

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

**Kernmagnetische und dielektrische
Untersuchungen an
wasserstoffbrückengebundenen Glasbildnern**

Lars Hoffmann

Januar 2024

Fakultät Physik

Technische Universität Dortmund

Der Fakultät für Physik der Technischen Universität Dortmund zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften vorgelegte Dissertation.

Erstgutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Vogel
Abgabedatum: 31. Januar 2024
mündliche Prüfung: 11. April 2024

Kurzfassung

Über polare OH-Gruppen bilden Moleküle häufig Wasserstoffbrückenbindungen zu ihren Nachbarmolekülen aus. Die Dynamik von wasserstoffbrückengebundenen Glasbildnern wird in dieser Arbeit an einem anorganischen Modellsystem, Wasser, und einem organischen Modellsystem, Phenol, analysiert. Hoch- und niederdichtes amorphes Eis werden mit der ^{17}O -NMR untersucht. Die Linienform und die in der longitudinalen Spin-Relaxation kodierte Dynamik werden durch entsprechende Simulationen bzw. Spektraldichten beschrieben. Für kompaktiertes und poröses Amorphous Solid Water als weitere Modifikation von amorphem Eis wird der Einfluss der Porenstruktur auf die dielektrische Relaxation untersucht. Weiterhin werden wässrige Salzlösungen oft als Modelle für unterkühltes Wasser verwendet, weil Wasser und amorphes Eis stark zur Kristallisation neigen. In dieser Arbeit wird ein Salz gesucht, das NMR-Experimente an stark quadrupolar gestörten Kernen mit halbzahligem Spin ermöglicht. Alle untersuchten wässrigen Rubidiumsallösungen neigen zur Kristallisation; eine eutektische RbNO_3 -Lösung erweist sich als eingeschränkt geeignet. Wie Wasser ist auch Phenol schlecht unterkühlbar und ob wasserstoffbrückengebundene Netzwerke in Phenol existieren, war wegen der sterischen Hinderung des Phenylrings unklar. Durch Mischung mit Propylencarbonat gelingt es, Phenol in einem amorphen Zustand auf einen Debye-Prozess zu untersuchen. Mithilfe der ^{17}O - sowie der ^2H -NMR, der dielektrischen Spektroskopie und der Rheologie kann ein Dynamikbereich von mehr als zwölf Größenordnungen in der Korrelationszeit abgedeckt werden. Alle Experimente zeigen Hinweise auf einen schwachen Debye-Prozess, der dem Debye-Prozess von Monohydroxyalkoholen ähnelt.

Abstract

Molecules often form hydrogen bonds with their neighbouring molecules via polar OH groups. In this work, the dynamics of hydrogen-bonded glass formers are analysed using an inorganic model system, water, and an organic model system, phenol. High- and low-density amorphous ice are studied by ^{17}O -NMR. The line shape is analysed with the help of simulations and the dynamics encoded in the longitudinal spin relaxation are described using spectral densities. Compact and porous amorphous solid water are a further modification of amorphous ice; the influence of the pore structure on the dielectric relaxation is investigated. Furthermore, aqueous salt solutions are often used as models for supercooled water because water and amorphous ice strongly tend to crystallise. In this work, salts are tested for their suitability to perform NMR experiments on nuclei with half-integer spins subjected to a strong quadrupole interaction. All tested aqueous rubidium salt solutions tend to crystallise; a eutectic RbNO_3 solution proves to be partially suited. Similar to water, phenol is difficult to supercool and the steric hindrance of the phenyl ring raises the question whether hydrogen-bonded networks exist in phenol. After dissolving phenol in propylene carbonate, phenol in an amorphous state is checked for a Debye process. By combining ^{17}O - and ^2H -NMR, dielectric spectroscopy and rheology, a dynamic range of more than twelve orders of magnitude of correlation times is covered. All experiments show evidence of a weak Debye process similar to the Debye process of monohydroxy alcohols.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Dielektrische Spektroskopie	3
2.1	Theoretische Grundlagen	3
2.2	Messaufbau	6
3	Rheologie	8
3.1	Theoretische Grundlagen	8
3.2	Messaufbau	11
4	Kernmagnetische Resonanz	12
4.1	Zeemaneffekt und Radiofrequenzpulse	12
4.2	Wechselwirkungen	14
4.2.1	Quadrupolwechselwirkung	14
4.2.2	Chemische Verschiebung	15
4.2.3	Dipolwechselwirkung	16
4.3	Spin-Relaxation	17
4.3.1	Longitudinale Relaxation	17
4.3.2	Transversale Relaxation und Absorptionsspektren	21
4.4	Stimuliertes Echo	24
4.5	Messaufbau	25
5	Kernmagnetische und dielektrische Untersuchungen an amorphem Eis	27
5.1	Literaturüberblick	27
5.2	Probenpräparation	30
5.3	Sauerstoff-17-NMR an amorphem Eis	32
5.3.1	Absorptionsspektren und transversale Relaxation	32
5.3.2	Longitudinale Relaxationszeiten	38
5.3.3	Stimulierte Echos	41
5.3.4	Zusammenfassung	42
5.4	Dielektrische Relaxation in Amorphous Solid Water (ASW)	43
5.4.1	Messergebnisse und Diskussion	43
5.4.2	Zusammenfassung	50
6	Dynamik von unterkühlten, wässrigen Salzlösungen	51
6.1	Literaturüberblick und Motivation	51
6.2	Rubidium- und Lithiumchlorid	52
6.2.1	Dielektrische Relaxation von wässrigen RbCl-LiCl-Lösungen	52
6.2.2	⁸⁷ Rb-Spin-Relaxation in wässrigen RbCl-LiCl-Lösungen	58
6.3	Rubidiumchlorid	61

6.4	Rubidiumnitrat	64
6.5	Zusammenfassung	67
7	Untersuchung des Debye-Prozesses von Phenol	68
7.1	Literaturüberblick und Motivation	68
7.2	Experimentelle Details	69
7.3	Ergebnisse	70
7.3.1	Dielektrische Spektroskopie	70
7.3.2	Mechanische Spektroskopie	77
7.3.3	¹⁷ O-NMR-Spektren und ¹⁷ O-Spin-Relaxationszeiten	79
7.3.4	² H-NMR-Spektren und ² H-Spin-Relaxationszeiten	83
7.3.5	Stimulierte Echos an deuterierten PC:PhOH-Mischungen	87
7.4	Diskussion	90
7.4.1	Der Debye-Prozess von PC:PhOH	92
7.4.2	Molekülkonformationen und Anordnung	93
7.4.3	β-Prozess	95
7.5	Zusammenfassung	96
8	Zusammenfassung	97
A	Eigene Veröffentlichungen	99
	Literatur	100

1 Einleitung

Amorphe Materialien spielen in unserem Alltag eine sehr große Rolle. Beispielsweise haben sich in der Nachrichtentechnik Glasfaserkabel zum Standard entwickelt, um Informationen mit Lichtgeschwindigkeit zu übertragen. In der Medizin helfen Brillengläser, die Sicht zu verbessern und amorphe Pharmazeutika können eine bessere Bioverfügbarkeit aufweisen. Auch viele medizinische Einmalprodukte bestehen aus amorphen Kunststoffen. Darüber hinaus sind amorphe Kunststoffe in jedem Haushalt in vielfältigen Erscheinungsformen zu finden.

Alle diese Materialien haben die Gemeinsamkeit, dass die Atome nicht in einem Gitter angeordnet sind, sondern die Atome eine ungeordnete Struktur aufweisen. Auf molekularer Ebene bestimmen verschiedene Wechselwirkungen diese Struktur. Die intramolekularen Wechselwirkungen, wie die kovalenten Bindungen, sorgen dafür, dass sich Atome zu Molekülen zusammenschließen. Weiterhin können Moleküle untereinander wechselwirken. Beispiele für diese intermolekularen Wechselwirkungen sind die van-der-Waals-Wechselwirkung und die im Vergleich zur van-der-Waals-Wechselwirkung stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Wasserstoffbrückenbindung ist definiert als eine anziehende Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom als Teil eines Moleküls und einem im Vergleich zum Wasserstoffatom elektronegativeren Atom oder einer elektronegativeren Gruppe von Atomen [Aru+11].

Als Folge der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen können sich Moleküle zu supramolekularen Netzwerken zusammenschließen. Das vermutlich bekannteste Beispiel eines Moleküls, das wasserstoffbrückengebundene Netzwerke ausbilden kann, ist das Wasser selbst. Für die Menschheit lebenswichtige Eigenschaften des Wassers werden maßgeblich von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt, nämlich, dass Wasser bei Raumtemperatur flüssig ist und es bei 4 °C ein Dichtemaximum aufweist. Mit aufwendigen experimentellen Methoden gelingt es, verschiedene amorphe Zustände von Wasser unterhalb von ungefähr 140 K herzustellen. Die Dynamik dieser amorphen Netzwerke mit unterschiedlicher Dichte wurde bereits mit verschiedenen Methoden untersucht, zum Beispiel der dielektrischen Spektroskopie und der Deuteronen-NMR. Wegen der starken Quadrupolwechselwirkung des Kerns ^{17}O im Vergleich zu ^2H wird erhofft, dass die kürzeren Spin-Relaxationszeiten Messungen in der Nähe der Glasübergangstemperatur ermöglichen. Deshalb soll die Sauerstoff-17-NMR verwendet werden, um hoch- und niederdichtes amorphes Eis zu untersuchen.

Darüber hinaus ist bisher nicht abschließend geklärt, inwieweit verschiedene Herstellungsverfahren für die niederdichten amorphen Eise zu unterschiedlicher Dynamik führen. Besonders gilt dies für Amorphous Solid Water, das mittels Dampfabscheidung hergestellt wurde und das unterschiedliche Porenstrukturen aufweist. Wie die Porenstruktur die molekulare Dynamik beeinflusst, soll mithilfe dielektrischer Messungen an Proben mit verschiedenen Porenstrukturen untersucht werden. Die Projekte zu amorphem Eis werden in Kapitel 5 behandelt.

Wie das Wasser, das wir aus unserem Alltag kennen, und die amorphen Zustände bei tiefen Temperaturen zusammenhängen, wird intensiv erforscht. Dazu werden Möglichkeiten gesucht,

Messungen an unterkühltem Wasser im sogenannten Niemandsland durchzuführen, d. h. im Temperaturbereich zwischen ungefähr 140 K und 235 K, in dem bis vor Kurzem keine amorphen Zustände von Wasser bekannt waren. Eine bewährte Methode ist die Untersuchung von wässrigen Lösungen, bei denen z. B. ein Salz als Frostschutzmittel dient. Um die Methoden der NMR an stark quadrupolar gestörten Kernen auf diese Lösungen anwenden zu können, werden in Kapitel 6 verschiedene Salzlösungen auf ihre Eignung überprüft.

Eine zweite große Stoffklasse der Verbindungen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, sind Alkohole. Insbesondere Monohydroxyalkohole wurden intensiv untersucht: So zeigen sich die Überstrukturen in den Messergebnissen verschiedener spektroskopischer Methoden, zum Beispiel als zusätzlicher Relaxationsprozess in der dielektrischen Spektroskopie und der Rheologie. Auch die Dynamik der Überstrukturrelaxation diverser Phenylalkohole wurde bereits charakterisiert. Ob Phenol trotz der sterischen Hinderung des Phenylrings auch supramolekulare Strukturen ausbilden kann, wird im Kapitel 7 thematisiert.

Für die Messungen an amorphem Eis, an Salzlösungen und an Phenol werden dielektrische Experimente durchgeführt und isotopenmarkierte Proben mithilfe der NMR untersucht. Das Phenol wird zusätzlich mithilfe der Rheologie untersucht. Die theoretischen Grundlagen für alle diese Experimente zusammen mit den experimentellen Details sind in den Kapiteln 2, 3 und 4 zu finden.

2 Dielektrische Spektroskopie

2.1 Theoretische Grundlagen

Mithilfe der dielektrischen Spektroskopie lassen sich die Wechselwirkungen zwischen einer Probe und eines an die Probe angelegten elektrischen Feldes untersuchen, beispielsweise können so die Korrelationszeiten der Reorientierung molekularer Dipolmomente bestimmt werden. Im Experiment wird dazu ein Plattenkondensator verwendet, in dem sich die Probe als Dielektrikum befindet.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird ein elektrisches Wechselfeld an den Kondensator angelegt, dessen Frequenz variiert wird. Deshalb wird im Folgenden der Fokus auf dem Frequenzgebiet liegen. Prinzipiell ist es auch möglich, das Feld über einen gewissen Zeitraum einzuschalten und die Polarisation der Probe im Zeitgebiet zu messen [Mop84] [Böh+95] [Riv+04].

In diesem Kapitel wird die dielektrische Relaxation beschrieben und Auswertungsmethoden der dielektrischen Spektren erläutert.

Die dielektrische Verschiebung \vec{D} ist die Summe des externen elektrischen Feldes \vec{E} und der Polarisation \vec{P} der Probe

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (2.1)$$

In linearer Näherung vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon^* \vec{E}; \quad (2.2)$$

hierbei bezeichnet die komplexe Größe ϵ^* die relative Permittivität der Probe [KS03, S. 1–2]. Im Allgemeinen ist ϵ^* ein Tensor, für isotrope Medien vereinfacht sich ϵ^* zu einer komplexen Zahl [KS03, S. 2].

Wird nun an den Kondensator mit der Leerkapazität C_0 ein sinusförmiges, elektrisches Feld mit der Kreisfrequenz ω angelegt, kann man aus der gemessenen, komplexen Impedanz $Z^*(\omega)$ die Permittivität $\epsilon^*(\omega)$ bestimmen [Nov04a, S. 12–13] [KS03, S. 2, 37]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0}, \quad \epsilon', \epsilon'' \in \mathbb{R}. \quad (2.3)$$

Der Realteil $\epsilon'(\omega)$ wird trotz seiner Frequenzabhängigkeit häufig als dielektrische Konstante bezeichnet und gibt die Polarisation der Probe an, der Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ als dielektrischer Verlust ist ein Maß für die dissipierte Energie [KS03, S. 11].

Durch das externe elektrische Feld versuchen sich die mikroskopischen Dipolmomente \vec{p}_i in der Probe auszurichten und erzeugen die makroskopische Polarisation $\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i$. Stellt man sich nun voneinander unabhängige Moleküle in einem Doppelmuldenpotential vor, das

durch ein externes \vec{E} -Feld gestört wird und bei dem Übergänge zwischen den zwei Zuständen durch thermische Fluktuationen ermöglicht werden, oder eine Rotationsdiffusion von Dipolen in einem viskosen Medium, erhält man die Differenzialgleichung

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}(P(t) - P_{\text{eq}}). \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet P_{eq} die Gleichgewichtspolarisation und τ ist die Korrelationszeit (oft auch Relaxationszeit genannt) der molekularen Bewegung. Die so beschriebene Relaxation wird auch als Debye-Relaxation bezeichnet. [KS03, S. 17–19] [Deb13]

Als Lösung der Differentialgleichung ergibt sich eine Exponentialfunktion; eine Fouriertransformation liefert die gesuchte Frequenzabhängigkeit der Permittivität [KS03, S. 62]

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} \iff \quad (2.5)$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{und} \quad \epsilon''(\omega) = \Delta\epsilon \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.6)$$

Die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ ist definiert als [KS03, S. 61]

$$\Delta\epsilon = \underbrace{\left(\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega)\right)}_{\epsilon_s} - \underbrace{\left(\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'(\omega)\right)}_{\epsilon_{\infty}} \quad (2.7)$$

und entspricht der Höhe der Stufe im Realteil sowie dem Integral des Peaks im Imaginärteil [KS03, S. 60–61]. Der Verlauf von $\epsilon^*(\omega)$ ist in Abbildung 2.1 zu finden.

Für flüssige Proben wird mit einer Messung der leeren Zelle die Leerkapazität bestimmt, woraus sich der Plattenabstand berechnen lässt. Bei Pulverproben, wie z. B. Eis, stimmt in der Regel der Plattenabstand des gefüllten Kondensators nicht mit dem Plattenabstand des leeren Kondensators überein. Zudem lässt sich der Füllfaktor nicht exakt bestimmen. Deshalb wird bei Eis, das in der Dielektrizelle zu einem Pulver gemörsert wird, $\epsilon_{\infty} = 3$ [Joh76] [Gou72] gesetzt.

Die Kramers-Kronig-Relation verknüpft Real- und Imaginärteil miteinander [KS03, S. 11–13, 26–30]. Zur Bestimmung von Relaxationszeiten wird meistens der Imaginärteil betrachtet, weil sich ein Peak im Imaginärteil in der Regel einfacher identifizieren lässt als der zugehörige Wendepunkt im Realteil.

Im Experiment lassen sich häufig Peaks beobachten, die im Gegensatz zum oben beschriebenen Debye-Verhalten mit logarithmischer Frequenzskalierung asymmetrisch und verbreitert sind. Eine mögliche Erklärung ist, dass eine Verteilung von Relaxationszeiten vorliegt. Die Cole-Cole-Funktion [CC41] [KS03, S. 62–63]

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}}, \quad 0 < \alpha \leq 1 \quad (2.8)$$

beschreibt die symmetrische Verbreiterung, die Cole-Davidson-Funktion [DC50] [KS03, S. 62–63]

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i\omega\tau_{\text{CD}})^{\gamma}}, \quad 0 < \gamma \leq 1 \quad (2.9)$$

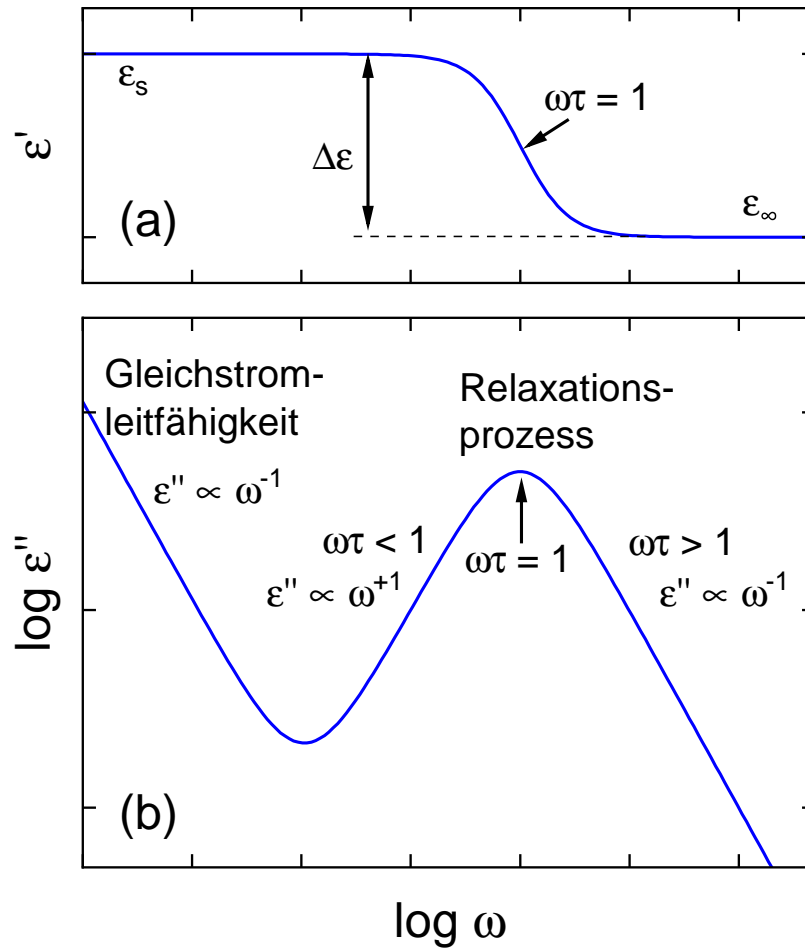


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Real- (a) und Imaginärteils (b) der dielektrischen Funktion ϵ^* für eine Debye-Relaxation mit Leitfähigkeitsbeitrag (als Vorlage diente [KS03, S. 60])

die asymmetrische Verbreiterung. Eine sowohl symmetrische als auch asymmetrische Verbreiterung beschreibt die Havriliak–Negami-Funktion [HN66] [KS03, S. 62–63]

$$\epsilon_{\text{HN}}^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha})^{\gamma}}, \quad 0 < \alpha \leq 1, 0 < \alpha \cdot \gamma \leq 1, \quad (2.10)$$

aus der sich für $\gamma = 1$ die Cole–Cole- und für $\alpha = 1$ die Cole–Davidson-Funktion ergibt. Für $\alpha = \gamma = 1$ ergibt sich die Debye-Funktion. Bei symmetrischen Peaks lässt sich die zum Peak gehörende Relaxationszeit τ in der jeweiligen Funktion ablesen. Für asymmetrische Peaks berechnet sich die zum Peak gehörende Relaxationszeit als [KS03, S. 62–64]

$$\tau = \tau_{\text{HN}} \cdot \left(\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2 + 2\gamma}\right) \right)^{-\frac{1}{\alpha}} \cdot \left(\sin\left(\frac{\alpha\gamma\pi}{2 + 2\gamma}\right) \right)^{\frac{1}{\alpha}}. \quad (2.11)$$

Die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 kann im Imaginärteil als $\epsilon'' = \frac{\sigma_0}{(\epsilon_0\omega)}$ erkennbar sein, d. h. auf doppeltlogarithmischer Skala nimmt der dielektrische Verlust zu tiefen Frequenzen hin die

Steigung -1 an. Der Realteil bleibt von der Gleichstromleitfähigkeit unbeeinflusst. [KS03, S. 69]

Bei tieferen Frequenzen kann der Realteil stark zunehmen und die Steigung des Imaginärteils flacht im Vergleich zur Steigung -1 des zuvor erwähnten Gleichstromleitfähigkeitbeitrages ab, d. h. $\epsilon \propto \omega^{-s}$ mit $s < 1$. Dieser Effekt wird als Elektrodenpolarisation bezeichnet. Ionen, die sich an den Elektroden sammeln, schirmen das externe elektrische Feld ab, sodass der Ladungstransport behindert wird. [KS03, S. 69, 87–93, 484]

Die Temperaturabhängigkeit der aus den Spektren gewonnen Relaxationszeiten lässt sich in der Regel mit dem Arrhenius-Gesetz [Arr89a], [Arr89b]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \frac{E_A}{RT} \quad (2.12)$$

oder mit der empirischen Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (abgekürzt als VFT) [Vog21] [Ful25] [TH26]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \frac{B}{T - T_0} \quad (2.13)$$

beschreiben. Ein Maß für die Krümmung des VFT ist die Fragilität [BA92]

$$m = \left. \frac{d \lg(\tau)}{d (T_g/T)} \right|_{T=T_g} . \quad (2.14)$$

Eine kleine Fragilität bedeutet, dass die Zeitabhängigkeit der Relaxationszeiten dem Arrheniusverhalten nahekommmt. Die Anklopffrequenz $\nu_0 = 1/2\pi\tau_0$ liegt typischerweise im Terahertzbereich. Daraus folgt zusammen mit der Definition für m , dass die minimal mögliche Fragilität $m_{\min} \approx 16$ ist. [Böh+93]

2.2 Messaufbau

Für die dielektrischen Messungen wird an eine Probe in einem Plattenkondensator bei unterschiedlichen Temperaturen ein sinusförmiges, elektrisches Wechselfeld angelegt, dessen Frequenz variiert wird. Aus der komplexen Impedanz der Probe lässt sich, wie bereits in Gleichung (2.3) erwähnt, die dielektrische Funktion $\epsilon^*(\omega)$ bestimmen. Nun sollen die Probenpräparation und der Versuchsaufbau genauer erklärt werden.

Die Messung wird mit dem Novocontrol Alpha-A High Resolution Dielectric Analyzer [Nov04a] durchgeführt; er kann im Frequenzbereich zwischen 3 μ Hz und 20 MHz messen. Die Temperatursteuerung übernimmt der Quatro Temperature Controller der Firma Novocontrol [Nov04b]. Dazu wird flüssiger Stickstoff in einem Dewargefäß verdampft, temperiert und auf die Probe geleitet. Es lassen sich Messungen ab etwa 91 K durchführen, wenn der Druck im Dewargefäß auf den maximal möglichen Wert 250 mbar eingestellt wird; ab ungefähr 110 K genügen die Standardeinstellungen, d. h. 180 mbar bei 73 K, 30 mbar ab 173 K. Zwischen 73 K und 173 K wird automatisch linear interpoliert.

Eine Probenzelle, gezeigt in Abbildung 2.2, aus Invar-Stahl und Saphir fungiert als Kondensator. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene Größen verwendet: ein Innendurchmesser



Abbildung 2.2: Dielektrizitätszellen: 1) untere Elektrode (Innendurchmesser 12 mm (a), 18 mm (b)), 2) obere Elektrode mit Saphirscheibe zur Isolierung, 3) Abdeckung, 4) Schrauben zur Fixierung der Abdeckung

von 12 mm und von 18 mm. Vor einer Messung wird die Zelle mit Aceton gereinigt. Eine Leermessung, bei welcher der Verlustwinkel $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ Rauschen nahe der Auflösungsgrenze des Spektrometers (bestenfalls $\tan \delta = 3 \cdot 10^{-5}$ [Nov04a, S. 129]) und die Kapazität einen konstanten Wert zeigt, bestätigt die Sauberkeit der Zelle.

Bei flüssigen Proben, die sich bei Raumtemperatur präparieren lassen, wird die Probe direkt in den unteren Teil der Zelle pipettiert, sodass der Boden der Zelle vollständig bedeckt ist. Es wird die obere Elektrode aufgesetzt und anschließend die Abdeckung, die mit Schrauben befestigt wird. Die Probenzelle wird auf die untere Platte des Probenkopfes gesetzt und die obere Elektrode wird mit einem Kabel mit dem Probenkopf verbunden. Dann wird die Zelle im Kryostaten eingebaut.

Die Präparation der Eisproben wird unter flüssigem Stickstoff durchgeführt. Weil sich die Präparation der Eisproben für Dielektrik- und NMR-Experimente nur geringfügig unterscheiden, wird die Probenpräparation der Eisproben im Kapitel 5.2 erläutert.

Wenn die Temperatur innerhalb von 120 s nicht mehr als $\pm 0,1$ K von der Soll-Temperatur abweicht und die Temperaturänderungsrate kleiner als $\pm 0,1$ K/min ist, wird die Temperatur als stabil betrachtet und ein Frequenzscan kann gestartet werden.

3 Rheologie

3.1 Theoretische Grundlagen

Die Rheologie beschäftigt sich mit den Deformations- und Fließeigenschaften von Feststoffen und Flüssigkeiten. An die zu untersuchende Probe wird eine externe mechanische Störung angelegt. Die gemessenen Kräfte oder Verformungen erlauben Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. die Viskosität. [Mez16, S. 19–20] [Sch20, S. 1–2] [Gro01, S. 9–10] Insbesondere können oszillierende mechanische Störungen angelegt werden und durch Variation von Frequenz und Temperatur lassen sich aus den so entstandenen Spektren analog zur dielektrischen Spektroskopie mechanische Korrelationszeiten bestimmen [Gro13, S. 44–46] [Mez16, S. 149–150].

Weil alle rheologischen Messungen im Kapitel 7 Kevin Moch durchführte, sollen hier nur grob die Grundlagen der Rheologie erläutert werden. Ausführliche Informationen finden sich in den Büchern, die in diesem Kapitel zitiert werden.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten befindet sich die Probe zwischen zwei Platten, die den Abstand h voneinander aufweisen (siehe Abbildung 3.1). Im Experiment werden zwei runde Platten gegeneinander verschert. Näherungsweise kann man davon ausgehen, dass zwei runde Platten aus vielen kleinen, rechteckigen Platten bestehen. Die obere Platte

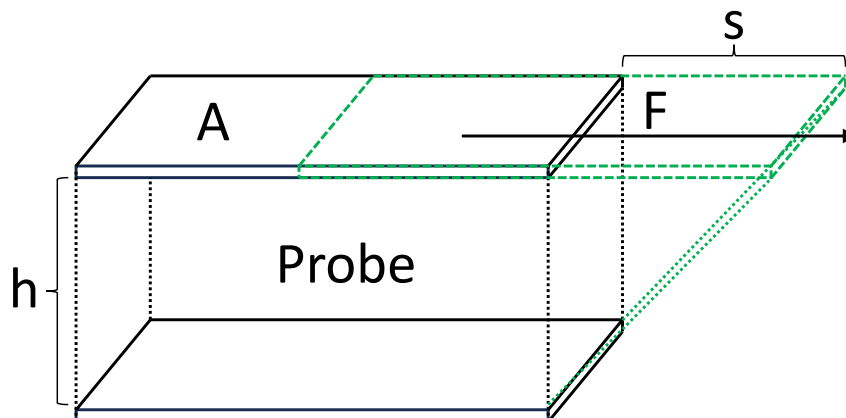


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines scherrheologischen Experiments. Zwei Platten der Fläche A im Abstand h voneinander umschließen die Probe. Durch die Kraft F wird die obere Platte um s verschoben. Die Position der oberen Platte nach der Scherung ist in grün gezeichnet. Als Vorlage diente [Mez16, S. 23].

wird dabei mit der Kraft F gegenüber der unteren Platte verschert, sodass die obere Platte um den Weg s verschoben ist. Es ergibt sich eine Deformation $\gamma = s/h$ und daraus eine Schubspannung $\sigma = F/A$. [Gro13, S. 1–2] [Mez16, S. 23–26]

Um das Relaxationsverhalten viskoelastischer Proben zu verstehen, sollen zunächst zwei Grenzfälle betrachtet werden.

Das Newton-Modell beschreibt ein ideal viskoses Fließverhalten. In diesem Modell bleibt die Verformung erhalten, auch wenn keine Scherkräfte mehr auf die Probe wirken [Mez16, S. 33] [Sch20, S. 31–32] [CGH14, S. 22–23]. Durch Reibungskräfte der Moleküle untereinander wird die Deformationsenergie dissipiert [Mez16, S. 33]. Es gilt das Viskositätsgesetz

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (3.1)$$

dabei ist die materialspezifische (Scher-)Viskosität η unabhängig von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ [Mez16, S. 29–32] [Gro13, S. 3–4]. Anschaulich lässt sich dieses Modell mit einem Stoßdämpfer vergleichen [Mez16, S. 32–33] [Sch20, S. 31–32].

Das Hooke-Modell beschreibt ein ideal elastisches Deformationsverhalten. Wirkt eine konstante Kraft auf den Körper, verformt sich in diesem Modell der Körper sofort und nimmt nach dem Ende der Krafteinwirkung wieder seinen Ursprungszustand ein, sofern die Deformation im linearen, elastischen Bereich bleibt. Das Elastizitätsgesetz

$$\sigma = G_\infty \cdot \gamma \quad (3.2)$$

beschreibt dieses Verhalten. Der Proportionalitätsfaktor G_∞ wird als Schubmodul bezeichnet und ist eine materialspezifische Größe. [Mez16, S. 98–102] [Gro13, S. 9–10] [CGH14, S. 21–22] [Sch20, S. 30–31] Dieses Modell wird oft mit einer Feder veranschaulicht [Mez16, S. 101–102] [Sch20, S. 30–31].

Beide Modelle werden kombiniert, um Materialien zu beschreiben, die sowohl ein viskoses als auch ein elastisches Verhalten zeigen. Das Maxwell-Modell besteht aus einer Reihenschaltung aus Feder und Dämpfer [Mez16, S. 107] [Gro13, S. 15] [CGH14, S. 27–29], das Kelvin-Voigt-Modell aus einer Parallelschaltung [Mez16, S. 112] [Gro13, S. 15] [CGH14, S. 25–27]. Im Maxwell-Modell bleibt die Deformation nach der Belastung teilweise erhalten [Mez16, S. 109]. Im Kelvin-Voigt-Modell ist die Deformation reversibel. Im Gegensatz zum Hooke-Modell geschieht dies aber nicht sofort. Die Zeit, mit der die Probe im Kelvin-Voigt-Modell in ihren Anfangszustand zurückkehrt, ist abhängig von der Dämpfung [Mez16, S. 112–114] [CGH14, S. 25–27].

Um die Realität noch besser abzubilden, können in weiteren Modellen mehrere Dämpfungs- und Federelemente miteinander kombiniert werden [CGH14, S. 29–38] [Gro13, S. 40–41] [MI22, S. 61–62].

Im Maxwell-Modell ergibt sich aus der Summe der Scherraten beider Elemente insgesamt folgende Differentialgleichung [Gro13, S. 41] [Mez16, S. 109]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{G_\infty}. \quad (3.3)$$

Wird nun eine sinusförmige Deformation mit der Kreisfrequenz ω angelegt, ergibt sich aus Gleichung (3.3) für die Scherdeformation

$$\gamma(t) = G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (3.4)$$

mit dem frequenzabhängigen Schubmodul [CGH14, S. 39] [MI22, S. 59]

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = G_\infty \left(\frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right). \quad (3.5)$$

Dabei ist $\tau = \eta/G_\infty$ die viskoelastische Relaxationszeit. Der Realteil G' , ein Maß für die gespeicherte Deformationsenergie, wird als Speichermodul und der Imaginärteil G'' , ein Maß für die dissipierte Deformationsenergie, als Verlustmodul bezeichnet [Mez16, S. 153–154]. Der Verlauf von Speicher- und Verlustmodul im Maxwellmodell in Abhängigkeit von der Frequenz ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Ähnlich wie der dielektrische Verlust zeigt auch G'' einen Peak, aus dem Relaxationszeiten wie in Abschnitt 2.1 erwähnt bestimmt werden können. Verbreiterungen des Peaks können wie auch in der dielektrischen Spektroskopie mit verschiedenen Spektraldichten (siehe Abschnitt 2.1) beschrieben werden. Ein tabellarischer Vergleich der rheologischen Messgrößen mit denen aus der dielektrischen Spektroskopie ist z. B. in [Hon18, S. 36] sowie [Ahl22, S. 29–31] zu finden.

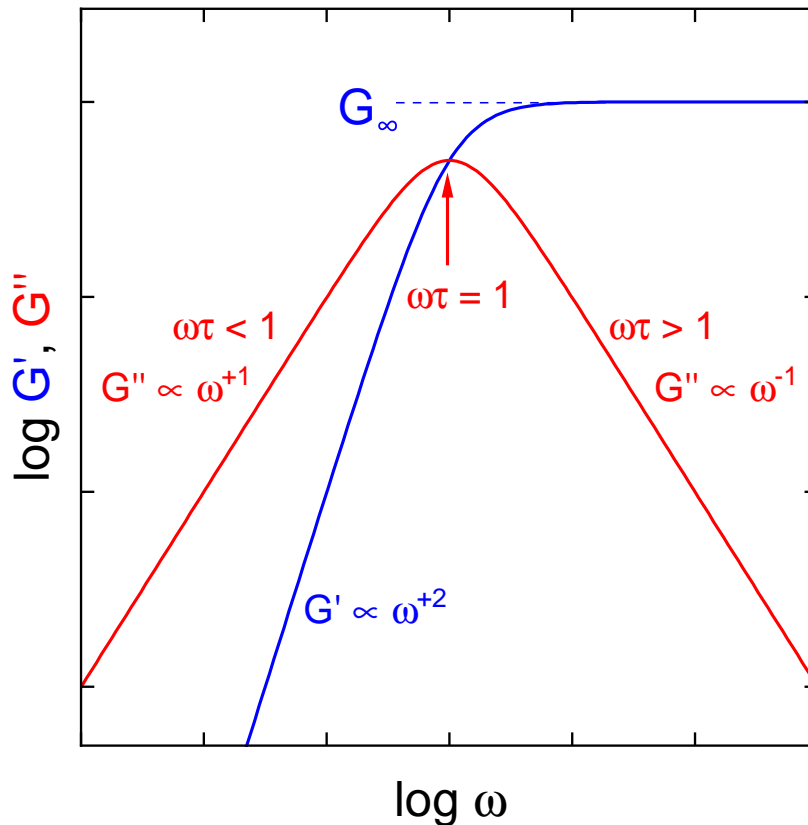


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Real- (blau) und Imaginärteils (rot) des komplexen Schubmoduls (als Vorlage diente [Bie19, S. 15]).

Aus dem komplexen Schubmodul lassen sich weitere Messgrößen bestimmen: Die Komplianz (Nachgiebigkeit) J^* ist der Kehrwert des Schubmoduls [MI22, S. 59] [CGH14, S. 21, 38–39]

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)} \iff J'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)}, \quad J''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)}. \quad (3.6)$$

Die Viskosität [CGH14, S. 40]

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \iff \eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega}, \quad \eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (3.7)$$

ergibt sich durch Gleichsetzen der Gleichungen (3.1) und (3.2).

3.2 Messaufbau

Das Rheometer MCR502 der Firma Anton-Paar wurde für die Messungen benutzt. Mit dem Rheometer lassen sich Messungen für Frequenzen bis zu 100 Hz durchführen. Prinzipiell sind Messungen zu beliebig tiefen Frequenzen möglich, in der Praxis wird dies z. B. durch den zur Verfügung stehenden Stickstoff und die benötigte Zeit begrenzt, sodass typischerweise nicht unter 1 mHz gemessen wird. Die drehbare, obere Platte hat einen Durchmesser von 4 mm. Die Temperatur steuert der Ofen CTD 450 zusammen mit der Evaporationseinheit EVU 20, indem flüssiger Stickstoff verdampft, temperiert und auf die Probe geleitet wird. So lässt sich die Temperatur auf ungefähr $\pm 0,2$ K genau einstellen. Zur Steuerung wird die Software RheoCompass 1.26.22 [Ant16] verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus ist beispielsweise in [Bie19, S. 19–22] und [Hon18, S. 40–44] zu finden.

4 Kernmagnetische Resonanz

Grundlage der NMR-Spektroskopie ist die Untersuchung der Wechselwirkung von Kernspins $I \neq 0$ mit externen und internen elektromagnetischen Feldern. Anwendungen findet die NMR-Spektroskopie beispielsweise in der medizinischen Bildgebung oder in der Strukturaufklärung insbesondere von organischen Verbindungen. Auch zur atom- oder isotopenspezifischen Dynamikuntersuchung wird die NMR-Spektroskopie häufig verwendet.

In diesem Kapitel werden allgemeine Grundlagen der NMR-Spektroskopie sowie Grundlagen der Dynamikuntersuchung an deuterierten oder ^{17}O -markierten Proben erklärt.

4.1 Zeemaneffekt und Radiofrequenzpulse

Ein Kernspin $I \neq 0$ ist bei der NMR-Spektroskopie verschiedenen internen und externen elektromagnetischen Feldern ausgesetzt. Die Wechselwirkungen zwischen dem Kernspin und den Feldern bestimmen seine Energie. So lässt sich allgemein der Hamiltonoperator eines Kernspins als

$$H = \underbrace{H_Z + H_{\text{RF}}}_{H_{\text{extern}}} + \underbrace{\sum_i H_i}_{H_{\text{intern}}} \quad (4.1)$$

ausdrücken. [SS94, S. 18–21] [Eck92, S. 167] Die externen Felder, einerseits das statische Magnetfeld, welches zur Zeemanaufspaltung (beschrieben durch H_Z) führt, sowie andererseits die Einstrahlung von Radiofrequenzpulsen (beschrieben durch H_{RF}), werden in diesem Abschnitt erläutert. Die internen Wechselwirkungen wie beispielsweise dipolare Wechselwirkungen, chemische Verschiebung oder (für $I \geq 1$) die Quadrupolwechselwirkung werden in den nachfolgenden Abschnitten thematisiert.

Die Wechselwirkung eines Kernspins \vec{I} mit einem statischen, externen Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ wird durch den Hamiltonoperator

$$H_{\text{Zeeman}} = -\vec{\mu} \vec{B}_0 = \gamma \hbar \vec{I} \vec{B}_0 \quad (4.2)$$

beschrieben und als Zeemaneffekt bezeichnet [Due02, S. 13–14]. Dabei bezeichnen $\vec{\mu}$ das magnetische Moment, γ das isotopenspezifische, gyromagnetische Verhältnis und $\omega_L = \gamma B_0$ wird als Larmorfrequenz bezeichnet. Es folgt, dass sich ein im feldfreien Raum entartetes Energieniveau gemäß

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m =: -\hbar m \omega_L \quad \text{mit} \quad m = +I, +(I-1), \dots, -(I-1), -I \quad (4.3)$$

in $2I + 1$ Energieniveaus aufspaltet [Due02, S. 14].

Die Zeeman-Energieniveaus werden durch die internen Wechselwirkungen verschoben. Die gemäß der Boltzmannstatistik [Due02, S. 33–34] verteilten Energieniveaubesetzungszahlen

lassen sich durch Einstrahlung von Radiofrequenzpulsen senkrecht zu B_0 verändern. Die Antwort der Probe lässt Rückschlüsse auf z. B. ihre Struktur und Dynamik zu.

Der Dichteoperator ρ beschreibt den Zustand eines Spinsystems als Superposition von Einteilchenzuständen $|\Psi_i(t)\rangle$ [Due02, S. 29–30]

$$\rho(t) = \sum_i p_i |\Psi_i(t)\rangle \langle \Psi_i(t)|. \quad (4.4)$$

Die Gewichte p_i geben die Wahrscheinlichkeit an, mit welcher der Zustand $|\Psi_i(t)\rangle$ angenommen wird [Due02, S. 29–30]. Die Liouville-von-Neumann-Gleichung [Kee10, S. 129] [Due02, S. 33–34]

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -i [H(t), \rho] \quad (4.5)$$

beschreibt die Zeitentwicklung von ρ unter dem Einfluss des Hamiltonoperators H .

Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator vereinfacht sich die Liouville-von-Neumann-Gleichung mit dem Propagator $U(t) = \exp(-iHt)$ zu [Due02, S. 34]

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^{-1}(t). \quad (4.6)$$

Der Erwartungswert einer Observablen lässt sich durch Spurbildung berechnen

$$\langle O \rangle = \text{Sp}[O\rho]. \quad (4.7)$$

In einem mit der Larmorfrequenz um die z -Achse rotierenden Koordinatensystem verschwindet der Zeeman-Hamiltonoperator. Das bedeutet, dass diese Rotation eine Lösung der Zeitentwicklung darstellt [FH22, Kap. 1.3]. In den nachfolgenden Kapiteln werden alle Rechnungen, soweit nicht anders angegeben, im rotierenden Koordinatensystem ausgeführt. Die Wechselwirkungen, die zusätzlich zum Zeeman-Effekt auftreten, werden unter der Annahme, dass die jeweilige Wechselwirkung klein gegenüber der Zeemanwechselwirkung ist, als Störung der Zeeman-Wechselwirkung betrachtet. [Due02, S. 37] Der Übergang in ein rotierendes Koordinatensystem ist auch für die Experimente relevant, weil die Detektion relativ zur Larmorfrequenz erfolgt, was einer Transformation ins rotierende Koordinatensystem entspricht.

Im rotierenden Koordinatensystem lautet der Hamiltonoperator (ab jetzt immer in Frequenzeinheiten) für die Einstrahlung von Radiofrequenzpulsen $B_1(t)$ senkrecht zum statischen Feld B_0 [Due02, S. 34–36]

$$H_{\text{RF}} = -\frac{1}{2} \underbrace{\gamma B_1}_{\omega_1} I_{x,y}; \quad (4.8)$$

dabei ist ω_1 die Rabi-Frequenz, welche die Präzessionsfrequenz der Kernspins im rotierenden System angibt. Die Einstrahlung lässt sich dabei als Superposition zweier entgegengesetzt zueinander zirkular polarisierter Felder auffassen. Das mit doppelter Frequenz entgegen der Rotation des rotierenden Koordinatensystems rotierende Feld wird dabei als Näherung vernachlässigt, so begründet sich der Faktor $1/2$. Insbesondere lässt sich abhängig von der Einstrahldauer t die Magnetisierung um verschiedene Winkel $\omega_1 t$ drehen. [Due02, S. 16–20, 34–36] [SS94, S. 56–59] [Kee10, S. 52–59]

4.2 Wechselwirkungen

4.2.1 Quadrupolwechselwirkung

Etwa 74 % der NMR-aktiven Kerne sind der Quadrupolwechselwirkung unterworfen [Due02, S. 179]. Sie beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem isotopenspezifischen Kernquadrupolmoment Q und einem elektrischen Feldgradiententensor (EFG) am Kernort, wodurch die Kernenergieniveaus verschoben werden.

Kerne mit einem Spin ≥ 1 weisen eine asymmetrische Ladungsverteilung auf, die sich mit einer Multipolentwicklung ausdrücken lässt. Das erste nicht-verschwindende Moment ist das Quadrupolmoment Q [MG21, S. 106–107] [SS94, S. 19]. Der EFG-Tensor V spiegelt die lokale Ladungsverteilung in der Umgebung des Kerns wider. Der Hamiltonoperator [SS94, S. 20]

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} I \cdot V \cdot I \quad (4.9)$$

beschreibt die Wechselwirkung zwischen Quadrupolmoment und EFG-Tensor; dabei ist e die Elementarladung. In seinem Hauptachsensystem ist der symmetrische und spurfreie Tensor $V = \text{diag}(V_{xx}, V_{yy}, V_{zz})$ durch zwei Parameter definiert [WAW12, S. 4]. Der betragsmäßig größte Eigenwert

$$eq = V_{zz} \quad \text{mit} \quad |V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}| \quad (4.10)$$

drückt die Wechselwirkungsstärke aus. Üblicherweise wird diese Größe als Quadrupolkopplungskonstante [Due02, S. 180]

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (4.11)$$

oder, insbesondere bei Deuteronen, als Anisotropieparameter [Qi+00, S. 9458]

$$\delta_Q = \frac{3}{4} \cdot \frac{e^2 q Q}{h} \quad (4.12)$$

angegeben. Als zweiter Parameter zur Beschreibung des EFG-Tensors gibt der Asymmetrieparameter

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{mit} \quad |V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}| \quad (4.13)$$

die Abweichung von der Radialsymmetrie um die z -Achse an. [Due02, S. 179] [Man11, S. 2]

Die Berechnung der Verschiebung der Zeemanenergieniveaus durch die Quadrupolwechselwirkung wird, wie bereits erwähnt, in erster und zweiter Ordnung Störungsrechnung mit H_Q als Störung von H_Z durchgeführt [Man11, S. 3] [Due02, S. 180–184]. Hierfür wird zunächst H_Q in das rotierende Koordinatensystem des Zeemanhamiltonoperators überführt; der Polarwinkel θ und der Azimutwinkel ϕ definieren die Orientierung des B_0 -Feldes relativ zum EFG-Tensorhauptsachsensystem [WAW12, S. 13]. Der Quadrupolwechselwirkungshamiltonoperator wird gemäß der Average Hamiltonian Theory über eine Periode der Larmorfrequenz gemittelt [Man11, S. 3] [Due02, S. 88–97]. Abschließend werden alle nicht mit I_z kommutierenden Terme vernachlässigt, was als Säkularnäherung bezeichnet wird [Man11, S. 3] [Due02, S. 181]. Für

die Verschiebung des Übergangs $(m-1, m)$ in Störungsrechnung erster Ordnung ergibt sich [Man11, S. 4]

$$\Delta\omega_{m-1,m}^{(1)} = (1-2m)\omega_Q \quad \text{mit} \quad \omega_Q = \frac{3\pi C_Q}{4I(2I-1)} (3\cos^2(\theta) - 1 + \eta_Q \sin^2(\theta) \cos(2\phi)). \quad (4.14)$$

Hieran lässt sich insbesondere erkennen, dass für quadrupolare Kerne mit halbzahligen Spins der sogenannte Zentralübergang $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ gemäß $\Delta\omega_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{(1)} = 0$ in erster Ordnung nicht gestört wird [Ash09, S. 6894].

Die Energieniveaus des Zentralübergangs verschieben sich in zweiter Ordnung Störungsrechnung um den Wert [Man11, S. 4] [WAW12, S. 8]

$$\omega_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{(2)} = -\frac{1}{6\omega_L} \left(\frac{3e^2qQ}{\hbar \cdot 2I(2I-1)} \right)^2 \left(I(I-1) - \frac{3}{4} \right) \cdot (A(\phi, \eta) \cos^4\theta + B(\phi, \eta) \cos^2\theta + C(\phi, \eta)) \quad (4.15)$$

mit

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

4.2.2 Chemische Verschiebung

Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem äußeren Magnetfeld bewirkt eine Verstärkung oder Abschirmung des Magnetfeldes am Kernort und führt deshalb zur Veränderung der Resonanzfrequenz des Kerns. Diese Wechselwirkung wird als chemische Verschiebung bezeichnet und durch den Hamiltonoperator

$$H_{cs} = \gamma I \sigma B_0 \quad (4.16)$$

mit dem Tensor σ beschrieben [SS94, S. 19] [Due02, S. 38]. Der Tensor lässt sich in einen symmetrischen $\sigma_{\text{sym}} = 1/2(\sigma + \sigma^T)$ und einen antisymmetrischen Teil $\sigma_{\text{anti}} = 1/2(\sigma - \sigma^T)$ zerlegen [Due02, S. 39], dabei ist der transponierte Tensor als σ^T bezeichnet. Unter der Voraussetzung, dass die Zeemanwechselwirkung die stärkste das Spinsystem beeinflussende Wechselwirkung ist [Due02, S. 72], kann man den antisymmetrischen Anteil im Folgenden vernachlässigen [Due02, S. 39]. Im Folgenden wird für die Notation die Haeberlen-Konvention verwendet [Hae76, S. 9]. Im Hauptachsensystem ist der Tensor σ gegeben durch: $\sigma = \text{diag}(\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz})$ und die Eigenwerte sind gemäß $|\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{xx} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{yy} - \sigma_{\text{iso}}|$ sortiert [MG21, S. 102]. Der Mittelwert der Eigenwerte

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (4.17)$$

gibt die isotrope chemische Verschiebung an [Due02, S. 40] [MG21, S. 102]. Wie von der Quadrupolwechselwirkung bekannt, lassen sich auch für die chemische Verschiebung ein Anisotropieparameter

$$\xi = \sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}} \quad (4.18)$$

und ein Asymmetrieparameter

$$\eta_{\text{cs}} = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\xi} \quad (4.19)$$

definieren [MG21, S. 103]. In erster Ordnung Störungsrechnung lautet der Säkularanteil des Hamiltonoperators der chemischen Verschiebung [MG21, S. 102]

$$H_{\text{cs}} = \omega_{\text{L}} I_z \left(-\sigma_{\text{iso}} + \frac{\xi}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{\text{cs}} \sin^2 \theta \cos 2\phi) \right). \quad (4.20)$$

Dabei geben der Azimutwinkel θ und der Polarwinkel ϕ die Orientierung des B_0 -Feldes relativ zum Tensorhauptachsensystem der chemischen Verschiebung an.

