- $^2\text{H}$ -Korrelationsfunktionen ergeben. Die mittlere Aktivierungsenergie beträgt  $E_a' = 0,16 \text{ eV}$ . Es sind ebenfalls  $\tau_c^{(s)}$ -Daten von T. Kirschgen et al. [Kir03b], welche für ein THF-Clathrat-Hydrat aus cos-cos-Korrelationsfunktionen erhalten worden sind, zusammen mit der entsprechenden blauen gepunkteten Ausgleichsgerade ( $E_a^{\text{Lit}} = 0,13 \text{ eV}$ ) eingetragen. Die Wahl der Evolutionszeit ist laut den Autoren nicht relevant, da die Korrelationszeiten kaum von der Evolutionszeit abhängen. Zusätzlich sind zum Vergleich die Korrelationszeiten des schnellen Prozesses inkl. den lilafarbenen Ausgleichsgeraden mit der gemeinsamer mittlerer Steigung von  $E_a = 0,26 \text{ eV}$  aus der bereits gezeigten Abb. 4.9 eingetragen.

diese sehr schnelle Dynamik kommt es zu einer bewegungsinduzierten Phasenausmittlung (engl. „motional phase averaging“) [Ber05] bei den Argumenten der Gastanteile  $\langle cc \rangle_{\text{Gast}}$  und  $\langle ss \rangle_{\text{Gast}}$ . Dabei finden während der Evolutionszeit  $t_p$  aufgrund der geringen Korrelationszeit bereits sehr viele Bewegungsprozesse statt, welche dafür sorgen, dass die Evolution nur durch eine mittlere Phase  $\overline{\omega_Q} t_p$  beschrieben wird. Laut den Daten von [Now09] kann in dem hier gemessenen Temperaturbereich das Spektrum der Gastdynamik durch eine Gaußverteilung beschrieben werden. Aufgrund der Symmetrie dieser Verteilungsfunktion

verschwindet die mittlere Phase, d.h.  $\overline{\omega_Q} = 0$ . Der Beitrag  $\langle cc \rangle_{\text{Gast}}$  liefert folglich einen von der Mischzeit  $t_m$  unabhängigen konstanten Beitrag. Ein entsprechender  $\langle ss \rangle_{\text{Gast}}$ -Beitrag verschwindet jedoch.

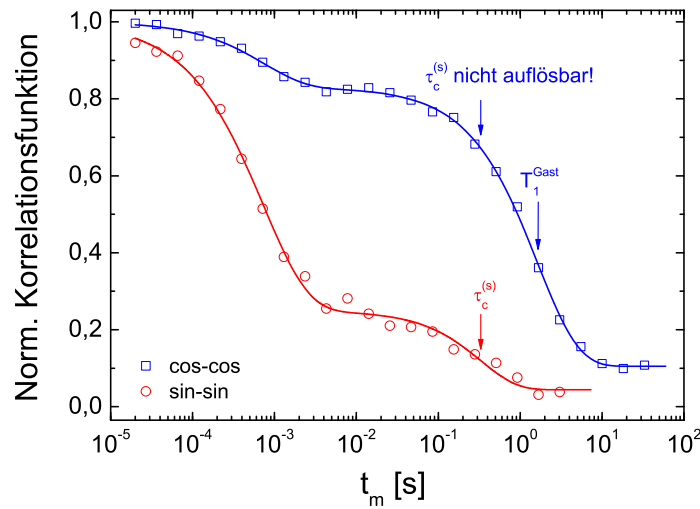
Der  $\langle cc \rangle_{\text{Gast}}$ -Beitrag kann nur durch longitudinale Relaxation der Gastmagnetisierung zerfallen. Durch die Heterogenität des Systems zerfällt die Magnetisierung der Gittermoleküle mit der longitudinalen Gitter-Relaxationszeit  $T_1^{\text{Gitter}}$  und die der Gastmoleküle mit der entsprechenden Relaxationszeit  $T_1^{\text{Gast}}$ .

Mit den obigen Ausführungen können nun die im Vergleich zu den sin-sin-Daten zu hohen Korrelationszeit  $\tau_c^{(s)}$  der cos-cos-Daten eingeordnet werden. Dies soll nun exemplarisch für die in Abb. 4.11(a) gezeigten cos-cos-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktion bei einer Temperatur von 165 K gemacht werden. Die numerische Anpassung an die Datenpunkte liefert für die Korrelationszeit des langsamen Prozesses einen Wert von  $\tau_c^{(s)} = 1,7 \pm 0,1$  s. Ein Vergleich dieses Wertes mit der Relaxationszeit von etwa  $T_1^{\text{Gast}} = 1,1$  s bei der gleichen Temperatur für eine gastdeuterierte THF-Clathrat-Hydrat-Probe aus [Kir03a] macht deutlich, dass der Zerfall eher auf eine Relaxation der Gastmagnetisierung zurückzuführen ist. Bei der sin-sin-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktion ist der langsame Prozess hingegen mit einem Wert von  $\tau_c^{(s)} = 330 \pm 80$  ms sehr gut auflösbar.

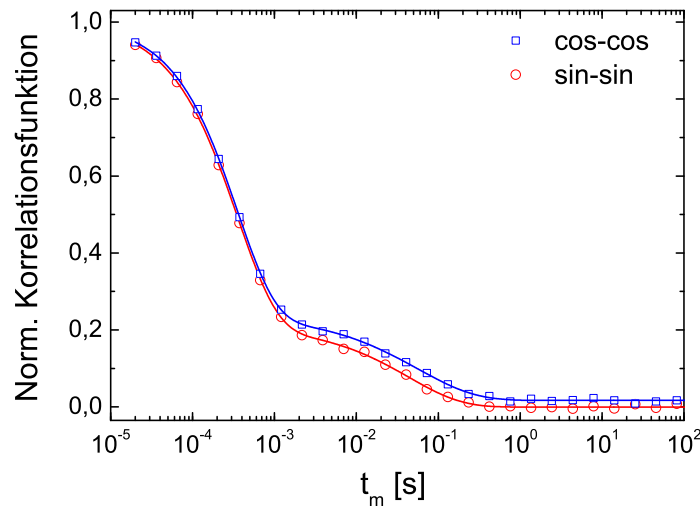
Die Argumentation wird durch einen Vergleich mit den Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen der 2. THF-Clathrat-Hydrat-Probe, bei der nur die Gittermoleküle deuteriert sind, gestützt. Die entsprechenden Datenpunkte sind in Abb. 4.11(b) für eine Temperatur von 176 K sowie einer Evolutionszeit von  $t_p = 18 \mu\text{s}$  zu sehen. Es ist deutlich erkennbar, dass sich die cos-cos- und sin-sin-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen kaum voneinander unterscheiden. Die Korrelationszeit des langsamen Prozesses, welche aus der cos-cos-Funktion folgt, lautet  $\tau_c^{(s)} = 57 \pm 4$  ms und diejenige aus der sin-sin-Funktion beträgt  $\tau_c^{(s)} = 44 \pm 4$  ms.

Abschließend soll aus den Anfangsmagnetisierungen  $A_1 + A_2 + A_3$  der cos-cos- und sin-sin-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktion aus Abb. 4.11(a) der Hauptprobe der relative Anteil der Gastmoleküle zur Gesamtmagnetisierung bestimmt werden. Die Koeffizienten  $A_i$  ergeben sich aus der numerischen Anpassung der Gl. (2.75) an den Verlauf der Korrelationsfunktionen. Für den relativen Signalanteil der Gastmoleküle zur Gesamtmagnetisierung ergibt sich ein Wert von  $48 \pm 1\%$ . Genau wie bei der Auswertung des Deuteronenspektrums in Abschn. 4.1.2 muss bei der Auswertung berücksichtigt werden, dass die Signalanteile der Gitter- und der Gastmoleküle mit unterschiedlichen transversalen Relaxationszeiten zerfallen. Für die transversale Relaxationszeit der Gastmoleküle wird genau wie bei der Auswertung des Spektrums der Wert  $T_2^{\text{Gast}} = 700 \mu\text{s}$  aus [Now09] zur Abschätzung verwendet. Für die Relaxationszeit des Gitters wird die bei der hier betrachteten Temperatur

(a)



(b)



**Abbildung 4.11.:** Normierte und  $T_1$ -korrigierte cos-cos- und sin-sin-Korrelationsfunktion, gemessen mit der  $^2\text{H}$ -NMR. In Bild (a) sind es die Daten von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Temperatur von 165 K und einer Evolutionszeit von  $t_p = 5,1 \mu\text{s}$ . Die Korrelationsfunktionen zeigen exemplarisch den Einfluss des  $\langle cc \rangle_{\text{Gast}}$ -Beitrages auf die Auflösbarkeit des langsamen Prozesses. Während bei der sin-sin-Korrelationsfunktion der langsame Prozess  $\tau_c^{(s)}$  durch eine numerische Anpassung mit der Gl. 2.75 gut erfasst werden kann, ist dies bei der cos-cos-Korrelationsfunktion nicht mehr der Fall. In Bild (b) sind die Daten der 2. THF-Clathrat-Hydrat-Probe bei einer Temperatur von 176 K für eine Evolutionszeit von  $t_p = 18 \mu\text{s}$  zu sehen. Dadurch, dass bei dieser Probe das Gastmolekül nicht deuteriert ist, gibt es keinen Störbeitrag, welcher dafür sorgt, dass sich die sin-sin und cos-cos-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen signifikant voneinander unterscheiden.

von 165 K gemessene Relaxationszeit  $T_2 = 153 \mu\text{s}$  als Abschätzung für die transversale Relaxationszeit  $T_2^{\text{Gitter}}$  verwendet. Nach der  $T_2$ -Korrektur liegt der Wert für den Anteil des Gastmoleküls zum Gesamtsignal bei  $40 \pm 1\%$ . Der entsprechend der Probenpräparation erwartete Wert beträgt etwa 37%. Die Abweichung zu diesem Wert ist gering, zumal die Relaxationszeiten  $T_2$  für den Gitter- und Gastanteil jeweils nur geschätzt werden konnten.

Nun wird auf die  $^{17}\text{O}$ -Daten eingegangen. Grundsätzlich zeigen die wenigen  $^{17}\text{O}$ -Korrelationszeiten  $\tau_c^{(s)}$ , welche durch eine numerische Anpassung auflösbar sind, einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechenden Daten aus der  $^2\text{H}$ -NMR. Dies zeigt, dass auch der langsame Prozess mit der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR detektierbar ist. Allerdings muss von einer quantitativen Analyse der Werte abgesehen werden, da sich nahezu alle Werte innerhalb einer Größenordnung von der longitudinalen Relaxationszeit befinden. Dies kann im ungünstigsten Fall dazu führen, dass eine numerische Anpassung zu hohe Korrelationszeiten liefert.

Auf den Verlauf der Streckungsparameter wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen, zumal die Anzahl an Datenpunkten bei der  $^{17}\text{O}$ -NMR dafür nicht ausreichend ist.

## Evolutionszeitabhängige Messungen

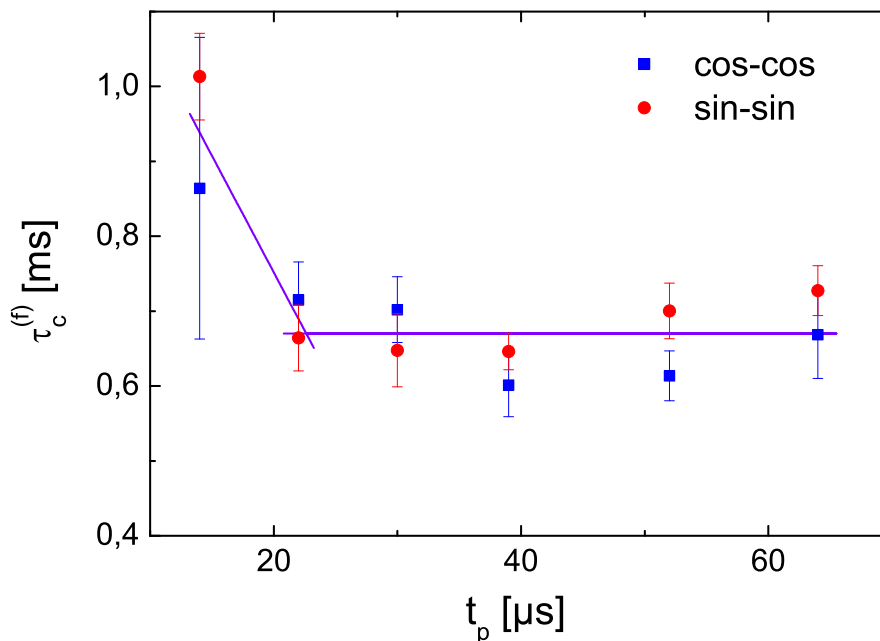
**Evolutionszeitabhängigkeit der Korrelationszeiten** Bei 156 K werden in Abhängigkeit von der Evolutionszeit vollständige sin-sin- und cos-cos-Korrelationsfunktionen mit der Sauerstoff-17-NMR aufgenommen. Dies geschieht in Schritten von etwa  $10 \mu\text{s}$  für das Evolutionszeitintervall von  $t_p = 14 \mu\text{s}$  bis  $64 \mu\text{s}$ .<sup>4</sup> An diese Messdaten wird die Gl. (2.75) numerisch angepasst. Bis auf die kürzeste Evolutionszeit von  $t_p = 14 \mu\text{s}$ , bei der sich für den langsamen Prozess die mittleren Werte  $(\tau_c^{(s)}|\beta^{(s)}) = (490 \text{ ms}|0,7)$  ergeben, wird bei allen numerischen Anpassungen für den langsamen Prozess ein fester Wert für das Wertepaar  $(\tau_c^{(s)}|\beta^{(s)}) = (240 \text{ ms}|0,7)$  angenommen. Bei der kürzesten Evolutionszeit von  $t_p = 14 \mu\text{s}$  wird nur der Streckungsparameter  $\beta^{(s)} = 0,7$  auf einem festen Wert gehalten. Der 1. Grund für die Festlegung der Parameter des langsamen Prozesses ist, dass für hohe Evolutionszeiten und Mischzeiten im Bereich, wo die Korrelationsfunktionen aufgrund von  $\tau_c^{(s)}$  zerfällt, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) einen Wert von nur etwa 3 aufweist. Zum Vergleich: Das SNR des schnellen Prozess liegt im Mittel bei einem Wert, welcher größer als 50 ist. Der 2. Grund ist die schlechte Auflösbarkeit des langsamen Prozesses,

---

<sup>4</sup>Bei einer Evolutionszeit von  $t_p = 104 \mu\text{s}$  liegt zusätzlich noch eine cos-cos-Korrelationsfunktion vor, welche lediglich zur Bestimmung der Endzustandskorrelation in Abb. 4.13 verwendet wird.

welcher der Tatsache geschuldet ist, dass die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  sich höchstens um eine Größenordnung von  $\tau_c^{(s)}$  unterscheidet.

Die Abhängigkeit der Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  des schnellen Prozesses von der Evolutionszeit ist für beide Korrelationsfunktionen in Abb. 4.12 aufgetragen. Der Verlauf zeigt, dass es



**Abbildung 4.12.:** Sin-sin- und cos-cos- $^{17}\text{O}$ -Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  des schnellen Prozesses der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Proben temperatur von 156 K als Funktion der Evolutionszeit  $t_p$ . Die beiden Geraden sind lineare Anpassungen zur Beschreibung der Evolutionszeitabhängigkeit der Korrelationszeiten.

$t_p$ -Intervall	$\tau_c^{(f)}$ [ms]	$\beta^{(f)}$	$\tau_c^{(s)}$ [ms]	$\beta^{(s)}$
$< 22 \mu\text{s}$	$1,37 - 0,03 \frac{1}{\mu\text{s}} t_p$	0,6	$927 - 31 \frac{1}{\mu\text{s}} t_p$	0,7
$\geq 22 \mu\text{s}$	0,67	0,6	240	0,7

**Tabelle 4.1.:** Funktionsvorschriften zur Beschreibung der  $t_p$ -Abhängigkeit der sin-sin und cos-cos-Korrelationszeiten und der Streckungsparameter bei 156 K.

sinnvoll ist, in den Bereichen  $t_p < 22 \mu\text{s}$  und  $t_p \geq 22 \mu\text{s}$  jeweils ein gemittelt lineares Verhalten für die cos-cos- und sin-sin-Korrelationszeiten anzunehmen. Die gleiche Unterteilung

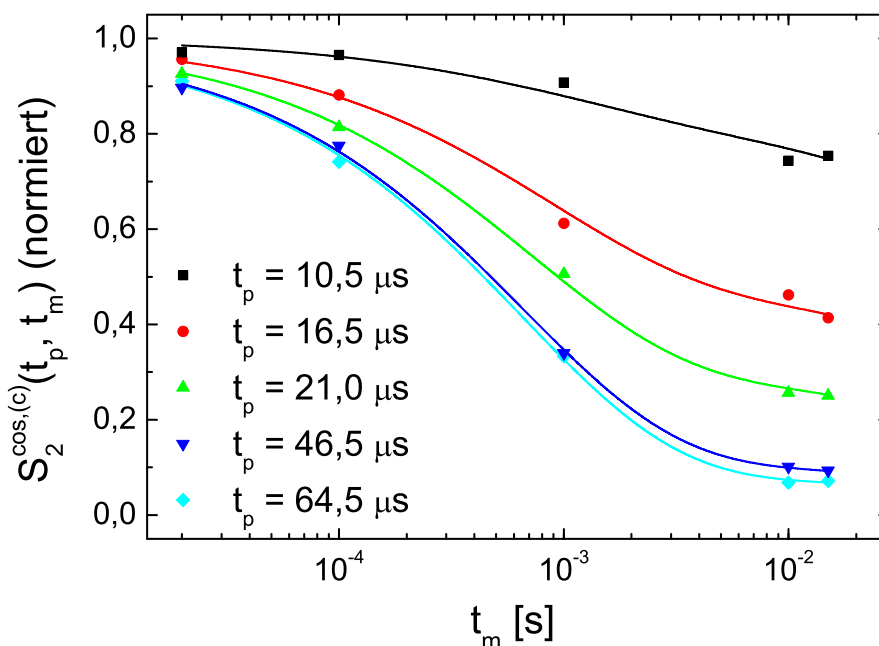
wird für den langsamen Prozess angenommen. Die genauen Funktionsvorschriften für die Korrelationszeiten und die Streckungsparameter sind in Tab. 4.1 eingetragen.

Der Verlauf zeigt, dass die Sprungzeiten des lokalen Prozesses nur schwach von der Evolutionszeit abhängen. Solch ein Verhalten wird generell bei Großwinkelsprüngen erwartet [Fle94] und ist auch bereits bei der  $\sim 109,5^\circ$  Reorientierung der O–D-Bindung, gemessen mit der  $^2\text{H}$ -NMR, beobachtet worden [Gei05, Kir03b]. Dieser Reorientierungsprozess führt aus Sicht des Sauerstoff-Atoms zu  $90^\circ$ -Orientierungen der  $C_{2v}$ -Symmetrieachse in einer Tetraederumgebung, vgl. Abb. 5.1 in Abschn. 5.1.1.

**Endzustandskorrelationen** Um den evolutionszeitabhängigen Verlaufs der Sauerstoff-17-Endzustandskorrelationen  $Z^{\cos,(f)}(t_p)$  und  $Z^{\sin,(f)}(t_p)$  in einem weiten Evolutionszeit-Intervall von  $t_p = 6,0 \mu\text{s}$  bis etwas mehr  $100,5 \mu\text{s}$  mit einer Schrittweite von  $\Delta t_p = 1,5$  bis  $3,0 \mu\text{s}$  zu ermitteln, wird mit einer zeitsparenden Messmethode gearbeitet. Die Verwendung einer solchen zeitsparenden Methode ist nötig, da in dem vorgegebenen Intervall die Messung von vollen Korrelationsfunktionen selbst im besten Fall eine verhältnismäßig lange Messzeit von etwa einem Monat erfordern würde. Die Messungen sind in dem Intervall von  $t_p = 6,0 \mu\text{s}$  bis  $28,5 \mu\text{s}$  mit einer Vier- und in dem Intervall von  $t_p = 16,5 \mu\text{s}$  bis  $100,5 \mu\text{s}$  mit einer Dreipulsfolge durchgeführt worden.

Bei der zeitsparenden Messmethode werden pro Evolutionszeit lediglich für fünf Mischzeiten die Echoamplituden ausgelesen. Durch die deutlich reduzierte Anzahl an Mischzeiten müssen bei der numerischen Anpassung nach Gl. (2.75) alle Parameter bis auf die Plateauwerte  $A_1$  und  $A_2$  vorgegeben werden. Die Dynamik-Parameter  $\tau_c$  und  $\beta$  stammen dabei aus der Tabelle 4.1. Der letzte Plateauwert  $A_3$  wird auf den Wert  $A_3 = 0$  festgelegt. Die vollständig aufgenommenen Korrelationsfunktionen aus dem oberen Abschnitt geben Hinweise, dass insbesondere für hohe Evolutionszeiten diese Festlegungen sinnvoll sind. Eine genauere Quantifizierung ist aufgrund der mäßigen Auflösbarkeit aber nicht möglich.

Exemplarisch sind in Abb. 4.13 für fünf Evolutionszeiten cos-cos-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen nach der Zeitsparmethode inkl. den entsprechenden Kurven aus der nichtlinearen Ausgleichsrechnung aufgetragen. Es zeigt sich, dass die zeitsparende Methode gut geeignet ist, um den Verlauf von  $Z^{\cos,(f)}(t_p)$  und  $Z^{\sin,(f)}(t_p)$  (s. Gl. (2.80)) wiederzugeben. Diese Schlussfolgerung resultiert aus dem Vergleich der Endzustandskorrelationsdatenpunkte, welche aus den vollen Korrelationsfunktionen gewonnen werden mit denen von der zeitsparenden Methode. Abbildung 4.14 zeigt den Verlauf der beiden Endzustandsfunktionen  $Z^{\cos,(f)}(t_p)$  und  $Z^{\sin,(f)}(t_p)$ .



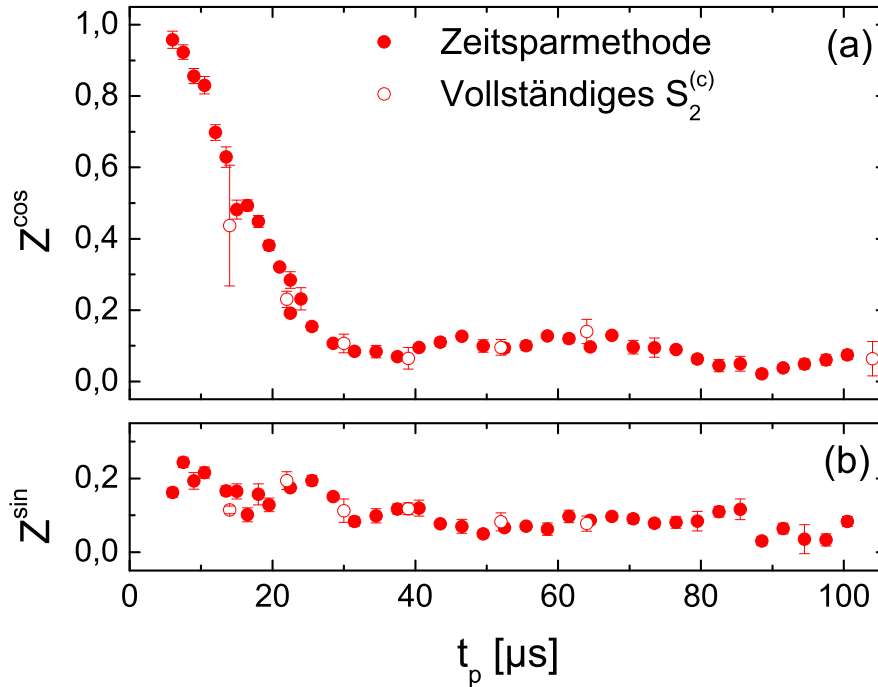
**Abbildung 4.13.:** Mit der zeitsparenden Messmethode an der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe aufgenommene cos-cos-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen  $S_{2,I=5/2}^{\text{cos,(c)}}$ . Die Grafik zeigt für fünf verschiedene Evolutionszeiten normierte Autokorrelationsfunktionen. Die durchgezogenen Linien sind die entsprechenden numerischen Anpassungen.

Die  $Z^{\text{cos,(f)}}(t_p)$ -Kurve startet für  $t_p = 6,0 \mu\text{s}$  mit einem Wert von  $Z^{\text{cos,(f)}} = 0,96$  und fällt bis zu der Evolutionszeit von  $37,5 \mu\text{s}$  auf einen Wert von  $0,07$  ab. Ab  $t_p = 28,5 \mu\text{s}$  ist eine Oszillation der Kurve um einen mittleren Wert von  $Z^{\text{cos,(f)}} = 0,09 \pm 0,03$  zu beobachten.

Die  $Z^{\text{sin,(f)}}(t_p)$ -Kurve hingegen startet bei einem mittleren Plateauwert von  $Z^{\text{sin,(f)}} = 0,2$  in einem Intervall von  $t_p = 6,0 \mu\text{s}$  bis  $10,5 \mu\text{s}$ . Bis zu einer Zeit von  $t_p = 19,5 \mu\text{s}$  fällt sie auf ein  $Z^{\text{sin,(f)}}$  um  $0,13$  ab, steigt bis zu der Zeit von  $t_p = 25,5 \mu\text{s}$  auf  $Z^{\text{sin,(f)}} = 0,19$  an und fällt bis  $t_p = 31,5 \mu\text{s}$  auf  $Z^{\text{sin,(f)}} = 0,08$ . Ab  $t_p \geq 31,5 \mu\text{s}$  oszilliert die Kurve um den Wert  $Z^{\text{sin,(f)}} = 0,08 \pm 0,03$ .

Der Verlauf der Endzustandskorrelationen wird in einem größeren Zusammenhang zusammen mit den THF-Clathrat-Hydrat-Daten aus Abschn. 4.1.4 im Diskussionskapitel 5.3.2 mit dem Verlauf, welcher durch ein entsprechendes Bewegungsmodell für die lokale Reorientierung des Wassermoleküls in einer tetraedrischen Umgebung zustande kommt, verglichen.



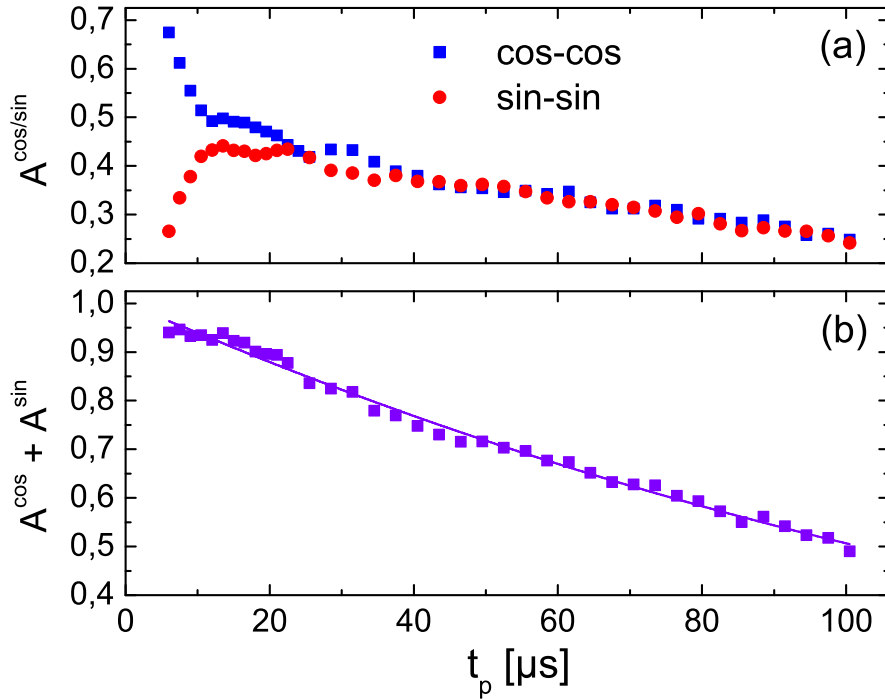


**Abbildung 4.14.:** Verlauf der cos-cos (a) und sin-sin-Endzustandskorrelationen (b) von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe in Abhängigkeit von  $t_p$  bei einer Temperatur von 156 K. Gezeigt werden sowohl die Endzustandskorrelationen, welche mit der Zeitsparmethode als auch jene welche mit der herkömmlichen Methode erhalten werden.

An dieser Stelle muss auf eine Besonderheit der  $Z^{\sin,(f)}(t_p)$ -Funktion hingewiesen werden. Bereits für ein isotropes Bewegungsmodell nimmt die entsprechende Endzustandskorrelation  $Z_{\text{iso}}^{\sin}(t_p)$  für den Grenzfall  $t_p \rightarrow 0$  einen Wert  $Z_{\text{iso}}^{\sin}(t_p \rightarrow 0) \neq 0$  an. Dies ist eine Eigenschaft der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung. Mit der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung geht die Endzustandskorrelation  $Z^{\sin}(t_p \rightarrow 0)$  gegen 0 anstatt gegen einen endlichen Wert. Die  $Z^{\cos}(t_p)$ -Funktion geht bei beiden Wechselwirkungen für  $t_p \rightarrow 0$  gegen 1. Nähere Informationen zu diesem Aspekt sind in Abschn. A.2.4 des Anhangs zu finden.

**Anfangskorrelationen** Neben der Bestimmung der Endzustandskorrelationen besteht natürlich auch die Möglichkeit den Verlauf der Anfangskorrelationen  $A^{\cos,(f)}(t_p)$  und  $A^{\sin,(f)}(t_p)$  zu betrachten.<sup>5</sup> Die Anfangskorrelationen ergeben sich aus der Summe der Plateauwerte  $A_i$  der Gl. (2.77). In Abb. 4.15(a) ist der Verlauf der beiden Kurven zu sehen. Der Verlauf

<sup>5</sup>Der Verlauf der Anfangskorrelation ist modellunabhängig. Für Mischzeiten  $t_m \rightarrow 0$  ist die Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion nicht sensitiv auf dynamische Prozesse und hat einen Verlauf, welcher lediglich durch das statische Pulverspektrum bestimmt wird. Nähere Ausführungen finden sich in Abschn. A.2.4 des Anhangs.



**Abbildung 4.15.:** Anfangskorrelationen der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Temperatur von 156 K. Bild (a) zeigt die normierten Anfangskorrelationen  $A^{\text{cos},(f)}(t_p)$  und  $A^{\text{sin},(f)}(t_p)$ , welche aus der Zeitsparmethode resultieren. In Bild (b) ist die Summe  $A^{\text{cos},(f)}(t_p) + A^{\text{sin},(f)}(t_p)$  zusammen mit der Anpassungskurve zur Bestimmung von  $T_2$  zu sehen.

von  $A^{\text{cos},(f)}(t_p)$  startet bei der Evolutionszeit  $t_p = 6,0 \mu\text{s}$  bei  $A^{\text{cos},(f)} = 0,67$  und nimmt mit einem gedämpften oszillatorischen Verlauf bis auf den Wert  $A^{\text{cos},(f)} = 0,25$  bei  $t_p = 100,5 \mu\text{s}$  ab.

Die  $A^{\text{sin},(f)}(t_p)$ -Kurve startet bei einem  $t_p = 6,0 \mu\text{s}$  bei  $A^{\text{sin},(f)} = 0,27$  und steigt bis zu einer Evolutionszeit von  $t_p = 13,5 \mu\text{s}$  auf  $A^{\text{sin},(f)} = 0,44$  an um dann ebenfalls über einen gedämpften oszillatorischen Abfall den Wert  $A^{\text{sin},(f)} = 0,24$  bei einer Evolutionszeit von  $t_p = 100,5 \mu\text{s}$  zu erreichen.

Das oszillatorische Verhalten von  $A^{\text{cos},(f)}(t_p)$  und  $A^{\text{sin},(f)}(t_p)$  ist eine inhärente Eigenschaft einer pulverförmigen oder polykristallinen Probe. Diese Eigenschaft wird durch die entsprechenden Gln. (2.76) und (2.82) impliziert. Anhand der Gl. (2.82) für die verallgemeinerte Anfangskorrelation  $A_{Q,S}^{\pm}(t_p)$  ist sofort ersichtlich, dass für die Summe der cos-cos- und sin-sin-Anfangskorrelationen gilt:

$$A^{\text{cos},(f)}(t_p) + A^{\text{sin},(f)}(t_p) = 1. \quad (4.1)$$

Dieser Zusammenhang gilt nur, wenn eine transversale Relaxation außer Acht gelassen werden kann. Der Abfall der beiden Kurven in Abb. 4.15 kommt durch solch eine Relaxation zustande. Somit kann die Summe der beiden Anfangskorrelationen genutzt werden, um die  $T_2$ -Zeit zu bestimmen, welche dann mit jener aus den Hahn-Echo-Experimenten verglichen wird. Eine numerische Anpassung mit Gl. (2.100) an die Summe  $A^{\cos,(f)}(t_p) + A^{\sin,(f)}(t_p)$  mit einem festen Plateauwert  $M_P = 0$  liefert die Relaxationszeit  $T_2^A = 290 \pm 6 \mu\text{s}$  mit dem Streckungsparameter  $\beta^A = 1,0$ . Der Verlauf der Summe sowie die Anpassung sind in Bild (b) der Abb. 4.15 sichtbar. Ein Vergleich mit  $(T_2|\beta) = (281 \pm 14 \mu\text{s}|1,0)$  aus Abb. 4.5, welches mit der Hahn-Echo-Sequenz erhalten wird, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

### 4.1.5. Zweidimensionale Austauschpektren

Mit Hilfe der Sauerstoff-Zentrallinien-NMR kann analog z.B. zur Deuteronen-NMR ein zweidimensionales Austauschspektrum gemessen werden. In diesem Abschnitt werden die Austauschpektren für beide Isotope präsentiert. Zunächst werden die Ergebnisse der Sauerstoff-NMR-Messung an der Hauptprobe vorgestellt. Im Anschluss folgt das Austauschspektrum an der 2. Probe, gemessen mit der  $^2\text{H}$ -NMR. Die 2. Probe ist exklusiv für ein  $^2\text{H}$ -Austauschspektrum präpariert worden, sodass in dieser, im Gegensatz zur Hauptprobe, undeutertes THF verwendet wird. Dadurch ist gewährleistet, dass die  $^2\text{H}$ -NMR ausschließlich auf die Gitterdynamik sensitiv ist. Nähere Informationen zu der Probenzusammensetzung finden sich in der Tab. 3.1 des Abschn. 3.4.2.

#### Das $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Austauschspektrum

Bei einer Probentemperatur von 156 K wird die Mischzeit auf einen Wert von  $t_m = 10 \text{ ms}$  eingestellt. Die Mischzeit ist so gewählt, dass sie zum einen um mindestens eine Größenordnung höher liegt als die Korrelationszeit des schnellen Prozesses. Diese befinden sich nach den Analysen in Abschn. 4.1.4 abhängig von der Evolutionszeit zwischen  $\tau_c^{(f)} = 0,7 \text{ ms}$  und  $\tau_c^{(f)} = 1,0 \text{ ms}$ . Zum anderen gewährleistet diese Wahl der Mischzeit, dass der 2. Prozess nicht bereits einsetzt. Dieser langsame Prozess liegt im Bereich von  $\tau_c^{(s)} = 0,2 \text{ s}$  bis  $\tau_c^{(s)} = 0,5 \text{ s}$ . Die longitudinale Relaxationszeit beträgt bei dieser Temperatur  $T_1 = 1,1 \text{ s}$  und die transversale Relaxationszeit liegt bei  $T_2 = 281 \mu\text{s}$ .

Aufgenommen wird ein hyperkomplexer Datensatz  $f(t_1, t_2)$ , bestehend aus  $51 \times 4096$  Datenpunkten. Nähere Informationen zu solch einem Datensatz sind in Abschn. 2.7.3 zu finden. In der indirekten  $t_1$ -Dimension werden 51 Datenpunkte mit einer Schrittweite von

10  $\mu\text{s}$  beginnend bei  $t_1 = 4 \mu\text{s}$  aufgenommen.<sup>6</sup> In der direkten  $t_2$ -Dimension werden 4096 Datenpunkte mit einer Schrittweite von 1  $\mu\text{s}$  beginnend bei  $t_2 = 0 \mu\text{s}$  gemessen.

Es sei hier erwähnt, dass im nachfolgenden Abschnitt für das Deuteronen-Austauschspektrum eine bereits etablierte und erfolgreich getestete Fünfpulsfolge verwendet wird. Die Hinzunahme eines 5. Pulses eröffnet die Möglichkeit die Evolutionszeit auf  $t_1 = 0 \mu\text{s}$  zu setzen. Dadurch minimiert sich im Vergleich zu einer Vierpulsfolge die Komplexität der Aufbereitungsschritte des hyperkomplexen Datensatzes. Für die Messung des ersten Sauerstoff-17-Zentrallinien-Austauschspektrums wird hier allerdings die Verwendung einer Vierpulsfolge bevorzugt, da es sinnvoll ist zuerst die Anwendbarkeit einer vergleichsweise weniger komplexen Pulsfolge sicherzustellen.

Zunächst werden mit einer Vierpulsfolge, vgl. Abb. 2.7,  $11 \times 4096$  hyperkomplexe Datenpunkte aufgenommen. Die Echozeit zur Umgehung der Totzeit beträgt  $t_p = 10 \mu\text{s}$ . Die  $t_1$ -Zeiten starten bei 4  $\mu\text{s}$  und enden mit der vorgegebenen Schrittweite bei 104  $\mu\text{s}$ . Es wird nicht durchgehend eine Vierpulsfolge verwendet, da für höhere  $t_1$ -Zeiten das relativ geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis die Auflösung merklich beeinträchtigt. Eine Dreipulsfolge erlaubt durch den reduzierten Einfluss der transversalen Relaxation dahingehend eine Verbesserung. Somit werden mit der Dreipulsfolge  $51 \times 4096$  hyperkomplexe Datenpunkte beginnend bei  $t_1 = 4 \mu\text{s}$  aufgenommen.

Um die Vier- und Dreipulsdaten im  $t_1$ -Überlappbereich anzugleichen, werden die Echoamplituden in diesem Bereich miteinander verglichen. Bei dem Vergleich ergibt sich für das Amplitudenverhältnis zwischen den Drei- und Vierpulsdaten ein mittlerer Korrekturfaktor von 1,65. Mit Hilfe dieses Korrekturfaktors werden für die  $t_1$ -Zeiten von 4 bis 104  $\mu\text{s}$  die Dreipulsdaten durch die skalierten Messdaten der Vierpulsfolge ersetzt. Der aufgrund der transversalen Relaxationszeit  $T_2 = 281 \mu\text{s}$  mit  $\beta = 1$  erwartete Amplitudenkorrekturfaktor beträgt 1,12 und weicht somit signifikant von dem tatsächlichen Wert ab. Die Ursachen für diese Abweichung sind nicht näher untersucht worden.

Bevor eine zweidimensionale Fouriertransformation durchgeführt werden darf, sind einige Nachbereitungen am hyperkomplexen Datensatz nötig. Der erste Schritt ist, wie auch vor der Fouriertransformation eines eindimensionalen komplexen Zeitsignals, eine Baselinekorrektur sowie eine Phasenkorrektur der Daten in 0. Ordnung. Der nächste Bearbeitungsschritt beinhaltet eine Extra- und Interpolation des zweidimensionalen Zeitsignals.

Für eine Fouriertransformation muss das zweidimensionale Zeitsignal ab dem Ursprung  $(t_1|t_2) = (0 \mu\text{s}|0 \mu\text{s})$  bekannt sein, was durch die endlichen Pulslänge allerdings nicht

---

<sup>6</sup>Die Startzeit von 4  $\mu\text{s}$  kommt durch die endlichen Pulslängen zustande.

möglich ist. Bei dem sin-sin-Signal ist für  $t_1 = 0 \mu\text{s}$  sofort ersichtlich, dass für beliebige  $t_2$ - und  $t_m$ -Werte eine Extrapolation auf  $S_{2,I=5/2}^{\text{sin,(c)}}(t_1 = 0, t_m, t_2) = 0$  führt. Bei dem cos-cos-Datensatz wird für die Extrapolation ausgenutzt, dass bei einer Evolutionszeit  $t_1 = 0 \mu\text{s}$  für die Korrelationsfunktion  $S_{2,I=5/2}^{\text{cos,(c)}}(t_1 = 0, t_m, t_2) = s_I^{\text{echo}} \langle \cos(\omega_2 t_2) \rangle$  gilt. Dieses Zeitsignal ist unabhängig von der Mischzeit und hängt nur von der Detektionszeit  $t_2$  ab. Das Signal entspricht dem FID einer polykristallinen Probe, welches aber meist aufgrund von spektrometerabhängigen Totzeiteffekten mit Hilfe eines Hahn-Echos, vgl. Abschn. 2.5, gemessen werden muss. Die Evolutions- bzw. Echozeit  $t_p$  des Hahn-Echos, s. Abb. 2.4, ist von mir auf einen Wert von  $20 \mu\text{s}$  eingestellt worden.<sup>7</sup>

Der nächste Schritt für die Datenaufbereitung ist die Durchführung einer zweidimensionalen Interpolation. Dies ist nötig, da für die Durchführung der diskreten Fouriertransformation die Daten ausgehend vom Ursprung  $(t_1|t_2) = (0 \mu\text{s}|0 \mu\text{s})$  in der jeweiligen Zeitdimension in äquidistanten Schritten vorliegen müssen, d.h. nach wie vor  $10 \mu\text{s}$ -Schritte in der  $t_1$ -Dimension und  $1 \mu\text{s}$ -Schritte in der  $t_2$ -Dimension. Der entsprechende hyperkomplexe Datensatz kann somit nur durch Interpolation approximiert werden. Verwendet wird dafür ein bivariate<sup>8</sup> Spline-Interpolationsroutine nach [Die82]. Ausschnitte der auf die eben beschriebene Weise bearbeiteten cos-cos- und sin-sin-Datensätze sind in Abb. 4.16 zu sehen.

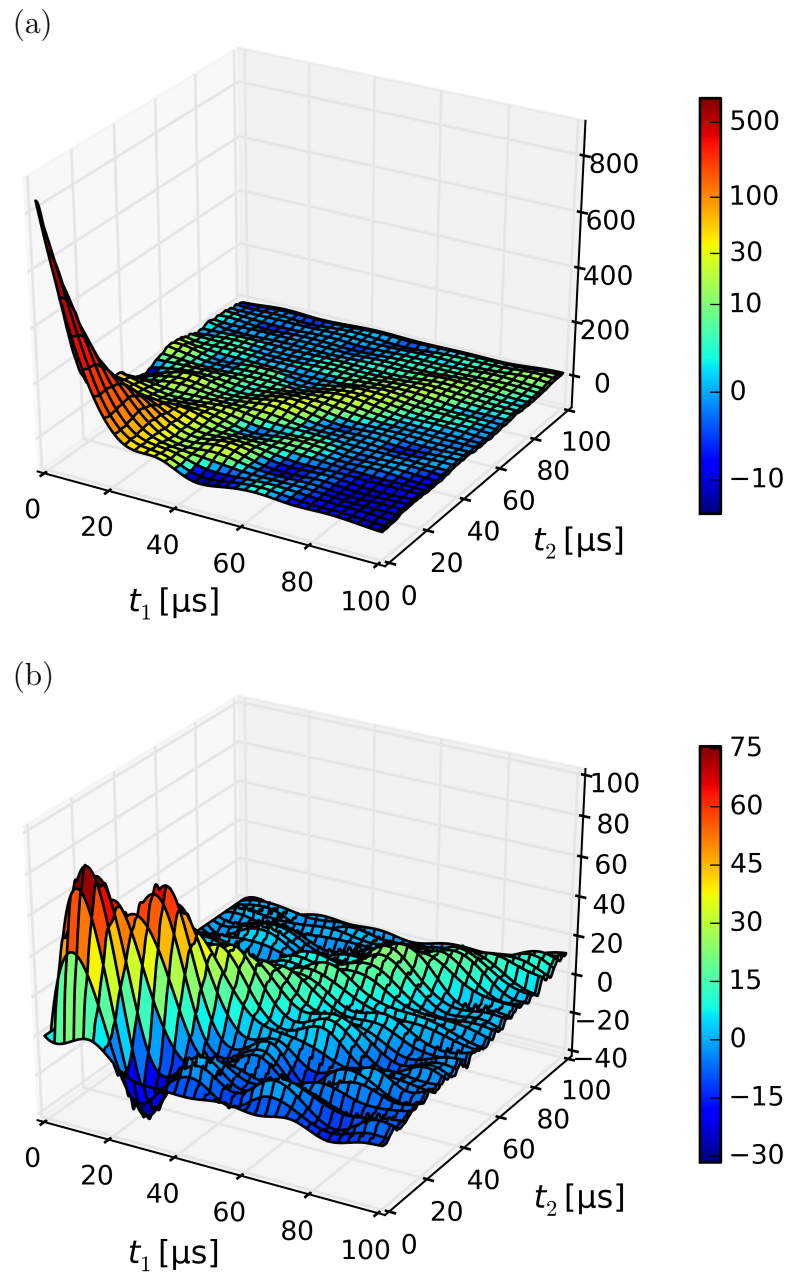
Als weitere vorbereitende Schritte für die Fouriertransformation erfolgen ein Zero-Padding in der  $t_1$ -Dimension auf  $2^{10} = 1024$  Datenpunkte sowie eine Apodisation in beiden Dimensionen mit einer Gaußfunktion, welche eine spektrale Standardabweichung von  $1,0 \text{ kHz}$  aufweist. Nun können aus den cos-cos- und sin-sin-Datensätzen entsprechend der in den Gln. (2.83) und (2.84) angegebenen Vorschriften für die Durchführung der Fouriertransformation die beiden 2D-Spektren  $F_c(\omega_1, \omega_2)$  und  $F_s(\omega_1, \omega_2)$  erhalten werden, welche dann nach Gl. (2.84) mit gleichem Gewicht überlagert werden. Zum Schluss wird dem detaillierten Gleichgewicht [Wef88]<sup>9</sup> Rechnung getragen, indem eine Symmetrisierung entlang der Diagonalen durchgeführt wird, was schließlich zu dem zweidimensionalen Austauschspektrum in Abb. 4.17 führt.

---

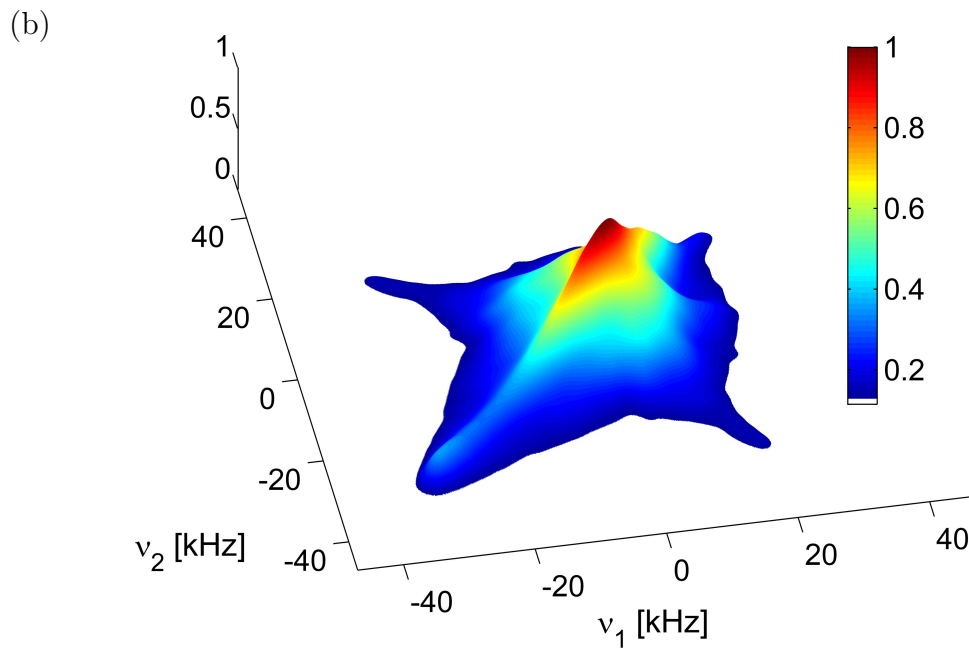
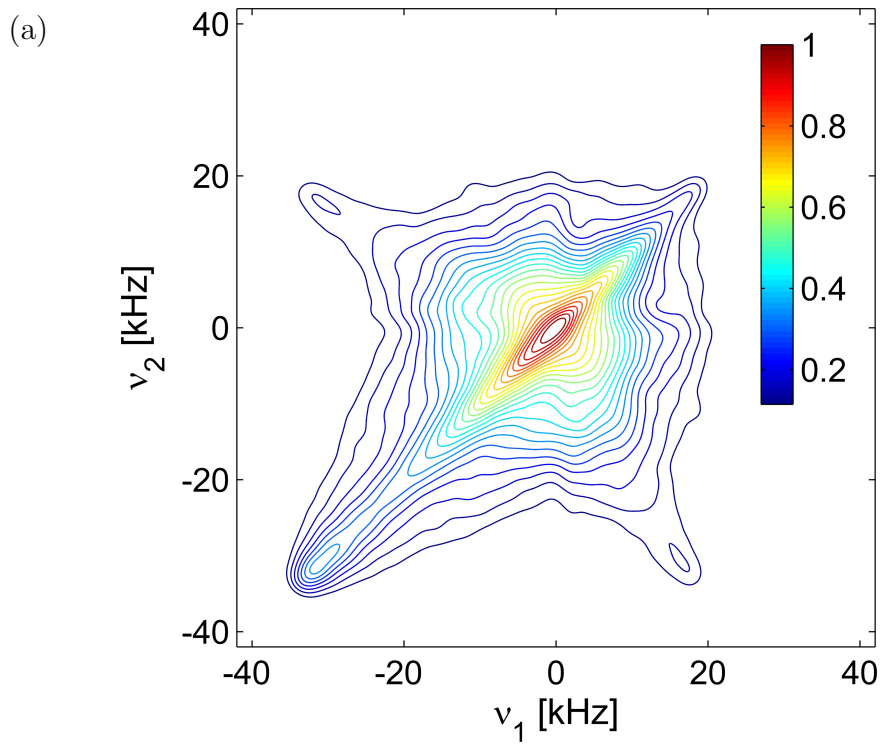
<sup>7</sup>Zum Verständnis: Die Verwendung und die physikalische Bedeutung der Echozeit  $t_p$  beim Hahn-Echo (und natürlich auch bei einem Solid-Echo) darf nicht mit der Evolutionszeit  $t_1$  des 2D-Experiments gleichgesetzt werden. Die Zeit  $t_p$  hat bei Echo-Pulsfolgen zusammen mit dem Refokussierungspuls häufig nur den Zweck von dem Signal ein Echo zu generieren. Bei einem 2D-Experiment liegt zwischen der Evolutions-  $t_1$  und Detektionszeit  $t_2$  noch eine Mischzeit  $t_m$ , wodurch dynamische Prozesse im ultralangsamem Zeitregime detektierbar werden.

<sup>8</sup>Eine Funktion ist bivariat, wenn sie genau zwei unbestimmte Variablen enthält.

<sup>9</sup>Der Begriff des detaillierten Gleichgewichts besagt, dass im thermischen Gleichgewicht die Übergänge zwischen zwei Zuständen in beide Richtungen mit gleicher Übergangsfrequenz stattfinden [VK11, Tho53].



**Abbildung 4.16.:** Ausschnitt des Realteils des hyperkomplexen  $^{17}\text{O}$ -Zeitsignals von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe in Abhängigkeit von  $t_1$  und  $t_2$ . Bild (a) zeigt das cos-cos- und Bild (b) das sin-sin-Zeitsignal bei einer Proben temperatur von 156 K sowie einer Mischzeit von  $t_m = 10$  ms.



**Abbildung 4.17.:**  $^{17}\text{O}$ -Austauschspektrum von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Temperatur von 156 K und einer Mischzeit von  $t_m = 10$  ms. Die Korrelationszeit des schnellen Prozesses liegt abhängig von der Evolutionszeit zwischen  $\tau_c^{(f)} = 0,7$  ms und  $\tau_c^{(f)} = 1,0$  ms. Bild (a) zeigt einen zweidimensionalen Konturplot während Bild (b) einen entsprechenden dreidimensionalen Plot zeigt.

Das Spektrum erstreckt sich in beiden  $\nu_i$ -Dimensionen von  $-35,5$  kHz bis  $20,5$  kHz, womit die Gesamtbreite bei  $56$  kHz liegt. Die Breite zeigt eine geringfügige Abweichung nach oben zu der vollen Breite von  $58$  kHz beim eindimensionalen Spektrum. Das ist sicherlich der Tatsache geschuldet, dass hier eine schwächere Apodisation ( $\sigma = 1,0$  kHz) mit einer Gaußfunktion vorgenommen worden ist, als bei der Nachbearbeitung des eindimensionalen Spektrums ( $\sigma = 1,2$  kHz).

Die größte Intensität weist das zweidimensionale Spektrum um den Ursprung herum auf. Von da aus ausgehend nimmt die Intensität anisotrop ab. Die generelle Form des Spektrums wird von mir als „pinguinähnlich“<sup>10</sup> bezeichnet. In dem Spektrum existieren drei markante Höhenlinien. Die erste befindet sich um den Punkt auf der Diagonalen mit der Koordinaten  $(-30,5 \text{ kHz} | -30,5 \text{ kHz})$ . Diese liegt mit einer Intensität von  $0,33$  um etwa  $13\%$  höher als die benachbarte Höhenlinie. Die anderen beiden markanten Höhenlinien können dem dynamischen Austausch zugeordnet werden. Sie befinden sich um die Koordinaten  $(\nu_1 | \nu_2) = (-30,4 \text{ kHz} | 16,2 \text{ kHz})$  und aufgrund der Symmetrie um  $(16,2 \text{ kHz} | -30,4 \text{ kHz})$ . Die um diese Punkte eingezeichneten Höhenlinien liegen mit einer relativen Intensität von  $0,15$  um  $25\%$  höher als die benachbarten Höhenlinien.

Im 5. Kapitel, dem Diskussionskapitel, erfolgt eine umfassende Einordnung des Spektrums in Hinblick auf die Wassermoleküldynamik. Ein Vergleich des gemessenen Austauschspektrums mit einem simulierten Austauschspektrum, welches auf dem schnellen und lokalisierten Prozess des Wassermoleküls in einer genähert tetraedrischen Umgebung basiert, wird ebenfalls im Diskussionskapitel stattfinden.

### Das $^2\text{H}$ -Austauschspektrum

Zur Bestimmung eines zweidimensionalen Austauschspektrums des schnellen Prozesses mit der  $^2\text{H}$ -NMR wird die 2. THF-Clathrat-Hydrat-Probe verwendet. Im Gegensatz zur Hauptprobe ist bei dieser Probe das Gastmolekül THF nicht deuteriert. Dies ist notwendig, um Einflüsse auf das 2D-Spektrum abseits der Gitterdynamik zu minimieren. In der Hauptprobe führt das deuterierte Gastmolekül zu einem erheblichen gaußförmigen Beitrag im Spektrum, wie in Abb. 4.3 des Abschn. 4.1.2 zu sehen ist.

---

<sup>10</sup>Die Ähnlichkeit zu einer Pinguinform ist insbesondere durch den Vergleich mit den entsprechenden Simulationen in Kapitel 5.3 motiviert.



Verschiedene THF-Clathrat-Hydrat-Proben können z.B. aufgrund von unterschiedlichen molaren Wasser zu THF-Verhältnissen, unterschiedlichen Reinheitsgraden<sup>11</sup> der Wasser-THF-Lösung und/oder geringfügigen Unterschieden während der Kristallisation bezüglich der dynamischen Eigenschaften voneinander abweichen. Somit sind für jede Probe Vor-messungen nötig, um die optimale Temperatur für ein Austauschexperiment zu finden. Bei einer Proben-temperatur von 176 K beträgt die longitudinale Relaxationszeit  $T_1 = 90$  s und die transversale Relaxationszeit  $T_2 = 147$   $\mu$ s. Die Messungen der sin-sin und cos-cos-Korrelationsfunktionen bei einer Evolutionszeit von  $t_p = 18$   $\mu$ s liefern für den schnellen Prozess eine mittlere Korrelationszeit von  $\tau_c^{(f)} = 0,37$  ms. Der langsame Prozess ist mit den mittleren Parametern  $\tau_c^{(s)} = 50,3$  ms um mehr als zwei Größenordnungen vom schnellen Prozess getrennt. Somit liegen bei dieser Temperatur gute Bedingungen für die Messung eines zweidimensionalen Austauschspektrums vor.

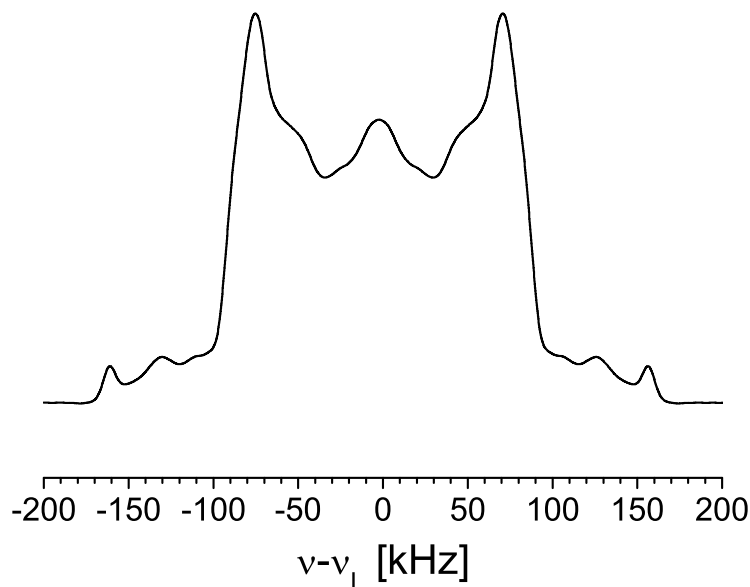
Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass zur Messung der Datenpunkte des hyperkomplexen Datensatzes  $f(t_1, t_2)$  zur Bestimmung des zweidimensionalen Austauschspektrums mit nur 63% der Gesamtmagnetisierung gearbeitet wird. Dies ergibt sich dadurch, dass nach einer Sättigungspulsfolge eine Wartezeit von  $1 \times T_1 = 90$  s eingestellt wird, um die Messzeit um einen Faktor Drei bis Vier gegenüber einer Wartezeit von 3 bis  $4 \times T_1$  zu reduzieren. Die oben quantifizierten Parameter  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $\tau_c^{(f)}$  und  $\tau_c^{(s)}$  mitsamt der zugehörigen Streckungsparameter werden sowohl mit einer vollständig ausrelaxierten Magnetisierung als auch mit etwa 63 % der Magnetisierung gemessen. In beiden Fällen stimmen die Parameter im Rahmen des Messfehlers überein, wodurch keine Abhängigkeit vom Magnetisierungsanteil besteht, was beispielweise durch das Vorliegen von dynamischen Heterogenitäten der Fall hätte sein können.

Bevor auf das zweidimensionale Spektrum eingegangen wird, soll nun zuerst das eindimensionale Spektrum vorgestellt werden.

**Das 1D-Spektrum** In Abb. 4.18 ist das Solid-Echo-Spektrum der 2. Clathrat-Hydrat-Probe bei einer Proben-temperatur von 176 K gezeigt. Der Pulsabstand beträgt  $t_p = 20$   $\mu$ s. Das in der Abbildung gezeigte Spektrum wird mit einer Wartezeit von  $1 \times T_1 = 90$  s zwischen einer Sättigungs- und der eigentlichen Solid-Echo-Pulsfolge aufgenommen. Eine Messung bei einer vollständig ausrelaxierten Magnetisierung zeigt keinen Unterschied in der spektralen Form. Das Spektrum besteht aus einem pakeförmigen Anteil, welcher dem Spins im „rigid-lattice“- Grenzfall zuzuordnen ist und einem zentralen Anteil, welcher

---

<sup>11</sup>Die Bemerkung bezieht sich auf die Herstellerqualität der Wasser- und THF-Substanzen sowie auf mikroskopische Unreinheiten der verwendeten Präparationsgefäße und NMR-Röhrchen. Effekte durch Dotierungen mit weiteren Substanzen wie z.B. in [Sug92, Sug05] sind bei dieser Aussage ausgeschlossen.



**Abbildung 4.18.:** Symmetrisiertes  $^2\text{H}$ -Solid-Echo-Spektrum der 2. THF-Clathrat-Probe bei einer Temperatur von 176 K.

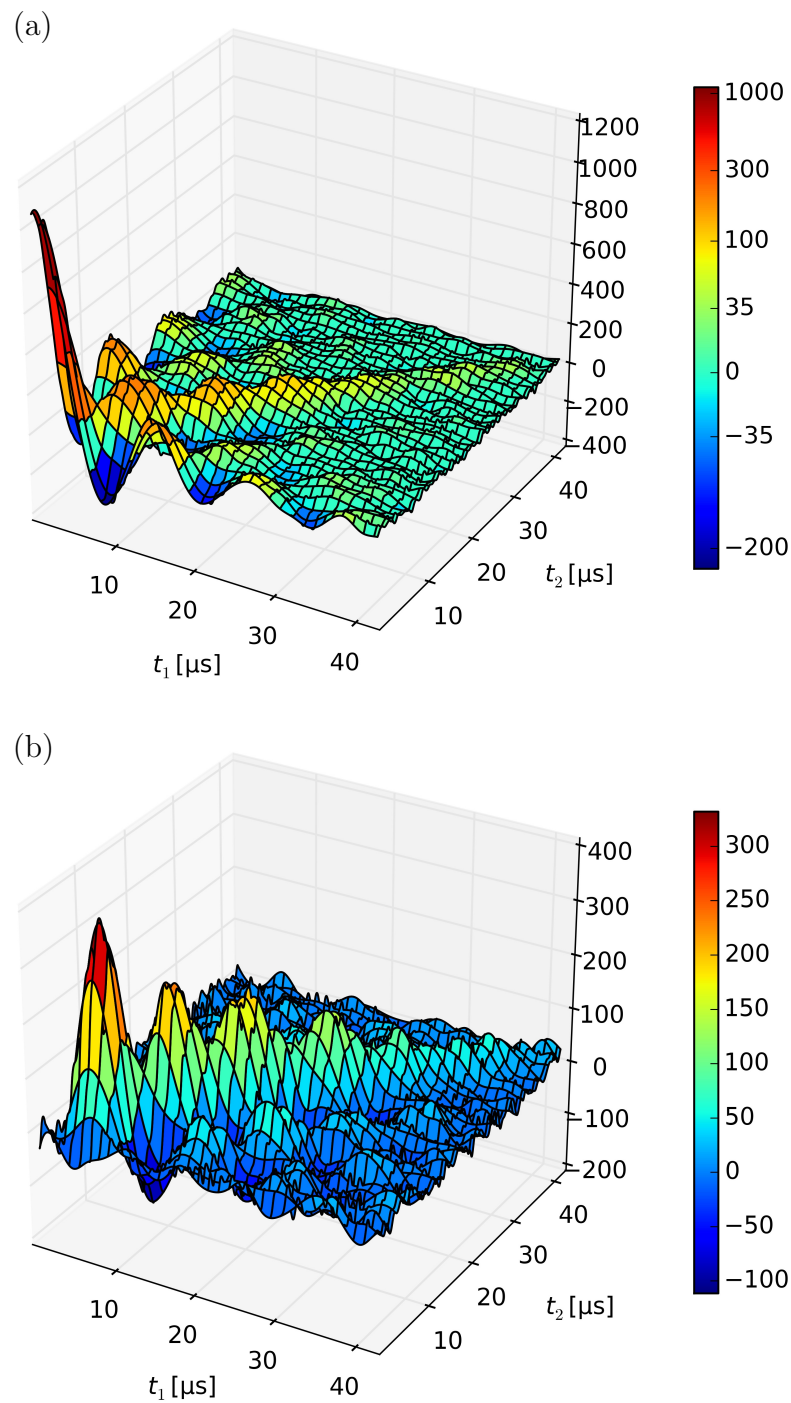
teilweise ausgemittelte Anteile der Quadrupolwechselwirkung aufgrund schneller Dynamik enthält, vgl. die Ausführungen in Abschn. 4.1.2. Aus dem pakeförmigen Anteil ergeben sich mit Hilfe der Gl. (2.26) und (2.27) aus den Singularitäten sowie den Spektren Grenzen die Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q^{2\text{H}} = 217 \pm 2 \text{ kHz}$  sowie der Asymmetrieparameter  $\eta^{2\text{H}} = 0,11 \pm 0,01$ . Genau wie bei der Hauptprobe liegt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten [Dav78, Kir03b] vor.

Der pakeförmige Anteil stimmt zwar von der grundlegenden Form her mit bereits gemessenen Solid-Echo-Spektren in z.B. [BV01, Kir03b] überein, allerdings sind insbesondere im Bereich der Flanken bei  $\nu = -165,4 \text{ kHz}$  und  $160,7 \text{ kHz}$ , Abweichungen vom erwarteten monotonen Abfall zu den äußeren Grenzen hin zu beobachten. Da das in Abb. 4.18 gezeigte Spektrum durch eine erneute Aufwärmung und Kristallisation für einen halben Tag bei einer Temperatur von  $T = 273 \text{ K}$  reproduzierbar ist, kann vermutet werden, dass die abweichende Form des Pakespektrums auf Verunreinigung in der Probe zurückgeführt werden könnte. Die genaue Herkunft der Abweichungen von der Pakeform ist aber nicht näher untersucht worden. Da die Singularitäten gut erkennbar sind und die Grundlage für die Generierung von Ellipsen im zweidimensionalen Austauschspektrum bei einfachen

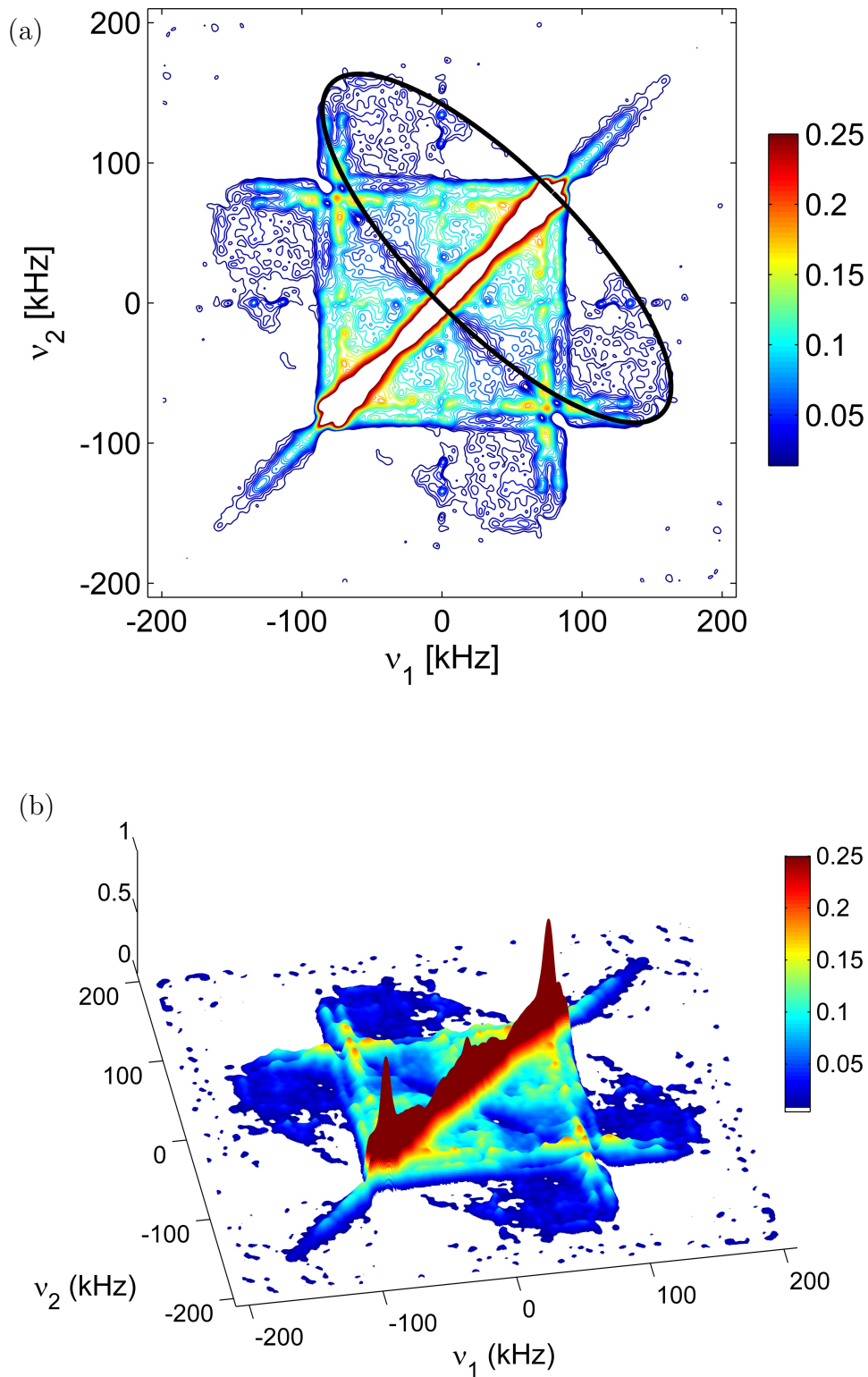
Sprungmodellen bilden [SR94], ist die Probe zur Messung eines solchen Spektrums dennoch zweifelsfrei geeignet.

**Das 2D-Spektrum** Auf der Grundlage der Vormessungen wird nun ein hyperkomplexer Datensatz mit  $201 \times 8192$  Einträgen mit einer Fünfpulsfolge, vgl. Abb 2.8, bei einer Mischzeit von  $t_m = 3,5$  ms aufgenommen. Der dritte und der vierte Puls sind dabei auf einen Flipwinkelwert von  $54,7^\circ$  gesetzt, wie es auch in [Sch88, Sch95] der Fall ist. Die Wahl dieses Flipwinkels sorgt dafür, dass die cos-cos und sin-sin-Korrelationsfunktionen den gleichen Amplitudenvorfaktor besitzen. Dadurch müssen bei der Datenanalyse der zweidimensionalen Austauschpektren keine Korrekturfaktoren für die Amplituden sowie für den zeitlichen Versatz der Zeitsignale berücksichtigt werden. Die anderen drei Pulse haben einen Flipwinkel von je  $90^\circ$ . Die 1. Echozeit beträgt  $t_{p_1} = 4 \mu\text{s}$ , während die 2. Echozeit  $t_{p_2} = 18,6 \mu\text{s}$  beträgt. In der  $t_1$ -Dimension werden in Schrittweiten von  $2 \mu\text{s}$  ausgehend von dem Startwert  $0 \mu\text{s}$  bis  $400 \mu\text{s}$  201 Datenpunkte aufgenommen. In der  $t_2$ -Dimension sind es 8192 Datenpunkte, ausgehend von  $0,0 \mu\text{s}$  mit einer Schrittweite von  $0,5 \mu\text{s}$ . Damit die Messzeit in einem sinnvollen Rahmen bleibt, wird zum einen der Datensatz nicht mit der voll ausrelaxierten Magnetisierung aufgenommen und zum anderen der minimalste Phasenzzyklus mit einem Wert von 32 verwendet. Jeder einzelnen Fünfpulsfolge geht eine Sättigungspulsfolge mit einer anschließenden Wartezeit von 90 s voraus, was dazu führt, dass wie bereits erwähnt mit 63 % der Magnetisierung gearbeitet wird. Die Messzeit reduziert sich somit von mehr als 6 Wochen auf lediglich 2 Wochen.

Da für die Aufnahme des hyperkomplexen Datensatzes  $f(t_1, t_2)$  eine bereits etablierte Fünfpulsfolge verwendet werden kann, sind die Aufbereitungsschritte der Zeitsignale für die zweidimensionale Fouriertransformation im Vergleich zu denen bei der Vierpulsfolge, welche zum Erhalt des ersten Sauerstoff-17-Zentrallinien-Austauschspektrums verwendet wurde, vereinfacht. Die Möglichkeit die Messung bei  $t_1 = 0 \mu\text{s}$  zu starten, d.h. ohne den Einfluss der endlichen Pulslängen, führt dazu, dass keine Inter- und Extrapolationsroutine benötigt wird. Ausschnitte der baseline- sowie phasenkorrigierten cos-cos und sin-sin-Datensätze sind in Abb. 4.19 sichtbar. Es erfolgt ein Zero-Padding in der  $t_1$ -Dimension auf  $2^{10} = 1024$  Datenpunkte und eine Apodisation mit einer Gaußfunktion sowohl in der  $t_1$ - als auch in der  $t_2$ -Dimension mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 2,0$  kHz. Nach diesen Schritten werden die cos-cos- und sin-sin-Datensätze in beiden Dimensionen fouriertransformiert und mit gleichem Gewicht überlagert. Es erfolgt eine Symmetrisierung entlang der Diagonalen um das detaillierte Gleichgewicht zu berücksichtigen. Im Unterschied zu einem Sauerstoff-17-Zentrallinien-Austauschspektrum erfolgt bei der Deuteronen-NMR zusätzlich noch eine Symmetrisierung entlang der Nebendiagonalen. Der Grund dafür liegt in der Differenz



**Abbildung 4.19.:** Ausschnitte des Realteils des hyperkomplexen  $^2\text{H}$ -Zeitsignals in Abhängigkeit von  $t_1$  und  $t_2$ . Bild (a) zeigt das cos-cos- und Bild (b) das sin-sin-Zeitsignal der 2. THF-Clathrat-Probe bei einer Probestemperatur von 176 K und einer Mischzeit von  $t_m = 3,5$  ms.



**Abbildung 4.20.:**  $^2\text{H}$ -Austauschspektrum der 2. THF-Clathrat-Hydrat-Probe bei einer Temperatur von 176 K und einer Mischzeit von  $t_m = 3,5$  ms. Die Korrelationszeit des schnellen Prozess beträgt  $\tau_c^{(f)} = 0,37$  ms bei einer Evolutionszeit von  $t_p = 18$   $\mu\text{s}$ . Bild (a) zeigt einen zweidimensionalen Konturplot während Bild (b) einen entsprechenden dreidimensionalen Plot zeigt.

zwischen benachbarten Zeeman-Niveaus, welche  $\pm\omega_Q$  beträgt und daher eine zusätzliche Symmetrie aufweist, vgl. dazu Abb. 2.1. Das nun resultierende zweidimensionale  $^2\text{H}$ -Austauschspektrum ist in Abb. 4.20 zu sehen.

Das Spektrum besitzt eine Gesamtbreite von 336 kHz und erstreckt sich in beiden  $\nu_i$ -Dimensionen von  $-168$  kHz bis 168 kHz. Die größte Intensität ist auf der Diagonalen verteilt. Ein weiterer relativ hoher Anteil verteilt sich auf den Kanten und Ecken eines Quadrates. Die Ecken des Quadrates haben die Koordinaten  $(\nu_1|\nu_2|\text{Intensität}) = (-74,7 \text{ kHz}|75,2 \text{ kHz}|0,19)$ ,  $(70,3 \text{ kHz}|69,3 \text{ kHz}|0,67)$ ,  $(-69,8 \text{ kHz}|-68,4 \text{ kHz}|0,62)$  und  $(75,7 \text{ kHz}|-74,7 \text{ kHz}|0,19)$ . Der Ursprung der Vierecksseiten liegt in den Singularitäten des 1D-Spektrums. Neben dem Viereck sind als weitere und mit Hinblick auf die geometrische Information der Dynamik als entscheidende geometrische Figuren zwei Ellipsen in dem Spektrum sichtbar. In die obere der beiden Ellipsen ist ihr Umriss eingezeichnet. Mit der Gleichung [SR94, Kap. 7.3]

$$\tan(\theta_j) = \frac{b}{a}, \quad (4.2)$$

bei der  $b$  die Länge der langen und  $a$  die Länge der kleinen Halbachse der Ellipse ist, lässt sich der Sprungwinkel  $\theta_j$  der OD-Bindung zu  $108,7^\circ$  bestimmen. Dies entspricht nahezu dem Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$ . Das Zustandekommen von Ellipsen ist eine typische Eigenschaft für einfache geometrische Sprungmodelle, welche mit der Deuteronen-NMR und einer geringen EFG-Asymmetrie ( $\eta \leq 0,3$ ) detektiert werden [SR94, Kap 7.3]. Sowohl das Viereck als auch die beiden Ellipsen sind laut [SR94, Kap 7.3] zu erwarten und erklärbar.

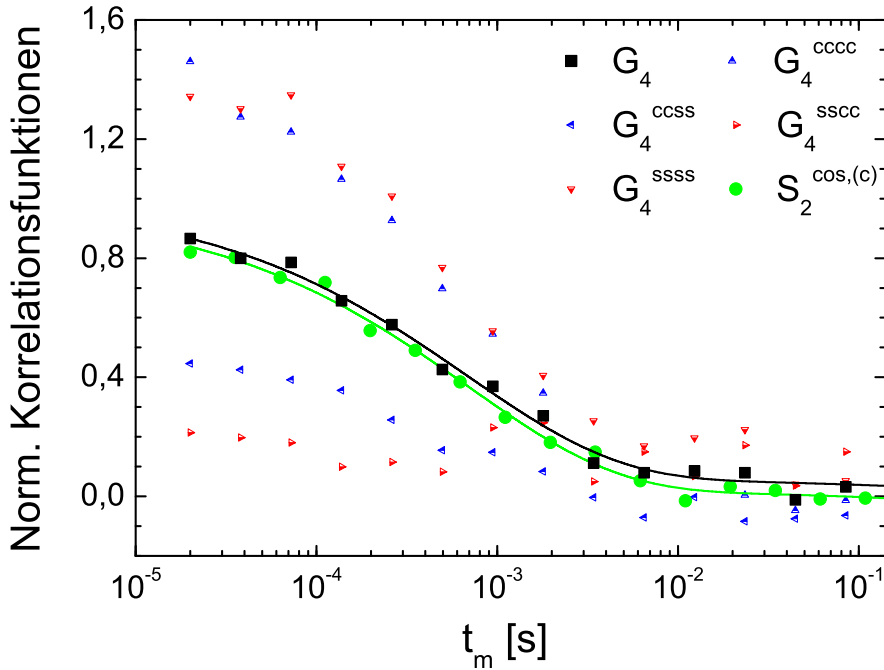
Ein weiteres Merkmal des Spektrums sind zwei Höhenlinien, welche jeweils parallel zur  $\nu_1$  und zur  $\nu_2$ -Achse sind und durch den Ursprung des Koordinatensystems gehen. Diese Höhenlinien sind Phasenfehler und können nicht von der Probedynamik herrühren. Die Begründung ist, dass die Höhenlinien in den hier nicht gezeigten Teilspektren  $F_c(\omega_1, \omega_2)$  und  $F_s(\omega_1, \omega_2)$  ebenfalls zu sehen sind und dort auch außerhalb des möglichen Frequenzfensters auftreten, welches durch die Gesamtbreite des NMR-Spektrums gegeben ist. Über den Ursprung der Phasenfehler kann nur spekuliert werden. Gegebenenfalls rühren diese Artefakte von konstanten Hintergrundsignalen her, welche nicht durch die Superposition der Teilspektren aufgehoben werden.

#### 4.1.6. Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen

In diesem Abschnitt soll die Ursache der Nicht-Exponentialität der Sauerstoff-17-Korrelationsfunktionen mit Hilfe von Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen untersucht werden. Dabei kann mit der  $G_4(t_{m_3})$ -Funktion festgestellt werden, ob dynamische Heterogenitäten in der

Probe vorliegen und mit der  $F_4(t_{m_2})$ -Funktion kann dynamischer Austausch detektiert werden. Näheres zur Theorie ist Abschn. 2.7.4 zu entnehmen.

Bei 156 K werden die Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen  $G_4(t_{m_3})$  und  $F_4(t_{m_2})$  aufgenommen. Diese Messungen sind im Vergleich zu allen vorherigen Messungen bei dieser Probertemperatur nicht zeitnah durchgeführt worden. Somit werden die Relaxationszeiten sowie die Korrelationszeiten nach den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Methoden bei dieser Temperatur neu bestimmt. Die Relaxationswerte stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit mit vorherigen Messungen überein.



**Abbildung 4.21.:** Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion  $G_4(t_{m_3})$  von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Filterzeit von  $t_{m_1} = 24 \mu\text{s}$  (verschwindende Filtereffizienz) und eine Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion  $S_{2,I=5/2}^{\text{cos,(c)}}$  zum Vergleich bei einer Temperatur von 156 K. Die Evolutionszeit beträgt  $t_p = 34 \mu\text{s}$ . Die Messdaten beider Funktionen enthalten eine  $T_1$ -Korrektur.

Aus einer cos-cos-Zwei-Zeiten-Korrelationsmessung bei einer Evolutionszeit von  $t_p = 34 \mu\text{s}$  ergibt sich für den schnellen Prozess eine Korrelationszeit von  $\tau_c^{(f)} = 0,7 \text{ ms}$  mit einem Streckungsparameter  $\beta^{(f)} = 0,5$ . Für das sin-sin-Experiment ergibt sich bei identischer Evolutionszeit für die Korrelationszeit ein Wert von  $\tau_c^{(f)} = 0,5 \text{ ms}$ , ebenfalls mit einem Streckungsparameter von  $\beta^{(f)} = 0,5$ . Die entsprechende numerische Anpassung ist für die cos-cos-Korrelationsfunktion in Abb. 4.21 zu sehen. Die gewählte Evolutionszeit von

$t_p = 34 \mu\text{s}$  wird auch bei jeder folgenden Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion verwendet. Mit der Wahl dieser Evolutionszeit werden mehrere Rahmenbedingungen erfüllt. Erstens wird sichergestellt, dass die Korrelationszeit des schnellen Prozesses unabhängig von der Evolutionszeit  $t_p$  ist, vgl. dazu Abb. 4.12. Zweitens oszillieren erst für Evolutionszeiten  $t_p \geq 31,5 \mu\text{s}$  beide Endzustands-Korrelationsfunktionen  $Z^{\cos,(f)}$  und  $Z^{\sin,(f)}$  um einen gemeinsamen Plateauwert, vgl. Abb. 4.14. Somit ist mit der gewählten Evolutionszeit sichergestellt, dass alle möglichen Endzustandswerte für  $t_m \gg \tau_c^{(f)}$  angenommen werden können. Ein dritter Punkt ist der Einfluss der transversalen Relaxation  $T_2$  auf die Signalamplitude bzw. auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das Signal verliert, neben der Reduktion durch dynamische Prozesse während der Mischzeiten, auch während den drei Evolutionszeiten sowie der Detektionszeit an Intensität. Somit darf  $t_p$  nicht zu hoch gewählt werden.

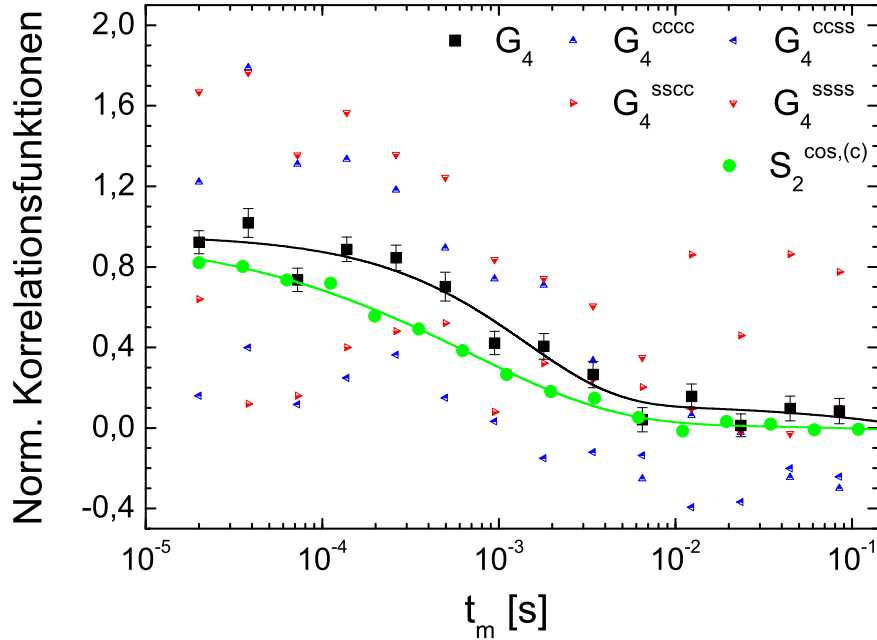
Die Abweichungen gegenüber dem Trend aus Abb. 4.12 und Tab. 4.1 sind im Rahmen der Messungenauigkeiten einzuordnen. Die mittleren Absolutwerte der in diesem Abschnitt bestimmten Werte  $(\tau_c^{(f)}|\beta^{(f)}) = (0,6 \text{ ms}|0,5)$  dienen nun als Ausgangswerte für die Vier-Zeiten-Korrelationsexperimente. Für den langsamen Prozess wird nach wie vor  $(\tau_c^{(s)}|\beta^{(s)}) = (240 \text{ ms}|0,7)$  als festes Wertepaar verwendet.

### **$G_4$ -Experimente**

Gemessen werden zwei  $G_4$ -Korrelationsfunktionen. Für beide Messungen beträgt die Evolutionszeit  $t_p = 34 \mu\text{s}$ . Für die Reäquilibrationszeit wird  $t_{m_2} = 14 \mu\text{s}$  verwendet. Dieser Wert ist im Vergleich zu  $\tau_c^{(f)} = 0,7 \text{ ms}$  verschwindend gering, sodass keine Reäquilibration des Systems stattfinden kann. Dadurch ist gewährleistet, dass falls dynamische Heterogenitäten vorliegen, nur die Dynamik des durch die Filterzeit  $t_{m_1}$  selektierten Subensembles detektiert wird. Genau durch die Wahl dieser Filterzeit unterscheiden sich die beiden  $G_4$ -Messungen. Die der ersten beträgt  $t_{m_1} = 24 \mu\text{s}$ . Die sehr geringe Filterzeit garantiert eine Filtereffizienz von nahezu 0 %. Dementsprechend muss der Verlauf dieser  $G_4$ -Funktion mit dem der Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion  $S_{2,I=5/2}^{\cos,(c)}$  übereinstimmen. Mit dieser Messung wird zum einen kontrolliert, ob dies der Fall ist und zum anderen der Phasenzyklus getestet. Dies ist notwendig, da diese Messungen nach jetzigem Kenntnisstand die ersten Zentrallinien-Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionsmessungen an einem stark quadrupolar gestörten System sind. Die Filterzeit des zweiten  $G_4$ -Experiments beträgt  $t_{m_1} = 0,7 \text{ ms}$  und entspricht gerade der Korrelationszeit  $\tau_c^{(f)}$  des cos-cos-Experiments. Diese Wahl stellt einen guten Kompromiss zwischen einem noch hinreichend hohen Signalanteil für das Experiment und einer hohen Filtereffizienz für die Selektion eines eventuellen langsamen Subensembles dar. Durch den



Vergleich beider  $G_4$ -Experimente kann getestet werden, ob in der Probe möglicherweise dynamische Heterogenitäten vorliegen.



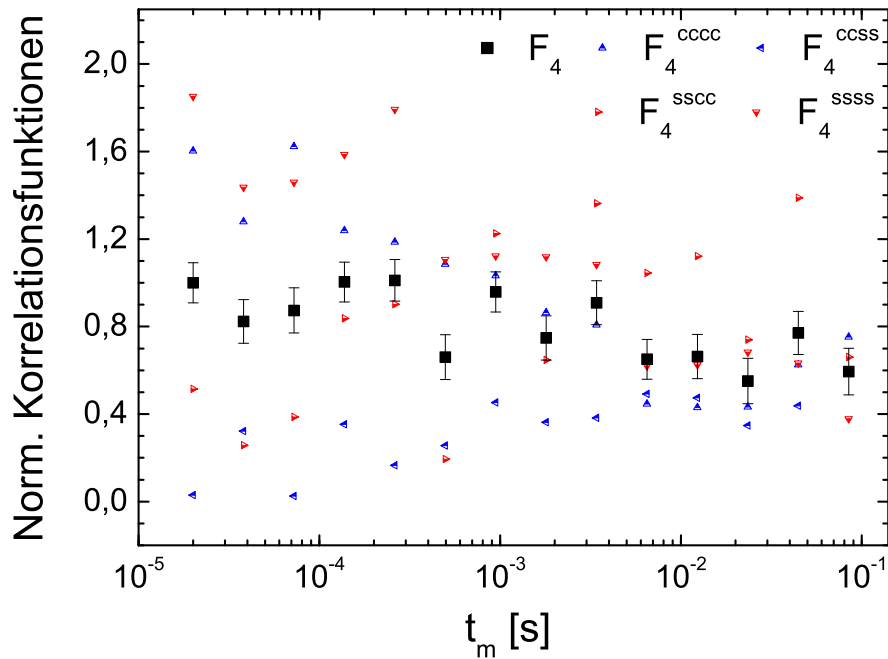
**Abbildung 4.22.:** Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion  $G_4(t_{m_3})$  von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Filterzeit von  $t_{m_1} = 0,7$  ms (hohe Filtereffizienz) und eine Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion  $S_{2,I=5/2}^{\text{cos,(c)}}$  zum Vergleich bei einer Temperatur von 156 K. Die Evolutionszeit beträgt  $t_p = 34$   $\mu\text{s}$ . Die Messdaten beider Funktionen enthalten eine  $T_1$ -Korrektur. Die Korrelationszeit  $\tau_{4,c}^{(f)}$  der  $G_4$ -Funktion ist größer als die Korrelationszeit  $\tau_c^{(f)}$  der  $S_2$ -Funktion, was ein Hinweis für dynamische Heterogenitäten ist.

In Abb. 4.21 ist die Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion  $G_4$  für die erste Filterzeit von  $t_{m_1} = 24$   $\mu\text{s}$  mitsamt den vier Grund-Korrelationsfunktionen, vgl. Gl. (2.85a) in Abschn. 2.7.4, sowie die Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion  $S_{2,I=5/2}^{\text{cos,(c)}}$  dargestellt. Zusätzlich sind auch die entsprechenden numerischen Anpassungen eingezeichnet. Diese Anpassungen bestätigen, wie bereits anhand der reinen Messdaten ersichtlich ist, dass es keinen nennenswerten Unterschied zwischen den Verläufen der  $G_4(t_{m_3})$ - und der  $S_{2,I=5/2}^{\text{cos,(c)}}(t_m)$ -Funktion gibt. Die numerische Anpassung an die Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion liefert die gleichen Werte, wie die Anpassung an die Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion.

Anders verhält sich die Situation für den Verlauf der  $G_4$ -Funktion mit der Filterzeit  $t_{m_1} = 0,7$  ms. In der Abb. 4.22 sind der Verlauf der  $G_4$ -Funktion inklusive der vier Grund-

funktionen sowie der Verlauf von der Funktion  $S_{2,I=5/2}^{\cos,(c)}$  zum Vergleich zu sehen. Die entsprechenden numerischen Anpassungen sind auch eingezeichnet. Für den Verlauf der Vier-Zeiten-Korrelation liefert die Anpassung für den schnellen Prozess  $(\tau_{4,c}^{(f)}|\beta_4^{(f)}) = (1,5 \text{ ms}|0,9)$ . Somit ist die Korrelationszeit um mehr als einen Faktor Zwei durch die Filterung gestiegen. Der Grad der Exponentialität hat sich ebenfalls deutlich erhöht. Somit liefert diese Messung einen deutlichen Hinweis darauf, dass in der THF-Clathrat-Probe dynamische Heterogenitäten vorliegen. Bei dieser Argumentation wird allerdings vorausgesetzt, dass keine Rücksprünge während der Mischzeiten stattfinden [Vog04].

### $F_4$ -Experiment



**Abbildung 4.23.:** Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion  $F_4(t_{m_2})$  von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe mit einer Filterzeit von  $t_{\text{filter}} = 0,7 \text{ ms}$  und einer Evolutionszeit von  $t_p = 34 \text{ } \mu\text{s}$  bei einer Temperatur von  $156 \text{ K}$ . Die Messdaten der  $F_4$ -Funktion enthalten eine  $T_1$ -Korrektur und sind auf den ersten Datenpunkt bei einer Mischzeit von  $t_m = 24 \text{ } \mu\text{s}$  normiert.

Auf der Grundlage der Ergebnisse aus den  $G_4$ -Messungen wird nun eine  $F_4(t_{m_2})$ -Funktion gemessen. Dazu wird als Filterzeit für die beiden stimulierten Echos der Wert  $t_{m_1} = t_{m_3} = 0,7 \text{ ms} \sim \tau_c^{(f)}$  gesetzt. Die Evolutionszeit beträgt auch bei diesem Experiment

$t_p = 34 \mu\text{s}$ . Abbildung 4.23 enthält den Verlauf der gemessenen  $F_4$ -Funktion sowie die zugehörigen Grundfunktionen. Auf eine quantitative Auswertung wird im Hinblick auf die Datenqualität verzichtet und stattdessen lediglich der Verlauf unter Berücksichtigung der Messfehler beschrieben.

Bis zu dem Datenpunkt bei der Reäquilibrationszeit  $t_{m_2} = 3,4 \text{ ms}$  kann im Prinzip eine konstante Amplitude von 0,9 angenommen werden. Die Datenpunkte für die gezeigten höheren Reäquilibrationszeiten streuen um eine mittlere Amplitude von 0,7. Aufgrund der Datenqualität lässt sich aber keine sichere Aussage bezüglich eines dynamischen Austausches machen.

## 4.2. Hexagonales Eis

Mit den ausführlichen Untersuchungen an einer THF-Clathrat-Hydrat-Probe konnte in Abschn. 4.1 sehr gut die Anwendbarkeit der Zentrallinien-Sauerstoff-17-NMR in Hinblick auf die Gewinnung von dynamischen Informationen gezeigt werden. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Zentrallinien-NMR für stark quadrupolar gestörte Kerne im Generellen sehr gut geeignet ist, um Informationen über dynamische Bewegungsprozesse im ultralangsamem Zeitregime zu gewinnen. Zur weiteren Validierung dieser Anwendbarkeit werden ausgewählte  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR-Methoden der stimulierten Echospektroskopie an einer weiteren Probe, nämlich am hexagonalen Eis  $\text{I}_h$ , angewendet. Es werden dazu auch wieder zu Vergleichszwecken  $^2\text{H}$ -NMR-Ergebnisse vorgestellt.

Für die Probe wird eine Mischung aus zwei Volumeneinheiten deuterierten und einer Volumeneinheit mit Sauerstoff-17 angereicherten Wassers verwendet. Näheres zur verwendeten Probe kann Abschn. 3.3.2 des Präparationskapitels entnommen werden.

Es folgt zunächst ein kurzer Abschnitt, welcher sich mit den experimentellen Details beschäftigt. Danach wird auf eindimensionale Spektren eingegangen und anschließend auf die Ergebnisse der Relaxationsmessungen. Der letzte Abschnitt beschäftigt sich dann mit den Ergebnissen, welche aus der stimulierten Echospektroskopie resultieren. Präsentiert werden dazu sowohl misch- als auch evolutionszeitabhängige Messungen.

### 4.2.1. Experimentelle Details

Die Sauerstoff-17-Zentrallinien-Messungen werden am gleichen Spektrometer, wie jene am THF-Clathrat-Hydrat durchgeführt. Somit können die entsprechenden Informationen zum experimentellen Aufbau in Abschn. 4.1.1 nachgelesen werden.

Die  $^2\text{H}$ -NMR-Messungen erfolgen an einem 7,0 T-NMR-Spektrometer. Die Eckdaten bezüglich des messbaren Temperaturbereichs, die Temperaturregelung, der Aufbau des Probenkopfes, die Temperaturstabilität sowie die Spezifikationen des RF-Pulsverstärkers unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des 8,5 T-Spektrometers, welches für die THF-Clathrat-Hydrat-Messungen verwendet wird. Auch bei diesem Spektrometer werden die Messung mit der Steuersoftware DAMARIS [Gä07] durchgeführt.

Für  $90^\circ$ -Pulse auf die Sauerstoff-17-Zentrallinie wird auch beim hexagonalen Eis durchgehend eine Länge von  $t_{\pi/2} = 4 \mu\text{s}$  verwendet. Bei der Deuteronen-NMR wird eine Pulslänge von  $t_{\pi/2} = 3 \mu\text{s}$  verwendet. Die Larmorfrequenz für die  $^{17}\text{O}$ -NMR beträgt  $\nu_L = 49,0 \text{ MHz}$  und jene für die  $^2\text{H}$ -NMR liegt bei  $\nu_L = 46,5 \text{ MHz}$ .

Falls nicht anders beschrieben, wird vor jeder Pulssequenz durch eine Wartezeit von mindestens  $3 \times T_1$  sichergestellt, dass das thermische Gleichgewicht des Kernspinsystems bzw. die Gleichgewichtsmagnetisierung vorliegt.

### 4.2.2. Eindimensionale Spektren

Exemplarisch werden jeweils ein Sauerstoff-17-Zentrallinien- sowie ein Deuteronen-Spektrum im Grenzfall des starren Gitters (engl. „rigid lattice“) in Abb. 4.24 und 4.26 gezeigt. In diesem Grenzfall ist die Dynamik langsamer als die inverse Kopplung des jeweiligen Kerns. Für Sauerstoff-17 wäre dies  $\tau_c \gg \xi_{I=5/2}^{-1}$ , vgl. Gl. (2.29) und für die Deuteronen  $\tau_c \gg \delta_Q^{-1}$ , vgl. Gl. (2.25).