4.2.3 Dipolwechselwirkung

Die Wechselwirkung der Spins untereinander wird als Dipolwechselwirkung bezeichnet. Dabei unterscheidet man zwischen der Wechselwirkung gleicher Spins (homonukleare Dipolwechselwirkung) und verschiedener Spins miteinander (heteronukleare Wechselwirkung). Die Dipolwechselwirkung der Spins I_1 und I_2 beschreibt der Hamiltonoperator [MG21, S. 112] [Due02, S. 48]

$$H_{\text{D}} = I_1 D I_2. \quad (4.21)$$

Der Dipolkopplungstensor D ist in seinem Hauptachsensystem gegeben durch $D = \text{diag}(d, d, -2d)$ mit $d = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar \gamma_1 \gamma_2}{r^3}$ [MG21, S. 112] [Due02, S. 48]. Hierbei gibt r den Abstand der zwei Spins voneinander an. Daraus lassen sich in Säkularnäherung und nach Mittelung über eine Periode der Larmorfrequenz die Hamiltonoperatoren für die heteronukleare [MG21, S. 113] [Due02, S. 55]

$$H_{\text{D,hetero}} = -d(3 \cos^2 \theta - 1) I_{z,1} \cdot I_{z,2} \quad (4.22)$$

sowie für die homonukleare Dipolwechselwirkung herleiten [MG21, S. 114] [Due02, S. 50]

$$H_{\text{D,homo}} = -d \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} (I_{z,1} \cdot I_{z,2} - I_1 \cdot I_2). \quad (4.23)$$

Der Winkel θ beschreibt den Winkel zwischen dem Vektor von I_1 mit I_2 und dem Feld B_0 .

Bei der homonuklearen Dipolwechselwirkung sorgt der erste Term dafür, dass die Energieniveaus im Vergleich zu den Zeemanenergieniveaus verschoben sind [Due02, S. 51–52]. Der zweite Term führt zu einer Aufspaltung der zuvor entarteten Energieniveaus [Due02, S. 52–54]. Für große Spinsysteme führt dies zu einer gaußförmigen Verteilung von Übergangsfrequenzen [Due02, S. 54]. Die Breite dieser Verteilung gibt die Standardabweichung [Adj16, S. 139]

$$\sigma = \sqrt{N w M_{2,\text{D,homo}}} \quad (4.24)$$

an. Dabei bezeichnen N die Anzahl der nächsten Nachbarn, w den Anreicherungsgrad und $M_{2D, \text{homo}}$ das zweite Moment der Verteilung, das sich mithilfe der Van-Vleck-Formel [Abr61, S. 112]

$$M_{2, i, D, \text{homo}} = \frac{3}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_{i,k}^6} \quad (4.25)$$

berechnet. Der Abstand der Spins i und k ist dabei durch $r_{i,k}$ gegeben.

Die heteronukleare Dipolwechselwirkung führt zu einer symmetrischen Aufspaltung des Energieniveaus [Due02, S. 55–56], woraus für viele Orientierungen ebenfalls eine gaußförmige Verbreiterung resultiert.

In flüssigen Proben führt die molekulare Dynamik der Probe meist zu einem Ausmitteln der Dipolwechselwirkung [Due02, S. 48–49].

Häufig sind die Verbreiterungen in den Festkörperspektren aufgrund der Dipolwechselwirkung unerwünscht. Aus der Abhängigkeit des Hamiltonoperators der heteronuklearen Dipolwechselwirkung von den gyromagnetischen Verhältnissen resultiert, dass die Kopplung zu Kernen mit einem großen gyromagnetischen Verhältnis, wie z. B. ^3H , ^1H oder ^{19}F [Bru12, S. 5], stark ist. Insbesondere der häufig vorkommenden Kern ^1H ist hier relevant.

Eine Methode, die heteronukleare Dipolwechselwirkung herauszumitteln, ist eine kontinuierliche Einstrahlung (abgekürzt als CW, continuous wave) mit der Larmorfrequenz der Protonen (oder eines anderen Kerns, dessen heteronukleare Dipolwechselwirkung eliminiert werden soll). Sie lässt sich als Verkettung von 180° -Pulsen auffassen. Ein 180° -Puls führt in $H_{D, \text{hetero}}$ zu einer Änderung des Vorzeichens von $I_{z,1}$ (mit der Annahme, dass als I_1 der Protonenspin definiert wird). Unter der Annahme, dass die Rabi-Frequenz der Protonen größer ist als es die dipolaren Kopplungen sind, verschwindet im zeitlichen Mittel folglich $H_{D, \text{hetero}}$. [Due02, S. 85–86] [SS94, S. 79–80].

4.3 Spin-Relaxation

4.3.1 Longitudinale Relaxation

In einem statischen Magnetfeld B_0 richtet sich die Magnetisierung parallel zu diesem Feld aus. Nachdem Radiofrequenzpulse die Magnetisierung aus ihrer auf der Boltzmannstatistik beruhenden Gleichgewichtslage entlang der B_0 -Achse ausgelenkt haben, führen Relaxationsprozesse wieder zur Rückkehr in die Gleichgewichtslage. Die Relaxationsprozesse, d. h. die longitudinale (T_1) und die transversale (T_2) Relaxation, sollen in diesem Abschnitt thematisiert werden.

Verschiedene anisotrope magnetische Wechselwirkungen wie beispielsweise die Quadrupolwechselwirkung, die anisotrope chemische Verschiebung oder die Dipolwechselwirkung führen zu lokalen Feldfluktuationen in der Probe [MG21, S. 39]. Ist die Fluktuationsfrequenz gleich der Larmorfrequenz, lassen sich Übergänge zwischen den Kernenergieniveaus induzieren [MG21, S. 39]. Dadurch kann die Magnetisierung wieder in die Gleichgewichtslage zurückkehren, was als longitudinale Relaxation bezeichnet wird. [Kee10, S. 242–247]

Mit welcher Wahrscheinlichkeit Feldfluktuationen bei einer bestimmten Frequenz ω auftreten, beschreibt die Spektraldichte $J(\omega)$ [Kee10, S. 256–257]. Um die Spektraldichte zu berechnen,

bestimmt man zunächst die Korrelation $G(t)$ der lokalen Felder B_{loc} zur Zeit $t = 0$ und zur Zeit t im Ensemblemittel [Kee10, S. 253–255] [MG21, S. 41]:

$$G(t) =: \langle B_{\text{loc}}(0) \cdot B_{\text{loc}}(t) \rangle. \quad (4.26)$$

Im Allgemeinen ist der Verlauf der Korrelationsfunktion abhängig von der Probe [Kee10, S. 253–255]. Die Spektraldichte $J(\omega)$ ist die Fouriertransformierte von $G(t)$. Unter der Annahme eines exponentiellen Zerfalls der Korrelation ergibt sich [Kee10, S. 255–257] [BPP48, S. 701]

$$J_{\text{BPP}} = \frac{\tau}{1 + (\omega_{\text{L}}\tau)^2}. \quad (4.27)$$

Wie bereits bei der dielektrischen Spektroskopie erwähnt, zeigt sich eine Verteilung von Korrelationszeiten häufig als eine symmetrische Verbreiterung (Cole–Cole-Spektraldichte [Bec88, S. 106]) oder eine asymmetrische Verbreiterung (Cole–Davidson-Spektraldichte [Bec88, S. 108]):

$$J_{\text{CC}} = \frac{1}{\omega_{\text{L}}} \cdot \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \cdot \frac{(\omega_{\text{L}}\tau)^\alpha}{1 + (\omega_{\text{L}}\tau)^{2\alpha} + 2 \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) (\omega_{\text{L}}\tau)^\alpha} \quad (4.28)$$

$$J_{\text{CD}} = \frac{1}{\omega_{\text{L}}} \cdot \frac{\sin(\gamma \arctan(\omega_{\text{L}}\tau_{\text{CD}}))}{(1 + (\omega_{\text{L}}\tau_{\text{CD}})^2)^{\gamma/2}}, \quad \tau_{\text{CD}} = \frac{\tau}{\gamma}. \quad (4.29)$$

Wie die longitudinale Relaxationsrate von der Spektraldichte abhängt, ist bestimmt von der den Relaxationsprozess dominierenden Wechselwirkung. Für die quadrupolare Relaxation gilt für isotrope Bewegung [Spi78, S. 117]

$$\frac{1}{T_1} = \underbrace{\frac{3}{200} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)}}_{K_{\text{Q}}} \underbrace{(2\pi \cdot C_{\text{Q}})^2 \left(1 + \frac{\eta_{\text{Q}}^2}{3}\right)}_{\Omega_{\text{Q}}^2} \cdot (J(\omega_{\text{L}}) + 4J(2\omega_{\text{L}})). \quad (4.30)$$

Der Term Ω_{Q}^2 wird oft als quadrupolares Produkt bezeichnet. Die Koeffizienten sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Koeffizienten K_{Q} der longitudinalen Relaxation (Gleichung (4.30)) für verschiedene Kernspins I

Spin I	K_{Q}	$K_{\text{Q}} \cdot (2\pi)^2$
1	3/40	$3\pi^2/10$
3/2	1/50	$2\pi^2/25$
5/2	3/625	$12\pi^2/625$
7/2	1/490	$2\pi^2/245$
9/2	1/900	$1\pi^2/225$

Im Fall einer BPP-Spektraldichte oder einer symmetrischen Verbreiterung nimmt T_1 seinen minimalen Wert an, wenn

$$\omega_{\text{L}} \cdot \tau = 0,616 \quad (4.31)$$

gilt. Im Fall einer Cole-Davidson-Spektraldichte gilt am T_1 -Minimum [Nel+15, S. 439]

$$\omega_L \cdot \langle \tau \rangle = 0,425 + 0,467\gamma - 0,548\gamma^2 + 0,385\gamma^3 - 0,113\gamma^4. \quad (4.32)$$

Analog gilt für $1/T_1 \propto J(\omega)$, wie es für die von Fluktuationen des CSA-Tensors verursachte longitudinale Relaxation typisch ist,

$$\omega_L \cdot \langle \tau \rangle = 0,637 + 0,628\gamma - 0,449\gamma^2 + 0,256\gamma^3 - 0,072\gamma^4. \quad (4.33)$$

Die T_1 -Zeit wird im Experiment mit einer Inversionserholung oder einer Sättigungspulsfolge bestimmt. Für die Inversionserholung invertiert ein 180° -Puls die Magnetisierung [Kee10, S. 263–264]; bei der Sättigungspulsfolge zerstören mehrere 90° -Pulse im Abstand von ca. 1 ms ($> T_2$) die Magnetisierung [Eck92, S. 180]. Insbesondere zur Messung langer T_1 -Zeiten im Festkörper eignet sich die Sättigungspulsfolge, weil die Spins sich zu Beginn der Messung nicht in ihrer Gleichgewichtsposition befinden müssen. Jedoch muss die T_1 -Zeit länger als der Abstand der Sättigungspulse sein, mit der Inversionserholung lassen sich auch kürzere T_1 -Zeiten messen. Weitere Details zu den verwendeten Pulsfolgen sind direkt bei den Messergebnissen angegeben.

Der zeitliche Verlauf der wieder in die Gleichgewichtslage zurückkehrenden Magnetisierung wird durch Exponentialfunktionen beschrieben. Der Magnetisierungsaufbau ist für Kerne mit dem Spin $I = 3/2$ als Summe von zwei Exponentialfunktionen gegeben, für $I = 5/2$ als Summe von drei Exponentialfunktionen [AT61]:

$$M_z(t) \propto \sum_{k=1}^n C_k \exp(-R_k t). \quad (4.34)$$

Für den in dieser Arbeit betrachteten Kern ^{17}O , d. h. im Allgemeinen für den Spin $I = 5/2$ sind die Amplituden C_k sowie die Raten R_k in Abhängigkeit von $\omega_L \tau$ für nicht-selektive Anregung in den Artikeln [BFT79], [CW92], [ZW11] gegeben. Bei selektiver Anregung des Zentralübergangs bleiben die Raten unverändert, die relativen Amplituden verändern sich jedoch (vgl. Abbildung 4.1) [Bec82].

Weiterhin kann eine Verteilung von T_1 -Zeiten vorliegen, die den exponentiellen Magnetisierungsaufbau verbreitert. Insgesamt lässt sich der Magnetisierungsaufbau in der Regel mit einer gestreckten Exponentialfunktion

$$M_z(t) \propto \exp\left(-\left(\frac{t}{T_1}\right)^{\beta_1}\right) \quad (4.35)$$

beschreiben. Für selektive Anregung des Spins $I = 5/2$ ergibt eine Anpassung der Gleichung (4.35) an die Superposition der drei Exponentialfunktionen (4.34) für $\omega_L \tau \gg 1$ einen Kohlrauschexponenten $\beta = 0,95$.

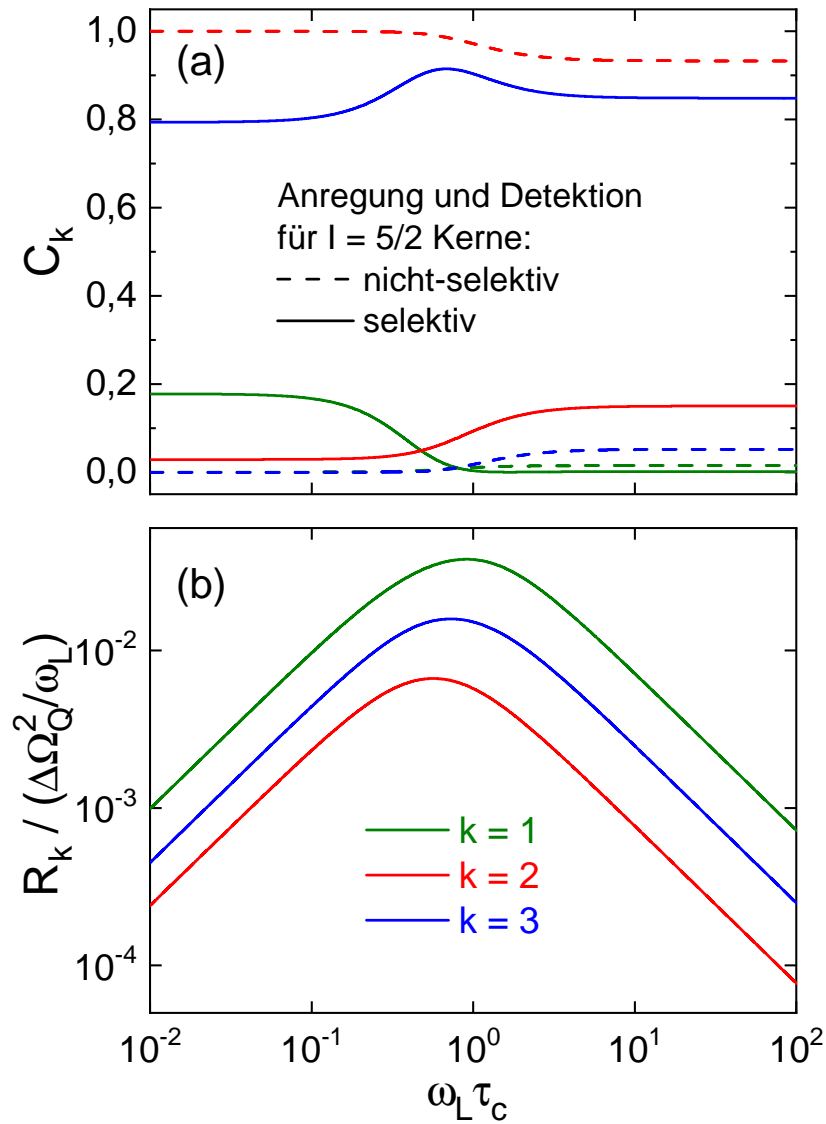


Abbildung 4.1: Amplituden (a) und Raten (b) des longitudinalen Magnetisierungsaufbaus für Kerne mit dem Spin $I = 5/2$. Die Amplituden unterscheiden sich für selektive Anregung des Zentralübergangs und nicht-selektive Anregung. Misha Adjei-Acheamfour berechnete die Kurven unabhängig von [Bec82], sie sind in [Hof+23] veröffentlicht.

4.3.2 Transversale Relaxation und Absorptionsspektren

Für die Messung der transversalen Relaxationszeit T_2 dreht ein 90° -Puls die Magnetisierung in die xy -Ebene. Die Spins dephasieren und nach einem weiteren 90° -Puls bei ^2H bzw. einem 180° -Puls bei ^{17}O rephasieren die Spins teilweise und es entsteht ein Echo. Die irreversible Dephasierung der Quermagnetisierung wird auch mit einer gestreckten Exponentialfunktion beschrieben

$$M_{x,y}(t) \propto \exp\left(-\left(\frac{2t}{T_2}\right)^{\beta_2}\right). \quad (4.36)$$

Im Abhängigkeit von den Korrelationszeiten, d. h. im Temperaturverlauf, ist der Verlauf der quadrupolaren, transversalen Relaxationszeiten für $\omega_L\tau \leq 1,5$ [ZW11, S. 924] gegeben mit [HW81] [Spi78, S. 117] [DS95, S. 6388]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{K_Q}{2} \cdot \Omega_Q^2 \cdot (3J(\omega_Q) + 5J(\omega_L) + 2J(2\omega_L)). \quad (4.37)$$

Für quadrupolare Kerne mit halbzahligem Spin, ausgehend von hohen Temperaturen in der Flüssigkeit, nimmt die T_2 -Zeit proportional zur Korrelationszeit τ ab. Sie durchläuft ein Minimum bei $\omega_L\tau \approx 1$. Für tiefere Temperaturen, d. h. größere Korrelationszeiten, werden die Spektren insbesondere für ^{17}O so breit, dass üblicherweise nur noch der Zentralübergang sichtbar ist [STW16]. Für $\omega_L^2/(2\pi C_Q)^2 > \omega_L\tau > 1$ nehmen die T_2 -Zeiten für sinkende Temperaturen, d. h. mit steigendem τ , zu. Im Bereich $\tau < \omega_L/(2\pi C_Q)^2$ ist die transversale Relaxation von der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung dominiert [STW16] [Wu16]

$$\frac{1}{T_{2c}^{(Q1)}} = \frac{5}{2} K_Q \Omega_Q^2 \cdot (J(\omega_L) + J(2\beta\omega_L)). \quad (4.38)$$

Hier ist $\beta = \sqrt{\frac{2}{I(I+1)-\frac{7}{4}}}$, für $I = 5/2$ gilt $\beta = \sqrt{\frac{2}{7}}$. Die Position der T_2 -Minima aus Gleichung (4.38) in Abhängigkeit vom Cole–Davidson-Parameter ist in Abbildung 4.2 gezeigt und mit folgenden Polynomen gegeben

$$I = 3/2 \quad \omega_L \cdot \tau = 0,531 + 0,571\gamma - 0,506\gamma^2 + 0,303\gamma^3 - 0,087\gamma^4, \quad (4.39)$$

$$I = 5/2 \quad \omega_L \cdot \tau = 0,617 + 0,609\gamma - 0,440\gamma^2 + 0,256\gamma^3 - 0,074\gamma^4, \quad (4.40)$$

$$I = 7/2 \quad \omega_L \cdot \tau = 0,754 + 0,756\gamma - 0,582\gamma^2 + 0,342\gamma^3 - 0,097\gamma^4, \quad (4.41)$$

$$I = 9/2 \quad \omega_L \cdot \tau = 0,916 + 0,954\gamma - 0,811\gamma^2 + 0,480\gamma^3 - 0,134\gamma^4. \quad (4.42)$$

Die Abbildung 4.3 illustriert den Verlauf der minimalen T_1 - und T_2 -Werte in Abhängigkeit vom Cole–Davidson-Parameter relativ zum Minimum für den Fall einer BPP-Spektraldichte. Alle relativen Minima zeigen den gleichen Verlauf.

Für $\tau \geq \omega_L/(2\pi C_Q)^2$ trägt am meisten die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung bei [STW16] [ZW11]

$$\frac{1}{T_{2c}^{(Q2)}} = \underbrace{\frac{298}{875} \cdot \left(\frac{3}{16} \frac{I(I+1) - \frac{3}{4}}{I^2(2I-1)^2}\right)^2}_{7.663 \cdot 10^{-5} \text{ für } I=5/2} \cdot \left(\frac{\Omega_Q}{\omega_L}\right)^2 J(0). \quad (4.43)$$

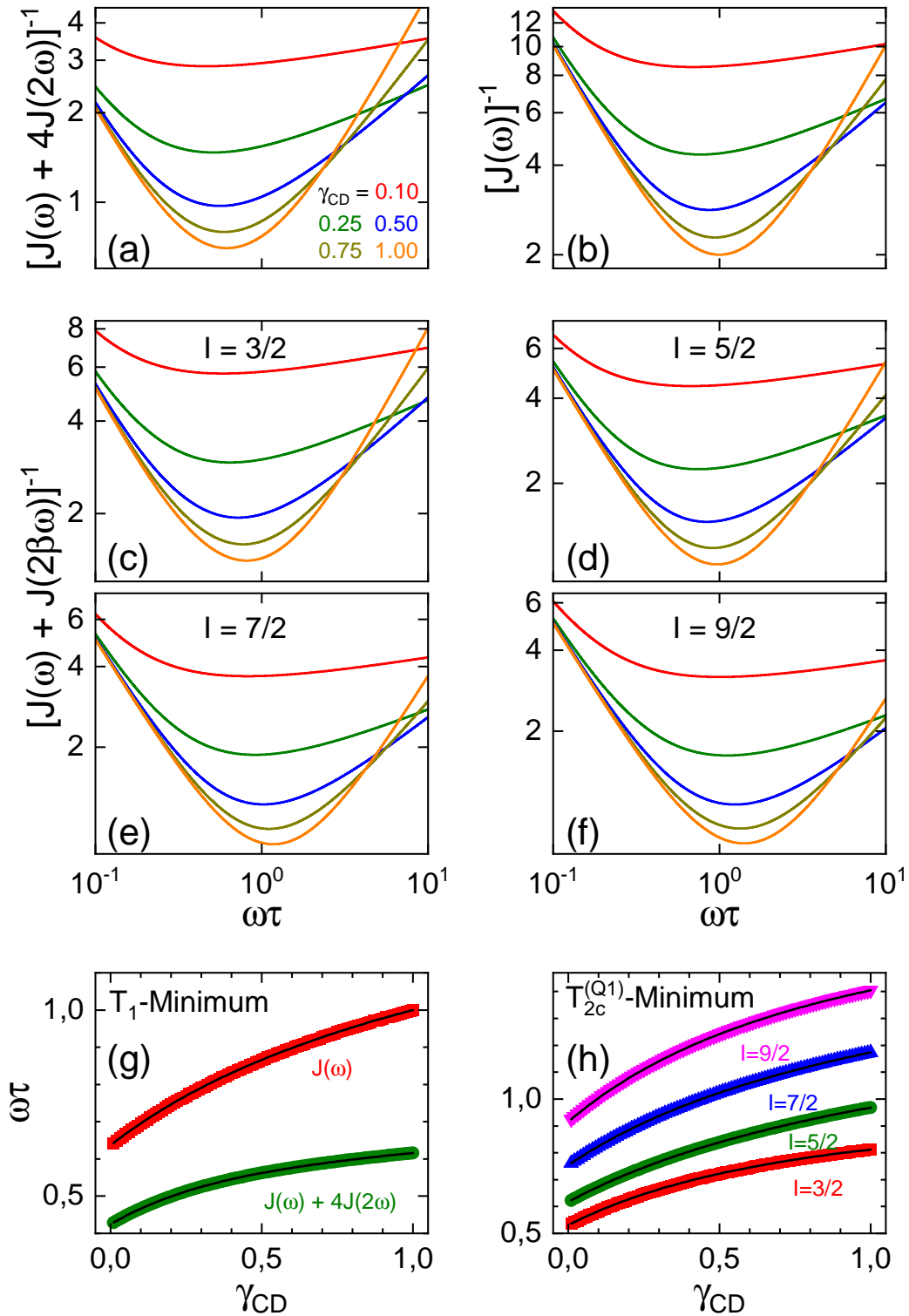


Abbildung 4.2: Verläufe der T_1 - und T_2 -Minima für unterschiedliche Cole–Davidson-Parameter. Die obere Zeile zeigt Minima der T_1 -Zeiten für die Gleichung (4.30) (a) sowie (b) $1/T_1 \propto J(\omega)$. In (c), (d), (e) und (f) ist das mit Gleichung (4.38) beschriebene T_2 -Minimum gezeigt. Die aus den Kurven abgelesenen T_1 und T_2 -Minima sind als farbige Symbole in den Abbildungen (g) bzw. (h) zu finden. Die schwarzen Linien bezeichnen Anpassungen von Polynomen vierten Grades, die zugehörigen Parameter sind in den Gleichungen (4.32), (4.33), (4.39), (4.40), (4.41), (4.42) zu finden. (a) wurde gemäß [Nel+15, S. 439] reproduziert.

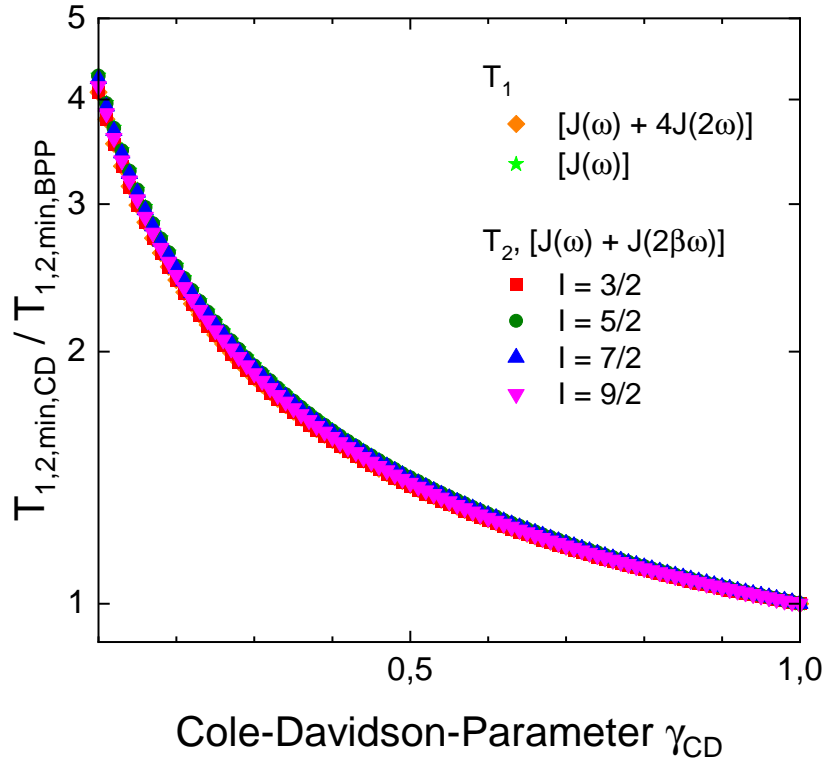


Abbildung 4.3: Relative T_1 - und T_2 -Minima für unterschiedliche Cole–Davidson-Parameter im Verhältnis zum jeweiligen Minimum für den Fall einer BPP-Spektraldichte ($\gamma = 1$). Aus welchen Formeln die T_1 - und T_2 -Minima bestimmt wurden, ist in der Legende angegeben. Die orangefarbene Kurve für T_1 wurde gemäß [Böh+01, S. 203] reproduziert.

Dieser Beitrag führt zu kürzer werdenden T_2 -Zeiten für sinkende Temperaturen. So ergibt sich am Übergang zwischen den zwei Bereichen ein Maximum in der transversalen Relaxationszeit. Genauer gesagt tritt das Maximum auf, wenn im Fall einer BPP-Spektraldichte

$$\tau_{T_2,\max} = 5\sqrt{\frac{21}{149}} \frac{\sqrt{I(I+1) - \frac{3}{4} + 7}}{\sqrt{I(I+1) - \frac{3}{4} \cdot \frac{3\Omega_Q}{2I(2I-1)}}} \quad (4.44)$$

gilt [Wu19, S. 142]. Für $I = 5/2$ ergibt sich daraus

$$\tau_{T_2,\max} \approx \frac{2,8}{C_Q \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}}}. \quad (4.45)$$

Die Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) ist mit

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_{2c}^{(Q1)}} + \frac{1}{\pi T_{2c}^{(Q2)}} \quad (4.46)$$

gegeben. Zusammen mit Gleichungen (4.38) und (4.43) folgt daraus, dass sich unter der Annahme einer BPP-Spektraldichte die minimale Linienbreite an der Stelle des T_2 -Maximums

mit

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{13,5\pi}{\nu_L^2} \left(\frac{\Omega_Q}{2I(2I-1)} \right)^3 \quad (4.47)$$

berechnen lässt [Wu19, S. 142]. Der Fall einer Cole–Davidson-Spektraldichte ist im Kapitel 7 Abbildung 7.11 gezeigt.

Abgesehen von der zuvor erwähnten Halbwertsbreite verändert sich bei Absorptionsspektren von Kernen, die einer starken Quadrupolwechselwirkung unterworfen sind, auch die Schwerpunktsposition der Spektren in Abhängigkeit von den Korrelationszeiten, d. h. im Temperaturverlauf. In Abschnitt 4.2.1 wurde erwähnt, dass H_Q über eine Periode der Larmorfrequenz gemittelt wird, um die Frequenzverschiebung der Quadrupolwechselwirkung in erster und zweiter Ordnung zu berechnen. Dafür wird angenommen, dass H_Q in dieser Periode näherungsweise konstant ist. Diese Näherung ist nicht mehr gültig, wenn die Dynamik in die Größenordnung der inversen Larmorfrequenz kommt, d. h. nahe des T_1 -Minimums, sodass sich für $\omega_L\tau < 1$ alle Anisotropien aus Gleichung (4.15) herausmitteln. Dieser Effekt zeigt sich in den Spektren als isotrope Verschiebung des Spektrenschwerpunkts um [WL96] [MS02, S. 68–69]

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{Q,\text{iso}} &= -\frac{1}{30\omega_L} \cdot \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3} \right) \cdot \left(\frac{6\pi C_Q}{2I(2I-1)} \right)^2 \cdot \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \\ &= -\frac{\Omega_Q^2}{\omega_L} \cdot \begin{cases} \frac{1}{40} & \text{für } I = \frac{3}{2} \\ \frac{3}{500} & \text{für } I = \frac{5}{2} \\ \frac{1}{392} & \text{für } I = \frac{7}{2} \\ \frac{1}{720} & \text{für } I = \frac{9}{2} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.48)$$

4.4 Stimuliertes Echo

In den Kapiteln über die dielektrische Spektroskopie und Rheologie wurde bereits erklärt, wie Korrelationszeiten der molekularen Bewegung aus den dielektrischen und rheologischen Spektren bestimmt werden können. Auch mit der NMR-Spektroskopie lassen sich Korrelationszeiten direkt bestimmen. Während die dielektrische Spektroskopie die Reorientierung von Dipolen misst, erlaubt die NMR atom- und isotopenspezifische Messungen der Probedynamik. Korrelationszeiten lassen sich beispielsweise aus dem Verlauf der T_1 - und T_2 -Zeiten im Temperaturverlauf ableiten, insbesondere auf der Mikro- bis Nanosekundenzeitskala. Eine weitere Methode zur Messung von Korrelationszeiten, vor allem im Millisekunden bis Sekundenbereich, sind stimulierte Echo-Experimente, auf die in diesem Abschnitt eingegangen wird.

Eine einfache Pulsfolge ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Der erste Puls erzeugt eine Quermagnetisierung, woraufhin die Spins während der Evolutionszeit t_p präzedieren, also eine Phase $\Phi(0, t_p) = \int_0^{t_p} \omega_Q dt$ akkumulieren. Der zweite Puls speichert die Phaseninformation und der dritte Puls ruft die gespeicherte Magnetisierung wieder ab. Wird $t_m \gg t_p$ gewählt, kann man näherungsweise annehmen, dass alle dynamischen Prozesse während der Mischzeit stattfinden.

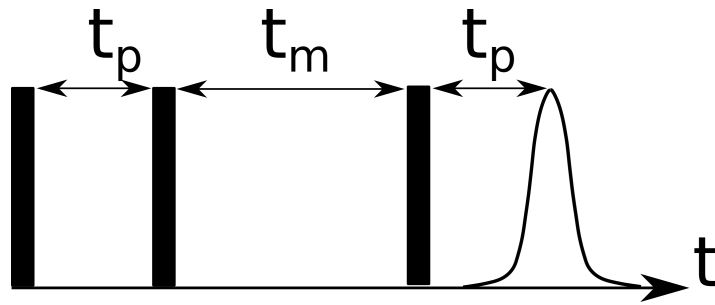


Abbildung 4.4: Pulsfolge für ein stimuliertes Echo-Experiment. Durch die Wahl entsprechender Phasenzyklen lassen sich so cos-cos- oder sin-sin-Korrelationsfunktionen messen. Ein zusätzlicher vierter Puls ermöglicht es bei kurzen Evolutionszeiten t_p das Signal aus der Totzeit des Spektrometers zu verschieben. (Bild aus [Hof18, S. 11], bearbeitet)

[Due02, S. 261–263, 275–276] [Böh+01, S. 205–206] [AB14] Die nach dem dritten Puls entstandene Phase $\Phi(t_p + t_m, t_p + t_m + t_p)$ wird mit der gespeicherten Phase korreliert. Besteht eine Korrelation, entsteht zur Zeit t_p nach dem dritten Puls ein Echo. Der verwendete Phasenzyklus bestimmt dabei, ob eine cos-cos- oder sin-sin-Korrelation gemessen wird. Wenn ein Molekül während der Mischzeit z. B. rotiert oder den Platz wechselt, kann sich die Präzessionsfrequenz des betrachteten Kerns ändern, was die Echointensität reduziert. [BH98]

Als Funktion der Mischzeit ist die Echohöhe empirisch gegeben als

$$M(t_m) \propto \left(Z + (1 - Z) \exp\left(-\left(\frac{t_m}{\tau}\right)^{\beta_c}\right) \right) \exp\left(-\left(\frac{t_m}{T_1}\right)^{\beta_1}\right). \quad (4.49)$$

Der Parameter Z wird als Endzustandskorrelation bezeichnet. Für große Mischzeiten verringert die T_1 -Relaxation die Signalamplitude zusätzlich, was mit dem zweiten exponentiellen Abfall beschrieben wird. Wird eine sin-sin-Korrelation am Kern ^2H gemessen, bestimmt die Zeitkonstante T_{1Q} den zweiten exponentiellen Abfall [BH98, S. 244].

4.5 Messaufbau

Die NMR-Messungen wurden an drei Spektrometern durchgeführt, dieser Abschnitt soll einen Überblick über die Versuchsaufbauten geben. Ausführlichere Informationen sind beispielsweise in [Bee22, S. 31–33] sowie [Lue16, S. 28–35] zu finden.

Ein Oxford Instruments Magnet mit einer Raumtemperaturbohrung von 54 mm mit der Feldstärke 7 T wurde zusammen mit einem Eigenbau-Spektrometer für die Messungen an Deuteronen verwendet. Der Magnet trug die interne Kennzeichnung „M5 / OBI“. Als Referenz für die Larmorfrequenz $\nu_{L, ^2\text{H}} = 45,6$ MHz diente $^2\text{H}_2\text{O}$. Die Temperatur steuerte ein Lakeshore 335 Temperature Controller, die Temperaturstabilität betrug ungefähr $\pm 0,2$ K.

Für die Messungen an ^{17}O wurden zwei verschiedene Magneten verwendet, beide hatten eine Feldstärke von 9,4 T. Die Messungen an amorphem Eis wurden im Bruker Cryomagnet BZH 400/89 (Raumtemperaturbohrung 89 mm) mit der Konsole Bruker Avance III 400, angesteuert mit dem Programm TopSpin 3.5 pl6, durchgeführt. Die Larmorfrequenzen betragen

$\nu_{L,^{17}\text{O}} = 54,3 \text{ MHz}$ und $\nu_{L,^1\text{H}} = 400,0 \text{ MHz}$ und wurden mit $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ referenziert. Der Doppelresonanzprobenkopf stammt aus der Produktion von NMR Service GmbH. Die Länge eines 90° -Pulses für ^{17}O betrug $2,4 \mu\text{s}$. Zur Temperatursteuerung diente ein Lakeshore 340 Temperature Controller, der die Temperatur auf ca. $\pm 0,2 \text{ K}$ stabilisierte.

Auch die Messungen am Kern ^{87}Rb wurden mit dem Bruker Cryomagnet BZH 400/89 mit dem zuvor genannten Aufbau durchgeführt. Die Larmorfrequenz betrug $\nu_{L,^{87}\text{Rb}} = 131,0 \text{ MHz}$ und wurde mit einer RbCl -Lösung in D_2O mit der Konzentration $0,01 \text{ mol/L}$ referenziert. Die Länge eines 90° -Pulses betrug $4 \mu\text{s}$ unter ungefähr 175 K , für höhere Temperaturen betrug sie $7,5 \mu\text{s}$.

Die Messungen an ^{17}O -markiertem Phenol wurden mit einem Magneten der Firma Oxford Instruments mit einer Raumtemperaturbohrung von 54 mm und der internen Bezeichnung „M3 / OLI“ durchgeführt. Ebenfalls mit der Referenzprobe $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ wurden die Larmorfrequenzen $\nu_{L,^{17}\text{O}} = 54,2 \text{ MHz}$ und $\nu_{L,^1\text{H}} = 400,1 \text{ MHz}$ bestimmt. Der Doppelresonanzprobenkopf wurde von NMR Service GmbH hergestellt; das Spektrometer ist Eigenbau. Die 90° -Pulse waren $1,5 \mu\text{s}$ lang für die Anregung des Zentralübergangs von ^{17}O und $2,0 \mu\text{s}$ bis $2,5 \mu\text{s}$ für ^2H . Die Temperatursteuerung erfolgte mithilfe eines ITC Temperature Controllers der Firma Oxford Instruments. Auch an diesem Aufbau ließ sich die Temperatur ungefähr auf $\pm 0,2 \text{ K}$ stabilisieren.

5 Kernmagnetische und dielektrische Untersuchungen an amorphem Eis

5.1 Literaturüberblick

In unserem Alltag begegnet uns Wasser, genauer gesagt Wasserstoff(I)-oxid (H_2O), in allen drei Aggregatzuständen – flüssig, fest und gasförmig – täglich. Möglicherweise ist das auf der Erde vorkommende Wasser sogar älter als das Sonnensystem [Tob+23]. Von festem Wasser, d. h. Eis, sind mehr als 20 verschiedene Kristallstrukturen bekannt [Cha22]. Auf der Erde kommt Eis jedoch normalerweise nur in einer Modifikation, nämlich als hexagonales Eis I_h , vor; seltene Ausnahmen bilden z. B. Wassereinschlüsse in Diamanten [Tsc+18]. Die kristallinen Eisphasen werden mit römischen Zahlen, meistens in der Reihenfolge ihrer Entdeckung, durchnummeriert [PW99, S. 252].

Abgesehen von den verschiedenen Kristallstrukturen, dem sogenannten Polymorphismus, sind auch mindestens vier unterscheidbare amorphe Strukturen bekannt, was als Polyamorphismus bezeichnet wird.

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über die amorphen Zustände von Wasser geben.

Die amorphen Zustände werden anhand ihrer Dichte bzw. des Herstellungsverfahrens benannt. Wasser lässt sich bei Atmosphärendruck bis zur homogenen Nukleationstemperatur von -40°C unterkühlen. Wird diese Temperatur unterschritten, kristallisiert das Wasser. [Ama+16]

Um amorphe Zustände bei tieferen Temperaturen zu erhalten, gibt es verschiedene Methoden: Ein amorpher Eiszustand wurde 1935 erstmals durch Gasphasenabscheidung hergestellt, indem Wasserdampf auf eine kalte Platte aufgedampft wurde [BO35] [BOM35]. Es wurde abgeschätzt, dass sich das amorphe Eis bei Temperaturen unter 163 K bildet [BOM35]. So entstandenes amorphes Eis wird als ASW (amorphous solid water) bezeichnet. Amorphes Eis ist die häufigste Modifikation von festem Wasser im Weltraum [MP86] [Ehr+03] und lässt sich z. B. auf Kometen [PRS74] oder in interstellarem Staub [Smo79] finden.

Abhängig vom Herstellungsverfahren kann ASW eine Struktur mit Mikroporen aufweisen, was sich makroskopisch beispielsweise in unterschiedlichen Dichten des ASW zeigt [MP86] [JB96]. Die Poren können eine Oberfläche von mehreren Hundert m^2/g aufweisen [Mit+14]. Ab einer Temperatur von 120 K können die Poren kollabieren [Mit+14]. ASW mit Mikroporen nennt sich pASW (porous), wohingegen ASW, dessen Mikroporen kollabiert sind, als cASW (compact) bezeichnet wird.

Um amorphes Eis aus flüssigem Wasser herzustellen, ist eine Kühlrate in der Größenordnung 10^6 K/s nötig [MB82]. Als dieses Verfahren erstmals erfolgreich angewandt wurde, wurde ein feiner Wasserstrahl in flüssiges Propan (80 K) geleitet [MB82]. Das auf diesem Wege entstandene amorphe Eis wird HGW (hyperquenched glassy water) genannt.

Wird Eis I_h bei 77 K einem Druck von ca. 1 GPa [MCW84] oder LDA einem Druck von ca. 0,6 GPa [MCW85] ausgesetzt, kollabiert die Kristallstruktur und es entsteht HDA (high-density amorphous ice), genauer gesagt uHDA (unannealed HDA), mit einer Dichte von $1,17 \text{ g/cm}^3$ [MCW84] bis $1,19 \text{ g/cm}^3$ [MCW85] (abhängig vom Herstellungsverfahren) bei einem Druck von 1 bar. Bei einem Druck von maximal 0,2 GPa und einer Temperatur von 160 K [Nel+06] heilen im uHDA nanokristalline Domänen aus [Sei+13]; diese HDA-Modifikation nennt man eHDA (expanded HDA) [Nel+06].

Erwärmt man HDA bei Atmosphärendruck, expandiert die Struktur, bleibt aber amorph, sodass LDA (low-density amorphous ice) mit einer Dichte von $0,94 \text{ g/cm}^3$ entsteht [MCW85]. Beim Übergang $\text{HDA} \leftrightarrow \text{LDA}$ bewegen sich nicht nur die Protonen, sondern die Wassermoleküle ordnen sich neu an [Lem+17]. Der Übergang geschieht im uHDA bereits ungefähr ab 105 K [Ama+16, S. 011002–2] [MCW85] [Loe+11] [Fue+15, S. 188], im eHDA ab ca. 132 K [Loe+11] [WML11, S. 14144]. Beide Temperaturen hängen von der Vorgeschichte der Probe ab [Ama+13] [JB94].

Wird uHDA bei 1,1 GPa von 77 K auf 165 K erwärmt, entsteht VHDA (very high density amorphous ice), das bei 1 bar die Dichte $1,25 \text{ g/cm}^3$ aufweist [Loe+01]. LDA, das aus uHDA hergestellt wurde, wird auch als LDA-I und LDA aus eHDA oder VHDA als LDA-II bezeichnet [Ama+16, S. 8]. Wird LDA-I für 90 min auf 129 K gehalten [Fue+15], geht man wie beim eHDA davon aus, dass nanokristalline Domänen ausgeheilt sind [Els+10]; diese Modifikation wird auch LDA-II genannt [Fue+15].

Weiterhin wurde kürzlich MDA (medium density amorphous ice) mit einer Dichte von $1,06 \text{ g/cm}^3$ entdeckt. Dazu wurde Eis I_h bei 77 K in einer Kugelmühle mit rotierenden Stahlkugeln gemahlen. [Ros+23]

Die Herstellungswege für die amorphen Eise sind in Abbildung 5.1 illustriert.

Mithilfe von Neutronenstreuung [Bow+06] konnte gezeigt werden, dass die Struktur der drei niederdichten Zustände LDA, ASW und HGW sehr ähnlich ist. Die Wassermoleküle sind vierfach koordiniert, d. h. jedes Wassermolekül hat vier weitere Wassermoleküle als nächste Nachbarn. Der Winkel zwischen drei benachbarten Sauerstoffatomen beträgt 111° , was fast dem Tetraederwinkel entspricht. Daraus folgt, dass die Nahordnung der drei niederdichten amorphen Eise durch nahezu tetraedrische Netzwerke bestimmt wird [Bow+06]. Man geht davon aus, dass LDA, ASW und HGW nach einer Alterung für 90 min bei 129 K nicht voneinander unterscheidbar sind [Ama+16, S. 011002–8]. Bei tieferen Temperaturen kann insbesondere pASW beispielsweise aufgrund der offenporigen Struktur und geringeren Dichte von den anderen niederdichten amorphen Eise gut unterscheidbar sein [Ama+16, S. 011002–8].

Die tetraedrische Koordination bleibt auch bei den hochdichten amorphen Eise erhalten, allerdings befinden sich zusätzlich Wassermoleküle auf interstitiellen Plätzen. In den Paarverteilungsfunktionen $g_{\text{OO}}(r)$ befindet sich der Peak der ersten Koordinationsschale von LDA, HDA und VHDA ungefähr an der selben Stelle, der Peak der zweiten Koordinationsschale liegt bei $4,5 \text{ \AA}$ im LDA, im HDA hingegen bei $4,0 \text{ \AA}$ und im VHDA bei $3,5 \text{ \AA}$. So verändert sich auch die Zahl der nächsten Nachbarmoleküle: im LDA vier, im HDA fünf und im VHDA sechs. [Fin+02b] [Fin+02a]

Beim Erwärmen der amorphen Eise unter Atmosphärendruck zeigt sich ein kalorimetrischer Glasübergang (bei einer Heizrate von 10 K/min) im HDA bei 116 K [Ama+13] und im LDA

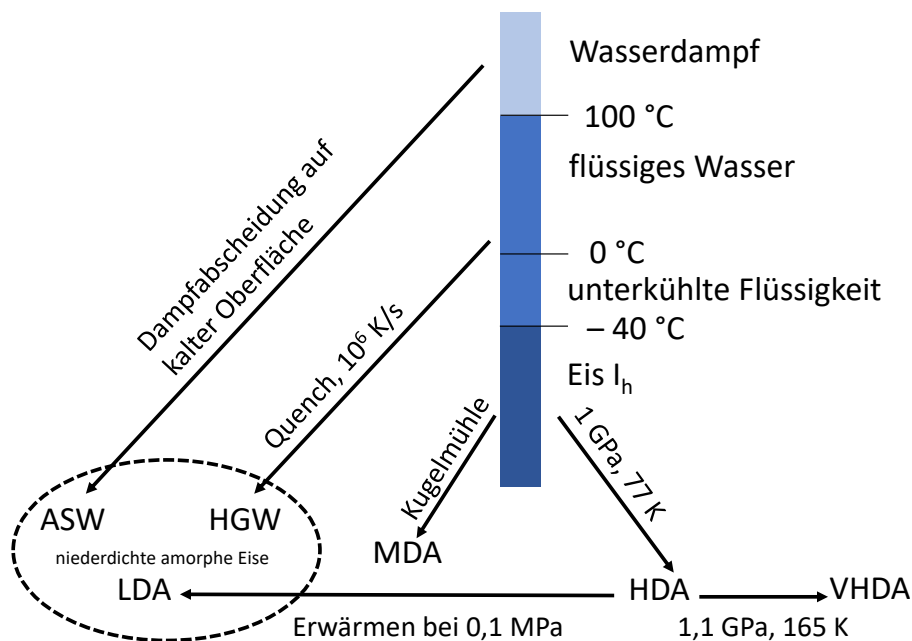


Abbildung 5.1: Übersicht über Herstellungsverfahren amorpher Eise (als Vorlage diente [Fue+15, S. 187]).

bei 136 K [Ama+13]. Die oberhalb dieser Glasübergangstemperaturen entstandenen amorphen Zustände werden oft als nieder- bzw. hochdichte Flüssigkeit (LDL, HDL) bezeichnet. Ob es sich bei den Glasübergängen um Orientierungsglasübergänge handelt [SS16] oder ob auch translative Freiheitsgrade auftauen [Ama+13], wird intensiv diskutiert [Ama+16, S. 011002–2] [SS16]. Dielektrische Experimente an isopenmarkierten Proben weisen darauf hin, dass translative Bewegungen zur Dynamik der amorphen Eise beitragen [Kep20] [Ahl+22].

Wird bei Atmosphärendruck amorphes Eis über die Glasübergangstemperatur hinaus erwärmt, setzt ab ungefähr 140 K eine Kristallisation zu stapelungeordnetem Eis I_{sd} ein [ML65] [Kuh+12] [Mit+14]. Diese Phase weist eine kubische Kristallstruktur mit Stapelfehlern auf, weswegen sie oft auch als kubisches Eis I_c bezeichnet wird [Kuh+12]. Bei höheren Drücken können andere kristalline Eisphasen entstehen [Ama+16, S. 011002–4].

Im Temperaturbereich zwischen etwa 140 K und 235 K kristallisieren bei Atmosphärendruck nicht-kristalline Formen von Wasser schneller als auf Mikrosekundenzeitskalen, sodass dieser Temperaturbereich für Experimente an nicht-kristallinem Wasser lange Zeit nicht verfügbar war und deshalb als Niemandsland bezeichnet wird [MS98] [Fue+15, S. 190] [Ama+16, S. 011002–5]. Kürzlich ist es gelungen, LDA auf ungefähr 200 K mithilfe von Infrarot-Laser-Pulsen zu erwärmen [Ama+23].