Durch die Auswertung der Spektren werden die Quadrupolkopplungskonstanten  $C_Q$  sowie der Asymmetrieparameter  $\eta$  für den Sauerstoff-17- sowie den Deuteronen-EFG quantifiziert.

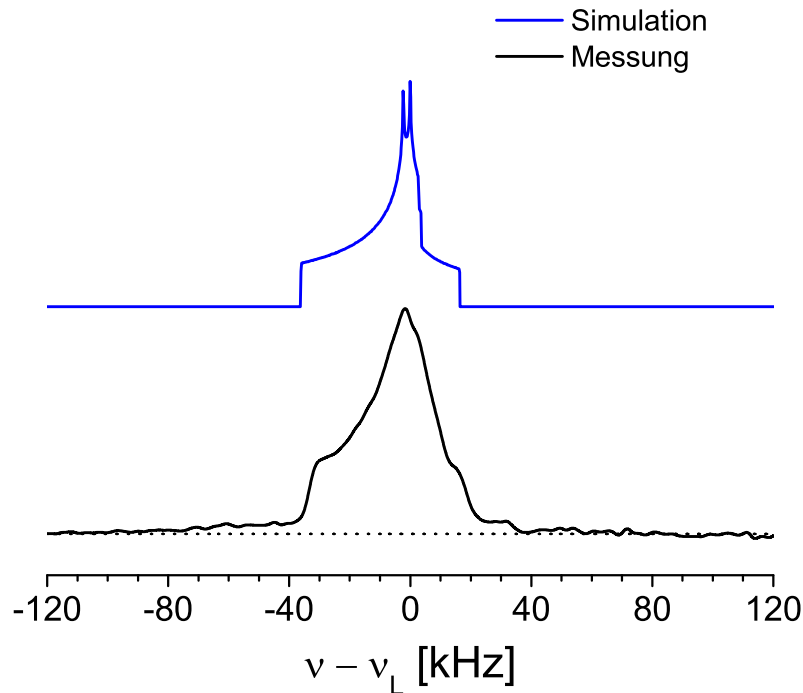
#### Das Sauerstoff-Spektrum

Das Sauerstoff-17-Spektrum wird mit der Hahn-Echo-Pulsfolge aus Abschn. 2.5 gemessen. Der Pulsabstand beträgt  $t_p = 20 \mu\text{s}$  bei einer Proben temperatur von 187 K. Das entsprechende Spektrum ist in Abb. 4.24 zu sehen.

Genau wie beim THF-Clathrat-Hydrat kann die stark abweichende Form des gemessenen Spektrums von einem ausschließlich durch die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung gestörten Zentrallinien-Spektrums (ebenfalls in Abb. 4.24 zu sehen) hauptsächlich durch eine zusätzliche heteronukleare Dipolwechselwirkung erklärt werden.

Um den Einfluss der heteronuklearen Dipolwechselwirkung zu minimieren, kann die Methode der dipolaren Protonenentkopplung angewandt werden. Y. Ba et al. haben an einer hexagonalen Eisprobe protonenentkoppelte Sauerstoff-17-Festkörperspektren aufgenommen. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 4.25 zu sehen und ähneln unterhalb einer Temperatur von 230 K auch dem simulierten Spektrum aus Abb. 4.24. Anhand dieser Daten ist ersichtlich, dass unterhalb einer Proben temperatur von 180 K der starre Grenzfall erreicht wird. Dementsprechend kann auch bei dem von mir gemessenen Spektrum vom Grenzfall des starren Gitters ausgegangen werden. Die Linienformanalysen von Y. Ba et al. ergeben eine Quadrupolkopplungskonstante von  $C_Q = 6,43 \text{ MHz}$  sowie einen Asymmetrieparameter von  $\eta = 0,935$ .

Es werden nun trotz des Einflusses der Dipolwechselwirkung mit Hilfe von markanten Stellen im gemessenen Spektrum die Wertepaare  $(C_Q^{17\text{O}} | \eta^{17\text{O}})$  bestimmt. Dazu werden vier

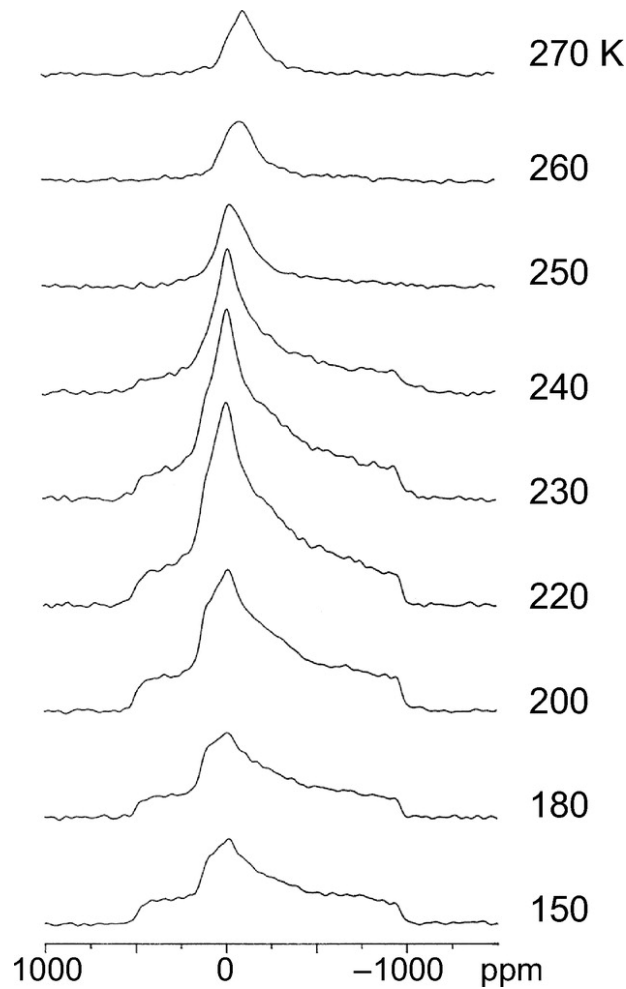


**Abbildung 4.24.:**  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Hahn-Echo-Spektrum der hexagonalen Eisprobe bei einer Temperatur von 187 K sowie ein rein quadrupolar gestörtes simuliertes Zentrallinienspektrum mit  $(C_Q^{17\text{O}}|\eta^{17\text{O}}) = (6,66 \text{ MHz}|0,935)$ . Zur Orientierung ist bei dem gemessenen Spektrum eine Nulllinie in Form einer gestrichelten Linie eingezeichnet.

markante Stellen benötigt, und zwar die äußeren Kanten sowie die Singularitäten eines rein quadrupolar gestörten Zentrallinien-Spektrums.

Die beiden äußeren Kanten sind durch die Dipolwechselwirkung aufgeweicht, sodass diese mit linearen Funktionen angenähert werden. Die halben Höhen der linearen Bereiche der Kanten liefern jeweils die Grenzfrequenzen  $-35,3 \text{ kHz}$  und  $22,4 \text{ kHz}$ . Dies entspricht einer Gesamtbreite des Spektrums von  $57,7 \pm 1,5 \text{ kHz}$ .

Die Positionen der beiden Singularitäten werden durch eine Überlagerung von zwei Gaußfunktionen abgeschätzt. Die Wahl dieser Funktionen ist dadurch motiviert, dass für das Spektrum der heteronuklearen Dipolwechselwirkung näherungsweise eine Gaußverteilung angenommen wird. Als Standardabweichung erweist sich der Wert  $\sigma = 2,9 \text{ kHz}$  als geeignet. Die Erwartungswerte der jeweiligen Gaußkurven liegen dann bei  $\mu_1 = 2,0 \text{ kHz}$  und  $\mu_2 = 1,4 \text{ kHz}$  und werden zur Approximation der beiden Singularitätenpositionen verwendet.



**Abbildung 4.25.:** Temperaturabhängige protonenentkoppelte  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Spin-Echo-Spektren an einer hexagonalen Eisprobe. Entnommen aus [Ba11].

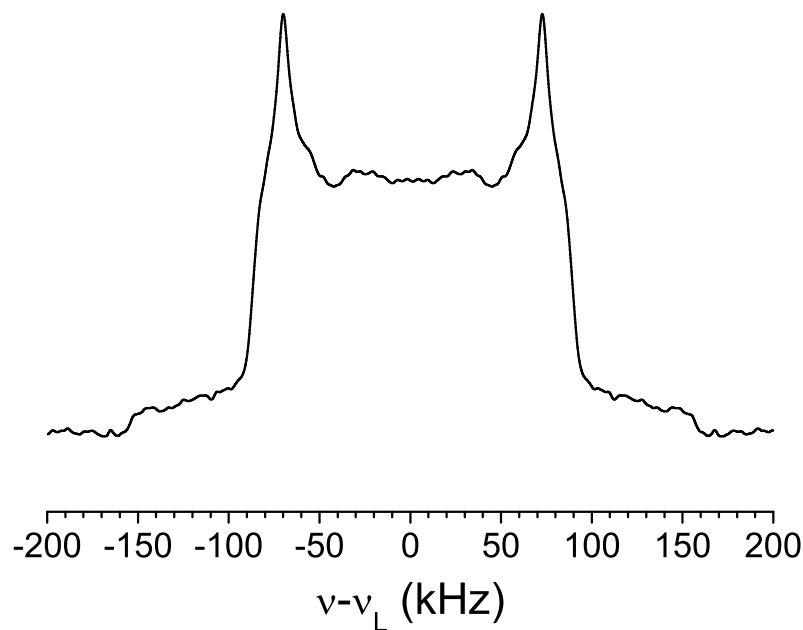
Mit Gl. (2.32) für die Gesamtbreite  $\Delta\Lambda_{\text{fw}}$  des Spektrums und der Gl. (2.33) für die Differenz  $\Delta\Lambda_{\text{sing}}$  zwischen den beiden Singularitäten ergibt sich ein Asymmetrieparameter von  $\eta^{17\text{O}} = 0,98 \pm 0,01$ . Unter Hinzunahme des Kopplungsparameters  $\xi_I$ , s. Gl. (2.29), folgt für die Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q^{17\text{O}} = 6,8 \pm 0,1$  MHz. Genau wie bei der Auswertung der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe wird dieser Wert als Indiz verwendet, dass die in [Spi69] ermittelte Kopplungskonstante von  $C_Q^{17\text{O}} = 6,66 \pm 0,10$  MHz eine gute Annahme für diese Probe darstellt. Für den Asymmetrieparameter wird der Literaturwert von  $\eta^{17\text{O}} = 0,935 \pm 0,01$  verwendet.

Auffällig ist im Spektrum das Auftreten eines Ausläufers von einer Frequenz von 24 bis zu 34 kHz. Der Ursprung dieses Ausläufers ist unklar und tritt auch nicht bei einem simulierten Spektrum eines rein quadrupolar gestörten Pulvers für einen Asymmetrieparameter von  $\eta^{17\text{O}} = 0,935$  auf, s. oberes Bild in Abb. 4.24. Somit könnte es sich eher um ein Messartefakt handeln.

Eine weiteres Merkmal ist das deutlich sichtbare Vorhandensein eines Untergrundspektrums. Mit der gleichen Argumentation wie in Abschn. 4.1.2 für das THF-Clathrat-Hydrat-Zentrallinien-Spektrum, wird das Untergrundspektrum der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung zugeordnet.

### Das Deuteronen-Spektrum

Das in Abb. 4.26 gezeigte Deuteronen-Spektrum wird mit einer Solid-Echo-Pulsfolge mit einem Pulsabstand von  $t_p = 20 \mu\text{s}$  bei einer Temperatur von 182 K gemessen. Die Relationen (2.26) und (2.27) erlauben es aus den Singularitäten sowie den Spektrengrenzen des Pake-Spektrums die Quadrupolkopplungskonstante mit einem Wert von  $C_Q^{2\text{H}} = 208 \pm 7 \text{ kHz}$  sowie den Asymmetrieparameter mit  $\eta^{2\text{H}} = 0,09 \pm 0,01$  zu bestimmen. Diese Werte stimmen



**Abbildung 4.26.:** Symmetrisiertes  $^2\text{H}$ -Solid-Echo-Spektrum der hexagonalen Eisprobe  $\text{I}_h$  bei einer Temperatur von 182 K.

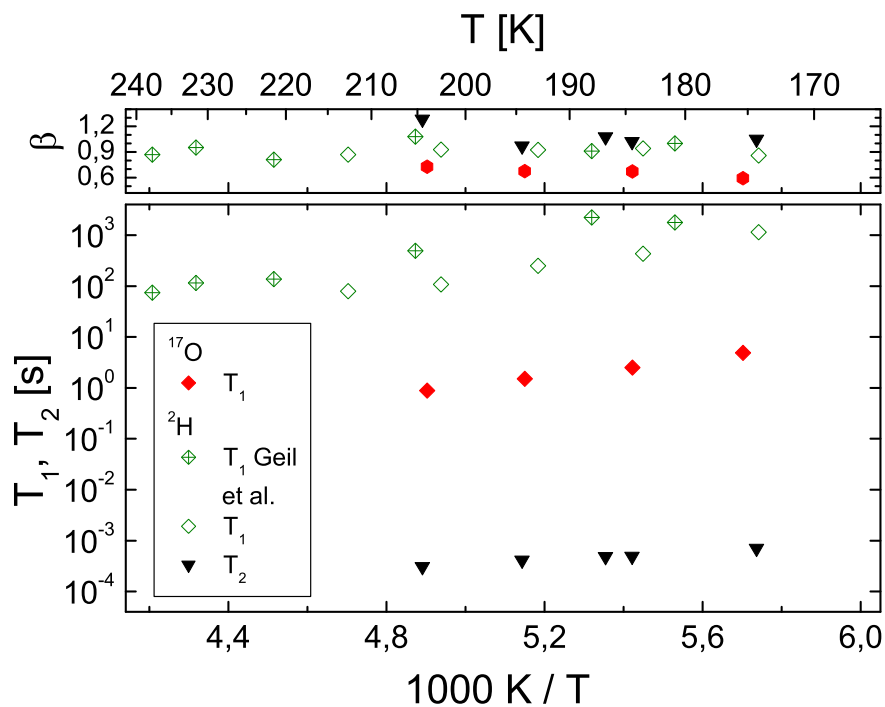
gut mit den Literaturwerten  $(C_Q^{2\text{H}}|\eta^{2\text{H}}) = (216 \text{ kHz}|0,1)$  [Wit88] überein. Die generelle Pakeform des Spektrums bestätigt, dass eine gute polykristalline Probe vorliegt. Das von mir gemessene Spektrum gleicht jenem, welches von R. Wittebort et al. [Wit88] bei Temperaturen von 220 bis 240 K für ein hexagonalen Eis  $\text{I}_h$  gemessen worden sind.



### 4.2.3. Relaxationsmessungen

Zur Ermittlung der in Abb. 4.27 gezeigten longitudinalen  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien- und  $^2\text{H}$ -Relaxationszeiten  $T_1$  wird ein Inversionspuls oder eine Sättigungspulsfolge nach anschließender variabler Wartezeit  $t_w$  mit einer Echo-Pulssequenz erweitert. Die numerische Anpassung an die Daten geschieht mit der in Gl. (2.99) angegebenen Kohlrauschfunktion.

Die transversalen Relaxationszeiten  $T_2$  werden nur für die Sauerstoff-NMR bestimmt. Dazu wird die Hahn-Echo-Amplitude in Abhängigkeit von der Evolutionszeit  $t_p$  gemessen. Durch numerische Anpassungen mit der in Gl. (2.100) angegebenen Kohlrauschfunktion an den Verlauf der jeweiligen Kurven werden dann Relaxationszeiten erhalten.



**Abbildung 4.27.:** Temperaturabhängige longitudinale und transversale Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  von der hexagonalen Eisprobe. Es werden  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Relaxationszeiten in einem Temperaturbereich von 174 K bis 204 K gezeigt. Im Temperaturintervall von 174 K bis 213 K sind von mir gemessene Deuteronen-Daten gezeigt, sowie in einem größeren Intervall entsprechende Deuteronen-Daten von B. Geil et al. [Gei05] an einer hexagonalen Eisprobe bei einer Larmorfrequenz von  $\nu_L = 50$  MHz.

Der Verlauf der Deuteronen-Relaxationszeiten  $T_1$  sowie der zugehörigen Streckungsparameter entspricht qualitativ dem Verlauf der Daten von B. Geil et al. [Gei05]. Die longitudinalen Relaxationszeiten des Sauerstoff-17-Isotops zeigen einen ähnlichen Verlauf

und sind dabei um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als die entsprechenden Zeiten des Deuteronen-Kerns. Dies kann (genau wie bei der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe) mit dem Argument erklärt werden, dass aufgrund der unterschiedlichen Größenordnungen der Quadrupolkopplungskonstanten des Deuteronen- und Sauerstoff-17-Kerns tendenziell höhere Fluktuationsamplituden der EFG-Komponenten bei der  $^{17}\text{O}$ -NMR als bei der  $^2\text{H}$ -NMR anzunehmen ist. Die O–D-Bindungsachse des Wassermoleküls hat dabei im Gitterverbund des hexagonalen Eises eine Quadrupolkopplungskonstante von  $C_Q^{2\text{H}} = 217 \text{ kHz}$ . Bei der Sauerstoff-17-NMR beträgt die entsprechende Kopplungskonstante für ein Wassermolekül dagegen  $C_Q^{17\text{O}} = 6,66 \text{ MHz}$ . Bei einer rein quadrupolar getriebenen Relaxation ergeben sich somit alleine durch die großen Unterschiede der Quadrupolkopplungskonstanten entsprechende Unterschiede in den Relaxationszeiten.

Da die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  im Rahmen dieser Arbeit primär nur als Kontrollparameter für die stimulierte Echospektroskopie dienen, wird keine detailliertere Analyse durchgeführt.

#### 4.2.4. Stimulierte Echo-Spektroskopie

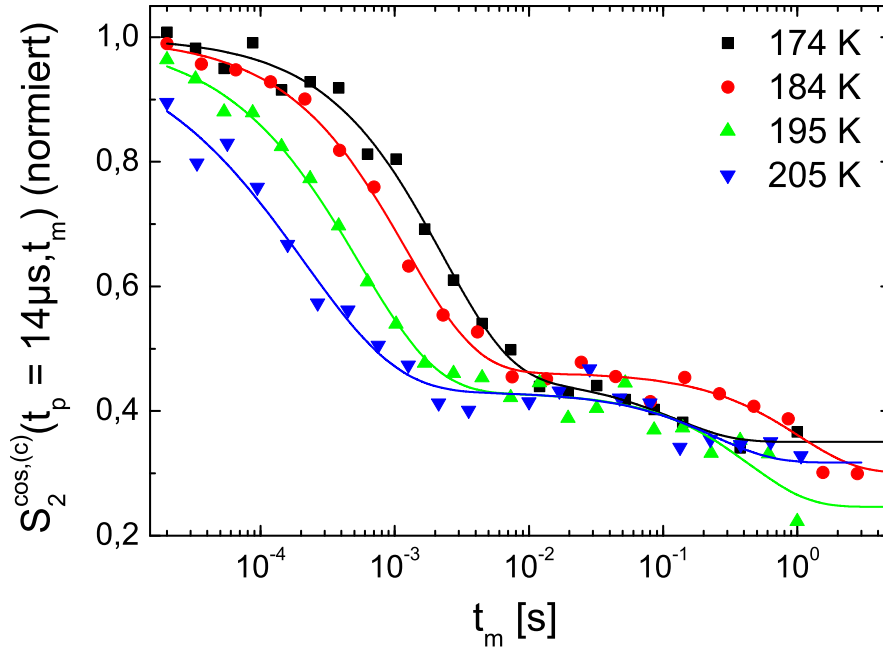
Zunächst wird mit der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien- und der  $^2\text{H}$ -NMR für jeweils feste Evolutionszeiten mit der Messung von  $\cos$ - $\cos$ -Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen die Temperaturabhängigkeit der Dynamik des Wassermoleküls auf dem Kristallgitter des hexagonalen Eises in einem Temperaturbereich von 173 bis 205 K untersucht. Als nächstes werden dann End- und Anfangszustandskorrelationen des schnellen Prozesses bei einer festen Proben temperatur mit der Sauerstoff-17-NMR gezeigt.

#### Temperaturabhängige Messungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse, welche mit den  $^{17}\text{O}$ - und den  $^2\text{H}$ - $\cos$ - $\cos$ -Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen erhalten werden, analysiert. Aus Gründen der Vergleichbarkeit beträgt die Evolutionszeit für die Sauerstoff-17-Messungen  $t_p = 14 \mu\text{s}$  und jene für die Deuteronen-Messungen hat einen Wert von  $t_p = 6 \mu\text{s}$ . Die nähere Begründung für die Wahl solcher Evolutionszeiten ist in Abschn. 4.1.4 zu finden. Die Messungen am Sauerstoff-Kern erfolgen bei der gewählten Evolutionszeit mit einer Dreipulsfolge und jene am Deuteronen-Kern aufgrund der Totzeit des Spektrometers von etwa  $10 \mu\text{s}$  mit einer Vierpulsfolge.

In Abb. 4.28 sind für ein Temperaturintervall von 174 bis 205 K mit der  $^{17}\text{O}$ -NMR gemessene Korrelationsfunktionen  $S_{2,I=5/2}^{\cos,(c)}$  mit den entsprechenden numerischen Anpassungen nach

Gl. (2.75) dargestellt. Die dargestellten Funktionen enthalten bereits eine  $T_1$ -Korrektur.<sup>12</sup> Gut sichtbar ist der zweistufige Zerfall der Korrelationsfunktionen. Auch beim hexagonalen

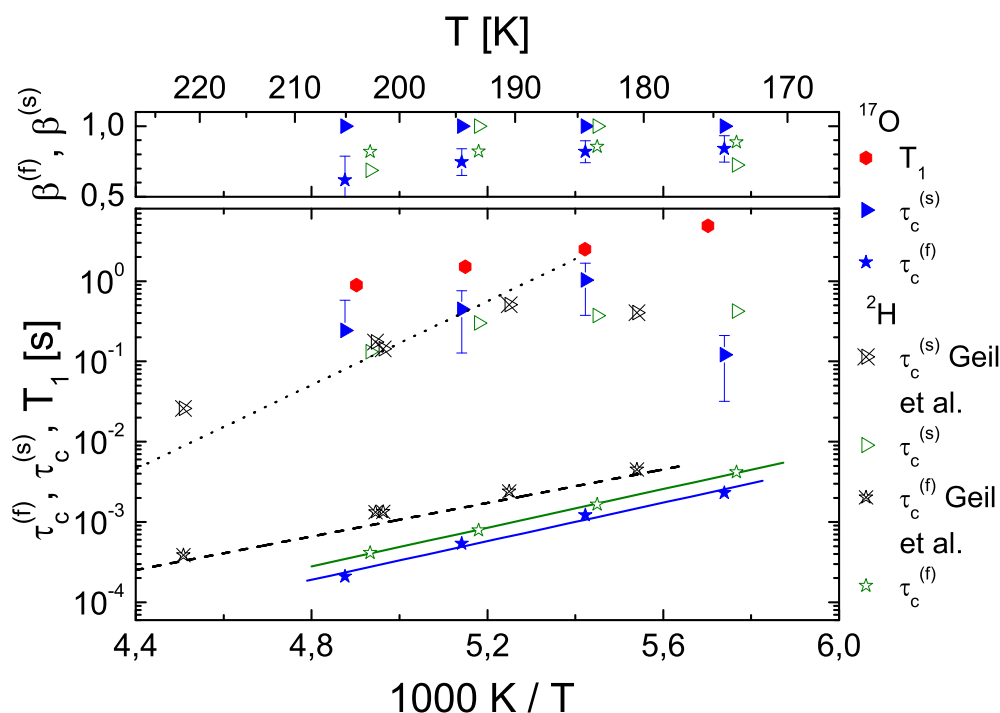


**Abbildung 4.28.:** Normierte temperaturabhängige cos-cos-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen  $S_{2,I=5/2}^{\text{cos,(c)}}$  von der hexagonalen Eisprobe, gemessen mit der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR in einem Temperaturbereich von 174 bis 205 K. Die gewählte Evolutionszeit beträgt  $t_p = 14 \mu\text{s}$ . Die durchgezogenen Linien sind numerische Anpassungen an die Messdaten nach Gleichung (2.60). Sowohl die Messdaten als auch die numerischen Anpassungen enthalten eine  $T_1$ -Korrektur.

Eis wird der schnelle Zerfall dem Wertepaar  $(\tau_c^{(f)}|\beta^{(f)})$  bestehend aus Korrelationszeit sowie dem zugehörigen Streckungsparameter zugeordnet. Für den langsamen Zerfall lautet die Bezeichnung des Wertepaares  $(\tau_c^{(s)}|\beta^{(s)})$ . Die vier Parameter sind jeweils für die Sauerstoff-17- als auch für die Deuteronen-NMR in Abb. 4.29 gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Der Streckungsparameter für den langsamen Prozess ist bei den  $^{17}\text{O}$ -Daten auf  $\beta^{(s)} = 1$  festgesetzt, da ansonsten keine numerische Anpassung des langsamen Prozess möglich ist. Ebenfalls zu sehen sind vorausgegangene Messungen von B. Geil et al. an hexagonalem Eis

<sup>12</sup>Für hinreichend hohe Mischzeiten  $t_m$  zerfallen die Korrelationsfunktionen durch longitudinale Relaxationsprozesse. Durch Division der Datenpunkte durch die in Gl. (2.99) angegebenen Kohlruschfunktion mit dem entsprechenden Wertepaar  $\{T_1, \beta\}$  wird eine  $T_1$ -korrigierte Korrelationsfunktion erhalten. Die  $T_1$ -Zeiten stammen aus den in Abschn. 4.2.3 gezeigten Messergebnissen.

aus [Gei05] für die  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten, welche für einen weiteren Vergleich herangezogen werden.



**Abbildung 4.29.:**  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten sowie zugehörige Streckungsparameter des schnellen und langsamen Prozesses, welche aus den  $\cos\text{-}\cos$ -Korrelationsfunktionen von der hexagonalen Eisprobe als Funktion der inversen Temperatur erhalten werden. Die beiden Geraden (grüne und blaue Kurve) sind Anpassungskurven an die Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  des schnellen Prozesses nach dem Arrhenius-Gesetz und liefern jeweils eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 0,24\text{ eV}$ . Ebenfalls eingezeichnet sind die Korrelationszeiten von B. Geil et al. [Gei05] von einer hexagonalen Eisprobe inkl. Arrhenius-Anpassungskurven (schwarze Kurven), welche bei einer pulslängenkorrigierten Evolutionszeit von  $t_p = 5,5\ \mu\text{s}$  gemessen sind. Die entsprechende Aktivierungsenergie für den schnellen Prozess ist  $E_a^{\text{Lit}} = 0,21\text{ eV}$  und für den langsamen Prozess  $E_a^{\text{Lit}} = 0,52\text{ eV}$ . Zusätzlich sind auch die longitudinalen Sauerstoff-Relaxationszeiten  $T_1$  eingezeichnet.

Es werden nun zuerst der schnelle Prozesse und in einem weiteren Unterabschnitt der langsame Prozess näher untersucht.

**Der schnelle Prozess** Der temperaturabhängige Verlauf der Korrelationszeiten erlaubt eine Beschreibung der Korrelationszeiten mit einer Arrhenius-Funktion.

Für die Sauerstoff-17-Daten ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 0,24 \pm 0,03$  eV und ein Vorfaktor von  $\tau_0 = 10^{-9,5 \pm 0,6}$  s. Die Streckungsparameter  $\beta^{(f)}$  nehmen mit fallender Temperatur von 0,62 auf 0,84 zu.

Eine numerische Anpassung der  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten liefert ebenfalls eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 0,24 \pm 0,01$  eV. Für den mittleren Vorfaktor ergibt sich der Wert  $\tau_0 = 10^{-9,3 \pm 0,1}$  s

Die vorausgegangen Messungen an hexagonalem Eis  $\text{I}_h$  von B. Geil et al. [Gei05] liefern eine kleinere Aktivierungsenergie für den schnellen Prozess. Sie beträgt  $E_a^{\text{Lit}} = 0,21$  eV. Der Vorfaktor ist mit einem Wert von  $\tau_0 = 6500$  ps  $\approx 10^{-8,2}$  s deutlich höher. Während also bei den Aktivierungsenergien nur ein leichter Unterschied zwischen den von mir und den von B. Geil et al. gemessenen Daten besteht, ist bei den Vorfaktoren ein deutlicher Unterschied auszumachen. Wie kann dies erklärt werden?

Zunächst einmal muss angemerkt werden, dass in [Gei05]  $\text{D}_2\text{O}$  mit einer Reinheit von 99,9% von der Fa. Merck zur Herstellung der hexagonalen Eisproben verwendet wurde. In dem genannten Artikel wird aber schon erwähnt, dass bei verschiedenen hexagonalen Eisproben bereits eine signifikante Abweichung der Absolutwerte der Korrelationszeiten vorliegen kann. Diese Abweichungen liegen bei einem Faktor von bis zu Zwei. Somit kann es selbst bei dem gleichen Ausgangsstoff durch Unterschiede z.B. in der Reinheit der Probenröhrchen oder durch Unterschiede in der Kristallisation zu abweichenden Vorfaktoren  $\tau_0$  kommen.

Die von mir verwendete hexagonalen Eisprobe ist ein Gemisch aus  $\text{D}_2\text{O}$  mit einer Reinheit von 99% der Fa. Sigma-Aldrich und aus zu 42,5% mit Sauerstoff-17 angereicherten Wasser des gleichen Reinheitsgrades. Somit besteht insbesondere im Reinheitsgrad ein Unterschied zwischen den von mir und der von B. Geil verwendeten Proben. Bestimmte Unreinheiten können bereits bei geringen Konzentrationen einen hohen Einfluss auf die Punktdefektkonzentration im Kristallgitter und somit auf die dynamischen Eigenschaften haben [Pet99, Kap. 5.4]. Auch die Isotopenzusammensetzung könnte einen Einfluss auf die Dynamik haben. Hinweise darauf, dass deuterierte Wassermoleküle langsamer sein könnten als protonierte Wassermoleküle liefern die Erkenntnisse aus [Kö15].

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass eine Vielzahl hexagonaler Eis-Proben aus struktureller und dynamischer Sicht ein ähnliches bzw. gemeinsames Verhalten zeigen. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien im Rahmen des Fehlers lassen darauf schließen. Der Bewegungsprozess an sich ist somit vermutlich immer derselbe, nämlich eine lokale Reorientierung des Wassermoleküls, welche durch Bjerrum-Defekte getrieben wird. Dadurch, dass die Vorfaktoren allerdings hohe Unterschiede aufweisen, sei angenommen, dass der ausschlaggebende Effekt für die unterschiedlichen Vorfaktoren  $\tau_0$  die Konzentration

der Punktdefekte ist. Aus der unterschiedlichen Reinheit der Probenröhrchen sowie der Wasserproben resultieren unterschiedliche Defektkonzentrationen, welche einen Einfluss auf die Zeitskala des Bewegungsprozesses haben.

Die Streckungsparameter aus den Sauerstoff-Messungen entsprechen im Rahmen des Fehlers jenen aus den Deuteronen-Messungen. Eine nähere Analyse der leichten Nicht-Exponentialität erfolgt in dem Abschn. 5.2.2 des Diskussionskapitels.

**Der langsame Prozess** Ein Vergleich des qualitativen temperaturabhängigen Verlaufs der von mir gemessenen Sauerstoff-17- und Deuteronen-Korrelationszeiten zeigt ein ähnliches Verhalten der Reorientierungszeitskalen der entsprechenden EFGs. Analog zu den Ausführungen beim langsamen Prozess der THF-Clathrat-Hauptprobe, kann dies als ein Indiz angesehen werden, welches die Behauptung stützt, dass auch der langsame Prozess mit der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-NMR detektierbar ist. Auf eine quantitative Analyse der Werte wird hier allerdings verzichtet, da alle Werte, bis auf den bei der niedrigsten Temperatur, maximal eine Größenordnung kleiner als die longitudinalen Relaxationszeiten sind. Dies kann im ungünstigsten Fall dazu führen, dass numerische Anpassungen zu hohe Korrelationszeiten liefern.

Im untersuchten Temperaturbereich ist weder für die Sauerstoff-17 noch für die von mir bestimmten Deuteronen-Korrelationszeiten eine numerische Anpassung nach dem Arrhenius-Gesetz sinnvoll. Die Aktivierungsenergie, welche sich aus dem zu höheren Temperaturen vergrößerten Intervall der von B. Geil et al. gemessenen Deuteronen-Daten ergibt, beträgt  $E_a^{\text{Lit}} = 0,52 \text{ eV}$ . Der Vorfaktor hat einen Wert von  $\tau_0 = 15 \text{ fs}$ . Genau wie bei den Daten von B. Geil et al. ist in dem von mir gemessenen Temperaturbereich auch bei meinen Daten eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten zu beobachten.

Auf den Verlauf der Streckungsparameter  $\beta^{(s)}$  wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen, zumal für die Sauerstoff-Daten die Streckungsparameter auf Eins festgelegt werden müssen. Dies ist notwendig, da ansonsten keine vernünftige numerische Anpassung an die Daten möglich ist. Das würde sich durch eine Divergenz der numerischen Anpassung oder durch unrealistische Werte für die Parameter  $\tau_c^{(s)}$  und  $\beta^{(s)}$  äußern.

## Evolutionszeitabhängige Messungen

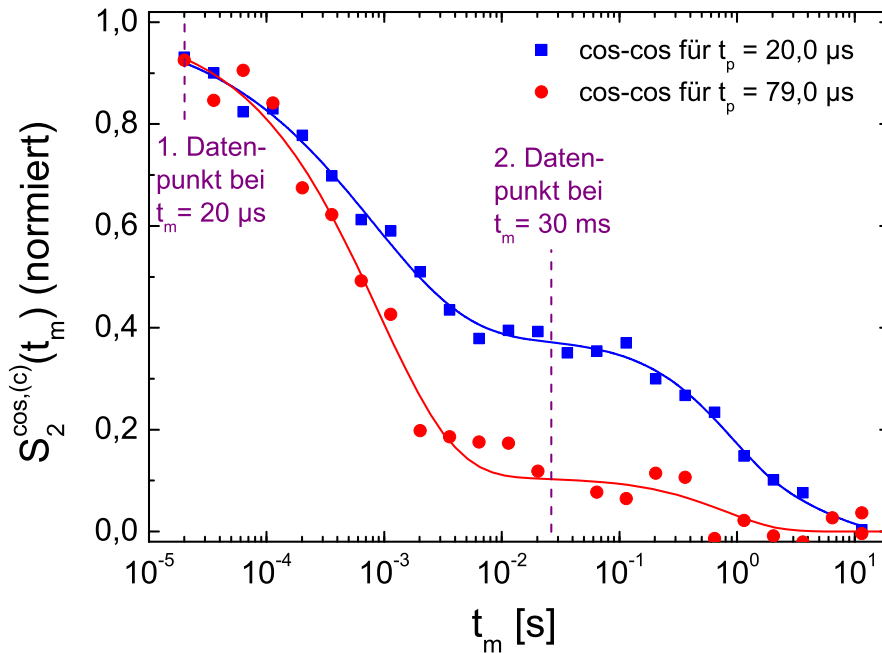
**Endzustandskorrelationen** Mit der gleichen zeitsparenden Methode wie in Abschn. 4.1.4 wird bei einer Probertemperatur von 187 K der Verlauf der beiden  $^{17}\text{O}$ -Endzustandskorrelationen  $Z^{\cos,(f)}(t_p)$  und  $Z^{\sin,(f)}(t_p)$  bestimmt. Allerdings wird im Vergleich zur Methode

für das THF-Clathrat-Hydrat die Anzahl der mischzeitabhängigen Datenpunkte pro Evolutionszeit noch weiter reduziert, nämlich von fünf auf zwei. Der Verlauf von  $Z^{\cos,(f)}(t_p)$  und  $Z^{\sin,(f)}(t_p)$  wird dann über eine vereinfachte Auswertungsmethode approximiert, bei der die Amplituden der beiden Mischzeiten durcheinander dividiert werden. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zur Auswertung bei der THF-Clathrat-Hauptprobe, welcher sich durch die Reduktion der mischzeitabhängigen Datenpunkte ergibt.

Die beschriebene Vereinfachung erlaubt eine noch weitere Reduktion der Messzeit. Zum einen werden pro Evolutionszeit nur zwei anstatt fünf geeignet gewählte Mischzeiten benötigt, womit bereits eine Reduktion der Messzeit um 60% erreicht wird. Zum anderen ergibt sich dadurch, dass kein vollständiges  $\tau_c^{(f)}(t_p)$ -Profil bestimmt werden muss, noch eine zusätzliche Zeitersparnis. Es sei allerdings an dieser Stelle betont, dass diese weitere Vereinfachung lediglich gewählt wird, um den qualitativen Verlauf der Endzustandskorrelation wiederzugeben. Für eine genauere Analyse wird das Vorgehen, welches in Abschn. 4.1.4 für das THF-Clathrat-Hydrat verwendet wird, empfohlen. Die vereinfachte Auswertungsmethode ist auch beim THF-Clathrat-Hydrat getestet worden, vgl. Abb. A.6 im Anhangsabschn. A.3. Es ist zu sehen, dass sich die dadurch erhaltenen Endzustandskorrelationskurven nicht wesentlich von denen, welche über die genauere numerische Anpassung an fünf Messpunkte erhalten werden, unterscheiden. Somit ist diese vereinfachte Auswertungsmethode gut zur Approximation geeignet.

Es werden in einem weiten Evolutionszeit-Intervall von  $t_p = 6,0 \mu\text{s}$  bis  $93,0 \mu\text{s}$  mit einer Schrittweite von  $\Delta t_p = 1,5$  bis  $3,0 \mu\text{s}$  bei den Mischzeiten  $t_m = 20 \mu\text{s}$  und  $t_m = 30 \text{ms}$  Datenpunkte der cos-cos und sin-sin-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktionen aufgenommen. Die Messungen sind in einem Intervall von  $t_p = 6,0 \mu\text{s}$  bis  $18,0 \mu\text{s}$  mit einer Vier- und im Intervall von  $t_p = 12,0 \mu\text{s}$  bis  $93,0 \mu\text{s}$  mit einer Dreipulsfolge durchgeführt worden. Die hohe Mischzeit von  $t_m = 30 \text{ms}$  ist so gewählt, dass sich die Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion im Plateau des schnellen Prozesses befindet und dieses auch nahezu unbeeinflusst ist vom langsamen Prozess. Es gilt exemplarisch für eine Evolutionszeit von  $t_p = 20 \mu\text{s}$ , bei der eine komplette cos-cos-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion aufgenommen wurde:  $\tau_c^{(f)} = 0,8 \text{ms} \ll t_m = 30 \text{ms} \ll \tau_c^{(s)} = 1,0 \text{s}$ . Die entsprechende sin-sin-Funktion liefert:  $\tau_c^{(f)} = 0,9 \text{ms} \ll t_m = 30 \text{ms} \ll \tau_c^{(s)} = 1,0 \text{s}$ . In Abb. 4.30 sind exemplarisch zwei vollständige cos-cos-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktion dargestellt, um die Wahl der beiden Mischzeiten zu motivieren.

Die mit der vereinfachten Auswertungsmethode erhaltenen Kurven sind in Abb. 4.31 dargestellt. Zusätzlich werden für die Evolutionszeiten  $t_p = \{12 \mu\text{s}; 20 \mu\text{s}; 79 \mu\text{s}\}$  die Endzustandskorrelationen eingezeichnet, welche sich aus den numerischen Anpassungen nach Gl.(2.75) an vollständig aufgenommenen cos-cos-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktionen erge-



**Abbildung 4.30.:** Verlauf der  $^{17}\text{O}$ -cos-cos-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion von der hexagonalen Eisprobe für eine Evolutionszeit von  $t_p = 20\ \mu\text{s}$  und  $t_p = 79\ \mu\text{s}$  bei einer Temperatur von 187 K. Die beiden Funktionen werden gezeigt, um die Wahl der beiden Datenpunkte bei den Mischzeiten  $t_m = 20\ \mu\text{s}$  und  $t_m = 30\ \text{ms}$  für die vereinfachte Auswertungsmethode zu motivieren.

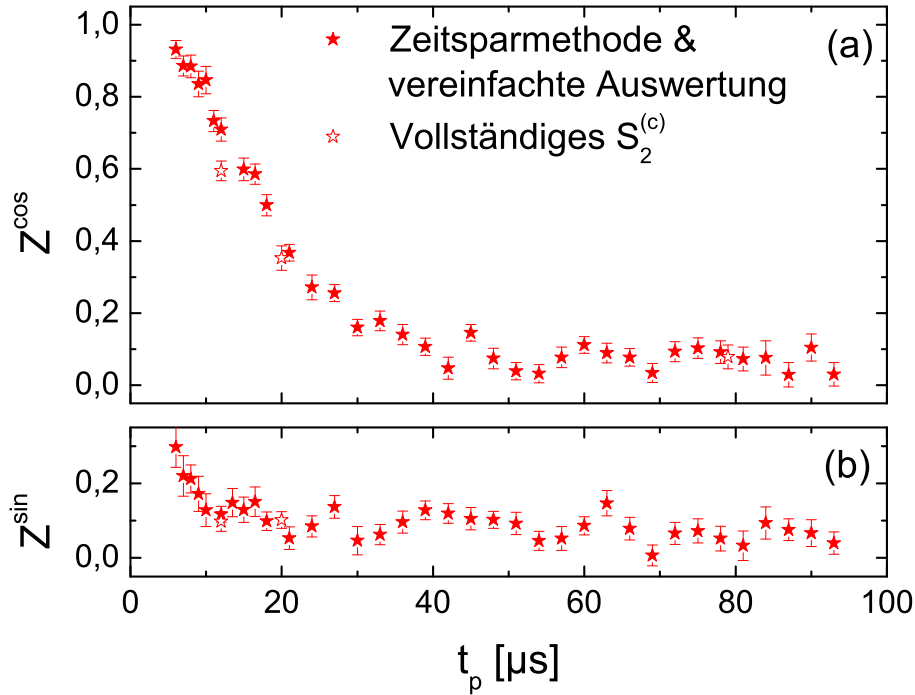
ben, sowie die entsprechenden  $Z$ -Werte der sin-sin-Funktionen bei den Evolutionszeiten  $t_p = \{12; 20\}$ .

Die  $Z^{\text{cos,(f)}}(t_p)$ -Kurve startet für  $t_p = 6,0\ \mu\text{s}$  mit einem Wert von  $Z^{\text{cos,(f)}} = 0,93$  und fällt bis zu der Evolutionszeit von  $42,5\ \mu\text{s}$  auf einen Wert von  $0,05$  ab. Ab dieser Evolutionszeit ist eine Oszillation der Kurve um einen mittleren Wert von  $Z^{\text{cos,(f)}} = 0,07 \pm 0,03$  zu beobachten.

Die  $Z^{\text{sin,(f)}}(t_p)$ -Kurve hingegen startet bei einem Plateauwert von  $Z^{\text{sin,(f)}} = 0,30$  in einem Intervall der Evolutionszeiten  $t_p = 6,0\ \mu\text{s}$  bis  $10,5\ \mu\text{s}$ . Bis zu der Zeit  $t_p = 21,0\ \mu\text{s}$  fällt sie auf einen Wert um  $0,05$  ab und schwankt dann ab dieser Evolutionszeit um einen mittleren Wert von  $Z^{\text{sin,(f)}} = 0,08 \pm 0,03$ .

Der Verlauf der Endzustandskorrelationen ähnelt dem Verlauf aus Abb. 4.14 für die THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe. Dies liegt daran, dass der schnelle Prozess bei beiden Proben einem lokalen Reorientierungsprozess des Wassermoleküls in einer nahezu tetraedrischen zugeordnet werden kann. Näheres dazu ist in den Abschn. 5.1 und 5.3.2 zu finden.

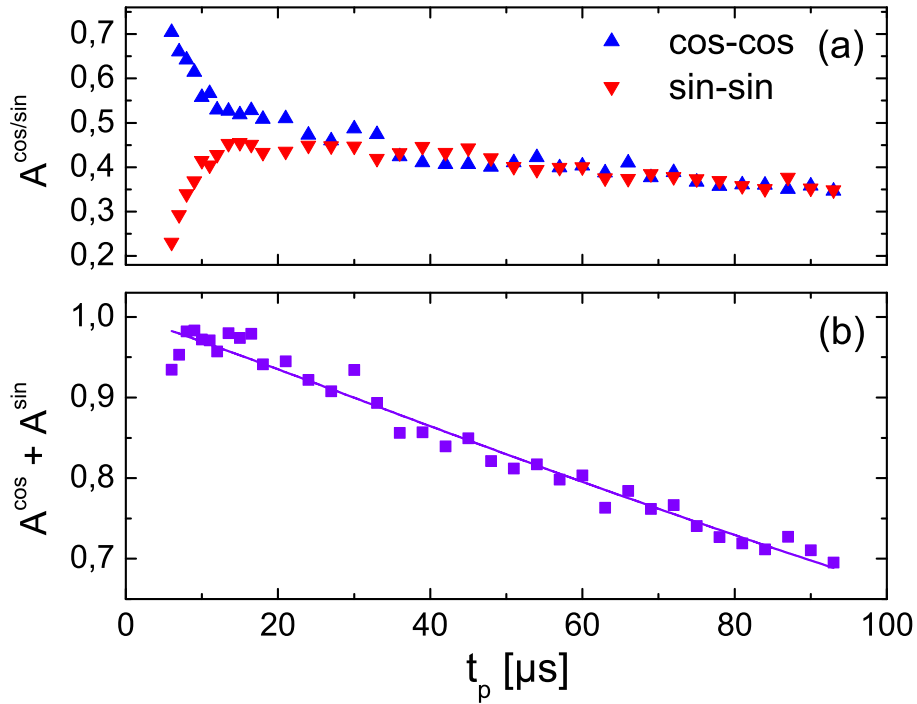




**Abbildung 4.31.:** Verlauf der cos-cos- (a) und sin-sin-Endzustandskorrelationen (b) von der hexagonalen Eisprobe in Abhängigkeit von  $t_p$  bei einer Temperatur von 187 K. Gezeigt werden sowohl die Endzustandskorrelationen, welche mit der Zeitsparmethode aufgenommen werden, als auch jene welche durch die Messung einer vollständigen Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion  $S_{2,I}^{(c)}$  zur Kontrolle des Verlaufs erhalten werden.

**Anfangskorrelationen** Zusätzlich zur Bestimmung der Endzustandskorrelationen, kann mit den Daten für die Mischzeit  $t_m = 20 \mu\text{s}$  der Verlauf der Anfangskorrelationen  $A^{\text{cos},(f)}(t_p)$  und  $A^{\text{sin},(f)}(t_p)$  in Abb. 4.32(a) betrachtet werden. Für die Summe der Anfangskorrelationen gilt unter Ausschluss der transversalen Relaxation  $A^{\text{cos},(f)}(t_p) + A^{\text{sin},(f)}(t_p) = 1$ , vgl. Gl. (2.82) in Abschn. 2.7.2. Da die Summe allerdings gerade mit dieser transversalen Relaxationszeit  $T_2$  zerfällt, kann diese auch für dessen Bestimmung genutzt werden.

Durch eine numerische Anpassung der Gl. (2.100) an die Summe  $A^{\text{cos},(f)}(t_p) + A^{\text{sin},(f)}(t_p)$  mit einem festen Plateauwert  $M_P = 0$  wird  $(T_2^A|\beta^A) = (450 \pm 39 \mu\text{s}|1,1 \pm 0,1)$  erhalten. Der Verlauf der Summe sowie die Anpassung sind in Abb. 4.32(b) dargestellt. Ein Vergleich mit  $(T_2|\beta) = (486 \pm 19 \mu\text{s}|1,1 \pm 0,1)$ , welches mit der Auswertung einer Hahn-Echo-Messung erhalten wird, zeigt eine gute Übereinstimmung, da der relative Fehler von  $T_2^A$  bei  $\pm 39 \mu\text{s}$  liegt.



**Abbildung 4.32.:** Anfangskorrelationen von der hexagonalen Eisprobe bei einer Temperatur von 187 K. Bild (a) zeigt die normierten Anfangskorrelationen  $A^{\text{cos},(f)}(t_p)$  und  $A^{\text{sin},(f)}(t_p)$ , welche aus der Zeitsparmethode resultieren. In Bild (b) ist die Summe  $A^{\text{cos},(f)}(t_p) + A^{\text{sin},(f)}(t_p)$  zusammen mit der Anpassungskurve zur Bestimmung von  $T_2$  zu sehen.