Die Dynamik von HDA und LDA aus $^2\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich mit $^1\text{H}_2\text{O}$ weist einen Isotopeneffekt von ungefähr 10 K auf [Gai+14b]. Die Verwendung von H_2^{18}O anstelle von H_2^{16}O ändert die Dynamik von HDA und LDA nicht [Kep20] [Ahl+22]. Daraus folgt, dass auch bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, mit ^{17}O angereicherten Probe im Vergleich zu ^{16}O kein Isotopeneffekt zu erwarten ist. Die molekulare Dynamik in kristallinen Eisphasen lässt sich oft um mehrere Dekaden beschleunigen, wenn Säuren oder Basen dem reinen Wasser zugefügt

werden. Im Gegensatz dazu ändert sich in amorphem Eis die Dynamik beim Einsatz von Dotierstoffen kaum [Fue+19].

5.2 Probenpräparation

Die Eisproben werden in der Arbeitsgruppe von Thomas Loerting an der Universität Innsbruck hergestellt und in flüssigem Stickstoff nach Dortmund transportiert. Ebenfalls unter flüssigem Stickstoff werden die Proben präpariert. Die Proben lagern in Dortmund in einem Dewargefäß. In diesem Dewargefäß befinden sich Plastikboxen, in denen sich bis zu vier Rollrandgläser mit den Proben befinden.

Eine ausführliche Beschreibung des Ablaufs der Probenpräparation ist auch in [Pla17, S. 13–15] zu finden.

In Abbildung 5.2 sind die Instrumente gezeigt, die zur Präparation der Eisproben verwendet werden. Alle Instrumente, die direkt mit der Probe in Kontakt kommen, werden vor dem Kontakt zuerst mit Aceton gereinigt und dann mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Zur Präparation einer Eisprobe wird eine Styroporkiste, in der sich ein Kupferzylinder befindet, mit flüssigem Stickstoff bis zum Zylinderrand gefüllt. In eine zweite, mit flüssigem Stickstoff gefüllte, Styroporkiste wird die aus dem Dewargefäß entnommene Plastikbox mit der sich



Abbildung 5.2: Zur Präparation der Eisproben verwendete Werkzeuge: 1) vor Kälte schützende Handschuhe, 2 und 7) Pinzetten, Zangen (z.B. Grillzangen), 3) Metallstücke, 4) Kupferblock (Zylinder mit ca. 12 cm Durchmesser und 4 cm Höhe) 5) Suppenkelle, 6) Spatel, 8) Skalpell, 9) Mörser (Metallstab mit etwa 1 cm Durchmesser). Die Griffe der Zangen (2), Skalpell (8) und des Mörsers (9) sind zur Kälteisolation mit Schläuchen versehen. Zusätzlich werden zwei Styroporkisten (innen: $L \times B \times H \approx 25 \text{ cm} \times 20 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$) verwendet.

darin befindenden Probe gelegt. Das Rollrandglas mit der Probe wird mit einer Zange aus der Plastikbox entnommen und die Probe auf den Kupferzylinder gelegt. Ebenso wird der untere Teil der Probenzelle auf den Kupferblock gelegt bzw. das NMR-Röhrchen aus Borosilikatglas in das Loch in der Mitte des Zylinders gesteckt. Das NMR-Röhrchen hat einen Außendurchmesser von 5 mm und ist etwa 2 cm lang.

Die meisten Proben sind massive, mit Indiumfolie ummantelte Eisstücke. Mithilfe eines Skalpell wird die Folie soweit wie notwendig entfernt und es werden einzelne Eisstücke von dem Probenzylinder abgetrennt. Für dielektrische Experimente werden die Eisstücke mit einer Pinzette oder einem Spatel in die Zelle gelegt und anschließend zu einem feinen Pulver gemörsert; für NMR-Experimente werden die groben Eisstücke auf dem Kupferblock gemörsert und anschließend mit einem Spatel in das Röhrchen überführt. Der Boden der Zelle sollte vollständig bedeckt sein, ebenso sollte das Röhrchen möglichst voll sein.

Auf die Zelle wird die obere Elektrode aufgesetzt und die Abdeckung wird festgeschraubt. Das NMR-Röhrchen wird mit einem stramm sitzenden Teflonstopfen verschlossen und, falls der Durchmesser des Probenröhrchens wesentlich geringer ist als der Innendurchmesser der Spule am Probenkopf, zusätzlich mit Teflonband umwickelt.

Die Dielektrizitäten werden mit einem Multimeter auf einen Kurzschluss überprüft. Falls ein Kurzschluss vorliegt, wird die Zelle wieder geöffnet und auf Indiumverunreinigungen oder eine verkantete obere Elektrode geprüft.

Der Rest der Probe wird zurück ins Rollrandglas gelegt, anschließend in die Plastikbox und dann wieder in das Dewargefäß.

Sowohl der Kryostat im NMR-Magneten als auch der Kryostat im Dielektrikspektrometer werden vorgekühlt. Es ist sinnvoll, bewegliche Elemente des NMR- und Dielektrik-Probenkopfes vor dem Kühlen mit Ethanol einzureiben, um die Kondensation von Wasser und damit Eisbildung am Probenkopf zu verringern.

Unter flüssigem Stickstoff wird ebenfalls die dielektrische Probenzelle in den Probenkopf eingebaut. Dazu wird der untere Teil des Probenkopfes, auf dem die Probe aufliegt, außerhalb des Kryostaten in einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Styroporbox gekühlt. Sobald die Zelle eingebaut ist, kann der Probenkopf für Messungen über 110 K direkt in den Kryostaten eingebaut werden. Für Messungen bei tieferen Temperaturen bis zu 91 K sollte der gesamte Teil des Probenkopfes, der sich später innerhalb des Kryostaten befindet, nach dem Einbau der Zelle in flüssigem Stickstoff eingetaucht werden.

Zum Einbau der NMR-Probe in den Probenkopf wird zuerst der Kryostat auf eine Temperatur von etwa 85 K gekühlt. Tiefere Temperaturen sollten vermieden werden, damit sich kein flüssiger Stickstoff im Kryostaten sammelt. Zuerst wird die Kappe des Probenkopfes abgenommen und in eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Styroporbox gelegt. Die Box sollte so weit gefüllt sein, dass die Kappe aufrecht in der Styroporbox stehen kann und sich dabei vollständig unter flüssigem Stickstoff befindet. Wie auch oben für die Dielektrik beschrieben, wird der untere Teil des NMR-Probenkopfes in die mit flüssigem Stickstoff gefüllte Styroporbox getaucht. Das Röhrchen wird in die Spule eingeführt und anschließend wird die Kappe unter flüssigem Stickstoff aufgesetzt. Danach wird der Probenkopf zügig in den vorgekühlten Kryostaten eingebaut. Eine Messung kann erst gestartet werden, wenn sich kein flüssiger Stickstoff mehr im Probenkopf befindet, weil flüssiger Stickstoff eine von Luft abweichende Permittivität

aufweist. In der Regel zeigt sich im Temperaturverlauf des Kryostaten und der Probe ein Temperatursprung von etwa 1 K bis 2 K, sobald der Stickstoff vollständig verdampft ist.

5.3 Sauerstoff-17-NMR an amorphem Eis

Niederdichtes und hochdichtes amorphes Eis wurden schon mit einer Vielzahl von Methoden untersucht, zum Beispiel mit Kalorimetrie [Ama+13], dielektrischer Spektroskopie [Ama+13] [Lem+17] oder Protonen- sowie Deuteronen-NMR [RRK92] [Sch+06] [Löw+13a] [Löw+13b].

Problematisch für die Deuteronen-NMR sind die langen T_1 -Relaxationszeiten, die selbst bei 150 K größer als 15 s sind und zu tieferen Temperaturen auf über 1000 s ansteigen können. Insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Glasübergänge, wo die Umwandlungszeiten von HDA zum LDA oder Kristallisationszeiten von LDA nur mehrere Stunden betragen [Lem+17], sind Deuteronen-NMR-Messungen kaum möglich. Als weiteres NMR-aktives Isotop im Wassermolekül eignet sich Sauerstoff-17. Im Vergleich zu ^2H weist Sauerstoff eine ungefähr 30-fach größere quadrupolare Kopplungskonstante auf. So ließen sich in hexagonalem Eis viel kleinere Relaxationszeiten am Kern ^{17}O im Vergleich zu ^2H messen [AB14]. Mit der Erwartung, auch in amorphem Eis kürzere Relaxationszeiten zu messen und damit den verfügbaren Temperaturbereich zu höheren Temperaturen als mit der ^2H -NMR möglich ausweiten zu können, soll amorphes Eis mithilfe der Sauerstoff-17-NMR untersucht werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Sauerstoff- T_1 -Relaxationszeiten im verfügbaren Temperaturbereich der amorphen Eise kleiner waren als die dielektrischen Relaxationszeiten.

Als Probe wurde eHDA mit der internen Bezeichnung „VFL270“ verwendet. Violeta Fuentes-Landete (Innsbruck) stellte aus zu 40 % – 45 % mit ^{17}O angereichertem Wasser (erworben bei Sigma-Aldrich) eine eHDA-Probe her. Das Vorgehen ist in [WML11] erklärt: Die Probe wurde bei 140 K auf 0,2 GPa druckentspannt; dieser amorphe Zustand wird auch als eHDA_{0,2} bezeichnet. Die weitere Probenpräparation für die NMR-Experimente wurde bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert. Die Probe wurde in einen auf 85 K vorgekühlten Kryostaten eingebaut, im Verlauf der Messungen auf etwa 129 K erwärmt und auf dieser Temperatur 15 h lang gehalten, sodass sie sich zu LDA-II umwandelte. Die so entstandene LDA-Probe wurde dann wieder auf 87 K abgekühlt und erneut erwärmt. Bei 141 K kristallisierte die Probe. Nach weiterem Heizen auf bis zu 156 K wurde die kristalline Probe auf 96 K gekühlt und anschließend bis auf Raumtemperatur geheizt. Im Folgenden wird der amorphe Zustand der Probe als „HDA“ oder „LDA“ bezeichnet, womit jeweils eHDA bzw. LDA-II gemeint sind.

Viele Ergebnisse dieses Projekts wurden im Artikel [Hof+22] veröffentlicht, daher sind große Teile der Publikation auch Gegenstand dieses Kapitels.

5.3.1 Absorptionsspektren und transversale Relaxation

In Abbildung 5.3 sind ^{17}O -Spektren von HDA, LDA und Eis I_h gezeigt. Eine Temperaturabhängigkeit der Linienform ist kaum erkennbar. Linienformänderungen werden erwartet, wenn die Korrelationszeiten der molekularen Dynamik den Kehrwert der Breite des Spektrums unter-

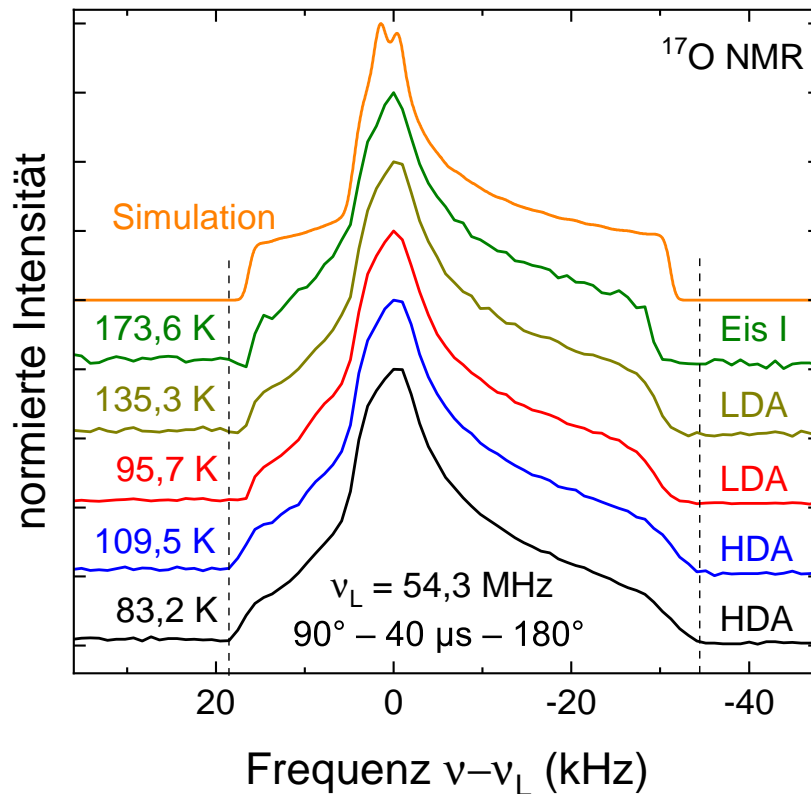


Abbildung 5.3: Zentralübergangsspektren von amorphem Eisen und Eis I_{sd} . Die Spektren wurden mit der Pulsfolge $90^\circ - 40 \mu\text{s} - 180^\circ$ und einer CW-Entkopplung aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden nicht apodisiert, für das simulierte Spektrum wurde eine gaußförmigen Apodisation mit $\sigma = 2\pi \cdot 500 \text{ Hz}$ verwendet. Die Simulation stammt von Joachim Beerwerth. Die gestrichelten Linien weisen auf die leicht unterschiedlichen Breiten der Spektren hin. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+22] zu finden.

oder überschreiten [SS94, S. 32]. Daraus folgt, dass keine Dynamik auf der Mikrosekundska-la oder kürzeren Zeitskalen stattfindet. Die kürzesten mit der dielektrischen Spektroskopie gemessenen Korrelationszeiten von 1 s [Ama+13] bestätigen diese Schlussfolgerung.

Ein simuliertes Pulverspektrum mit den für Eis I_h bestimmten Parametern $C_Q = 6,66 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,935$ [Spi+69, S. 1203] stimmt auch mit den gemessenen Spektren für amorphe Eise gut überein.

Für hexagonales Eis wurden bei 140 K außerdem $C_Q = 6,43 \text{ MHz}$ und $\eta_Q = 0,935$ gemessen [BRR11]. Für Hochdruckphasen variieren die Kopplungskonstanten zwischen 6,5 MHz und 7,1 MHz und die Asymmetrieparameter von 0,86 bis 0,97 [Edm+76] [Edm+77].

Trotz der Ähnlichkeit der Spektren insgesamt ist in Abbildung 5.3 ersichtlich, dass die Spektren für HDA an den Rändern etwas breiter sind als die LDA-Spektren. Das zu Eis I gehörende Spektrum ist noch weniger ausgeschmiert.

Mithilfe von Neutronenstreuung wurde herausgefunden, dass der wahrscheinlichste H–O–H-Bindungswinkel in allen amorphen Eisene ungefährr dem Tetraederwinkel entspricht. Wie Abbil-

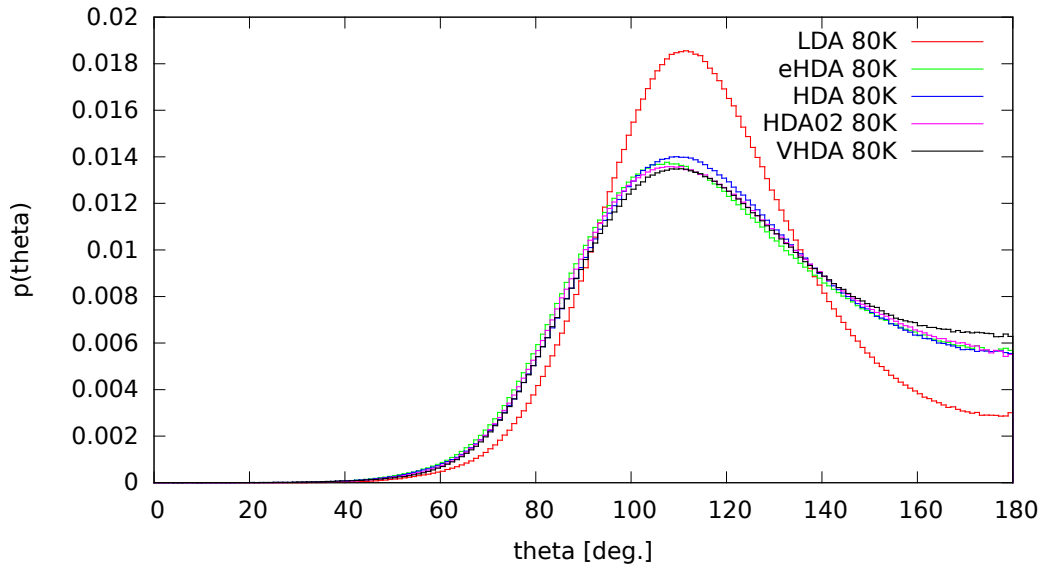


Abbildung 5.4: Verteilung der H–O–H-Bindungswinkel in amorphen Eis. Die rote Kurve zeigt die Verteilung für LDA-I, grün für eHDA_{0,1}, blau für uHDA, pink für eHDA_{0,2} und schwarz für VHDA. LDA zeigt eine schmalere Verteilung als die hochdichten amorphen Eise. Daniel Bowron erstellte dieses Bild; es wurde bisher nicht veröffentlicht.

dung 5.4 zeigt, weist HDA im Vergleich zu LDA eine größere Verteilung der Bindungswinkel auf. [Bow+06]

Durch die Veränderung der Bindungswinkel verschieben sich die Elektronen, sowohl die freien Elektronenpaare als auch die Bindungselektronen, woraus eine Verteilung von Quadrupolkopplungskonstanten und Asymmetrieparametern resultieren kann [TD49]. Diese Verteilung verbreitert vermutlich die Spektren von HDA und LDA.

Die protonenkoppelten, transversalen Relaxationszeiten T_2 , gemessen mit einer 90° - Δ - 180° -Pulsfolge, betragen im gesamten betrachteten Temperaturbereich sowohl für HDA als auch für LDA $T_2 = (450 \pm 30) \mu\text{s}$ mit einem Streckungsexponenten von $\beta = 0,90 \pm 0,05$. Die Temperaturunabhängigkeit lässt vermuten, dass die T_2 -Relaxation nicht von der Probedynamik, sondern von homonuklearen Dipolwechselwirkungen dominiert wird.

Die Stärke der homonuklearen Dipolwechselwirkung lässt sich mithilfe der Van-Vleck-Formel (4.25) abschätzen. In amorphen Eis wurden die Abstände der Sauerstoffatome auf $2,82 \text{ \AA}$ in HDA und $2,77 \text{ \AA}$ in LDA mittels Ramanstreuung [Loe+01] und auf $2,78 \text{ \AA}$ für HDA sowie $2,75 \text{ \AA}$ für LDA mit Röntgenstreuung [Mar+18] bestimmt. Unter Vernachlässigung der Abstände zu übernächsten Nachbarn und mit dem Anreicherungsgrad von ungefähr 42 % ergibt sich mit Gleichung (4.24) eine Standardabweichung von $\sigma_{\text{OO}/2\pi} = 308 \text{ Hz}$ bis 341 Hz , was der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}^{\text{OO}} = 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot \sigma_{\text{OO}/2\pi} = 726 \text{ Hz}$ bis 803 Hz entspricht. Diese Werte stimmen näherungsweise mit der Halbwertsbreite einer Lorentz-Linie $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2 = 707 \text{ Hz}$ überein, die aus der T_2 -Relaxationszeit folgt.

Molekulardynamik lässt sich darüber hinaus untersuchen, indem Spektren, die mit verschiedenen Pulsabständen Δ gemessen wurden, verglichen werden [VR00a]. Eine Messreihe für LDA ist in Abbildung 5.5a zu finden. Diese Messungen wurden sowohl im HDA als auch im LDA

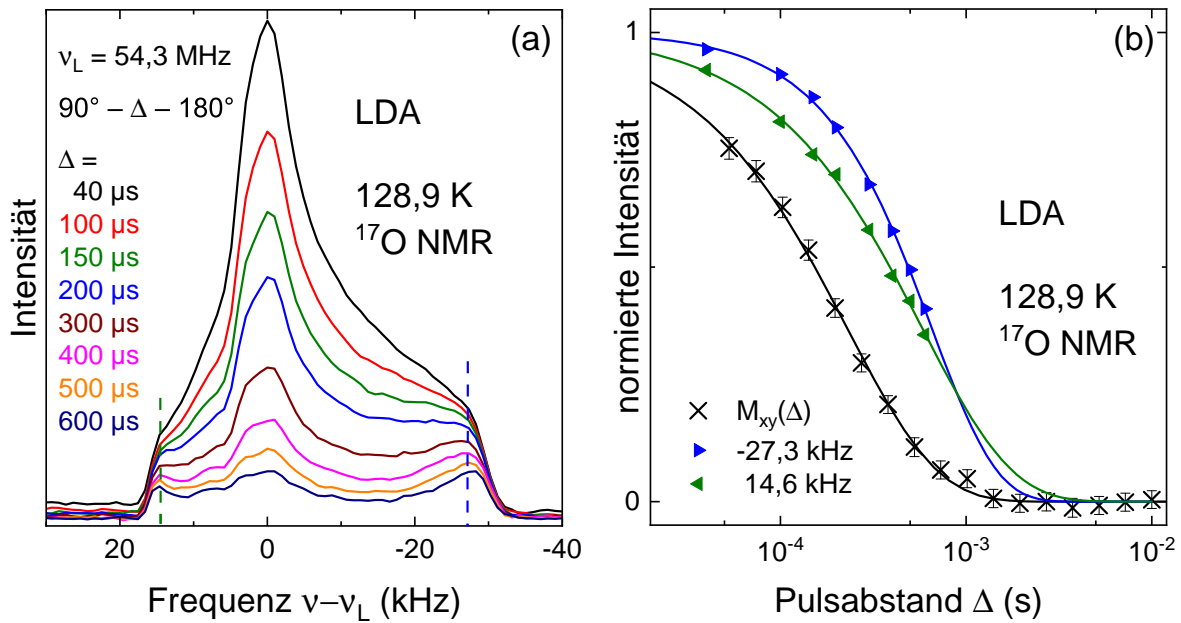


Abbildung 5.5: a) ^{17}O -Spektren von LDA bei 128,9 K. Die Spektren wurden mit einer $90^\circ - \Delta - 180^\circ$ -Pulsfolge gemessen. Die vertikalen, gestrichelten Linien markieren die Frequenzen 14,6 kHz und $-27,3$ kHz. b) Verlauf der in (a) bei 14,6 kHz und $-27,3$ kHz abgelesenen Intensitäten als Funktion des Pulsabstandes Δ . Zusätzlich wurde die transversale Relaxation in einer separaten Messung bei der selben Temperatur gemessen, die Messwerte sind als schwarze Kreuze eingetragen. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+22] zu finden.

durchgeführt, im gesamten betrachteten Temperaturbereich waren die Ergebnisse für beide amorphe Zustände identisch.

Die Intensität der Spektren nimmt mit steigendem Pulsabstand in der Mitte, d. h. bei etwa 0 Hz, schneller ab als an den Rändern der Spektren bei 15 kHz und -27 kHz. Die an den Rändern ausgelesenen Intensitäten werden in Abbildung 5.5b mit einer unabhängigen T_2 -Messung verglichen; die Intensität der Ränder nimmt mit knapp dem dreifachen Wert der T_2 -Zeit ab.

Die Temperaturunabhängigkeit der Spektren (siehe Abbildung 5.3) weist bereits darauf hin, dass diese Pulsabstandsabhängigkeit der Spektren (siehe Abbildung 5.5) nicht von molekularer Dynamik verursacht ist.

Um die Linienformänderung bei der Variation des Pulsabstandes genauer zu untersuchen, sollen zunächst aus den Präzessionsfrequenzen der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung die Orientierungen des EFG-Tensors im B_0 -Feld abgeleitet werden. Die Winkel wurden in Abschnitt 4.2.1 definiert. Die Bereiche der Spektren, in denen die Intensität am langsamsten abfällt, liegen zwischen 10 kHz und 15 kHz sowie -25 kHz und 30 kHz und entsprechen in der in Abbildung 5.6 zu findenden farbigen Kugel den roten bzw. blauen Bereichen, d. h. $\theta \approx 90^\circ$ und $\phi \approx 0^\circ$ sowie $\theta \approx 45^\circ$ und $\phi \approx 90^\circ$ und symmetrieäquivalenten Bereichen. Wegen der tetraedrischen Koordination der Nahordnung amorpher Eise könnte man tetraedrische Sprungwinkel erwarten – die zuvor erwähnten Winkel weisen jedoch nicht auf tetraedrische Sprünge hin.

Mithilfe von Random-Walk-Simulationen soll die Änderung der Spektrenform in Abhängigkeit vom Pulsabstand weiter analysiert werden. Joachim Beerwerth erstellte alle diese Simulationen. Ausführliche Informationen zu den Random-Walk-Simulationen sind in [Hin98] [VR00b] [Sch12, 119ff] zu finden. Deshalb sollen hier nur grob die Grundzüge der Simulation erklärt sowie die verwendeten Parameter wiedergegeben werden.

Um eine Trajektorie zu erzeugen, wurden zunächst eine willkürliche Anfangsorientierung von EFG-Tensor und B_0 -Feld durch die zwei Euler-Winkel θ und ϕ festgelegt. Anschließend vollzieht das B_0 -Feld gemäß des zugrundeliegenden Bewegungsmodells eine Rotation, die im Hauptachsensystem des Tensors wieder durch die zwei Euler-Winkel definiert ist. Die Lebensdauer eines Zustandes ist mit einer Poissonverteilung definiert, deren mittlere Zeit der Korrelationszeit τ der molekularen Bewegung entspricht. Die Lebensdauern sind so gewählt, dass aus den simulierten Spektren der experimentell bestimmte Wert $T_2 \approx 500 \mu\text{s}$ resultiert. Für jede Rotation wird die Präzessionsfrequenz $\omega_Q(\theta, \phi)$ berechnet. Diese Schritte werden mindestens 10^5 mal wiederholt. Das Zeitintegral über die Präzessionsfrequenzen ergibt eine Phase $\Phi(t_i, t_j) = \int_{t_i}^{t_j} \omega_Q(t, \theta, \phi) dt$. Aus dieser Phase lassen sich Zeitsignale $M(t) = \langle \cos(\Phi) \rangle + i \langle \sin(\Phi) \rangle$ und nach einer Fouriertransformation Spektren zu verschiedenen NMR-Experimenten berechnen.

Wegen der tetraedrischen Koordination wurden quasitetraedrische Sprünge [BRR11] [Adj+15] simuliert. Außerdem sollte eine Frequenzdiffusion, d. h. eine kleinschrittige Änderung der Präzessionsfrequenzen simuliert werden. Sie wurde durch Kleinwinkelsprünge um den Winkel $\Delta\varphi$ im Ortsraum [GFS98] angenähert, daraus ergibt sich im Grenzfall $\Delta\varphi \rightarrow 0$ eine Rotationsdiffusion. Außerdem wurden isotrope Zufallssprünge ohne eine Beschränkung des Sprungwinkels simuliert.

In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse der Simulationen sowie ein experimentell bestimmtes Spektrum zu finden. Alle Spektren beziehen sich auf den Pulsabstand $\Delta = 600 \mu\text{s}$. Die Simulation des isotropen Zufallssprungmodells ergibt Spektren, deren Intensität gleichmäßig abnimmt, sodass die Form des Spektrum mit dem statischen Spektrum aus Abbildung 5.3 identisch ist.

Das Spektrum des quasitetraedrischen Sprungmodells zeigt im Bereich um -10 kHz eine etwas geringere Intensität als das Spektrum des isotropen Zufallssprungmodells. Insgesamt sehen die beiden Spektren jedoch sehr ähnlich aus und zeigen im Gegensatz zum experimentellen Spektrum kein Ansteigen der Intensität bei ungefähr 15 kHz und -27 kHz .

Unter den Spektren zum Kleinwinkelsprungmodell zeigt sich die beste qualitative Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum bei dem kleinsten Sprungwinkel 1° . Wie bereits zuvor erwähnt, kann eine diffusionsartige Bewegung mit kleinen Winkeln kleine Änderungen in der Frequenz bedeuten. Weil zudem die gemessene Linienformänderung bei der Variation des Pulsabstandes temperaturunabhängig ist, ist die Pulsabstandsabhängigkeit der Spektren wahrscheinlich nicht auf molekulare Dynamik zurückzuführen, sondern eher auf homonukleare Dipolwechselwirkungen der Sauerstoffatome.

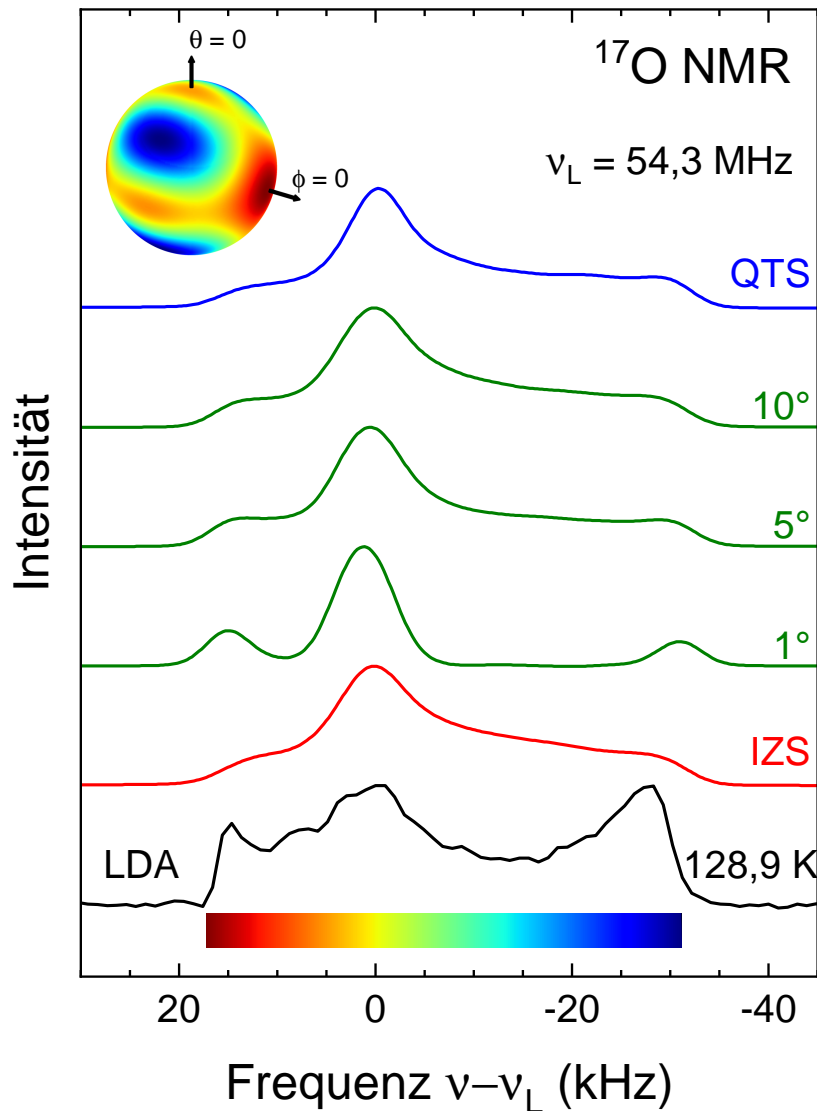


Abbildung 5.6: Vergleich von einem gemessenen ^{17}O -Zentralübergangsspektrum von LDA mit simulierten Spektren zu verschiedenen Bewegungsmodellen. Das experimentelle Spektrum wurde bei 128,9 K mit einer 90° –600 μs – 180° Pulsfolge aufgenommen und ist auch in Abbildung 5.5a gezeigt. Simuliert wurden für die gleiche Pulsfolge die Spektren für quasitetraedrische Sprünge (QTS), Kleinwinkelsprünge mit den angegebenen Sprungwinkeln sowie isotrope Zufallssprünge ohne Einschränkung des Sprungwinkels (IZS). Die Simulationen sind mit $\sigma = 2\pi \cdot 2 \text{ kHz}$ apodisiert und alle Spektren sind auf die selbe Maximumintensität normiert. Die farbige Kugel illustriert die Winkelabhängigkeit der Präzessionsfrequenzen (vgl. Gleichung (4.15)), der Farbbalken illustriert die zugehörigen Frequenzpositionen. Alle Simulationen erstellte Joachim Beerwerth. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+22] zu finden.

5.3.2 Longitudinale Relaxationszeiten

Abbildung 5.7 zeigt die gemessenen Magnetisierungskurven für die beiden amorphem Zustände. Anhand der Normierung ist gut erkennbar, dass alle Kurven unabhängig vom Zustand oder der Temperatur die gleiche Form aufweisen. Wie in Abschnitt 4.3 erwähnt, ist der Magnetisierungsaufbau für $I = 5/2$ als Summe von drei Exponentialfunktionen gegeben, die für selektive Anregung einer gestreckte Exponentialfunktion mit dem Kohlrauschexponenten $\beta = 0,95$ entsprechen. Die im Vergleich dazu breiteren $M_z(t)$ -Kurven weisen auf eine Verteilung von Korrelationszeiten hin.

Aus den in Abbildung 5.7 gezeigten Magnetisierungskurven resultieren Relaxationszeiten, die in Abbildung 5.8 zu sehen sind. Mit steigender Temperatur nehmen die gemessenen T_1 -Zeiten von HDA ab. Zwischen 121 K und 124 K ist ein Sprung im Verlauf der Relaxationszeiten zu erkennen, der dem Übergang zu LDA zuzuordnen ist. Nach dem Aufheizen der Probe auf ungefähr 129 K wurde sie wieder auf 87 K abgekühlt und anschließend erwärmt. Ähnlich zum HDA zeigen sich auch beim LDA bis 138 K monoton fallende T_1 -Zeiten für steigende Temperaturen.

Zwischen 138 K und 141 K vergrößert sich T_1 um ungefähr den Faktor 25. Dieser Sprung ist auf die Kristallisation der Probe zu Eis I_{sd} zurückzuführen. In Eis I_{sd} sinken die longitudinalen Relaxationszeiten zwischen 95 K und 140 K und nehmen zwischen 140 K und 180 K einen konstanten Wert von etwa 40 s an.

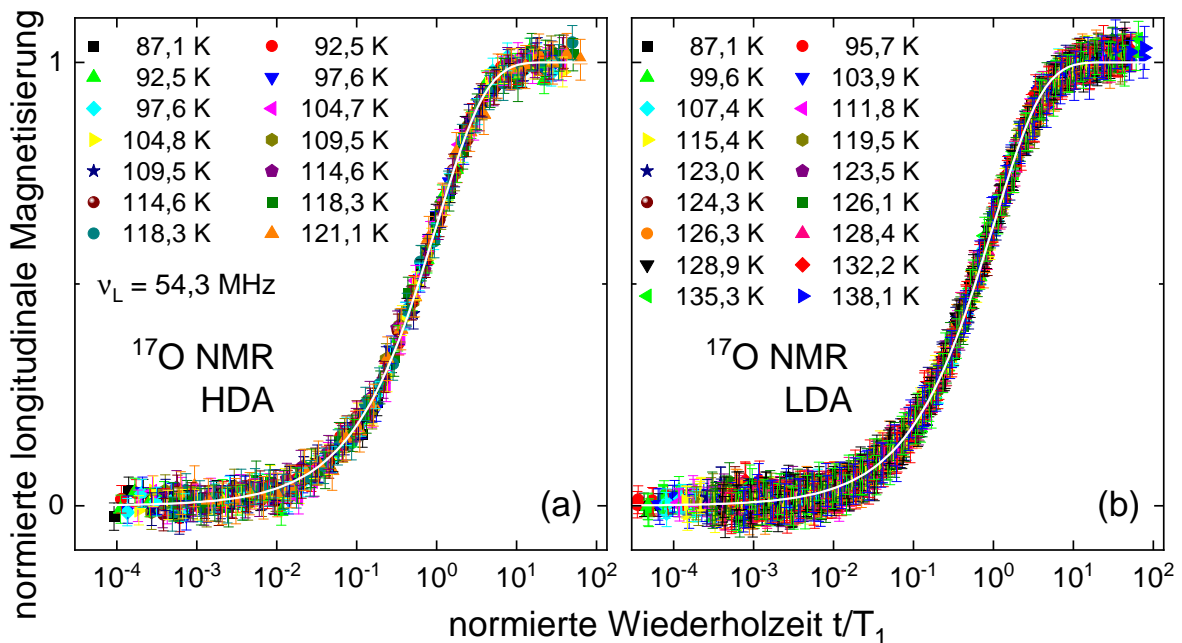


Abbildung 5.7: Normierter, longitudinaler Magnetisierungsaufbau für HDA (a) und LDA (b). Zur Messung wurde eine Sättigungserholung verwendet. Die Datensätze lassen sich mit einer gestreckten Exponentialfunktion (Gleichung (4.35)) mit dem Kohlrauschexponenten $\beta = 0,7$ (weiße Linien) beschreiben. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+22] zu finden.

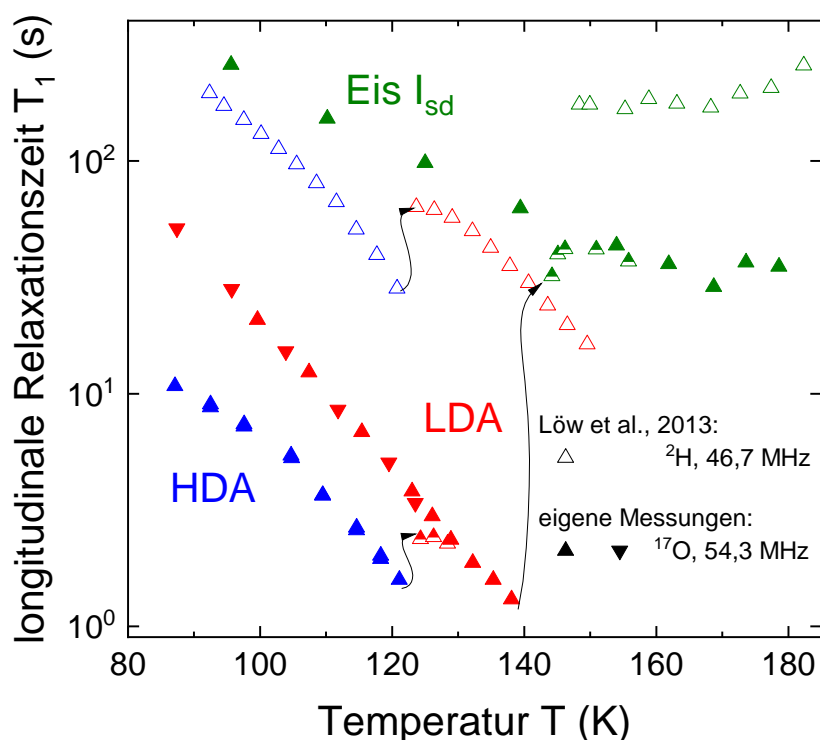


Abbildung 5.8: Longitudinale (T_1) Relaxationszeiten für die Kerne ^{17}O (ausgefüllte Symbole) und ^2H (offene Symbole) von amorphem und daraus hervorgegangenen stapelungeordnetem Eis I_{sd} . Nach oben weisende Dreiecke markieren Messwerte, die beim Heizprozess aufgenommen wurden, und nach unten weisende Dreiecke Messwerte, die beim Kühlen aufgenommen wurden. Halbgelbte Symbole stellen direkt nach den Übergängen gemessene Zeitkonstanten dar. Die T_1 -Relaxationszeiten sind für ^2H ungefähr einen Faktor 20 (HDA), 25 (LDA) bzw. 5 (I_{sd}) größer als die T_1 -Zeiten von ^{17}O . Die longitudinalen ^2H -Relaxationszeiten der amorphen Eise wurden [Löw+13a, S. 577] und des Eises I_{sd} [Löw+13b, S. 9310] entnommen. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+22] zu finden.

Mit der dielektrischen Spektroskopie wurden für HDA und LDA bereits molekulare Relaxationszeiten bestimmt [Ama+13] [Gai+14b] [Lem+17]. Diese Relaxationszeiten sind in Abbildung 5.9 zu finden und in Tabelle 5.1 sind die Parameter der zugehörigen Arrhenius-Gesetze (Gleichung (2.12)) aufgeführt.

Für deuterierte Proben wurden die quadrupolaren Kopplungskonstanten auf $C_{\text{Q,HDA},^2\text{H}} = 224,6 \text{ kHz}$ und $C_{\text{Q,LDA},^2\text{H}} = 217,9 \text{ kHz}$ mit den Asymmetrieparametern $\eta_{\text{Q,HDA},^2\text{H}} = 0,105$ und $\eta_{\text{Q,LDA},^2\text{H}} = 0,109$ bestimmt [RRK92]. Aus den Arrhenius-Funktionen (Tabelle 5.1, Gleichung (2.12)), den Kopplungskonstanten, der Relaxationsrate (Gleichung (4.30)) und der Cole–Davidson-Spektraldichte ((4.29)) mit dem Streckungsparameter $\gamma = 0.4$ wurden die T_1 -Werte berechnet, die in Abbildung 5.9b als durchgezogene Linien erkennbar sind. Die auf diese Weise berechneten T_1 -Werte stimmen mit den Messwerten jeweils in der Nähe der Übergänge zum LDA bzw. Eis I_{sd} gut überein. Der Cole–Davidson-Parameter $\gamma = 0,4$ der NMR-Spektraldichte entspricht ungefähr dem Exponenten aus dem Potenzgesetz $\epsilon'' \propto \nu^{-\alpha}$ mit $\alpha = 0,5$, das für HDA die Hochfrequenzflanke der Verlustspektren der dielektrischen Spektroskopie beschreibt [Pla+19] [Ahl+22].

Tabelle 5.1: Die dielektrischen Relaxationszeiten von HDA und LDA folgen einer Arrhenius-Funktion (2.12) mit den hier aufgeführten Parametern. Weiterhin ist die Quelle der Datensätze angegeben.

Zustand	Isotopolog	E_A (kJ/mol)	τ_0 (s)	Ref.
HDA	$^1\text{H}_2\text{O}$	39	$3 \cdot 10^{-17}$	[Ama+13]
HDA	$^2\text{H}_2\text{O}$	42	$1 \cdot 10^{-16}$	[Lem+17]
LDA	$^1\text{H}_2\text{O}$	34	$1 \cdot 10^{-12}$	[Ama+13]
LDA	$^2\text{H}_2\text{O}$	37	$1 \cdot 10^{-12}$	[Gai+14b]

Die gleichen Rechnungen wurden auch für die dielektrischen Relaxationszeiten der protonierten Proben zusammen mit den T_1 -Daten der ^{17}O -markierten Probe durchgeführt. Mit den bereits zuvor erwähnten Werten für C_Q und $\eta_{Q,^{17}\text{O}}$ [Spi+69] sowie $\gamma \approx 0,5$ stimmen die T_1 -Werte nur bei der höchsten für den jeweiligen Zustand gemessenen Temperatur überein (vgl. Abbildung 5.9a). Aufgrund des kleinen, für die Messungen zur Verfügung stehenden Temperaturbereichs kann der fluktuierende Anteil des quadrupolaren Produkts $\Delta\Omega_Q$ (siehe Gleichung (4.30)) und der damit verbundene Cole–Davidson-Parameter auf diese Weise nicht eindeutig bestimmt werden. Die T_1 -Werte in der Nähe der Übergänge zum LDA bzw. Eis I_{sd} werden im Bereich $C_{Q,^{17}\text{O}} = [1 \text{ MHz}, 6,66 \text{ MHz}]$ mit $\eta_{Q,^{17}\text{O}} = 0,935$ mit den empirisch bestimmten Relationen $\gamma_{\text{HDA}} = 0,32 + 0,25 \cdot \frac{\Delta\Omega_{Q,^{17}\text{O}}}{2\pi\text{MHz}}$ und $\gamma_{\text{LDA}} = 0,30 + 0,24 \cdot \frac{\Delta\Omega_{Q,^{17}\text{O}}}{2\pi\text{MHz}}$ gut getroffen.

Abgesehen von der Quadrupolwechselwirkung können auch die anisotrope chemische Verschiebung sowie die homo- und heteronukleare Dipolwechselwirkung zur Spin-Relaxation beitragen. Die Stärke der homonuklearen Dipolwechselwirkung wurde bereits auf 726 Hz bis 803 Hz bestimmt. Die Stärke der heteronuklearen Dipolwechselwirkung zwischen den Kernen ^1H und ^{17}O beträgt ungefähr 5 kHz [GP05, S. 3]. Der Beitrag der anisotropen chemischen Verschiebung wurde auf 2 kHz abgeschätzt [Pen+04, S. 11097]. Daraus folgt, dass die Quadrupolwechselwirkung die longitudinale Relaxation dominiert und die weiteren Beiträge vernachlässigt werden können.

Es stellt sich die Frage, warum sich die T_1 -Zeiten der deuterierten Probe deutlich besser mit den vollen Kopplungen beschreiben lassen als die T_1 -Zeiten der ^{17}O -angereicherten Probe. Nimmt man die vollen Kopplungen sowohl für ^2H als auch für ^{17}O an, ergibt sich mit Gleichung (4.30) ein Verhältnis der T_1 -Relaxationszeiten von

$$\frac{T_{1,^2\text{H}}}{T_{1,^{17}\text{O}}} = \frac{\Omega_{Q,^{17}\text{O}}^2}{\Omega_{Q,^2\text{H}}^2} \approx 80. \quad (5.1)$$

Weiterhin beinhaltet diese Rechnung die Annahmen gleicher Spektraldichten, gleicher Larmorfrequenzen und gleicher Dynamik. Die Larmorfrequenzen betragen beide ungefähr 50 MHz. Die längste Hauptachse des EFG-Tensors für ^2H ist entlang der O– ^2H -Verbindungsachse orientiert [Wit+88, S. 5669]. Im Gegensatz dazu verläuft die längste Hauptachse des EFG-Tensors für ^{17}O senkrecht zur C_{2v} -Symmetrieachse des Wassermoleküls [Spi+69, S. 1203] [Adj+15, S. 214201–4]. Daraus folgt, dass sich bei einem Sprung des Wassermoleküls in einem Tetraeder der ^2H -EFG-Tensor um ungefähr 109° dreht, wohingegen der ^{17}O -EFG-Tensor um 90° rotiert. Setzt man in Gleichung (5.1) das experimentell bestimmte Verhältnis von etwa 20 bis 25 und weiterhin die volle quadrupolare Kopplung für ^2H sowie $\eta_{Q,^{17}\text{O}} = 0,935$ ein, erhält man

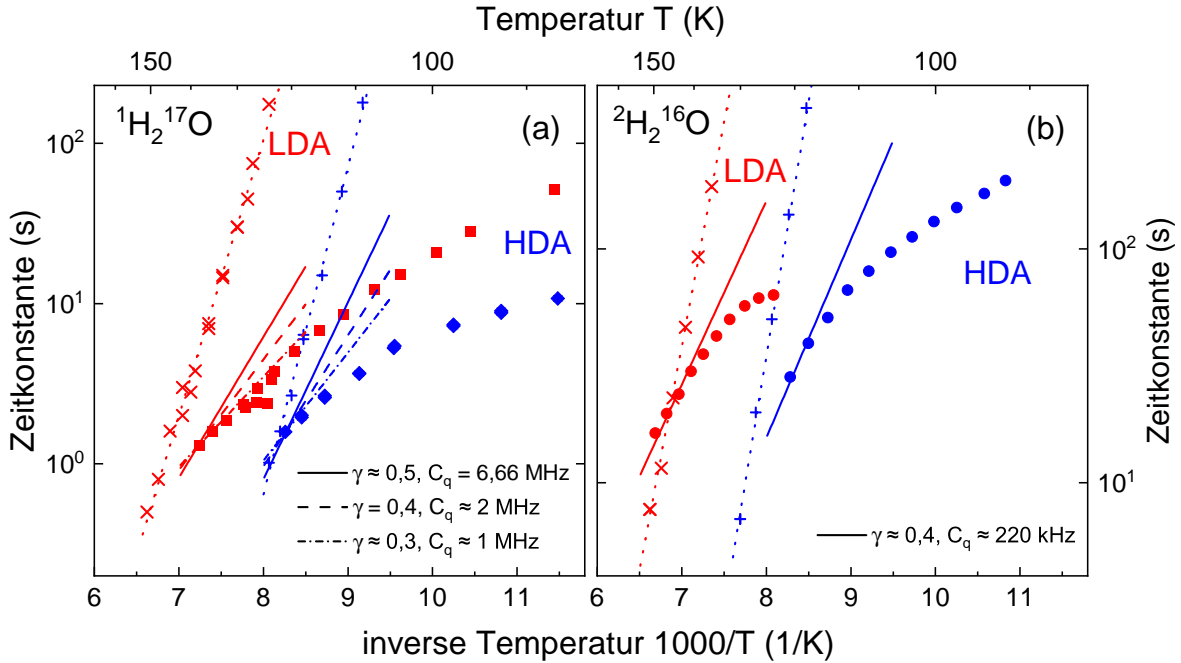


Abbildung 5.9: Arrhenius-Diagramm der longitudinalen (T_1) sowie dielektrischen Relaxationszeiten für protonierte (a) und deuterierte (b) Proben. Die dielektrischen Relaxationszeiten sind durch Kreuze gekennzeichnet, die Arrhenius-Funktionen durch gepunktete Linien. Vierercke und Punkte markieren die T_1 -Zeiten. Die durchgezogenen Linien markieren T_1 -Zeiten, die mit den Gleichungen (4.30), (4.29) und den vollen Kopplungen berechnet wurden. Für die unterbrochenen Linien in (a) wurden jeweils reduzierte Kopplungen wie im Bild angegeben verwendet. Die dielektrischen Relaxationszeiten wurden [Ama+13], [Gai+14b], [Lem+17] entnommen, die T_1 -Messwerte der deuterierten Probe stammen von [Löw+13a]. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+22] zu finden.

$\Delta C_{Q,^{17}\text{O}} \approx 3,5 \text{ MHz}$, d. h. etwa die Hälfte des Wertes der vollen Kopplungskonstanten. Warum sich die Kopplung hier auf diesen Wert reduziert, bleibt letztendlich unklar.

5.3.3 Stimulierte Echos

Im LDA sowie im Eis I_{sd} wurden stimulierte Echos gemessen. Wie in Abbildung 5.10 ersichtlich, sind die Zerfallskonstanten für LDA und Eis I_{sd} unabhängig von der Temperatur identisch. Die longitudinale Relaxationszeit ist mindestens einen Faktor 5 größer als die Zeitkonstante, mit der die stimulierten Echo-Amplituden abfallen, d. h. der beobachtete Verlauf der stimulierten Echo-Amplituden ist nicht auf die T_1 -Relaxation zurückzuführen. Weiterhin legt die Temperaturunabhängigkeit nahe, dass der Abfall der stimulierten Echo-Amplituden nicht durch die Dynamik der Probe verursacht wird.