## 5. Diskussion

Das Diskussionskapitel dient dazu, die in dem Kapitel 4 ausgewerteten Messergebnisse zu interpretieren und in einem größeren Rahmen miteinander zu vergleichen. Dabei soll zum einen die Anwendbarkeit der stimulierten Zentrallinien-Echo-Spektroskopie und der auf ihr aufbauenden Methoden auf stark quadrupolar gestörte Kerne bewertet werden. Zum anderen sollen die Sauerstoff-17-Ergebnisse insbesondere am THF-Clathrat-Hydrat und am hexagonalen Eis mit bereits bekannten Ergebnissen und Modellen in Bezug gesetzt werden. Der Schwerpunkt der Diskussion wird dabei hauptsächlich auf dem schnellen Prozess liegen. Aufgrund der detaillierten Untersuchung der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe in dieser Arbeit, wird diese auch einen entsprechend hohen Stellenwert in der Diskussion einnehmen. Als Vorgreif sei erwähnt, dass es sich bei dem schnellen Prozess sowohl in der Clathrat-Probe als auch im hexagonalen Eis um einen lokalen Reorientierungsprozess des Wassermoleküls handelt [Fuj88, Gei05, Kir03b]. Neben dem schnellen Prozess existiert noch ein langsamer langreichweitiger Prozess [Gei05, Kir03b]. Für beide Prozesse spielen Punktdefekte eine entscheidende Rolle.

Dieses Kapitel ist in mehrere Teilabschnitte gegliedert. Im ersten Abschnitt wird ein einfaches Bewegungsmodell für den schnellen Prozess vorgestellt. Dieses Modell dient als Grundlage für Random-Walk-Simulationen, mit dessen Hilfe der Verlauf der Sauerstoff-17-Endzustandskorrelation an beiden Proben sowie die grundlegende spektrale Form des zweidimensionalen Sauerstoff-17-Austauschspektrums am THF-Clathrat-Hydrat im letzten Teilabschnitt erklärt werden kann. Der zweite Abschnitt geht detaillierter auf das Arrhenius-Verhalten sowie auf die Nicht-Exponentialität des schnellen Prozesses ein. Der langsame Prozess wird ebenfalls kurz erörtert. Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit der Sprunggeometrie des lokalen Prozesses. Zu Beginn wird auf den Einfluss der heteronuklearen Dipolwechselwirkung, der zweitstärksten internen Wechselwirkung, auf die Sauerstoff-17-Messdaten eingegangen. Diese Wechselwirkung muss berücksichtigt werden, um anschließend den Verlauf der Endzustandskorrelation an beiden Probensystemen sowie die grundlegende spektrale Form des zweidimensionalen Austauschspektrums am THF-Clathrat-Hydrat mit den Simulationen vergleichen und somit besser verstehen zu können.

## 5.1. Ein einfaches Bewegungsmodell für den lokalen Prozess

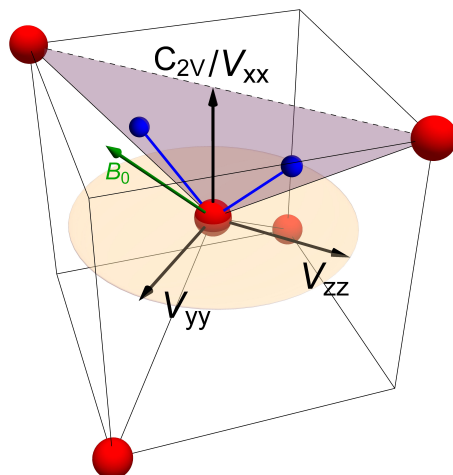
Aus den Deuteronen-Arbeiten am THF-Clathrat-Hydrat [Kir03b] und am hexagonalen Eis [Fuj88, Gei05] ist bekannt, dass es sich bei dem schnellen Prozess, welcher mit den Sauerstoff-17-Zentrallinien-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen detektiert werden kann, um einen lokalen Reorientierungsprozess des Wassermoleküls in einer nahezu tetraedrischen Umgebung handelt. Solch eine nahezu tetraedrische Umgebung charakterisiert die lokalen Umgebungen von 16 der 17 bis heute experimentell herstellbaren kristallinen Eisphasen. Beim hexagonalen Eis beispielsweise ist dies mit Röntgenbeugungsexperimenten bestätigt worden [Bra21]. Das Gleiche gilt auch für die lokale Struktur von Clathrat-Hydraten [McM90]. Im relativen Vergleich ist allerdings die lokale tetraedrische Symmetrie für das hexagonale Eis besser erfüllt. Nichtsdestotrotz ist die Näherung auch laut  $^{17}\text{O}$ -Linienformanalysen [Ba11] gut für das THF-Clathrat-Hydrat geeignet.

In diesem Abschnitt wird nun ein einfaches Bewegungsmodell vorgestellt, welches auf einer lokalen Bewegung in einer Tetraederumgebung basiert. Es ist ein 6-Platz-Modell, das zusammen mit Random-Walk-Simulationen dazu dient den Verlauf der Sauerstoff-17-Endzustandskorrelationen sowohl am THF-Clathrat-Hydrat als auch am hexagonalen Eis in Abschn. 5.3.2 sowie das zweidimensionale Austauschspektrums am Clathrat-System in Abschn. 5.3.3 besser einordnen zu können. Nach der Vorstellung des einfachen Modells werden noch zwei weitere lokale Bewegungsmodelle aus den Quellen [Gei05, Ba11, Yam14] vorgestellt und mit dem einfachen Modell verglichen. Es wird sich zeigen, dass diese beiden Modelle unter bestimmten Annahmen in das 6-Platz-Modell übergehen.

### 5.1.1. Beschreibung des einfachen Bewegungsmodells

Ein Wassermolekül befindet sich im Zentrum eines Tetraeders, während die Tetraederecken von den Sauerstoffatomen der benachbarten Wassermoleküle besetzt werden, vgl. Abb. 5.1. Das Wassermolekül kann nun in dieser lokalen Tetraederumgebung sechs verschiedene Orientierungen annehmen. Bei jeder Orientierung befindet sich das Wassermolekül in einer O–O–O-Ebene, welche aus dem Sauerstoffatom im Zentrum des Tetraeders und je zwei Sauerstoffatomen der Tetraeder- bzw. Würfecken gebildet wird. Zu jeder Wassermolekülorientierung gehört eine von sechs Ebenen. In Abb. 5.1 ist eine beliebige Orientierung zusammen mit der zugehörigen Ebene gekennzeichnet. Zur weiteren Anschauung sei erwähnt, dass die vier benachbarten Sauerstoffatome nicht nur die vier Ecken

eines Tetraeders bilden, sondern auch vier von acht Ecken eines Würfels. Bei jeder der sechs Wassermolekülorientierung, steht der Richtungsvektor der  $C_{2v}$ -Symmetrieachse des Wassermoleküls senkrecht auf einer Würfel­fläche. Jeder Orientierung kann dabei genau eine Würfel­fläche zugeordnet werden.



**Abbildung 5.1.:** Lokale tetraedrische Sauerstoffumgebung eines Wassermoleküls in einem Eiskristall oder einem eisähnlichen Kristall. Die roten Kugeln sind Sauerstoffatome zugeordnet und die blauen Sphären Wasserstoffatome. Zu sehen ist eine durchscheinende dunkelblaue Ebene, mit der die Orientierung eines Wassermoleküls hervorgehoben werden soll. Die scheibenähnliche gelbe Ebene illustriert die Orientierung sowie die „Form“ des  $^{17}\text{O}$ -EFG-Tensors relativ zu dem gegebenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül. Die Absolutwerte der beiden größten Komponenten  $V_{zz}$  und  $V_{yy}$  des EFG Tensors im Hauptachsensystem sind aufgrund des Asymmetrieparameters von  $\eta^{17\text{O}} = 0,935$  nahezu gleich. Die kleinste Komponente  $V_{xx}$  ist im Vergleich zu den anderen beiden verschwindend klein. Der Richtungsvektor der  $V_{xx}$ -Komponente ist identisch mit der  $C_{2v}$ -Symmetrieachse des Wassermoleküls. In dem Bild ist außerdem eine beliebige Orientierung eines externen magnetischen Feldes  $B_0$  markiert. Der gesamte gezeigte Ausschnitt stellt aus Sicht des zentralen Sauerstoffatoms die 1. Koordinationsschale dar.

Für alle sechs Plätze gibt es streng genommen zwei Orientierungsmöglichkeiten für das Wassermolekül, falls die beiden kovalent gebundenen Protonen voneinander unterscheidbar sind. Diese Unterscheidbarkeit kommt im Ratcliffe-Modell zum Tragen und wird im nächsten Abschnitt näher erläutert. Um das Modell einfach zu halten wird angenommen, dass die Protonen nicht unterscheidbar sind.

Wie in Abb. 5.1 angedeutet, besteht eine Abweichung des H-O-H-Öffnungswinkels  $\alpha_{\text{HOH}}$  des Wassermoleküls vom Tetraederwinkel  $\alpha_{\text{OOO}} = 109,47^\circ$ . Für das Modell wird die Annahme getroffen, dass bei jeder Wassermolekülorientierung der Richtungsvektor der  $C_{2v}$ -Symmetrieachse senkrecht auf einer Würfel­fläche steht. Diese Annahme ist kompatibel

mit dem 12-Platz-Modell von B. Geil et al., welches näher in Abschn. 5.1.3 beschrieben wird. Unter dieser Voraussetzung wird die Anzahl an Wassermolekülorientierungen durch  $\alpha_{\text{HOH}} \neq \alpha_{\text{OOO}}$  nicht weiter verändert.

Welche Rolle spielt nun der Sauerstoff-17-EFG-Tensor des Wassermoleküls in diesem 6-Platz-Modell? Im THF-Clathrat-Hydrat sowie im hexagonalen Eis ist der zum Sauerstoff-17-Isotop gehörige EFG-Tensor durch einen Asymmetrieparameter im Bereich von  $\eta^{17\text{O}} = 0,935$  bis  $\eta^{17\text{O}} = 0,95$  [Spi69, Ba11, Yam14] quantifiziert. Diese hohe Asymmetrie führt zu einem oblaten EFG-Tensor, vgl. Abb. 5.1. Da  $0 < \eta^{17\text{O}} < 1$  ist, können alle sechs Wassermolekülorientierungen sechs unterschiedlichen Tensororientierung zugeordnet werden, welche mit der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung unterscheidbar sind. Die Zentrallinien-Sauerstoff-17-NMR ist somit auf die Bewegung des gesamten Wassermoleküls sensitiv.

Für einen Kristalliten werden die sechs unterscheidbaren Positionen durch entsprechende Euler-Winkel festgelegt. Diese sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Das Pulvermittel wird in einer Random-Walk-Simulation, s. dazu Abschn. A.2.5, durch die Bestimmung einer zufälligen Orientierung des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  generiert. Ausführlichere Informationen zum Ablauf der Random-Walk-Simulation sind im Abschn. A.2.5 des Anhangs zu finden. Was sind nun die weiteren Rahmenbedingungen für die Simulation?

Orientierung	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]
1	0	0	0
2	215,2644	60	35,2644
3	144,7356	60	324,7356
4	35,2644	60	215,2644
5	324,7356	60	144,7356
6	90	90	90

**Tabelle 5.1.:** Euler-Winkel für alle sechs möglichen Wassermolekülorientierungen in einer Tetraederumgebung. Die Werte sind aus [Ba11] entnommen.

Ein wichtiger Punkt ist, dass das einfache Bewegungsmodell in dieser Arbeit für den Grenzfall benötigt wird, bei dem die Mischzeit  $t_m$  in einem stimulierten Echoexperiment deutlich größer als die Korrelationszeit  $\tau_c^{(f)}$  des schnellen Prozesses ist ( $t_m \gg \tau_c^{(f)}$ ). In solch einem Fall ist die Kenntnis eines genauen Übergangspfads zwischen den unterschiedlichen Wassermolekülorientierungen nicht nötig, da die Start- und Endpositionen während der Evolutions- und Detektionszeit unkorreliert sind. Eine weitere Annahme ist dabei,

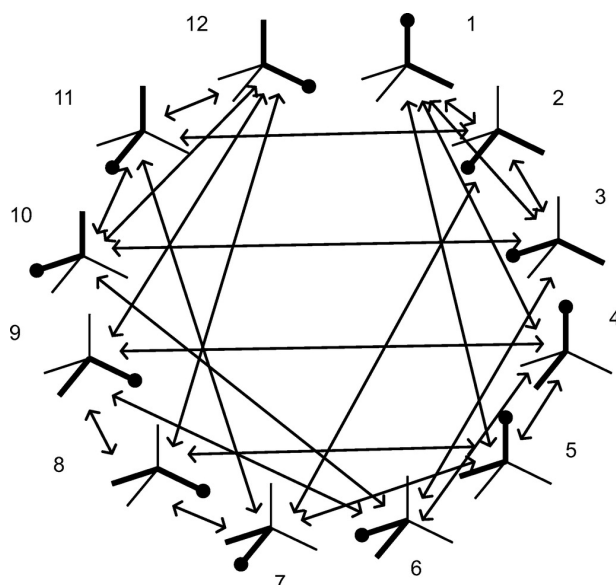
dass alle Orientierungen gleich stark besetzt sind. Hinzu kommt die Annahme, dass jede Wassermolekülorientierung durch die gleichen EFG-Parameter charakterisiert wird.

In den nächsten beiden Abschnitten erfolgt ein Vergleich des Modells mit dem Ratcliffe-Modell [Ba11, Yam14], welches auf der Grundlage von Sauerstoff-17-Zentrallinien-Messungen entwickelt worden ist sowie mit dem 12-Platz-Modell von B. Geil et al. [Gei05], welches auf der Grundlage von Deuteronen-Messungen entstanden ist.

### 5.1.2. Bewegungsmodell von Ratcliffe et al.

Von C. Ratcliffe et al. existiert ein Modell, welches für die Beschreibung von dynamischen Austauscheffekten der  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinie bei hexagonalen Eis  $\text{I}_h$  und THF-Clathrat-Hydrat Verwendung findet [Ba11, Yam14]. Abweichungen der Tetraeder- und Wassermolekülöffnungswinkel werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Es werden allerdings die beiden kovalent gebundenen Wasserstoffatome des Wassermoleküls voneinander unterschieden, wodurch sich zwölf verschiedene Orientierungen ergeben. Von den Autoren wird postuliert, dass von einer Ausgangsorientierung des Wassermoleküls über eine Rotation um eine seiner beiden O–H-Achsen vier neue Orientierungen erreichbar sind, s. dazu Abb. 5.2. Im Grenzfall  $t_m \gg \tau_c^{(f)}$ , für welches das im vorherigen Abschnitt vorgestellte 6-Platz-Modell konzipiert ist, spielen dann allerdings auch bei diesem Modell die genauen Übergänge von einer Orientierung in die andere keine Rolle. Sind auch noch die Wasserstoffatome in diesem Modell nicht unterscheidbar, so ergibt sich das einfache 6-Platz-Modell.

Es muss allerdings an dieser Stelle bereits der Aspekt aufgegriffen werden, dass die in dieser Arbeit verwendeten Proben aus  $\text{D}_2\text{O}$ -,  $\text{DHO}$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Isotopomeren bestehen. Eine Unterscheidbarkeit der Protonen ist somit durch das Vorhandensein von  $\text{DHO}$ -Isotopomeren in der hexagonalen Eis und der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe selbstverständlich gegeben. Diese Unterscheidbarkeit kann sich gegebenenfalls auf die Eigenschaften des  $^{17}\text{O}$ -EFG-Tensors auswirken, welche wiederum eine Unterscheidbarkeit von zwölf anstatt von nur sechs Wassermolekülorientierungen erlauben könnte. Hinweise darauf geben die Quadrupolkopplungskonstante von  $C_Q = 6,66 \pm 0,10$  MHz an  $\text{D}_2^{17}\text{O}$  [Spi69] bei einer Temperatur von 253 K sowie jene mit einem Wert von  $C_Q = 6,43$  MHz an  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  [Ba11] bei 150 K. Inwiefern die Unterschiede von der Temperatur und von der Isotopenzusammensetzung abhängen, konnte durch eine intensive Literaturrecherche nicht geklärt werden. Aus diesen sowie aus Gründen der Vereinfachung, welche in dem einfachen 6-Platz-Modell verwendet werden, wird der einfache Fall einer Nicht-Unterscheidbarkeit angenommen.



**Abbildung 5.2.:** Das Ratcliffe-12-Platz-Modell für die möglichen Wassermolekülorientierungen in hexagonalen Eis und THF-Clathrat-Hydrat. Falls die beiden kovalent gebundenen Wasserstoffatome eines Wassermoleküls unterscheidbar sind ergeben sich 12 unterschiedliche Orientierungen für ein Wassermolekül in einer perfekten Tetraederumgebung. Die dicken Linien kennzeichnen kovalente O–H-Bindungen, während die dünneren Linien die Wasserstoffbrückenbindungen kennzeichnen. Die Pfeile kennzeichnen die Übergänge von einer Position  $i$  zu einer Position  $j$  via einer Drehung um eine der beiden kovalenten O–H-Bindungsachsen. Das Bild ist aus [Ba11] entnommen.

### 5.1.3. Bewegungsmodell von B. Geil et al.

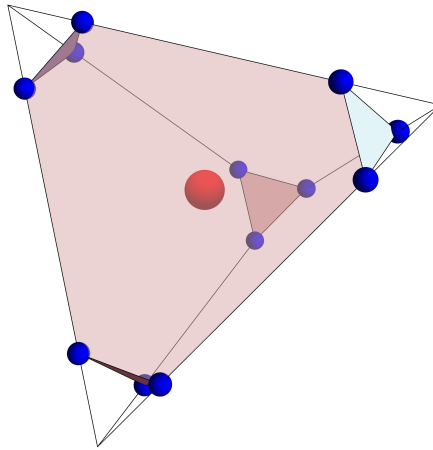
Bevor auf das Bewegungsmodell von B. Geil et al. [Gei05] eingegangen wird, soll zunächst kurz auf die Deuteronen-NMR in Hinblick auf die Wassermoleküldynamik eingegangen werden.

Die Deuteronen-NMR ist sensitiv auf die Bewegung der O–D-Bindungsachse. Wird die Näherung  $\alpha_{\text{OOO}} = \alpha_{\text{HOH}}$  verwendet, so kann jede O–D-Bindungsachse vier verschiedene Positionen annehmen. Jede Verbindungsstrecke zwischen dem zentralen Sauerstoffatom und einer der vier benachbarten Sauerstoffatome in einer Tetraederumgebung gibt eine Orientierungsrichtung der Bindungsachse vor, vgl. Abb. 5.2.

Da bei der  $^2\text{H}$ -NMR an Eis- und eisartigen Systemen die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung als Sonde zur Detektion von dynamischen Prozessen dient, können prinzipiell sogar zwölf verschiedene Positionen unterschieden werden. Das liegt daran, dass der zugehörige Deuteronen-EFG-Tensor aufgrund des Asymmetrieparameters  $\eta^{2\text{H}} = 0,10$  [Wal64, Dav78] eine leichte Abweichung von einer Axialsymmetrie aufweist. Somit ergeben sich zwölf verschiedene EFG-Orientierungen und dementsprechend zwölf mit der NMR unterscheidbare



Positionen. Diese verschiedenen Positionen entsprechen exakt denjenigen, welche in der zum Ratcliffe-Modell zugehörigen Abb. 5.2 visualisiert sind. Um die Situation für eine O–D-Bindungsachsausrichtung klar zu machen, sei exemplarisch auf die Positionen 1, 4 und 5 in dieser Abbildung verwiesen. Für eine ausgezeichnete O–D-Orientierung existieren drei verschiedene Wassermolekülorientierungen und dementsprechend drei verschiedene EFG-Orientierungen. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die relativ schwache Asymmetrie des  $^2\text{H}$ -EFG-Tensors in guter Näherung vernachlässigt werden kann [Gei05, Kir03b].



**Abbildung 5.3.:** Das Bild zeigt das Geil-12-Platz-Modell, welches aus dem von B. Geil et al. publizierten Deuteronen-NMR-Artikel am hexagonalen Eis  $\text{I}_h$  [Gei05] adaptiert ist. In diesem Bild ist zur besseren Anschauung zum einen nur das zentrale Sauerstoffatom zu sehen und zum anderen ist die Länge der O-H-Bindungen größer gewählt als in der Abb. 5.1. Es handelt es sich also um einen vergrößerten Ausschnitt der angegebenen Abbildung. Jede der zwölf blauen Kugeln entspricht einer möglichen Position eines kovalent gebundenen Wasserstoffatoms. Die zwölf Orientierungen resultieren aus der Abweichung zwischen dem H-O-H-Winkel  $\alpha_{\text{HOH}}$  und dem Tetraederwinkel  $\alpha_{\text{OOO}}$ .

Deuteronen-Messungen in [Gei05] für das hexagonale Eis  $\text{I}_h$  haben gezeigt, dass hingegen die Abweichung des H-O-H-Öffnungswinkel  $\alpha_{\text{HOH}}$  des Wassermoleküls um ein paar Grad vom Tetraederwinkel  $\alpha_{\text{OOO}}$  einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf den evolutionszeitabhängigen Verlauf der Deuteronen-Endzustandskorrelation  $Z$  hat. Um den Verlauf der Endzustandskorrelationen erklären zu können, ist von den Autoren ein 12-Platz-Modell entwickelt worden. Dieses Modell ist in Abb. 5.3 visualisiert. Es ist allerdings kompatibel mit dem einfachen 6-Platz-Sprungmodell zur Beschreibung von meinen Sauerstoff-17-Daten, da sich in dem 12-Platz-Modell die Anzahl der sechs möglichen Wassermolekülorientierungen nicht ändert. Der Grund dafür ist, dass durch die Diskrepanz der Winkel  $\alpha_{\text{HOH}}$  und  $\alpha_{\text{OOO}}$  pro Tetraederkante lediglich zwei neue Positionen für die O–D-Bindungen entstehen. Das

Wassermolekül liegt aber nach wie vor in der gleichen O-O-O-Ebene. Der Vergleich der Abb. 5.1 und 5.3 sowie die Ausführungen im Abschn. 5.1.1 machen diesen Tatbestand klar.

#### 5.1.4. Zusammenfassung

Zusammenfassend haben das Geil-12-Platz-Modell und das Ratcliffe-12-Platz-Modell gemeinsam, dass sie sich aus Sicht des Sauerstoff-17-EFG-Tensors für den Grenzfall  $t_m \gg \tau_c^{(f)}$  auf das in 5.1 vorgestellte einfache 6-Platz-Modell reduzieren, falls folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Es wird die Näherung verwendet, dass die O–H-Achsen des Wassermoleküls nicht unterscheidbar sind.
2. Die Abweichung des H-O-H-Öffnungswinkels  $\alpha_{\text{HOH}}$  des Wassermoleküls von dem Tetraederwinkel  $\alpha_{\text{OOO}} = 109,47^\circ$  spielt keine Rolle.
3. Der Übergangspfad zwischen den einzelnen Orientierungen ist aufgrund des Grenzfalles  $t_m \gg \tau_c^{(f)}$  irrelevant.

In Abschn. 5.3 wird gezeigt, dass das vereinfachte Bewegungsmodell unter Hinzunahme der heteronuklearen Dipolwechselwirkung zwischen Sauerstoff-17 und Protonen sehr gut geeignet ist um den Verlauf der gemessenen Endzustandskorrelationen für das hexagonale Eis und das THF-Clathrat-Hydrat und die Form des zweidimensionalen Austauschspektrums der THF-Clathrat-Hydrat-Probe zu erklären.

## 5.2. Korrelationszeiten und Aktivierungsenergien

Die Messung von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen erlaubt es ultralangsame Bewegungsprozesse in Festkörpern zu untersuchen. Aus dem Verlauf der Funktionen lassen sich ohne zusätzliche Modellannahmen Korrelationszeiten  $\tau_c$  bestimmen, welche mit den Zeitkonstanten der Dynamik verknüpft sind. Folgt die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten einem Arrhenius-Gesetz, so lassen sich daraus die Aktivierungsenergie  $E_a$  sowie die inverse Anklopfrequenz  $\tau_0$  für einen Bewegungsprozess bestimmen. In den Abschn. 4.1.4 und 4.2.4 ist an einem THF-Clathrat-Hydrat sowie an einer hexagonalen Eisprobe für den schnellen Prozess gezeigt worden, dass die temperaturabhängigen  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Korrelationszeiten jeweils durch solch ein Arrhenius-Gesetz beschreibbar sind. Die Verläufe stimmen dabei gut mit jenen überein, welche mit der  $^2\text{H}$ -NMR erhalten worden sind.

In diesem Abschnitt soll nun detaillierter auf die Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede der  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Daten eingegangen werden. Es werden auch probenübergreifende Gemeinsamkeiten diskutiert. Zunächst wird im ersten Teilabschnitt auf den Arrhenius-Verlauf des schnellen lokalen Prozesses eingegangen und auf die diesem Prozess zugrunde liegenden mikroskopischen Mechanismen. Danach werden die unterschiedliche Sichtweisen auf die Bewegungsprozesse des Wassermoleküls näher durchleuchtet, welche davon abhängen, ob  $^{17}\text{O}$ - oder  $^2\text{H}$ -NMR betrieben wird. Der zweite Teilabschnitt diskutiert mögliche Ursachen für die Nicht-Exponentialität des lokalen Prozesses. In dem letzten Teilabschnitt wird kurz auf den zweiten und langsameren Bewegungsprozess eingegangen.

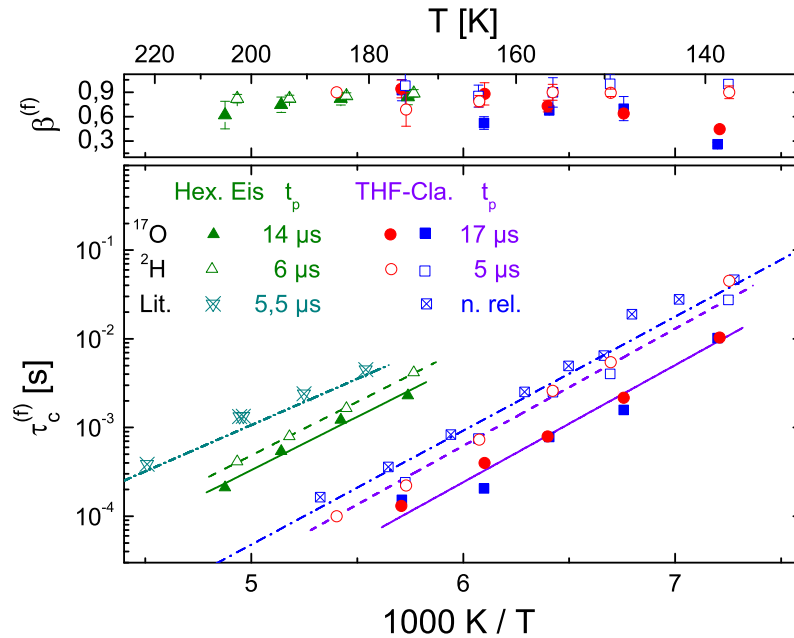
### 5.2.1. Arrhenius-Verlauf des schnellen lokalen Prozesses

In Abb. 5.4 ist ein Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  des schnellen Prozesses gegeben. Sowohl für die THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe, als auch für die hexagonale Eisprobe ist in dem untersuchten Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung zwischen den Sauerstoff- und Deuteronen-Messungen zu beobachten.

Ein Blick in Tab. 5.2 zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der von mir bestimmten Korrelationszeiten proben- und messmethodenübergreifend mit einer gemeinsame Aktivierungsenergie von  $E_a = 0,25 \pm 0,01$  eV beschrieben werden kann. Auf die signifikanten Unterschiede beim hexagonalen Eis zwischen den von mir gemessenen Daten und den Literaturdaten ist bereits im Abschn. 4.2.4 genauer eingegangen worden. Im Wesentlichen werden diese durch den Reinheitsgrad und die Individualität verschiedener Proben begründet.

		$E_a$ [eV]	$\tau_0$
THF-Clathrat-Hydrat	$^{17}\text{O}$	$0,26 \pm 0,02$	$2,9 \pm 0,3$ ps
	$^2\text{H}$	$0,26 \pm 0,02$	$7,5 \pm 0,5$ ps
	$^2\text{H}$ [Kir03b]	$0,255 \pm 0,003$	$18 \pm 6$ ps
Hexagonales Eis	$^{17}\text{O}$	$0,24 \pm 0,03$	$10^{-9,5 \pm 0,6}$ s
	$^2\text{H}$	$0,24 \pm 0,01$	$10^{-9,3 \pm 0,1}$ s
	$^2\text{H}$ [Gei05]	0,21	$10^{-8,2}$ s

**Tabelle 5.2.:** Überblick über die mittleren Aktivierungsenergien und Vorfaktoren, welche die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten des lokalen Prozesses von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe und der hexagonalen Eisprobe  $I_h$  wiedergeben. Zusätzlich sind Literaturdaten für beide Probensysteme angegeben.



**Abbildung 5.4.:** Arrhenius-Verlauf der Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  des schnellen Prozesses für die hexagonale Eis- und die THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe. Die Zeitkonstanten sowie die Streckungsparameter werden durch die Verwendung von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen mit der  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR erhalten. Beim Clathrat-Hydrat sind es cos-cos- (quadratische Symbole) und sin-sin-Messungen (kreisförmige Symbole). Bei der anderen Probe sind es ausschließlich cos-cos-Messungen (dreieckige Symbole). Offene Symbole mit Kreuzen sind Literaturdaten. Die Daten für eine hexagonale Eisprobe stammen aus [Gei05] und jene für eine THF-Clathrat-Hydrat-Probe aus [Kir03b]. Die Wahl der Evolutionszeit ist laut [Kir03b] nicht relevant (n. rel.), da die Korrelationszeiten kaum von der Evolutionszeit abhängen. In [Gei05] ist dies auch der Fall, allerdings ist für diese Daten die Evolutionszeit angegeben. Alle angegebenen Evolutionszeiten sind pulslängenkorrigierte Angaben. Das bedeutet, dass für diese Zeit in dieser Arbeit immer die endliche halbe Pulslänge des vorherigen und des nachfolgenden Pulses berücksichtigt werden. Die jeweiligen Geraden kennzeichnen die numerischen Anpassung an meine und an die Literaturdaten nach dem Arrhenius-Gesetz. Eine Übersicht über die Aktivierungsenergien  $E_a$  und inversen Anklopfrequenzen  $\tau_0$  ist in Tab. 5.2 zu finden.

### Ursachen des schnellen Prozesses

Der schnelle Prozess kann bei beiden Probensystemen durch eine lokale Reorientierung von Wassermolekülen in einer (nahezu) tetraedrischen Umgebung erklärt werden. Wie in Abschn. 3.2 näher erläutert wird, bildet das Vorhandensein von Bjerrum- und ionischen Defekten (vgl. Abb. 3.2) die Voraussetzung für Bewegungsprozesse auf Kristallgittern (Gitterdynamik). [Pet99, Kap. 4.4]

Bjerrum-Defekte ermöglichen sowohl beim hexagonalen Eis [Fuj88, Gei05] als auch beim THF-Clathrat-Hydrat [Kir03b] eine lokale Reorientierung von O–H-Bindungsachsen in einer Tetraderumgebung. Während auf dem Kristallgitter des hexagonalen Eises die lokale Reorientierung des Wassermoleküls auf eine Diffusion von L- und D-Defekten zurückzuführen ist, so wird beim THF-Clathrat-Hydrat die lokale Reorientierung hauptsächlich durch eine L-Defekt-Diffusion dominiert. Die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Gastmolekül THF sowie dem Wirtsmolekül  $\text{H}_2\text{O}$  induziert laut den Simulationen in [Ala09, Kul11] L-Defekte auf dem Gitter. Die Gast-induzierten L-Defekte erhöhen die L-Defekt-Konzentration im Vergleich zum hexagonalen Eis, wodurch es zu einer Beschleunigung der Reorientierungsdynamik kommt [Sug05]. Diese Beschleunigung ist auch in meinen Daten deutlich sichtbar. Die Lebenszeit dieser Gitter-Gast-Wechselwirkung ist relativ kurz und die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Wasserstoffbrücken nimmt mit steigender Temperatur ab.

### Unterschiede zwischen den inversen Anklopfrequenzen $\tau_0$ bei der $^{17}\text{O}$ - und $^2\text{H}$ -NMR

Während bei beiden Probensystemen zwischen den  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Aktivierungsenergien kein signifikanter Unterschied besteht, ist bei den  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ - $\tau_0$ 's ein deutlicher Unterschied feststellbar, vgl. dazu Abb. 5.4 oder Tab. 5.2. Der Deuteronen-Vorfaktor ist beim hexagonalen Eis um einen Faktor 1,4 und beim THF-Clathrat-Hydrat um einen Faktor 2,6 höher als der entsprechende Sauerstoff-Vorfaktor. Was könnte der Grund für einen schnelleren Zerfall der Sauerstoff-17-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen sein?

Als möglicher Grund könnte ein Temperatureffekt in Frage kommen. Im Allgemeinen ist bei der Vergleichbarkeit von Proben Temperaturen zu beachten, dass zum einen die Position des Sensors eine wichtige Rolle spielt und zum anderen der Temperaturgradient entlang der Probe. Die  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Messungen an der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe fanden am gleichen Spektrometer unter denselben Kühlungs- und Temperaturregulierungsbedingungen statt. Somit kann ein Temperatureffekt bei der THF-Clathrat-Probe ausgeschlossen

werden. Beim hexagonalen Eis sind die  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Messungen jeweils in unterschiedlichen Spektrometern durchgeführt worden. Das Fehlerintervall müsste in einem Bereich von mindestens 10 K liegen um die Diskrepanz zwischen den  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten durch einen Temperaturfehler erklären zu können. Solch eine sehr hohe Diskrepanz kann als unrealistisch eingestuft werden. Es wird somit in guter Näherung davon ausgegangen, dass die Eigenschaft auf die Wahl des Kernspins zurückzuführen ist.

Für eine mögliche Erklärung muss nun berücksichtigt werden, dass mit der Sauerstoff-NMR die Bewegung des gesamten Wassermoleküls betrachtet wird, während die Deuteronen-NMR auf die Bewegung von dessen O–D-Bindung sensitiv ist. Um die Diskussion auf das Wesentliche zu beschränken werden folgende Annahmen und Vereinfachungen<sup>1</sup> für die lokale Reorientierungsdynamik des Wassermoleküls verwendet:

1. Die Reorientierung findet in einer Tetraederumgebung statt.
2. Die Abweichung des H-O-H-Öffnungswinkels  $\alpha_{\text{HOH}}$  des Wassermoleküls von dem Tetraederwinkel  $\alpha_{\text{OOO}} = 109,47^\circ$  spielt keine Rolle. Diese Näherung ist für die Deuteronen-NMR gut für Evolutionszeiten  $t_p < 20 \mu\text{s}$  [Gei05] erfüllt. In diesem Fall besteht nämlich keine Sensitivität der O–D-Bindungsachsen eines Wassermoleküls in Eis oder eisartigen Kristallgittern auf Kleinwinkelsprünge (s. dazu Abb. 5.5).
3. Der Asymmetrieparameter des  $^2\text{H}$ -EFG-Tensor wird durch  $\eta^{2\text{H}} = 0,0$  genähert, da sich gezeigt hat, dass der Azimuthalanteil der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung keinen signifikanten Beitrag zu den Korrelationsfunktionen leistet [Gei05, Fuj88, Kir03b].

Unter diesen Annahmen können mit der  $^2\text{H}$ -NMR vier O–D-Bindungsachsen-Orientierungen unterschieden werden und mit der  $^{17}\text{O}$ -NMR sechs Wassermolekülorientierungen, vgl. dazu die Ausführungen in den Abschn. 5.1.1 bis 5.1.3.

Nun ist in Abschn. 5.1.2 das Ratcliffe-12-Platz-Modell [Ba11] vorgestellt worden, welches für die in dieser Arbeit untersuchten Proben die Abweichung der Vorfaktoren qualitativ erklären kann. Im Ratcliffe-12-Platz-Modell wird angenommen, dass von einer beliebigen Ausgangsorientierung des Wassermoleküls über eine Rotation um eine seiner beiden O–H-Achsen vier neue Orientierungen erreichbar sind, vgl. Abb. 5.2. Aus Sicht eines Sauerstoff-17-Atoms führt somit jede Reorientierungsbewegung zu einer Änderung der quadrupolaren Zentrallinienfrequenz  $\omega_{c, \frac{5}{2}}$ . Im Ensemblemittel hat somit jede lokale Bewegung einen Einfluss auf den Zerfall der Sauerstoff-17-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen.

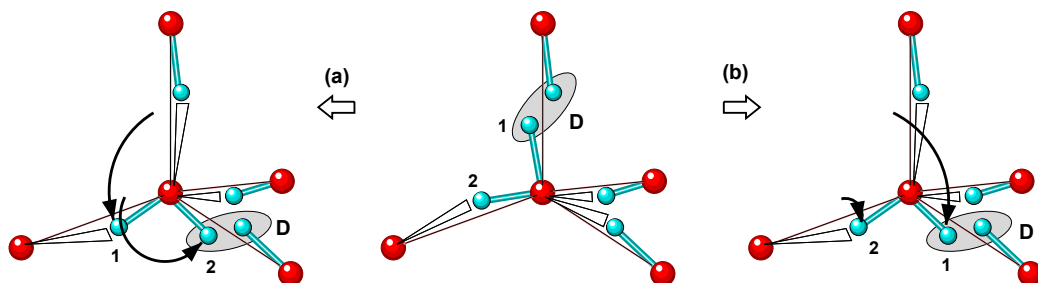
---

<sup>1</sup>Ein Teil dieser Annahmen und Vereinfachung kommen auch beim dem vereinfachten Bewegungsmodell in Abschn. 5.1.1 zum Tragen.

Aus der Sicht eines beliebigen Deuterons hängt es nun davon ab, um welche der beiden Wasserstoffbrückenbindungsachsen rotiert wird. Wird um eine Wasserstoffbrückenbindungsachse rotiert, auf welcher sich das betrachtete Deuteron befindet, so hat dies keine Änderung der quadrupolaren Frequenz  $\omega_Q$  in Störungsrechnung 1. Ordnung zur Folge. Bei einer Rotation um die andere mögliche Rotationsachse kommt es zu einem Großwinkelsprung der O–D-Bindungsachse und somit zu einer Änderung der quadrupolaren Frequenz  $\omega_Q$ . Die Konsequenz davon, dass nicht jede Wassermolekülorientierung zu einer Änderung der Frequenz  $\omega_Q$  führt, ist, dass die Sauerstoff-17-Zentrallinien-Zwei-Korrelationsfunktion schneller zerfallen muss als die entsprechende Deuteronen-Funktion.

Während nach dem Ratcliffe-Modell nur Rotationen um O–H-Molekülachsen erlaubt sind, also nur um zwei von vier möglichen Rotationsachsen, können laut [Fuj88] auch die beiden Verbindungslinien einer Wasserstoffbrückenbindung vom betrachteten Wassermolekül zu den benachbarten Molekülen als zusätzliche Rotationachsen dienen. Die Anzahl an Rotationsachsen ist allerdings auf drei beschränkt, da es unwahrscheinlich ist, dass eine Rotation um jene Achse stattfindet, aus dessen Richtung der Bjerrum-Defekt kommt [Fuj88]. Somit sind zwei Kombinationen möglich:

1. Als Rotationsachsen kommen zwei O–H-Molekülachsen in Frage sowie eine Wasserstoffbrücken-Verbindungslinie.
2. Als Rotationsachsen kommt eine O–H-Molekülachse in Frage sowie zwei Wasserstoffbrücken-Verbindungslinien.



**Abbildung 5.5.:** Das Bild zeigt zwei Reorientierungsbewegungen eines Wassermoleküls, welche durch einen Bjerrum D-Defekt induziert werden. Im Fall (a) vollführen beide O–D-Bindungen einen Großwinkelsprung. Im Fall (b) macht die O–D-Bindung Nr. 1 einen Großwinkel- und die Bindung Nr. 2 einen Kleinwinkelsprung. Das Bild ist entnommen aus [Gei05].

Bei jeder Rotation um eine Wasserstoffbrücken-Verbindungslinie führt eine betrachtete O–D-Bindungsachse einen Großwinkelsprung durch, s. Abb. 5.5 und beeinflusst somit die  $^2\text{H}$ -Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion. Da bei beiden obigen Kombinationen immer der Fall möglich ist, dass wie oben bereits festgestellt die betrachtete O–D-Molekülachse trotz

einer Wassermolekülreorientierung seine Position nicht ändert, ist auch für die Annahme, dass drei von vier Rotationsachsen vorliegen, ein schnellerer Abfall der Sauerstoff-17-Zentrallinien-Zwei-Korrelationsfunktion zu erwarten.

Die zusätzliche Frage, warum nun bei der THF-Clathrat-Hydrat-Probe ein größerer relativer Unterschied zwischen den Deuteronen- und Sauerstoff-Vorfaktoren  $\tau_0$  herrscht, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden.

### 5.2.2. Nicht-Exponentialität des schnellen lokalen Prozesses

Die Auswertung der Deuteronen-Daten liefert für das hexagonale Eis einen mittleren Streckungsparameter von  $\beta^{(f)} = 0,85$  und für das THF-Clathrat-Hydrat einen entsprechenden Wert von  $\beta^{(f)} = 0,89$ . Bei beiden Proben ist das eine geringe Abweichung von einem exponentiellen Zerfall der Korrelationsfunktion.

Oft können Abweichungen von einem exponentiellen Verlauf auf das Vorhandensein von dynamischen Heterogenitäten zurückgeführt werden oder auf eine Nicht-Exponentialität der mikroskopischen Korrelationsfunktionen an sich. [Sil96]

#### Die hexagonale Eisprobe

Die vergleichsweise einfache Kristallstruktur des hexagonalen Eises  $I_h$  lässt erstmal keine dynamische Heterogenitäten erwarten. Eine leichte Nicht-Exponentialität der mikroskopischen Korrelationsfunktion könnte allerdings eine mögliche Ursache sein. Laut [Gei05] könnten auch Anteile durch Kleinwinkelsprünge eine Rolle spielen.

Die Sauerstoff-17-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen zeigen im Rahmen des Fehlers den gleichen Grad an Nicht-Exponentialität, vgl. Abb. 5.4. Dies spricht für eine der beiden oder sogar für beide der oben erwähnten Vermutungen.

#### Die THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe

Zur Erklärung der leichten Nicht-Exponentialität bei der THF-Clathrat-Hydrat-Probe kann eine ähnliche Argumentation, wie bei dem hexagonalen Eis verwendet werden. Allerdings gibt es noch andere mögliche Ursachen. Diese sollen nun diskutiert werden.

In [BV01] schlussfolgern M. Bach-Vergés et al. durch die Analyse von Festkörperspektren, dass es zwei dynamisch unterscheidbare Typen von Wassermolekülen gibt, welche beide innerhalb einer tetraedrischen Umgebung reorientieren. Die Sprungraten sind dabei



unterschiedlich und in einem Temperaturintervall von 203 bis 243 K mit verschiedenen Modellen bestimmt worden. Je nach Modell unterscheiden sich die Raten bei den hohen Temperaturen um mindestens eine Größenordnung und bei den tieferen Temperaturen um zwei bis drei Größenordnungen. Somit sollten beide lokalen Prozesse mit Hilfe von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen zu unterscheidbar sein.

In meinen Messungen und in denen von T. Kirschgen et al. [Kir03b] werden keine zwei Zerfälle, welche auf zwei lokale Prozesse zurückzuführen sind, beobachtet. T. Kirschgen et al. kommen zu der Schlussfolgerung, dass es keine dynamisch unterscheidbaren Typen von Wassermolekülen mit unterschiedlichen Raten gibt. Ein Argument ist beispielsweise, dass nur die zufällige Diffusion von Punktdefekten auf dem Clathratgitter ausschlaggebend ist und nicht wie in [BV01] behauptet das Vorkommen von strukturell unterschiedlichen Wassermolekülen im Wirtsgitter. Ein weiteres Argument ist laut [Kir03b], dass der Temperaturverlauf der langsameren Rate in [BV01] gut mit dem entsprechenden Verlauf im hexagonalen Eis übereinstimmt.

Die unterschiedlichen Schlussfolgerungen sind nach dem heutigen Wissenstand noch nicht vollständig aufgeklärt [BV04, Kir04].

Gegebenenfalls könnte die Tatsache eine Rolle spielen, dass in Typ-II Clathrat-Hydraten verschiedene Winkel zwischen den Sauerstoffatome von benachbarten Wassermolekülen vorliegen [McM90], was auf eine geringe Sprungwinkelverteilung schließen lässt. Es sei hier angemerkt, dass es Clathrat-Systeme gibt, in denen eine viel deutlichere Nicht-Exponentialität zu beobachten ist. An dem Semiclathrat Tetrabutyl-Ammonium-Bromid (TBAB)·26D<sub>2</sub>O sind mit der <sup>2</sup>H-NMR Korrelationsfunktionen gemessen worden mit einem Streckungsparameter von  $\beta^{(t)} = 0,33 \pm 0,02$ . [Sch09b] Eine breite Verteilung der Sprungwinkel um den tetraedrischen Winkel  $\alpha_{OOO}$  sowie große räumlich variierende dipolare Felder, welche durch Brom- und Stickstoff-Ionen induziert sind, werden in [Sch09b] für die hohe Nicht-Exponentialität verantwortlich gemacht. Diese Umstände liegen beim THF-Clathrat-Hydrat jedoch nicht vor.

Werden nun die Sauerstoff-17-Streckungsparameter betrachtet, so zeigt sich, dass der Verlauf für die höheren Temperaturen im Wesentlichen mit dem der Deuteronen-Daten übereinstimmt, s. Abb. 5.4. Lediglich bei den tieferen Temperaturen liegt eine stärkere Abweichung vor. Auf diesen Aspekt wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen. Stattdessen soll hier stärker auf mögliche Hinweise für das Vorliegen von dynamischen Heterogenitäten eingegangen werden. Bei einem Clathrat-Hydrat sind diese aufgrund der oben erwähnten unterschiedlichen Schlussfolgerungen in [BV01] und [Kir03b] nicht vollständig auszuschließen. An der Hauptprobe sind von mir eine Sauerstoff-Vier-Zeiten-

Korrelationsfunktion  $G_4(t_{m_3})$  sowie eine  $F_4(t_{m_2})$ -Funktion gemessen worden, s. Abschn. 4.1.6. Mit einer Filterzeit  $t_{m_1} \approx \tau_c^{(f)}$  wird nahezu eine Verdoppelung der Korrelationszeit  $\tau_c^{(f)}$  sowie ein deutlicher Anstieg des Streckungsparameters  $\beta^{(f)}$  beobachtet. Solch ein Verhalten ist ein Indiz für dynamische Heterogenitäten. Die  $F_4(t_{m_2})$ -Funktion liefert aufgrund der Datenqualität keine Indizien bezüglich eines dynamischen Austauschs zwischen schnellen und langsamen Wassermolekülen.

Gegen das Vorliegen von dynamischen Heterogenitäten sprechen allerdings die Vormessungen im Abschn. 4.1.5 für das zweidimensionale  $^2\text{H}$ -Austauschspektrum an der 2. THF-Clathrat-Hydrat-Probe. Ein Vergleich der  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $\tau_c^{(f)}$  und  $\tau_c^{(s)}$  mitsamt der zugehörigen Streckungsparameter einer vollständig ausrelaxierten Magnetisierung mit jenen Werten, welche mit etwa 63 % der Magnetisierung erhalten worden sind, zeigt eine Übereinstimmung im Rahmen des Messfehlers. Eine Abhängigkeit vom Magnetisierungsanteil wäre ein Indiz für das Vorliegen von dynamischen Heterogenitäten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass auf Grundlage von meinen Messdaten und denen von Dritten keine eindeutige Aussagen bezüglich der Nicht-Exponentialität des schnellen Prozesses möglich sind. Es gibt lediglich Indizien für zwei Prozesse nach [BV01] eine Negierung dieser Behauptung auf der Grundlage meiner und der Daten von T. Kirschgen et al. [Kir03b] sowie Indizien für und gegen das Vorliegen von dynamischen Heterogenitäten auf der Grundlagen meiner Messungen.

## **Probenübergreifende Beobachtungen und Ursachen**

Abschließend muss noch angemerkt werden, dass trotz der weitestgehenden Übereinstimmung der  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Streckungsparameter des schnellen Prozesses (im Rahmen des Fehlers) für jede Probe, die  $^{17}\text{O}$ -Streckungsparameter nahezu durchgehend unter jenen der  $^2\text{H}$ -Daten liegen.

Eine mögliche Ursache könnte die selektive Anregung von Signalanteilen sein, welche dem Sauerstoff-Spektrum in Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung zuzuordnen ist. Im Abschn. A.2.3 des Anhangs wird gezeigt, dass diese Satellitenanteile höchstens einen Anteil von 14% am gesamten angeregten Signal ausmachen. Nichtsdestotrotz ist nicht auszuschließen, dass dieser Anteil zu einer signifikanten Nicht-Exponentialität führen kann. Es wird zwar der gleiche dynamische Prozess wie mit der rein quadrupolar gestörten Zentrallinie detektiert, allerdings kann durch das breitere Frequenzfenster eine Evolutionszeitabhängigkeit  $t_p$  der Korrelationszeiten eine Rolle spielen.

Als weiterer Punkt kann auch der Einfluss der heteronuklearen Dipolwechselwirkung zwischen den Protonen und dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls genannt werden. Auch hier ist ein Einfluss der Evolutionszeitabhängigkeit von der dipolaren spektralen Breite  $\sigma_{ij}$ , vgl. dazu Abschn. 5.3.2, nicht auszuschließen.

### 5.2.3. Der langsame Prozess

Eine Übersicht über die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten  $\tau_c^{(s)}$  des langsamen Prozesses ist in Abb. 5.6 zu finden. Der Verlauf der Sauerstoff-17-Daten zeigt bei beiden Probensystemen keine signifikanten Abweichungen zu den Korrelationszeiten  $\tau_c^{(s)}$  der Deuteronen-Messungen.

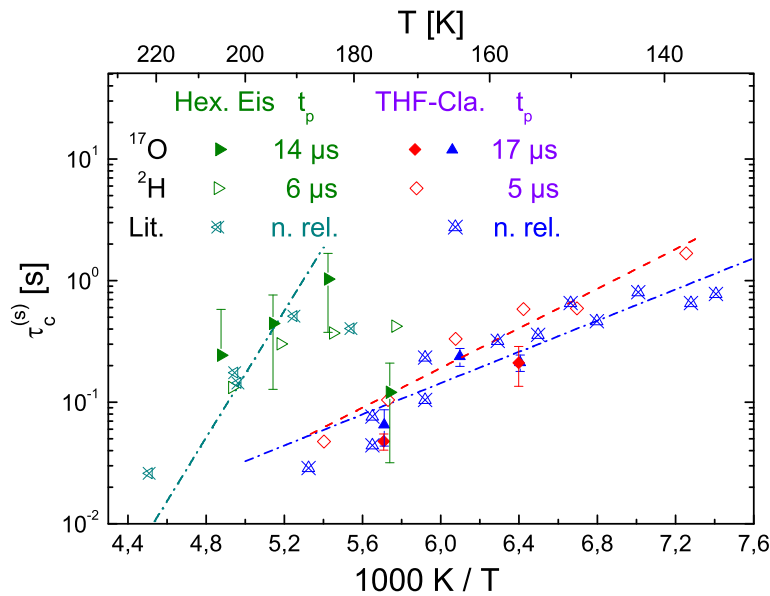
Während für die THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe keine numerische Anpassung nach dem Arrhenius-Gesetz an die Sauerstoff-Daten sinnvoll ist, so ergibt eine solche Anpassung an die Deuteronen-Daten die in Tab. 5.3 angegebenen Werte ( $E'_a|\tau'_0$ ). Bei der hexagonalen Eisprobe ist in dem von mir gewählten Temperaturbereich weder eine numerische Anpassung an die Deuteronen- noch an die Sauerstoff-Daten sinnvoll. Deuteronen-Literaturwerte ( $E_a^{\text{Lit}}|\tau'_0$ ) sind für beide Probensysteme in Tab. 5.3 zu finden.

		$E'_a[\text{eV}]$	$\tau'_0$
THF-Clathrat-Hydrat	$^{17}\text{O}$	-	-
	$^2\text{H}$	$0,16 \pm 0,04$	$10^{-5,6 \pm 0,6} \text{ s}$
	$^2\text{H}$ [Kir03b]	$0,128 \pm 0,007$	$10^{-4,7 \pm 0,2} \text{ s}$
Hexagonales Eis	$^{17}\text{O}$	-	-
	$^2\text{H}$	-	-
	$^2\text{H}$ [Gei05]	0,52	15 fs

**Tabelle 5.3.:** Überblick über die mittleren Aktivierungsenergien und Vorfaktoren, welche die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten des langsamen Prozesses von der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe und der hexagonalen Eisprobe  $I_h$  wiedergeben. Zusätzlich sind Literaturdaten für beide Probensysteme angegeben.

Für den langsamen Prozess wird beim hexagonalen Eis die Hypothese aufgestellt, dass ein Protonentransfer für diesen verantwortlich ist, welcher auf einer Zwischenraum-Diffusion von intakten Wassermolekülen basiert. [Gei05] Es handelt sich also um einen nicht-lokalen langreichweitigen Prozess. Beim THF-Clathrat-Hydrat wird argumentiert, dass der langreichweitige und nicht-lokale Prozess eine Kombination aus translativen Deuteronen-Sprüngen

zwischen benachbarten Sauerstoffatomen ist, welche durch diffundierende ionische Defekte und gegebenenfalls durch Reorientierungen des Wassermoleküls begleitet werden [Kir03b].



**Abbildung 5.6.:** Verlauf der Korrelationszeiten  $\tau_c^{(s)}$  des langsamen Prozesses für die hexagonale Eis- und die THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe. Die Zeitkonstanten werden durch die Verwendung von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen mit der  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR erhalten. Beim Clathrat-Hydrat werden cos-cos-(blaue Dreiecke) und sin-sin-Messungen(diamantförmige Symbole) gezeigt. Beim hexagonalen Eis liegen ausschließlich cos-cos-Daten(grüne Dreiecke) vor. Offene Symbole mit Kreuzen sind Literaturdaten. Die Daten einer hexagonale Eisprobe stammen aus [Gei05] und jene einer THF-Clathrat-Hydrat-Probe aus [Kir03b]. Die Wahl der Evolutionszeit ist laut [Kir03b] nicht relevant (n. rel.), da die Korrelationszeiten kaum von der Evolutionszeit abhängen. In [Gei05] ist dies auch der Fall, allerdings ist für diese Daten die Evolutionszeit angegeben. Alle angegebenen Evolutionszeiten sind pulslängenkorrigierte Angaben. Die Gerade kennzeichnet die numerischen Anpassung nach dem Arrhenius-Gesetz an meine Deuteronen-Daten vom hexagonalen Eis. Eine Übersicht über die Aktivierungsenergien  $E'_a$  und Vorfaktoren  $\tau'_0$  ist in Tab. 5.3 zu finden.

## 5.2.4. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es mit den  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen sehr gut möglich ist entsprechende Korrelationszeiten von ultralangsamem Bewegungsprozessen zu erhalten. Bezogen auf die beiden untersuchten Probensysteme, ist insbesondere der schnelle Prozess sehr gut auflösbar. Die Aktivierungsenergien aus

den  $^2\text{H}$ - und  $^{17}\text{O}$ -Daten stimmen im Rahmen des Fehlers gut überein. Die Unterschiede zwischen den  $^2\text{H}$ - und  $^{17}\text{O}$ -Vorfaktoren  $\tau_0$  lassen sich sehr gut durch die unterschiedlichen Betrachtungsweisen auf die Wassermolekülbewegung erklären. Während die  $^2\text{H}$ -NMR die Bewegung der O–D-Achse detektiert, erlaubt die  $^{17}\text{O}$ -NMR die Detektion des gesamten Wassermoleküls. Die Ursachen für die Nicht-Exponentialität des schnellen Prozesses konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht zufriedenstellend geklärt werden. Auch der langsame Prozess scheint mit der  $^{17}\text{O}$ -NMR detektierbar zu sein. Allerdings bedürfen die letzten beiden Punkte bei zukünftigen Projekten einer genaueren Untersuchung.

## 5.3. Die Sprunggeometrie des lokalen Prozesses

Die Messung von evolutionszeitabhängigen Endzustandskorrelationen sowie von zweidimensionalen Austauschpektren erlaubt es die Dynamik eines Probensystems in Hinblick auf seine Geometrie zu untersuchen. Die in den Abschn. 4.1.4, 4.1.5 und 4.2.4 vorgestellten Ergebnisse werden nun mit den Simulationsergebnissen auf der Grundlage des einfachen Bewegungsmodells für den lokalen Prozess aus Abschn. 5.1.1 verglichen. Durch diesen Vergleich kann die Anwendbarkeit der beiden Methoden für stark quadrupolar gestörte Kerne mit Zentrallinienanregung und -detektion geprüft werden.

Bei dem Vergleich der berechneten mit den experimentellen Ergebnissen muss die heteronukleare Dipolwechselwirkung zwischen dem Sauerstoff-17-Atom im Wassermolekül und den kovalent und wasserstoffbrückengebundenen Protonen mit berücksichtigt werden. Sie ist nach der quadrupolaren Wechselwirkung die zweitstärkste Wechselwirkung und wird deshalb im ersten Teilabschnitt behandelt. Der anisotrope Anteil der chemische Verschiebung spielt für die hier betrachteten Fälle eine vernachlässigbare Rolle. Im Allgemeinen ist sie allerdings zu berücksichtigen [Bau69, Che89]. Im zweiten und dritten Teilabschnitt erfolgt der Vergleich der experimentellen und simulierten Ergebnisse für die  $^{17}\text{O}$ -Endzustandskorrelationen am THF-Clathrat-Hydrat und der hexagonalen Eisprobe sowie für das zweidimensionale  $^{17}\text{O}$ -Austauschspektrum am THF-Clathrat-Hydrat.

### 5.3.1. Berücksichtigung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung

Für die heteronukleare Dipolwechselwirkung zwischen den Sauerstoff-17- und Wasserstoff-Atomen wird eine Gauß-Verteilung

$$g_{ij}(\omega_D) = \frac{1}{\sigma_{ij}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\omega_D^2}{2\sigma_{ij}^2}\right) \quad (5.1)$$

mit  $\omega_D$  als zugehörige Dipolfrequenz und  $\sigma_{ij}$  als Standardabweichung mit  $i, j \in \{H, D\}$  angenommen. Da die Wassermoleküle des Kristallgitters sowohl in der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe als auch im hexagonalen Eis aus den Isotopomeren  $D_2O$ , DHO und  $H_2O$  bestehen, müssen drei Standardabweichungen abgeschätzt werden. Bevor nun näher auf die Abschätzung eingegangen wird, soll zuerst die Frage geklärt werden, warum eine Näherung durch eine Gaußfunktion legitim ist.

Bei der heteronuklearen Dipolwechselwirkung führt eine beliebige Orientierung mit der Frequenz  $\omega'_D$  im Frequenzraum zu zwei Linien gleicher Amplitude mit den Positionen  $-\omega'_D$  und  $+\omega'_D$ . [SR94, Kap. 2.5] Dadurch, dass pro  $H_2O$ -Molekül zwei kovalent gebundene Protonen vorliegen, ergibt sich ein symmetrisches Spektrum mit vier Linien. In [Sto12] ist gezeigt worden, dass bereits für eine Koordinationszahl von 4 die Annahme einer gaußschen Verteilungsfunktion legitim ist. Im Falle der beiden kovalent gebundenen Protonen kann unter Berücksichtigung der Symmetrie des Spektrums von einer effektiven Koordinationszahl von 4 ausgegangen werden. Somit ist die Annahme einer Gauß'schen Verteilungsfunktion gerechtfertigt.

Die Standardabweichungen  $\sigma_{ij}$  können mit der van Vleck Formel [Abr61, Kap. 4] über die partiellen 2. Momente  $M_{2,ij} = \sigma_{ij}^2$  abgeschätzt werden. Dabei befindet sich das Sauerstoffatom eines betrachteten Wassermoleküls im Zentrum einer Tetraederumgebung, s. Abb. 5.1, und im Ursprung des zur Berechnung der 2. Momente verwendeten Koordinatensystems. Die größten Beiträge kommen von den beiden kovalent gebundenen (Bindungslänge  $r_{O-H}$ ) sowie von den beiden wasserstoffbrückegebundenen Wasserstoffisotopen (Bindungslänge  $r_{O\dots H}$ ). Mit dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma_k$  des Spins  $S_k$  berechnet sich das zweite Moments  $M_{2,ij}$  via der Vorschrift:

$$M_{2,ij}(r) = \frac{4}{15} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_O^2 \hbar^2 \left[ \frac{\gamma_i^2 S_i(S_i + 1)}{r^6} + \frac{\gamma_j^2 S_j(S_j + 1)}{r^6} \right]. \quad (5.2)$$

Zur Berechnung der 2. Momente werden nun für beide Proben die beiden Bindungslängen  $r_{O-H}$  und  $r_{O\dots H}$  benötigt. Für die THF-Clathrat-Hydrat-Probe werden die Mittelwerte übernommen, welche sich aus Neutronenbeugungsexperimenten an dem Typ-II Clathrat-Hydrat  $3_5Xe \cdot 8 CCl_4 \cdot 136D_2O$  bei 100 K ergaben [McM90]<sup>2</sup>, übernommen. Für das hexagonale Eis ergeben sich nahezu identische mittlere Längen. Die Werte sind in Tab. 5.4 zusammengefasst.

---

<sup>2</sup>Der Isotopeneffekt des Wasserstoffisotops ist vernachlässigbar in diesem Kontext, da die Länge einer O-D-Bindung nur um etwa 0,5% kürzer ist als jene einer O-H-Bindung, s. [Zei12].

Da die Bindungslängen mit dem Faktor  $r^{-6}$  in das 2. Moment eingehen, lässt sich über das Verhältnis  $(r_{\text{O-H}}/r_{\text{O}\dots\text{H}})^6 \approx 0,03$  feststellen, dass bereits die wasserstoffbrückegebundenen Wasserstoffisotope einen vergleichsweise geringen Beitrag zum 2. Moment  $M_{2,ij}$  liefern. Werden alle möglichen Kombinationen der Deuteronen und Protonen innerhalb der 1. Koordinationsschale (s. Abb. 5.1 für die Definition der 1. Koordinationsschale) in Betracht gezogen, so ergibt sich bei der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe für das 2. Moment  $M_2(r_{\text{O}\dots\text{H}}) = \sum_{i,j} w_{i,j} M_{2,ij}(r_{\text{O}\dots\text{H}})$  der wasserstoffbrückegebundenen Wasserstoffisotope der Wert  $M_2(r_{\text{O}\dots\text{H}}) = 2\pi \times 1,5 \text{ kHz}$ . Für das hexagonale Eis folgt entsprechend  $M_2(r_{\text{O}\dots\text{H}}) = 2\pi \times 1,1 \text{ kHz}$ . Das 2. Moment ist für das hexagonale Eis geringer, da der relative Anteil an Protonen mit einem Wert von etwa 33% im Vergleich zu jenem von etwa 42% bei der Clathrat-Hydrat-Hauptprobe kleiner ist. Der Beitrag  $M_2(r_{\text{O}\dots\text{H}})$  ist allerdings bei beiden Systemen im Vergleich zu den Momenten  $M_{2,ij}(r_{\text{O-H}})$  der kovalent gebundenen Wasserstoffisotope klein.

Das gesamte 2. Moment, welches bei der hier getätigten Annahme einer gaußförmigen Verteilung der Varianz  $\sigma_{ij}^2$  entspricht, setzt sich nun für jedes Isotopomer additiv aus den beiden Beiträgen  $M_{2,ij}(r_{\text{O-H}})$  und  $M_2(r_{\text{O}\dots\text{H}})$  der 1. Koordinationsschale zusammen:

$$\sigma_{ij}^2 = M_{2,ij}(r_{\text{O-H}}) + M_2(r_{\text{O}\dots\text{H}}). \quad (5.3)$$

Für alle drei Isotopomere ergeben sich die Gewichtungsfaktoren  $w_{ij}$  aus der Probenzusammensetzung (s. die Abschn. 3.3 und 3.4.2) welche für beide Proben in Tab. 5.4 zusammen mit den zugehörigen Standardabweichungen aufgelistet sind. Erwartungsgemäß ist die Standardabweichung  $\sigma_{\text{HH}}/(2\pi)$  für das  $\text{H}_2\text{O}$ -Isotopomer am höchsten. Die Kopplung zu einem Proton und einem Deuteron ist zwar deutlich niedriger, aber nach wie vor beträchtlich. Wird das Deuteron nicht beachtet, d.h. liegt ein  $\text{OH}^-$ -Ion vor, reduziert sich die Standardabweichung nur geringfügig. Bei dem THF-Clathrat-Hydrat ergibt sich beispielsweise ein Wert von  $\sigma_{\text{OH}^-}/(2\pi) = 7,8 \text{ kHz}$ . Der zum  $\text{D}_2\text{O}$ -Molekül zugehörige Wert ist am kleinsten, aber ebenfalls nicht vernachlässigbar.

Als letzter Punkt sei kurz erwähnt, dass die homonukleare Dipolwechselwirkung zwischen zwei Sauerstoffatomen definitiv vernachlässigbar ist. Die van Vleck Formel für das entsprechende 2. Moment dieser Wechselwirkung lautet [Abr61, Kap. 4]:

$$M_2^{\text{hom}} = \frac{3}{5} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^4 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{r^6}. \quad (5.4)$$

Die entsprechende Standardabweichung berechnet sich nach der Gleichung

$$\sigma_{\text{OO}} = \sqrt{4w_{\text{O}} M_2^{\text{hom}}}, \quad (5.5)$$

	THF-Clathrat-Hydrat	Hexagonales Eis
$r_{\text{O-H}} [\text{Å}]$	0,99 [McM90]	0,99 [Pet99]
$r_{\text{O...H}} [\text{Å}]$	1,78 [McM90]	1,77 [Pet99, Cha16]
$r_{\text{OO}} [\text{Å}]$	2,77	2,76
$w_{\text{DD}}$	0,17	0,44
$w_{\text{DH}}$	0,49	0,44
$w_{\text{HH}}$	0,34	0,12
$w_{\text{O}}$	0,25	0,14
$\sigma_{\text{DD}}/(2\pi) [\text{kHz}]$	3,1	2,9
$\sigma_{\text{DH}}/(2\pi) [\text{kHz}]$	8,0	7,8
$\sigma_{\text{HH}}/(2\pi) [\text{kHz}]$	10,9	10,7
$\sigma_{\text{OO}}/(2\pi) [\text{kHz}]$	0,2	0,2

**Tabelle 5.4.:** Gewichtungsfaktoren  $w_{ij}$  mit  $i, j \in \{\text{H}, \text{D}\}$  und  $w_{\text{O}}$  sowie die mittlere Bindungslängen  $r_{\text{O-H}}$ ,  $r_{\text{O...H}}$  und  $r_{\text{OO}}$  zur Bestimmung der Standardabweichungen  $\sigma_{ij}$  und  $\sigma_{\text{OO}}$  für die THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe sowie für die hexagonale Eisprobe.

wobei der Faktor 4 daher rührt, dass ein Sauerstoffatom tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen mit dem mittleren Abstand  $r_{\text{OO}}$  umgeben ist. Der Faktor  $w_{\text{O}}$  berücksichtigt den relativen Anteil der Sauerstoffisotope, welche mit  $^{17}\text{O}$  angereichert sind und dementsprechend einen nicht verschwindenden Kernspin haben. Mit den entsprechenden Werten  $w_{\text{O}}$  und  $r_{\text{OO}}$  aus Tab. 5.4 ergibt sich für die THF-Clathrat-Hauptprobe eine Standardabweichung von  $\sigma_{\text{OO}}/(2\pi) = 239 \text{ Hz}$  und für die hexagonale Eisprobe der Wert  $\sigma_{\text{OO}}/(2\pi) = 181 \text{ Hz}$ .

### 5.3.2. Evolutionszeitabhängige Endzustandskorrelationen

#### Vergleich mit der Random-Walk-Simulation

Auf der Basis des 6-Platz-Modells aus Abschn. 5.1 werden die durch Random-Walk-Simulationen erhaltenen Endzustandskorrelationen  $Z_{\text{sim}}^{\text{cos}}(t_p)$  und  $Z_{\text{sim}}^{\text{sin}}(t_p)$  in der Abb. 5.7 mit den experimentell erhaltenen Daten für die THF-Clathrat-Hydrat- und hexagonale Eisprobe verglichen. Dabei ist bei der Simulation zwischen der Mischzeit  $t_m$  und der mittleren Lebenszeit  $t_{\text{life}}$  der Zusammenhang  $t_m = 100t_{\text{life}}$  eingestellt worden. Die Quadrupolkopplungskonstante hat den Wert  $C_Q = 6,66 \text{ MHz}$  und der Asymmetrieparameter den entsprechenden Wert  $\eta = 0,935$  laut der Quelle [Spi69]. Näheres zum Algorithmus ist dem Abschn. A.2.5 des Anhangs zu entnehmen. Wird nun ausschließlich von der Quadrupol-



wechselwirkung 2. Ordnung als Sonde zur Detektion des lokalen Reorientierungsprozess ausgegangen, so stimmen die berechneten und experimentellen Daten nicht überein.

Aus den berechneten Daten kann allerdings bereits eine wichtige Information gewonnen werden. Da im Grenzfall  $t_p \rightarrow \infty$  die inverse Korrelationsfunktion der Anzahl der magnetisch inäquivalenten Positionen entspricht, lässt sich aus dem Plateauwert diese Anzahl bestimmen<sup>3</sup>. Der Verlauf ist für hohe effektive Evolutionszeiten  $t_p\xi$  in der Abb. A.4 des Abschn. A.2.6 zu finden. Für diesen Grenzfall oszillieren die beiden simulierten Funktionen  $Z_{\text{sim}}^{\text{cos}}(t_p)$  und  $Z_{\text{sim}}^{\text{sin}}(t_p)$  um den Wert  $1/6$ . Somit ergeben sich sechs magnetisch inäquivalente Positionen. Diese Tatsache ist durch die Ausführungen am Ende des Abschn. 5.1 auch zu erwarten gewesen.

Um die Diskrepanz zwischen den experimentellen und simulierten Kurven erklären und minimieren zu können, wird nun die heteronukleare Dipolwechselwirkung zwischen dem zentralen Sauerstoffatom sowie den Wasserstoffisotopen der 1. Koordinationsschale (s. dazu Abb. 5.1) in einer tetraedrischen Umgebung für die drei in den beiden Proben vorkommenden Isotopomere  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{DHO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit in Betracht gezogen. Während also bisher für die Simulation nur die entsprechende Zentrallinien-Präzessionsfrequenz  $\omega_{c,I}$  der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung in Betracht gezogen wurde, soll nun die interne Wechselwirkung durch eine zusammengesetzte Präzessionsfrequenz  $\omega_{\text{com},I} = \omega_{c,I} + \omega_{\text{D}}$  beschrieben werden.  $\omega_{\text{D}}$  ist dabei die Präzessionsfrequenz, welcher der heteronuklearen Dipolwechselwirkung zuzuordnen ist. Durch die Hinzunahme dieser Wechselwirkung ändert sich auch die Berechnung der Endzustandskorrelationen.

Wird nur eine der beiden Wechselwirkungen berücksichtigt, so lassen sich die Endzustandskorrelationen durch die Vorschriften

$$Z_{\mu}^{\text{cos}}(t_p) = \frac{\langle cc_{\mu} \rangle_{\infty}}{\langle cc_{\mu} \rangle_0} \quad (5.6)$$

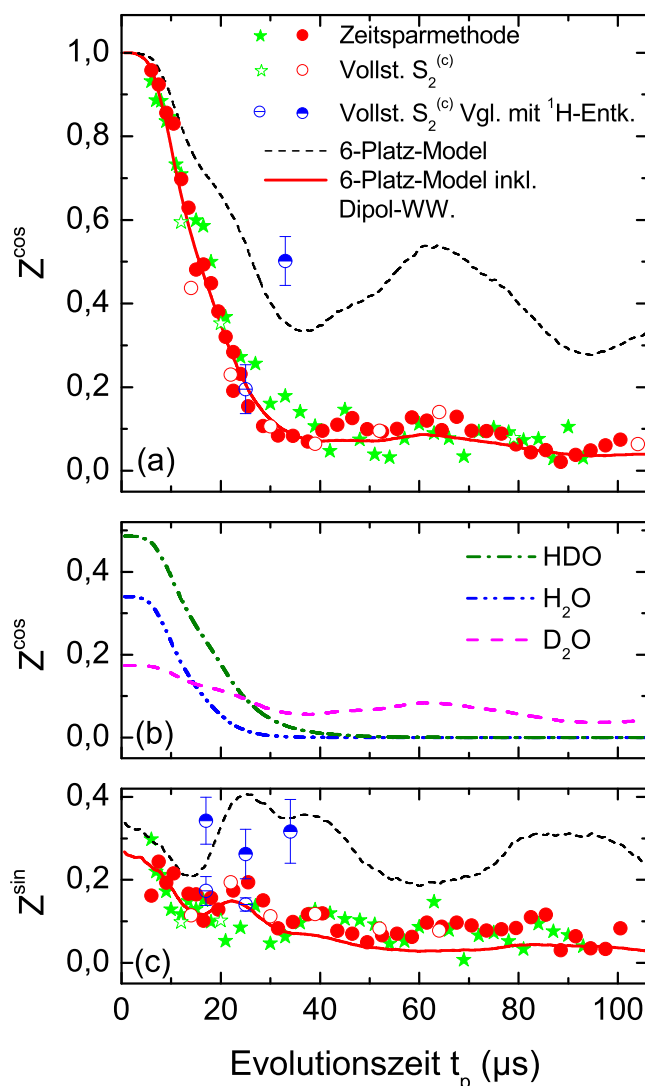
und

$$Z_{\mu}^{\text{sin}}(t_p) = \frac{\langle ss_{\mu} \rangle_{\infty}}{\langle ss_{\mu} \rangle_0} \quad (5.7)$$

berechnen mit den Abkürzungen  $\langle cc_{\mu} \rangle_0$  für die cos-cos-Anfangskorrelation sowie  $\langle cc_{\mu} \rangle_{\infty}$  für die cos-cos-Endzustandskorrelation. Die Abkürzungen sind analog für die sin-sin-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen. Der Index  $\mu \in \{\text{Q}, \text{D}\}$  kennzeichnet dabei, ob es sich um eine dipolare (D) oder quadrupolare (Q) Korrelationsfunktion handelt.

---

<sup>3</sup>Dafür muss allerdings der Populationsanteil für jede Position gleich groß sein. Diese Bedingung ist bei den Random-Walk-Simulationen gegeben.



**Abbildung 5.7.:** Experimentell (Symbole) und durch Simulationen (Linien) erhaltene Endzustandskorrelationen  $Z^{\text{cos}}(t_p)$  (Bild (a)) und  $Z^{\text{sin}}(t_p)$  (Bild (c)) in Abhängigkeit von der Evolutionszeit  $t_p$ . Die schwarzen gestrichelten Linien basieren auf dem 6-Platz-Modell für den lokalen Reorientierungsprozess mit der Quadrupolwechselwirkung als interne Wechselwirkung. Die zusätzliche Berücksichtigung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung führt zu den roten durchgezogenen Linien. Die offenen und halboffenen Symbole gehören zu Messungen der vollen Korrelationsfunktionen. Die gefüllten Symbole gehören sind mit einer Zeitsparmethode aufgenommen. Näheres dazu steht in den Abschn. 4.1.4 und 4.2.4. Die roten Symbole sind  $^{17}\text{O}$ -Messdaten an der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Temperatur von 156 K während die blauen Symbole Messdaten an der 3. THF-Clathrat-Hydrat-Probe bei einer Temperatur von 181 K sind. Die grünen Symbole gehören zur hexagonalen Eisprobe bei einer Temperatur von 187 K. Näheres zu den experimentellen Parametern ist dem Text zu entnehmen. In Bild (b) sind die relativen Beiträge der  $\text{H}_2\text{O}$ -, HDO-, und  $\text{D}_2\text{O}$ -Isotopomere bei der Clathrat-Hauptprobe zu der Summe  $Z_{\text{total}}^{\text{cos}} = Z_{\text{DD}}^{\text{cos}} + Z_{\text{HD}}^{\text{cos}} + Z_{\text{HH}}^{\text{cos}}$  zu sehen. Aus Übersichtsgründen sind die Fehlerbalken nur für die  $Z$ -Werte der 3. THF-Clathrat-Hydrat-Probe angegeben. Die Fehlerbalken für die anderen  $Z$ 's sind bereits in den Abb. 4.14 und 4.31 zu sehen.

Bei der zusammengesetzten Präzessionsfrequenz  $\omega_{\text{com},I} = \omega_{c,I} + \omega_D$  folgt hingegen nach den mathematischen Ausführungen in den Abschn. 2.7.1 und 2.7.2 mit der Näherung, dass die dipolaren und quadrupolaren Korrelationsfunktionen faktorisieren, für die Endzustandskorrelationen:

$$Z_{Q,D}^{\text{cos}}(t_p) = \frac{\langle cc_Q \rangle_\infty \langle cc_D \rangle_\infty + \langle ss_Q \rangle_\infty \langle ss_D \rangle_\infty}{\langle cc_Q \rangle_0 \langle cc_D \rangle_0 + \langle ss_Q \rangle_0 \langle ss_D \rangle_0} \quad (5.8)$$

und

$$Z_{Q,D}^{\text{sin}}(t_p) = \frac{\langle ss_Q \rangle_\infty \langle cc_D \rangle_\infty + \langle cc_Q \rangle_\infty \langle ss_D \rangle_\infty}{\langle ss_Q \rangle_0 \langle cc_D \rangle_0 + \langle cc_Q \rangle_0 \langle ss_D \rangle_0}. \quad (5.9)$$

Für die Anpassung der Simulation an die experimentellen Daten wird der einfache Spezialfall betrachtet, dass die heteronukleare Dipolwechselwirkung für jedes Isotopomer gaußförmig verteilt ist. Mit der Gaußfunktion  $u_{ij}(t_p) = \exp(-\sigma_{ij}^2 t_p^2)$  für  $i, j \in \{H, D\}$  vereinfachen sich die beiden obigen Gl. wie in [Ber05] zu:

$$Z_{ij}^{\text{cos}}(t_p) = \frac{2 u_{ij}(t_p) \langle cc_Q \rangle_\infty}{[1 + u_{ij}(t_p)] \langle cc_Q \rangle_0 + [1 - u_{ij}(t_p)] \langle ss_Q \rangle_0} \quad (5.10)$$

und

$$Z_{ij}^{\text{sin}}(t_p) = \frac{2 u_{ij}(t_p) \langle ss_Q \rangle_\infty}{[1 + u_{ij}(t_p)] \langle ss_Q \rangle_0 + [1 - u_{ij}(t_p)] \langle cc_Q \rangle_0}. \quad (5.11)$$

Als Konsistenzcheck ergibt der Grenzfall  $\sigma_{ij} \rightarrow 0$ , welcher dem Fall einer verschwindenden Dipolwechselwirkung entspricht, die Endzustandskorrelationen der Gln. (5.6) und (5.7) für  $\mu = Q$ . D.h. mit anderen Worten, dass das Ergebnis in beiden Fällen dem Quotienten aus Endzustands- und Anfangskorrelation entspricht, falls ausschließlich die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung betrachtet wird.

Werden für die cos-cos-Korrelationsfunktionen  $\langle cc_\mu \rangle_0$  und  $\langle cc_\mu \rangle_\infty$  sowie für die analog definierten sin-sin-Funktionen, die entsprechenden Funktionen verwendet, welche aus der Random-Walk-Simulation auf der Basis des 6-Platz-Modells stammen, so lassen sich mit den obigen Gln. (5.10) und (5.11) für die drei Isotopomere in der THF-Clathrat-Hauptprobe die Beiträge  $Z_{DD}^{\text{cos}}(t_p)$ ,  $Z_{DH}^{\text{cos}}(t_p)$  und  $Z_{HH}^{\text{cos}}(t_p)$  berechnen. Die Beiträge werden dabei noch zusätzlich mit den Gewichtungsfaktoren  $w_{ij}$  aus Tab. 5.4 gewichtet. Diese drei Beiträge sind separat in Abb. 5.7(b) gegen die Evolutionszeit aufgetragen. Die gesamte cos-cos-Endzustandskorrelation  $Z_{\text{total}}^{\text{cos}} = Z_{DD}^{\text{cos}} + Z_{DH}^{\text{cos}} + Z_{HH}^{\text{cos}}$  ist in Abb. 5.7(a) zu sehen. Die nach dem gleichen Schema bestimmte sin-sin-Endzustandskorrelation  $Z_{\text{total}}^{\text{sin}}$  ist in Abb. 5.7(c) aufgetragen. Die für die numerische Anpassung verwendeten Standardabweichungen  $\sigma_{ij}$  sind in Tab. 5.5 zusammen mit den berechneten Abweichungen aus Tab. 5.4 aufgelistet. Eine entsprechende Anpassung wird nur an die Daten der THF-Clathrat-Probe vorgenommen. Für die Endzustandskorrelationen der hexagonalen Eis-Probe wird keine explizite

Anpassung durchgeführt, da sich der grundlegende Verlauf nicht nennenswert von dem des Clathrats unterscheidet.

$\sigma_{ij}/(2\pi)$ [kHz] mit $ij =$	DD	DH	HH
Theoretische Abschätzung	3,1	8,0	10,9
Experiment (Z)	0,9	6,7	10,0
Experiment (2D)	0,9	6,7	10,7

**Tabelle 5.5.:** Dipolare Standardabweichungen der drei Isotopomere auf dem Kristallgitter der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe. Angegeben sind die auf der Grundlage der Gln. (5.2) und (5.3) berechneten Werte sowie jene Werte, welche sich durch eine numerische Anpassung der simulierten Endzustandskorrelationen bzw. des simulierten zweidimensionalen Austauschspektrums an die experimentellen Daten ergeben.

Zunächst einmal kann festgehalten werden, dass die Berücksichtigung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung bei den simulierten Kurven dazu führt, dass diese den Verlauf der experimentellen Daten sehr gut wiedergeben. Die durch die Anpassung bestimmten Standardabweichungen liegen in der Nähe der berechneten Werte. Die geringen Abweichungen für das H<sub>2</sub>O-Isotopomer und DHO-Isotopomer sind gegebenenfalls auf temperaturabhängige Linienverschmälerungseffekte der Dipolwechselwirkung zurückzuführen, vgl. Abb. 5.9 und die entsprechenden Erläuterungen weiter unten.

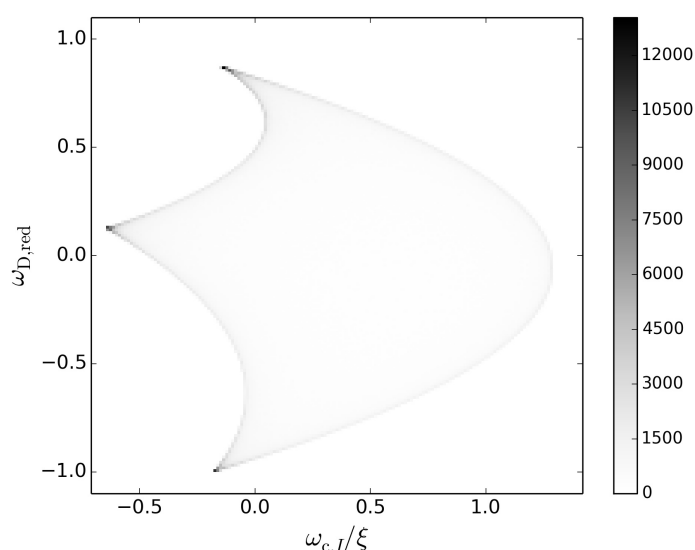
Bei der Standardabweichung  $\sigma_{DD}$  für das D<sub>2</sub>O-Isotopomer liegt eine hohe Diskrepanz zwischen dem experimentellen und dem berechneten Wert vor. Da die Orientierung der O-H-Bindung oder O-D-Bindung, welche die heteronukleare Dipolwechselwirkung innerhalb des Wassermoleküls dominiert, offensichtlich mit der Orientierung des <sup>17</sup>O-EFGs korreliert sein muss, kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Faktorisierung der dipolaren und quadrupolaren Korrelationsfunktionen der tatsächliche Verlauf der Endzustandskorrelationen nicht vollständig wiedergegeben werden kann. Die in Abb. 5.8 gezeigte Korrelation zwischen der reduzierten heteronuklearen Dipolwechselwirkung  $\omega_{D,red}$  und der reduzierten Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung  $\omega_{c,I}/\xi_I$  für ein Wassermolekül bestätigt dies. Scheinbar kommt dieser Effekt bei den Standardabweichungen der anderen beiden Isotopomere nicht so stark zum Tragen.

Ein weiterer Punkt ist, dass die Annahme einer Gaußverteilung für die dipolaren Wechselwirkung im Frequenzraum lediglich eine Näherung ist. Die tatsächliche Verteilungsfunktion kann selbstverständlich von einer Gaußverteilung abweichen.

Im Großen und Ganzen kann bis hierhin festgehalten werden, dass

1. Die Hinzunahme der heteronuklearen Dipolwechselwirkung die Tatsache bestätigt, dass das Sauerstoffatom eine signifikante heteronukleare Verbreiterung durch kovalent gebundene Protonen erfährt.
2. Das 6-Platz-Modell sehr gut geeignet ist um den Verlauf der Endzustandskorrelationen zu beschreiben.

Neben der Möglichkeit die heteronukleare Dipolwechselwirkung mathematisch zu berücksichtigen, kann der in der Regel zu bevorzugende experimentelle Weg gewählt werden, diese mit Hilfe der Protonenentkopplung zu minimieren. Auf die Ergebnisse von entsprechenden Vormessungen wird nun im nächsten Abschnitt eingegangen.



**Abbildung 5.8.:** Korrelation zwischen der reduzierten heteronuklearen Dipolwechselwirkung  $\omega_{D,\text{red}}$  und der reduzierten Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung  $\omega_{c,I}/\xi_I$  für ein Wassermolekül. Die Frequenz  $\omega'_{D,\text{red}}$ , welche durch die dipolare Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom und den kovalent gebundenen Atomen erzeugt wird, wird für jede der beiden O–H-Bindungsachsen eines Wassermoleküls nach der Vorschrift  $\omega'_{D,\text{red}} = 1/2[3 \cos^2(\theta_{\text{O-H}}) - 1]$  berechnet.  $\theta_{\text{O-H}}$  ist der Winkel, welche eine O–H-Bindungsachse mit einem äußeren Magnetfeld einschließt. Die Überlagerung der Frequenzen  $\omega'_{D,\text{red}}$  für beide O–H-Bindungsachsen ergibt dabei  $\omega_{D,\text{red}}$ .

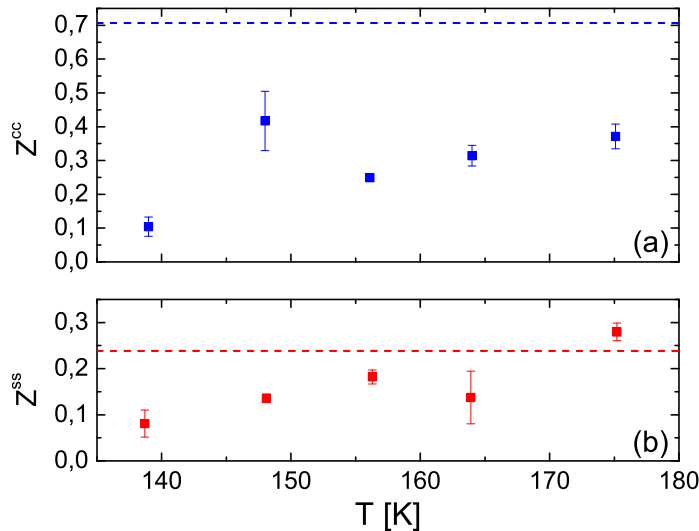
### Vergleich mit protonen-entkoppelten Messungen

Der erhebliche Einfluss der Protonen auf die Kopplungsstärke der heteronuklearen Dipolwechselwirkung kann experimentell durch die Anwendung von dipolarer Protonen-Entkopplung minimiert werden. Diese Methode wird z.B. erfolgreich in der  $^{13}\text{C}$ -NMR

angewendet [SR94]. Dabei wird ein Radiofrequenzfeld bzw.  $B_1$ -Feld senkrecht zum Hauptfeld  $B_0$  in den Protonenkanal eingestrahlt. Die einfachste Entkopplungssequenz besteht aus einer Pulseinstrahlung mit konstanter Phase  $\varphi$  auf den Protonenkanal. Das dadurch entstehende rotierende Koordinatensystem mit einer Rotationsfrequenz von  $\omega_{\text{RF}}(^1\text{H}) = \gamma_{^1\text{H}}B_1$  mittelt die heteronukleare Dipolwechselwirkung mit den Protonen aus. Dazu muss eine hinreichend hohe Rotationsfrequenz  $\omega_{\text{RF}}(^1\text{H})$  im Vergleich zur dipolaren Frequenz  $\omega_{\text{D}}$  gewählt werden. Diese kann experimentell bestimmt werden. Für eine genauere Einführung in die Thematik sei auf die gängige Literatur, wie z.B. [SR94, Due04, Abr61] verwiesen.

Entsprechende Vormessungen sind durch den Arbeitskreis von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky an der TU Darmstadt ermöglicht worden. Mit einer entsprechenden Messapparatur wurden bei einer Temperatur von 181 K an der 3. THF-Clathrat-Hydrat-Probe diese Messungen durchgeführt. Die 3. Probe ist ein Gemisch aus mit  $^{17}\text{O}$  angereichertem Wasser sowie mit nahezu vollständig deuteriertem THF- $\text{d}_8$ , s. Tab. 3.1 in Abschn. 3.4.2 für die genaue Zusammensetzung. Die Hauptprobe, welche noch zusätzlich deuteriertes Wasser enthält, wird für dieses Experiment nicht verwendet, da sonst ein Resteinfluss der heteronuklearen Deuteronen-Sauerstoff-Wechselwirkung die Ergebnisse beeinflussen könnte. Die aus diesen Vormessungen resultierenden  $Z$ -Werte sind in der Abb. 5.7 als halb-gefüllte kreisförmigen Datenpunkte eingetragen. Die experimentellen Details zu den Messungen sind in Abschn. A.3.2 zu finden.

Erwähnenswert ist, dass die Datenpunkte zu einer anderen Probertemperatur (181 K) gehören als jene von der Hauptprobe (156 K). Der Verlauf der Endzustandskorrelation ist, wenn sich nur die Zeitskala der Dynamik, aber nicht ihre Geometrie ändert, temperaturunabhängig. Da die Gitterstruktur keine Temperaturabhängigkeit aufweist, ist nicht davon auszugehen, dass sich die Geometrie des lokalen Bewegungsprozesses ändert. Für den Temperaturbereich von von 139 bis 175 K sind in Abb. 5.9 die Endzustandskorrelationen der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe für die Evolutionszeit  $t_{\text{p}} = 17 \mu\text{s}$  gegen die Temperatur aufgetragen. Auffällig ist, dass die Endzustandskorrelationswerte mit fallender Temperatur abnehmen. Begründet werden kann dieses Verhalten durch Linienverschmälerungseffekte. Bei hohen Temperaturen, bei denen die Sprungzeiten  $\tau_{\text{c}}^{(\text{f})}$  der inversen Breite  $(\sigma_{\text{HH}})^{-1} \approx (10 \text{ kHz})^{-1} = 0,1 \text{ ms}$  der Dipolwechselwirkung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Isotopomers entsprechen, werden die lediglich von der Quadrupolwechselwirkung abhängigen Endzustandskorrelationswerte von einer reduzierten heteronuklearen Dipolwechselwirkung gedämpft. In der Abbildung sind zur Einordnung des Dämpfungseffekts die Endzustandswerte  $Z^{\cos}$  und  $Z^{\sin}$ , welche sich laut des 6-Platz-Modells für ein rein quadrupolar gestörtes Zentrallinienspektrum bei der entsprechenden Evolutionszeit ergeben.



**Abbildung 5.9.:** Endzustandskorrelationswerte  $Z^{\cos}$  (a) und  $Z^{\sin}$  (b) der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Evolutionszeit von  $t_p = 17 \mu\text{s}$ . Eingetragen sind auch die Endzustandswerte  $Z^{\cos} = 0,71$  und  $Z^{\sin} = 0,24$ , welche sich laut der simulierten Kurve aus Abb. 5.7 für ein rein quadrupolar gestörtes Zentrallinienspektrum mit dem 6-Platz-Sprungmodell ergeben.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der heteronuklearen Dipolwechselwirkung auf die Endzustandskorrelationen werden in Abb. 5.7 neben den protonenentkoppelten  $Z$ -Werten auch jene gezeigt, welche bei der gleichen Temperatur ohne Entkopplung erhalten werden. Der relative Vergleich zeigt, dass die Entkopplung zu einer Erhöhung der Endzustandskorrelationswerte führt. Diese Erhöhung kann als Bestätigung angesehen werden, dass die heteronukleare Dipolwechselwirkung zwischen Sauerstoffatom sowie den Protonen in der 1. Koordinationsschale den Verlauf der Endzustandskorrelation „abdämpft“. Es ist somit zu erwarten, dass die Messung einer protonenentkoppelten Endzustandskorrelation zu einem Verlauf führt, welcher dem simulierten Verlauf aus Abb. 5.7 für ein rein quadrupolar gestörtes Zentrallinienspektrum ähnelt. Darüber hinaus kann eine solche Messung eine weitere Verfeinerung des einfachen 6-Platz-Modells erlauben.

## Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es sich bei den von mir gemessenen Sauerstoff-17-Zentrallinien-Endzustandskorrelationen um die ersten überhaupt gemessenen Zentrallinien-Funktionen handelt. Das auf der Grundlage von  $^2\text{H}$ - [Fuj88, Gei05, Kir03b] und  $^{17}\text{O}$ -Messungen [Ba11, Yam14] entstandene 6-Platz-Modell bestätigt unter Hinzunahme der

heteronuklearen Dipolwechselwirkung die Anwendbarkeit dieser Messmethode. Zusätzlich bekräftigen protonen-entkoppelte Vormessungen neben der Simulation noch einmal, dass der Verlauf der Endzustandskorrelation des schnellen Prozesses hauptsächlich von der heteronuklearen Wechselwirkung zwischen Sauerstoff-17 und den kovalent gebundenen Protonen „gedämpft“ wird.

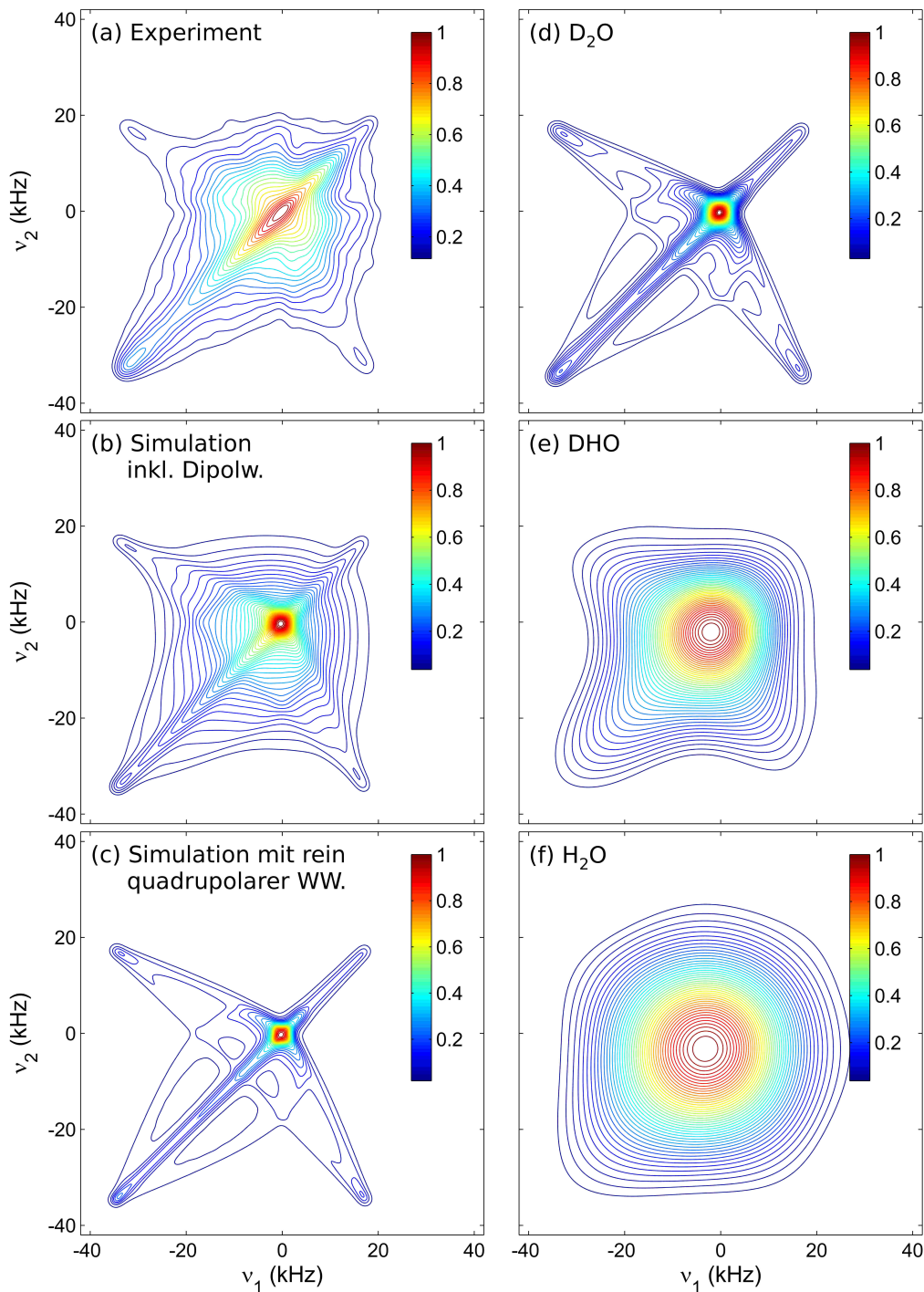
### 5.3.3. Zweidimensionale Austauschspektroskopie

Dasselbe Bewegungsmodell, welches zur Berechnung von Endzustandskorrelationen verwendet wird, ist auch bei der theoretischen Berechnung von zweidimensionalen Austauschspektren anwendbar. Mit Hilfe einer Random-Walk-Simulation sowie einer anschließenden zweidimensionalen Fouriertransformation des Datensatzes wird zunächst ein rein quadrupolar gestörtes Spektrum für  $t_m = 100t_{\text{life}}$  erhalten, welches in Abb. 5.10(c) zu sehen ist. Da die Diskussion der Endzustandskorrelationen im vorherigen Abschnitt bereits zeigt, dass die heteronukleare Dipolwechselwirkung für die jeweiligen drei Isotopomere hinzugenommen werden muss, stimmen erwartungsgemäß das simulierte sowie das gemessene Spektrum der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe in Abb. 5.10(a) nicht gut überein.