Damit die in Abbildung 5.9a gezeigten Korrelationszeiten mit stimulierten Echo-Experimenten detektiert werden können, sollte die T_1 -Relaxationszeit ungefähr eine Dekade größer sein als die Korrelationszeit. Das bedeutet, dass zehnfach (HDA) bzw. vierzigfach (LDA) größere T_1 -Zeiten bei den jeweils höchsten Temperaturen unterhalb der Übergänge zum LDA oder zum kristallinen Eis nötig sind. Unter der Annahme von $\gamma_{\text{CD}} = 0,4$ folgt mit Gleichung

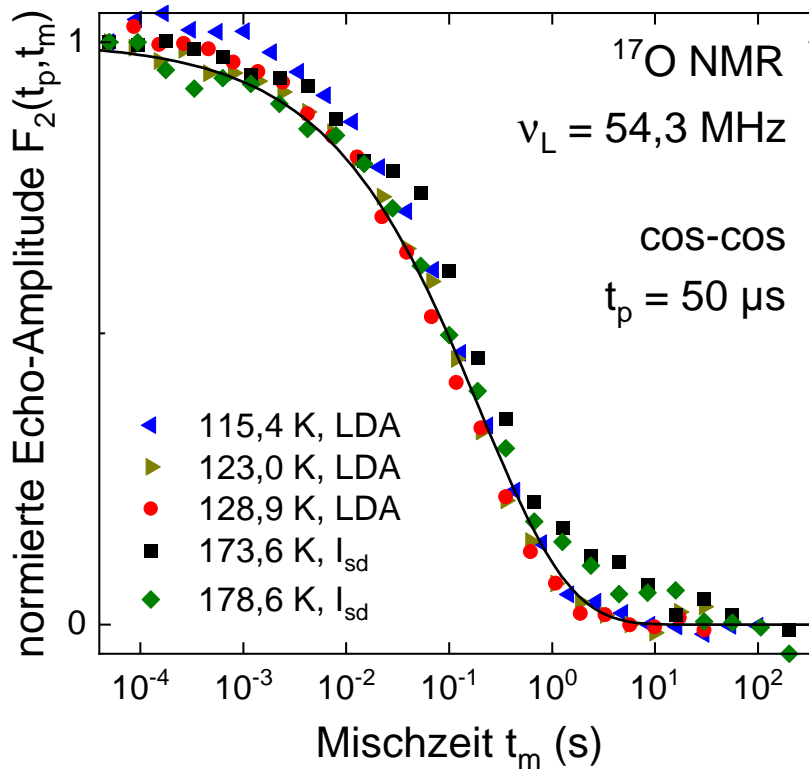


Abbildung 5.10: Protonenkoppelte, stimulierte cos-cos Echo-Amplituden für amorphes und kristallines Eis. Zu Messung wurde die Pulsfolge $90^\circ - 50 \mu\text{s} - 90^\circ - t_m - 90^\circ$ verwendet. Die schwarze Linie entspricht einer gestreckten Exponentialfunktion mit der Zeitkonstante $0,2\text{s}$ sowie dem Kohlruschexponenten $\beta = 0,5$. Die Datensätze wurden auf den ersten Datenpunkt bei $t_m = 50 \mu\text{s}$ normiert.

(4.30) eine erforderliche Feldstärke von 50T bzw. 130T , was unrealistisch groß ist. Dabei muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass der Beitrag der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung sich mit zunehmender Feldstärke verringert (vgl. Gleichung (4.15)) und der Beitrag der anisotropen chemischen Verschiebung (vgl. Gleichung (4.20)) zunimmt, sodass die zuvor erwähnten Feldstärken nur eine grobe Abschätzung sind.

5.3.4 Zusammenfassung

In ^{17}O -markiertem HDA und LDA wurden Spektren und Relaxationszeiten und in LDA stimulierte Echos gemessen.

Die Form der Spektren ist temperaturunabhängig, HDA-Spektren sind an den Rändern im Vergleich zu den Spektren von LDA etwas breiter, was sich mit einer größeren Verteilung von Bindungswinkeln im HDA erklären lässt. Darüber hinaus ist die Form der Spektren abhängig vom Pulsabstand. Ein Vergleich mit Spektren aus Random-Walk-Simulationen ergab, dass die Pulsabstandsabhängigkeit wahrscheinlich auf dipolare Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Die T_2 -Relaxationszeiten waren temperaturunabhängig und sind auch von der homonuklearen Dipolwechselwirkung dominiert.

Sprünge in dem Verlauf der T_1 -Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur markieren die Übergänge HDA \leftrightarrow LDA sowie LDA \leftrightarrow Eis I. Die T_1 -Zeiten sowohl von ^{17}O -markiertem als auch von deuteriertem amorphen Eis ließen sich mithilfe der dielektrischen Relaxationszeiten und einer Cole–Davidson-Spektraldichte mit $\gamma \approx 0.4$ beschreiben, dabei wurde für ^2H die volle quadrupolare Kopplung verwendet. Für ^{17}O ist der fluktuierende Anteil der quadrupolaren Kopplung kleiner als der volle Wert.

Weil die T_1 -Relaxation im verfügbaren Temperaturbereich schneller war als die dielektrischen Relaxationszeiten und die Zerfallskonstanten der stimulierten Echo-Experimente in LDA und Eis I_{sd} temperaturunabhängig waren, konnte mit den stimulierten Echo-Experimenten in LDA und Eis I_{sd} keine Dynamik der Probe gemessen werden.

5.4 Dielektrische Relaxation in Amorphous Solid Water (ASW)

Die niederlichten amorphen Eise unterscheidet man nach ihrem Herstellungsverfahren, wie in Abschnitt 5.1 erwähnt. Inwieweit insbesondere die Porenstruktur von ASW die dielektrischen Spektren und Relaxationszeiten beeinflusst, ist noch nicht abschließend geklärt [Pla+19]. Deshalb sollen die dielektrischen Spektren von ASW und die daraus ermittelten Relaxationszeiten mit den Spektren und Relaxationszeiten anderer niederlichter amorpher Eise verglichen werden.

Für die Messungen wurden jeweils eine protonierte pASW- (porous ASW) und cASW-Probe (compact ASW) sowie eine deuterierte cASW-Probe verwendet. Die Proben stellte Christina Tonauer (Universität Innsbruck) her und diese tragen die Bezeichnungen CT228 (cASW, $^1\text{H}_2\text{O}$), CT229 (pASW, $^1\text{H}_2\text{O}$) und CT230 (cASW, $^2\text{H}_2\text{O}$). Sie wurden unter flüssigem Stickstoff in den Kryostaten eingebaut, die erste Messung fand bei ca. 92 K statt, danach wurden die Proben in 3 K-Schritten aufgewärmt.

5.4.1 Messergebnisse und Diskussion

Dielektrische Spektren der protonierten ASW-Proben sind im Vergleich mit Spektren von HGW und LDA in Abbildung 5.11 zu sehen. Im Folgenden sollen zunächst nur die Spektren von protonierten, niederlichten amorphen Eise verglichen werden. Soweit nicht explizit erwähnt, sind immer protonierte Proben gemeint. Im Bereich von 10 mHz bis etwa 50 Hz stimmen die bei 128 K bis 134 K gemessenen Spektren insgesamt gut überein. Die im zuvor genannten Frequenzbereich sichtbare rechte Flanke eines Peaks wird mit einem Potenzgesetz $\epsilon'' \propto \nu^{-\alpha}$ mit $\alpha \approx 0,8$ beschrieben. Dieser Exponent stimmt mit dem für andere niederlichte amorphe Eise in verschiedenen Isotopologen (^1H , ^2H , ^{16}O und ^{18}O) [Pla+19] [Ahl+22] bestimmten Exponenten überein, wie auch in Abbildung 5.12 zu erkennen ist. Die Übereinstimmung der Spektren in Abbildung 5.11 weist auf eine ähnliche Dynamik der drei Eisproben hin. Ab 137 K ändert sich die Form der Spektren von pASW: pASW zeigt bei 137 K zwischen 0,1 Hz und 10 Hz eine Schulter, die weder in den Spektren der anderen Proben noch bei tieferen Temperaturen erkennbar ist, was auf eine Kristallisation zu Eis I_{sd} hindeutet.

Für Frequenzen über 50 Hz zeigen die Spektren von HGW, pASW und LDA deutlich eine Schulter, die so nicht im cASW erkennbar ist. Die cASW-Spektren in Abbildung 5.11b werden

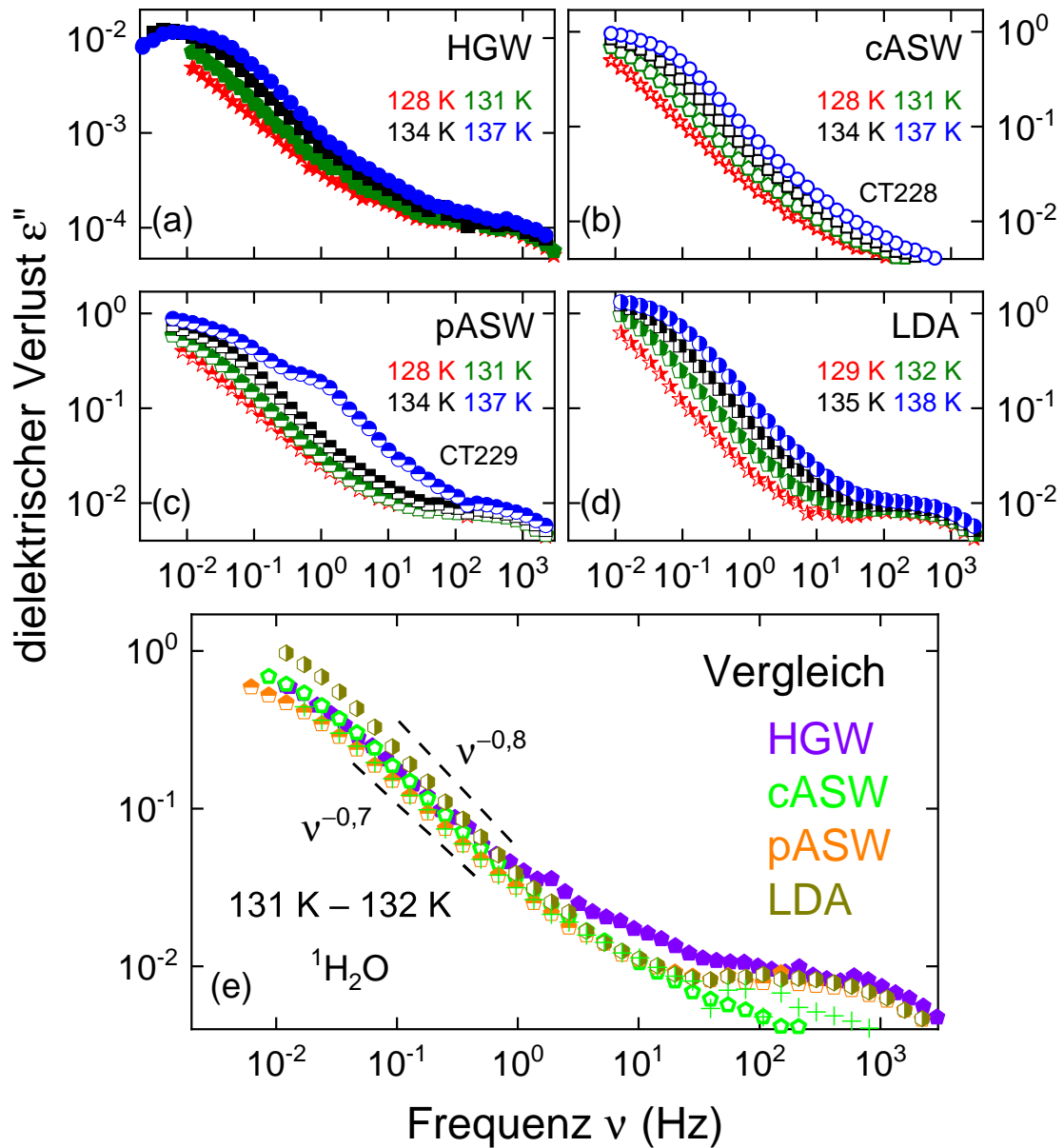


Abbildung 5.11: Dielektrische Verlustspektren von protoniertem HGW (a), cASW (b), pASW (c) und LDA (d). In (d) sind die Spektren der drei Proben für 132 K (LDA) bzw. 131 K (HGW, cASW, pASW) miteinander verglichen. Die Datensätze zu HGW wurden [Pla+19] und die Datensätze von LDA wurden [Ahl+22] [Kep20] entnommen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden nur für (e) die HGW-Spektren um den Faktor 83,8 in vertikaler Richtung nach oben verschoben. Ein Spektrum einer erneuten Messung von cASW, siehe auch Abbildung 5.13, ist in (e) durch „+“-Zeichen markiert. Alle Teilgraphiken sind auf der horizontalen Achse identisch skaliert, alle vertikalen Achsen zeigen die gleiche Anzahl an Dekaden, die vertikalen Achsen von (b) bis (e) sind identisch.

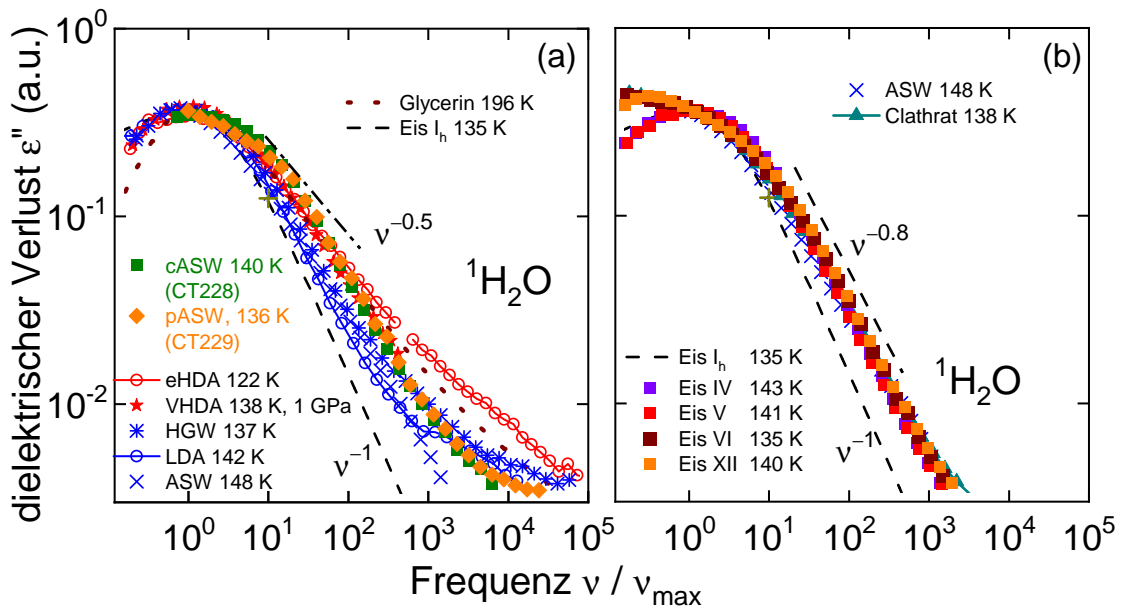


Abbildung 5.12: Vergleich der dielektrischen Spektren von cASW (CT228) und pASW (CT229) mit Spektren anderer amorpher Eise sowie Glycerin (a) und kristalliner Eise (b). Die Vergleichsdaten wurden folgenden Quellen entnommen: HDA und LDA [Ama+13], VHDA (bei 1 GPa gemessen) [And05], HGW [Pla+19], cASW [Gai+14b] [Aga+15], Glycerin [Kud+99], Eis I_h [Pla+19], Eis IV [Pla+19], Eis V [Kös+16], Eis VI [Pla+19], Eis XII [Kös+15], CO₂-gefülltes Clathrat-Hydrat [Pla+19]. Diese Abbildung ist in ähnlicher Form in [Pla+19] veröffentlicht.

zu hohen Frequenzen hin nur etwas breiter. In einer erneuten Messung der cASW-Probe, siehe Abbildung 5.11e und 5.13, zeigt die cASW-Probe im Vergleich zu HGW, pASW und LDA eine schwächer ausgeprägte Schulter. Ansonsten stimmen die Spektren der beiden Messungen der cASW-Probe überein.

Wie bereits erwähnt, kristallisierte die protonierte pASW-Probe bereits bei 137 K (vgl. Abbildung 5.11). Die protonierte cASW-Probe war bis 140 K stabil; bei dieser Temperatur zeigte sich ein Peak (siehe Abbildung 5.14a), bei tieferen Temperaturen ist im beobachteten Frequenzbereich nur die rechte Flanke des Peaks sichtbar. Aus der Position des Maximums ν_{\max} ergibt sich gemäß $\tau = 1/2\pi\nu_{\max}$ eine Relaxationszeit. Zur Ermittlung weiterer Relaxationszeiten wurde die Frequenz-Temperatur-Superposition angewandt. Dazu wurden die übrigen Spektren entlang der logarithmierten Frequenzachse so verschoben, bis sie mit dem bei 140 K gemessenen Spektrum überlappen. Aus den Verschiebefaktoren ergaben sich die weiteren Relaxationszeiten.

Eine zweite Messung an protoniertem cASW wurde durchgeführt (siehe Abbildung 5.13), bei der zu tieferen Frequenzen gemessen wurde, um den Peak deutlicher zu sehen und auf der Niederfrequenzseite des Peaks mehr Datenpunkte aufzunehmen. Weil das cASW bereits bei 143 K kristallisierte und angenommen wurde, dass die Umwandlungszeiten ungefähr mit denen von LDA [Lem+17] vergleichbar sind, wurde bei 138 K eine Messung bis $4 \cdot 10^{-4}$ Hz durchgeführt. Das Spektrometer misst die dielektrischen Verluste von der höchsten zur niedrigsten Frequenz. Die Form des Spektrum weicht bei 138 K für Frequenzen $\nu < 5 \cdot 10^{-2}$ Hz von den zuvor gemessenen Spektren ab und es zeigt sich im gesamten Frequenzbereich kein Peak. Deshalb ist

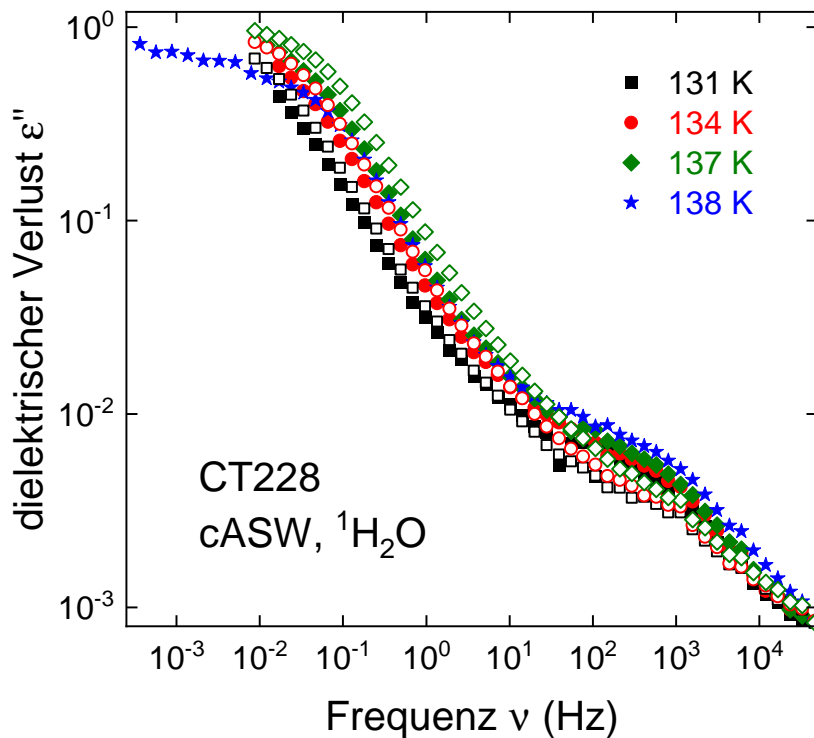


Abbildung 5.13: Die cASW-Probe wurde insgesamt zweimal gemessen. Die offenen Symbole sind Datensätze aus der Messreihe, die auch in den Abbildungen 5.11b und 5.14 zu finden sind. Die Daten der zweiten Messung sind mit ausgefüllten Symbolen markiert, dabei wurde bei 138 K zu tieferen Frequenzen gemessen. Die Änderung der Spektrenform bei 138 K im Vergleich zu den tieferen Temperaturen weist auf eine Kristallisation hin.

diese Probe wahrscheinlich auch kristallisiert.

Genauso wie für die protonierte Probe Relaxationszeiten ermittelt wurden, wird auch mit den Spektren der deuterierten cASW-Probe verfahren (siehe Abbildung 5.14b). Bei 146 K ist ein Peak erkennbar, diese Temperatur diente als Referenztemperatur für die Frequenz-Temperatur-Superposition. Allerdings ist für $\nu < 0,1$ Hz der dielektrische Verlust bei 146 K niedriger als bei 140 K und 143 K. Zwischen ungefähr 0,1 Hz und 50 Hz stimmen alle Spektren gut überein. Möglicherweise begann die Probe während der Messung bei 146 K zu kristallisieren, was die Abweichung von der Masterkurve bei $\nu < 0,1$ Hz für 146 K erklären würde. Weil die Messung einschließlich der Temperaturstabilisierung ca. 35 min dauerte und die Umwandlungszeiten im Bereich mehrerer Stunden [Lem+17] liegen, ist vermutlich der Eis I_{sd} -Anteil klein, sodass er die Relaxationszeit nicht stark beeinflusst. Die Kristallisation sorgt hier für einen geringeren dielektrischen Verlust im Vergleich zum reinen ASW. Deshalb kann die einsetzende Kristallisation dafür sorgen, dass bei den tiefsten Frequenzen der Verlust schon am stärksten gesunken ist und sich so ein Peak ausbildet. Der Peak von reinem deuterierten cASW könnte deshalb bei tieferen Frequenzen als in Abbildung 5.14b markiert liegen. Über 50 Hz zeigen die Spektren in Abbildung 5.14b im Unterschied zum protonierten cASW eine Schulter; der zugrundeliegende Prozess kann eine andere Temperaturabhängigkeit als der Hauptprozess haben und deshalb funktioniert die Frequenz-Temperatur-Superposition nicht für beide Prozesse mit dem gleichen Verschiebungsfaktor.

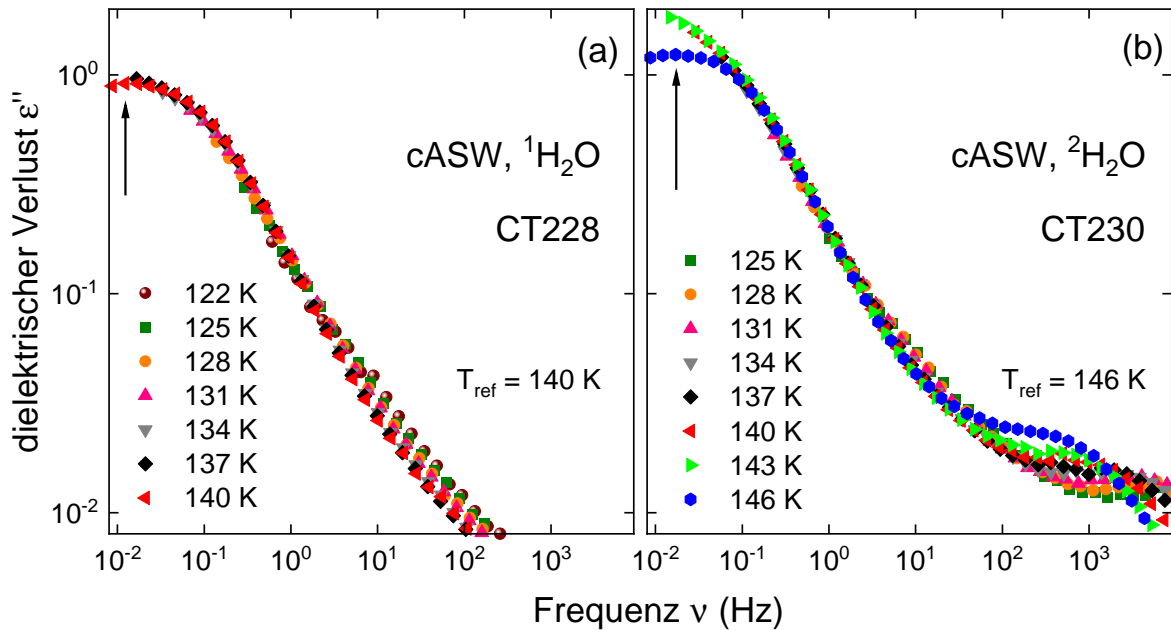


Abbildung 5.14: Masterkurven für den dielektrischen Verlust von protoniertem (a) und deuteriertem (b) cASW. Die schwarzen Pfeile markieren die Position des Maximums. Eventuell ist die deuterierte cASW-Probe bei 146 K teilweise kristallisiert.

Wie Abbildung 5.11 nahelegt, sind Spektren der protonierten, niederdichten amorphen Eise einander ähnlich. Unter der Annahme, dass die Form der Spektren auch von protonierten und deuterierten cASW-Proben ähnlich ist, sollen nun die Relaxationszeiten von deuteriertem cASW ermittelt werden, indem das Spektrum von protoniertem cASW bei 140 K, das einen Peak zeigt, als Referenz verwendet wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.15 zu sehen. Für alle weiteren Temperaturen werden die Verschiebungsfaktoren verwendet, wie sie in Abbildung 5.14b ermittelt wurden.

Die Relaxationszeiten sind in Abbildung 5.16 zu finden. Bei den protonierten Proben weist LDA aus eHDA_{0,07} die kürzesten Relaxationszeiten auf; die Relaxationszeiten von HGW sind im Vergleich dazu ungefähr einen Faktor 2,5 größer. Der Index bezeichnet den Herstellungsdruck in Gigapascal bei der Druckentspannung, wie in Abschnitt 5.3 erläutert ist. Die Relaxationszeiten von im Rahmen dieser Arbeit gemessenem ASW sind ungefähr vierfach so groß wie die Relaxationszeiten von LDA aus eHDA_{0,07}. Die Relaxationszeiten von HGW und LDA aus eHDA_{0,10} sind ungefähr identisch. Die bei 136 K ermittelte Relaxationzeit von ASW [Joh05] passt sehr gut in den Trend. Bei weiteren Literaturdaten zu ASW besteht der Verdacht, dass die ASW-Probe, die nicht in Innsbruck hergestellt wurde, durch Gaseinschlüsse verunreinigt ist, welche die Relaxationszeiten beeinflussen können [Gai+14b]. Diese Literaturdaten [Gai+14b] weichen um den Faktor 30 von zuvor erwähnten ASW-Relaxationszeiten ab.

Die Relaxationszeiten von deuteriertem LDA sind ungefähr eine Dekade länger als die Relaxationszeiten von protoniertem LDA [Gai+14b]. Die Relaxationszeiten von möglicherweise verunreinigtem ASW [Gai+14b] sind um den Faktor 7 verschieden. Wie bereits diskutiert, kristallisierte die im Rahmen dieser Arbeit gemessene deuterierte cASW-Probe, bevor ein Peak in den dielektrischen Spektren sichtbar wurde, sodass die Relaxationszeiten auf zwei verschie-

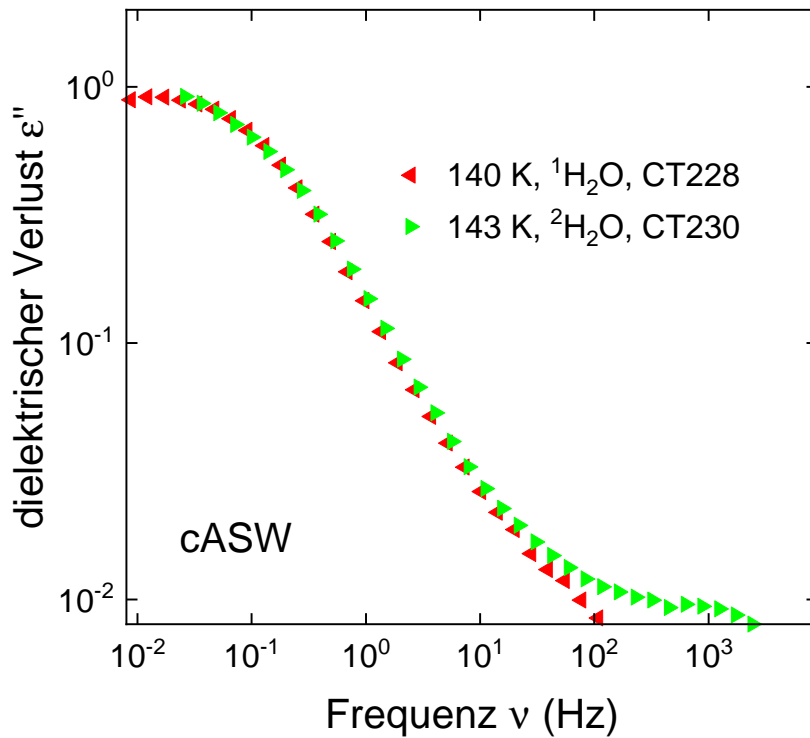


Abbildung 5.15: Dielektrische Spektren von protoniertem und deuteriertem cASW im Vergleich. Das Spektrum der deuterierten Probe wurde um den Faktor 3 entlang der horizontalen und um den Faktor 0,5 entlang der vertikalen Achse verschoben.

dene Wege abgeschätzt wurden. Es zeigt sich, dass der Isotopeneffekt von cASW mindestens einen Faktor 2,5 ausmacht, eventuell stimmen die Relaxationszeiten von deuteriertem LDA und deuteriertem ASW überein und damit beträgt der Isotopeneffekt von cASW möglicherweise einen Faktor 5.

In den Abbildungen 5.11 und 5.14b konnte im Kilohertzbereich für protoniertes pASW, deuteriertes cASW und (protoniertes) HGW ein Prozess ausgemacht werden, der in protoniertem cASW schwächer erkennbar ist. Der Prozess kann möglicherweise auch eine Johari-Goldstein- β -Relaxation darstellen [JHM91] [Ama+13], vielleicht verursacht durch Rotationsbewegungen von Wassermolekülen oder Hydroxidionen an den Porenoberflächen [JHM91]. Weiterhin wurde festgestellt, dass der Peak verschwindet, wenn im ASW die Porenstruktur kollabiert oder niederdichtes amorphes Eis teilkristallisiert [JHM91]. Damit lässt sich erklären, warum in protoniertem cASW ein schwächerer Prozess im Kilohertzbereich zu sehen ist. Unklar bleibt dann jedoch, warum deuteriertes cASW einen ähnlichen Prozess zeigt.

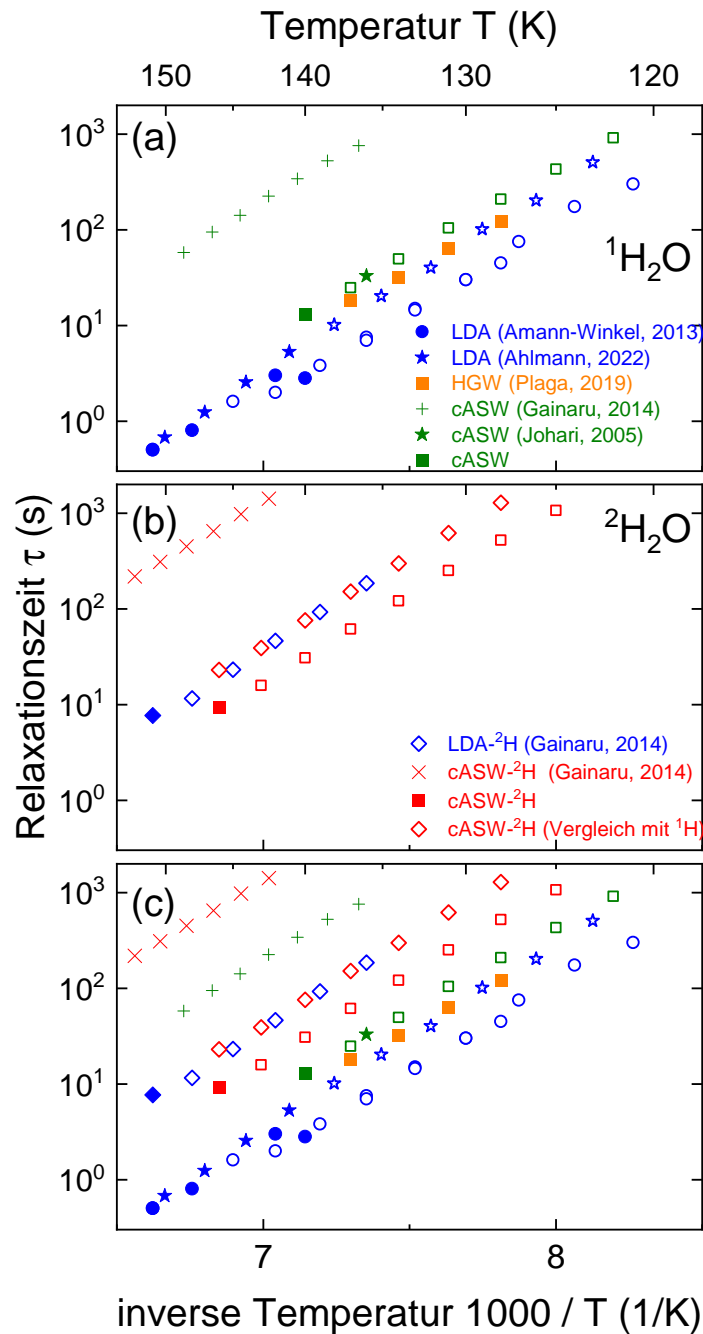


Abbildung 5.16: Arrhenius-Diagramm der dielektrischen Relaxationszeiten niederdichter amorpher Eise [Pla+19] [Ahl+22] [Kep20] [Joh05] [Ama+13] [Gai+14b]. Daten von protonierten Proben sind in (a) zu finden, Daten von deuterierten Proben sind mit 2H gekennzeichnet und in (b) zu finden. In (c) sind alle Daten zusammengefasst. Für im Rahmen dieser Arbeit gemessenes ASW und für LDA kennzeichnen ausgefüllte Symbole Relaxationszeiten, die direkt aus den Peakmaxima ermittelt wurden und mit offenen Symbolen gekennzeichnete Relaxationszeiten wurden mithilfe der Frequenz-Temperatur-Superposition ermittelt. Für deuteriertes ASW sind die Relaxationszeiten, die auf der Grundlage des Peaks bei 146 K der möglicherweise teilkristallisierten Probe bestimmt wurden, mit Quadraten dargestellt und die Relaxationszeiten, die durch den Vergleich mit dem Spektrum der protonierten Probe bei 140 K ermittelt wurden, mit Rauten gekennzeichnet. In [Ama+13] wurde LDA aus eHDA_{0,07} hergestellt, in [Ahl+22] [Kep20] aus eHDA_{0,10}. Die in [Gai+14b] untersuchte ASW-Probe war vielleicht durch Gaseinschlüsse verunreinigt.

5.4.2 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dielektrische Spektren von protoniertem pASW und cASW sowie von deuteriertem cASW gemessen. Störend war bei den Messungen die starke Kristallisationsneigung der ASW-Proben. Insgesamt zeigt sich beim Vergleich der spektralen Form von protoniertem HGW, cASW und pASW eine Übereinstimmung beim Hauptprozess. Die rechte Flanke des Peaks aller Spektren folgt dem Potenzgesetz $\epsilon'' \propto \nu^{-\alpha}$ mit $\alpha \approx 0,8$. Das pASW zeigte keinen Peak im beobachteten Frequenz- und Temperaturbereich, durch einen Vergleich der Spektren konnte jedoch gefolgert werden, dass die Relaxationszeiten von protoniertem pASW und protoniertem cASW ähnlich sind. Protoniertes pASW und deuteriertes cASW zeigen einen zweiten Prozess im Kilohertzbereich, der in protoniertem cASW schwächer ausgeprägt ist.

Bei einem Vergleich mit Literaturdaten lassen sich Unterschiede zwischen den niederdichten amorphen Eisen eher als in der Form der Spektren bei den Relaxationszeiten feststellen: Die bei 136 K ermittelte Relaxationszeit von protoniertem ASW [Joh05] stimmt mit den in dieser Arbeit ermittelten Relaxationszeiten von protoniertem cASW überein. Im Vergleich zu anderen niederdichten amorphen Eisen, HGW und LDA aus eHDA_{0,10}, sind die Relaxationszeiten von protoniertem cASW um einen Faktor 2,5 größer.

Die Relaxationszeiten von protoniertem und deuteriertem LDA unterscheiden sich um mindestens eine Dekade [Gai+14b]. Bei protoniertem LDA und deuteriertem LDA, beide aus (ggf. isopenmarkiertem) eHDA_{0,07}, macht der Isotopeneffekt einen Faktor von bis zu 30 aus, bei protoniertem LDA aus eHDA_{0,10} im Vergleich zu deuteriertem LDA aus eHDA_{0,07} sind die Zeitkonstanten bis zu einem Faktor 12 voneinander getrennt. Wegen der starken Kristallisationstendenz der deuterierten cASW-Probe konnte der Isotopeneffekt nicht präzise bestimmt, sondern nur abgeschätzt werden. Der H-D-Isotopeneffekt bei ASW macht einen Faktor von mindestens 2,5 in den Relaxationszeiten aus, möglicherweise sind die Relaxationszeiten von deuteriertem cASW und deuteriertem LDA aus eHDA_{0,07} identisch, sodass die Zeitkonstanten von deuteriertem cASW um etwa den Faktor 5 größer sind als von protoniertem cASW.

6 Dynamik von unterkühlten, wässrigen Salzlösungen

Dieses Kapitel knüpft eng an den Artikel [Mün+19] an, daher sind einige Teile der Publikation auch Gegenstand dieses Kapitels.

6.1 Literaturüberblick und Motivation

Wasser lässt sich, wie in Abschnitt 5.1 erklärt, bis zu einer Temperatur von etwa -40°C bei Atmosphärendruck unterkühlen [Ama+16]. Wird die Temperatur noch weiter abgesenkt, kristallisiert das Wasser.

Mithilfe aufwendiger Methoden gelingt es, bei Temperaturen unterhalb von ca. 140 K amorphe Zustände von Wasser herzustellen. Abhängig vom Herstellungsverfahren können dabei verschiedene amorphe Zustände entstehen, die sich beispielsweise in der Dichte unterscheiden. Detailliertere Informationen dazu finden sich in Abschnitt 5.1 und den dort zitierten Artikeln.

Im Temperaturbereich zwischen etwa 140 K und 235 K waren lange Zeit keine amorphen Zustände bekannt [Fue+15, S. 190] [Ama+16, S. 011002–5] und bis heute bleibt der Temperaturbereich sehr eingeschränkt zugänglich [Ama+23]. Wie amorphes Eis und unterkühltes Wasser in sogenannten Niemandsland untersucht werden kann, ist Gegenstand intensiver Forschung [Cau15] [Ama+23]. So war es bisher nicht möglich, die vollständige Wärmekapazität des Glasübergangs von LDA zu messen, weil die Kristallisationstemperatur sehr nah an T_g liegt [Els+10] [Ama+13]. Wenn das Niemandsland besser experimentell zugänglich ist, erhofft man sich, eine Vielzahl von Überlegungen im Experiment überprüfen zu können. Unter anderem divergieren die isotherme Kompressibilität und die spezifische Wärmekapazität bei 228 K [AST73] [SA76]. Bei ungefähr 220 K und 100 MPa wird ein zweiter kritischer Punkt vermutet [MS98] [Poo+92]. Weiterhin wird diskutiert, ob die Relaxationszeiten von Wasser im Niemandsland ungefähr bei 210 K bis 230 K einen fragil-zu-stark-Übergang zeigen, d. h. bei höheren Temperaturen einem VFT-Gesetz (Gleichung (2.13)) folgen, während sie bei niedrigen Temperaturen ein Arrheniusverhalten (Gleichung (2.12)) zeigen [IMA99] [SAS03] [Nak+12] [Lun+23] [Bei+23].

Die Versuche, unterkühltes Wasser oder amorphes Eis an der Kristallisation zu hindern, lassen sich häufig zwei Kategorien zuordnen [Cau15, S. 443]: Einerseits werden poröse Materialien verwendet und die Poren werden mit Wasser gefüllt [Cer+16]. Je kleiner die Porengrößen gewählt werden, desto stärker sinkt meistens die Gefriertemperatur im Vergleich zur Gefriertemperatur der Flüssigkeit, die nicht in Poren eingeschlossen ist [Alb+06, S. 37]. Inwieweit die Erkenntnisse, die über Wasser in porösen Materialien gewonnen wurden, sich auch auf Wasser außerhalb von Porenstrukturen übertragen lassen, wird intensiv diskutiert [Cer+16] [SSH16].

Andererseits ist es auch möglich, wässrige Lösungen, z. B. Salzlösungen, herzustellen, die sich im Vergleich zu reinem Wasser zu tieferen Temperaturen hin unterkühlen lassen [AS70]. Das Salz soll dabei die Kristallisation der Probe verhindern. Unter anderem werden auch Konzentrationsreihen untersucht und Rückschlüsse auf die Tieftemperatureigenschaften von Wasser können durch Extrapolation der Konzentration auf Null gewonnen werden [MRA04a] [MRA04b]. Bei der Untersuchung einer Konzentrationsreihe können jedoch z. B. einige sehr schwach konzentrierte Lösungen eine viel stärkere Kristallisationsneigung als höher konzentrierte Lösungen aufweisen, sodass die Erkenntnisse über die Lösungen auf reines Wasser nicht immer zweifelsfrei extrapoliert werden können [MT12] [Cau15, S. 443] [Lun+23].

Als Salz eignet sich z. B. Lithiumchlorid (LiCl). Nahe einem eutektischen Mischungsverhältnis [Mon+02], d. h. wenn das Stoffmengenverhältnis

$$R = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{LiCl}}} \quad (6.1)$$

im Bereich $3 \leq R \leq 7$ liegt, bildet LiCl(aq) auch bei Kühlraten $< 0,1 \text{ K/min}$ ein Glas [KT11, S. 14079]. Abhängig von der Konzentration von LiCl im Wasser lassen sich hoch- und niederdichte Flüssigkeiten herstellen [Rui+14] [Rui+18] und der kalorimetrische Glasübergang lässt sich zu höheren Temperaturen beobachten als es in reinem LDA wegen der Kristallisation möglich ist [Rui+18]. Unabhängig von den Ähnlichkeiten zu dem Verhalten von reinem Wasser [BR19] [Rui+14] [Rui+18], kann mit LiCl(aq) untersucht werden, wie sich die Wasserdynamik unter der Zugabe des Salzes verändert und inwieweit die Moleküldynamik von Wasser und die Ionendynamik des Salzes gekoppelt sind. So ermöglichten z. B. isotopenspezifische NMR-Experimente, Korrelationszeiten und Diffusionskoeffizienten der Salzionen und des Wassers zu bestimmen [Fei+96] [SV18] und Informationen über die Bewegungsprozesse zu erhalten [Hag+89].

Mithilfe von Experimenten der NMR-Spektroskopie, wie Spin-Relaxometrie und stimulierter-Echo-Zentralübergangs-Spektroskopie, an stark quadrupolar gestörten Kernen wie beispielsweise ^{17}O ($I = 5/2$) [Adj+15], ^{87}Rb ($I = 3/2$) [Bee+19] oder ^{11}B ($I = 3/2$) [Hof+20] konnte die Dynamik in einem großen Bereich von unter Nanosekunden bis über Millisekunden untersucht werden. Diese Methoden sollen nun auch auf die Untersuchung von wässrigen Salzlösungen angewandt werden. Dazu ist es notwendig, in einem ersten Schritt geeignete Salzlösungen zu finden. Die Ergebnisse dieser Testmessungen an wässrigen RbCl-LiCl-, RbCl- und RbNO₃-Lösungen werden in diesem Kapitel vorgestellt. Es wird sich zeigen, dass jede untersuchte Lösung kristallisiert und nur RbNO₃(aq) sich eingeschränkt unterkühlen lässt.

6.2 Rubidium- und Lithiumchlorid

6.2.1 Dielektrische Relaxation von wässrigen RbCl-LiCl-Lösungen

Weil sich LiCl in zahlreichen Versuchen (siehe Abschnitt 6.1) als geeigneter Mischungspartner erwies, soll eine Lösung hergestellt werden, die weiterhin LiCl zusammen mit einem anderen Salz enthält. Mit dem Ziel, am Kern ^{87}Rb NMR-Experimente durchzuführen, soll geprüft werden, ob Rubidiumchlorid ein geeignetes Salz ist. In [Mün+19] wurde eine LiCl(aq)-Lösung mit der Konzentration 8 mol/L und der Reinheit $> 99\%$ verwendet. Die Konzentration

entspricht $\text{LiCl} \cdot 4,8\text{H}_2\text{O}$. Nun wird mithilfe dieser $\text{LiCl}(\text{aq})$ -Lösung, Wasser und RbCl eine wässrige Lösung mit 5 mol/L LiCl + 3 mol/L RbCl hergestellt. Das kristalline RbCl wurde bei Alfa Aesar erworben; es weist eine Reinheit von 99 % auf. Das nukleasefreie Wasser (Reinheit: auf 0,1 μm filtriert), hergestellt aus bidestilliertem und entionisiertem Wasser, stammt von Sigma Aldrich. Es zeigt sich, dass sich die Lösung zwar in den dielektrischen Experimenten unterkühlen lässt, aber während der zeitintensiveren NMR-Experimente kristallisiert.

Ausgehend von der ersten dielektrischen Messung bei 290 K wurden in 5 K-Schritten Spektren bis zu 105 K gemessen (siehe Abbildung 6.1). Daraufhin wurde die Probe aufgeheizt und bei den gleichen Temperaturen wurden erneut Spektren gemessen. Die Heiz- und Kühlraten betragen ± 13 K/h bis 14 K/h oberhalb von 150 K und ± 7 K/h bei tieferen Temperaturen. Der Heiz- und Kühlvorgang lieferten identische Ergebnisse, deshalb werden im Folgenden nur die Daten des Kühlvorgangs gezeigt.

Weil aufgrund der hohen Leitfähigkeit keine Peaks in den dielektrischen Verlustspektren erkennbar sind, wird der Modul [KS03, S. 13–14]

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon^*(\omega)} = M'(\omega) + iM''(\omega) = \frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} + i\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} \quad (6.2)$$

berechnet. Der Verlustmodul M'' ist in Abbildung 6.1 zu finden und mit den Daten der Lösung $\text{LiCl}(\text{aq})$ verglichen. Es sind Peaks zu sehen, die sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschieben.

Auch wenn die Form der Spektren in M'' einem Spektrum in ϵ'' sehr ähnlich sieht, muss beachtet werden, dass die Relaxationszeiten nicht übereinstimmen. Die aus den Peaks in einem Modul wie M'' bestimmbaren Relaxationszeiten sind kleiner als die Relaxationszeiten, die aus den Peaks einer Komplianz wie ϵ'' bestimmt werden [Jak+12] [Roe+21, S. 184508–2]. Die Spektren der 8-molaren LiCl -Lösung sind zum Vergleich auch in Abbildung 6.1 zu finden. Bei jeweils identischer Temperatur liegen die Peaks der Spektren der LiCl -Lösung gegenüber der RbCl-LiCl -Lösung bei um etwa den Faktor 50 höheren Frequenzen. Darüber hinaus wurden die Verlustmodulspektren in horizontaler und vertikaler Richtung verschoben, sodass sich die Masterkurve in Abbildung 6.2 ergibt. Das Verfahren zur Erstellung einer Masterkurve ist auch in Abschnitt 5.4 erläutert. Die Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung, insbesondere im Bereich des Peaks und auf seiner Niederfrequenzseite. Bei hohen Frequenzen ist die Überlappung der Spektren schlechter, was auf einen weiteren Relaxationsprozess mit einer anderen Temperaturabhängigkeit oder eine temperaturabhängige Breite der Spektren hinweisen kann. Die $\text{LiCl}(\text{aq})$ -Lösung (ohne RbCl) zeigt im Gegensatz dazu eine bessere Überlappung der Spektren auf der Hochfrequenzseite.

Auch die Leitfähigkeit σ der Probe kann Hinweise über die Dynamik der Probe geben. Die charakteristische Form der Leitfähigkeitsspektren lässt sich mithilfe des Random-Barrier-Modells (RBM) folgendermaßen verstehen [Dyr88]: Die Potentiallandschaft in einer amorphen Substanz weist unregelmäßig hohe Potentialbarrieren auf, innerhalb der sich Ionen bewegen. Wird ein elektrisches Wechselfeld mit sehr kleiner Frequenz angelegt, können die Ionen durch die Potentiallandschaft diffundieren. Sie haben genug Zeit, auch hohe Energiebarrieren zu überwinden. In der Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$ ist in diesem Frequenzbereich ein Plateau erkennbar. Je höher die Frequenz ist, desto eher können die Ionen nur noch kleine Potentialbarrieren überwinden oder in ihrem Potentialminimum vibrieren, sodass eine zuvor erwähnte makroskopische

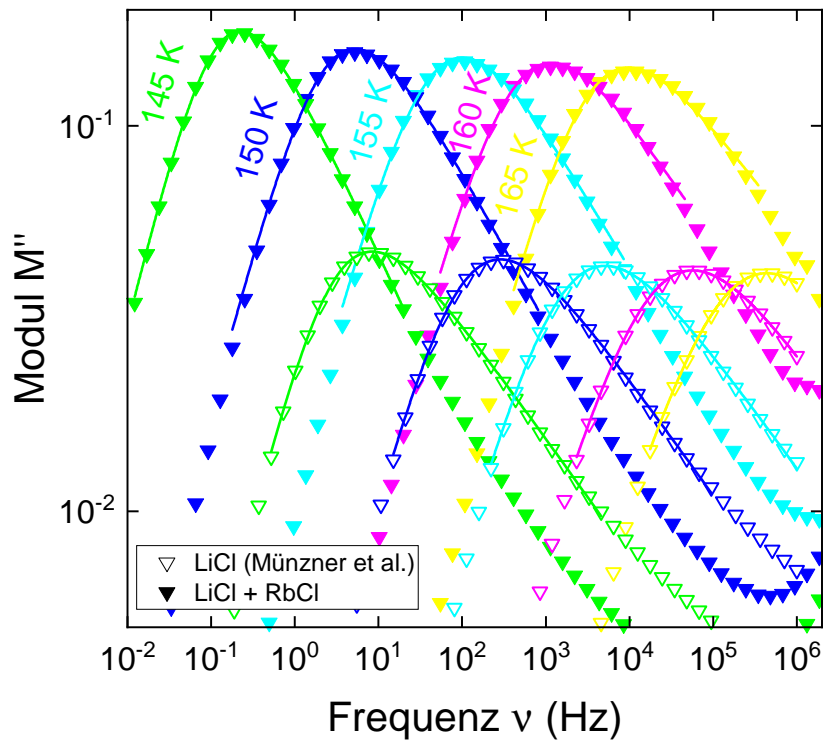


Abbildung 6.1: Dielektrische Moduln von einer wässrigen Lösung mit der Konzentration 5 mol/L LiCl + 3 mol/L RbCl (ausgefüllte Symbole) und einer wässrigen Lösung mit 8 mol/L LiCl (offene Symbole, [Mün+19]). Die Linien sind Anpassungen mit der Havriliak–Negami-Funktion (2.10) mit $\alpha \approx 0,8$ und $\gamma \approx 0,45$. Alle Daten wurden während eines Kühlvorgangs gemessen.

Diffusion nicht mehr möglich ist; stattdessen wird die Bewegung als subdiffusiv bezeichnet. In den Spektren zeigt sich eine zu hohen Frequenzen ansteigende Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$. [Dyr88] [Dyr+09] Der Übergang zwischen diesen beiden Bereichen liefert eine Zeitkonstante [Dyr88] [Dyr+09], auf die später eingegangen wird.

Die Leitfähigkeitsspektren sind in Abbildung 6.3b gezeigt. Die Plateaus in der Leitfähigkeit σ' verschieben sich für steigende Temperaturen sowohl zu höheren Frequenzen als auch zu höheren Leitfähigkeiten. Das zuvor erwähnte RBM liefert auch eine numerische bestimmte Funktion $\sigma'(\omega)$ [SD08] zur Beschreibung der Spektren; die Funktion wurde an die Messwerte angepasst, indem die Funktion in horizontaler und vertikaler Richtung verschoben wurde. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung im Bereich des Plateaus und auf der Hochfrequenzseite des Plateaus. Bei sehr hohen Frequenzen sind die gemessenen Leitfähigkeiten größer als die Vorhersage des RBM, was möglicherweise auf einen zusätzlichen Relaxationsprozess zurückgeführt werden kann. Das Absinken der Leitfähigkeit zu niedrigen Frequenzen ist wahrscheinlich mit der Elektrodenpolarisation zu erklären. Im isothermen Vergleich liegen die dc-Plateaus der RbCl-LiCl-Lösung jeweils etwa zwei Dekaden tiefer als die Plateaus der LiCl-Lösung (siehe Abbildung 6.3b).

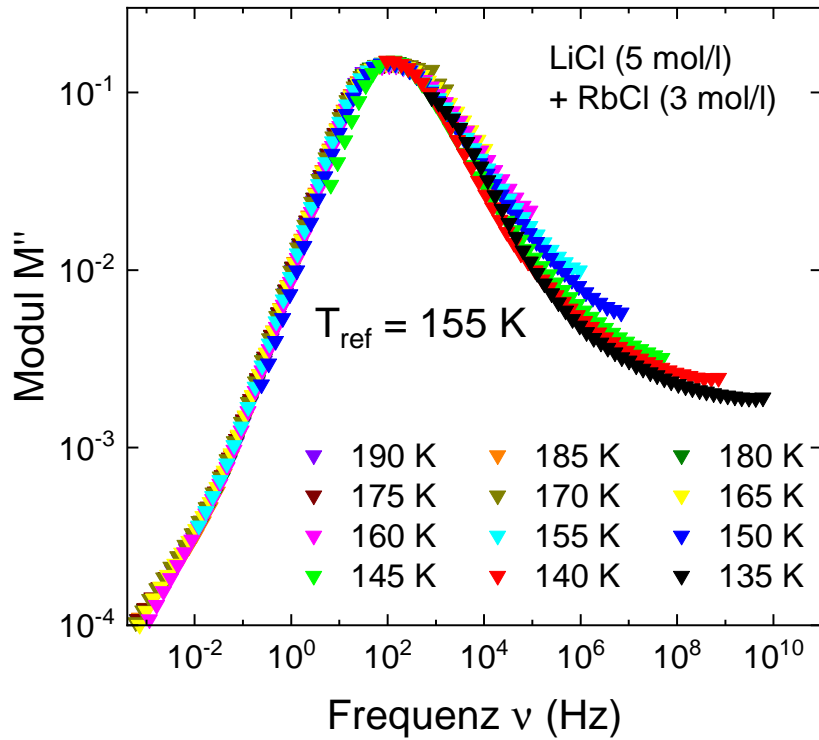


Abbildung 6.2: Masterkurve des dielektrischen Verlustmoduls für eine RbCl-LiCl-Lösung.

Die Leitfähigkeit ist mit dem dielektrischen Verlust gemäß [KS03, S. 81]

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega) \quad (6.3)$$

$$\Leftrightarrow \sigma'(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) \quad \text{und} \quad \sigma''(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon'(\omega) \quad (6.4)$$

verknüpft. So können aus den angepassten Funktionen des RBM die Realteile der dielektrischen Funktion berechnet und mit den Messwerten verglichen werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.3a zu finden. Die berechneten Kurven stimmen für hohe Frequenzen gut mit den Messwerten überein. Das starke Ansteigen der Messwerte zu tiefen Frequenzen hin und damit die Abweichung von der berechneten Kurve ist wahrscheinlich auf die Elektrodenpolarisation zurückzuführen.

Auf verschiedenen Wegen lassen sich Relaxationszeiten der Probe 5 mol/L LiCl + 3 mol/L RbCl bestimmen. An die Spektren in M'' wurden Havriliak–Negami-Funktionen (2.10) angepasst. Gemäß Gleichung (2.11) wurden daraus die Relaxationszeiten berechnet. Weiterhin werden die Verschiebungsfaktoren entlang der Frequenzachse für die Erstellung der Masterkurve auch verwendet, um Relaxationszeiten zu bestimmen. Dazu wird die Relaxationszeit, die bei der Referenztemperatur 155 K mithilfe der Havriliak–Negami-Anpassung ermittelt wurde, mit den jeweiligen Verschiebungsfaktoren multipliziert. Auch aus der Leitfähigkeitsdarstellung konnten mithilfe des RBM Relaxationszeiten bestimmt werden. Alle diese Relaxationszeiten sind in Abbildung 6.4 zu finden. Die Relaxationszeiten, die für M'' mithilfe der Anpassung der Havriliak–Negami-Funktion und mithilfe der Frequenz-Temperatur-Superposition bestimmt wurden, stimmen gut überein und folgen für ungefähr $T \geq 145 \text{ K}$ einem VFT-Gesetz; auch die dc-Plateaus folgen im Temperaturverlauf dem gleichen Trend. Zu tieferen Temperaturen hin

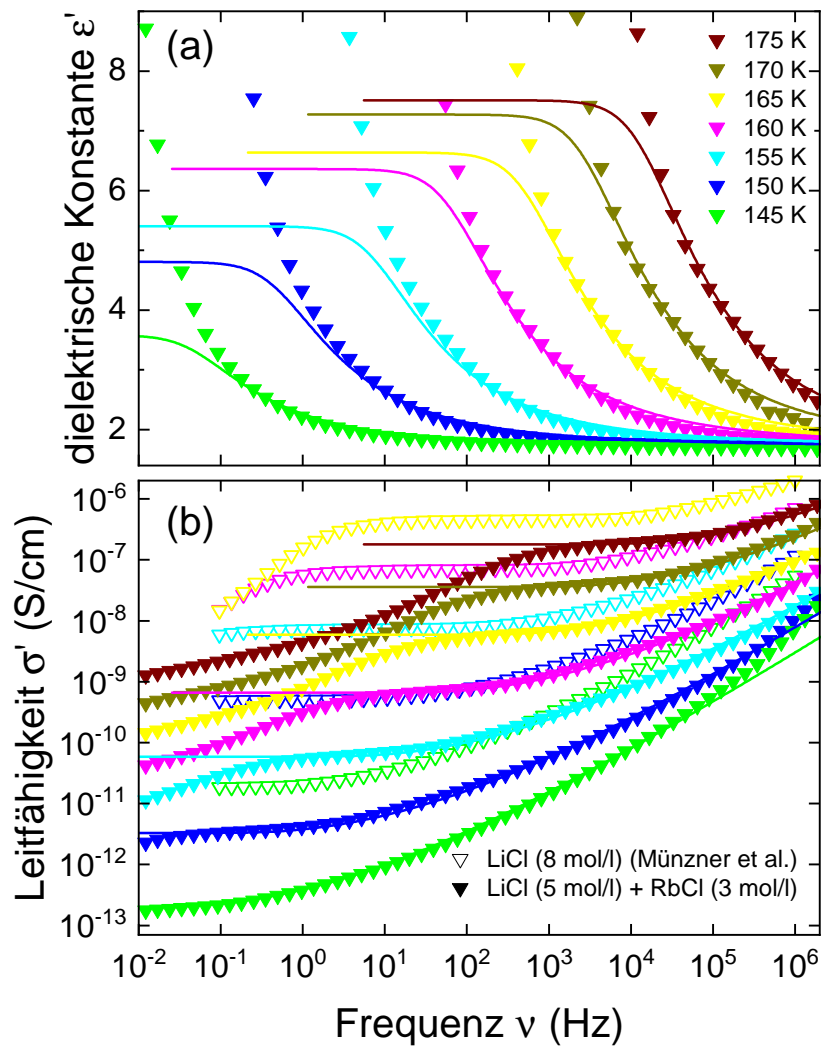


Abbildung 6.3: Realteil der dielektrischen Funktion (a) und Leitfähigkeitsspektren (b) der RbCl-LiCl-Lösung. Die Linien in (b) sind Anpassungen des Random-Barrier-Modells [SD08]. Aus diesen Anpassungen wurde ϵ' (Linien in (a)) berechnet. Die Leitfähigkeitsspektren in (b) sind mit denen einer LiCl-Lösung verglichen [Mün+19]. Die Legende in (a) gilt für beide Teilgraphiken, für jeweils gleiche Temperaturen wurde die gleiche Farbe verwendet.

flacht die Steigung der gemessenen Relaxationszeiten in der Arrheniusdarstellung ab. Die aus der Leitfähigkeit bestimmten Relaxationszeiten sind mit den zuvor erwähnten Relaxationszeiten aus dem Modul M'' für hohe Temperaturen identisch. Zu tieferen Temperaturen nimmt der Unterschied zu und beträgt bei 145 K knapp eine Dekade. Im Vergleich dazu ist bei LiCl(aq) der umgekehrte Trend zu beobachten: Je höher die Temperatur ist, desto mehr unterscheiden sich die Zeitkonstanten aus dem Modul M'' und der Leitfähigkeit σ' .

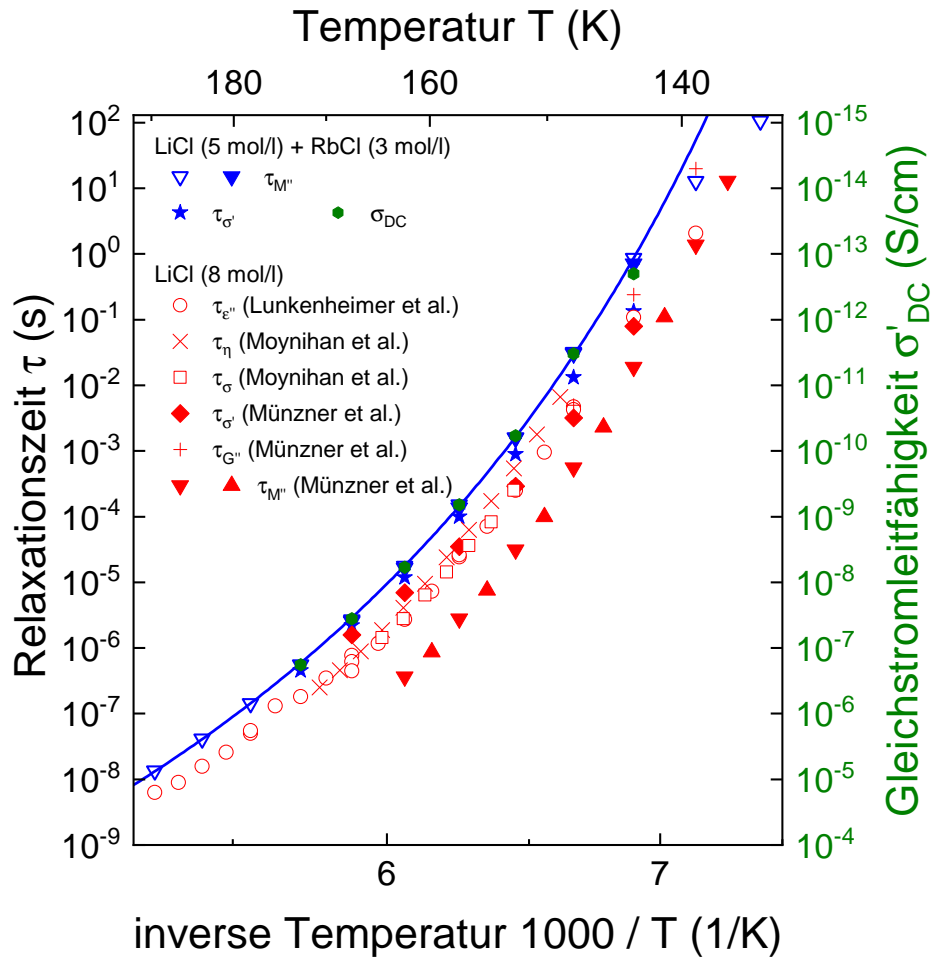


Abbildung 6.4: Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeiten einer RbCl-LiCl-Lösung. Die ausgefüllten Dreiecke markieren Zeitkonstanten, die aus den Anpassungen der Funktion (2.10) an die Peaks in M'' bestimmt wurden. Die offenen Dreiecke stellen Zeitkonstanten dar, die aus der Frequenz-Temperatur-Superposition für die Erstellung der Masterkurve ermittelt wurden. Mit Sternen sind Relaxationszeiten markiert, die aus der Anpassung des RBM an die Leitfähigkeit σ' resultieren. Die Werte des DC-Plateaus der RBM-Kurven sind auf der rechten Achse aufgetragen und so skaliert, dass bei der Glasübergangstemperatur, d. h. bei einer Relaxationszeit von 100 s, die Leitfähigkeit 10^{-15} S/cm [Miz+06, S. 5153] beträgt. Die Linie ist eine Anpassung der VFT-Funktion (2.13) mit $\lg(\tau_0/1\text{ s}) = -16,9 \pm 0,3$, $B = (2000 \pm 100)$ K, und $T_0 = (93 \pm 2)$ K an $\tau_{M''}$ für $T \geq 145$ K. Zum Vergleich sind auch Relaxationszeiten einer LiCl(aq)-Probe gezeigt [Moy+71] [Lun+17] [Mün+19].

6.2.2 ^{87}Rb -Spin-Relaxation in wässrigen RbCl-LiCl-Lösungen

Als Nächstes sollen NMR-Messungen an der bisher mit der dielektrischen Spektroskopie untersuchten Lösung 5 mol/L LiCl + 3 mol/L RbCl durchgeführt werden. Die Messungen wurden am Bruker Cryomagnet BZH 400/89 mit der Konsole Bruker Avance III 400 durchgeführt. Details zum Aufbau sind in Abschnitt 4.5 zu finden. Die T_1 -Zeiten wurden mit Inversions- oder Sättigungserholung und die T_2 -Zeiten mit 90° – 180° -Pulsfolgen gemessen.

Die gemessenen Spin-Relaxationszeiten sind in Abbildung 6.5 zu finden. Zunächst wurde die Probe bei Raumtemperatur in den Probenkopf und schließlich in den Kryostaten eingebaut. Die erste Messung fand bei 300 K statt. Danach wurde die Temperatur verringert, ebenso werden die T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten, die für 300 K und 266 K übereinstimmen, für sinkende Temperaturen zunächst geringer. Bei 217 K ist ein Sprung um vier Dekaden in den T_1 -Relaxationszeiten zu verzeichnen. Die erste Messung zeigte dabei eine T_1 -Zeit von etwa 50 μs , nach 7 h auf der selben Temperatur betrug die T_1 -Zeit 0,5 s. Von 217 K bis auf 100 K steigt die T_1 -Relaxationszeit um ungefähr den Faktor 6 an. Zwischen diesen beiden Messungen wurde T_2 gemessen, es zeigt sich eine Stufe im Verlauf der Magnetisierungskurve, deshalb sind in Abbildung 6.5 zwei T_2 -Zeiten bei 217 K eingetragen. Der Sprung bei 217 K weist auf eine Kristallisation hin. Auch bei tieferen Temperaturen ist teilweise ein zweistufiger Magnetisierungsverlauf für die T_2 -Relaxation mit $T_2 < 30 \mu\text{s}$ zu erkennen. Zwischen 150 K und 217 K lässt sich aus dem Magnetisierungsverlauf nicht zuverlässig eine zweite Relaxationszeit bestimmen, eine Stufe ist nur zu erahnen.

Insgesamt wurde die Probe in den bisher beschriebenen Experimenten von 300 K auf 100 K mit einer mittleren Kühlrate von ungefähr 13 K/d abgekühlt. In der Hoffnung, mit einer schnelleren Kühlrate die Probe in ein Glas zu überführen, wurde die Probe nach den zuvor beschriebenen Messungen auf Raumtemperatur erwärmt. Daraufhin wurde der Probenkopf zunächst ausgebaut und der Kryostat auf ca. 100 K vorgekühlt und der Probenkopf wurde eingebaut. Die erste Messung wurde bei 109 K durchgeführt und danach wurde die Probe mit einer mittleren Rate von 15 K/d erwärmt. Die longitudinalen Relaxationszeiten nach dem Quench sind für Temperaturen unter 172 K etwas geringer als die T_1 -Werte der langsam abgekühlten Probe. Bei 172 K wurde die T_1 -Zeit zwei Mal mit einem Abstand von etwa einer Stunde gemessen. Es ist ein Sprung in den T_1 -Werten erkennbar; die T_1 -Zeit verdoppelt sich ungefähr. Für höhere Temperaturen stimmen die T_1 -Zeiten der Probe nach dem Quench und der langsam abgekühlten Probe überein. Für $T \geq 172$ K stimmen die T_2 -Zeiten mit denen der langsam abgekühlten Probe überein, für tiefere Temperaturen sind die T_2 -Zeiten der schnell abgekühlten Probe um bis zu einen Faktor 4 größer und die Magnetisierungsverläufe zeigen keinen zweiten Abfall im Mikrosekundenbereich. Daher ist davon auszugehen, dass die schnell abgekühlte Probe bei 172 K vermutlich kristallisiert ist.

Zusätzlich zu den Spin-Relaxationszeiten wurden Spektren gemessen, die in Abbildung 6.6 zu finden sind. Es zeigt sich bei der höchsten Temperatur in Abbildung 6.6a ein Peak bei 3,3 kHz, ein weiterer Peak mit geringerer Intensität ist bei ungefähr 17,6 kHz zu sehen. Wird die Probe langsam abgekühlt, ändert sich das Intensitätsverhältnis der Peaks, bis bei 100,2 K nur noch der Peak bei 17,6 kHz erkennbar ist, der auch im Spektrum der schnell abgekühlten Probe bei 108,9 K zu sehen ist. Auf der Grundlage der dielektrischen Relaxationszeiten (siehe Abbildung 6.4) folgt, dass für die höchste in Abbildung 6.6a gezeigte Temperatur die Korrelationszeiten kleiner als Nanosekunden sind und die tiefste Temperatur kleiner als T_g ist. Dass sich im

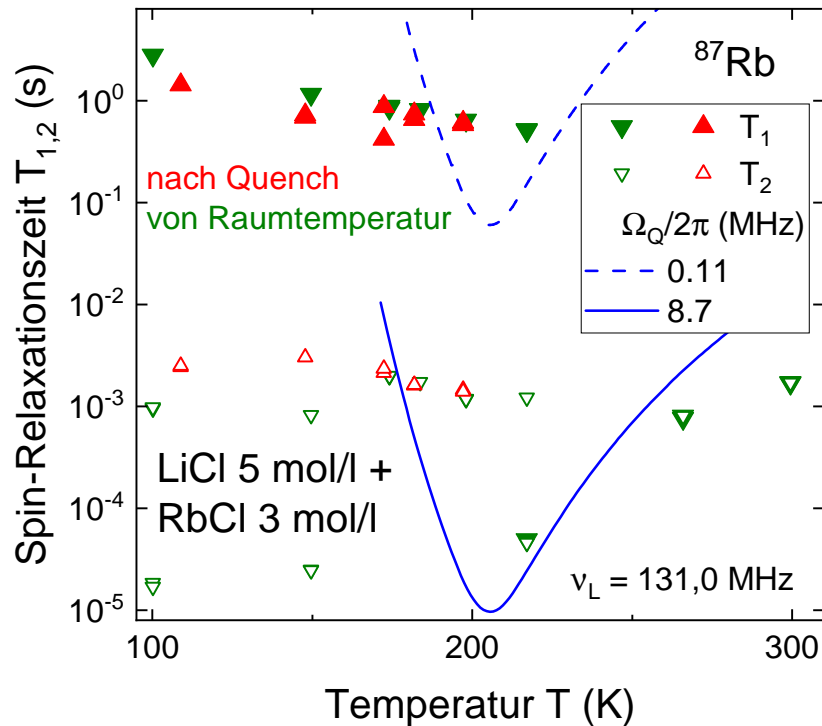


Abbildung 6.5: Am Kern ^{87}Rb gemessene longitudinale und transversale Relaxationszeiten einer RbCl-LiCl -Lösung. Unter 250 K wurden bei der jeweiligen Temperatur mit und ohne Protonenentkopplung identische T_2 -Zeiten gemessen, bei höheren Temperaturen wurde keine Entkopplung verwendet. Die Linien sind longitudinale Spin-Relaxationszeiten, die sich aus den Relaxationszeiten des dielektrischen Verlustmoduls (siehe Abbildung 6.4) und den Gleichungen (4.27) und (4.30) ergeben.

Temperaturverlauf und damit auch über mehr als 11 Größenordnungen der Korrelationszeiten das Spektrum verschiebt und sich kaum in der Form ändert, ist für quadrupolare Kerne untypisch. Wie in Gleichung (4.11) erkennbar ist, ist die Stärke der Quadrupolwechselwirkung gegeben als Produkt aus dem isotopenspezifischen Quadrupolmoment und der größten Komponente des EFG-Tensors, der von der Umgebung des untersuchten Kerns abhängt. Kubische Symmetrie am Kernort führt zu einem lokal symmetrischen, elektrischen Feld, sodass der EFG-Tensor verschwindet [KM71, S. 3] [CEE90, S. 560] [Bal+92] [SJ99, S. 7961]. Darüber hinaus ist auch bekannt, dass kristallines RbCl eine kubische Struktur aufweist [DS61]. Es folgt, dass vermutlich das RbCl beim Kühlen der Probe ausfällt und nur das LiCl in einer unterkühlten, wässrigen Lösung vorliegt. Unterstützt wird diese Vermutung durch die geringe Leitfähigkeit der RbCl-LiCl -Lösung im Vergleich zur LiCl -Lösung (siehe Abbildung 6.3b) und durch den fehlenden Einfluss der Protonenentkopplung auf die T_2 -Zeiten sowie die Linienform (siehe Abbildung 6.5 und 6.6).

Der Abstand der Peaks beträgt 14,3 kHz. Falls dieser Effekt auf die durch die Quadrupolwechselwirkung verursachte dynamische Verschiebung zurückzuführen ist, kann mit Gleichung (4.48) das quadrupolare Produkt auf $\Omega_Q = 2\pi \cdot 8,7 \text{ MHz}$ bestimmt werden. Im Vergleich dazu beträgt das quadrupolare Produkt des Kerns ^{87}Rb in Calcium-Rubidium-Nitrat ($2 \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 - 3 \text{ RbNO}_3$) $\Omega_Q = 2\pi \cdot (8,1 \pm 0,3) \text{ MHz}$ [Bee+19, S. 194503–4]. Die beiden quadro-

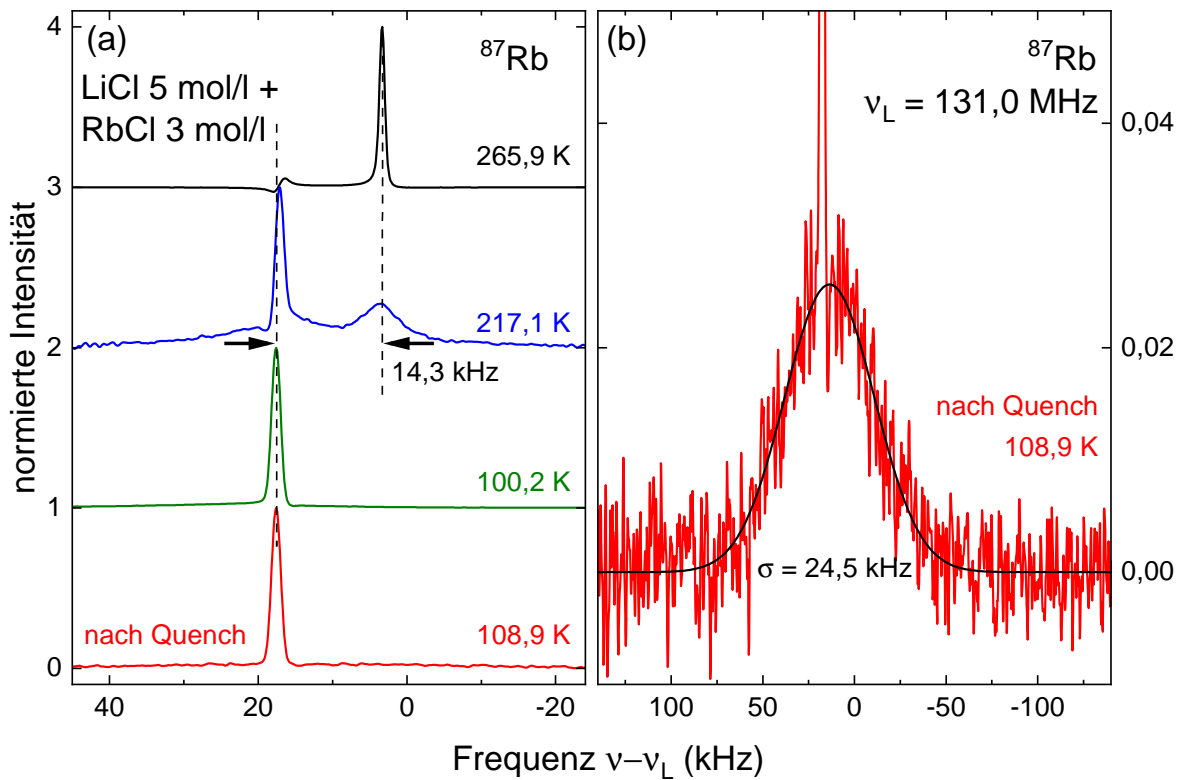


Abbildung 6.6: ^{87}Rb -Spektren einer RbCl-LiCl -Lösung. Das Spektrum bei 265,9 K wurde mit einem 90° -Puls gemessen. Bei tieferen Temperaturen wurden die Spektren mit der Pulsfolge $90^\circ - 30 \mu\text{s} - 180^\circ$ gemessen. Alle hier gezeigten Spektren wurden ohne Protonenkopplung gemessen und mit $\sigma = 2\pi \cdot 250 \text{ Hz}$ apodisiert; eine Entkopplung änderte die Linienform nicht. a) Die oberen drei Spektren wurden während des langsamen Kühlvorgangs aufgenommen, das rot dargestellte Spektrum wurde nach dem Quench gemessen. b) Vergrößerte Darstellung des bei 108,9 K nach einem Quench gemessenen Spektrums. Die Linie ist eine um 13,6 kHz zentrierte Gauß-Funktion mit der im Bild angegebenen Standardabweichung σ .

polaren Produkte stimmen näherungsweise überein.

In Abbildung 6.6a lässt sich bei den Spektren der beiden tiefsten Temperaturen eine leichte Krümmung der Basislinie im gesamten gezeigten Frequenzbereich erahnen. Deshalb ist in Abbildung 6.6b ein Spektrum entsprechend vergrößert dargestellt. Dort kann man eine breite, gaußförmige Komponente mit geringer Intensität erkennen. Nun soll geprüft werden, ob aus dieser breiten Spektrenkomponente mithilfe des Czjzek-Modells [Czj+81] das quadrupolare Produkt bestimmt werden kann. Das Czjzek-Modell beruht auf der Annahme, dass im amorphen Zustand die Ladungsträger annähernd isotrop verteilt sind und für die EFG-Tensorelemente eine Verteilung vorliegt. Es lässt sich zeigen, dass dann das Spektrum der beiden Satellitenübergänge gaußförmig ist [Sto16, S. 176–180]. An das gemessene Spektrum in Abbildung 6.6b wurde eine Gaußfunktion angepasst und aus deren Standardabweichung σ ergibt sich gemäß [Jes+17, S. 19] $\Omega_Q = 2\pi \cdot \sigma \sqrt{20} = 2\pi \cdot 110 \text{ kHz}$ das quadrupolare Produkt, das sich um etwa zwei Größenordnungen von dem Produkt unterscheidet, das aus der Verschiebung der Spektren im Temperaturverlauf berechnet wurde. Das hier bestimmte quadrupolare Produkt ist für einen stark quadrupolar gestörten Kern ungewöhnlich klein. Demzufolge ist vermutlich

die Annahme ungerechtfertigt, dass sich die Ladungsträger, insbesondere die Rb^+ -Ionen, in einer amorphen Umgebung befinden und die Vermutung liegt auch hier nahe, dass die Lösung entmischt.

Mit den zwei zuvor bestimmten Werten für das quadrupolare Produkt und dem VFT-Gesetz für die dielektrischen Relaxationszeiten aus dem Verlustmodul kann mit Gleichung (4.30) der Verlauf der T_1 -Zeiten berechnet werden. Dafür wird eine BPP-Spektraldichte (Gleichung (4.27)) angenommen. Wie Abbildung 6.5 zeigt, liegen die für $\Omega_Q = 2\pi \cdot 8,7 \text{ MHz}$ auf diese Weise berechneten Werte für $T \geq 217 \text{ K}$ in der Größenordnung der Messwerte. Für tiefere Temperaturen stimmen die berechneten Werte vermutlich wegen der Kristallisation der Probe nicht überein.

6.3 Rubidiumchlorid

Im Abschnitt 6.2 wurde eine Mischung von RbCl und LiCl untersucht mit dem Ergebnis, dass die Probe teilweise zur Entmischung neigt. Nun soll geprüft werden, ob eine RbCl -Lösung (ohne LiCl) besser geeignet ist, d. h. mithilfe der dielektrischen Spektroskopie soll eine Konzentrationsreihe untersucht werden. Die maximale Löslichkeit von RbCl in Wasser bei 20°C ist 91 g in $100 \text{ mL H}_2\text{O}$ [AAK08, S. 426], was einem Stoffmengenverhältnis $R = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{RbCl}}} = 7,3$ entspricht. Zur Erstellung von $\text{RbCl}(\text{aq})$ wurden das in Abschnitt 6.2 erwähnte $\text{RbCl}(\text{s})$ und Wasser verwendet. Es wurden Lösungen mit den Massenanteilen 2% ($R = 329$), 10% ($R = 60$), 20% ($R = 27$) und 40% ($R = 10$) untersucht. In ein Rollrandglas wurde RbCl gefüllt und gewogen. Das hinzuzufügende Volumen H_2O wurde mit einer Pipette abgemessen und in das Rollrandglas gegeben. Danach wurde das Rollrandglas geschüttelt, bis sich das RbCl vollständig im Wasser aufgelöst hat.

Die Zelle mit der Probe wurde bei Raumtemperatur in den Probenkopf eingebaut, die erste Messung startete bei 290 K . In 10 K -Schritten bis 110 K wurde die Probe abgekühlt und dielektrische Spektren aufgenommen. Danach wurde die Probe, ausgehend von 115 K , bis auf 295 K wieder erwärmt. Auch beim Erwärmen wurden in 10 K -Schritten Spektren gemessen.

Die dielektrischen Spektren von allen vier Proben sind in Abbildung 6.7 zu finden. Alle vier Proben zeigen Peaks im Kilohertzbereich. Ausgehend von tiefen Temperaturen schiebt sich der Peak mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Verschiebung ist sehr gering: In einem Intervall von etwa 40 K verzehnfacht sich die Peakfrequenz. Die Relaxationsstärke der Peaks nimmt mit steigender Temperatur zu. Weiterhin weist in der Darstellung von Abbildung 6.7 die rechte Flanke des Peaks für alle Proben ungefähr die Steigung -1 auf. Für Glasbildner wäre ein nicht verbreiteter Peak einer strukturellen Relaxation oder einer β -Relaxation sehr ungewöhnlich [Lun+12, S. 122] [Dyr06, S. 957] [Sch90] [Maz77]. Bei den zwei am stärksten konzentrierten Lösungen ist außerdem ein zweiter Peak mit einer höheren Relaxationsstärke sichtbar. Die Peakfrequenz weist eine höhere Temperaturabhängigkeit auf. Bei der Probe $\text{RbCl} \cdot 60 \text{ H}_2\text{O}$ zeigt sich dieser Peak nur im Heizprozess, während des Kühlvorgangs ist in diesem Frequenzbereich nur ein starkes Ansteigen des Verlustes wahrscheinlich aufgrund der Leitfähigkeit zu sehen. Die Spektren von $\text{RbCl} \cdot 329 \text{ H}_2\text{O}$ zeigen Schultern, die auf einen Peak hinweisen können. Aus den Peaks wurden Relaxationszeiten mithilfe der Gleichungen (2.10) und (2.11) bestimmt. Die Relaxationszeiten sind in Abbildung 6.8 zu finden. In dieser Arrhenius-Darstellung zeigen die

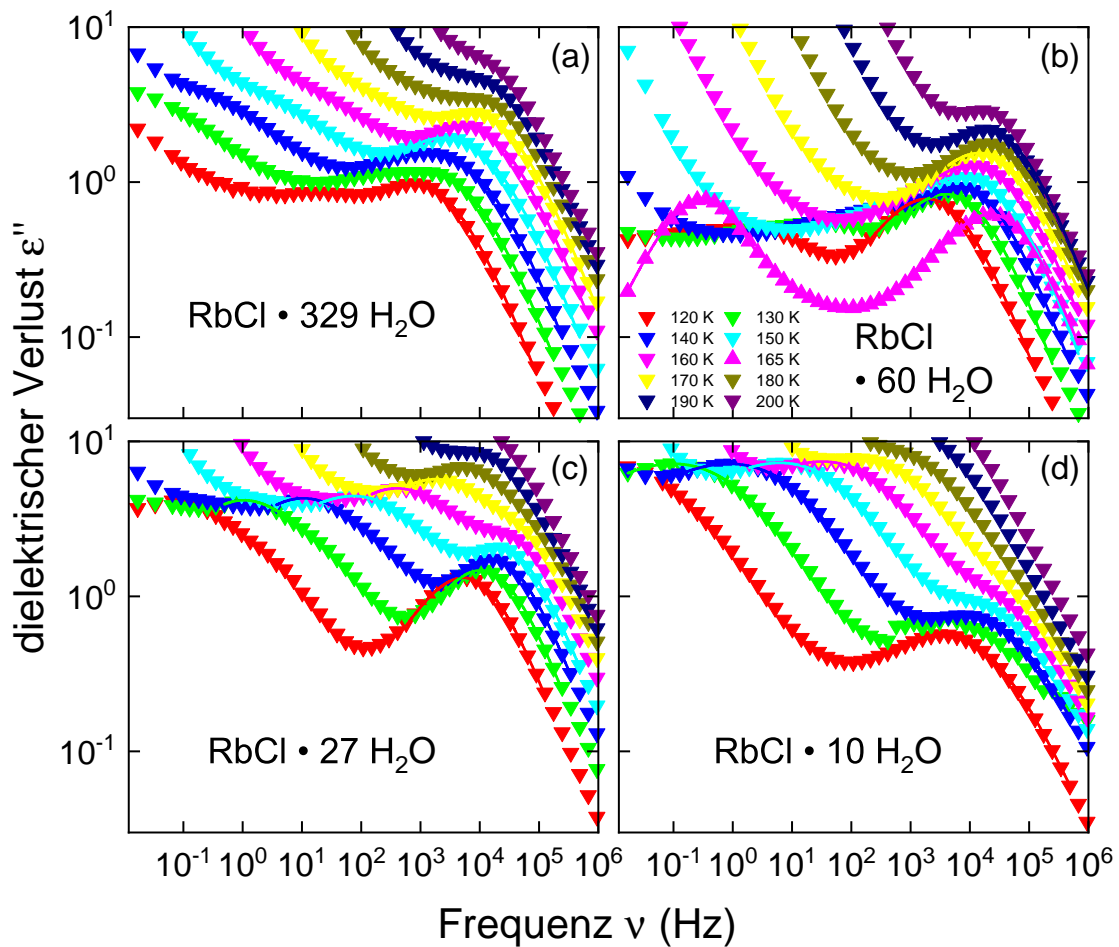


Abbildung 6.7: Dielektrische Verlustspektren von RbCl(aq). Es sind Spektren der Kühlvorgänge ausgehend von 290 K gezeigt. Weil für die Probe RbCl · 60 H₂O die Spektren der Heiz- und Kühlvorgänge sich stark unterscheiden, ist in (b) zusätzlich ein Spektrum des Heizvorgangs bei 165 K gezeigt. Die Linien sind Anpassungen der Havriliak-Negami-Funktion (2.10). Die Legende in (b) gilt für alle Teilgraphiken. Zur besseren Vergleichbarkeit sind alle Achsen identisch skaliert.

Relaxationszeiten aller Proben eher lineare Verläufe. Teilweise lassen sich Unterschiede zwischen den Heiz- und Kühlprozessen ausmachen, die vielleicht auf eine Entmischung hinweisen. An die Relaxationszeiten wurden Arrhenius-Funktionen (Gleichung (2.12)) angepasst, die in der Abbildung 6.8 als Linien zu finden sind. Die Energiebarrieren liegen ungefähr in dem Bereich, wie sie auch von Wasser bzw. Clathrat-Hydraten bekannt sind [GKF05, S. 014304–7] [Nel+10, S. 224206–4].

Für alle vier RbCl(aq)-Proben wird zusätzlich in den Spektren bei einer festen Frequenz der dielektrische Verlust ausgelesen und in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Deutlich erkennbar ist zwischen ungefähr 250 K und 260 K ein starkes Ansteigen des dielektrischen Verlustes, was darauf hinweist, dass wahrscheinlich in diesem Temperaturbereich die Probe schmilzt bzw. kristallisiert.

Zusammenfassend zeigt die Untersuchung einer Konzentrationsreihe von wässrigen RbCl-

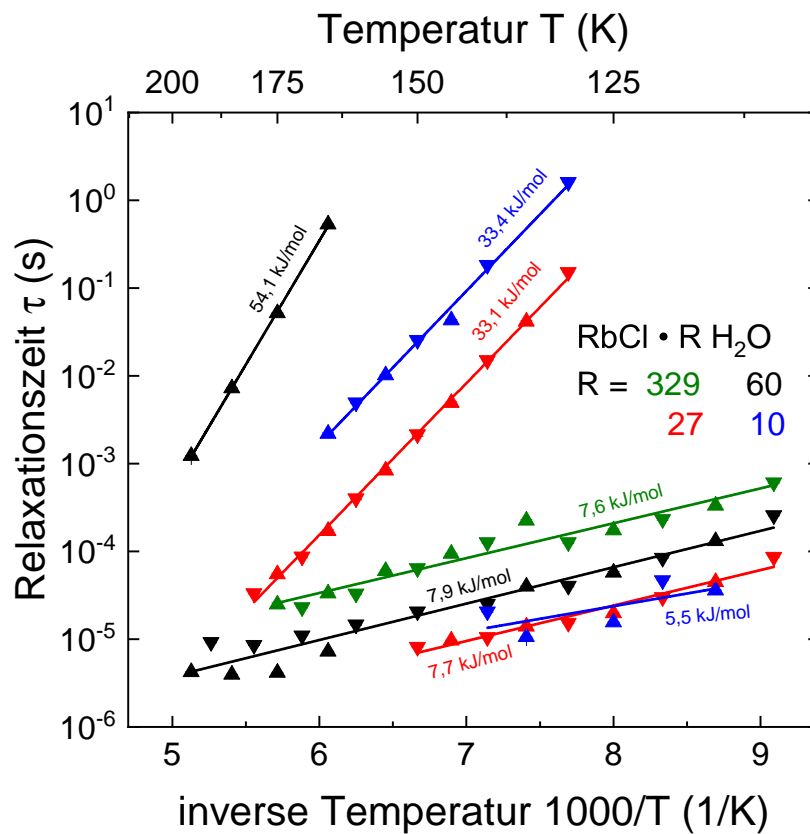


Abbildung 6.8: Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeiten von wässrigen RbCl-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen. Während der Heizprozesse ermittelte Relaxationszeiten sind mit nach oben weisenden Dreiecken gekennzeichnet und während der Kühlprozesse gemessene Relaxationszeiten sind durch nach unten weisende Dreiecke dargestellt.

Lösungen, dass alle Lösungen kristallisieren und deshalb nicht als Modellsystem für die Untersuchung der Wasser- und Ionendynamik in amorphen Substanzen geeignet sind.

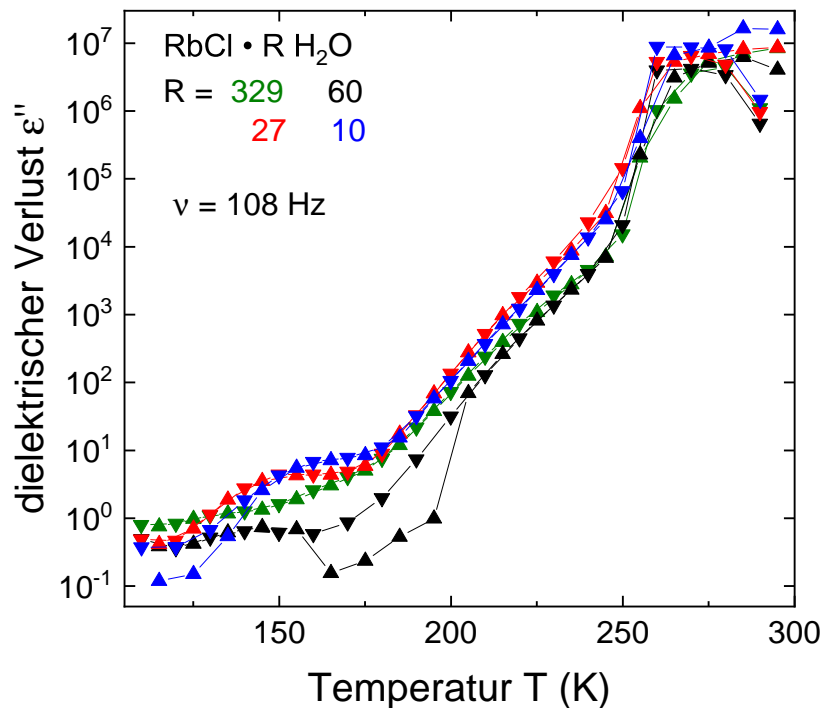


Abbildung 6.9: Dielektrischer Verlust von RbCl(aq) -Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur für $\nu = 108 \text{ Hz}$. Nach oben weisende Dreiecke markieren Daten, die beim Heizen gemessen wurden und mit nach unten weisenden Dreiecken sind Daten markiert, die während eines Kühlvorgangs gemessen wurden.

6.4 Rubidiumnitrat

Als weiteres Rubidiums Salz wird Rubidiumnitrat (RbNO_3) untersucht. Eine eutektische Mischung ist bei einem Massenanteil RbNO_3 von ungefähr 14,8 % in Lösung mit Wasser gegeben [CI08, S. 640]. Es entspricht dem Stoffmengenverhältnis $\text{RbNO}_3 \cdot 47 \text{ H}_2\text{O}$. Dieses Mischungsverhältnis wird auch für die in diesem Abschnitt thematisierten Messungen verwendet. Analog zu den RbCl(aq) -Proben wurde auch diese Probe bei Raumtemperatur zunächst in einem Rollrandglas gemischt und anschließend in die Dielektrizitätszelle pipettiert. Das RbNO_3 mit einer Reinheit von 99,7 % wurde bei Aldrich erworben.

Weil erwartet wird, dass die Probe aufgrund der gelösten Ionen eine hohe Leitfähigkeit aufweist, werden drei Metallmuttern in der dielektrischen Probenzelle (Durchmesser 18 mm) wie in [Tho18, S. 24] beschrieben zur Erhöhung des Plattenabstandes und damit zur Erhöhung der Impedanz der Zelle platziert. So erhöht sich die Leitfähigkeitsgrenze, d. h. die höchste, messbare Leitfähigkeit. Außerdem wird als externes, elektrisches Feld eine Spannung von 0,1 V und nicht, wie ansonsten üblich, 1,0 V angelegt, um die Elektrodenpolarisation möglichst gering zu halten.

Nach dem Einbau bei Raumtemperatur erfolgte die erste Messung bei 290 K. Daraufhin wurde bis 110 K die Proben­temperatur zunächst verringert und dann von 115 K bis auf 295 K die Probe wieder erwärmt. In 10 K-Schritten wurden dielektrische Spektren gemessen. Die Kühlrate von 290 K auf 110 K betrug etwa $-6,4 \cdot 10^{-3} \text{ K/s} \approx 23 \text{ K/h}$. Die Heizrate war mit

der Kühlrate betragsmäßig ungefähr identisch. In einem zweiten Versuch wurde die Zelle mit dem Probenkopf in flüssigen Stickstoff eingetaucht. Dabei kühlte sich die Probe von 295 K auf 78 K mit der Rate $-2,7\text{ K/s}$ ab. Dann wurde die Probe in den Kryostaten eingebaut und ausgehend von einer ersten Messung bei 110 K schrittweise erwärmt.

Der dielektrische Verlust der Spektren bei 108 Hz ist in Abbildung 6.10 im Temperaturverlauf gezeigt. Abhängig von der Kühlrate unterscheiden sich die Verluste deutlich. Alle Kurven zeigen aber einen Sprung um etwa vier Dekaden im Temperaturbereich 250 K bis 270 K. Dieser Sprung weist auf eine Kristallisation bzw. ein Schmelzen der Probe hin. Die Probe, die gequenchet wurde, zeigt in Abbildung 6.10 bei etwa 200 K einen Peak. Dieser Relaxationsprozess soll genauer untersucht werden. In Abbildung 6.11 sind dielektrische Spektren zu finden. Zwischen 160 K und 220 K ist ein Peak zu sehen, für 230 K ist eine Schulter erkennbar. An die Peaks wurde eine Havriliak–Negami-Funktion (Gleichung (2.10)) mit $\alpha \approx 0,7$ und $\alpha \cdot \gamma \approx 1$ angepasst. Die gemäß Gleichung (2.11) resultierenden Relaxationszeiten sind in Abbildung 6.12 zu finden. Die Relaxationszeiten zeigen im Arrhenius-Diagramm 6.12 einen gekrümmten Verlauf, der sich mit einer VFT-Funktion (Gleichung (2.13)) mit den Parametern $B = (1400 \pm 200)\text{ K}$, $T_0 = (81 \pm 7)\text{ K}$, $\lg(\tau_0/1\text{s}) = 8,0 \pm 0,5$ beschreiben lässt; es folgt $T_g = 141\text{ K}$. Der Verlauf der Relaxationszeiten weist darauf hin, dass die Lösung in diesem Temperaturbereich im unterkühlten Zustand war.

Insgesamt lässt sich die wässrige Rubidiumnitratlösung $\text{RbNO}_3 \cdot 47\text{ H}_2\text{O}$ mit einer Kühlrate $\geq -2,7\text{ K/s}$ in einen unterkühlten Zustand überführen und sollte zukünftig mithilfe der NMR

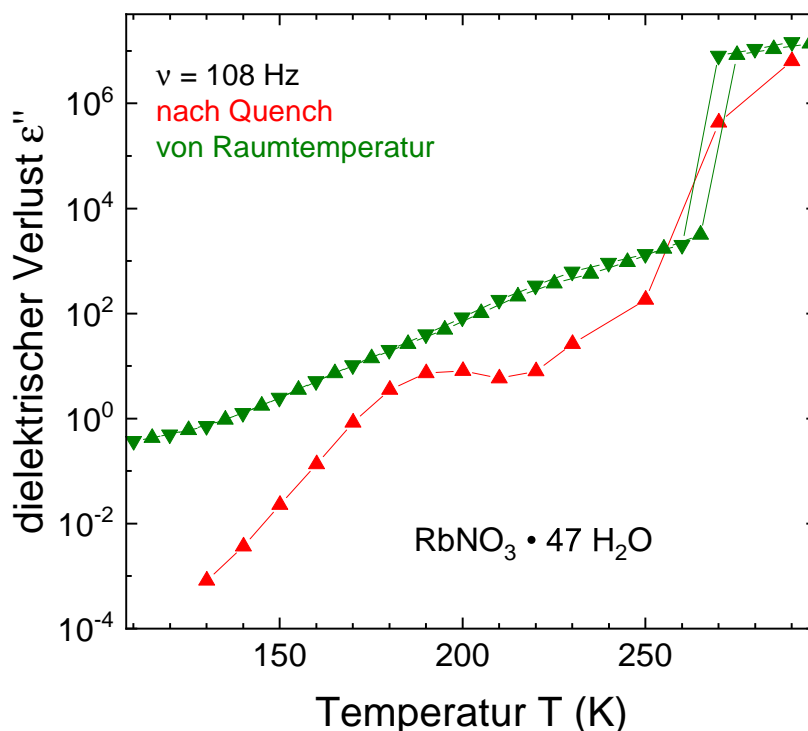


Abbildung 6.10: Dielektrischer Verlust bei $\nu = 108\text{ Hz}$ für die Probe $\text{RbNO}_3 \cdot 47\text{ H}_2\text{O}$. Mit nach oben weisenden Dreiecken sind Daten gekennzeichnet, die beim Heizen gemessen wurden und mit nach unten weisenden Dreiecken Daten, die beim Kühlen gemessen wurden.