Analog zum Vorgehen im vorangegangenen Abschnitt wird die heteronukleare Dipolwechselwirkung durch eine Gaußfunktion genähert. Dazu werden für jedes Isotopomer die Zeitsignale der Simulation in beiden Dimensionen mit der Funktion  $v_{ij}(t_p) = \exp(-\sigma_{ij}^2 t^2 / 2)$  multipliziert. Dabei ist  $i, j \in \{H, D\}$ . Die entsprechenden Spektren sind in den Abb. 5.10(d)-(f) zu sehen. Die Abb. 5.10(b) zeigt die Überlagerung der drei Subspektren mit den entsprechenden Gewichtungen  $w_{ij}$  aus der Tab. 5.4. Die für die Anpassung gewählten Standardabweichungen  $\sigma_{ij}$  können der Tab. 5.5 entnommen werden. Die Standardabweichungen sind kompatibel zu denen, welche für die Anpassungen an die Endzustandskorrelationen verwendet worden.

Ein Vergleich des experimentellen Spektrum mit dem simulierten quadrupolar und dipolar gestörtem Spektrum zeigt nun eine gute Übereinstimmung. Somit bestätigt dieses Experiment unabhängig von den evolutionszeitabhängigen Endzustandskorrelationen, dass die heteronukleare Dipolwechselwirkung zwischen dem Sauerstoff- und den an ihn kovalent gebundenen Wasserstoffisotopen einen entscheidenden Einfluss auf die Spektrenform hat. Dabei sorgt insbesondere die Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom und den beiden kovalent gebundenen Wasserstoffatomen für einen massiven Informationsverlust in Form eines sehr stark verschwommenen Spektrums. Ist nur einer der beiden Wasserstoffisotope ein Proton und das andere hingegen ein Deuteron, dann kann zumindest die Grundform des „pinguin förmigen“- Spektrums erahnt werden. Der Informationsverlust ist allerdings





**Abbildung 5.10.:** Konturplots eines zweidimensionalen  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Austauschspektrums des lokalen Prozesses. Bild (a) zeigt das Austauschspektrum der THF- $d_8$ -Clathrat-Hydrat-Hauptprobe bei einer Temperatur von 156 K und einer Mischzeit von  $t_m = 10$  ms. Die Bilder (b) und (c) zeigen ein simuliertes zweidimensionales Spektrum, welche auf dem einfachen 6-Platz-Sprungmodell basieren, vgl. Abschn. 5.1. In (b) ist zusätzlich die heteronukleare Dipolwechselwirkung mit berücksichtigt, während in (c) ein rein quadrupolar gestörtes Zentrallinien-Austauschspektrum abgebildet ist. Die Bilder (d) bis (f) zeigen die dipolare Verbreiterung des rein quadrupolar gestörten Spektrums durch die Isotopomere  $\text{D}_2\text{O}$ , DHO und  $\text{H}_2\text{O}$ .

auch hier immens. Lediglich bei einer vollständigen Deuterierung wird die Grundform des Spektrums erhalten. Somit gehen aufgrund der Probenzusammensetzung etwa 83% der gesamten Information aufgrund der Verzerrungen in Abb. 5.10(e) und 5.10(f) verloren. Es ist somit, wie die Vormessungen aus Darmstadt für die Endzustandskorrelationen bestätigen konnten, stark davon auszugehen, dass ein protonen-entkoppeltes Experiment ein Austauschspektrum ergeben wird, welches jenem aus Bild (c) stark ähneln sollte.

Trotz der heteronuklearen Dipolwechselwirkung kann aber abschließend festgehalten werden, dass das einfache 6-Platz-Modell zusammen mit der Berücksichtigung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung hervorragend geeignet ist um die grundlegende Spektrenform zu erklären. Somit hat dieses Experiment gezeigt, dass auch die zweidimensionale Austauschspektroskopie an der Zentrallinie geeignet ist um geometrische Informationen über einen ultralangsamem Bewegungsprozesses zu erhalten. Eine zusätzliche Bestätigung der bereits bekannten Annahme, dass die tetraedrische Umgebung bei dem THF-Clathrat-Hydrat gerechtfertigt ist, liefert das von mir gemessene zweidimensionale Deuteronen-Austauschspektrum an einer THF-Clathrat-Hydrat-Probe. Es ist in Abb. 4.20 des Abschn. 4.1.5 zu sehen. Die Auswertung der in dem Spektrum vorzufindenden Ellipse ergibt einen mittleren Sprungwinkel für die O–D-Bindungsachse von  $108,7^\circ$ . Die Abweichung von  $0,8^\circ$  zum Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  ist äußerst gering.

## 6. Zusammenfassung

Das methodische und primäre Ziel dieser Arbeit war es, die Anwendbarkeit der stimulierten Echo-Spektroskopie und der auf ihr aufbauenden Methoden für den Fall der selektiven Anregung einer quadrupolar gestörten Zentrallinie zu zeigen.

Zunächst wurde auf theoretischer Ebene mit Hilfe entsprechender Dichtematrixrechnungen gezeigt, dass dies möglich ist. Eine wichtige Randbedingung ist dabei, dass die Kopplungsfrequenz der Quadrupolwechselwirkung deutlich höher sein muss als die Kopplungsstärke des Radiofrequenzpulses. Dadurch ist gewährleistet, dass bei einer polykristallinen Probe während der Pulseinstrahlung mit einer typischen Dauer von einigen Mikrosekunden der Grenzfall der selektiven Anregung der Zentrallinie auftritt. Dieser Grenzfall erlaubt es, das quantenmechanische System unabhängig vom Kernspin  $I$  als ein effektives Spin-1/2-System zu beschreiben. Die relevanten probeninternen Wechselwirkungen sind in solch einem System die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung sowie zusätzliche Wechselwirkungen wie z.B. die heteronukleare Dipolwechselwirkung oder die chemische Verschiebung. Entsprechende Rechnungen haben gezeigt, dass es dann möglich ist ein Echo mit einer Hahn-Echo-Pulsfolge zu generieren. Als nächster und wesentlicher Schritt konnte gezeigt werden, dass mit geeignet gewählten Phasenzyklen Zentrallinien-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen erhalten werden. Darauf aufbauend ergeben sich weitere Methoden, welche sich bereits für den etablierten Fall der nicht-selektiven Anregung bewährt haben. Zu diesen Methoden gehören die Messung von evolutionszeitabhängigen Anfangs- und Endzustandskorrelationen, zweidimensionalen Austauschpektren und Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen.

Um die experimentelle Anwendbarkeit der Methode zu testen, sind  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien- und zur Kontrolle  $^2\text{H}$ -Messungen an polykristallinen THF-Clathrat-Hydraten und an hexagonalem Eis  $\text{I}_h$  durchgeführt worden. Es zeigt sich, dass es auch mit  $^{17}\text{O}$ -Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen sehr gut möglich ist das Arrhenius-Verhalten der lokalen Wassermolekülreorientierung in einer nahezu tetraedrischen Gitterkristallumgebung abzubilden. Der Vergleich der Aktivierungsenergien  $E_a$  mit den entsprechenden Deuteronen-Daten, das heißt mit den Ergebnissen einer bereits etablierten Methode, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Durch den Vergleich der  $^{17}\text{O}$ - und  $^2\text{H}$ -Korrelationszeiten konnte verstan-

den werden, welchen Einfluss die Wahl des Kerns auf die Absolutwerte der Korrelationszeiten hat. Während die  $^2\text{H}$ -NMR sensitiv auf die Bewegung der O–D-Bindungsachse ist, erlaubt es die  $^{17}\text{O}$ -NMR die Bewegung des gesamten Wassermoleküls zu betrachten. Diese unterschiedliche Betrachtungsweise der Wassermoleküldynamik hat einen unmittelbaren Einfluss auf den Zerfall der entsprechenden Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen. Mit der  $^{17}\text{O}$ -NMR konnte im Wesentlichen auch der zweite und langsamere Bewegungsprozess des Wassermoleküls detektiert werden. Dieser Prozess ist im Gegensatz zur lokalen Wassermolekülreorientierung eine langreichweitige Translation der Protonen oder des gesamten Wassermoleküls durch das Eiskristallgitter. Im Vergleich zum lokalen Prozess ist dieser aber aufgrund eines geringen Signal-Zu-Rausch-Verhältnisses sowie durch die Tatsache, dass die Korrelationszeiten dieses Prozesses in der Größenordnungen der longitudinalen Relaxation liegen, schlechter auflösbar.

Zusätzlich zu den temperaturabhängigen Messungen von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen sind auch  $^{17}\text{O}$ -Methoden getestet worden, welche auf die Geometrie des lokalen Prozesses sensitiv sind. Bei der hexagonalen Eis und THF-Clathrat-Probe sind dazu Endzustandskorrelationen aufgenommen worden und ein zweidimensionales Austauschspektrum am THF-Clathrat-Hydrat. Die Messergebnisse sind mit Random-Walk-Simulationen verglichen worden, bei denen die lokale Bewegung des Wassermoleküls durch ein 6-Platz-Modell in einer Tetraederumgebung beschrieben wird. Unter Beachtung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und den kovalent- sowie wasserstoffbrückengebundenen Wasserstoffisotopen bei den Simulationen ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen. Da bereits durch zahlreiche Untersuchungen das grundlegende Bewegungsmodell für den lokalen Prozess bekannt ist, ist die Übereinstimmung eine weitere Bestätigung der Anwendbarkeit der neuen Methode. Zusätzlich zu dem  $^{17}\text{O}$ -Austauschspektrum ist auch von mir ein zweidimensionales  $^2\text{H}$ -Austauschspektrum des lokalen Prozesses auf dem Gitter einer THF-Clathrat-Hydrat-Probe aufgenommen worden. Der aus diesem Spektrum resultierende mittlere Sprungwinkel der O–D-Bindungsachse bestätigt noch einmal die bereits bekannte Tatsache, dass die lokale Kristallgitterumgebung beim THF-Clathrat-Hydrat gut durch eine tetraedrische Umgebung genähert werden kann.

Des Weiteren konnten auch die grundlegende Realisierbarkeit von  $^{17}\text{O}$ -Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen am THF-Clathrat-Hydrat mit dem lokalen Reorientierungsprozess der Wassermoleküle gezeigt werden, genau so wie die Bestimmung von Anfangskorrelationen am THF-Clathrat-Hydrat und am hexagonalen Eis.

Im Hinblick auf die beiden Probensysteme zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass die Zentrallinien- $^{17}\text{O}$ -NMR in der Lage ist einen wichtigen Beitrag zur Grundlagenforschung der

---

Wassermoleküldynamik in Eis- und eisartigen Systemen zu leisten. Insbesondere erlaubt die Wahl des  $^{17}\text{O}$ -Kerns im Vergleich zum  $^2\text{H}$ -Kern einen Blick auf die Bewegung des gesamten Wassermoleküls. Zukünftige Messungen sollten allerdings unter Hinzunahme von Protonenentkopplung und Kreuzpolarisierung durchgeführt werden. Durch die Kreuzpolarisierung kann die Signalintensität der Zentrallinie gesteigert und durch die Protonenentkopplung der Einfluss der störenden heteronuklearen Dipolwechselwirkung eliminiert werden. Die Hinzunahme der beiden Methoden sollte zu einer deutlich genaueren Auswertung von allen gezeigten Messmethodiken führen. Anlass zu der Annahme geben nicht nur die Vergleiche mit den von mir durchgeführten Simulationen, sondern auch Vormessungen an einer THF-Clathrat-Hydrat-Probe, an der mit einer Protonenentkopplung gezeigt werden konnte, dass die nicht-dipolar gestörten Endzustandskorrelationen sich deutlich von den dipolar gestörten Werten unterscheiden.

Aus der methodischen Sichtweise - dem Hauptziel der Arbeit - lässt sich ableiten, dass die Anwendbarkeit der stimulierten Zentrallinien-Echospektroskopie mit der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung als Sonde und den darauf aufbauenden Methoden mit dem gewählten Kern  $^{17}\text{O}$  an beiden Proben bestätigt werden konnte. Somit konnte der Kanon der Festkörper-NMR-Verfahren um eine weitere effiziente und vielversprechende Methode erweitert werden. Es ist nun prinzipiell möglich, die stimulierte Echospektroskopie nicht nur auf die etablierten Atomkerne, wie z.B.  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$  oder  $^7\text{Li}$  anzuwenden, welche einen kleinen Bruchteil aller NMR-aktiven Kerne ausmachen, sondern auch auf eine Gruppe von Kernen, welche  $2/3$  aller NMR-aktiven Atomkerne ausmachen. Dadurch eröffnet sich für Physiker, Chemiker und Materialwissenschaftler die Möglichkeit mit der NMR-Spektroskopie ein extrem breites Feld an Systemen in Hinblick auf die Erforschung von molekularen und ionischen Bewegungen im Millisekunden- bis Sekundenbereich, dem sogenannten Bereich der ultralangsamem Dynamik, zu untersuchen.



# Literaturverzeichnis

- [Abr61] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford (1961).
- [Ala09] S. Alavi, R. Susilo und J. A. Ripmeester. *Linking microscopic guest properties to macroscopic observables in clathrate hydrates: Guest-host hydrogen bonding*. J. Chem. Phys. **130**, 174501 (2009).
- [Ash06] S. E. Ashbrook und M. E. Smith. *Solid state  $^{17}\text{O}$  NMR - An introduction to the background principles and applications to inorganic materials*. Chem. Soc. Rev. **35**, 718 (2006).
- [Bö98a] R. Böhmer, R. Chamberlin, G. Diezemann, B. Geil, A. Heuer, G. Hinze, S. Kuebler, R. Richert, B. Schiener, H. Sillescu, H. Spiess, U. Tracht und M. Wilhelm. *Nature of the non-exponential primary relaxation in structural glass-formers probed by dynamically selective experiments*. J. Non-Cryst. Solids **235-237**, 1 (1998).
- [Bö98b] R. Böhmer und G. Hinze. *Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuteron nuclear magnetic resonance spectroscopy*. J. Chem. Phys. **109**, 241 (1998).
- [Bö01] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und R. Rössler. *Dynamics of supercooled liquids and glassy solids*. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **39**, 191 (2001).
- [Bö03] R. Böhmer und F. Kremer. *Dielectric Spectroscopy and Multidimensional NMR - A Comparison*. In F. Kremer und A. Schönhal, Herausgeber, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, 625. Springer Berlin Heidelberg (2003).
- [Bö07] R. Böhmer, K. R. Jeffrey und M. Vogel. *Solid-State Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors*. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **50**, 87 (2007).
- [Ba11] Y. Ba, J. A. Ripmeester und C. I. Ratcliffe. *Water molecular reorientation in ice and tetrahydrofuran clathrate hydrate from lineshape analysis of  $^{17}\text{O}$  spin-echo NMR spectra*. Can. J. Chem. **89**, 1055 (2011).
- [Bai06] A. D. Bain. *A simple proof that third-order quadrupole perturbations of the NMR central transition of half-integral spin nuclei are zero*. J. Magn. Reson. **179**, 308 (2006).
- [Bau69] J. F. Baugher, P. C. Taylor, T. Oja und P. J. Bray. *Nuclear Magnetic Resonance Powder Patterns in the Presence of Completely Asymmetric Quadrupole and Chemical Shift Effects: Application to Metavanadates*. J. Chem. Phys. **50**, 4914 (1969).
- [Bee14] J. Beerwerth. *Simulation zweidimensionaler Spektren stark quadrupolquadrupolar NMR-Sonden*. Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund (2014).
- [Ber33] J. D. Bernal und R. H. Fowler. *A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions*. J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).

- [Ber05] S. Berndt, K. Jeffrey, R. Küchler und R. Böhmer. *Silver ion dynamics in silver borate glasses: spectra and multiple-time correlation functions from  $^{109}\text{Ag}$  -NMR*. Solid State Nucl. Mag. **27**, 122 (2005).
- [Bje52] N. Bjerrum. *Structure and Properties of Ice*. Science **115**, 385 (1952).
- [Blü88] B. Blümich und H. W. Spiess. *Two-Dimensional Solid-state NMR Spectroscopy : New Possibilities for the Investigation of the Structure and Dynamics of Solid Polymers*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27**, 1655 (1988).
- [Bod69] G. Bodenhausen, R. Freeman und D. L. Turner. *Suppression of artifacts in two-dimensional J spectroscopy*. J. Magn. Reson. **27**, 511 (1969).
- [Bow86a] G. J. Bowden und W. D. Hutchison. *Tensor Operator Formalism for Multiple-Quantum NMR. 1. Spin-1 Nuclei*. J. Magn. Reson. **67**, 403 (1986).
- [Bow86b] G. J. Bowden, W. D. Hutchison und J. Khachan. *Tensor Operator Formalism for Multiple-Quantum NMR. 2. Spin  $\frac{3}{2}$ , 2, and  $\frac{5}{2}$  and General I*. J. Magn. Reson. **67**, 415 (1986).
- [BR12] T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escibano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, S. D. Price, C. I. Sainz-Díaz, D. J. Stokes, G. Strazzulla, E. S. Thomson, H. Trinks und N. Uras-Aytemiz. *Ice structures, patterns, and processes: A view across the icefields*. Rev. Mod. Phys. **84**, 885 (2012).
- [Bra21] S. W. H. Bragg. *The Crystal Structure of Ice*. Proc. Phys. Soc. London **34**, 1, 98 (1921).
- [Bro80] S. G. P. Brosnan und D. T. Edmonds. *Proton fine structure in the nuclear quadrupole double resonance spectrum of  $^{17}\text{O}$  naturally abundant in ice at 77 K*. J. Mol. Struct. **58**, 23 (1980).
- [Buf04] B. Buffett und D. Archer. *Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean*. Earth Planet. Sci. Lett. **227**, 185 (2004).
- [Bul72] T. E. Bull. *Nuclear Magnetic Relaxation of Spin-3/2 Nuclei Involved in Chemical Exchange*. J. Magn. Reson. **8**, 344 (1972).
- [Bul79] T. Bull, S. Forsen und D. Turner. *Nuclear magnetic relaxation of spin 5/2 and spin 7/2 nuclei including the effects of chemical exchange*. J. Chem. Phys. **70**, 3106 (1979).
- [BV01] M. Bach-Vergés, S. J. Kitchin, , K. D. M. Harris, M. Zugic, und C. A. Koh. *Dynamic Properties of the Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate, Investigated by Solid State 2H NMR Spectroscopy*. Chem. Phys. B **105**, 14, 2699 (2001).
- [BV04] M. Bach-Verges, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, M. Zugic und C. A. Koh. *Comment on "deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate. Part II: Coupling of rotational and translational dynamics of water" by T. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil and F. Fujara*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5, 5247. Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 871 (2004).
- [Cam90] C. Campolieti, B. C. Sanctuary und H. B. R. Cole. *Multipole Theory of Soft Pulses in NMR of Quadrupolar Solids*. J. Magn. Reson. **88**, 457 (1990).
- [Cam12] M. Campbell und S. Farrell. *Biochemistry*. Cengage Learning, 7. Auflage (2012).
- [Cha16] M. Chaplin. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/water-hydrogen-bonding.html> (26.01.2016).



- [Che89] J. T. Cheng und P. D. Ellis. *Adsorption of rubidium(1+) to .gamma.-alumina as followed by solid-state rubidium-87 NMR spectroscopy*. J. Phys. Chem. **93**, 2549 (1989).
- [Chu92] C.-W. Chung und S. Wimperis. *Measurement of spin-5/2 relaxation in biological and macromolecular systems using multiple-quantum NMR techniques*. Mol. Phys. **76**, 47 (1992).
- [Coh57] M. H. Cohen und F. Reif. *Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids*. Solid State Nucl. Mag. **5**, 321 (1957).
- [Csá05] A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov und O. L. Polyansky. *On equilibrium structures of the water molecule*. J. Chem. Phys. **122**, 214305 (2005).
- [Dav71] D. W. Davidson. *The Motion of Guest Molecules in Clathrate Hydrates*. Can. J. Chem. **49**, 1224 (1971).
- [Dav73] D. W. Davidson. *Clathrate Hydrates*. In F. Franks, Herausgeber, *Water: A Comprehensive Treatise*, Band 2, 115. Plenum Press, New York (1973).
- [Dav78] D. W. Davidson, S. K. Garg und J. A. Ripmeester. *NMR behavior of the clathrate hydrate of tetrahydrofuran. II. Deuterium measurements*. J. Magn. Reson. **31**, 399 (1978).
- [Die82] P. Dierckx. *A Fast Algorithm for Smoothing Data on a Rectangular Grid while Using Spline Functions*. SIAM J. Numer. Anal. **19**, 1286 (1982).
- [Due04] M. J. Duer. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. Blackwell Publishing, Oxford (2004).
- [Dvi99] S. Dvinskikh, G. Benini, J. Senker, M. Vogel, J. Wiedersich, A. Kudlik und E. Rössler. *Molecular Motion in the Two Amorphous Phases of Triphenyl Phosphite*. J. Phys. Chem. B **103**, 1727–1737 (1999).
- [Edz84] H. Edzes und J. Bernards. *2D NMR in static powder: interchain  $^{13}\text{C}$  spin exchange in polyethylene*. J. Am. Chem. Soc. **106**, 1515 (1984).
- [Ern91] R. Ernst, G. Bodenhausen und A. Wokaun. *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*. Oxford Science Publications (1991).
- [Fal14] A. Falenty, T. C. Hansen und W. F. Kuhs. *Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate*. Nature **516**, 231 (2014).
- [Fan06] G. S. Fanourgakis und S. S. Xantheas. *The bend angle of water in ice Ih and liquid water: The significance of implementing the nonlinear monomer dipole moment surface in classical interaction potentials*. J. Chem. Phys. **124**, 17, 174504 (2006).
- [FG15] J. Fries-Gaither. <http://beyondpenguins.ehe.osu.edu/teaching-about-snowflakes-a-flurry-of-ideas-for-science-and-math-integration> (28.09.2015).
- [FL15] V. Fuentes-Landete, C. Mitterdorfer, P. Handle, G. Ruiz, J. Bernard, A. Bogdan, M. Seidl, K. Amann-Winkel, J. Stern, S. Fuhrmann und T. Loerting. *Crystalline and amorphous ices*. In P. G. Debenedetti, M. A. Ricci und F. Bruni, Herausgeber, *Water: Fundamentals as the Basis for Understanding the Environment and Promoting Technology*, Band 187. IOS Press (2015).

- [Fle94] G. Fleischer und F. Fujara. *NMR as a Generalized Incoherent Scattering Experiment*. In B. Blümich, Herausgeber, *Solid-State NMR I Methods*, Band 30 von *NMR*, 159–207. Springer Berlin Heidelberg (1994).
- [For10] A. D. Fortes und M. Choukroun. *Phase Behaviour of Ices and Hydrates*. *Space Sci. Rev.* **153**, 1, 185 (2010).
- [Fre85] D. Freude, J. Haase, J. Klinowski, T. A. Carpenter und G. Ronikier. *NMR Line Shifts Caused By Second-Order Quadrupolar Interaction*. *Chem. Phys. Lett.* **119**, 365 (1985).
- [Fre93] D. Freude und J. Haase. *Quadrupole effects in solid-state nuclear magnetic resonance*. In H. Pfeifer und P. Barker, Herausgeber, *Special Applications*, Band 29 von *NMR Basic Principles and Progress*, 1. Springer Berlin Heidelberg (1993).
- [Fuj86] F. Fujara, S. Wefing und H. W. Spiess. *Dynamics of molecular reorientations: Analogies between quasielastic neutron scattering and deuteron NMR spin alignment*. *J. Chem. Phys.* **84**, 4579 (1986).
- [Fuj88] F. Fujara, S. Wefing und W. F. Kuhs. *Direct observation of tetrahedral hydrogen jumps in ice Ih*. *J. Chem. Phys.* **88**, 6801 (1988).
- [Fur92] I. Furó und B. Halle. *2D Quadrupolar-Echo Spectroscopy with Coherence Selection and Optimized Pulse Angle*. *J. Magn. Reson.* **98**, 388 (1992).
- [Gä07] A. Gädke, M. Rosenstihl, C. Schmitt, H. Stork und N. Nestle. *DAMARIS - A flexible and open software platform for NMR spectrometer control*. *Diffusion Fundamentals* **5**, 6 (2007).
- [Gai10] C. Gainaru, R. Meier, S. Schildmann, C. Lederle, W. Hiller, E. Rössler und R. Böhmer. *Nuclear-Magnetic-Resonance Measurements Reveal the Origin of the Debye Process in Monohydroxy Alcohols*. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 258303 (2010).
- [Gar74] S. Garg, D. Davidson und J. Ripmeester. *NMR behavior of the clathrate hydrate of tetrahydrofuran. I. Proton measurements*. *J. Magn. Reson.* (1969) **15**, 2, 295 (1974).
- [Gei05] B. Geil, T. Kirschgen und F. Fujara. *Mechanism of proton transport in hexagonal ice*. *Phys. Rev. B* **72**, 014304 (2005).
- [Ger85] B. C. Gerstein und C. R. Dybowski. *Transient techniques in NMR of Solids: An Introduction to Theory and Practice*. *Methods in Stereochemical Analysis*. Academic Press Inc. (1985).
- [Ger10] I. P. Gerothanassis. *Oxygen-17 NMR spectroscopy: Basic principles and applications (part II)*. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **57**, 1 (2010).
- [Gol08] I. U. Goldschleger, G. Kerenskaya, K. C. Janda und V. A. Apkarian. *Polymorphism in Br<sub>2</sub> Clathrate Hydrates*. *J. Phys. Chem. A* **112**, 5, 787 (2008).
- [Gou73] S. R. Gough, R. E. Hawkins, B. Morris und D. W. Davidson. *Dielectric Properties of Some Clathrate Hydrates of Structure II*. *J. Phys. Chem.* **77**, 2969 (1973).
- [Gro05] W. R. Groves und C. H. Pennington. *Comparison of <sup>17</sup>O spin-lattice relaxation solid state NMR studies of pure and doped ices*. *Chem. Phys.* **315**, 1 (2005).
- [Gul85] T. Gullion und M. S. Conradi. *Anisotropic diffusion in benzene: <sup>13</sup>C NMR study*. *Phys. Rev. B* **32**, 7076 (1985).

- [Haa93] J. Haase und E. Oldfield. *Spin-Echo Behavior of Nonintegral-Spin Quadrupolar Nuclei in Inorganic Solids*. J. Magn. Reson. A **101**, 30 (1993).
- [Hal84] T. K. Halstead, P. A. Osment und B. C. Sanctuary. *Multipole NMR IX. Polar Graphical Representation of Nuclear Spin Polarizations*. J. Magn. Reson. **60**, 382 (1984).
- [Han00] I. Hancu, J. R. C. van der Maarel und F. E. Boada. *A Model for the Dynamics of Spins 3/2 in Biological Media: Signal Loss during Radiofrequency Excitation in Triple-Quantum-Filtered Sodium MRI*. J. Magn. Reson. **147**, 179 (2000).
- [Han10] A. Hanslmeier. *Water in the Universe*. Astrophysics and Space Science Library. Springer (2010).
- [Has72] J. B. Hasted. *Liquid water: Dielectric properties*. In F. Franks, Herausgeber, *Water A comprehensive treatise*, Band 1, 255–309. Plenum Press (1972).
- [Hin98a] G. Hinze. *Geometry and time scale of the rotational dynamics in supercooled toluene*. Phys. Rev. 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*. J. Magn. Reson. **131**, 218 (1998).
- [Hua16] Y. Huang, C. Zhu, L. Wang, X. Cao, Y. Su, X. Jiang, S. Meng, J. Zhao und X. C. Zeng. *A new phase diagram of water under negative pressure: The rise of the lowest-density clathrate s-III*. Science Advances **2**, 2 (2016).
- [Ich91] K. Ichikawa, Y. Kameda, T. Yamaguchi, H. Wakita und M. Misawa. *Neutron-diffraction investigation of the intramolecular structure of a water molecule in the liquid-phase at high-temperatures*. Mol. Phys. **73**, 79 (1991).
- [Iro03] N. Iro, D. Gautier, F. Hersant, D. Bockelée-Morvan und J. I. Lunine. *An interpretation of the nitrogen deficiency in comets*. Icarus **161**, 511 (2003).
- [Jan88] R. Janssen und W. S. Veeman. *Quadrupole Nutation Nuclear Magnetic Resonance in Solids*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **84**, 3747 (1988).
- [Jee82] J. Jeener. *Superoperators in Magnetic Resonance*. Adv. Magn. Reson. **10**, 1 (1982).
- [Kö15] K. W. Köster, V. Fuentes-Landete, A. Raidt, M. Seidl, C. Gainaru, T. Loerting und R. Böhmer. *Dynamics enhanced by HCl doping triggers full Pauling entropy release at the ice XII–XIV transition*. Nature Comm. **6**, 7349 (2015).
- [Kie06] S. W. Kieffer, X. Lu, C. M. Bethke, J. R. Spencer, S. Marshak und A. Navrotsky. *A Clathrate Reservoir Hypothesis for Enceladus' South Polar Plume*. Science **314**, 1764 (2006).
- [Kim05] N. Kim, R. Vannie und C. P. Grey. *Detecting Different Oxygen-Ion Jump Pathways in Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with 1- and 2-Dimensional <sup>17</sup>O MAS NMR Spectroscopy*. Chem. Mater. **17**, 1952 (2005).
- [Kir01] T. M. Kirschgen. *<sup>2</sup>H-NMR-Untersuchungen zur Dynamik im Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat*. Dissertation, Technische Hochschule Aachen (2001).
- [Kir03a] T. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil und F. Fujara. *A deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate Part I: Relaxation pathways*. Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 5243

- (2003).
- [Kir03b] 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*. Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 5247 (2003).
- [Kir04] T. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil und F. Fujara. *Reply to the Comment on "A deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate. Part II: Coupling of rotational and translational dynamics of water" by M. Bach-Verges, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, M. Zugic and C. A. Koh*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6, 871. Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 873 (2004).
- [Koh54] R. Kohlrausch. *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche*. Ann. Phys. **91**, 56 (1854).
- [Kul11] W. Kulig, P. Kubisiak und L. Cwiklik. *Steric and Electronic Effects in the Host-Guest Hydrogen Bonding in Clathrate Hydrates*. J. Phys. Chem. A **115**, 6149 (2011).
- [Lö12] F. Löw. *Untersuchungen zur molekularen Dynamik in amorphem Eis*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2012).
- [Lev08] M. H. Levitt. *Spin dynamics - Basics of nuclear magnetic resonance*. Wiley (2008).
- [Mü52] H. R. Müller und M. Stackelberg. *Zur Struktur der Gashydrate*. Naturwissenschaften **39**, 20 (1952).
- [Mü87] N. Müller, G. Bodenhausen und R. R. Ernst. *Relaxation-Induced Violations of Coherence Transfer Selection Rules in Nuclear Magnetic Resonance*. J. Magn. Reson. **75**, 297 (1987).
- [Maa93] J. R. C. van der Maarel. *The relaxation dynamics of spin  $I=1$  nuclei with a static quadrupolar coupling and a radio-frequency field*. J. Chem. Phys. **99**, 5646 (1993).
- [Man86] P. P. Man. *Investigation of the Central Line of  $^{55}\text{Mn}$  in  $\text{KMnO}_4$  by a Two-Dimensional NMR Method*. J. Magn. Reson. **67**, 78 (1986).
- [Man93] P. Man. *Analytical expression for the spin-5/2 line intensities*. Mol. Phys. **78**, 307 (1993).
- [Man00] P. P. Man. *Quadrupole Couplings in Nuclear Magnetic Resonance*. In R. A. Meyers, Herausgeber, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 12224–12265. John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2000).
- [Man12] P. Man. *Quadrupolar Interactions*. In R. E. Wasylshen, S. E. Ashbrook und S. Wimperis, Herausgeber, *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*, Band 1, Kapitel 1. John Wiley & Sons Ltd (2012).
- [Mar00] S. T. Martin. *Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles*. Chem. Rev. **100**, 9, 3403 (2000).
- [McM90] R. K. McMullan und Å. Kvik. *Neutron diffraction study of the structure II clathrate hydrate:  $3.5\text{Xe}\cdot 8\text{CCl}_4\cdot 136\text{D}_2\text{O}$  at 13 and 100 K*. Acta Crystallogr. Sec. B **46**, 3, 390 (1990).
- [Nel13] H. Nelson, S. Schildmann, A. Nowaczyk, C. Gainaru, B. Geil und R. Böhmer. *Small-angle water reorientations in KOH doped hexagonal ice and clathrate hydrates*. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 6355 (2013).

- [Nel14] H. Nelson. *Gast-Wirt-Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken in Clathrat-Hydraten*. Dissertation, TU Dortmund (2014).
- [Nel15] H. Nelson, A. Ihrig, R. Kahlau, P. Kibies, S. Kast und R. Böhmer. *Deuteron magnetic resonance and dielectric studies of guest reorientation and water dynamics in six clathrate hydrates containing ring-type guests*. *J. Non-Cryst. Solids* **407**, 431 (2015).
- [Now09] A. Nowaczyk, B. Geil, S. Schildmann und R. Böhmer. *Guest motion in tetrahydrofuran clathrate hydrate studied by deuteron nuclear magnetic resonance*. *Phys. Rev. B* **80**, 144303 (2009).
- [Now10] A. Nowaczyk. *Die Gastdynamik von Tetrahydrofuran in Clathrat-Hydraten*. Dissertation, Technische Universität Dortmund (2010).
- [Pan86] L. Pandey, S. Towta und D. G. Hughes. *NMR pulse response and measurement of the quadrupole coupling constant of  $I=3/2$  nuclei*. *J. Chem. Phys.* **85**, 6923 (1986).
- [Pen04] T. S. Pennanen, J. Vaara, P. Lantto, A. J. Sillanpää, K. Laasonen und J. Jokisaari. *Nuclear Magnetic Shielding and Quadrupole Coupling Tensors in Liquid Water: A Combined Molecular Dynamics Simulation and Quantum Chemical Study*. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11093 (2004).
- [Pet99] V. E. Petrenko und R. W. Whitworth. *Physics of Ice*. Oxford University Press, Oxford (1999).
- [Qi03] F. Qi.  *$^2H$  und  $^7Li$ -NMR-Untersuchungen zur Dynamik an Ionenleitern*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2003).
- [Qi04] F. Qi, G. Diezemann, H. Böhm, J. Lambert und R. Böhmer. *Simple modeling of dipolar coupled  $^7Li$  spins and stimulated-echo Spectroscopy of single-crystalline  $\beta$ -eucryptite*. *J. Magn. Reson.* **169**, 225 (2004).
- [Rip87] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe und B. M. Powell. *A New Clathrate Hydrate Structure*. *Nature* **325**, 135 (1987).
- [Ros57] M. E. Rose. *Elementary theory of angular momentum*. Dover Publications, New York (1957).
- [Sal11] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, B. Slater und J. L. Finney. *The polymorphism of ice: five unresolved questions*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18468 (2011).
- [San93] B. C. Sanctuary. *Erratum: Volume 88, Number 3 (1990), in the article "Multipole Theory of Soft Pulses in NMR of Quadrupolar Solids," by G. Campolieti, B.C. Sanctuary, and H. B. R. Cole, pages 457-472*. *J. Magn. Reson. A* **104**, 242 (1993).
- [Sch86] C. Schmidt, S. Wefing, B. Blümich und H. Spiess. *Dynamics of molecular reorientations: direct determination of rotational angles from two-dimensional NMR of powders*. *Chem. Phys. Lett.* **130**, 84 (1986).
- [Sch88] C. Schmidt. *Deuteron Two-Dimensional Exchange NMR in Solids*. *J. Magn. Reson.* **79**, 269 (1988).
- [Sch95] D. Schaefer, J. Leisen und H. W. Spiess. *Experimental Aspects of Multidimensional Exchange Solid-State NMR*. *J. Magn. Reson. A* **115**, 60 (1995).
- [Sch97] D. Schaefer, D. Favre, M. Wilhelm, S. Weigel und B. Chmelka. *Site-Hopping Dynamics of Benzene Adsorbed on Ca-LSX Zeolite Studied by Solid-State Exchange  $^{13}C$  NMR*. *J. Am. Chem. Soc.* **119**,

- 9252 (1997).
- [Sch08] S. Schildmann. *Gitterdynamik des Semiclathrats Tetra-n-butylammonium Bromid*. Diplomarbeit, TU Dortmund (2008).
- [Sch09a] M. Scheuermann, B. Geil, F. Löw und F. Fujara. *Deuteron spectra, spin-lattice relaxation, and stimulated echoes in ice II*. Chem. Phys. **130**, 2, 024506 (2009).
- [Sch09b] S. Schildmann, A. Nowaczyk, B. Geil, C. Gainaru und R. Böhmer. *Water dynamics on the hydrate lattice of a tetrabutyl ammonium bromide semiclathrate*. Chem. Phys. **130**, 10, 104505 (2009).
- [Sch12] S. Schildmann. *Aufklärung der molekularen Dynamik in glasbildenden Monoalkoholen mithilfe der Kernspinresonanz-Spektroskopie*. Dissertation, Technische Universität Dortmund (2012).
- [Sil96] H. Sillescu. *Multidimensional nuclear magnetic resonance in complex liquids analyzed by a simple model for non-Markovian molecular reorientation*. J. Chem. Phys. **104**, 13, 4877 (1996).
- [Sil99] P. L. Silvestrelli und M. Parrinello. *Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles*. J. Chem. Phys. **111**, 3572 (1999).
- [Slo98] E. Sloan. *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Second Edition, Revised and Expanded*. Chemical Industries. Taylor & Francis (1998).
- [Slo03] E. D. Sloan. *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates*. Nature **426**, 353 (2003).
- [Smi99] M. Smith und E. van Eck. *Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei*. Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **34**, 2, 159 (1999).
- [Sop08] A. K. Soper und C. J. Benmore. *Quantum differences between heavy and light water*. Phys. Rev. Lett. **101**, 065502 (2008).
- [Spi69] H. W. Spiess, B. B. Garrett, R. K. Sheline und S. W. Rabideau. *Oxygen-17 Quadrupole Coupling Parameters for Water in Its Various Phases*. J. Chem. Phys. **51**, 1201 (1969).
- [Spi78] H. W. Spiess. *Rotation of molecules and nuclear spin relaxation*. In *Dynamic NMR Spectroscopy*, Band 15 von *NMR Basic Principles and Progress / Grundlagen und Fortschritte*, 55–214. Springer Berlin (1978).
- [Spi81] H. W. Spiess und H. Sillescu. *Solid echoes in the slow-motion region*. J. Magn. Reson. **42**, 381 (1981).
- [SR94] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Multidimensional solid-state NMR and polymers*. Academic Press London (1994).
- [Sta54] M. v. Stackelberg und H. R. Müller. *Feste Gashydrate. II. Struktur und Raumchemie*. Z. Elektrochem. **58**, 25 (1954).
- [Sta64] G. Stauss. *Nuclear Magnetic Resonance Determination of Some Microscopic Parameters of  $LiAl_5O_8$* . J. Chem. Phys. **40**, 1988 (1964).

- 
- [Sto12] M. Storek, R. Böhmer, S. W. Martin, D. Larink und H. Eckert. *NMR and conductivity studies of the mixed glass former effect in lithium borophosphate glasses*. J. Chem. Phys. **137**, 124507 (2012).
- [Sug92] H. Suga, T. Matsuo und O. Yamamuro. *Thermodynamic study of ice and clathrate hydrates*. Pure Appl. Chem. **64**, 17 (1992).
- [Sug05] H. Suga. *Ultra-slow relaxation in ice and related substances*. Proc. Japan Acad., Ser. B **81**, 9, 349 (2005).
- [Tho53] J. S. Thomsen. *Logical Relations among the Principles of Statistical Mechanics and Thermodynamics*. Phys. Rev. **91**, 1263 (1953).
- [Til14] J. Tilly. *Spindynamik der Zentrallinie unter Einfluss der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung*. Bachelorarbeit, TU Dortmund (2014).
- [Tul99] C. A. Tulk, Y. Ba, D. D. Klug, G. McLaurin und J. A. Ripmeester. *Evidence for phase separation during the crystallization of hyperquenched glassy clathrate hydrate forming solutions*. J. Chem. Phys. **110**, 6475 (1999).
- [Uda97] K. A. Udachin, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, und J. A. Ripmeester. *Structure, Stoichiometry, and Morphology of Bromine Hydrate*. J. Am. Chem. Soc. **119**, 47, 11481 (1997).
- [Veg78] S. Vega. *Fictitious spin 1/2 operator formalism for multiple quantum NMR*. J. Chem. Phys. **68**, 5518 (1978).
- [Veg12] A. J. Vega. *Quadrupolar Nuclei in Solids*. In R. E. Wasylshen, S. E. Ashbrook und S. Wimperis, Herausgeber, *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*, Band 1, Kapitel 2. John Wiley & Sons Ltd (2012).
- [Ver01] V. W. J. Verhoeven, I. M. de Schepper, G. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, E. M. Kelder, J. Schoonman und F. M. Mulder. *Lithium Dynamic in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Probed Directly by Two-Dimensional  $^7\text{Li}$  NMR*. Phys. Rev. Lett. **86**, 4314 (2001).
- [VK11] N. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland Personal Library. Elsevier Science (2011).
- [Vog04] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert und A. Heuer. *Origin of nonexponential relaxation in a crystalline ionic conductor: A multidimensional  $^{109}\text{Ag}$  NMR study*. Phys. Rev. B **69**, 094302 (2004).
- [Wal64] P. Waldstein, S. W. Rabideau und J. A. Jackson. *Nuclear Magnetic Resonance of Single Crystals of  $\text{D}_2\text{O}$  Ice*. J. Chem. Phys. **41**, 3407 (1964).
- [Wef88] S. Wefing und H. W. Spiess. *Two-dimensional exchange NMR of powder samples. I. Two-time distribution functions*. J. Chem. Phys. **89**, 3, 1219 (1988).
- [Wit88] R. J. Wittebort, M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E. Wemmer und A. Pines. *Observation of molecular reorientation in ice by proton and deuterium magnetic resonance*. J. Am. Chem. Soc. **110**, 17, 5668 (1988).
- [Wok77] A. Wokaun und R. R. Ernst. *Selective Excitation and detection in multilevel spin systems: Application of single transition operators*. J. Chem. Phys. **67**, 1752 (1977).
-

- [Yam88] O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo und H. Suga. *Calorimetric study of pure and KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrate*. J. Phys. Chem. Solids **49**, 425 (1988).
- [Yam14] K. Yamada, K. Deguchi, T. Shimizu und J. Watanabe. *Line-Shape Analyses of Solid-state  $^{17}\text{O}$  NMR Spectra for Hexagonal Ice*. Z. Naturforsch. **69b**, 786 (2014).
- [Yan09] L. Yang, C. A. Tulk, D. D. Klug, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, B. C. Chakoumakos, L. Ehm, C. D. Martin und J. B. Parise. *Synthesis and characterization of a new structure of gas hydrate*. P. Natl. Acad. Sci. **106**, 15, 6060 (2009).
- [Zei12] A. Zeidler, P. S. Salmon, H. E. Fischer, J. C. Neufeind, J. M. Simonson und T. E. Markland. *Isotope effects in water as investigated by neutron diffraction and path integral molecular dynamics*. J. Phys.: Condens. Matter **24**, 284126 (2012).
- [Zhu11] J. Zhu und G. Wu. *Quadrupole Central Transition  $^{17}\text{O}$  NMR Spectroscopy of Biological Macromolecules in Aqueous Solution*. J. Am. Chem. Soc. **133**, 920 (2011).



# Publikationen des Autors

- [AA11] M. Adjei-Acheamfour. *<sup>23</sup>Na-Untersuchungen des Ladungstransports in Natriumborophosphatgläsern*. Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, 2011.
- [AA14] M. Adjei-Acheamfour und R. Böhmer. *Second-order quadrupole interaction based detection of ultra-slow motions: Tensor operator framework for central-transition spectroscopy and the dynamics in hexagonal ice as an experimental example*. *J. Magn. Reson.* **249**, 141 (2014).
- [AA15a] M. Adjei-Acheamfour\*, M. Storek\*, J. Beerwerth und R. Böhmer. *Two-dimensional second-order quadrupolar exchange powder spectra for nuclei with half-integer spins. Calculations and an experimental example using oxygen NMR*. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **71**, 96 (2015). \*Beide Autoren haben gleich stark zu der Publikation beigetragen.
- [AA15b] M. Adjei-Acheamfour, J. F. Tilly, J. Beerwerth und R. Böhmer. *Water dynamics on ice and hydrate lattices studied by second-order central-line stimulated-echo oxygen-17 nuclear magnetic resonance*. *J. Chem. Phys.* **143**, 214201 (2015).
- [Sto15] M. Storek, M. Adjei-Acheamfour, R. Christensen, S. W. Martin und R. Böhmer. *Positive and Negative Mixed Glass Former Effects in Sodium Borosilicate and Borophosphate Glasses Studied by <sup>23</sup>Na NMR*. Der Artikel war zum Zeitpunkt der Dissertationsabgabe noch nicht in *J. Phys. Chem B*. veröffentlicht. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00482.

Große Teile und Passagen der Publikationen [AA14, AA15a, AA15b] sind sinngemäß in dieser Dissertation zu finden.



# A. Anhang

## A.1. Phasenzyklen

Die hier angegebenen Phasenzyklen sind nur für die selektive Zentrallinien-Anregung geeignet sowie für ein  $I = 1/2$ -System. Näheres zu den Gründen ist . 2.6.1 zu entnehmen.

$\varphi_i$  ist die Phase des  $i$ .ten Pulses und Empf. entspricht der Empfängerphase.

**Tabelle A.1.:** Phasenzklus des Zentrallinien-Hahn-Echos

Nr.	$\varphi_1$	$\varphi_2$	Empf.
1	+X	+Y	+X
2	+X	-Y	+X
3	-X	+Y	-X
4	-X	-Y	-X
5	+Y	+X	+Y
6	+Y	-X	+Y
7	-Y	+X	-Y
8	-Y	-X	-Y
9	+X	+X	-X
10	+X	-X	-X
11	-X	+X	+X
12	-X	-X	+X
13	+Y	+Y	-Y
14	+Y	-Y	-Y
15	-Y	+Y	+Y
16	-Y	-Y	+Y

**Tabelle A.2.:** Phasenzyklen für das Zentrallinien-cos-cos-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktions-Experiment. Mit jedem der vier 8er-Blöcke kann solch ein Experiment durchgeführt werden. Durch Kombination der vier Blöcke ist es möglich einen Phasenzklus mit der maximalen Länge von 32 zu verwenden.