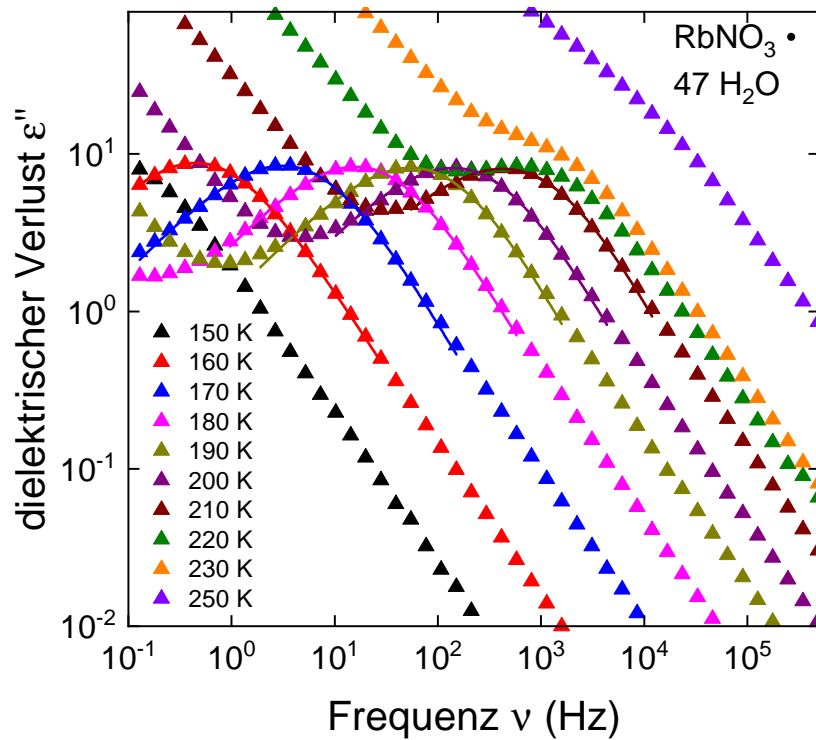


Abbildung 6.11: Dielektrische Spektren von $\text{RbNO}_3 \cdot 47\text{H}_2\text{O}$. Alle Spektren wurden nach einem Quench gemessen. Die Linien sind Anpassungen der Havriliak–Negami-Funktion (Gleichung (2.10)).

untersucht werden. Die Probe kristallisiert jedoch ab etwa 250 K. Im Temperaturbereich $T \leq 250\text{ K}$ gilt für die dielektrischen Relaxationszeiten $\tau > 0,03\text{ ms}$. Unter der Annahme, dass das quadrupolare Produkt des Kerns ^{87}Rb in Calcium-Rubidium-Nitrat $\Omega_Q = 2\pi \cdot (8,1 \pm 0,3)\text{ MHz}$ [Bee+19, S. 194503–4] und in $\text{RbNO}_3(\text{aq})$ identisch ist, ergeben sich aus dem VFT-Gesetz und den Gleichungen (4.30), (4.29) die in Abbildung 6.12 als Linie dargestellten longitudinalen Spin-Relaxationszeiten. Wegen der geringen Ankloppfrequenz der dielektrischen Relaxationszeiten sind die T_1 - und T_2 -Minima wahrscheinlich nicht experimentell zugänglich. Abhängig von den Breitenparametern der Spektraldichte und weiteren, hier unberücksichtigten Relaxationsmechanismen wie der Dipolwechselwirkung, können stimulierte Echo-Experimente an schnell abgekühltem $\text{RbNO}_3 \cdot 47\text{H}_2\text{O}$ möglich sein.

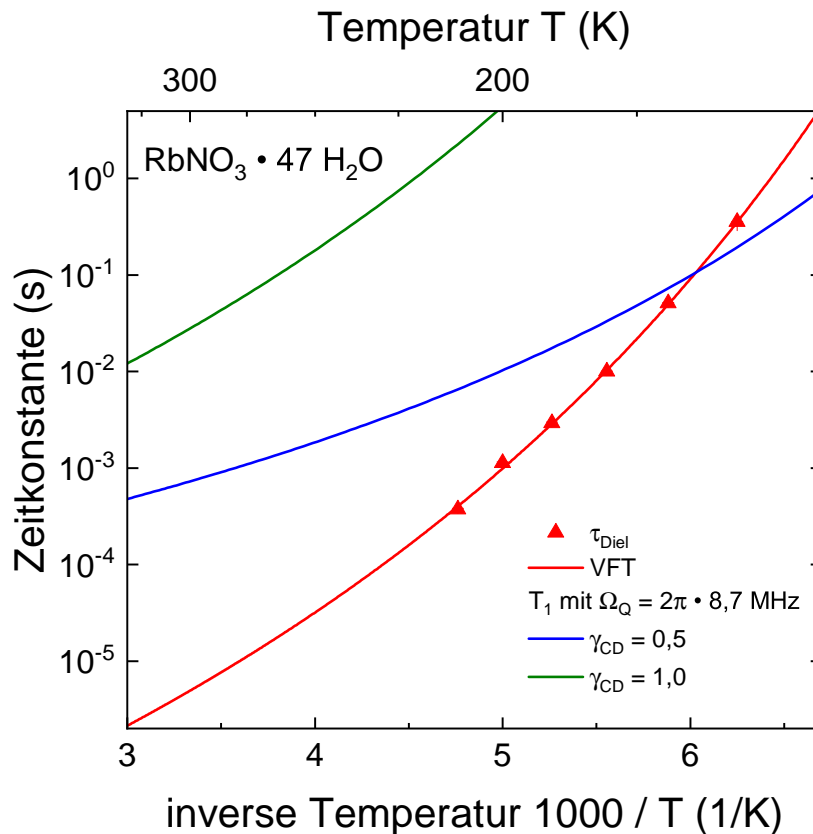


Abbildung 6.12: Dielektrische Relaxationszeiten von $\text{RbNO}_3 \cdot 47 \text{H}_2\text{O}$, die aus den in Abbildung 6.11 gezeigten Spektren bestimmt wurden. Die Probe wurde gequenchet. Die rote Linie ist eine Anpassung des VFT-Gesetzes (Gleichung (2.13)). Die weiteren Linien sind aus dem VFT-Gesetz bestimmte T_1 -Zeiten bei $\nu_{L,^{87}\text{Rb}} = 131,0 \text{ MHz}$ für zwei verschiedene Cole-Davidson-Parameter.

6.5 Zusammenfassung

Mit dem Ziel, Salzlösungen zu finden, die sich gut unterkühlen lassen und so NMR-Experimente an stark quadrupolar gestörten Kernen in der unterkühlten Flüssigkeit und im Glas ermöglichen, wurden wässrige Rubidiumsazlösungen mithilfe der dielektrischen Spektroskopie und der ^{87}Rb -NMR untersucht.

Vier verschiedene Konzentrationen von $\text{RbCl}(\text{aq})$ kristallisierten während der dielektrischen Messungen. Die eutektische Mischung $\text{RbNO}_3 \cdot 47 \text{H}_2\text{O}$ ließ sich mit der Kühlrate $-2,7 \text{ K/s}$ in einen amorphen Zustand bringen, beim Aufwärmen setzte ab ca. 200 K die Kristallisation ein. Eine unterkühlte Lösung mit $5 \text{ mol/L LiCl} + 3 \text{ mol/L RbCl}$ entmischt und die Rb^+ -Ionen werden vermutlich nicht oder nur kaum in die amorphe Matrix eingebaut. Somit erweist sich insgesamt nur $\text{RbNO}_3 \cdot 47 \text{H}_2\text{O}$ als eingeschränkt geeignet und muss zukünftig mit der ^{87}Rb -NMR untersucht werden.

7 Untersuchung des Debye-Prozesses von Phenol

Viele Ergebnisse dieses Projekts wurden im Artikel [Hof+23] veröffentlicht, daher sind große Teile der Publikation auch Gegenstand dieses Kapitels.

7.1 Literaturüberblick und Motivation

Alkohole sind organische Verbindungen, bei denen eine Hydroxygruppe mit einem aliphatischen Rest verbunden ist [SH22, S. 209]. Systematisch werden sie als Alkanole bezeichnet [SH22, S. 209]. Eng verwandt mit den (aliphatischen) Alkoholen sind die Phenole, bei denen die Hydroxygruppe mit einem Aromaten verbunden ist [SH22, S. 209]. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen können sowohl in unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern als auch in Kristallen zur Entstehung von supramolekularen Strukturen führen [SH22, S. 210–211], die sich abhängig von der molekularen Struktur, insbesondere abhängig von der Position der Hydroxygruppe, unterscheiden [Dan68] [Wik+16] [TM01]. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf Glasbildnern und deshalb werden im Folgenden, soweit nicht ausdrücklich erwähnt, (unterkühlte) Flüssigkeiten und Gläser betrachtet.

Die intermolekularen Netzwerke führen dazu, dass z. B. in der dielektrischen Spektroskopie ein Debye-Prozess zusätzlich zur strukturellen Relaxation detektiert werden kann. Lange Zeit wurde vermutet, dass der Debye-Prozess ausschließlich in der dielektrischen Spektroskopie sichtbar ist [PKP13] [FRC10]. Jedoch lässt sich der Debye-Prozess beispielsweise auch in der NMR [Gai+10] oder der Rheologie [Gai+14a] nachweisen.

Eine mögliche Erklärung für den Debye-Prozess liefert das Modell der transienten Ketten [Gai+10]. Dabei sind die Dipolmomente der Hydroxygruppen in Ketten angeordnet, sodass ein supramolekulares Dipolmoment entsteht. Moleküle können sich an den Enden dieser Ketten anschließen und von der Kette lösen, daher die Bezeichnung „transient“. Die Bewegung des End-zu-End-Dipolmomentvektors führt in diesem Modell zu der Debye-Relaxation, die langsamer als die strukturelle Relaxation ist. [Gai+10]

In organischen Molekülen, die einen Phenylring und eine Hydroxygruppe aufweisen, kann der Phenylring die Bildung von intermolekularen Verbindungen der Hydroxygruppen sterisch behindern [KVJ01]. Die Stärke des Debye-Prozesses im Vergleich zur Intensität des Alpha-Prozesses hängt von der Molekülgeometrie ab. Je näher sich Phenylring und Hydroxygruppe sind, desto größer ist die sterische Hinderung [Gre+22]. So nimmt beispielsweise bei Phenylpropanolen die Intensität des Debye-Prozesses ab, je näher sich der Phenylring an der Hydroxygruppe befindet [Böh+19]. Früher ging man sogar davon aus, dass 1-Phenyl-1-propanol keine Überstrukturen ausbildet [JKV01]. Auch die homologe Reihe der Phenylalkohole $C_6H_5-(CH_2)_n-OH$ wurde für $n = 1$ bis 7 [Sos+21] bzw. für $n = 2$ bis 6 [Tar+23] [Cza+23] untersucht. Mit zunehmender Alkylkettenlänge werden die supramolekularen Strukturen der Phenylalkohole stabiler [Sos+21, S. 23802]. Zudem konnte durch den Vergleich von dielektrischen und rheologischen Spektren

festgestellt werden, dass der dominante Relaxationsprozess in der Dielektrik eine Superposition von einem Debye-artigen und einem Alpha-Prozess ist [Tar+23].

Phenol (PhOH), d. h. der Fall $n = 0$ der Phenylalkohole, wurde bisher nicht untersucht und ist insbesondere interessant, weil wegen der direkten Verbindung von Hydroxygruppe und Phenylring die größte sterische Hinderung zu erwarten ist und daher fraglich ist, ob sich supramolekulare Strukturen bilden können. Diese Frage soll in diesem Kapitel beantwortet werden.

PhOH wurde möglicherweise bisher nicht untersucht, weil kein Glaszustand von reinem PhOH bekannt ist, sondern nur zwei verschiedene Kristallstrukturen [ZBZ88] [All+02] [JLM20]. Auch ein eigener Versuch, PhOH in einen Glaszustand zu überführen, indem ein mit PhOH gefülltes NMR-Röhrchen von ungefähr 350 K auf 77 K mit einer Rate von mehr als 15 K/s abgekühlt wurde, lieferte kristallines PhOH. Weil aber Glaszustände von PhOH in Lösung mit wasserstoffbrückenbindenden Flüssigkeiten bekannt sind [ASS78] [Guo+13] [Mic+13] [DA18], bietet es sich an, PhOH in Lösung zu untersuchen. Der glasbildende Mischungspartner sollte für diese Untersuchungen jedoch selbst keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Weil PhOH polar ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich eher in einem polaren Lösungsmittel löst. Die Wahl fiel auf den dipolar aprotischen van-der-Waals-Glasbildner Propylencarbonat (PC, systematischer Name 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on).

PC ist eine sehr schwache Base [Izu+77], PhOH eine schwache Säure [SH22, S. 566]. Daher stellt sich die Frage, ob eine Reaktion der beiden Mischungspartner untereinander stattfindet. Eine Reaktion zwischen beiden Molekülen ist nur unter Zuhilfenahme eines Katalysators bei 180 °C für 6,25 h dokumentiert [Kao+19, S. 3642]. Daraus lässt sich schließen, dass die beiden Moleküle im Rahmen dieser Experimente nicht miteinander reagieren. Abgesehen von der Konzentrationsreihe in der dielektrischen Spektroskopie wird das Stoffmengenverhältnis 1:1 gewählt. Soweit nicht explizit anders erwähnt, beziehen sich alle Ergebnisse auf das Verhältnis 1:1.

PC weist ein Dipolmoment von etwa 5 D auf [KL58, S. 1937] [Kim78, S. 145] [BJ11]. Das Dipolmoment von PhOH unterscheidet sich abhängig vom Zustand und gegebenenfalls vom Mischungspartner: Von flüssigem PhOH und PhOH in Lösung wird das Dipolmoment mit ungefähr 1,5 D bis 2,5 D angegeben [Bar+09] [MMK98] [MCB03].

Weil das Dipolmoment von PC größer als das Dipolmoment von PhOH ist, werden die dielektrischen Spektren auch wahrscheinlich von dem Signal dominiert sein, das von PC verursacht wird. Deswegen werden zusätzlich zu den dielektrischen auch scherrheologische Experimente durchgeführt, weil die rheologischen Spektren nicht durch die Dipolmomente beeinflusst werden. Darüber hinaus werden mit der NMR Mischungen aus ringdeuteriertem PC mit nicht markiertem PhOH sowie nicht markiertem PC mit ringdeuteriertem PhOH untersucht, sodass hier die Dynamik der Mischungspartner analysiert werden kann. Die ^{17}O -NMR an entsprechend markiertem Phenol in Lösung mit nicht markiertem PC kann zudem Einblicke in die Dynamik des wasserstoffbrückenbindenden Molekülteils geben.

7.2 Experimentelle Details

Informationen zu den Versuchsaufbauten sind in den Abschnitten 2.2, 3.2 und 4.5 zu finden.

Nicht isotopenmarkiertes PC wurde bei Alfa Aesar gekauft, das nicht markierte PhOH stammt von Sigma Aldrich. Beide Proben weisen eine nominelle Reinheit von 99 % auf. Phenol-2,4,6-d₃ mit dem Anreicherungsgrad ≥ 98 atom% wurde bei Sigma Aldrich erworben. Ringdeuteriertes PC-d₃ stammt aus der Charge, die auch für [Qi+00] verwendet wurde. Ph¹⁷O¹⁷H von Eurisotop ist zu 35,8 atom% angereichert und weist eine Reinheit von ≥ 98 % auf. Die Strukturformeln der Moleküle sind in Abbildung 7.1 zu finden.

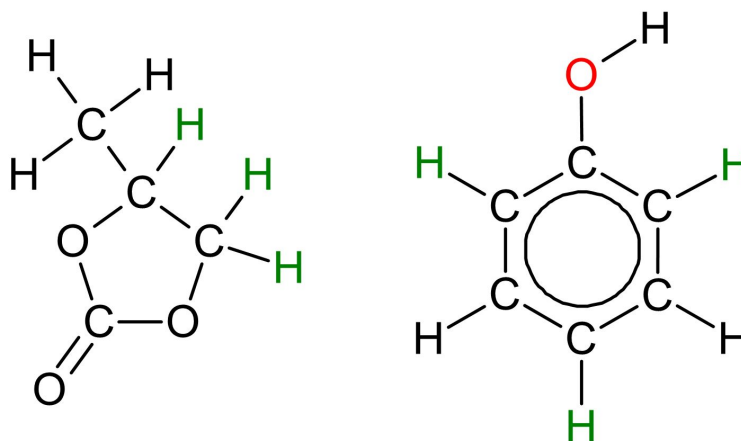


Abbildung 7.1: Strukturformeln von Propylencarbonat (links) und Phenol (rechts). In den untersuchten ringdeuterierten Proben wurden die grün markierten Protonen durch Deuteronen ersetzt. Das ¹⁷O-Atom im Phenol befindet sich an der rot markierten Stelle. Die Strukturformeln wurden mit dem Programm ChemSketch 2021.2.1 erstellt [Adv21].

Die Proben für die Dielektrik und NMR wurden unter einem Abzug direkt in der Dielektrizitätszelle bzw. dem NMR-Röhrchen präpariert. Dazu wurde zunächst das kristalline PhOH abgewogen und anschließend das Volumen PC mit einer Pipette hinzugefügt. Nach leichtem Schütteln des NMR-Röhrchens oder Rühren mit der oberen Platte der Dielektrizitätszelle löste sich das PhOH vollständig im PC auf. Die Probe für die rheologischen Experimente wurde in einem Rollrandglas präpariert und dann auf die untere Platte des Rheometers pipettiert.

Alle Ergebnisse beziehen sich auf äquimolare Mischungen von PC und PhOH, sofern nicht explizit anders angegeben. Falls Proben isotopenmarkiert sind, wird dies im Folgenden ebenfalls angegeben.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Dielektrische Spektroskopie

Für die dielektrischen Experimente wurde die Probenzelle mit einer äquimolaren Mischung von PC und PhOH bei Raumtemperatur in den Kryostaten eingebaut und ausgehend von 290 K bis 110 K in 10 K-Schritten Spektren gemessen. Anschließend wurde die Probe wieder aufgewärmt, dabei wurden bei 115 K bis 285 K ebenfalls in 10 K-Schritten dielektrische Spektren aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 7.2 zu finden.

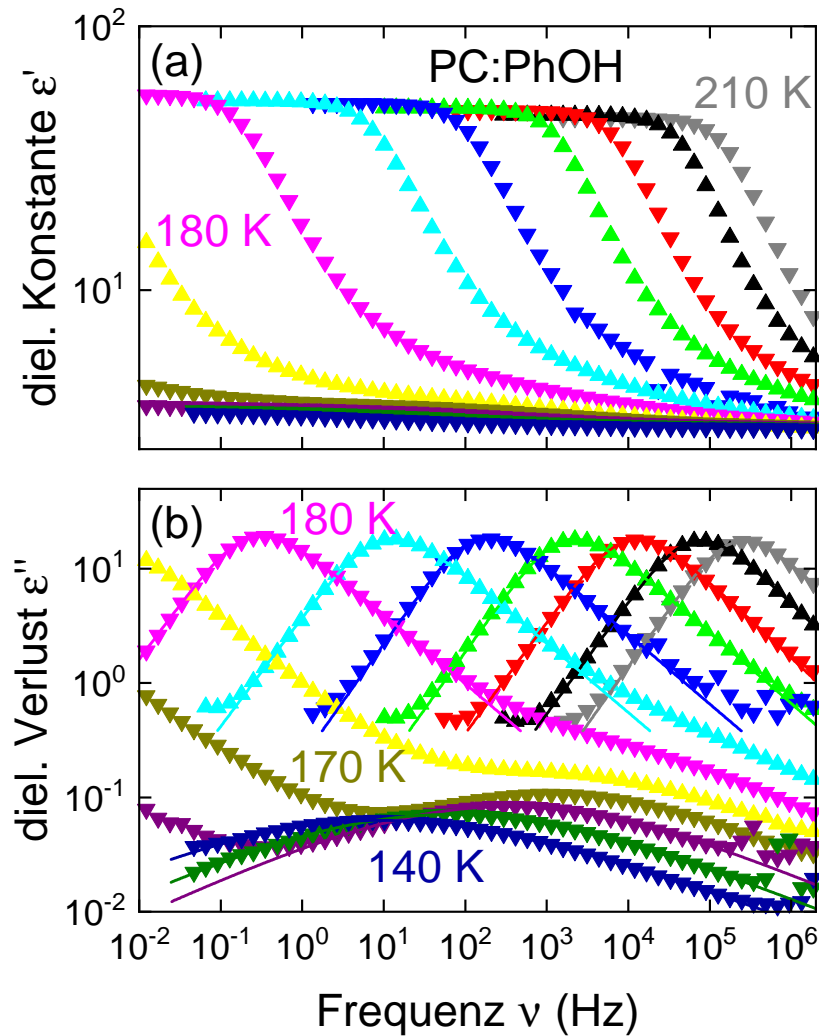


Abbildung 7.2: Real- (a) und Imaginärteil (b) der dielektrischen Funktion $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ einer äquimolaren PC:PhOH-Mischung. Die Linien sind Anpassungen der Funktion (2.10) im Cole–Davidson-Grenzfall für den Hauptprozess und im Cole–Cole-Grenzfall für den β -Prozess. Im Temperaturbereich zwischen 140 K und 170 K sind die Daten in 10 K-Schritten gezeigt, bei höheren Temperaturen in 5 K-Schritten. Nach oben weisende Dreiecke markieren Daten, die beim Heizen gemessen wurden und nach unten weisende Dreiecke sind Messwerte, die während des Kühlprozesses aufgenommen wurden. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

Zwischen 180 K und 210 K sind im verfügbaren Frequenzbereich Verlustpeaks sowie entsprechende Stufen im Realteil sichtbar. Bei tieferen Temperaturen zeigt sich ein symmetrisch verbreiteter Peak, der eine um etwa zwei Größenordnungen geringere Relaxationsstärke aufweist; dieser Relaxationsprozess kann als Johari-Goldstein- β -Relaxation bezeichnet werden. Der asymmetrisch verbreiterte Hauptprozess lässt sich mit einer Cole–Davidson-Funktion (Gleichung (2.9)) mit $\gamma = 0,60 \pm 0,05$ beschreiben. Dieser Cole–Davidson-Parameter stimmt nahezu mit dem Wert überein, der für reines PC ($\gamma = 0,66$ [JNH91, S. 766]) gemessen wurde.

An die Peaks des β -Prozesses wird eine Cole–Cole-Funktion (Gleichung (2.8)) mit $\alpha = 0,33 \pm 0,03$ angepasst.

Die dielektrischen Spektren der Probe mit äquimolarem Mischungsverhältnis sollen nun mit den Spektren anderer Mischungsverhältnisse verglichen werden. Dazu werden zunächst Masterkurven erstellt. Zur Erstellung einer Masterkurve der dielektrischen Spektren wird ähnlich wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben verfahren. Aus der Position des Peakmaximums vom Hauptprozess ergeben sich horizontale Verschiebungsfaktoren. So werden die Spektren entlang der Frequenzachse verschoben, sodass alle Peaks übereinander liegen. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.3e gezeigt. Insgesamt zeigt sich im ausgewählten Temperatur- und Frequenzbereich eine sehr gute Übereinstimmung der Spektren. In Abbildung 7.3 sind außerdem weitere Masterkurven von Proben mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zu finden. In den Masterkurven für einen PhOH-Anteil von maximal 50 % weist die rechte Seite des Peaks in doppelt-logarithmischer Darstellung die Steigung $\approx -0,6$ auf. Die Spektren für $\text{PC}_{0,25}:\text{PhOH}_{0,75}$ sind mit der Steigung $\approx -0,5$ etwas breiter. Außerdem fällt auf, dass die Relaxationsstärke mit abnehmendem PC-Anteil sinkt.

Um den Verlauf der Relaxationsstärke in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu analysieren, wurde bei 180 K, hier ist im verfügbaren Frequenzbereich für alle Mischungsverhältnisse ein Peak sichtbar, die Höhe der Stufe im Realteil ausgelesen. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.4 zu finden. Außer für $\text{PC}_{0,25}:\text{PhOH}_{0,75}$ ist die Relaxationsstärke linear abhängig vom Stoffmengenverhältnis, was mit der Geraden in Abbildung 7.4 illustriert wird. Weiterhin zeigt sich in Abbildung 7.4 auch, dass mit steigendem PhOH-Anteil die Dynamik um bis zu fünf Dekaden verlangsamt. Dieser Trend bestätigt sich auch im Arrhenius-Diagramm, siehe Abbildung 7.5. Eine Ausnahme bei diesem Trend bildet auch hier die Probe $\text{PC}_{0,25}:\text{PhOH}_{0,75}$. Die verminderte Relaxationsstärke sowie die Relaxationszeit, die ungefähr mit der Relaxationszeit von $\text{PC}_{0,5}:\text{PhOH}_{0,5}$ übereinstimmt, weisen darauf hin, dass sich möglicherweise das PhOH im PC bei einem Stoffmengenanteil von $x_{\text{PhOH}} = 0,75$ nicht vollständig löst. Die Spektren selbst (Abbildung 7.3f) weisen aber nicht auf eine Entmischung hin.

Wie in Abschnitt 7.1 erwähnt, zeigen viele Alkohole zusätzlich zum α -Prozess einen Debye-Prozess in den dielektrischen Spektren. Abhängig von beispielsweise der Molekülgeometrie sind die α - und Debye-Peaks im Spektrum verschieden stark getrennt und unterscheiden sich auch im Verhältnis der Relaxationsstärken. Manchmal ist nur ein Verlustpeak erkennbar, der als Superposition von mehreren Peaks verstanden werden kann. So wurden bei verschiedenen Alkoholen die Peaks in jeweils einen Debye- und α -artigen Prozess zerlegt [Böh+19] [GTR21] [MGH23] [Tar+23]. Analog dazu soll nun überprüft werden, ob sich auch die Spektren von PC:PhOH auf diese Weise zerlegen lassen. Wie Abbildung 7.6 zeigt, ist es möglich, den dielektrischen Hauptpeak als Superposition von einem Debye- und einem α -artigen Prozess zu verstehen.

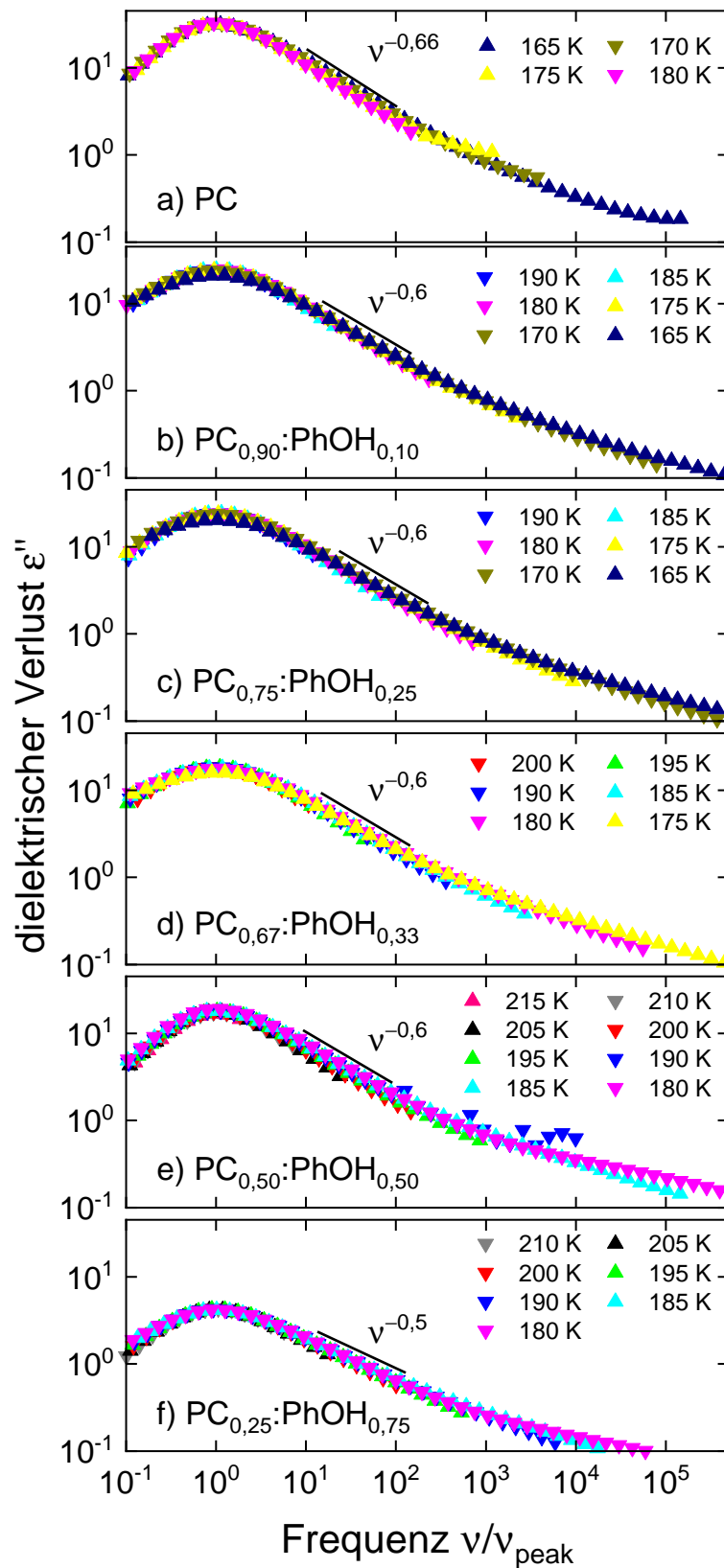


Abbildung 7.3: Masterkurven der dielektrischen Spektren von Mischungen aus PC und PhOH für verschiedene Stoffmengenverhältnisse (b – f) sowie für reines PC (a). Die Faktoren zur Verschiebung der Spektren in horizontaler Richtung wurden auf Grundlage der Ergebnisse der Anpassung einer Havriliak–Negami-Funktion (2.10) an die Spektren ermittelt. Alle Teilgraphiken sind identisch skaliert. Die Probe PC_{0,25}:PhOH_{0,75} ist vermutlich teilkristallisiert.

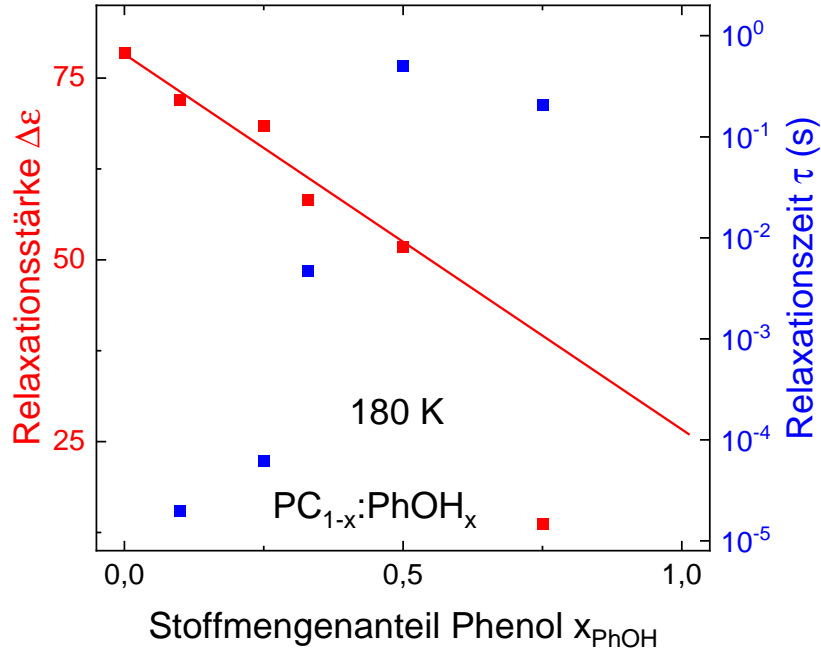


Abbildung 7.4: Isothermer Vergleich der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ (rot) und der Relaxationszeiten τ (blau) der dielektrischen Hauptprozesse in Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis verschiedener PC:PhOH-Mischungen. Die rote Linie hebt den linearen Trend der Relaxationsstärke hervor. Alle Daten wurden aus den dielektrischen Spektren bei 180 K ermittelt.

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Anpassungen von VFT- und Arrhenius-Funktionen an die in Abbildung 7.5 gezeigten Relaxationszeiten.

Probe	T_0 (K)	B (K)	$\lg(\tau_0/1\text{s})$	$E_{A,\beta}$ (kJ/mol)	$\lg(\tau_{0,\beta}/1\text{s})$
PC _{0,90} :PhOH _{0,10}	133 ± 5	970 ± 250	-15,1 ± 1,5	---	---
PC _{0,75} :PhOH _{0,25}	132 ± 3	1100 ± 150	-14,6 ± 0,7	33 ± 4	-13,2 ± 1,6
PC _{0,67} :PhOH _{0,33}	136 ± 6	1200 ± 300	-15,0 ± 1,4	30,6 ± 2,0	-12,9 ± 0,7
PC _{0,50} :PhOH _{0,50}	140 ± 3	1300 ± 100	-14,0 ± 0,4	33,1 ± 1,0	-14,1 ± 0,2
PC _{0,25} :PhOH _{0,75}	141 ± 5	1200 ± 300	-13,5 ± 0,7	30,1 ± 1,7	-13,1 ± 0,6

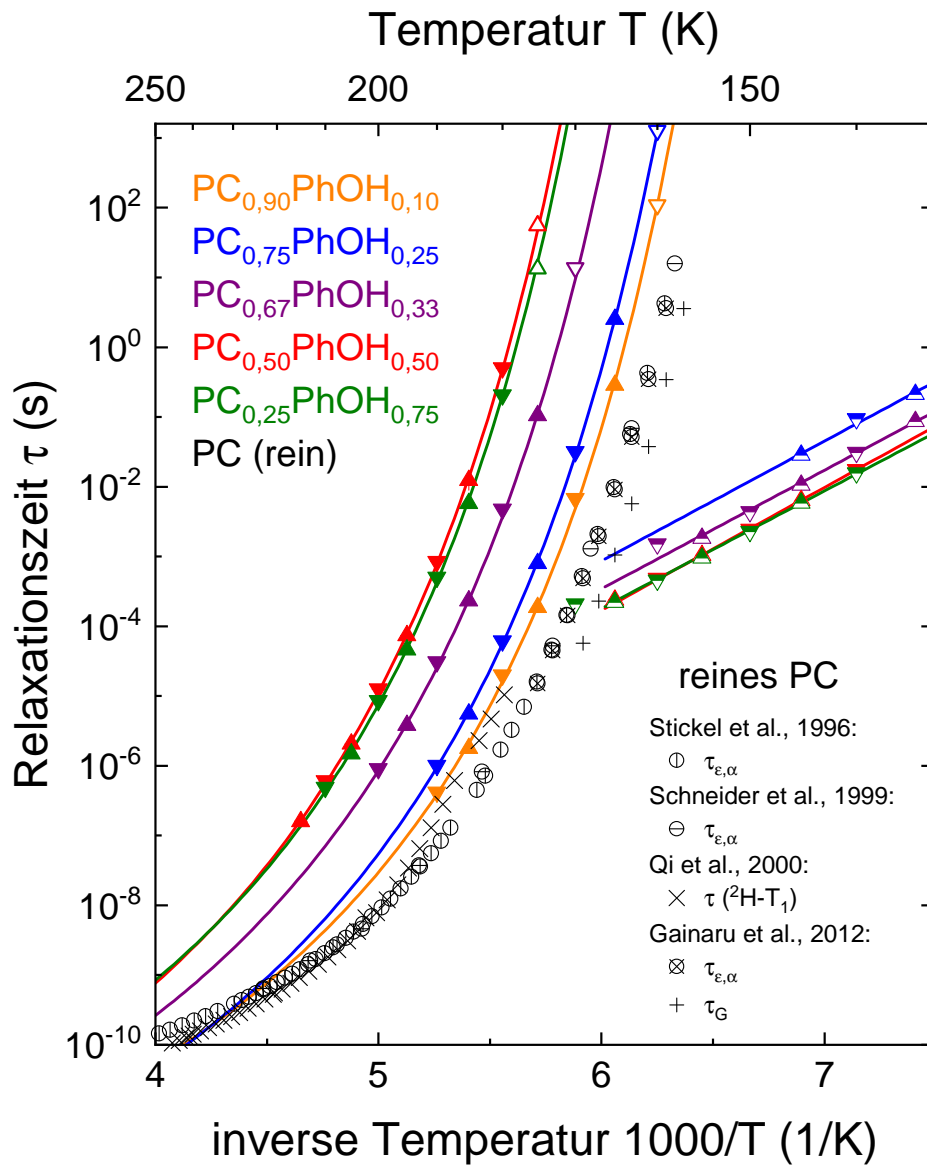


Abbildung 7.5: Dielektrische Relaxationszeiten der PC:PhOH-Mischungen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen. Die mithilfe von Anpassungen der Havriliak–Negami-Funktion (Gleichung (2.10)) ermittelten Relaxationszeiten sind mit ausgefüllten oder halb gefüllten Symbolen dargestellt. Offene Symbole markieren Zeitkonstanten, die mit der Frequenz-Temperatur-Superposition bestimmt wurden. Die Linien sind Anpassungen der VFT-Funktion (2.13) bzw. der Arrhenius-Funktion (2.12). Die Parameter der Funktionen sind in Tabelle 7.1 zu finden. Die nach oben und unten weisenden Dreiecke zeigen, welche Daten beim Heiz- bzw. Kühlvorgang gemessen wurden. Zum Vergleich sind in schwarz Relaxationszeiten von reinem PC gezeigt (entnommen aus [SFR96] [Sch+99] [Qi+00], [Gai+12]).

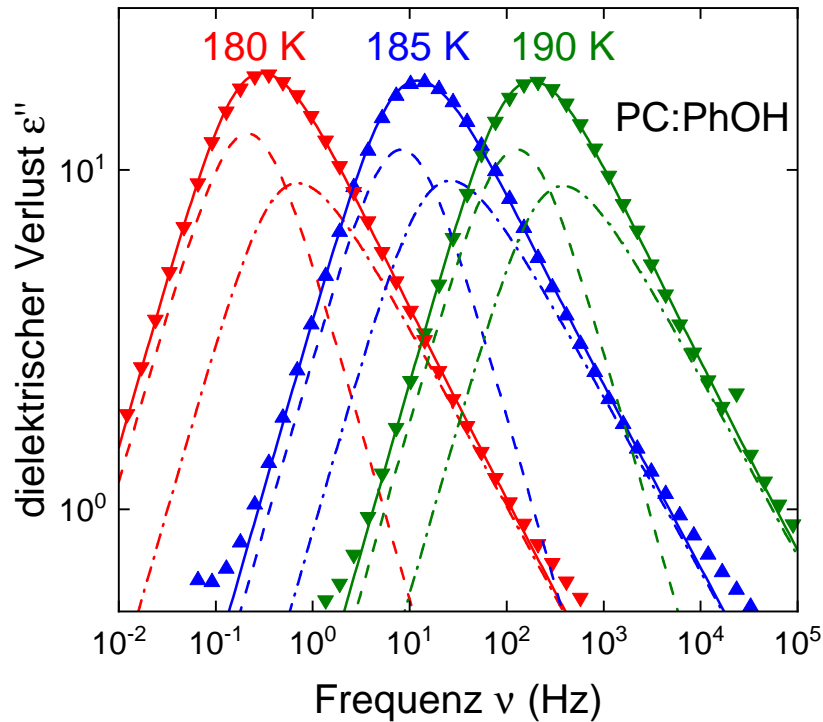


Abbildung 7.6: Dielektrische Spektren von einer äquimolaren PC:PhOH-Mischung. Die Messwerte sind durch Dreiecke symbolisiert. Jedes Spektrum wurde in einen Debye-ähnlichen Prozess (gestrichelte Linien, $\gamma_{CD,D} = 1$) und einen Alpha-ähnlichen Prozess (Strich-Punkt-Linie, $\gamma_{CD,\alpha} \approx 0,5$) aufgeteilt. Die Summe aus jeweils beiden Prozessen ergibt die durchgezogene Linien. Die aus den Peaks vom Debye- und Alpha-ähnlichen Prozess abgeleiteten Zeitkonstanten unterscheiden sich bei jeweils derselben Temperatur um ungefähr den Faktor 3. Weil die beiden Prozesse eng zusammen liegen, sind auch andere Zerlegungen mit anderem $\gamma_{CD,\alpha}$ möglich. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

7.3.2 Mechanische Spektroskopie

Mithilfe der dielektrischen Spektroskopie konnten bereits schwache Hinweise auf supramolekulare Moden gefunden werden. Wegen des größeren Dipolmoments von PC im Vergleich zu PhOH sind die dielektrischen Spektren wahrscheinlich von dem Signal dominiert, das von PC ausgeht. Deshalb soll mit rheologischen Experimenten zusätzlich zu den dielektrischen Messungen nach weiteren Hinweisen auf supramolekulare Strukturen gesucht werden. Alle rheologischen Experimente für dieses Projekt führte Kevin Moch durch.

Die Ergebnisse von schermechanischen Versuchen sind in Abbildung 7.7 gezeigt. In Abbildung 7.7a ist der Realteil der Komplianz J' zu finden. Weil J^* wie auch ϵ^* eine Suszeptibilität darstellt, ist J^* das mechanische Analogon zu ϵ^* . In J' sind Stufen erkennbar, an die Havriliak–Negami-Funktionen (analog zu Gleichung (2.10)) mit den Parametern $\alpha_J = 0,75 \pm 0,05$, $\gamma_J = 0,40 \pm 0,05$, $\Delta J = 1,2 \cdot 10^{-9}$ 1/Pa und $J_\infty = 3,5 \cdot 10^{-10}$ 1/Pa angepasst wurden.

Im Verlustmodul, Abbildung 7.7b, zeigen sich Peaks, die mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen schieben. Die gleichen zwei Breitenparameter, die zuvor für J' angegeben wurden, ergeben sich auch bei der Anpassung von Havriliak–Negami-Funktionen an die Peaks im Verlustmodul (Abbildung 7.7b). So werden die Peaks gut beschrieben, allerdings weicht die Anpassung von den Messwerten auf der Niederfrequenzseite des Peaks nach oben hin ab. Zum Vergleich ist ein Spektrum von DC704 (Tetramethyltetraphenyltrisiloxan) [Hec+13] gezeigt, ebenso eine Cole–Davidson-Funktion. Über DC704 ist bekannt, dass es keine supramolekularen Strukturen ausbildet. Das Spektrum von DC704 und die Cole–Davidson-Funktion stimmen gut überein, die Verlustmodule von PC:PhOH sind auf der Niederfrequenzseite größer als die von DC704. Die Abweichungen der PC:PhOH-Spektren von DC704-Spektrum und der Cole–Davidson-Spektraldichte kann auf supramolekulare Moden hinweisen.

Weiterhin können sich supramolekulare Moden auch in der Viskositätsüberhöhung zeigen [BGB18]. Deshalb wird aus den Spektren die Viskosität $\eta'(\nu)$ gemäß Gleichung (3.7) berechnet. In skaliertes Darstellung, siehe Abbildung 7.8, ist die Viskositätsüberhöhung [BGB18]

$$z_0 = \frac{2\pi\nu_{\max}\eta'(\nu \rightarrow 0)}{G_\infty} \quad (7.1)$$

anhand der Plateauhöhe ablesbar. Für DC704 ist $z_0 = 1,00 \pm 0,05$, für PC:PhOH ergibt sich $z_0 = 1,2 \pm 0,1$, d. h. eine schwache supramolekulare Mode ist sichtbar.

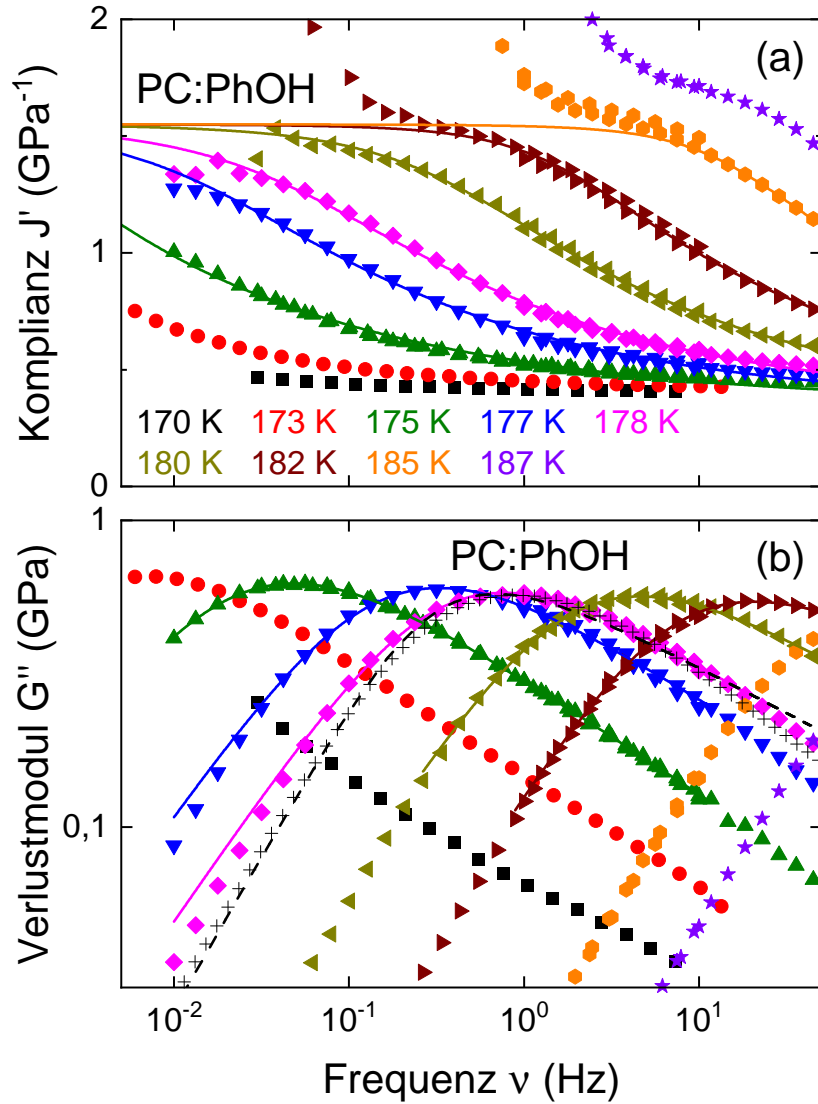


Abbildung 7.7: a) Realteil der Komplianz und b) Verlustmodul von PC:PhOH. Die Linien sind Anpassungen der Havriliak–Negami-Funktion. Die schwarzen Kreuze in (b) zeigen den Verlustmodul von DC704 (Tetramethyltetraphenyltrisiloxan) bei 218 K [Hec+13]. Dieser Datensatz wurde so verschoben, dass die Peakposition mit PC:PhOH bei 178 K übereinstimmt. Weiterhin ist für 178 K eine Cole–Davidson-Funktion eingezeichnet (gestrichelte Linie). Das Ansteigen der Komplianz zu kleinen Frequenzen ist auf die Auflösungsgrenze des Messgeräts für niedrige Drehmomente zurückzuführen. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

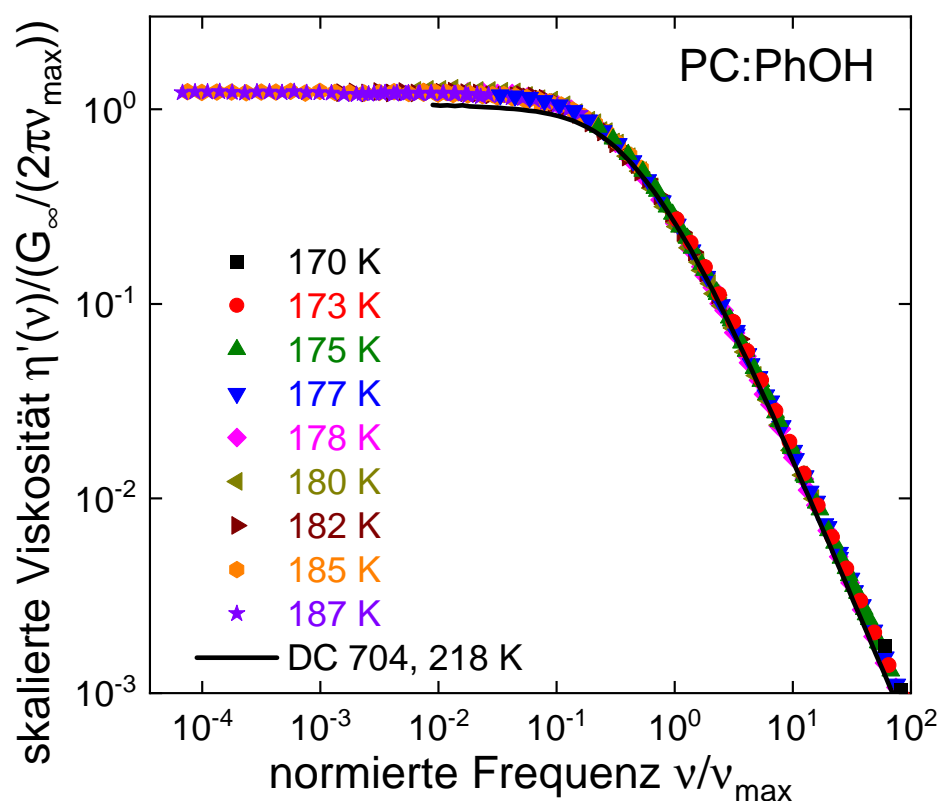


Abbildung 7.8: Masterkurve der skalierten Viskosität. Die farbigen Symbole kennzeichnen Messwerte von PC:PhOH, die schwarze Linie sind Messwerte von DC704 (entnommen aus [Hec+13]). Die Viskositätsüberhöhung von PC:PhOH im Vergleich zu DC704 zeigt sich in den unterschiedlichen Plateauhöhen im Bereich $\nu/\nu_{\max} \leq 0,1$.

7.3.3 ^{17}O -NMR-Spektren und ^{17}O -Spin-Relaxationszeiten

Für die drei äquimolaren Mischungen PC:Ph ^{17}OH , PC- d_3 :PhOH, PC:PhOH- d_3 wurden Spin-Relaxationszeiten bestimmt und Spektren aufgenommen. Die Verwendung der isotopenmarkierten Proben ermöglicht es, im Gegensatz zur Dielektrik und Rheologie, die Dynamik der einzelnen Mischungspartner zu untersuchen. Zunächst sollen aus den am Kern ^{17}O gemessenen Spektren, genauer gesagt aus Linienformänderungen und der dynamischen Verschiebung, Informationen über die Dynamik der Probe gewonnen werden. Darüber hinaus werden aus den Spektren die quadrupolare Kopplungskonstante und der Asymmetrieparameter bestimmt, mit denen anschließend die Relaxationszeiten analysiert werden, um Rückschlüsse auf die Probedynamik zu gewinnen. Im nächsten Abschnitt werden Spektren und Spin-Relaxationszeiten der ^2H -NMR thematisiert.

Die ^{17}O -Spektren sind in Abbildung 7.9 zu finden. Ausgehend von dem schmalsten Spektrum bei ungefähr Raumtemperatur werden zu tieferen Temperaturen hin die Spektren zunächst breiter, dann verschiebt sich der Schwerpunkt, daraufhin werden sie wieder schmaler und schließlich wieder breiter. Bei Raumtemperatur sind die Korrelationszeiten der molekularen Bewegung kleiner als die Zeitskala der inversen Larmorfrequenz $\tau < 1/\omega_L \approx 3 \text{ ns}$, sodass ein bewegungsverschmälertes Spektrum gemessen wird. Über ungefähr 250 K liegt der Schwerpunkt

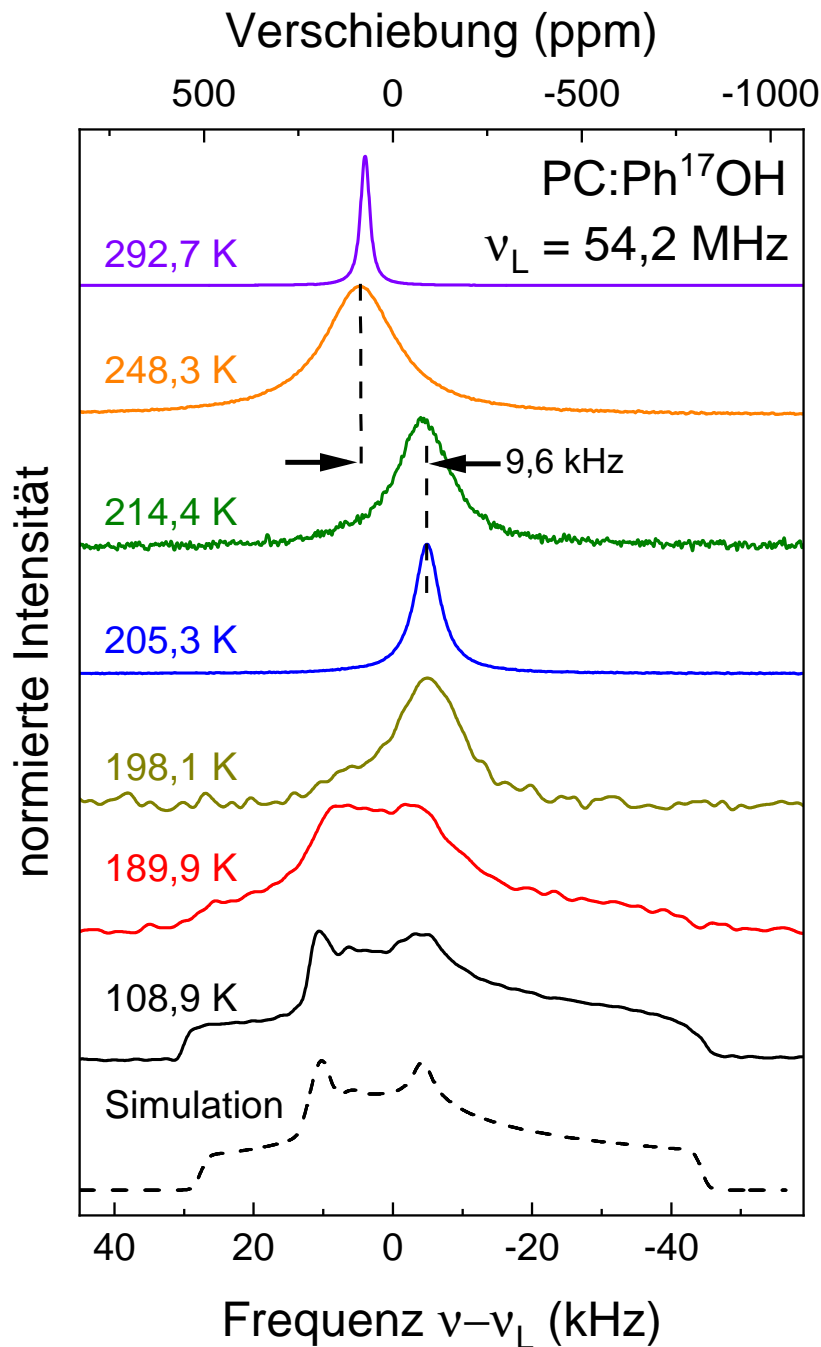


Abbildung 7.9: ^{17}O -Zentralübergangsspektren von PC:Ph ^{17}OH . Die Spektren über 215 K wurden mit einem 90° -Puls gemessen. Bei tieferen Temperaturen wurden die Spektren mit der Pulsfolge $90^\circ - 25 \mu\text{s} - 180^\circ$ gemessen. Bei den zwei tiefsten Temperaturen wurde die heteronukleare Dipolwechselwirkung zu den Protonen entkoppelt und die Zeitsignale wurden von 0,5 ms auf 16 ms mit Nullen verlängert. Die Spektren wurden mit $\sigma = 2\pi \cdot 100 \text{ Hz}$ apodisiert, die Spektren bei 189,9 K und 198,1 K mit $\sigma = 2\pi \cdot 500 \text{ Hz}$. Weil zwischen etwa 215 K und 250 K $T_2 < 10 \mu\text{s}$ war, konnten in diesem Temperaturbereich keine Spektren gemessen werden. Für die Simulation (gestrichelte Linie), erstellt mit WSolids [Eic15], wurden die Parameter $C_Q = 8,7 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,72$ und $\sigma = 2\pi \cdot 2 \text{ kHz}$ verwendet. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

der Spektren bei etwa 4,6 kHz, für tiefere Temperaturen verschiebt er sich um 9,6 kHz. Mit Gleichung (4.48) wird aus der Verschiebung das quadrupolare Produkt auf $\Omega_Q = 2\pi \cdot 9,3$ MHz bestimmt. Auf diese Weise lässt sich zwar das quadrupolare Produkt bestimmen, nicht jedoch die einzelnen Werte für Kopplungskonstante und Asymmetrieparameter. Deshalb wird ergänzend ein Tieftemperaturspektrum mit einer Simulation berechnet. Dieses simulierte Spektrum ist in Abbildung 7.9 zu sehen. Es stimmt gut mit den experimentellen Tieftemperaturspektren überein. Die zur Simulation verwendeten Parameter liefern $\Omega_Q = 2\pi \cdot 9,1$ MHz, was ungefähr mit dem Wert, der aus der dynamischen Verschiebung bestimmt wurde, übereinstimmt.

Das quadrupolare Produkt lässt sich nicht nur aus den Spektren, sondern auch aus den Spin-Relaxationszeiten im Temperaturverlauf bestimmen. Dazu wird im Folgenden der Verlauf der T_1 - und T_2 -Zeiten im untersuchten Temperaturbereich analysiert und das quadrupolare Produkt wird bestimmt. Die den T_1 - und T_2 -Zeiten zugrundeliegenden Korrelationszeiten werden später in Abschnitt 7.4 diskutiert und auf Hinweise auf einen Debye-Prozess untersucht.

Longitudinale und transversale Relaxationszeiten wurden im Temperaturbereich von ungefähr 100 K bis 300 K gemessen. Die longitudinalen (T_1) Magnetisierungskurven wurden mit Inversions- oder Sättigungserholung und, soweit notwendig, mit 90° – 180° -Pulsfolgen gemessen. Für die Bestimmung der T_2 -Zeiten wurden ebenso 90° – 180° -Pulsfolgen verwendet. An alle gemessenen Magnetisierungskurven wurden die Kohlrauschfunktionen (4.35) bzw. (4.36) angepasst.

Abbildung 7.10 zeigt die ^{17}O -Relaxationszeiten. Für Temperaturen über etwa 250 K stimmen die T_1 - und T_2 -Zeiten ungefähr überein, die Magnetisierungskurven haben exponentielle Verläufe und die Relaxationszeiten werden kürzer mit sinkenden Temperaturen. Die T_2 -Relaxation bleibt im gesamten Temperaturbereich ungefähr monoexponentiell. Zwischen ca. 215 K und 250 K liegen die Relaxationszeiten in der Größenordnung der Totzeit des Spektrometers oder sind noch kürzer und deshalb sind in diesem Temperaturbereich keine Messungen möglich. Zu tieferen Temperaturen als 215 K nimmt T_1 monoton zu. Zwischen 185 K und 165 K ist die Steigung der T_1 -Zeiten im Temperaturverlauf am größten. Dieser Effekt ist auch in der Deuteronen-NMR bekannt: In amorphen Substanzen gibt es eine Verteilung von Korrelationszeiten und damit auch von T_1 -Zeiten. Bei hohen Temperaturen führt die im Vergleich zu den T_1 -Zeiten schnelle Dynamik dazu, dass ein Mittelwert der T_1 -Zeiten-Verteilung gemessen werden kann; die Magnetisierung baut sich bei Deuteronen monoexponentiell mit dem harmonischen Mittel der T_1 -Zeiten auf. Für Kerne mit $I = 5/2$ ist, wie Abbildung 4.1 zeigt, ein nahezu monoexponentieller Verlauf ($\beta = 0,95$) zu erwarten. In diesem Temperaturbereich lässt sich das System somit als ergodisch beschreiben. Im Grenzfall tiefer Temperaturen und damit sehr langsamer Dynamik ist der Magnetisierungsaufbau eine Superposition der einzelnen monoexponentiellen Magnetisierungsverläufe, die verschiedene T_1 -Zeiten aufweisen; es zeigt sich hier also das Zeitenmittel der T_1 -Relaxationszeiten. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen ist als Steigungsänderung in dem Temperaturverlauf der longitudinalen Relaxationszeiten sowie als Verringerung des Kohlrauschexponenten sichtbar. [GH93] [Sch+90] [SFS92]

Im Temperaturbereich $T \geq 200$ K wurde die Funktion (4.30) unter Verwendung einer Cole-Davidson-Spektraldichte (Gleichung (4.29)) an die T_1 -Werte angepasst. Dazu wurden die Parameter $C_Q = 8,6$ MHz, $\eta_Q = 0,7$ verwendet; diese Parameter stimmen ungefähr mit denen überein, die aus den Spektren bestimmt wurden (vgl. Abbildung 7.9). Weiterhin wurde angenommen, dass die Korrelationszeiten τ einer VFT-Funktion (Gleichung (2.13))

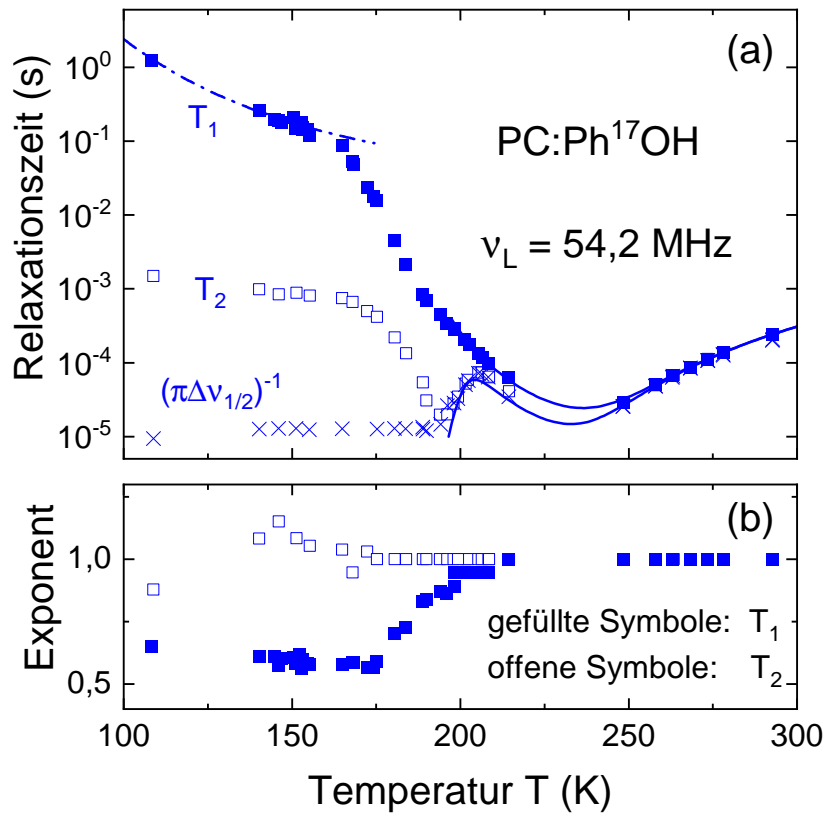


Abbildung 7.10: a) Longitudinale (T_1 , ausgefüllte Symbole) und transversale (T_2 , offene Symbole) Relaxationszeiten von PC:Ph¹⁷OH. Die Kreuze sind aus der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ der Spektren ermittelt. Unter 200 K wurde die heteronukleare Dipolwechselwirkung zu den Protonen mit einer kontinuierlichen Einstrahlung entkoppelt. Die Linien sind Anpassungen der Funktionen (4.30), (4.38), (4.43). Die Strich-Punkt-Linie ist eine Anpassung der Funktion (4.30) mithilfe der dielektrischen Zeitkonstanten der β -Relaxation. b) Zu den T_1 - und T_2 -Zeiten zugehörige Kohlrauschexponenten. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

folgen. Daraus ergaben sich das T_1 -Minimum bei 237 K sowie der Cole–Davidson-Parameter $\gamma = 0,36 \pm 0,04$. Aus dem VFT-Gesetz, das der zuvor genannten Anpassung zugrundeliegt, sowie identischem C_Q , η_Q und γ wurde mit den Funktionen (4.38) und (4.43) der Verlauf der T_2 -Zeiten bestimmt. Alle Anpassungen sind in Abbildung 7.10 gezeigt; es ist eine gute Übereinstimmung der Funktionen (4.38) und (4.43) mit den gemessenen T_2 -Zeiten erkennbar.

Um die Korrelationszeit zu bestimmen, die mit dem Maximum in T_2 bei 205 K gemäß Gleichung (4.44) verbunden ist, muss diese Gleichung für eine Cole–Davidson-Spektraldichte und die zuvor genannten Werte für C_Q , η_Q und γ numerisch ausgewertet werden. Kurven für verschiedene Cole–Davidson-Parameter sind in Abbildung 7.11 gezeigt. Es ergibt sich $\tau_{T_2, \max} = 0,6 \mu\text{s}$ und eine analoge, numerische Auswertung der Gleichung (4.47) liefert für die minimale Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) $\Delta\nu_{1/2} = 5,4 \text{ kHz}$. Im Experiment wurde bei 205 K das lokale Minimum der Halbwertsbreite von 4,4 kHz gemessen.

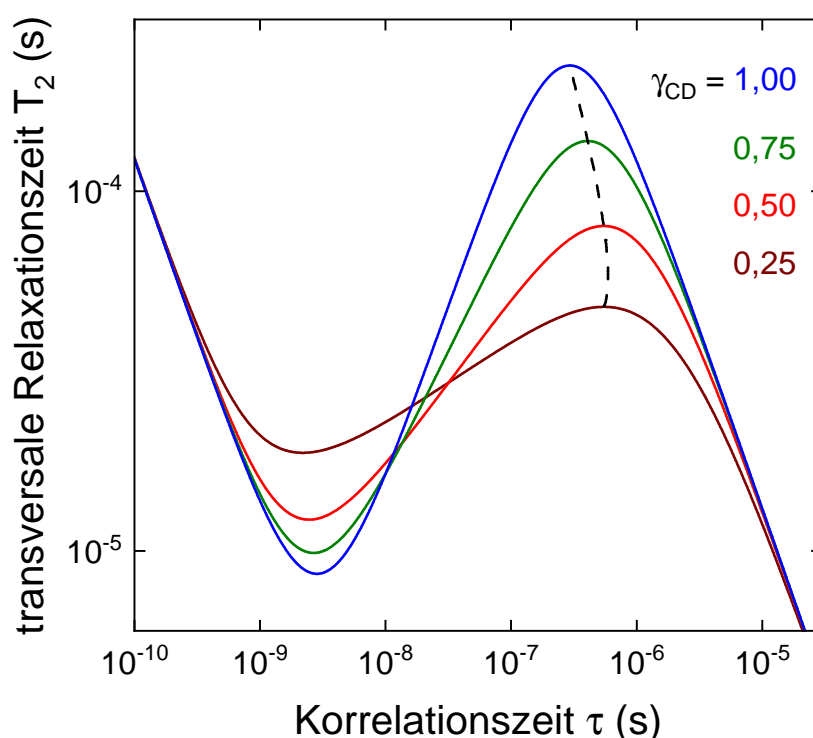


Abbildung 7.11: Transversale Relaxationszeiten T_2 in Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ für verschiedene Cole–Davidson-Parameter γ bei $\nu_L = 54,2$ MHz, $C_Q = 8,6$ MHz und $\eta_Q = 0,7$. Die T_2 -Zeiten setzen sich aus Beiträgen von $T_{2c}^{(Q1)}$ (Gleichung (4.38)) und $T_{2c}^{(Q2)}$ (Gleichung (4.43)) zusammen. Die gestrichelte, schwarze Linie verdeutlicht die Verschiebung des Maximums für verschiedene Cole–Davidson-Parameter γ . Der Verlauf des T_2 -Minimums ist auch in Abbildung 4.2d in anderer Achsenskalierung gezeigt. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

Aus der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ lässt sich gemäß

$$T_2^* = \frac{1}{\pi\Delta\nu_{1/2}} \quad (7.2)$$

eine transversale Relaxationszeit berechnen, die in Abbildung 7.10a eingetragen ist. Für $T > 190$ K gilt $T_2 = T_2^*$. Für tiefere Temperaturen ist $T_2 > T_2^*$, weil für die Messung von T_2^* im Gegensatz zu T_2 die Refokussierung entfällt.

7.3.4 ^2H -NMR-Spektren und ^2H -Spin-Relaxationszeiten

Auch von den zwei deuterierten Proben, d. h. PC- d_3 :PhOH und PC:PhOH- d_3 , wurden Spektren sowie Spin-Relaxationszeiten gemessen. Zunächst werden die Spektren ausgewertet und für PhOH- d_3 der Anisotropie- und Asymmetrieparameter bestimmt. Danach werden die Spin-Relaxationszeiten der verschiedenen isotope-markierten Proben miteinander verglichen und Informationen über die Probendynamiken gewonnen.

Die Tieftemperaturspektren sind in Abbildung 7.12 gezeigt. Für reines PC- d_3 wurden der

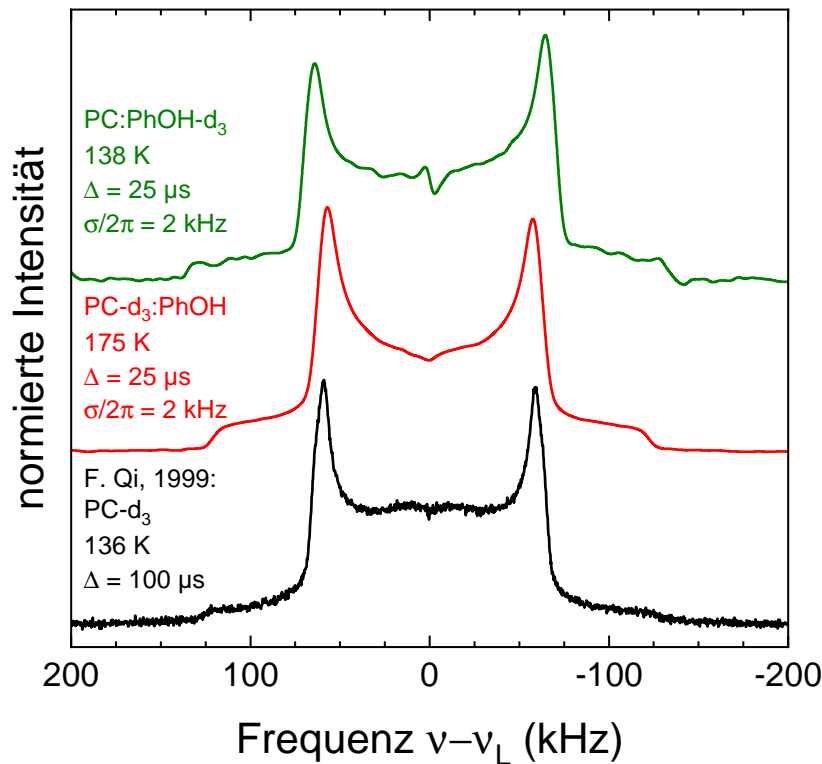


Abbildung 7.12: ^2H -NMR-Spektren von PC:PhOH- d_3 , PC- d_3 :PhOH und reinem PC- d_3 [Qi99] im Vergleich. Alle Spektren wurden mit einer Solid-Echo-Pulsfolge mit den angegebenen Pulsabständen Δ gemessen. Die Apodisation σ ist ebenso im Bild angegeben. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

Anisotropieparameter auf $\delta_{\text{Q,PC}} = 125 \text{ kHz}$ und der Asymmetrieparameter auf $\eta_{\text{Q}} = 0$ bestimmt [Qi+00], in der Mischung mit PhOH ändern sich die Werte nicht. Für ringdeutertes PhOH- d_5 gibt es nur grobe Schätzungen der quadrupolaren Kopplung [Jan+93] [LCG99], für PhOH- d_3 in der Mischung mit PC werden deshalb aus dem in Abbildung 7.12 gezeigten Spektrum die Parameter bestimmt. Der Abstand der beiden Ecksingularitäten ist gegeben als $2\delta_{\text{Q}}$ und der Asymmetrieparameter bestimmt sich aus dem Abstand der beiden Pake-Maxima $\Delta\nu = (1-\eta_{\text{Q}})\delta_{\text{Q}}$ [Hae76, S. 24–29]. Es folgen $\delta_{\text{Q,PhOH}} = (135 \pm 3) \text{ kHz}$ und $\eta_{\text{Q,PhOH}} = 0.05 \pm 0.02$. Der hier bestimmte Anisotropieparameter von PhOH stimmt mit den Anisotropieparametern anderer ringdeuterierter, aromatischer Verbindungen wie z. B. Toluol- d_5 ($\delta_{\text{Q}} = 135 \text{ kHz}$ [RS84, S. 95]) oder perdeuteriertes ortho-Terphenyl ($\delta_{\text{Q}} = 137 \text{ kHz}$ [SFS92, S. 1381]) ungefähr überein.

Als Nächstes sollen die Spin-Relaxationszeiten der verschiedenen Proben miteinander verglichen werden, um die Dynamik der Mischungskomponenten vergleichen zu können. Zur Bestimmung der longitudinalen (T_1) Relaxationszeiten der deuterierten Proben wurden Inversions- oder Sättigungserholung verwendet und ggf. 90° - 90° -Pulsfolgen. Auch die transversalen Relaxationszeiten wurden mit 90° - 90° -Pulsfolgen gemessen. Wie auch bei den ^{17}O -Spin-Relaxationszeiten wurden auch hier Kohlrauschfunktionen (4.35) bzw. (4.36) an die gemessenen Magnetisierungsverläufe angepasst. Die Messergebnisse sind in Abbildung 7.13 zu sehen. Wegen der kleinen quadrupolaren Kopplungskonstanten der Deuteronen im Vergleich zu ^{17}O sind Relaxationszei-

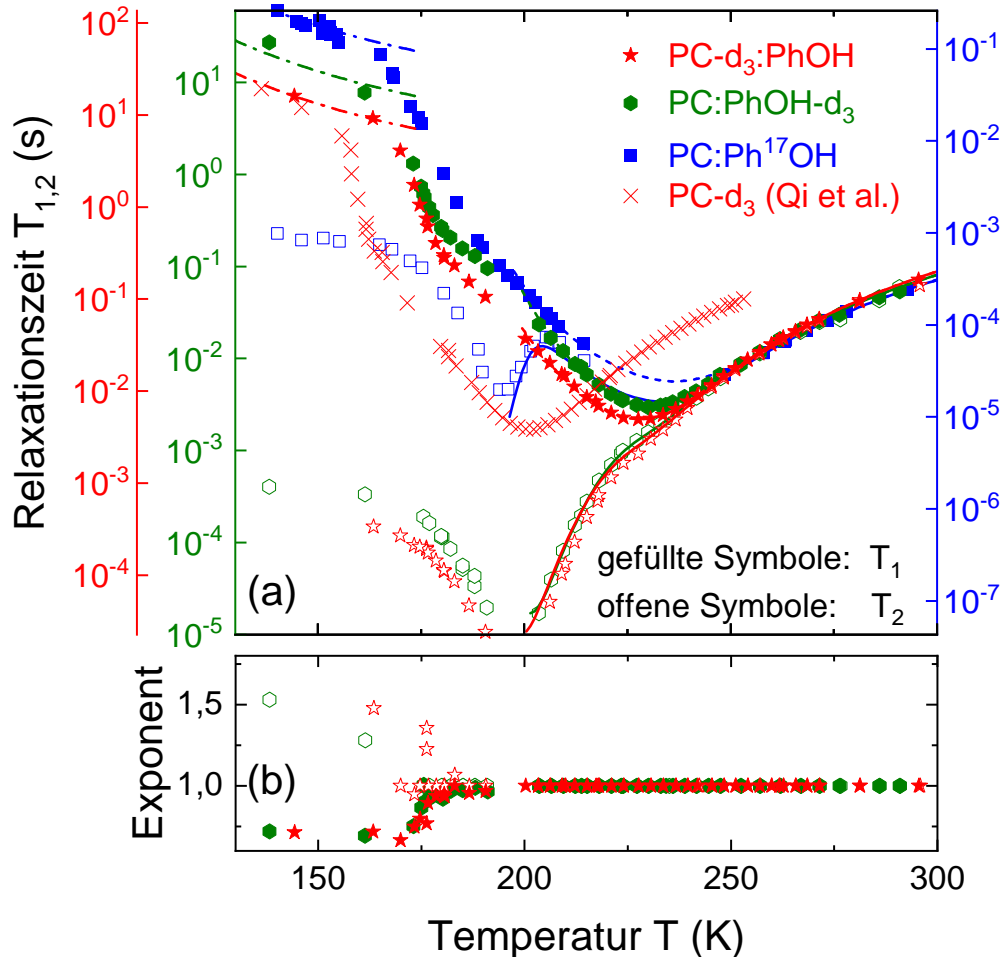


Abbildung 7.13: a) T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten von PC:Ph 17 O (gemessen bei $\nu_{L,^{17}O} = 54,2$ MHz), PC- d_3 :PhOH und PC:PhOH- d_3 ($\nu_{L,^2H} = 45,6$ MHz). Die zwei 2H -Datensätze sind um den Faktor 2,26 vertikal zueinander verschoben, die Daten von PC:Ph 17 O und PC:PhOH- d_3 um den Faktor 235, sodass die Hochtemperaturflanken übereinander liegen. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen der Funktion (4.30) mit einer Cole–Davidson-Spektraldichte (4.29) an die jeweiligen T_1 -Zeiten für $T \geq 200$ K. Die durchgezogenen Linien für die T_2 -Relaxation wurden mit den Gleichungen (4.37) (für 2H) bzw. (4.38) und (4.43) (für ^{17}O) berechnet. Die Strich-Punkt-Linien sind Anpassungen der Funktion (4.30) mithilfe der dielektrischen Zeitkonstanten der β -Relaxation. Außerdem sind T_1 -Zeiten von reinem PC- d_3 ($\nu_{L,^2H} = 40,2$ MHz) gezeigt, die Daten wurden [Qi+00, S. 9458] entnommen. Die ^{17}O -Datensätze sind aus Bild 7.10 reproduziert. b) Zu den an den Proben PC- d_3 :PhOH und PC:PhOH- d_3 gemessenen T_1 - und T_2 -Zeiten zugehörige Kohlrauschexponenten. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

ten der deuterierten Proben insgesamt größer als die ^{17}O -Zeiten, die Trends sind jedoch sehr ähnlich. Um die Unterschiede aufgrund der verschiedenen quadrupolaren Kopplungen zu kompensieren, wurden in Abbildung 7.13 alle Datensätze in vertikaler Richtung so gegeneinander verschoben, dass die Hochtemperaturflanken übereinander liegen. So lassen sich Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten oder in der Spektraldichte hervorheben. Um die Unterschiede in der Breite der Cole–Davidson-Spektraldichte zu verdeutlichen, bietet es sich an, wie in Abbildung 7.14 gezeigt, die Relaxationsraten gegeneinander aufzutragen [Bec+21]. In dieser doppelt-logarithmischen Darstellung entsprechen die Steigungen den Breitenparametern der Spektraldichten. Die linke Seite weist eine Steigung von +1 auf, sodass die Verwendung einer Cole–Davidson-Spektraldichte gerechtfertigt ist. Auf der rechten Seite finden sich die Steigungen $\gamma_{\text{PC-d}_3:\text{PhOH}} = 0,42$ und $\gamma_{\text{PC:PhOH-d}_3} = 0,51$. Die Korrelationszeiten sind in den Mischungen folglich in PC breiter verteilt als in PhOH.

An die gemessenen T_1 -Zeiten für $T \geq 200\text{ K}$ wurde die Funktion (4.30) angepasst. Dazu wurde, wie auch zuvor bei den Daten zu PC:Ph ^{17}OH , angenommen, dass die zugrundeliegenden Korrelationszeiten einem VFT-Gesetz (Gleichung (2.13)) folgen. Weiterhin wurde eine Cole–Davidson-Spektraldichte (Gleichung (4.29)) mit den zuvor genannten Streckungsparametern γ sowie $\Delta\delta_{\text{PC-d}_3:\text{PhOH}} = 108\text{ kHz}$ und $\Delta\delta_{\text{PC:PhOH-d}_3} = 135\text{ kHz}$ verwendet. Aus den Zeitkonstanten der aus der Anpassung resultierenden VFT-Gesetze wurden die T_2 -Kurven mit Gleichung (4.37) berechnet. Die berechneten Kurven für T_1 und T_2 stimmen gut mit den Messwerten überein.

Zuvor wurde bereits das T_2 -Maximum der ^{17}O -Relaxationszeiten ausgelesen und eine Zeitkonstante auf der Mikrosekundenzeitskala gewonnen. Wie in Abschnitt 4.3 erwähnt, macht das T_1 -Minimum Aussagen über die Dynamik auf der Nanosekundenzeitskala. PC:PhOH-d $_3$ zeigt

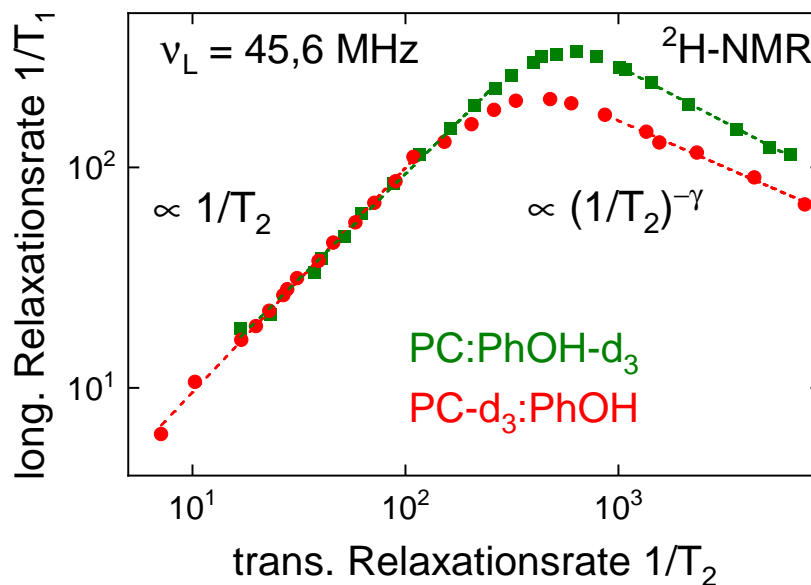


Abbildung 7.14: Doppelt-logarithmische Darstellung der NMR-Relaxationsraten in Abhängigkeit voneinander. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die in dieser Darstellung linearen Trends, die Steigung der rechten Flanke gibt den Cole–Davidson-Parameter γ an, die Steigung der linken Flanke ist 1. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

die minimale T_1 -Zeit von $3,0 \text{ ms}$ bei $(230 \pm 3) \text{ K}$, PC-d₃:PhOH weist die minimale T_1 -Zeit von $4,9 \text{ ms}$ bei $(228 \pm 3) \text{ K}$ auf. Mit Gleichung (4.32) ergeben sich unter Verwendung der zuvor erwähnten Cole–Davidson-Parametern die Korrelationszeiten $1,95 \text{ ns}$ für PC:PhOH-d₃ und $1,8 \text{ ns}$ für PC-d₃:PhOH. Daraus folgt, dass den beiden unterschiedlichen Minimumspositionen der T_1 -Kurven ungefähr die gleiche Korrelationszeit zugeordnet wird.

7.3.5 Stimulierte Echos an deuterierten PC:PhOH-Mischungen

Die T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten wurden im vorhergehenden Abschnitt genutzt, um Informationen über die Dynamik auf der Nano- bzw. Mikrosekundenzeitskala zu gewinnen. Stimulierte Echo-Experimente erlauben Rückschlüsse auf der Millisekundenzeitskala und bei größeren Zeiten. Deshalb wurden sowohl temperaturabhängige Messreihen von stimulierten Echo-Experimenten mit fester Evolutionszeit als auch isotherme Messreihen unter Variation der Evolutionszeit durchgeführt. Die Ergebnisse sollen nun vorgestellt werden.

Die Echoamplituden als Funktion der Mischzeit sind für beide deuterierten Proben in Abbildung 7.15a und 7.15c zu finden. Im Verlauf von hohen zu tiefen Temperaturen verschieben sich die Kurven zu längeren Zeiten und werden breiter. An die Daten wurde die Funktion (4.49) angepasst. Die Werte für T_1 und β_1 in dieser Funktion stammen aus den in Abbildung 7.13 gezeigten, von den stimulierten Echos unabhängig durchgeführten Messungen. Die Streckungsexponenten β_c liegen für PC:PhOH-d₃ zwischen $0,21$ bei 173 K und $0,45$ bei 185 K sowie für PC-d₃:PhOH zwischen $0,26$ bei 175 K und $0,37$ bei 181 K .

Zusätzlich zu den bisher thematisierten temperaturabhängigen Messungen mit der festgelegten Evolutionszeit $20 \mu\text{s}$ wurde auch bei festgelegter Temperatur die Evolutionszeit variiert. Messreihen für beide Proben sind in Abbildung 7.15b und 7.15d zu sehen. In beiden Messreihen werden die Korrelationszeiten kürzer, je länger die Evolutionszeit gewählt wird. Die aus den Anpassungen der Gleichung (4.49) resultierenden mittleren Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta_c} \Gamma(\frac{1}{\beta_c})$ [KS03, S. 74] sind in Abbildung 7.16 in Abhängigkeit von der Evolutionszeit aufgetragen. Beide Proben weisen eine sehr ähnliche Abhängigkeit der Korrelationszeiten von der Evolutionszeit auf. Der Trend stimmt gut mit der in der Abbildung gezeigten Simulation [BH98, S. 245] überein. Für die Simulation wurde eine bimodale Verteilung von Sprungwinkeln verwendet, die auch zur Beschreibung von reinem PC-d₃ [Qi+00] benutzt wurde: Sie wird zu 98% von 2° -Sprüngen dominiert, dazu kommen 30° -Sprünge zu 2% .

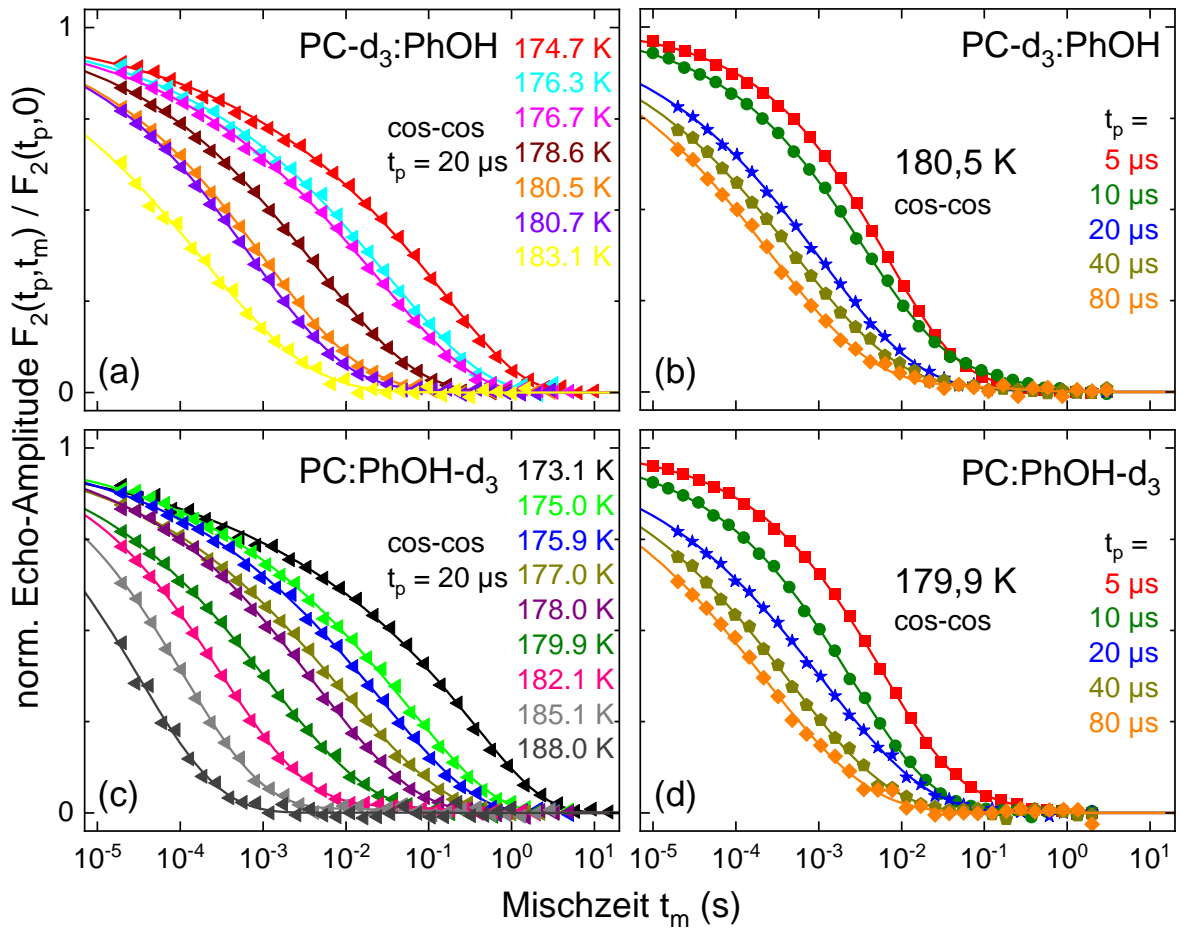


Abbildung 7.15: Stimulierte cos-cos-Echo-Funktionen für PC-d₃:PhOH (a, b) und PC:PhOH-d₃ (c, d). Es sind sowohl Messungen bei der festen Evolutionszeit $t_p = 20 \mu\text{s}$ für verschiedene Temperaturen gezeigt (a, c) als auch isotherme Messungen für verschiedene Evolutionszeiten (b, d). Alle Linien sind Anpassungen der Funktion (4.49). Die Daten für $t_p \leq 10 \mu\text{s}$ wurden mit einer Vierpulsfolge gemessen, bei längeren Evolutionszeiten wurde eine Dreipulsfolge verwendet. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

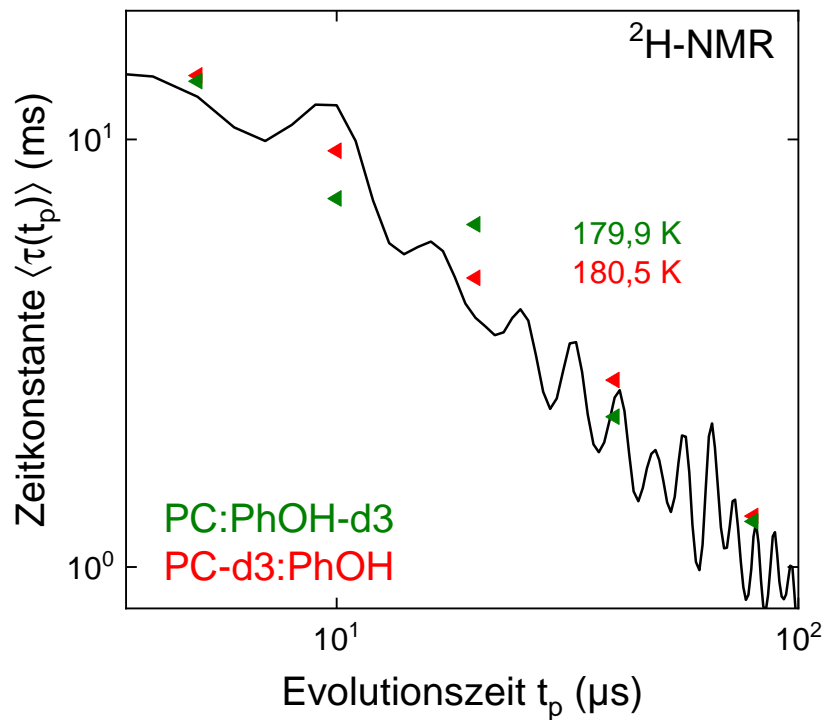


Abbildung 7.16: Korrelationszeiten der stimulierten cos-cos-Echo-Funktionen (vgl. Abbildung 7.15b und d) in Abhängigkeit von der Evolutionszeit. Die schwarze Linie ist eine Simulation (entnommen aus [BH98, S. 245]), die aus einem bimodalen Sprungmodell aus 2°- und 30°-Sprüngen besteht, dabei sind die 2°-Sprünge um den Faktor 50 wahrscheinlicher. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

7.4 Diskussion

Mithilfe der dielektrischen Spektroskopie, der Rheologie und der NMR wurden PC:PhOH-Mischungen untersucht. Bevor die Hinweise auf einen Debye-Prozess, supramolekulare Strukturen, die Molekülgeometrie und der β -Prozess diskutiert werden, sollen zunächst die Relaxationszeiten τ zusammengefasst werden, die mithilfe der verschiedenen experimentellen Methoden bestimmt wurden. Das Arrhenius-Diagramm, Abbildung 7.17, zeigt diese Relaxationszeiten. Aus der Anpassung einer VFT-Funktion (Gleichung (2.13)) an die dielektrischen Relaxationszeiten ergibt sich die Glasübergangstemperatur $T_g = T(\tau = 100 \text{ s}) = 174 \text{ K}$. Die Parameter für diese und weitere Anpassungen der VFT-Funktion sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Tabelle 7.2: Parameter der in Abbildung 7.17 gezeigten VFT-Funktionen. Die Tabelle ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

Probe	T_0 (K)	B (K)	$\lg(\tau_0/1 \text{ s})$	Abbildung	zur Beschreibung von
PC-d ₃ :PhOH	156 ± 2	680 ± 20	$-12,9 \pm 0,3$	7.13, 7.17	T_1, T_2, τ_{T_1}
PC-d ₃ :PhOH	150 ± 1	800 ± 20	$-13,2 \pm 0,1$	7.17	τ_{T_1} und $\tau_{\text{STE}, 5 \mu\text{s}}$
PC:PhOH-d ₃	160 ± 2	620 ± 25	$-12,5 \pm 0,3$	7.13, 7.17	T_1, T_2, τ_{T_1}
PC:Ph ¹⁷ OH	161 ± 3	610 ± 25	$-12,3 \pm 1,0$	7.10, 7.13, 7.17	T_1, T_2, τ_{T_1}
PC:PhOH	140 ± 3	1300 ± 100	$-14,0 \pm 0,4$	7.17	$\tau_{\alpha, \text{Diel}}$

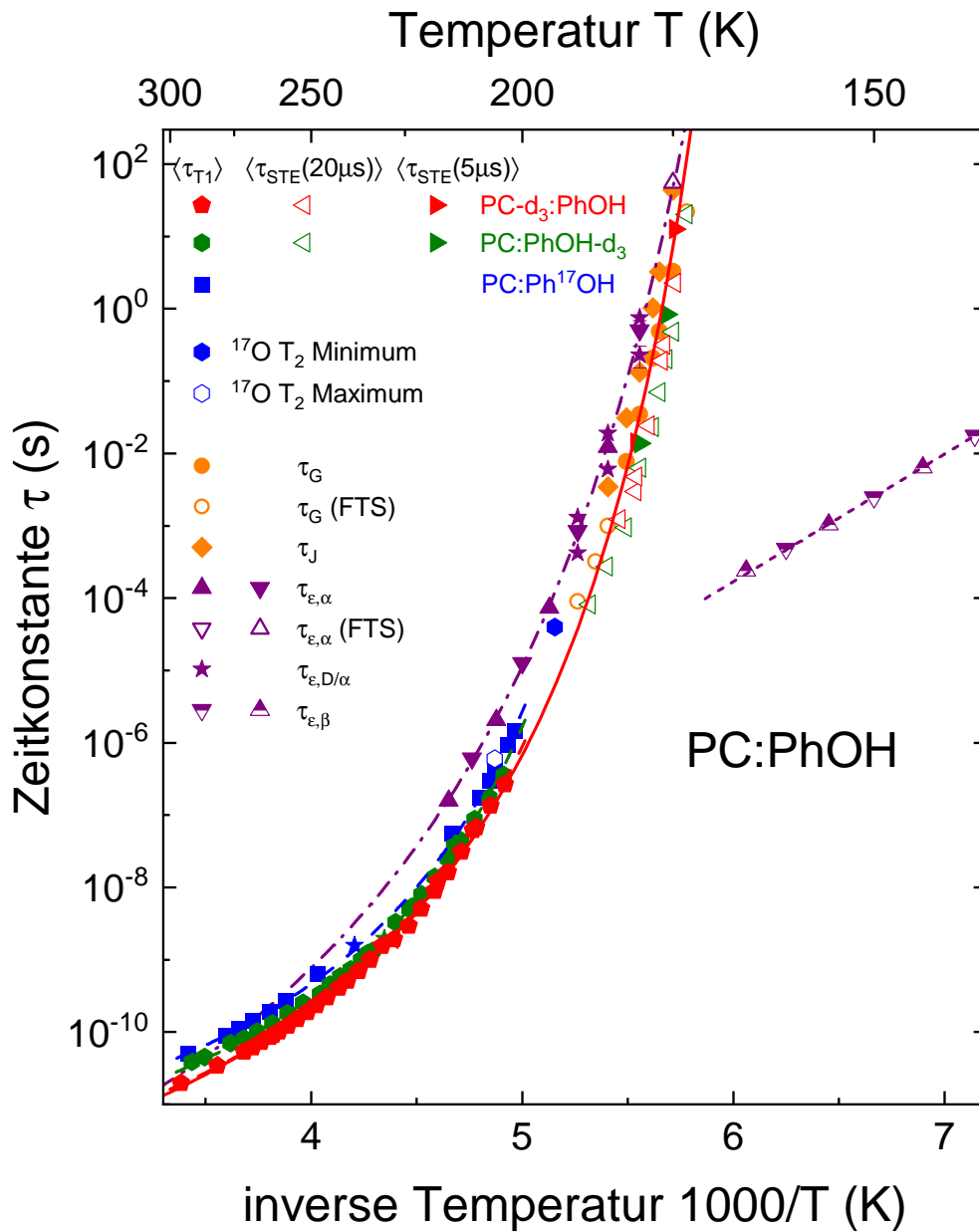


Abbildung 7.17: Zeitkonstanten aus NMR, dielektrischer und mechanischer Spektroskopie von der äquimolaren Mischung PC:PhOH. Die offenen Symbole für τ_G und $\tau_{\epsilon,\alpha}$ sind Relaxationszeiten, die mit Frequenz-Temperatur-Superposition ermittelt wurden. Die mit $\tau_{\epsilon,D/\alpha}$ markierten Relaxationszeiten stammen aus der Zerlegung der Peaks in Debye- und α -Prozess (Abbildung 7.6). An die Relaxationszeiten des β -Prozesses wurde das Arrhenius-Gesetz (Gleichung (2.12)) angepasst, alle übrigen Linien sind VFT-Funktionen (Gleichung (2.13)), siehe Tabelle 7.2. Die gestrichelten Linien stammen aus der Anpassung von Gleichung (4.30) an die T_1 -Zeiten. Die rote, durchgezogene Linie ist eine Anpassung der VFT-Funktion an die Korrelationszeiten, die direkt aus den T_1 -Zeiten ermittelt wurden und die Korrelationszeiten aus den stimulierten Echo-Experimenten für $t_p = 5 \mu\text{s}$. Nach oben weisende Dreiecke markieren dielektrische Relaxationszeiten, die bei Heizen aufgenommen wurden und nach unten weisende Dreiecke sind dielektrische Relaxationszeiten, die beim Kühlen gemessen wurden. Die Abbildung ist in ähnlicher Form in [Hof+23] zu finden.