Nr.	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	Empf.
1	-Y	-Y	-Y	-Y
2	-Y	-Y	+Y	+Y
3	-Y	+Y	-Y	+Y
4	-Y	+Y	+Y	-Y
5	+Y	-Y	-Y	+Y
6	+Y	-Y	+Y	-Y
7	+Y	+Y	-Y	-Y
8	+Y	+Y	+Y	+Y
9	-Y	-Y	-X	-X
10	-Y	-Y	+X	+X
11	-Y	+Y	-X	+X
12	-Y	+Y	+X	-X
13	+Y	-Y	-X	+X
14	+Y	-Y	+X	-X
15	+Y	+Y	-X	-X
16	+Y	+Y	+X	+X
17	-X	-X	-Y	-Y
18	-X	-X	+Y	+Y
19	-X	+X	-Y	+Y
20	-X	+X	+Y	-Y
21	+X	-X	-Y	+Y
22	+X	-X	+Y	-Y
23	+X	+X	-Y	-Y
24	+X	+X	+Y	+Y
25	-X	-X	-X	-X
26	-X	-X	+X	+X
27	-X	+X	-X	+X
28	-X	+X	+X	-X
29	+X	-X	-X	+X

---

30	+X	-X	+X	-X
31	+X	+X	-X	-X
32	+X	+X	+X	+X

---

**Tabelle A.3.:** Phasenzyklen für das Zentrallinien-sin-sin-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktions-Experiment. Mit jedem der vier 8er-Blöcke kann solch ein Experiment durchgeführt werden. Durch Kombination der vier Blöcke ist es möglich einen Phasenzklus mit der maximalen Länge von 32 zu verwenden.

Nr.	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	Empf.
1	-X	-Y	-X	-Y
2	-X	-Y	+X	+Y
3	-X	+Y	-X	+Y
4	-X	+Y	+X	-Y
5	+X	-Y	-X	+Y
6	+X	-Y	+X	-Y
7	+X	+Y	-X	-Y
8	+X	+Y	+X	+Y
9	-X	-Y	-Y	+X
10	-X	-Y	+Y	-X
11	-X	+Y	-Y	-X
12	-X	+Y	+Y	+X
13	+X	-Y	-Y	-X
14	+X	-Y	+Y	+X
15	+X	+Y	-Y	+X
16	+X	+Y	+Y	-X
17	-Y	-X	-X	+Y
18	-Y	-X	+X	-Y
19	-Y	+X	-X	-Y
20	-Y	+X	+X	+Y
21	+Y	-X	-X	-Y
22	+Y	-X	+X	+Y
23	+Y	+X	-X	+Y
24	+Y	+X	+X	-Y
25	-Y	-X	-Y	-X

---

---

26	-Y	-X	+Y	+X
27	-Y	+X	-Y	+X
28	-Y	+X	+Y	-X
29	+Y	-X	-Y	+X
30	+Y	-X	+Y	-X
31	+Y	+X	-Y	-X
32	+Y	+X	+Y	+X

---

**Tabelle A.4.:** Phasenzklus für eine Vierpuls-Zentrallinien-cos-cos-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktion. Dieser Zyklus ist u.a. für das 2D-Austauschexperiment verwendet worden.

---

Nr.	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	Empf.
1	+X	+X	-X	-Y	+X
2	-X	+X	+X	+Y	+X
3	-X	+X	-X	+Y	-X
4	+X	+X	+X	-Y	-X
5	+Y	+Y	-X	-Y	+X
6	-Y	+Y	+X	+Y	+X
7	-Y	+Y	-X	+Y	-X
8	+Y	+Y	+X	-Y	-X
9	+X	+X	-X	-Y	+X
10	-X	+X	+X	+Y	+X
11	-X	+X	-X	+Y	-X
12	+X	+X	+X	-Y	-X
13	+Y	+Y	-X	-Y	+X
14	-Y	+Y	+X	+Y	+X
15	-Y	+Y	-X	+Y	-X
16	+Y	+Y	+X	-Y	-X
17	+X	+X	-X	+X	-X
18	-X	+X	+X	-X	-X
19	-X	+X	-X	-X	+X
20	+X	+X	+X	+X	+X
21	+Y	+Y	-X	+X	-X
22	-Y	+Y	+X	-X	-X
23	-Y	+Y	-X	-X	+X
24	+Y	+Y	+X	+X	+X

---

---

25	+X	+X	-X	+X	-X
26	-X	+X	+X	-X	-X
27	-X	+X	-X	-X	+X
28	+X	+X	+X	+X	+X
29	+Y	+Y	-X	+X	-X
30	-Y	+Y	+X	-X	-X
31	-Y	+Y	-X	-X	+X
32	+Y	+Y	+X	+X	+X

---

**Tabelle A.5.:** Phasenzklus für eine Vierpuls-Zentrallinien-sin-sin-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktion. Dieser Zyklus ist u.a. für das 2D-Austauschexperiment verwendet worden.

Nr.	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	Empf.
1	+Y	-X	-X	-Y	+Y
2	+Y	-X	+X	+Y	-Y
3	-X	+Y	-X	+Y	-Y
4	-X	+Y	+X	-Y	+Y
5	+Y	+X	-X	-Y	-Y
6	+Y	+X	+X	+Y	+Y
7	-X	-Y	-X	+Y	+Y
8	-X	-Y	+X	-Y	-Y
9	+Y	-X	-X	-Y	+Y
10	+Y	-X	+X	+Y	-Y
11	-X	+Y	-X	+Y	-Y
12	-X	+Y	+X	-Y	+Y
13	+Y	+X	-X	-Y	-Y
14	+Y	+X	+X	+Y	+Y
15	-X	-Y	-X	+Y	+Y
16	-X	-Y	+X	-Y	-Y
17	+Y	-X	-X	+X	-Y
18	+Y	-X	+X	-X	+Y
19	-X	+Y	-X	-X	+Y
20	-X	+Y	+X	+X	-Y
21	+Y	+X	-X	+X	+Y
22	+Y	+X	+X	-X	-Y
23	-X	-Y	-X	-X	-Y

---

24	-X	-Y	+X	+X	+Y
25	+Y	-X	-X	+X	-Y
26	+Y	-X	+X	-X	+Y
27	-X	+Y	-X	-X	+Y
28	-X	+Y	+X	+X	-Y
29	+Y	+X	-X	+X	+Y
30	+Y	+X	+X	-X	-Y
31	-X	-Y	-X	-X	-Y
32	-X	-Y	+X	+X	+Y

**Tabelle A.6.:** Phasenzklus für die cos-cos-cos-cos-Zentrallinien-Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion.

Nr.	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_7$	Empf.
1	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y
2	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y
3	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y
4	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y
5	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y
6	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y
7	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
8	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y
9	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y
10	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y
11	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y
12	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y
13	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y
14	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y
15	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y
16	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y
17	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y
18	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y
19	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y
20	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y
21	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y
22	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y



---

23	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y
24	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y
25	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
26	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y
27	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y
28	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y
29	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y
30	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y
31	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y
32	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y
33	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y
34	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y
35	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y
36	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y
37	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y
38	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y
39	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y
40	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y
41	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
42	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y
43	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y
44	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y
45	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y
46	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y
47	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y
48	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y
49	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y
50	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y
51	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y
52	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y
53	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y
54	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y
55	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
56	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y
57	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y
58	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y
59	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y

---

60	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y
61	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y
62	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y
63	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y
64	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y
65	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y
66	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y
67	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y
68	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y
69	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y
70	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y
71	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y
72	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y
73	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
74	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y
75	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y
76	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y
77	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y
78	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y
79	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y
80	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y
81	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y
82	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y
83	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y
84	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y
85	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y
86	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y
87	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
88	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y
89	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y
90	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y
91	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y
92	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y
93	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y
94	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y
95	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y
96	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y

---

97	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y
98	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y
99	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y
100	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y
101	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y
102	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y
103	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
104	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y
105	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y
106	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y
107	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y
108	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y
109	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y
110	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y
111	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y
112	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y
113	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y
114	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y
115	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y
116	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y
117	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y
118	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y
119	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y
120	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y
121	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
122	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y
123	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y
124	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y
125	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y
126	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y
127	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y
128	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y

---

**Tabelle A.7.:** Phasenzklus für die cos-cos-sin-sin-Zentrallinien-Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion.

Nr.	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_7$	Empf.
1	-Y	-Y	-Y	-Y	-X	-Y	-X	-Y
2	-Y	-Y	-Y	-Y	-X	-Y	+X	+Y
3	-Y	-Y	-Y	-Y	-X	+Y	-X	+Y
4	-Y	-Y	-Y	-Y	-X	+Y	+X	-Y
5	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	-Y	-X	+Y
6	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	-Y	+X	-Y
7	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+Y	-X	-Y
8	-Y	-Y	-Y	-Y	+X	+Y	+X	+Y
9	-Y	-Y	-Y	+Y	-X	-Y	-X	+Y
10	-Y	-Y	-Y	+Y	-X	-Y	+X	-Y
11	-Y	-Y	-Y	+Y	-X	+Y	-X	-Y
12	-Y	-Y	-Y	+Y	-X	+Y	+X	+Y
13	-Y	-Y	-Y	+Y	+X	-Y	-X	-Y
14	-Y	-Y	-Y	+Y	+X	-Y	+X	+Y
15	-Y	-Y	-Y	+Y	+X	+Y	-X	+Y
16	-Y	-Y	-Y	+Y	+X	+Y	+X	-Y
17	-Y	-Y	+Y	-Y	-X	-Y	-X	+Y
18	-Y	-Y	+Y	-Y	-X	-Y	+X	-Y
19	-Y	-Y	+Y	-Y	-X	+Y	-X	-Y
20	-Y	-Y	+Y	-Y	-X	+Y	+X	+Y
21	-Y	-Y	+Y	-Y	+X	-Y	-X	-Y
22	-Y	-Y	+Y	-Y	+X	-Y	+X	+Y
23	-Y	-Y	+Y	-Y	+X	+Y	-X	+Y
24	-Y	-Y	+Y	-Y	+X	+Y	+X	-Y
25	-Y	-Y	+Y	+Y	-X	-Y	-X	-Y
26	-Y	-Y	+Y	+Y	-X	-Y	+X	+Y
27	-Y	-Y	+Y	+Y	-X	+Y	-X	+Y
28	-Y	-Y	+Y	+Y	-X	+Y	+X	-Y
29	-Y	-Y	+Y	+Y	+X	-Y	-X	+Y
30	-Y	-Y	+Y	+Y	+X	-Y	+X	-Y
31	-Y	-Y	+Y	+Y	+X	+Y	-X	-Y
32	-Y	-Y	+Y	+Y	+X	+Y	+X	+Y
33	-Y	+Y	-Y	-Y	-X	-Y	-X	+Y
34	-Y	+Y	-Y	-Y	-X	-Y	+X	-Y
35	-Y	+Y	-Y	-Y	-X	+Y	-X	-Y

---

36	-Y	+Y	-Y	-Y	-X	+Y	+X	+Y
37	-Y	+Y	-Y	-Y	+X	-Y	-X	-Y
38	-Y	+Y	-Y	-Y	+X	-Y	+X	+Y
39	-Y	+Y	-Y	-Y	+X	+Y	-X	+Y
40	-Y	+Y	-Y	-Y	+X	+Y	+X	-Y
41	-Y	+Y	-Y	+Y	-X	-Y	-X	-Y
42	-Y	+Y	-Y	+Y	-X	-Y	+X	+Y
43	-Y	+Y	-Y	+Y	-X	+Y	-X	+Y
44	-Y	+Y	-Y	+Y	-X	+Y	+X	-Y
45	-Y	+Y	-Y	+Y	+X	-Y	-X	+Y
46	-Y	+Y	-Y	+Y	+X	-Y	+X	-Y
47	-Y	+Y	-Y	+Y	+X	+Y	-X	-Y
48	-Y	+Y	-Y	+Y	+X	+Y	+X	+Y
49	-Y	+Y	+Y	-Y	-X	-Y	-X	-Y
50	-Y	+Y	+Y	-Y	-X	-Y	+X	+Y
51	-Y	+Y	+Y	-Y	-X	+Y	-X	+Y
52	-Y	+Y	+Y	-Y	-X	+Y	+X	-Y
53	-Y	+Y	+Y	-Y	+X	-Y	-X	+Y
54	-Y	+Y	+Y	-Y	+X	-Y	+X	-Y
55	-Y	+Y	+Y	-Y	+X	+Y	-X	-Y
56	-Y	+Y	+Y	-Y	+X	+Y	+X	+Y
57	-Y	+Y	+Y	+Y	-X	-Y	-X	+Y
58	-Y	+Y	+Y	+Y	-X	-Y	+X	-Y
59	-Y	+Y	+Y	+Y	-X	+Y	-X	-Y
60	-Y	+Y	+Y	+Y	-X	+Y	+X	+Y
61	-Y	+Y	+Y	+Y	+X	-Y	-X	-Y
62	-Y	+Y	+Y	+Y	+X	-Y	+X	+Y
63	-Y	+Y	+Y	+Y	+X	+Y	-X	+Y
64	-Y	+Y	+Y	+Y	+X	+Y	+X	-Y
65	+Y	-Y	-Y	-Y	-X	-Y	-X	+Y
66	+Y	-Y	-Y	-Y	-X	-Y	+X	-Y
67	+Y	-Y	-Y	-Y	-X	+Y	-X	-Y
68	+Y	-Y	-Y	-Y	-X	+Y	+X	+Y
69	+Y	-Y	-Y	-Y	+X	-Y	-X	-Y
70	+Y	-Y	-Y	-Y	+X	-Y	+X	+Y
71	+Y	-Y	-Y	-Y	+X	+Y	-X	+Y
72	+Y	-Y	-Y	-Y	+X	+Y	+X	-Y

---

---

73	+Y	-Y	-Y	+Y	-X	-Y	-X	-Y
74	+Y	-Y	-Y	+Y	-X	-Y	+X	+Y
75	+Y	-Y	-Y	+Y	-X	+Y	-X	+Y
76	+Y	-Y	-Y	+Y	-X	+Y	+X	-Y
77	+Y	-Y	-Y	+Y	+X	-Y	-X	+Y
78	+Y	-Y	-Y	+Y	+X	-Y	+X	-Y
79	+Y	-Y	-Y	+Y	+X	+Y	-X	-Y
80	+Y	-Y	-Y	+Y	+X	+Y	+X	+Y
81	+Y	-Y	+Y	-Y	-X	-Y	-X	-Y
82	+Y	-Y	+Y	-Y	-X	-Y	+X	+Y
83	+Y	-Y	+Y	-Y	-X	+Y	-X	+Y
84	+Y	-Y	+Y	-Y	-X	+Y	+X	-Y
85	+Y	-Y	+Y	-Y	+X	-Y	-X	+Y
86	+Y	-Y	+Y	-Y	+X	-Y	+X	-Y
87	+Y	-Y	+Y	-Y	+X	+Y	-X	-Y
88	+Y	-Y	+Y	-Y	+X	+Y	+X	+Y
89	+Y	-Y	+Y	+Y	-X	-Y	-X	+Y
90	+Y	-Y	+Y	+Y	-X	-Y	+X	-Y
91	+Y	-Y	+Y	+Y	-X	+Y	-X	-Y
92	+Y	-Y	+Y	+Y	-X	+Y	+X	+Y
93	+Y	-Y	+Y	+Y	+X	-Y	-X	-Y
94	+Y	-Y	+Y	+Y	+X	-Y	+X	+Y
95	+Y	-Y	+Y	+Y	+X	+Y	-X	+Y
96	+Y	-Y	+Y	+Y	+X	+Y	+X	-Y
97	+Y	+Y	-Y	-Y	-X	-Y	-X	-Y
98	+Y	+Y	-Y	-Y	-X	-Y	+X	+Y
99	+Y	+Y	-Y	-Y	-X	+Y	-X	+Y
100	+Y	+Y	-Y	-Y	-X	+Y	+X	-Y
101	+Y	+Y	-Y	-Y	+X	-Y	-X	+Y
102	+Y	+Y	-Y	-Y	+X	-Y	+X	-Y
103	+Y	+Y	-Y	-Y	+X	+Y	-X	-Y
104	+Y	+Y	-Y	-Y	+X	+Y	+X	+Y
105	+Y	+Y	-Y	+Y	-X	-Y	-X	+Y
106	+Y	+Y	-Y	+Y	-X	-Y	+X	-Y
107	+Y	+Y	-Y	+Y	-X	+Y	-X	-Y
108	+Y	+Y	-Y	+Y	-X	+Y	+X	+Y
109	+Y	+Y	-Y	+Y	+X	-Y	-X	-Y

---

110	+Y	+Y	-Y	+Y	+X	-Y	+X	+Y
111	+Y	+Y	-Y	+Y	+X	+Y	-X	+Y
112	+Y	+Y	-Y	+Y	+X	+Y	+X	-Y
113	+Y	+Y	+Y	-Y	-X	-Y	-X	+Y
114	+Y	+Y	+Y	-Y	-X	-Y	+X	-Y
115	+Y	+Y	+Y	-Y	-X	+Y	-X	-Y
116	+Y	+Y	+Y	-Y	-X	+Y	+X	+Y
117	+Y	+Y	+Y	-Y	+X	-Y	-X	-Y
118	+Y	+Y	+Y	-Y	+X	-Y	+X	+Y
119	+Y	+Y	+Y	-Y	+X	+Y	-X	+Y
120	+Y	+Y	+Y	-Y	+X	+Y	+X	-Y
121	+Y	+Y	+Y	+Y	-X	-Y	-X	-Y
122	+Y	+Y	+Y	+Y	-X	-Y	+X	+Y
123	+Y	+Y	+Y	+Y	-X	+Y	-X	+Y
124	+Y	+Y	+Y	+Y	-X	+Y	+X	-Y
125	+Y	+Y	+Y	+Y	+X	-Y	-X	+Y
126	+Y	+Y	+Y	+Y	+X	-Y	+X	-Y
127	+Y	+Y	+Y	+Y	+X	+Y	-X	-Y
128	+Y	+Y	+Y	+Y	+X	+Y	+X	+Y

**Tabelle A.8.:** Phasenzklus für die sin-sin-cos-cos-Zentrallinien-Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion.

Nr.	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_7$	Empf.
1	-X	-Y	-X	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y
2	-X	-Y	-X	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y
3	-X	-Y	-X	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y
4	-X	-Y	-X	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y
5	-X	-Y	-X	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y
6	-X	-Y	-X	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y
7	-X	-Y	-X	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
8	-X	-Y	-X	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y
9	-X	-Y	-X	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y
10	-X	-Y	-X	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y
11	-X	-Y	-X	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y
12	-X	-Y	-X	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y

13	-X	-Y	-X	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y
14	-X	-Y	-X	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y
15	-X	-Y	-X	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y
16	-X	-Y	-X	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y
17	-X	-Y	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y
18	-X	-Y	+X	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y
19	-X	-Y	+X	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y
20	-X	-Y	+X	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y
21	-X	-Y	+X	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y
22	-X	-Y	+X	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y
23	-X	-Y	+X	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y
24	-X	-Y	+X	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y
25	-X	-Y	+X	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
26	-X	-Y	+X	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y
27	-X	-Y	+X	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y
28	-X	-Y	+X	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y
29	-X	-Y	+X	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y
30	-X	-Y	+X	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y
31	-X	-Y	+X	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y
32	-X	-Y	+X	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y
33	-X	+Y	-X	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y
34	-X	+Y	-X	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y
35	-X	+Y	-X	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y
36	-X	+Y	-X	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y
37	-X	+Y	-X	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y
38	-X	+Y	-X	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y
39	-X	+Y	-X	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y
40	-X	+Y	-X	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y
41	-X	+Y	-X	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
42	-X	+Y	-X	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y
43	-X	+Y	-X	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y
44	-X	+Y	-X	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y
45	-X	+Y	-X	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y
46	-X	+Y	-X	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y
47	-X	+Y	-X	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y
48	-X	+Y	-X	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y
49	-X	+Y	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y



---

50	-X	+Y	+X	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y
51	-X	+Y	+X	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y
52	-X	+Y	+X	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y
53	-X	+Y	+X	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y
54	-X	+Y	+X	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y
55	-X	+Y	+X	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
56	-X	+Y	+X	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y
57	-X	+Y	+X	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y
58	-X	+Y	+X	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y
59	-X	+Y	+X	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y
60	-X	+Y	+X	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y
61	-X	+Y	+X	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y
62	-X	+Y	+X	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y
63	-X	+Y	+X	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y
64	-X	+Y	+X	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y
65	+X	-Y	-X	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y
66	+X	-Y	-X	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y
67	+X	-Y	-X	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y
68	+X	-Y	-X	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y
69	+X	-Y	-X	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y
70	+X	-Y	-X	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y
71	+X	-Y	-X	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y
72	+X	-Y	-X	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y
73	+X	-Y	-X	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
74	+X	-Y	-X	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y
75	+X	-Y	-X	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y
76	+X	-Y	-X	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y
77	+X	-Y	-X	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y
78	+X	-Y	-X	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y
79	+X	-Y	-X	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y
80	+X	-Y	-X	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y
81	+X	-Y	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y
82	+X	-Y	+X	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y
83	+X	-Y	+X	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y
84	+X	-Y	+X	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y
85	+X	-Y	+X	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y
86	+X	-Y	+X	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y

---

87	+X	-Y	+X	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
88	+X	-Y	+X	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y
89	+X	-Y	+X	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y
90	+X	-Y	+X	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y
91	+X	-Y	+X	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y
92	+X	-Y	+X	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y
93	+X	-Y	+X	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y
94	+X	-Y	+X	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y
95	+X	-Y	+X	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y
96	+X	-Y	+X	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y
97	+X	+Y	-X	-Y	-Y	-Y	-Y	-Y
98	+X	+Y	-X	-Y	-Y	-Y	+Y	+Y
99	+X	+Y	-X	-Y	-Y	+Y	-Y	+Y
100	+X	+Y	-X	-Y	-Y	+Y	+Y	-Y
101	+X	+Y	-X	-Y	+Y	-Y	-Y	+Y
102	+X	+Y	-X	-Y	+Y	-Y	+Y	-Y
103	+X	+Y	-X	-Y	+Y	+Y	-Y	-Y
104	+X	+Y	-X	-Y	+Y	+Y	+Y	+Y
105	+X	+Y	-X	+Y	-Y	-Y	-Y	+Y
106	+X	+Y	-X	+Y	-Y	-Y	+Y	-Y
107	+X	+Y	-X	+Y	-Y	+Y	-Y	-Y
108	+X	+Y	-X	+Y	-Y	+Y	+Y	+Y
109	+X	+Y	-X	+Y	+Y	-Y	-Y	-Y
110	+X	+Y	-X	+Y	+Y	-Y	+Y	+Y
111	+X	+Y	-X	+Y	+Y	+Y	-Y	+Y
112	+X	+Y	-X	+Y	+Y	+Y	+Y	-Y
113	+X	+Y	+X	-Y	-Y	-Y	-Y	+Y
114	+X	+Y	+X	-Y	-Y	-Y	+Y	-Y
115	+X	+Y	+X	-Y	-Y	+Y	-Y	-Y
116	+X	+Y	+X	-Y	-Y	+Y	+Y	+Y
117	+X	+Y	+X	-Y	+Y	-Y	-Y	-Y
118	+X	+Y	+X	-Y	+Y	-Y	+Y	+Y
119	+X	+Y	+X	-Y	+Y	+Y	-Y	+Y
120	+X	+Y	+X	-Y	+Y	+Y	+Y	-Y
121	+X	+Y	+X	+Y	-Y	-Y	-Y	-Y
122	+X	+Y	+X	+Y	-Y	-Y	+Y	+Y
123	+X	+Y	+X	+Y	-Y	+Y	-Y	+Y

124	+X	+Y	+X	+Y	-Y	+Y	+Y	-Y
125	+X	+Y	+X	+Y	+Y	-Y	-Y	+Y
126	+X	+Y	+X	+Y	+Y	-Y	+Y	-Y
127	+X	+Y	+X	+Y	+Y	+Y	-Y	-Y
128	+X	+Y	+X	+Y	+Y	+Y	+Y	+Y

**Tabelle A.9.:** Phasenzklus für die sin-sin-sin-sin-Zentrallinien-Vier-Zeiten-Korrelationsfunktion.

Nr.	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_7$	Empf.
1	-X	-Y	-X	-Y	-X	-Y	-X	-Y
2	-X	-Y	-X	-Y	-X	-Y	+X	+Y
3	-X	-Y	-X	-Y	-X	+Y	-X	+Y
4	-X	-Y	-X	-Y	-X	+Y	+X	-Y
5	-X	-Y	-X	-Y	+X	-Y	-X	+Y
6	-X	-Y	-X	-Y	+X	-Y	+X	-Y
7	-X	-Y	-X	-Y	+X	+Y	-X	-Y
8	-X	-Y	-X	-Y	+X	+Y	+X	+Y
9	-X	-Y	-X	+Y	-X	-Y	-X	+Y
10	-X	-Y	-X	+Y	-X	-Y	+X	-Y
11	-X	-Y	-X	+Y	-X	+Y	-X	-Y
12	-X	-Y	-X	+Y	-X	+Y	+X	+Y
13	-X	-Y	-X	+Y	+X	-Y	-X	-Y
14	-X	-Y	-X	+Y	+X	-Y	+X	+Y
15	-X	-Y	-X	+Y	+X	+Y	-X	+Y
16	-X	-Y	-X	+Y	+X	+Y	+X	-Y
17	-X	-Y	+X	-Y	-X	-Y	-X	+Y
18	-X	-Y	+X	-Y	-X	-Y	+X	-Y
19	-X	-Y	+X	-Y	-X	+Y	-X	-Y
20	-X	-Y	+X	-Y	-X	+Y	+X	+Y
21	-X	-Y	+X	-Y	+X	-Y	-X	-Y
22	-X	-Y	+X	-Y	+X	-Y	+X	+Y
23	-X	-Y	+X	-Y	+X	+Y	-X	+Y
24	-X	-Y	+X	-Y	+X	+Y	+X	-Y
25	-X	-Y	+X	+Y	-X	-Y	-X	-Y
26	-X	-Y	+X	+Y	-X	-Y	+X	+Y

---

27	-X	-Y	+X	+Y	-X	+Y	-X	+Y
28	-X	-Y	+X	+Y	-X	+Y	+X	-Y
29	-X	-Y	+X	+Y	+X	-Y	-X	+Y
30	-X	-Y	+X	+Y	+X	-Y	+X	-Y
31	-X	-Y	+X	+Y	+X	+Y	-X	-Y
32	-X	-Y	+X	+Y	+X	+Y	+X	+Y
33	-X	+Y	-X	-Y	-X	-Y	-X	+Y
34	-X	+Y	-X	-Y	-X	-Y	+X	-Y
35	-X	+Y	-X	-Y	-X	+Y	-X	-Y
36	-X	+Y	-X	-Y	-X	+Y	+X	+Y
37	-X	+Y	-X	-Y	+X	-Y	-X	-Y
38	-X	+Y	-X	-Y	+X	-Y	+X	+Y
39	-X	+Y	-X	-Y	+X	+Y	-X	+Y
40	-X	+Y	-X	-Y	+X	+Y	+X	-Y
41	-X	+Y	-X	+Y	-X	-Y	-X	-Y
42	-X	+Y	-X	+Y	-X	-Y	+X	+Y
43	-X	+Y	-X	+Y	-X	+Y	-X	+Y
44	-X	+Y	-X	+Y	-X	+Y	+X	-Y
45	-X	+Y	-X	+Y	+X	-Y	-X	+Y
46	-X	+Y	-X	+Y	+X	-Y	+X	-Y
47	-X	+Y	-X	+Y	+X	+Y	-X	-Y
48	-X	+Y	-X	+Y	+X	+Y	+X	+Y
49	-X	+Y	+X	-Y	-X	-Y	-X	-Y
50	-X	+Y	+X	-Y	-X	-Y	+X	+Y
51	-X	+Y	+X	-Y	-X	+Y	-X	+Y
52	-X	+Y	+X	-Y	-X	+Y	+X	-Y
53	-X	+Y	+X	-Y	+X	-Y	-X	+Y
54	-X	+Y	+X	-Y	+X	-Y	+X	-Y
55	-X	+Y	+X	-Y	+X	+Y	-X	-Y
56	-X	+Y	+X	-Y	+X	+Y	+X	+Y
57	-X	+Y	+X	+Y	-X	-Y	-X	+Y
58	-X	+Y	+X	+Y	-X	-Y	+X	-Y
59	-X	+Y	+X	+Y	-X	+Y	-X	-Y
60	-X	+Y	+X	+Y	-X	+Y	+X	+Y
61	-X	+Y	+X	+Y	+X	-Y	-X	-Y
62	-X	+Y	+X	+Y	+X	-Y	+X	+Y
63	-X	+Y	+X	+Y	+X	+Y	-X	+Y

---

---

64	-X	+Y	+X	+Y	+X	+Y	+X	-Y
65	+X	-Y	-X	-Y	-X	-Y	-X	+Y
66	+X	-Y	-X	-Y	-X	-Y	+X	-Y
67	+X	-Y	-X	-Y	-X	+Y	-X	-Y
68	+X	-Y	-X	-Y	-X	+Y	+X	+Y
69	+X	-Y	-X	-Y	+X	-Y	-X	-Y
70	+X	-Y	-X	-Y	+X	-Y	+X	+Y
71	+X	-Y	-X	-Y	+X	+Y	-X	+Y
72	+X	-Y	-X	-Y	+X	+Y	+X	-Y
73	+X	-Y	-X	+Y	-X	-Y	-X	-Y
74	+X	-Y	-X	+Y	-X	-Y	+X	+Y
75	+X	-Y	-X	+Y	-X	+Y	-X	+Y
76	+X	-Y	-X	+Y	-X	+Y	+X	-Y
77	+X	-Y	-X	+Y	+X	-Y	-X	+Y
78	+X	-Y	-X	+Y	+X	-Y	+X	-Y
79	+X	-Y	-X	+Y	+X	+Y	-X	-Y
80	+X	-Y	-X	+Y	+X	+Y	+X	+Y
81	+X	-Y	+X	-Y	-X	-Y	-X	-Y
82	+X	-Y	+X	-Y	-X	-Y	+X	+Y
83	+X	-Y	+X	-Y	-X	+Y	-X	+Y
84	+X	-Y	+X	-Y	-X	+Y	+X	-Y
85	+X	-Y	+X	-Y	+X	-Y	-X	+Y
86	+X	-Y	+X	-Y	+X	-Y	+X	-Y
87	+X	-Y	+X	-Y	+X	+Y	-X	-Y
88	+X	-Y	+X	-Y	+X	+Y	+X	+Y
89	+X	-Y	+X	+Y	-X	-Y	-X	+Y
90	+X	-Y	+X	+Y	-X	-Y	+X	-Y
91	+X	-Y	+X	+Y	-X	+Y	-X	-Y
92	+X	-Y	+X	+Y	-X	+Y	+X	+Y
93	+X	-Y	+X	+Y	+X	-Y	-X	-Y
94	+X	-Y	+X	+Y	+X	-Y	+X	+Y
95	+X	-Y	+X	+Y	+X	+Y	-X	+Y
96	+X	-Y	+X	+Y	+X	+Y	+X	-Y
97	+X	+Y	-X	-Y	-X	-Y	-X	-Y
98	+X	+Y	-X	-Y	-X	-Y	+X	+Y
99	+X	+Y	-X	-Y	-X	+Y	-X	+Y
100	+X	+Y	-X	-Y	-X	+Y	+X	-Y

---

101	+X	+Y	-X	-Y	+X	-Y	-X	+Y
102	+X	+Y	-X	-Y	+X	-Y	+X	-Y
103	+X	+Y	-X	-Y	+X	+Y	-X	-Y
104	+X	+Y	-X	-Y	+X	+Y	+X	+Y
105	+X	+Y	-X	+Y	-X	-Y	-X	+Y
106	+X	+Y	-X	+Y	-X	-Y	+X	-Y
107	+X	+Y	-X	+Y	-X	+Y	-X	-Y
108	+X	+Y	-X	+Y	-X	+Y	+X	+Y
109	+X	+Y	-X	+Y	+X	-Y	-X	-Y
110	+X	+Y	-X	+Y	+X	-Y	+X	+Y
111	+X	+Y	-X	+Y	+X	+Y	-X	+Y
112	+X	+Y	-X	+Y	+X	+Y	+X	-Y
113	+X	+Y	+X	-Y	-X	-Y	-X	+Y
114	+X	+Y	+X	-Y	-X	-Y	+X	-Y
115	+X	+Y	+X	-Y	-X	+Y	-X	-Y
116	+X	+Y	+X	-Y	-X	+Y	+X	+Y
117	+X	+Y	+X	-Y	+X	-Y	-X	-Y
118	+X	+Y	+X	-Y	+X	-Y	+X	+Y
119	+X	+Y	+X	-Y	+X	+Y	-X	+Y
120	+X	+Y	+X	-Y	+X	+Y	+X	-Y
121	+X	+Y	+X	+Y	-X	-Y	-X	-Y
122	+X	+Y	+X	+Y	-X	-Y	+X	+Y
123	+X	+Y	+X	+Y	-X	+Y	-X	+Y
124	+X	+Y	+X	+Y	-X	+Y	+X	-Y
125	+X	+Y	+X	+Y	+X	-Y	-X	+Y
126	+X	+Y	+X	+Y	+X	-Y	+X	-Y
127	+X	+Y	+X	+Y	+X	+Y	-X	-Y
128	+X	+Y	+X	+Y	+X	+Y	+X	+Y

---

## A.2. Ergänzungen zu Simulationen und Berechnungen

### A.2.1. Superoperator-Formalismus

Die in den Kapiteln 2.5 und 2.6 vorgestellten Dichtematrixrechnungen werden vollständig unter Anwendung der Superoperatoren-Algebra erhalten. Durch diesen Superoperator-Formalismus finden die Rechnungen vollständig auf dem Liouville-Raum statt und erlauben eine effiziente Berechnung mit Hilfe von Computeralgebrasystemen wie z.B. Mathematica. In diesem Abschnitt wird dieser Formalismus auf Grundlage der Quellen [Ern91, S. 19 ff.] [Jee82], welche sich sehr gut für eine umfangreichere Einführung in diesen Formalismus eignen, kurz motiviert und skizziert.

Ein quantenmechanisches System bestehend aus einem Kernspin  $I$  spannt einen  $m_I$ -dimensionalen Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  auf. Ein weiterer wichtiger linearer Vektorraum ist der Liouville-Raum  $\mathcal{L}$ . Die Elemente dieses Raumes sind lineare Operatoren, welche auf Elemente des Hilbert-Raumes wirken. Die Elemente des Hilbert-Raumes können als  $m_I$ -dimensionale Vektoren dargestellt werden, wodurch die linearen Operatoren als  $m_I \times m_I$  dimensionale Matrix darstellbar sind.

Ein wichtiger Fall sind hermitesche Operatoren, wie beispielsweise der Dichteoperator  $\rho$ . Die  $m_I^2$  Einträge (oder  $m_I^2$  Kombinationen) der entsprechenden Matrix können jeweils unabhängigen Operatoren zugeordnet werden. Aus dieser Überlegung ist ersichtlich, dass der Dichteoperator einen  $m_I^2$ -dimensionalen Basissatz  $B_s$  benötigt. Einen möglichen Basissatz bilden z.B. die im Abschn. 2.2 erwähnten symmetrischen und asymmetrischen Kombinationen der sphärischen Tensoroperatoren.

Die Zeitentwicklung des Dichteoperators  $\rho(t) = \sum_{s=1}^{n^2} b_s(t) B_s$  mit den Entwicklungskoeffizienten  $b_s(t)$  wird im Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  durch das Matrixprodukt  $\rho(t) = U(t)\rho_0 U^\dagger(t)$  mit dem Propagator  $U(t) = \exp(-iHt)$  für einen zeitunabhängigen Hamiltonian  $H$  berechnet. Ist nach der Rechnung der Dichteoperator  $\rho(t)$  bekannt, so sind in der Regel die Entwicklungskoeffizienten  $b_s(t)$  nicht direkt ersichtlich. Diese müssen jeweils über das Skalarprodukt  $b_s(t) = \langle B_s | \rho(t) \rangle = \text{Spur}[B_s^\dagger \rho(t)]$  bestimmt werden.

Der Superoperator-Formalismus vereinfacht sowohl die Berechnung des Dichteoperators als auch die Bestimmung der Koeffizienten  $b_s(t)$ . Dies wird dadurch erreicht, dass Operationen auf Elemente des Liouville-Raumes  $\mathcal{L}$  stattfinden, anstatt auf Elemente des Hilbert-Raumes  $\mathcal{H}$ . Der Dichteoperator wird hierfür als  $m_I^2$ -dimensionaler Vektor  $\vec{\rho}(t)$  ausgedrückt, während ein Superoperator  $\mathbf{S}$  als  $m_I^2 \times m_I^2$ -dimensionale Matrix dargestellt wird. So werden z.B. für einen gegebenen Hamiltonoperator  $H$  für einen Basissatz  $B_s$

alle möglichen Übergänge  $B_k \xrightarrow{Ht} S_{j,k}(\omega_1, \dots, \omega_n, t) B_j$  zwischen den Basisoperatoren mit Hilfe der Gleichung  $\rho(t) = U(t)\rho_0 U^\dagger(t)$  bestimmt und im entsprechenden Superoperator  $\mathbf{S}_H(\omega_1, \dots, \omega_n, t)$  zusammengefasst. Die Koeffizienten  $b_s(t)$  sind somit direkt die entsprechenden Einträge des  $\vec{\rho}(t)$ -Vektors. Aus der Operation  $\rho(t) = U(t)\rho_0 U^\dagger(t)$  im Hilbert-Raum wird im Liouville-Raum die Operation  $\vec{\rho}(t) = \mathbf{S}_H(\omega_1, \dots, \omega_n, t)\vec{\rho}_0$ .

## A.2.2. Güte der Zentrallinien-Näherung

Bei der Herleitung der Hahn-Echo und stimulierten Echo-Pulsfolge in den Abschn. 2.5 und 2.6 wird davon ausgegangen, dass der Grenzfall  $\omega_{\text{RF}}/\omega_{20} \rightarrow 0$  für einen weichen Puls vorliegt und dadurch eine selektive Anregung der Zentrallinie bei einer polykristallinen Probe stattfindet. Es soll hier die Größenordnung von zusätzlichen Termen (Störtermen) zu den Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen  $S_{2,I}^{\text{cos},(c)}(t_p, t_m, t) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \cos(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) \cos(\omega_{\text{com},I}(t_m)t)$  und  $S_{2,I}^{\text{sin},(c)}(t_p, t_m, t) = \tilde{s}_I^{\text{echo}} \sin(\omega_{\text{com},I}(0)t_p) \sin(\omega_{\text{com},I}(t_m)t)$  für  $I = 3/2$  abgeschätzt werden. Diese entstehen, wenn der Grenzfall  $\omega_{\text{RF}}/\omega_{20} \rightarrow 0$  nicht mehr erfüllt ist. Für die Abschätzung müssen die Matrixelemente eines weichen Pulses geeignet genähert werden.

Die Matrixelemente  $x_{l'm'\alpha',lm\alpha}^{(I,\text{soft})}(\omega_{\text{RF}}, \omega_{20}, t)$  eines weichen Pulses in  $x$ -Richtung (und analog in  $y$ -Richtung) hängen von der Kopplung  $\omega_{\text{RF}}$  des eingestrahlten Pulses, von der Kopplung  $\omega_{20}$  der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung sowie von der Einstrahlungsdauer  $t$  ab.

Zur Abschätzung der Störterme werden die Matrixelemente der weichen Pulse durch eine Taylorentwicklung um  $\omega_{\text{RF}}/\omega_{20} = 0$  in 1. Ordnung genähert. Sowohl die Angabe der nicht-genäherten vollen Matrixelemente – vgl. dazu [Cam90, San93] – als auch die der genäherten Matrixelemente würde sich über mehrere Zeilen erstrecken. Darüber hinaus würde eine Angabe keinen nennenswerten Mehrwert in Hinblick auf das weitere Verständnis der Herleitung liefern. Aus diesen Gründen wird darauf verzichtet.

Es wird die in Abschn. 2.6.1 mit dem Phasenzzyklus  $Y_- \xrightarrow{t_p} Y_- \xrightarrow{t_m} Y_- \xrightarrow{t}$  hergeleitete  $\text{cos-cos}$ -Zentrallinien-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion nun mit der oben erwähnten Näherung berechnet. Zur Vereinfachung der Berechnung bzw. des Endergebnisses wird von perfekten  $90^\circ$ -Pulsen auf die Zentrallinie ausgegangen. Für ein  $I = 3/2$ -System ergibt sich bei der relevanten selektiven Detektion im  $I_{xc}$ -Kanal das Gesamtsignal  $S_{\text{ges}} = S_{2,I=3/2}^{\text{cos},(c)} + \Delta S_{2,I=3/2}^{\text{cos},(c)}$ . Der erste Summand ist dabei der ideale Signalbeitrag  $S_{2,I=3/2}^{\text{cos},(c)}(t_p, t_m, t) =$



$1/5 \cos(\omega_{c,I}(0)t_p) \cos(\omega_{c,I}(t_m)t)$  für den Fall  $\omega_{\text{RF}}/\omega_{20} \rightarrow 0$ . Der entsprechende Störterm  $\Delta S_{2,I=3/2}^{\text{cos,(c)}}$  zum idealen Signal lautet

$$\begin{aligned} \Delta S_{2,I=3/2}^{\text{cos,(c)}} = & -\frac{3}{10} (\omega_{\text{RF}}/\omega_{20})^2 \cos(\omega_{c,I}(t_m)t) \cos(At) \cos\left[\frac{1}{2}t_1(\omega_- - \omega_+)\right] \\ & \times \left\{ -3 \cos\left[t\omega_{20} + \frac{1}{2}t_1(\omega_- + \omega_+)\right] \right. \\ & + \cos\left[t\omega_{20} + \frac{1}{2}t_1(3\omega_- + \omega_+)\right] \\ & \left. + \cos\left[t\omega_{20} + \frac{1}{2}t_1(\omega_- + 3\omega_+)\right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

mit

$$\omega_{\pm} = \frac{3}{2} \frac{\omega_{\text{RF}}}{\omega_{20}} + \frac{\omega_{20}}{\omega_{\text{RF}}} \pm 1 \quad (\text{A.2a})$$

$$A = \frac{\omega_{10} + 2\omega_{30}}{\sqrt{5}}. \quad (\text{A.2b})$$

Der Störterm ist also von der Größenordnung  $O((\omega_{\text{RF}}/\omega_{20})^2)$ .

Bei der Detektion der vollen  $x$ -Magnetisierung ( $I_x$ -Kanal), ergibt sich ein deutlich komplexerer und länglicherer Ausdruck, welcher hier nicht angegeben wird. Der relevante Störterm ist hier allerdings von der Ordnung  $O((\omega_{\text{RF}}/\omega_{20})^1)$ . Das bedeutet, dass bei einer selektiven Anregung und einer Detektion der vollen Magnetisierung die Näherung im Vergleich zum obigen Fall bereits für verhältnismäßig geringere  $\omega_{\text{RF}}/\omega_{20}$ -Verhältnisse nicht mehr gut erfüllt ist. Dieser Fall kann im Experiment vermieden werden, indem durch den Einsatz von Frequenzfiltern die Detektion auf die Zentrallinie beschränkt wird. Darüber hinaus weisen entsprechende Schwingkreise oft eine Güte auf, welche eine vollständige Detektion aufgrund von hohen Quadrupolkopplungskonstanten  $C_Q$  im MHz-Bereich generell nicht ermöglicht.

Die obigen Ergebnisse für  $I = 3/2$  können auch als Abschätzung für höhere nicht-ganzzahlige  $I$ -Systeme verwendet werden, da sich das grundsätzliche Verhalten aufgrund des nicht explizit vom Kernspin  $I$  abhängigen Hamiltonians  $H_{\text{RF}}^{\varphi,\text{soft}} = \omega_{\text{RF}}I_{\varphi} + \omega_{20}T_{20}$  für einen soften Puls nicht ändert.

Zusammenfassend zeigt die Abschätzung, dass für typische Radiofrequenzkopplungen  $\omega_{\text{RF}}$  im Bereich von  $2\pi \times 100$  kHz sowie für ein  $\omega_{20} \propto C_Q$  (vgl. die Gln. (2.12), (2.13) und (2.15)) in der Größenordnung von einigen MHz die Störterme vernachlässigbar sind. Dieser Tatbestand liegt bei den in dieser Arbeit getätigten Messungen vor.

### A.2.3. Satellitenbeiträge

Neben dem Zentrallinien-Übergang, welcher bei der Sauerstoff-17-NMR am THF-Clathrat-Hydrat sowie am hexagonalen Eis hauptsächlich in dieser Arbeit angeregt wird, soll hier kurz auf die Satellitenbeiträge eingegangen werden, welche durch die verschiedenen  $m \leftrightarrow m - 1$  Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus zustande kommen. Für einen solchen Übergang enthält ein Satellitenpulverspektrum für ein System mit Kernspin  $I$  mit der Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q$  und dem Asymmetrieparameter  $\eta$  die Kantenfrequenzen

$$\nu_z(m) = (2m - 1) \frac{3C_Q}{[4I(2I - 1)]} \quad (\text{A.3a})$$

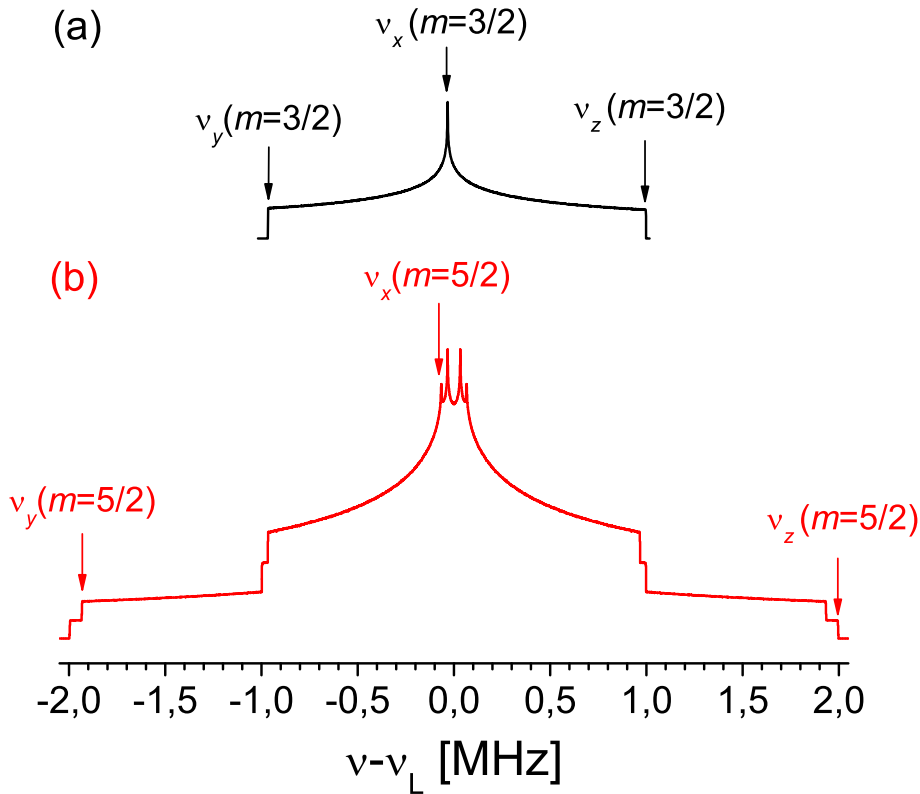
$$\nu_y(m) = -\frac{1}{2}\nu_z(1 + \eta) \quad (\text{A.3b})$$

sowie die Singularität

$$\nu_x(m) = -\frac{1}{2}\nu_z(1 - \eta). \quad (\text{A.4})$$

In Abb. A.1(a) sind die drei markanten Stellen für den Übergang  $m = 3/2 \leftrightarrow m = 3/2 - 1$  bei einem  $I = 5/2$ -System mit dem passenden Wertepaar  $(C_Q|\eta) = (6,66 \text{ MHz}|0,935)$  [Spi69] für hexagonale Eis und THF-Clathrat-Hydrat dargestellt. Die entsprechenden Werte lauten  $\nu_z(m = 3/2) = \frac{3}{20}C_Q = +0.999 \text{ MHz}$ ,  $\nu_y(m = 3/2) = -0.967 \text{ MHz}$  und  $\nu_x(m = 3/2) = -0.032 \text{ MHz}$ . Für  $m = 5/2$  sind die Kantenfrequenzen sowie die Position der Singularität um einen Faktor Zwei höher als für  $m = 3/2$  [SR94, Man12]. Das gesamte Satellitenpulverspektrum, vgl. Abb. A.1(b), ist eine Überlagerung aus allen möglichen Übergängen zwischen benachbarten  $m$ -Zuständen. Somit kommen die obigen markanten Stellen für  $m = 3/2$  und  $m = 5/2$  mit invertierten Vorzeichen noch einmal im Spektrum vor.

Es soll nun eine obere Grenze für den Beitrag der Satelliten zu dem Signal der Zentrallinien-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen abgeschätzt werden. Dabei werden die in dieser Arbeit verwendeten typischen Pulslänge von  $t_{\pi/2} = 4 \mu\text{s}$  für einen  $90^\circ$ -Puls auf die Zentrallinie für die Abschätzung verwendet. Nach Gl. (2.34) beträgt die Anregungsbreite der Zentrallinie etwa  $\delta\nu = 220 \text{ kHz}$ . Bei dieser Anregungsbreite befinden sich ca. 14% der gesamten Satellitenintensität innerhalb des Anregungsfensters. Da für einen  $I = 5/2$ -Kern die Satelliten mit einer relativen Intensität von  $I_S = 26/35 = 74.3\%$  zur gesamten Intensität beitragen [Veg12], würden diese mit  $0.14I_S/(0.14I_S + I_C) = 28,8\%$  zu einem Spektrum beitragen, welches durch ein Ein-Puls-Experiment erzeugt wird. Dabei ist  $I_C = 9/35$  die relative Intensität der Zentrallinie. In einem stimulierten Echo-Experiment reduziert sich



**Abbildung A.1.:** Simuliertes, nicht-selektiv angeregtes, statisches, polykristallines  $^{17}\text{O}$ -Festkörperspektrum mit der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung als interne Wechselwirkung für ein  $I = 5/2$ -System mit  $(C_Q|\eta) = (6,66 \text{ MHz}|0,935)$ . In (a) ist das Teilspektrum angegeben, welches dem Übergang  $m = 3/2 \leftrightarrow m = 3/2 - 1$  zuzuordnen ist. In (b) ist das gesamte Spektrum zu sehen. In beiden Bildern sind (Teile der) markante(n) Frequenzen  $\nu_x(m)$ ,  $\nu_y(m)$  und  $\nu_z(m)$  kenntlich gemacht.

die effektive Zentrallinenintensität allerdings auf den Wert  $I_{C,\text{eff}} = s_{I=5/2}^{\text{echo}} = 3/35$ , vgl. Tab. 2.2 in Abschn. 2.5.

Für den Satellitenbeitrag ist der zugehörige Faktor schwieriger zu erhalten. Dazu müssen die in Abschn. 2.6.1 verwendeten Phasenzyklen zur Herleitung der cos-cos und sin-sin-Zentrallinien-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen für den Fall einer nicht-selektiv Anregung bei einem  $I = 5/2$ -Kern angewandt werden. Die interne Wechselwirkung ist nun ausschließlich die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung mit dem entsprechenden Hamiltonian  $H_{\text{int}} = H_Q^{(1)} = \omega_{20}T_{20}$ . Die selektiven Pulse werden durch nicht-selektive Pulse  $H_{\text{RF}}^\varphi = \omega_{\text{RF}}I_\varphi$  ersetzt. Bei der Herleitung muss beachtet werden, dass bei der Anregung der Zentrallinie in meinen Experimenten im Idealfall Flipwinkel von etwa  $3\beta = \pi/2$  verwendet werden, vgl. Gl. (2.49). Im nicht-selektiven Fall besteht die Dreipulsfolge somit ausschließlich aus  $30^\circ$ -Pulsen.

Wird nun die Rechnungen analog zu jener in Abschn. 2.6.1 durchgeführt so ergibt sich für die cos-cos-Modulation ein Signalanteil von  $C_{5/2}^{\cos} \approx 0,12$  und für eine sin-sin-Modulation der entsprechende Anteil  $C_{5/2}^{\sin} \approx 0,13$ .

Das reduziert die effektive Satellitenintensität auf einen Wert unterhalb von  $I_{S,\text{eff}} = C_{5/2}^{\sin} \times 0,14I_S \approx 0,014$ . Es folgt somit als obere Grenze für den relativen Beitrag der Satelliten zur gesamten Echoamplitude ein Wert von  $I_{S,\text{eff}}/(I_{S,\text{eff}} + I_{C,\text{eff}}) = 14\%$ .<sup>1</sup> Der Wert ist als obere Grenze anzusehen, da die Koeffizienten  $C_{5/2}^{\cos}$  und  $C_{5/2}^{\sin}$  unter der Annahme einer nicht-selektiven Anregung bestimmt worden sind. Streng genommen ist der angeregte Satellitenanteil mit weichen Pulsen zu berechnen, wodurch erwartet werden kann, dass die angegebenen Intensitäten weiter sinken.

Der zusätzliche Satellitenbeitrag sollte allerdings die Zeitskala der mit der Zentrallinien-NMR gewonnen Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  und  $\tau_c^{(s)}$  nicht signifikant beeinflussen. Das liegt daran, dass durch die Detektion der Sauerstoff-17-Satelliten-Anteile der gleiche Prozess detektiert wird, wie mit der Zentrallinie. Auch die Endzustandskorrelationen  $Z^{\cos,(f)}$  und  $Z^{\sin,(f)}$  des schnellen Prozesses bleiben unbeeinflusst, da der schnelle Bewegungsprozess durch Großwinkelsprünge dominiert wird, was zumindest im Grenzfall kurzer Evolutionszeiten  $t_p$  zutrifft.

---

<sup>1</sup>In [AA14] ist als obere Grenze für den relativen Satellitenbeitrag ein Wert von 8% angegeben. Der Wert ist unter den damaligen Annahmen falsch berechnet worden. Für die effektive Intensität ist fälschlicherweise  $I_{C,\text{eff}} = s_{I=5/2}^{\text{echo}} \times 9/35 = 3/35 \times 9/35$  anstatt  $I_{C,\text{eff}} = s_{I=5/2}^{\text{echo}} = 3/35$  zur Abschätzung des relativen Satellitenanteils verwendet worden. Ein weiterer Punkt ist, dass die in diesem Abschnitt gemachten Annahmen unabhängig von dem Rechenfehler eine bessere Abschätzung erlauben.

### A.2.4. Anfangs- und Endzustandskorrelationen für isotrope Bewegungen

In diesem Abschnitt soll für ein einfaches Bewegungsmodell der Verlauf der evolutionszeitabhängigen Anfangs- und Endzustandskorrelationen der Zentrallinie unter dem alleinigen Einfluss der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung berechnet werden. Als Bewegungsmodell wird ein isotroper Sprungprozess angenommen. Bei diesem Prozess kann von einer beliebigen zufällig gewählten Anfangsposition auf einer Kugelschale jede beliebige Endposition auf der Schale mit gleicher Wahrscheinlichkeit erreicht werden. Jede Position ist dabei durch den Polar-  $\theta$  und Azimuthalwinkel  $\phi$  eindeutig bestimmt.

Der allgemeine Ausdruck für eine sin-sin-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion lautet [Fle94]

$$S_{2,I}^{\text{sin,(c)}}(t_p, t_m, t) = \iint \sin(\omega_2 t) P_{1|1}(\omega_2, t_m | \omega_1, 0) \sin(\omega_1 t_p) P_{1|0}(\omega_1) d\omega_1 d\omega_2. \quad (\text{A.5})$$

Die Funktion  $P_{1|0}(\omega_1)$  entspricht der Gleichgewichtswahrscheinlichkeit einen Spin mit der Präzessionsfrequenz  $\omega_1$  zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit ist direkt mit dem zugehörigen NMR Spektrum  $I(\omega)$  verknüpft. Die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass eine Präzessionsfrequenz  $\omega_2$  nach einer Mischzeit  $t_m$  unter der Bedingung, dass vorher die Frequenz  $\omega_1$  vorlag, auftritt, wird durch die Funktion  $P_{1|1}(\omega_2, t_m | \omega_1, 0)$  beschrieben.

Im Grenzfall  $t_m \rightarrow 0$  wird aus der bedingten Wahrscheinlichkeit eine Delta-Funktion  $P_{1|1} = \delta(\omega_2 - \omega_1)$ . Anschaulich bedeutet dies, dass in diesem Fall keine Bewegung stattfindet und somit keine Frequenzänderung. Dadurch vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$S_{2,I}^{\text{sin,(c)}}(t_p, t_m \rightarrow 0) = \int P_{1|0}(\omega) \sin^2(\omega t_p) d\omega \quad (\text{A.6})$$

unter der Bedingung, dass sich die Frequenz  $\omega$  während der Zeit  $t = t_p$  nicht ändert.

Der zweite Grenzfall  $t_m \rightarrow \infty$  führt zur Gleichung

$$S_{2,I}^{\text{sin,(c)}}(t_p, t_m \rightarrow \infty) = \left[ \int P_{1|0}(\omega) \sin(\omega t_p) d\omega \right]^2. \quad (\text{A.7})$$

In diesem Fall hängt die bedingte Wahrscheinlichkeit nicht mehr von der Anfangsfrequenz  $\omega_1$  ab und ist somit äquivalent zur Gleichgewichtswahrscheinlichkeit  $P_{1|0}(\omega_1)$ .

Für die cos-cos-Korrelationsfunktion sind die Ausdrücke analog.

Mit den hier erwähnten Relationen sowie jenen aus Abschn. 2.7.2 lassen sich  $Z_{\text{iso}}^{\text{cos}}(t_p)$  und  $Z_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p)$  berechnen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Abb. A.2(b) und (c) gegen

die reduzierte Evolutionszeit  $t_p \xi_I$  für verschiedenen Asymmetrieparameter  $\eta$  aufgetragen. Der analytische Ausdruck für  $\xi_I$  ist in Gl. (2.29) des Abschn. 2.3 angegeben. Es ist erkennbar, dass  $Z_{\text{iso}}^{\text{cos}}(t_p)$  und  $Z_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p)$  jeweils gegen Null gehen für  $t_p \rightarrow \infty$ . Dadurch, dass das Inverse der Endzustandskorrelation der Anzahl der magnetisch inäquivalenten Positionen entspricht [Fle94] ist dies bei einer isotropen Bewegung, bei der eine unendliche Anzahl an Positionen auf einer Kugelschale erreicht werden kann, plausibel.

Für den Fall  $t_m \rightarrow 0$  geht  $Z_{\text{iso}}^{\text{cos}}(t_p \rightarrow 0)$  gegen 1 und  $Z_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p \rightarrow 0)$  gegen einen Wert von 0,233. Die Grenzwerte sind unabhängig von  $\eta$ . Bei dem Grenzwert der sin-Funktion liegt ein Unterschied zur Situation bei der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung vor. Für diese Wechselwirkung geht die Endzustandskorrelation gegen 0 anstatt gegen einen endlichen Wert. Die Ursache dafür liegt darin, dass das vollständig angeregte polykristalline Spektrum in Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung im Gegensatz zum Zentrallinienspektrum in Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung spiegelsymmetrisch ist. Es folgt nun eine analytische Rechnung, welche den endlichen Zahlenwert von 0,233 erklärt.

Um  $Z_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p \rightarrow 0)$  zu berechnen, wird in den Gl. (A.6) und (A.7) der Ausdruck  $\sin(\omega t_p)$  durch  $\omega t_p$  genähert, so dass sich folgender Quotient ergibt:

$$Z_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p \rightarrow 0) = \frac{t_p^2 \left[ \int P_{1|0}(\omega) \omega d\omega \right]^2}{t_p^2 \int P_{1|0}(\omega) \omega^2 d\omega} = \frac{\bar{\omega}^2}{M_2^{\bar{\omega}=0}}. \quad (\text{A.8})$$

$\bar{\omega}$  ist das mittlere und  $M_2^{\bar{\omega}=0}$  das nicht-zentrale 2. Moment der Funktion  $P_{1|0}$ .

Das  $n$ .te zentrale Moment ist gegeben durch

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \bar{\omega})^n P_{1|0}(\omega) d\omega. \quad (\text{A.9})$$

Die Quadratwurzel des 2. Momentes (auch als Schwerpunkt bezeichnet) des durch die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung verbreiterten Zentrallinienpulverspektrums ist durch [Fre85]

$$\begin{aligned} \sqrt{M_2} &= \frac{(2\pi C_Q)^2}{\omega_L} \frac{1}{30} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left( \frac{23}{7} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \\ &= \frac{\xi}{45} [2I(2I-1)]^2 \left( \frac{23}{7} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

gegeben. Der entsprechende Mittelwert beträgt [Fre85]

$$\begin{aligned} \bar{\omega} &= \frac{(2\pi C_Q)^2}{\omega_L} \frac{1}{30} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left( 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right) \\ &= \frac{\xi}{45} [2I(2I-1)]^2 \left( 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right). \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

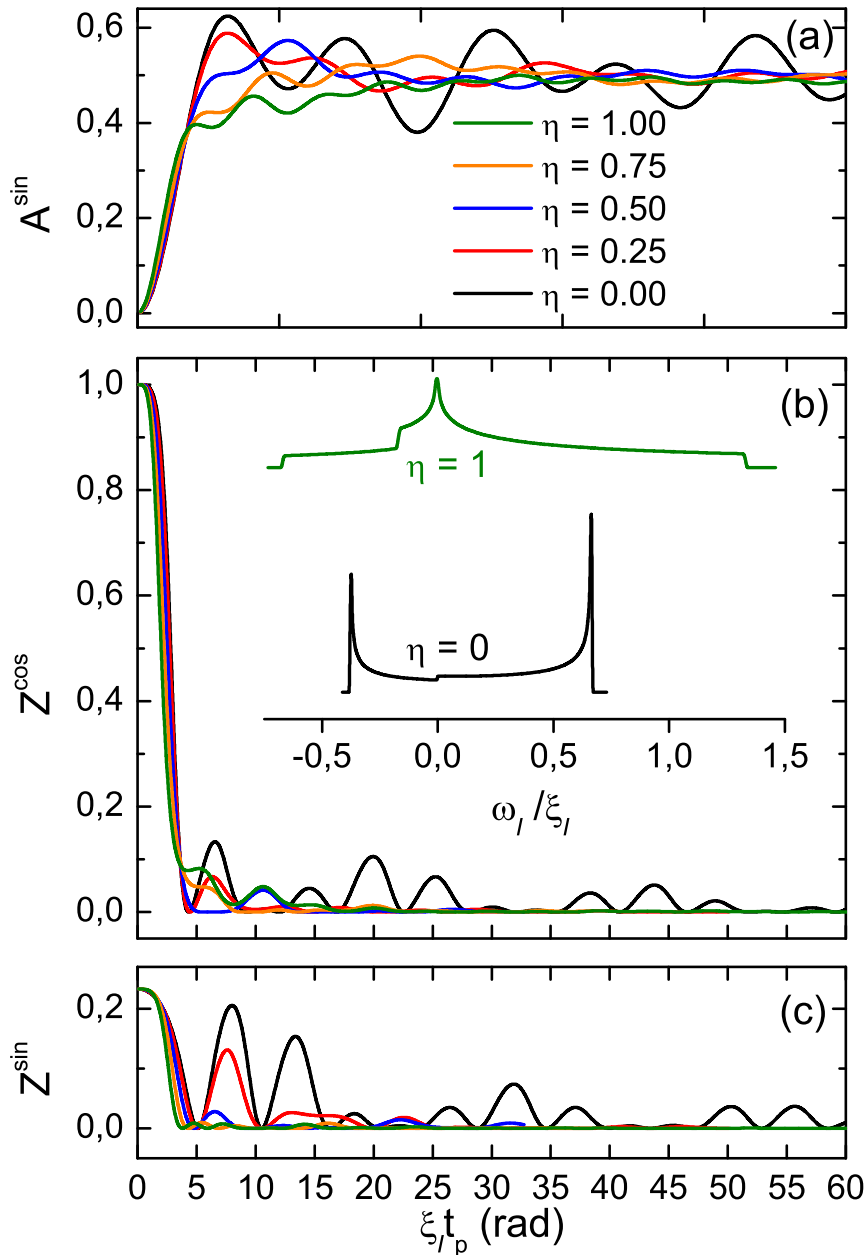
Aufgrund des Zusammenhangs  $M_2 = M_2^{\bar{\omega}=0} - \bar{\omega}^2$  kann das nicht-zentrale Moment mit Hilfe der Gl. (A.10) und (A.11) berechnet werden. Für einen isotropen Sprungprozess folgt dann:

$$Z_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p \rightarrow 0) = \frac{\bar{\omega}^2}{M_2 + \bar{\omega}^2} = \frac{7}{30} \approx 0.233. \quad (\text{A.12})$$

Der Wert hängt weder vom Spin  $I$  noch vom Asymmetrieparameter  $\eta$  ab. Eine analoge Rechnung liefert für die cos-Funktion  $Z_{\text{iso}}^{\text{cos}}(t_p \rightarrow 0) = 1$ .

Es sei hier betont, dass die Gl. (A.8) für beliebige Wechselwirkungen gültig ist. Somit kann sie auch für die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung angewendet werden. Da das entsprechende Spektrum spiegelsymmetrisch ist, verschwindet  $\bar{\omega}$ , wodurch  $Z_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p \rightarrow 0)$  ebenfalls verschwindet.

Abbildung A.2(a) zeigt die Anfangskorrelationen  $A_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p)$ , welche mit der Gl. (A.6) für verschiedene Asymmetrieparameter  $\eta$  berechnet werden. Eine Reihenentwicklung des Ausdrucks  $\sin^2[\omega_{\text{com}}(\theta, \phi)t_p]$  für  $t_p\xi$  liefert  $A_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p) \propto t_p^2$  und einen in guter Näherung von  $\eta$  unabhängigen Verlauf bis  $t_p\xi \approx 1,7$ . Die cos-Anfangskorrelation  $A_{\text{iso}}^{\text{cos}}(t_p)$  wird in der Abbildung nicht gezeigt, da sie durch die einfache Operation  $A_{\text{iso}}^{\text{cos}}(t_p) = 1 - A_{\text{iso}}^{\text{sin}}(t_p)$  erhalten werden kann.



**Abbildung A.2.:** In (a) sind Anfangskorrelationen  $A_{\text{iso}}^{\sin}(t_p)$  und in (b) und (c) sind die Endzustandskorrelationen  $Z_{\text{iso}}^{\cos}(t_p)$  und  $Z_{\text{iso}}^{\sin}(t_p)$  für die Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung für verschiedene Asymmetrieparameter  $\eta$  und ein isotropes Bewegungsmodell zu sehen. Alle Größen sind als Funktion der reduzierten Evolutionszeit  $t_p \xi_I$  aufgetragen. Starke Modulationen der Funktionen  $A(t_p)$  und  $Z(t_p)$  werden für kleine  $\eta$  beobachtet. Das ist plausibel, da  $Z$  mit dem FID Spektrum verknüpft ist, vgl. Abschn. 2.7.2. In (b) sind für zwei Asymmetrieparameter die Zentrallinienspektren gezeigt, welche flächennormiert sind. Die zwei markanten Modulationsfrequenzen, welche besonders gut im Verlauf von  $Z_{\text{iso}}^{\cos}(t_p)$  zu sehen sind, können beiden Singularitäten des  $\eta = 0$ -Spektrums zugeordnet werden.

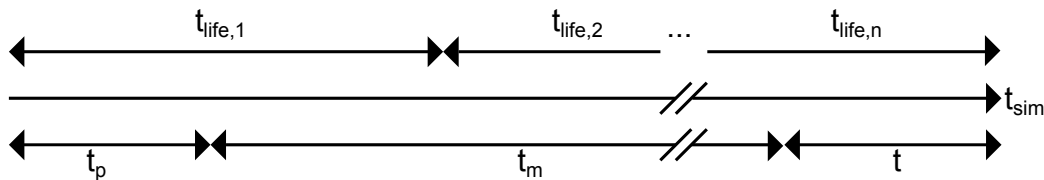


### A.2.5. Random-Walk Simulationen

Zur Interpretation von experimentell gewonnenen Resultaten können Simulationen einen wichtigen Beitrag leisten. Die von G. Hinze entwickelte trajektorien-basierte Random Walk-Simulationsmethode [Hin98a, Bö01][Abschn. 2.1.2] erlaubt es den Einfluss eines abstrakten geometrischen Bewegungsmodells auf NMR Observablen zu untersuchen. In dieser Arbeit wird das 6-Platz-Sprungmodell aus Abschn. 5.1.1 verwendet, welches den lokalen Reorientierungsprozess eines Wassermoleküls in einer Tetraederumgebung modelliert.

Das Fundament der Simulation bildet die Simulation einer Trajektorie der entsprechenden molekularen Orientierung im Zeitgebiet. Aus einer Trajektorie können die für die NMR relevanten Observablen gewonnen werden. Durch die Generierung von sehr vielen Trajektorien (in der Größenordnung von etwa  $10^6$ ) mit jeweils stochastisch ermittelten Orientierungen des äußeren Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  auf einer Einheitskugel lässt sich eine Pulvermittlung durchführen.

Es wird nun der in dieser Arbeit verwendete Algorithmus in Anlehnung an die Ausführungen in der Arbeit von J. Beerwerth [Bee14] kurz vorgestellt. Der Zeitstrahl für die Simulation ist in Abb. A.3 skizziert. Für eine ausführlichere Einführung in die Grundlagen des verwendeten Simulationsprogramms sei auf die Arbeiten [Now10, Sch12] verwiesen.



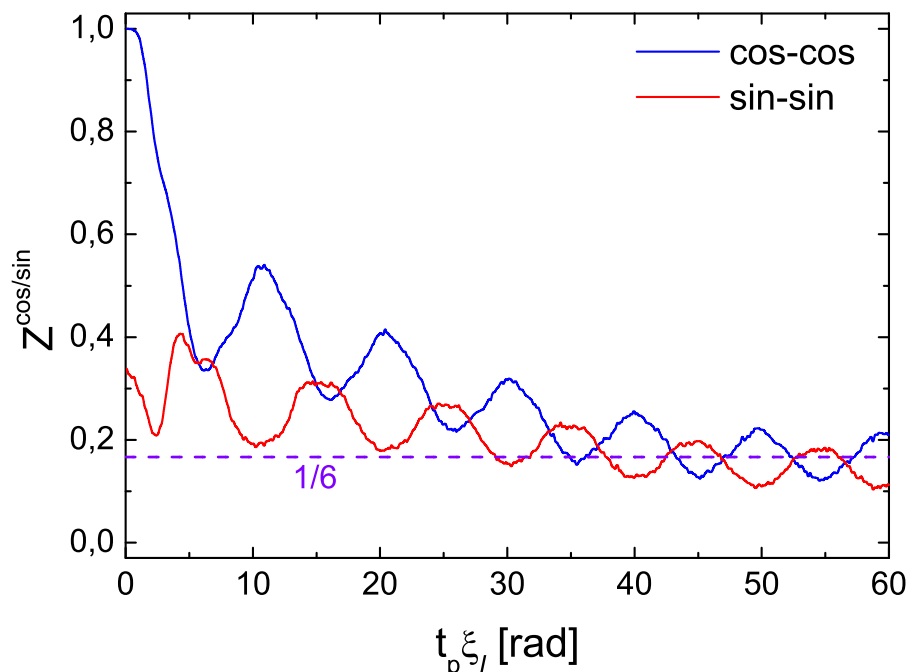
**Abbildung A.3.:** Die Zeitachsen der Simulation. Die Zeiten  $t_{\text{life},i}$  entsprechen den Lebenszeiten eines Zustandes  $i$  (1. Zeitstrahl), während die Zeit  $t_{\text{sim}}$  (2. Zeitstrahl) die Gesamtzeit für eine Trajektorie ist. Im unteren Zeitstrahl sind die Zeitintervalle für das stimulierte Echoexperiment angegeben mit der Evolutionszeit  $t_p$ , der Mischzeit  $t_m$  und der Detektionszeit  $t$ . Die Abbildung ist aus [Bee14] entnommen.

Der Algorithmus lautet wie folgt:

1. Zu Beginn der Simulation wird die Simulationszeit auf  $t_{\text{sim}} = 0$  gesetzt und es wird eine feste Magnetfeldorientierung  $\vec{B}_0$  stochastisch bestimmt.
2. Abhängig vom Bewegungsmodell wird eine zufällige Orientierung des Moleküls bzw. des zugehörigen EFG-Tensors gewählt.

3. Die Lebensdauer  $t_{\text{life}}$  der in 2. zufällig gewählten Orientierung wird aus einer gleichverteilten Zufallszahl  $u \in [0,1)$  mit  $t_{\text{life}} = -\tau_{\text{life}}\ln(u)$  berechnet. Dies ergibt eine poissonverteilte Lebensdauer mit einer mittleren Lebensdauer  $\tau_{\text{life}}$ .
4. Es wird abhängig von der Orientierung des Tensors sowie den vorgegebenen Anisotropie- und Asymmetrieparametern die Frequenz  $\omega_{c,I}$  nach Gl. (2.28) berechnet. Für die in dieser Arbeit verwendeten Bewegungsmodelle wird angenommen, dass alle Orientierungen den gleichen Asymmetrieparameter  $\eta$  sowie die gleiche Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q$  besitzen.
5. Berechnung der Phasen  $\Phi(a,b) = \int_a^b \omega_{c,I}(t)dt$ . Die Berechnung dieser Observable findet immer dann statt, wenn die Zeitintervalle  $[0,t_p]$  oder  $[t_p + t_m, t_p + t_m + t]$  sich mit der Trajektorienzeit  $[t_{\text{sim}}, t_{\text{sim}} + t_{\text{life}}]$  überschneiden.
6. Erhöhung der vorherigen Simulationszeit  $t_{\text{sim}}^{\text{vor}} = t_{\text{sim}}$  auf die aktuelle Zeit  $t_{\text{sim}} \rightarrow t_{\text{sim}}^{\text{vor}} + t_{\text{life}}$ .
7. Ist die aktuelle Simulationszeit  $t_{\text{sim}}$  kleiner als die maximale Zeit  $t_p + t_m + t$ , so wird zum 2. Schritt zurückgesprungen. Andernfalls geht es weiter mit dem 8. Schritt.
8. Aus den berechneten Phasen werden die Observablen  $S_{2,I}^{\text{cos},(c)} = \cos[\Phi(0,t_p)] \cos[\Phi(t_p + t_m, t_p + t_m + t)]$  und  $S_{2,I}^{\text{sin},(c)} = \sin[\Phi(0,t_p)] \sin[\Phi(t_p + t_m, t_p + t_m + t)]$  berechnet. Diese Observablen werden zu den Ensemblemitteln  $\langle S_{2,I}^{\text{cos},(c)} \rangle$  und  $\langle S_{2,I}^{\text{sin},(c)} \rangle$  hinzuaddiert.
9. Die Schritte 1 bis 8 werden solange wiederholt, bis die vorgegebene Anzahl an Trajektorien erreicht ist.

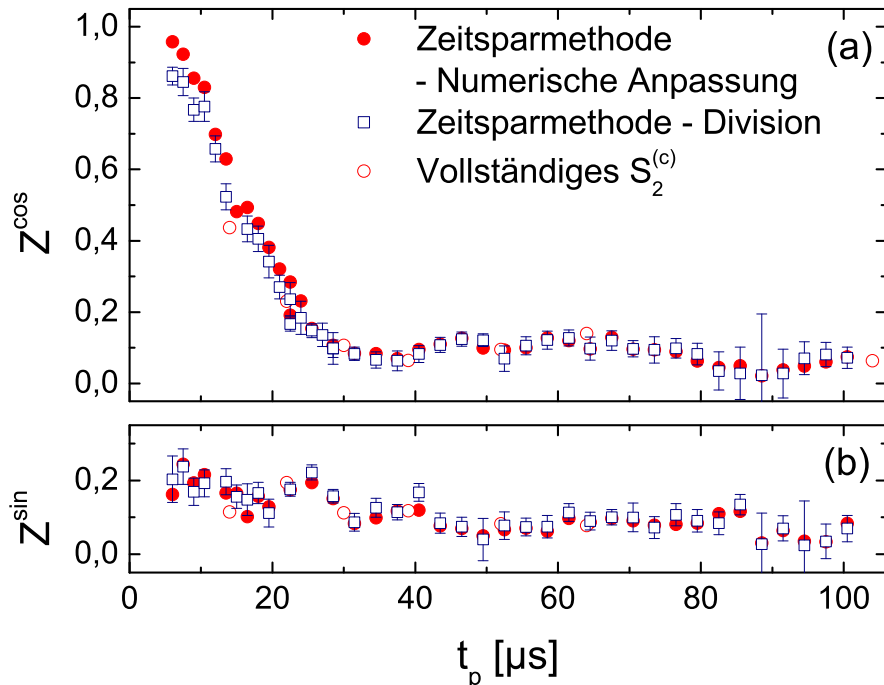
### A.2.6. Endzustandskorrelation des Sechs-Platz-Modells für hohe Evolutionszeiten



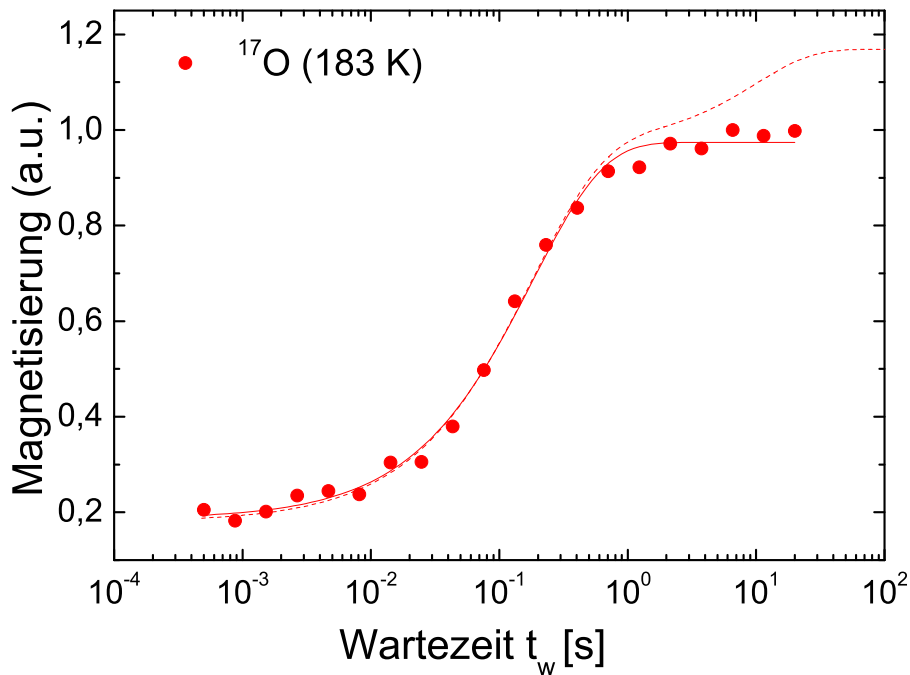
**Abbildung A.4.:** Simulierte cos-cos- und sin-sin-Endzustandskorrelationen des Sechs-Platz-Sprungmodells (vgl. Abschn. 5.1) für den Fall  $t_m \rightarrow \infty$  aufgetragen gegen die reduzierte Evolutionszeit  $t_p \xi_I$ . Der Grenzfall wird in der Simulation bereits mit dem Zusammenhang  $t_m = 100 t_{\text{life}}$  zwischen der Mischzeit  $t_m$  und der mittleren Lebenszeit  $t_{\text{life}}$  erreicht. Die simulierten Kurven oszillieren um einen Wert von  $1/6$ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass die sechs Wassermolekülpositionen in einer Tetraederumgebung auch mit der Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung unterscheidbar sind. Demnach entspricht die inverse Endzustandskorrelationsfunktion für große  $t_p$  der Anzahl der mit der NMR unterscheidbarer Plätze. Die simulierten Werte gehen bis  $t_p \xi_I = 60,0$  rad. Die in Abb. 5.7 gezeigten experimentellen Daten gehen für für  $C_Q = 6,66$  MHz,  $\eta = 0,935$  und  $\nu_L = 49,0$  MHz, d.h. für ein  $\xi_{I=5/2} = 171 \times 10^3$  rad/s umgerechnet bis  $t_p \xi_I = 18,0$  rad.

## A.3. Ergänzende Messdaten

### A.3.1. Messungen an der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe



**Abbildung A.5.:** Verlauf der cos-cos (a) und sin-sin-Endzustandskorrelationen (b) der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe in Abhängigkeit von  $t_p$  bei einer Temperatur von 156 K. Gezeigt werden zum einen die Daten (exkl. Fehlerbalken), welche bereits in Abb. 4.14 zu sehen sind. Es handelt sich um jene Daten, welche mit der Zeitsparmethode gemessen wurden und dann über eine numerische Anpassung erhalten werden und um jene Datenpunkte, welche mit einer numerischen Anpassung an vollständig gemessenen Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen  $S_2^{(c)}$  erhalten werden. Zum Vergleich sind nun die Endzustandskorrelationen gezeigt, die sich durch die Division der mit der Zeitsparmethode erhaltenen Datenpunkte bei einer Mischzeit von  $t_m = 20 \mu\text{s}$  und  $t_m = 15 \text{ms}$  ergeben. Der Vergleich zeigt, dass auch durch eine simple Auswertungsmethode der entsprechende Verlauf der Endzustandskorrelationen gut wiedergegeben werden kann.



**Abbildung A.6.:** Aufbau einer  $^{17}\text{O}$ -Magnetisierungskurve nach einer vorangegangenen Sättigungspulsfolge zur Abschätzung des Anteils an hexagonalem Eis  $I_h$  in der THF-Clathrat-Hydrat-Hauptprobe. Die Magnetisierungskurven bauen sich mit der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  auf. Bestimmt wird diese über eine numerische Anpassung mit der in Gl. (2.99) angegebenen Kohlrauschfunktion. Wäre in der Probe ein signifikanter Anteil an hexagonalem Eis enthalten, so würde ein zweistufiger Aufbau der Magnetisierung zu sehen sein. Dies ist angedeutet durch die gestrichelte Kurve für die ein Eisanteil von etwa  $1/6$  am molaren Anteil der gesamten Probe angenommen wird. Die gemessene  $^{17}\text{O}$ -Relaxationszeit beträgt  $T_1 = 0,2\text{ s}$  bei einer Temperatur von 183 K. Die entsprechende Relaxationszeit des hexagonalen Eis liegt bei dieser Temperatur bei etwa 10 s. Der Verlauf der Magnetisierungskurve lässt darauf schließen, dass kein signifikanter Anteil an hexagonalen Eis in der Probe vorliegt.

### A.3.2. Protonenentkopplungsexperimente am THF-Clathrat-Hydrat

#### Experimentelle Details

Die Protonenentkopplungsexperimente wurden an einem 9,4 T-Spektrometer durchgeführt, welches zum Arbeitskreis von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky an der TU Darmstadt gehört. Der verwendete Probenkopf ist ein 3-Kanal-MAS-Probenkopf mit einem Rotordurchmesser von 3,2 mm und einem Probenvolumen von 30  $\mu\text{l}$ , welcher mit einem Probenvolumen von 20  $\mu\text{l}$  befüllt wurde. Die Steuerungssoftware ist Top Spin 3.2 von der Firma Bruker. Die Larmorfrequenz für den  $^{17}\text{O}$ -Kern beträgt  $\nu_{\text{L}} = 54,2\text{ MHz}$  und für den  $^1\text{H}$ -Kern  $\nu_{\text{L}} = 400,0\text{ MHz}$ . Als Pulslänge ist für einen  $90^\circ$ -Puls  $t_{\pi/2} = 8\text{ }\mu\text{s}$  eingestellt worden. Bis auf die  $^{17}\text{O}$ -Hahn-Echo-Festkörperspektren ist bei der Protonenentkopplung immer mit einer Leistung von 60 W auf den Protonenkanal gestrahlt worden. Die entsprechende Kopplungsfrequenz beträgt dabei  $\omega_{\text{RF}}(^1\text{H}) = 2\pi \times 87\text{ kHz}$ .

Bei der verwendeten Probe handelt es sich um die 3. THF-Clathrat-Hydrat-Probe, vgl. Tab. 3.1 aus Abschn. 3.4.2. Bei dieser Probe sind im Gegensatz zur Hauptprobe weder das Gastmolekül THF noch die Wassermoleküle mit Deuteronen angereichert. Dadurch soll vermieden werden, dass die heteronukleare Dipolwechselwirkung zwischen Deuteronen und Sauerstoff-17 einen Beitrag zum Signal liefert. Die niedrige Datenqualität ist auf die geringe Probenmenge von etwa 20  $\mu\text{l}$  zurückzuführen. Alle sonstigen in dieser Arbeit untersuchten Proben haben ein Volumen, welches mindestens um einen Faktor 7 höher ist. Hinzu kommt noch ein zusätzlicher Signalverlust von etwa  $1 - \sin(54,74) \approx 20\%$  durch die Orientierung der Probe im magischen Winkel von  $54,74^\circ$  gegenüber dem Hauptfeld.

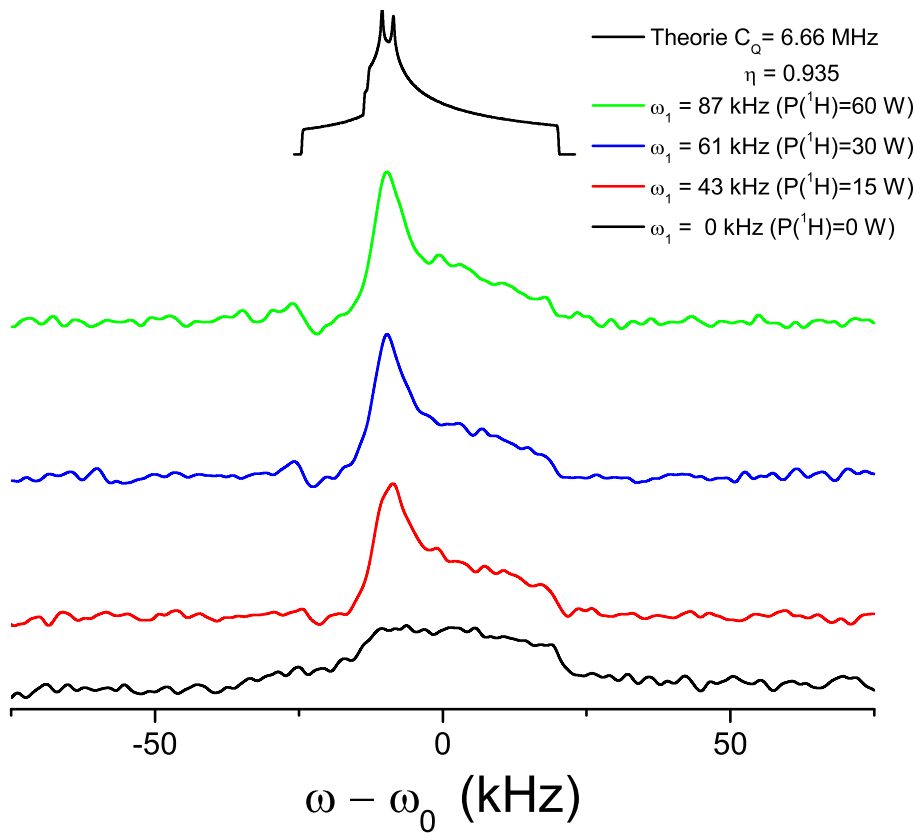
#### Messergebnisse

Gezeigt werden Hahn-Echo-Spektren mit verschiedenen Protonenentkopplungsleistungen in Abb. A.7. Es ist deutlich erkennbar, dass bereits mit der niedrigsten gewählten Kopplung von  $\omega_{\text{RF}}(^1\text{H}) = 2\pi \times 43\text{ kHz}$  ein deutlicher Unterschied zu dem nicht-entkoppelten Spektrum besteht. Der Wert  $\sigma_{\text{HH}} = 2\pi \times 10,9\text{ kHz}$ , welcher ein Maß für die Kopplung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung zwischen dem Sauerstoff-17-Kern und den Protonen ist - nähere Informationen dazu stehen in Abschn. 5.3 - wird dabei von der Kopplung  $\omega_{\text{RF}}(^1\text{H})$  deutlich überschritten. Dies sorgt für einen sichtbaren Effekt bei der Spektrenform.

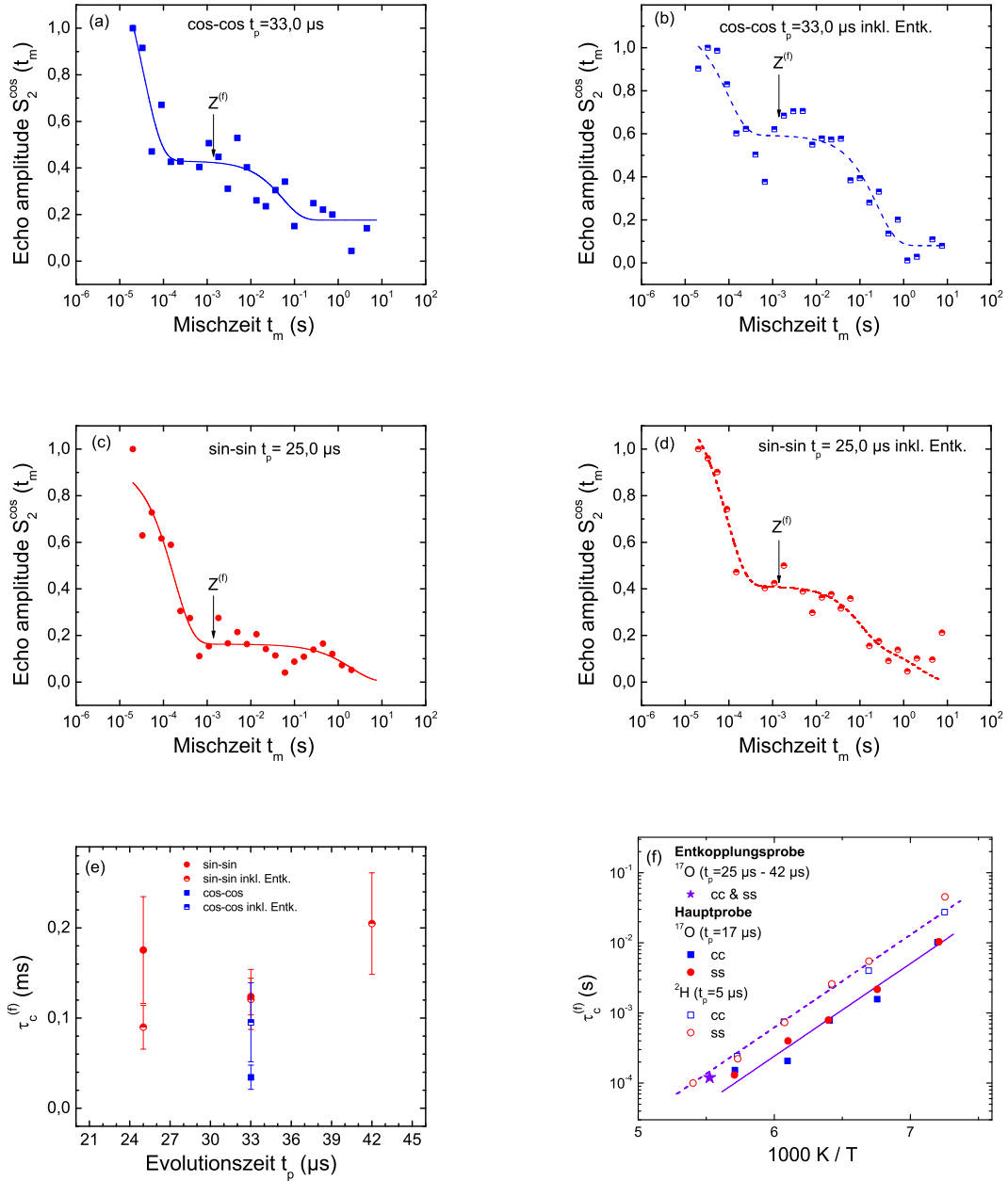
In den Abb. A.8(a) bis (d) sind exemplarisch der Verlauf einer cos-cos- und sin-sin-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktion gezeigt. Dabei ist jeweils der Verlauf unter der Protonenentkopplung und zum Vergleich jener ohne Entkopplung dargestellt. Es zeigt sich, dass die

Eliminierung der heteronuklearen Dipolwechselwirkung einen Einfluss auf den Wert der Endzustandskorrelation  $Z$  hat.

Desweiteren ist in Abb. A.8(e) der Verlauf der Korrelationszeit  $\tau_c^{(f)}$  in Abhängigkeit von der Evolutionszeit  $t_p$  gezeigt. Ebenfalls für den entkoppelten und den nicht-entkoppelten Fall. Ein Unterschied zwischen entkoppelten und nicht-entkoppelten  $\tau_c^{(f)}$ -Daten ist nicht festzustellen. Abb. A.8(f) zeigt die mittlere Korrelationszeit  $\tau_c^{(f)} = 0,12$  ms aus Abb. A.8(e) im Vergleich zu den Daten der Hauptprobe. Da die Korrelationszeit  $\tau_c^{(f)}$  des schnellen Prozess eine schwache Abhängigkeit von  $t_p$  aufweist kann dies als Bestätigung angesehen werden, dass eine THF-Clathrat-Probe entstanden ist.



**Abbildung A.7.:** Protonenentkoppelte  $^{17}\text{O}$ -Zentrallinien-Hahn-Echo-Spektren der 3. THF-Clathrat-Probe bei einer Temperatur von 168 K in Abhängigkeit von der Kopplung  $\omega_{\text{RF}}(^1\text{H})$  bzw. der entsprechenden Leistung  $P(^1\text{H})$  des im Protonenkanal eingestrahnten Entkopplungspulses. Zusätzlich ist ein rein quadrupolar gestörtes simuliertes Zentrallinienspektrum mit  $(C_Q^{17}\text{O}|\eta^{17}\text{O}) = (6,66 \text{ MHz}|0,935)$  zu sehen.



**Abbildung A.8.:** In den Bildern (a) bis (d) sind exemplarisch cos-cos- und sin-sin-Zwei-Zeitenkorrelationsfunktionen an der 3. Clathrat-Hydrat-Probe dargestellt. Es werden dabei jeweils der Verlauf einer protonenkoppelten Messung mit dem einer nicht-entkoppelten Messung verglichen. Der Einfluss der Protonenkopplung ist deutlich an den Endzustandskorrelationen  $Z$  des schnellen Prozesses erkennbar. In Bild (e) ist der Verlauf der Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  des schnellen Prozess in Abhängigkeit von der Evolutionszeit  $t_p$  aufgetragen. Bild (f) enthält den temperaturabhängigen Verlauf der Korrelationszeiten  $\tau_c^{(f)}$  der Clathrat-Hauptprobe inkl. den numerischen Arrhenius-Anpassungen sowie die entsprechende Korrelationszeit für die 3. THF-Clathrat-Hydrat-Probe. Der Vergleich bestätigt, dass bei der Kristallisation der 3. Probe tatsächlich ein Clathrat-Hydrat entstanden ist. Sämtliche Messungen sind mit einer Kopplung von  $\omega_{\text{RF}}(^1\text{H}) = 2\pi \times 87 \text{ kHz}$  bei einer Temperatur von 181 K durchgeführt worden.







# Danksagung

Da solch eine Arbeit niemals ohne die Unterstützung anderer Menschen zustande gekommen wäre, fühle ich mich vielen Personen zum Dank verpflichtet!

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Roland Böhmer für dieses sehr interessante Thema und die Möglichkeit mit meiner Arbeit einen Beitrag zur NMR- und Eis-Forschung zu leisten. Ich danke auch für die konstruktive Kritik, die Diskussionen und Anregungen während der gesamten Zeit.

Dr. Sebastian Schildmann und Dr. Helge Nelson danke ich insbesondere zu Beginn meiner Promotion für die hilfreichen Ratschläge, welche ich bei experimentellen Fragen und Problemen von beiden bekommen habe.

Bei Fragen zur Physik von Wasser und Eis bedanke ich mich bei Prof. Dr. Burkhard Geil sowie Karsten Köster für ihr offenes Ohr.

Prof. Dr. Gerd Buntkowsky, Dr. Torsten Gutmann und Dr. Hergen Breitzke danke ich für die Möglichkeit protonenkoppelte Experimente an einer THF Clatraht-Hydrat-Probe in Darmstadt durchführen zu können.

Prof. Dr. Franz Fujara danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und der damit verbundenen Arbeit.

Ein Dankeschön gilt auch Michael Storek für die zahlreichen und hilfreichen Diskussionen zu beliebigen wissenschaftlichen und auch nicht-wissenschaftlichen Themen, welche wir über die Jahre geführt haben.

Für die Weiterentwicklung und Programmierung unseres NMR-Simulationsprogramms, welches ich für meine Random-Walk-Simulation verwenden konnte, danke ich Joachim Beerwerth.

Ein weiterer Dank gilt den Mitarbeitern des Präparationslabors, der Mechanikwerkstatt sowie der Elektronikwerkstatt für ihre guten Dienste.

Anja Sapsford und Angelika Sommer danke ich für die Geduld und Hilfestellung bei zahlreichen technischen und administrativen Fragestellungen.

Allen Mitgliedern des Lehrstuhls E3 danke ich für die gute Atmosphäre sowie die schöne Zeit.

Auch allen Korrekturlesern spreche ich mein Dank aus.

Abschließend gilt ein großer Dank meiner Freundin Sarah, meiner Familie und meinen Freunden für den Rückhalt und die Unterstützung in allen Lebenslagen.