7.4.1 Der Debye-Prozess von PC:PhOH

In diesem Kapitel wurde an verschiedenen Stellen bereits erwähnt, dass die Messwerte Hinweise auf einen Debye-Prozess in PC:PhOH und, damit verbunden, supramolekulare Strukturen zeigen. Diese Hinweise werden nun gesammelt und zusätzlich werden weitere Hinweise auf einen Debye-Prozess diskutiert, die sich aus dem Arrhenius-Diagramm 7.17 ergeben. Grundlage dieser Diskussion ist der Vergleich mit Alkoholen, die supramolekulare Strukturen ausbilden [Gai+10] [BGR14].

Ein Hinweis auf die Existenz eines Debye-Prozesses ergab sich in den dielektrischen Spektren von PC:PhOH (siehe Abbildung 7.6), die in einen Debye- und α -artigen Prozess zerlegt werden konnten. Die zugehörigen Relaxationszeiten der beiden Prozesse sind in Abbildung 7.17 zu finden. Weil ein möglicher Debye-Prozess in den Spektren von PC:PhOH sehr schwach erkennbar ist, ist die Zerlegung der Spektren in Abbildung 7.6 nicht eindeutig, sodass weitere experimentelle Methoden verwendet werden müssen, um die Existenz eines Debye-Prozesses zu belegen.

Aus den scherrheologischen Messergebnissen wurde eine schwache Viskositätsüberhöhung von $z_0 = 1,2 \pm 0,1$ für PC:PhOH bestimmt (siehe Abbildung 7.8). Weiterhin sind die Verlustmodulspektren von PC:PhOH auf der Niederfrequenzseite des Peaks breiter als das Spektrum einer Flüssigkeit, die keine Überstrukturen ausbildet. Dies weist darauf hin, dass ein zusätzlicher Prozess in PC:PhOH vorhanden ist. Dass in den rheologischen Messdaten ein Debye-Prozess nur schwach detektierbar ist, stimmt mit den Ergebnissen aus der dielektrischen Spektroskopie überein. Weiterhin stimmen die Relaxationszeiten, die aus J' bestimmt wurden und wegen der Analogie häufig als Maß für die strukturelle Relaxationszeit gesehen werden, annähernd mit den jeweils kürzeren Relaxationszeiten der α -ähnlichen Prozesse aus der Zerlegung der dielektrischen Spektren überein.

Die Relaxationszeiten von PC:PhOH, die aus dem dielektrischen Hauptprozess bestimmt wurden, sind länger als die Zeitkonstanten, die mithilfe von NMR-Experimenten gemessen wurden. Beim Vergleich von Zeitkonstanten aus verschiedenen Experimenten können Unterschiede auch dadurch entstehen, dass verschiedene Orientierungskorrelationsfunktionen gemessen werden. Während in der dielektrischen Spektroskopie die Reorientierung des Dipolmoments mit dem Legendre-Polynom erster Ordnung beschrieben wird, wird bei den stimulierten Echo-Experimenten die Kopplungsfrequenz der Quadrupolwechselwirkung mit dem Legendre-Polynom zweiter Ordnung beschrieben [KS03, S. 19] [Die+98]. Dadurch kann ein Unterschied von bis zu einem Faktor 3 in den gemessenen Korrelationszeiten entstehen [Die+98, S. 124], die in Abbildung 7.17 gezeigten Unterschiede sind größer und können bis zu zwei Dekaden betragen.

Die Korrelationszeiten der Hydroxygruppe von PhOH, hier gemessen am Kern ^{17}O , liegen zwischen den Korrelationszeiten des dielektrischen Hauptprozesses und den Korrelationszeiten, die mit der ^2H -NMR am ringdeuterten PhOH gemessen wurden. Von Monohydroxyalkoholen ist bekannt, dass sich die Debye-Relaxation dazu führt, dass die Korrelationszeiten der Hydroxygruppe zwischen den Zeitkonstanten des Debye-Prozesses und der strukturellen Relaxation liegen [Gai+10] [BGR14, S. 163–167] [Sch+11]. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch in binären Mischungen [Bau+15].

Die gemessenen Relaxationszeiten des Debye-artigen und des α -artigen Prozesses von PC:PhOH nähern sich für hohe Temperaturen (ungefähr ab Raumtemperatur) sowie zu tiefen Temperaturen in der Nähe von T_g an. Dieses Verhalten wurde auch bei diversen Monohydroxyalkoholen beobachtet [Bau+13, S. 094505–9]: Bei Monohydroxyalkoholen stimmen die Relaxationszeiten von Debye- und α -Prozess ungefähr überein, wenn die strukturellen Relaxationszeiten 10^{-12} s bis 10^{-13} s oder ungefähr 100 s betragen [Bau+13].

7.4.2 Molekülkonformationen und Anordnung

Aus den ^{17}O -NMR-Spektren und den Spin-Relaxationszeiten konnten die quadrupolare Kopplungskonstante und der Asymmetrieparameter für Ph ^{17}OH in Lösung mit PC bestimmt werden. Diese experimentell bestimmten Parameter werden nun mit Literaturwerten und Simulationsergebnissen verglichen.

Mithilfe von auf Dichtefunktionaltheorie basierenden Rechnungen wurden für kristallines PhOH [Sch63] im Mittel über alle Gitterplätze die quadrupolare Kopplung $|C_Q| = 8,686$ MHz und der Asymmetrieparameter $\eta_Q = 0,84$ bestimmt [Mic+13, S. 28]. In Mischung mit Glycerin und Wasser wurden für Ph ^{17}OH folgende Parameter bestimmt: $|C_Q| = 8,3$ MHz und $\eta_Q = 0,88$ [Mic+13, S. 12]. Die in dieser Arbeit ermittelten quadrupolaren Kopplungskonstanten und Asymmetrieparameter stimmen gut mit den Literaturwerten überein.

Darüber hinaus führte Joachim Beewerth quantenchemische Berechnungen mit Castep 19.11 [Cla+05] für beide Kristallstrukturen von PhOH durch. Dabei wurden ein PBE-Funktional [PBE96], eine Cut-Off-Energie von 800 eV und ein Monkhorst–Pack-Gitter [MP76] mit einem Abstand von $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet. Für die Kristallstruktur, die bei $p = 0$ stabil ist [ZBZ88], wurde die Geometrieoptimierung beendet, als sich die Energie pro Atom um weniger als $7 \cdot 10^{-7}$ eV, die Kräfte um weniger als $2,1 \cdot 10^{-2}$ eV/Å und die Atomkoordinaten um weniger als 10^{-3} Å pro Optimierungsschritt änderten. Für die Kristallstruktur, die bei $p = 0,16$ GPa stabil ist [All+02], waren nach der Geometrieoptimierung die Konvergenzkriterien gegeben als die Energie pro Atom $4,2 \cdot 10^{-6}$ eV, die Kräfte $2 \cdot 10^{-2}$ eV/Å und die Atomkoordinaten 10^{-3} Å. Für die Kristallphase, die bei Umgebungsdruck stabil ist, ergab sich $|C_Q| = 8,67$ MHz und $\eta_Q = 0,82$. Diese Werte stimmen gut mit den in [Mic+13, S. 28] veröffentlichten Werten überein.

Für die bei $p = 0,16$ GPa stabile Kristallphase wurden $|C_Q| = 9,0$ MHz und $\eta_Q = 0,96$ berechnet; diese Werte übersteigen die experimentell bestimmten Parameter. Während bei Umgebungsdruck die Phenolmoleküle dreizählige Helices ausbilden, [ZBZ88] [All+02], bilden sich bei 0,16 GPa kettenartige Strukturen [All+02] [JLM20]. Weil die für die bei Umgebungsdruck stabile Phase bestimmte quadrupolare Kopplungskonstante und der zugehörige Asymmetrieparameter im Gegensatz zu den für die bei $p = 0,16$ GPa stabile Phase berechneten Parametern gut mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen, bilden sich vermutlich auch in der Mischung PC:Ph ^{17}OH eher ringähnliche als kettenähnliche Strukturen aus.

Auch aus den dielektrischen Spektren können Aussagen über die Anordnung der Moleküle abgeleitet werden. Die Form der dielektrischen Spektren von PC:PhOH wurde bereits diskutiert mit dem Ergebnis, dass sich Hinweise auf supramolekulare Strukturen ergeben haben. Nun soll

die Relaxationsstärke des dielektrischen Hauptpeaks diskutiert werden, um weitere Aussagen über die supramolekularen Strukturen treffen zu können. Der Kirkwood-Faktor [Kir39, S. 916]

$$g_K = 1 + n \langle \cos \theta \rangle \quad (7.3)$$

ist abhängig von dem Winkel θ , den n Dipole umschließen. Aus den dielektrischen Spektren lässt der Kirkwood-Faktor sich folgendermaßen berechnen [KS03, S. 9–10]

$$g_K = \frac{3\epsilon_0 k_B T}{n\mu^2} \cdot (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \underbrace{\frac{3(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2}}_{:=1/F} = \frac{3\epsilon_0 k_B T}{n\mu^2} \cdot \frac{\Delta\epsilon}{F}. \quad (7.4)$$

Richten sich die Dipole in ringartigen Strukturen oder antiparallel zueinander aus, gilt meist $g_K < 1$. Im Fall einer kettenartigen oder parallelen Ausrichtung ergibt sich $g_K > 1$. Die lokale Feldkorrektur F berücksichtigt, dass die Moleküle durch die Polarisation ihrer Umgebung eine andere elektrische Feldstärke spüren als extern angelegt wurde [KS03, S. 6–8]. Nachteilig für eine exakte Berechnung des Kirkwood-Faktors ist die Tatsache, dass das Dipolmoment von PhOH abhängig von Aggregatzustand, Lösungsmittel, Temperatur und Druck variiert. Wie in Abschnitt 7.1 erwähnt, liegt das Dipolmoment von PhOH in flüssiger Form und in Lösung typischerweise ungefähr im Bereich 1,5 D bis 2,5 D [Bar+09] [MMK98] [MCB03]. Präziser als der Kirkwood-Faktor selbst lässt sich deshalb das Produkt aus Kirkwood-Faktor und Dipolmoment bestimmen:

$$g_K \mu^2(x_{\text{PhOH}}) = \frac{3\epsilon_0 k_B T}{n(x_{\text{PhOH}}) \cdot F} \Delta\epsilon. \quad (7.5)$$

Dabei gelten $n(x_{\text{PhOH}}) \approx (6,8 \cdot x_{\text{PhOH}} + 7,1 \cdot x_{\text{PhOH}}) \cdot 10^{-27} \text{ 1/m}^3$ und $x_{\text{PC}} = 1 - x_{\text{PhOH}}$ mit den jeweiligen Stoffmengenanteilen x . Das Dipolmoment der Mischung PC:PhOH ist gegeben als [AAL60] [HH69] [CM86]

$$\mu = \sqrt{x_{\text{PhOH}} \mu_{\text{PhOH}}^2 + x_{\text{PC}} \mu_{\text{PC}}^2}. \quad (7.6)$$

Mit den in Abbildung 7.4 gezeigten Werten für $\Delta\epsilon$ und mit $\epsilon_\infty = 3$ sowie $\mu_{\text{PC}} = 4,94 \text{ D}$ [KL58, S. 1937] ergibt sich für $x \leq 0,5$ der in der Abbildung gezeigte lineare Trend. Unter der Annahme, dass μ_{PhOH} auch in Lösung mit PC im oben genannten Bereich liegt, folgt für den Kirkwood-Faktor $0,66 \leq g_K \leq 0,81$ für 1,5 D sowie $0,66 \leq g_K \leq 0,70$ für 2,5 D. Würden sich die Moleküle in Ketten anordnen, könnte $g_K = 2$ gelten, wäre $\mu_{\text{PC}} \approx 2,8 \text{ D}$ und $\mu_{\text{PhOH}} \approx 1,7 \text{ D}$. Das Dipolmoment von PC ist für diese Annahme unrealistisch klein; deshalb folgt, dass die PhOH-Moleküle keine kettenähnlichen Strukturen ausbilden.

In Abschnitt 7.1 wurde bereits erwähnt, dass der Phenylring die Überstrukturbildung sterisch behindern kann. Von (aliphatischen) Alkoholen ist bekannt, dass mit zunehmender sterischer Hinderung die Viskositätsüberhöhung sinkt [Bie+18, S. 151]. Weiterhin wurden mithilfe von Röntgenbeugung die Überstrukturen von Alkoholen untersucht [Bün+17] [Bie+14]. Monohydroxyalkohole, die kettenartige Strukturen ausbilden, zeigen meist einen größeren Debye-Prozess als Alkohole, die dazu neigen, antiparallele oder ringähnlichen Strukturen auszubilden. Die Ergebnisse von PC:PhOH passen in diese Trends und so lassen sich demzufolge die geringe Viskositätsüberhöhung und der nicht eindeutig identifizierbare dielektrische Debye-ähnliche Prozess von PC:PhOH erklären, sodass die PhOH-Moleküle vermutlich in der Lösung mit PC wie auch als Reinstoff bei Umgebungsdruck ringähnliche Strukturen ausbilden.

Insgesamt deuten sowohl die quadrupolare Kopplungskonstante als auch der Kirkwood-Faktor darauf hin, dass sich in PC:PhOH ringähnliche Strukturen der PhOH-Moleküle ausbilden. Um noch genauere Aussagen über die supramolekularen Strukturen treffen zu können, müssten Streuexperimente durchgeführt werden.

7.4.3 β -Prozess

In den dielektrischen Spektren, siehe Abbildung 7.2, ist sowohl ein Hauptprozess zu sehen als auch ein β -Prozess. Bisher wurde der Hauptprozess thematisiert, nun soll auf den β -Prozess eingegangen werden. Aus den Anpassungen der Cole–Cole-Funktion an die Peaks des β -Prozess, siehe Abbildung 7.2, wurden Relaxationszeiten berechnet, die im Arrhenius-Diagramm 7.17 zu finden sind. In dieser Darstellung folgen die Relaxationszeiten einer Geraden, d. h. sie lassen sich mit einem Arrhenius-Gesetz (Gleichung (2.12)) mit den in Tabelle 7.1 angegebenen Parametern beschreiben.

Für Temperaturen unterhalb des Glasübergangs führt die langsame Dynamik des α -Prozesses zu T_1 -Relaxationszeiten (vgl. Gleichung (4.30)), welche die gemessenen longitudinalen Relaxationszeiten um mehrere Größenordnungen übersteigen können. Daher müssen andere Relaxationsmechanismen in diesem Temperaturbereich die T_1 -Relaxation dominieren. Die dielektrischen Relaxationszeiten des β -Prozesses liegen dagegen ungefähr im Millisekundenbereich. Unter Verwendung der dielektrischen Relaxationszeiten des β -Prozesses und einer Cole–Cole-Spektraldichte (Gleichung (4.28)) mit $\alpha = 0,2$ wurde das quadrupolare Produkt in Gleichung (4.30) so bestimmt, dass sich die Strich-Punkt-Linien in den Abbildungen 7.10, 7.13 ergeben. Zur besseren Vergleichbarkeit sollen daraus die quadrupolaren Kopplungskonstanten und Anisotropieparameter berechnet werden. Weil sich nur das quadrupolare Produkt eindeutig bestimmen lässt, wird weiterhin angenommen, dass die Asymmetrieparameter $\eta_{Q,^{17}O} = 0,7$ und $\eta_{Q,^2H} \approx 0$ gleich bleiben. Dann folgen aus den Anpassungen folgende reduzierte quadrupolare Kopplungen bzw. Anisotropieparameter: $C_{Q,^{17}O} = 0,42$ MHz und $\delta_{Q,^2H} = 9$ kHz (für beide deuterierte Proben). Diese Werte entsprechen 5 % bis 7 % der vollen Kopplungen.

Die Bewegung von Molekülsegmenten ist für den β -Prozess oft als Kleinwinkelbewegung beschrieben. Veranschaulicht wird dies als Bewegung, die innerhalb eines Konus mit einem halben Öffnungswinkel κ stattfindet [SFS92] [VR01]. Nun soll aus den dielektrischen Spektren mithilfe der empirischen Relation [Döb+02b, S. 095701–3] [Döb+02a, S. 6587]

$$\sin^2(\kappa) = \frac{\Delta\epsilon_\beta}{\Delta\epsilon} \quad (7.7)$$

der Winkel κ abgeschätzt werden. Die Relaxationsstärke, siehe Abbildung 7.2, des β -Prozesses beträgt etwa $\Delta\epsilon_\beta = 0,5$ bei 140 K bis $\Delta\epsilon_\beta = 0,8$ bei 170 K. Bei diesen Temperaturen liegen die Hauptprozesse außerhalb des Frequenzmessbereichs. Daher wird angenommen, dass die bei 180 K abgelesene Relaxationsstärke $\Delta\epsilon = 52$ für tiefere Temperaturen gleich bleibt. So ergibt sich $\kappa \approx 6^\circ$ bis 8° . Wird anstelle des gesamten in der Dielektrik sichtbaren Hauptpeaks nur die Relaxationsstärke des α -ähnlichen Prozesses $\Delta\epsilon = 26$ verwendet, siehe Abbildung 7.6, folgt $\kappa \approx 8^\circ$ bis 11° . Für die Glasbildner Threitol, Xylitol und Sorbitol wurden für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur halbe Konusöffnungswinkel zwischen ungefähr 4° und 16° für die β -Relaxation bestimmt [Döb+02b] [Döb+02a]. Die hier berechneten Winkel liegen im gleichen Bereich.

Die Mischung PC:PhOH zeigt einen β -Prozess, von dem glasbildenden Mischungspartner PC ist jedoch ein β -Prozess erst nach einer Alterung von mehreren Wochen zu beobachten [Sch+00]. Auch von einer Mischung aus Toluol und 2-Picolin ist bekannt, dass ein β -Prozess detektierbar ist, obwohl reines 2-Picolin keinen β -Prozess zeigt [Vog+02]. Daraus wurde für die Mischung aus Toluol und 2-Picolin gefolgert, dass beide Moleküle zur β -Relaxation beitragen [Vog+02]. Diese Schlussfolgerung lässt sich auch auf die in dieser Arbeit untersuchte Mischung PC:PhOH übertragen.

7.5 Zusammenfassung

Die Dynamik von Phenol in einer glasbildenden Mischung, wurde, insbesondere im Hinblick auf die Existenz eines Debye-Prozesses, mithilfe der dielektrischen Spektroskopie, der Rheologie und der ^2H - sowie ^{17}O -NMR untersucht.

Die Verwendung von deuterierten Proben ermöglichte es, mithilfe der NMR die Dynamik der zwei Mischungspartner zu untersuchen. Die beiden Mischungspartner zeigen in den äquimolaren Mischungen die gleiche Dynamik, sodass sich PC als geeigneter Mischungspartner erweist. Mit allen Experimenten konnten Hinweise auf die Existenz von Überstrukturen gefunden werden. Folgende Erkenntnisse weisen darauf hin, dass PhOH supramolekulare Strukturen ausbildet: Die Korrelationszeiten, die mittels ^{17}O -NMR an der Hydroxygruppe ermittelt wurden, sind länger als die Korrelationszeiten des aromatischen Rings, was auf wasserstoffbrückengebundene intermolekulare Strukturen hinweist. Länger als die Korrelationszeiten aus den NMR-Experimenten sind die dielektrischen Relaxationszeiten. Die scherrheologischen Experimente zeigten eine kleine Viskositätsüberhöhung. Weiterhin legt der Vergleich der gemessenen quadrupolaren Kopplung des ^{17}O -Isotops mit quantenchemischen Rechnungen sowie der Verlauf der dielektrischen Relaxationsstärke in einer Konzentrationsreihe nahe, dass PhOH ringähnliche Strukturen ausbildet.

Insgesamt wurde folglich gezeigt, dass nicht nur Phenylalkohole, sondern auch Phenol selbst in Mischung mit einer nicht-überstrukturbildenden Flüssigkeit einen Debye-Prozess zeigt.

8 Zusammenfassung

Moleküle mit OH- und ähnlichen polaren Gruppen bilden häufig Wasserstoffbrückenbindungen zu ihren Nachbarmolekülen aus. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Dynamik von wasserstoffbrückegebundenen Glasbildnern. Für die Untersuchungen wurden in dieser Schrift verschiedene Methoden miteinander kombiniert: Als lokale Sonde für die Dynamik des wasserstoffbrückenbindenden Molekülteils eignet sich die ^{17}O -NMR. Die dielektrische Spektroskopie detektiert die Dynamik von Dipolmomenten und ermöglicht so weitere Einblicke in die Dynamik der wasserstoffbrückenbindenden Molekülteile. Ergänzt wurden dieses Instrumentarium durch die ^2H -NMR und teilweise die ^{87}Rb -NMR sowie die Rheologie, um umfassende Informationen über die Probedynamik zu erhalten.

Als Beispiele für wasserstoffbrückegebundene Glasbilder wurden in dieser Arbeit ein anorganisches Modellsystem, nämlich unterkühltes und glasförmiges Wasser, sowie ein organisches Modellsystem, Phenol in einer glasbildenden Lösung, untersucht.

Die Experimente an Wasser gliederten sich in mehrere Teile, es wurden mithilfe der ^{17}O -NMR hoch- (HDA) und niederdichtes (LDA) amorphes Eis untersucht, mit der dielektrischen Spektroskopie wurden die Relaxationsprozesse in amorphous solid water (ASW) analysiert und als drittes Projekt sollten geeignete Salze gesucht werden, um die Kristallisation des Wassers zu unterdrücken und Experimente an stark quadrupolar gestörten Kernen in unterkühlten wässrigen Lösungen durchführen zu können.

Bei den kernmagnetischen ^{17}O -Untersuchungen von HDA und LDA ergaben sich im Vergleich zur Deuteronen-NMR kürzere T_1 -Relaxationszeiten, die sich durch geeignete Spektraldichten mit den dielektrischen Relaxationszeiten und einer reduzierten quadrupolaren Kopplung des Sauerstoffs beschreiben lassen. Die Form der Spektren unterscheidet sich leicht für HDA und LDA, was auf verschiedene Bindungswinkel in den Wassermolekülen der beiden amorphen Zustände zurückgeführt wird. Ein Vergleich der pulsabstandsabhängigen und temperaturunabhängigen Linienform mit Random-Walk-Simulationen ergab, dass die Pulsabstandsabhängigkeit durch die homonukleare Dipolwechselwirkung der Sauerstoffatome dominiert ist.

Als zweites Projekt an amorphem Eis sollten die dielektrischen Spektren von ASW untersucht werden. Inwieweit sich Unterschiede zwischen den niederdichten amorphen Eiseisen feststellen lassen, ist Gegenstand aktueller Forschung und insbesondere für ASW wegen seiner unterschiedlich großen Porenstrukturen interessant. Die dielektrischen Spektren von kompaktiertem und porösem ASW unterscheiden sich im dielektrischen Hauptprozess jedoch nicht. Weiterhin ergaben sich Hinweise, dass die Relaxationszeiten unabhängig von der Porenstruktur sind, sich jedoch Unterschiede in den Relaxationszeiten zwischen den niederdichten amorphen Eiseisen, die aus der Gasphase, der Flüssigkeit oder dem Kristall hergestellt wurden, ausmachen lassen. Der Isotopeneffekt von protoniertem und deuteriertem ASW konnte auf einen Faktor von ungefähr 2,5 bis 5 abgeschätzt werden.

Um Wasser unter die homogene Nukleationstemperatur zu unterkühlen, ist LiCl ein beliebtes Frostschutzmittel. Mit dem Ziel, die Messungen um Experimente an stark quadrupolar gestörten Kernen zu erweitern, wurden eine wässrige RbCl-LiCl-Lösung, eine Konzentrationsreihe von RbCl(aq) und eine eutektische Lösung RbNO₃(aq) auf ihre Eignung überprüft. Alle untersuchten RbCl(aq)-Lösungen kristallisierten. RbNO₃(aq) ließ sich durch einen Quench zunächst unterkühlen und kristallisierte während der dielektrischen Messungen. Die RbCl-LiCl-Lösung neigte zur Entmischung. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass schnell abgekühltes RbNO₃(aq) mit Einschränkungen geeignet ist.

Monohydroxyalkohole wurden in den vergangenen Jahren intensiv untersucht, insbesondere im Hinblick auf einen Debye-Prozess. Früher ging man davon aus, dass schon in Phenylalkoholen die sterische Hinderung der Phenylgruppe so groß sein kann, dass sich keine Überstrukturen ausbilden und infolgedessen kein Debye-Prozess gemessen werden kann. Kürzlich erlangten die Phenylalkohole erneut Aufmerksamkeit: Die homologe Reihe der Phenylalkohole wurde systematisch untersucht und es konnten Debye-Prozesse beobachtet werden. Phenol kann in dieser Reihe als kürzester Phenylalkohol verstanden werden und wurde dabei bisher nicht untersucht. Wegen der Nähe des Phenylrings und der wasserstoffbrückenbindenden OH-Gruppe im Phenolmolekül zueinander und der daraus resultierenden starken sterischen Hinderung des Phenylrings war unklar, ob Phenol selbst einen Debye-Prozess zeigt. Weil von Phenol als Reinstoff kein Glaszustand bekannt ist, wurde wie auch für das Wasser ein Mischungspartner gesucht, um die Kristallisation zu unterdrücken. Es wurde Propylencarbonat als geeigneter Mischungspartner gefunden. So wurde Phenol in dieser Arbeit in einer glasbildenden Mischung mit Propylencarbonat mit der ²H- und ¹⁷O-NMR, der dielektrischen Spektroskopie und der Rheologie untersucht. Die Methodenkombination ermöglichte die Analyse der Probendynamik über zwölf Größenordnungen in der Korrelationszeit. In allen Experimenten ergaben sich Hinweise auf das Vorliegen eines Debye-Prozesses. Ein Indiz für die Ausbildung von Überstrukturen ergab sich in der kleinen Viskositätsüberhöhung, die Phenol in Lösung mit PC zeigt. Auch bei Monohydroxyalkoholen ist eine Viskositätsüberhöhung ein charakteristischer Hinweis auf Überstrukturen. Weiterhin sind die Korrelationszeiten der wasserstoffbrückenbindenden Hydroxygruppe länger als die Korrelationszeiten des aromatischen Rings und die dielektrischen Relaxationszeiten sind länger als die Korrelationszeiten aus der NMR. Diese Trends sind auch von überstrukturbildenden Monohydroxyalkoholen bekannt. Durch eine Abschätzung des Kirkwoodfaktors aus den dielektrischen Spektren sowie einen Vergleich der gemessenen quadrupolaren Kopplung für das Isotop ¹⁷O mit Simulationen folgte, dass die PhOH-Moleküle in Lösung mit PC dazu neigen, ringähnliche Strukturen auszubilden. So konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass nicht nur Phenylalkohole, sondern auch Phenol selbst in einer glasbildenden Mischung mit PC supramolekulare Strukturen ausbildet.

A Eigene Veröffentlichungen

- ★ P. Münzner, L. Hoffmann, R. Böhmer und C. Gainaru. „Deeply supercooled aqueous LiCl solution studied by frequency-resolved shear rheology“. *J. Chem. Phys.* 150 (2019), S. 234505. DOI: 10.1063/1.5100600
- J. Beerwerth, R. Siegel, L. Hoffmann, L. S. Plaga, M. Storek, B. Bojer, J. Senker, W. Hiller und R. Böhmer. „From Ultraslow to Extremely Fast Dynamics in Sodium Nitrate: an ^{17}O NMR Study“. *Appl. Magn. Reson.* 51 (2020), S. 597. DOI: 10.1007/s00723-020-01201-5
- L. Hoffmann, J. Beerwerth, D. Greim, J. Senker, C. Sternemann, W. Hiller und R. Böhmer. „Reorientational dynamics of trimethoxyboroxine: A molecular glass former studied by dielectric spectroscopy and ^{11}B nuclear magnetic resonance“. *J. Chem. Phys.* 152 (2020), S. 034503. DOI: 10.1063/1.5129769
- ★ L. Hoffmann, J. Beerwerth, M. Adjei-Körner, V. Fuentes-Landete, C. M. Tonauer, T. Loerting und R. Böhmer. „Oxygen NMR of high-density and low-density amorphous ice“. *J. Chem. Phys.* 156 (2022), S. 084503. DOI: 10.1063/5.0080333
- S. Ahlmann, L. Hoffmann, M. Keppler, P. Münzner, C. M. Tonauer, T. Loerting, C. Gainaru und R. Böhmer. „Isotope effects on the dynamics of amorphous ices and aqueous phosphoric acid solutions“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022), S. 14846. DOI: 10.1039/D2CP01455F
- ★ L. Hoffmann, J. Beerwerth, K. Moch und R. Böhmer. „Phenol, the simplest aromatic monohydroxy alcohol, displays a faint Debye-like process when mixed with a nonassociating liquid“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023), S. 24042. DOI: 10.1039/D3CP02774K
- C. M. Tonauer, E. Hauschild, S. Eisendle, V. Fuentes-Landete, K. Yamashita, L. Hoffmann, R. Böhmer und T. Loerting. „Strategies to obtain highly-ordered deuterated ices presented on the example of ice XIV“. *PNAS Nexus* 2 (2023), pgad418. DOI: 10.1093/pnasnexus/pgad418

Teile der mit ★ markierten Publikationen sind auch Gegenstand dieser Dissertation.

Literatur

- [AAK08] R. Abegg, F. Auerbach und I. Koppel, Hrsg. *Handbuch der anorganischen Chemie*. 2. Aufl. Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1908.
- [AAL60] N. L. Allinger, J. Allinger und N. A. LeBel. „Conformational Analysis. VIII.1,2 The Dipole Moments of cis- and trans-2-Bromo-4-t-butylcyclohexanone“. *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960), S. 2926. DOI: 10.1021/ja01496a061.
- [AB14] 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 (2014), S. 141. DOI: 10.1016/j.jmr.2014.09.019.
- [Abr61] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon, Oxford, 1961.
- [Adj+15] 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 (2015). DOI: 10.1063/1.4936416.
- [Adj16] M. Adjei-Acheamfour. „¹⁷O-Zentrallinien-NMR-Untersuchungen der ultralangsamem Wassermoleküldynamik in Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat und hexagonalem Eis“. Dissertation. TU Dortmund, 2016.
- [Adv21] Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs), Toronto, ON, Canada. *ChemSketch version 2021.2.1*. 2021. URL: www.acdlabs.com.
- [Aga+15] A. L. Agapov, A. I. Kolesnikov, V. N. Novikov, R. Richert und A. P. Sokolov. „Quantum effects in the dynamics of deeply supercooled water“. *Phys. Rev. E* 91 (2015), S. 022312. DOI: 10.1103/PhysRevE.91.022312.
- [Ahl+22] S. Ahlmann, L. Hoffmann, M. Keppler, P. Münzner, C. M. Tonauer, T. Loerting, C. Gainaru und R. Böhmer. „Isotope effects on the dynamics of amorphous ices and aqueous phosphoric acid solutions“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022), S. 14846. DOI: 10.1039/D2CP01455F.
- [Ahl22] S. Ahlmann. „Mechanische und elektrische Eigenschaften von Ionenleitern“. Dissertation. TU Dortmund, 2022.
- [Alb+06] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan und M. Sliwiska-Bartkowiak. „Effects of confinement on freezing and melting“. *J. Condens. Matter Phys.* 18 (2006), R15. DOI: 10.1088/0953-8984/18/6/R01.
- [All+02] D. R. Allan, S. J. Clark, A. Dawson, P. A. McGregor und S. Parsons. „Pressure-induced polymorphism in phenol“. *Acta Cryst. B* 58 (2002), S. 1018. DOI: 10.1107/S0108768102018797.
- [Ama+13] K. Amann-Winkel, C. Gainaru, P. H. Handle, M. Seidl, H. Nelson, R. Böhmer und T. Loerting. „Water’s second glass transition“. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110 (2013), S. 17720. DOI: 10.1073/pnas.1311718110.
- [Ama+16] K. Amann-Winkel, R. Böhmer, F. Fujara, C. Gainaru, B. Geil und T. Loerting. „Colloquium: Water’s controversial glass transitions“. *Rev. Mod. Phys.* 88 (2016), S. 011002. DOI: 10.1103/RevModPhys.88.011002.
- [Ama+23] K. Amann-Winkel, K. H. Kim, N. Giovambattista, M. Ladd-Parada, A. Späh, F. Perakis, H. Pathak, C. Yang, T. Eklund, T. J. Lane, S. You, S. Jeong, J. H. Lee, I. Eom, M. Kim, J. Park, S. H. Chun, P. H. Poole und A. Nilsson. „Liquid-liquid phase separation in supercooled water from ultrafast heating of low-density amorphous ice“. *Nat. Commun.* 14 (2023), S. 442. DOI: 10.1038/s41467-023-36091-1.

- [And05] O. Andersson. „Relaxation Time of Water’s High-Density Amorphous Ice Phase“. *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 205503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.205503.
- [Ant16] Anton Paar GmbH. *RheoCompass™ Software Instruction Manual*. Okt. 2016.
- [Arr89a] S. Arrhenius. „Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissoziationsgrad der Elektrolyse“. *Z. Phys. Chem.* 4 (1889), S. 96.
- [Arr89b] S. Arrhenius. „Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren“. *Z. Phys. Chem.* 4 (1889), S. 226.
- [Aru+11] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci und D. J. Nesbitt. „Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)“. *Pure Appl. Chem.* 83 (2011), S. 1637. DOI: 10.1351/PAC-REC-10-01-02.
- [AS70] C. A. Angell und E. J. Sare. „Glass-Forming Composition Regions and Glass Transition Temperatures for Aqueous Electrolyte Solutions“. *J. Chem. Phys.* 52 (1970), S. 1058. DOI: 10.1063/1.1673099.
- [Ash09] S. E. Ashbrook. „Recent advances in solid-state NMR spectroscopy of quadrupolar nuclei“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009), S. 6892. DOI: 10.1039/B907183K.
- [ASS78] C. A. Angell, J. M. Sare und E. J. Sare. „Glass transition temperatures for simple molecular liquids and their binary solutions“. *J. Phys. Chem.* 82 (1978), S. 2622. DOI: 10.1021/j100513a016.
- [AST73] C. A. Angell, J. Shuppert und J. C. Tucker. „Anomalous properties of supercooled water. Heat capacity, expansivity, and proton magnetic resonance chemical shift from 0 to -38%“. *J. Phys. Chem.* 77 (1973), S. 3092. DOI: 10.1021/j100644a014.
- [AT61] E. R. Andrew und D. P. Tunstall. „Spin-Lattice Relaxation in Imperfect Cubic Crystals and in Non-cubic Crystals“. *Proc. Phys. Soc.* 78 (1961), S. 1. DOI: 10.1088/0370-1328/78/1/302.
- [BA92] R. Böhmer und C. A. Angell. „Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids“. *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 10091. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.10091.
- [Bal+92] J. H. Baltisberger, S. L. Gann, E. W. Wooten, T. H. Chang, K. T. Mueller und A. Pines. „Rubidium-87 dynamic-angle spinning NMR spectroscopy of inorganic rubidium salts“. *J. Am. Chem. Soc.* 114.19 (1992), S. 7489–7493. DOI: 10.1021/ja00045a023.
- [Bar+09] R. C. Barreto, K. Coutinho, H. C. Georg und S. Canuto. „Combined Monte Carlo and quantum mechanics study of the solvatochromism of phenol in water. The origin of the blue shift of the lowest π^* transition“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009), S. 1388. DOI: 10.1039/B816912H.
- [Bau+13] S. Bauer, K. Burlafinger, C. Gainaru, P. Lunkenheimer, W. Hiller, A. Loidl und R. Böhmer. „Debye relaxation and 250 K anomaly in glass forming monohydroxy alcohols“. *J. Chem. Phys.* 138 (2013), S. 094505. DOI: 10.1063/1.4793469.
- [Bau+15] S. Bauer, K. Moch, P. Münzner, S. Schildmann, C. Gainaru und R. Böhmer. „Mixed Debye-type liquids studied by dielectric, shear mechanical, nuclear magnetic resonance, and near-infrared spectroscopy“. *J. Non-Cryst. Solids* 407 (2015), S. 384. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.07.018.
- [Bec+21] M. Becher, T. Körber, A. Döb, G. Hinze, C. Gainaru, R. Böhmer, M. Vogel und E. A. Rössler. „Nuclear Spin Relaxation in Viscous Liquids: Relaxation Stretching of Single-Particle Probes“. *J. Phys. Chem. B* 125 (2021), S. 13519. DOI: 10.1021/acs.jpccb.1c06722.
- [Bec82] K. D. Becker. „Nuclear Magnetic Relaxation Induced by the Dynamics of Lattice Defects in Solids ($I=3/2$, $I=2$, and $I=5/2$)“. *Z. Naturforsch. A* 37 (1982), S. 697. DOI: 10.1515/zna-1982-0713.
- [Bec88] P. A. Beckmann. „Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids“. *Phys. Rep.* 171 (1988), S. 85. DOI: 10.1016/0370-1573(88)90073-7.
- [Bee+19] J. Beerwerth, S. P. Bierwirth, J. Adam, C. Gainaru und R. Böhmer. „Local and global dynamics of the viscous ion conductors $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-3\text{KNO}_3$ and $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-3\text{RbNO}_3$ probed by ^{87}Rb nuclear magnetic resonance and shear rheology“. *J. Chem. Phys.* 150 (2019), S. 194503. DOI: 10.1063/1.5093973.

- [Bee+20] J. Beerwerth, R. Siegel, L. Hoffmann, L. S. Plaga, M. Storek, B. Bojer, J. Senker, W. Hiller und R. Böhmer. „From Ultraslow to Extremely Fast Dynamics in Sodium Nitrate: an ^{17}O NMR Study“. *Appl. Magn. Reson.* 51 (2020), S. 597. DOI: 10.1007/s00723-020-01201-5.
- [Bee22] J. Beerwerth. „Zentrallinien-NMR an stark quadrupolar gestörten Kernen in molekularen und ionischen Kristallen“. Dissertation. TU Dortmund, 2022.
- [Bei+23] Y. Beilinson, V. Schiller, J. Regentin, J. H. Melillo, A. Greenbaum, T. Antropova, S. Cerveny, M. Vogel und Y. Feldman. „The Nature of the Low-Temperature Crossover of Water in Hard Confinement“. *J. Phys. Chem. B* 127 (2023), S. 5128. DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c00747.
- [BFT79] T. E. Bull, S. Forsén und D. L. Turner. „Nuclear magnetic relaxation of spin 5/2 and spin 7/2 nuclei including the effects of chemical exchange“. *J. Chem. Phys.* 70 (1979), S. 3106. DOI: 10.1063/1.437799.
- [BGB18] S. P. Bierwirth, C. Gainaru und R. Böhmer. „Communication: Correlation of terminal relaxation rate and viscosity enhancement in supramolecular small-molecule liquids“. *J. Chem. Phys.* 148 (2018), S. 221102. DOI: 10.1063/1.5037803.
- [BGR14] R. Böhmer, C. Gainaru und R. Richert. „Structure and dynamics of monohydroxy alcohols—Milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye“. *Phys. Rep.* 545 (2014), S. 125. DOI: 10.1016/j.physrep.2014.07.005.
- [BH98] R. Böhmer und G. Hinze. „Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuteron nuclear magnetic resonance spectroscopy“. *J. Chem. Phys.* 109 (1998), S. 241. DOI: 10.1063/1.476557.
- [Bie+14] S. P. Bierwirth, T. Büning, C. Gainaru, C. Sternemann, M. Tolan und R. Böhmer. „Supramolecular x-ray signature of susceptibility amplification in hydrogen-bonded liquids“. *Phys. Rev. E* 90 (2014), S. 052807. DOI: 10.1103/PhysRevE.90.052807.
- [Bie+18] S. P. Bierwirth, J. Bolle, S. Bauer, C. Sternemann, C. Gainaru, M. Tolan und R. Böhmer. „Scaling of Suprastructure and Dynamics in Pure and Mixed Debye Liquids“. *The Scaling of Relaxation Processes*. Hrsg. von F. Kremer und A. Loidl. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 121–171. ISBN: 978-3-319-72706-6. DOI: 10.1007/978-3-319-72706-6_5.
- [Bie19] P. Bierwirth. „Lineare und nichtlineare rheologische Untersuchungen von Relaxationsprozessen in glasbildenden Flüssigkeiten“. Dissertation. TU Dortmund, 2019.
- [BJ11] A. Brodin und P. Jacobsson. „Dipolar interaction and molecular ordering in liquid propylene carbonate: Anomalous dielectric susceptibility and Raman non-coincidence effect“. *J. Mol. Liq.* 164 (2011), S. 17. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.08.001.
- [BO35] E. F. Burton und W. F. Oliver. „X-Ray Diffraction Patterns of Ice“. *Nature* 135 (1935), S. 505. DOI: 10.1038/135505b0.
- [Böh+01] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und E. Rössler. „Dynamics of supercooled liquids and glassy solids“. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 39 (2001), S. 191. DOI: 10.1016/S0079-6565(01)00036-X.
- [Böh+19] T. Böhmer, J. P. Gabriel, T. Richter, F. Pabst und T. Blochowicz. „Influence of Molecular Architecture on the Dynamics of H-Bonded Supramolecular Structures in Phenyl-Propanols“. *J. Phys. Chem. B* 123 (2019), S. 10959. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07768.
- [Böh+93] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell und D. J. Plazek. „Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers“. *J. Chem. Phys.* 99 (1993), S. 4201. DOI: 10.1063/1.466117.
- [Böh+95] R. Böhmer, B. Schiener, J. Hemberger und R. V. Chamberlin. „Pulsed dielectric spectroscopy of supercooled liquids“. *Z. Phys. B Con. Mat.* 99 (1995), S. 91. DOI: 10.1007/s002570050015.
- [BOM35] E. F. Burton, W. F. Oliver und J. C. McLennan. „The crystal structure of ice at low temperatures“. *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* 153 (1935), S. 166. DOI: 10.1098/rspa.1935.0229.
- [Bow+06] D. T. Bowron, J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer und A. K. Soper. „The local and intermediate range structures of the five amorphous ices at 80K and ambient pressure: A Faber-Ziman and Bhatia-Thornton analysis“. *J. Chem. Phys.* 125 (2006), S. 194502. DOI: 10.1063/1.2378921.

- [BPP48] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound. „Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption“. *Phys. Rev.* 73 (1948), S. 679. DOI: 10.1103/PhysRev.73.679.
- [BR19] L. E. Bove und U. Ranieri. „Salt- and gas-filled ices under planetary conditions“. *Philos. Trans. Royal Soc. A* 377 (2019), S. 20180262. DOI: 10.1098/rsta.2018.0262.
- [BRR11] Y. Ba, J. A. Ripmeester und C. I. Ratcliffe. „Water molecular reorientation in ice and tetrahydrofuran clathrate hydrate from lineshape analysis of ^{17}O spin-echo NMR spectra“. *Can. J. Chem.* 89 (2011), S. 1055. DOI: 10.1139/v11-040.
- [Bru12] Bruker Corporation. *NMR Frequency Tables*. 2012. URL: https://kodu.ut.ee/~laurit/AK2/NMR_tables_Bruker2012.pdf.
- [Bün+17] T. Büning, J. Lueg, J. Bolle, C. Sternemann, C. Gainaru, M. Tolan und R. Böhmer. „Connecting structurally and dynamically detected signatures of supramolecular Debye liquids“. *J. Chem. Phys.* 147 (2017), S. 234501. DOI: 10.1063/1.4986866.
- [Cau15] F. Caupin. „Escaping the no man’s land: Recent experiments on metastable liquid water“. *J. Non-Cryst. Solids* 407 (2015), S. 441–448. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.037.
- [CC41] K. S. Cole und R. H. Cole. „Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics“. *J. Chem. Phys.* 9 (1941), S. 341. DOI: 10.1063/1.1750906.
- [CEE90] J. T. Cheng, J. C. Edwards und P. D. Ellis. „Measurement of quadrupolar coupling constants, shielding tensor elements and the relative orientation of quadrupolar and shielding tensor principal axis systems for rubidium-87 and rubidium-85 nuclei in rubidium salts by solid-state NMR“. *J. Chem. Phys.* 94 (1990), S. 553. DOI: 10.1021/j100365a014.
- [Cer+16] S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson, M. Vogel und L. Xu. „Confined Water as Model of Supercooled Water“. *Chem. Rev.* 116 (2016), S. 7608. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00609.
- [CGH14] G. Couarraze, J.-L. Grossiord und N. Huang. *Initiation à la Rhéologie*. Lavoisier, Paris, 2014. ISBN: 978-2-7430-6568-3.
- [Cha22] M. Chaplin. *Ice Phases*. 20. Feb. 2022. URL: https://water.lsbu.ac.uk/water/ice_phases.html.
- [CI08] D. G. Cherkasov und K. K. Il’in. „Phase equilibria and critical phenomena in the rubidium nitrate-water-acetonitrile system“. *Russ. J. Inorg. Chem.* 53 (2008), S. 639. DOI: 10.1134/S0036023608040268.
- [Cla+05] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson und M. C. Payne. „First principles methods using CASTEP“. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* 220 (2005), S. 567. DOI: doi:10.1524/zkri.220.5.567.65075.
- [CM86] J. P. Conde und J. Moura-Ramos. „Study of conformational equilibrium by dipole moment measurements: A source of experiments in physical organic chemistry“. *J. Chem. Educ.* 63 (1986), S. 823. DOI: 10.1021/ed063p823.
- [CW92] 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 (1992), S. 47. DOI: 10.1080/00268979200101161.
- [Cza+23] A. Czaderna-Lekka, M. Tarnacka, Z. Wojnarowska, B. Hachuła, M. Paluch und K. Kamiński. „On the relationship between the Debye process in dielectric response and a dissociation–association phenomenon in phenyl alcohols“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023), S. 14590. DOI: 10.1039/D3CP00816A.
- [Czj+81] G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. M. D. Coey, J.-P. Rebouillat und A. Liénard. „Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids“. *Phys. Rev. B* 23 (1981), S. 2513. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.2513.
- [DA18] B. Doherty und O. Acevedo. „OPLS Force Field for Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents“. *J. Phys. Chem. B* 122 (2018), S. 9982. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06647.
- [Dan68] W. Dannhauser. „Dielectric Study of Intermolecular Association in Isomeric Octyl Alcohols“. *J. Chem. Phys.* 48 (1968), S. 1911. DOI: 10.1063/1.1668989.

- [DC50] D. W. Davidson und R. H. Cole. „Dielectric Relaxation in Glycerine“. *J. Chem. Phys.* 18 (1950), S. 1417. DOI: 10.1063/1.1747496.
- [Deb13] P. Debye. „Zur Theorie der anomalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung“. *Ber. d. Deut. Physik. Gesell.* 15 (1913), S. 777.
- [Die+98] G. Diezemann, R. Böhmer, G. Hinze und H. Sillescu. „Reorientational dynamics in simple supercooled liquids“. *J. Non-Cryst. Solids* 235-237 (1998), S. 121. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00585-7.
- [Döß+02a] A. Döß, M. Paluch, H. Sillescu und G. Hinze. „Dynamics in supercooled polyalcohols: Primary and secondary relaxation“. *J. Chem. Phys.* 117 (2002), S. 6582. DOI: 10.1063/1.1506147.
- [Döß+02b] A. Döß, M. Paluch, H. Sillescu und G. Hinze. „From Strong to Fragile Glass Formers: Secondary Relaxation in Polyalcohols“. *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 095701. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.095701.
- [DS61] V. T. Deshpande und D. B. Sirdeshmukh. „Thermal expansion of ammonium bromide, rubidium bromide and rubidium chloride“. *Acta Crystallogr.* 14 (1961), S. 353. DOI: 10.1107/S0365110X61001200.
- [DS95] G. Diezemann und H. Sillescu. „Dipolar interactions in deuteron spin systems. II. Transverse relaxation“. *J. Chem. Phys.* 103 (1995), S. 6385. DOI: 10.1063/1.470418.
- [Due02] M. Duer. *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*. Blackwell Science Ltd, Oxford, 2002. ISBN: 0-632-05351-8.
- [Dyr+09] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling und D. L. Sidebottom. „Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids“. *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009), S. 046501. DOI: 10.1088/0034-4885/72/4/046501.
- [Dyr06] J. C. Dyre. „Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids“. *Rev. Mod. Phys.* 78 (2006), S. 953. DOI: 10.1103/RevModPhys.78.953.
- [Dyr88] J. C. Dyre. „The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids“. *J. Appl. Phys.* 64 (1988), S. 2456. DOI: 10.1063/1.341681.
- [Eck92] H. Eckert. „Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR“. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 24 (1992), S. 159. DOI: 10.1016/0079-6565(92)80001-V.
- [Edm+76] D. Edmonds, S. Goren, A. Mackay, A. White und W. Sherman. „The nuclear quadrupole resonance of 2D and 17O in Ice II“. *J. Magn. Reson.* 23 (1976), S. 505. DOI: 10.1016/0022-2364(76)90285-7.
- [Edm+77] D. Edmonds, S. Goren, A. White und W. Sherman. „Nuclear quadrupole resonance of 2D and 17O in ices V, VI, VIII, and IX“. *J. Magn. Reson.* 27 (1977), S. 35. DOI: 10.1016/0022-2364(77)90191-3.
- [Ehr+03] P. Ehrenfreund, H. Fraser, J. Blum, J. Cartwright, J. García-Ruiz, E. Hadamcik, A. Lévassieur-Regourd, S. Price, F. Prodi und A. Sarkissian. „Physics and chemistry of icy particles in the universe: answers from microgravity“. *Planet. Space Sci.* 51 (2003), S. 473. DOI: 10.1016/S0032-0633(03)00052-7.
- [Eic15] K. Eichele. *WSolids1 Solid-State NMR Simulation*. 30. Juli 2015. URL: <https://anorganik.uni-tuebingen.de/klaus/links/index.php>.
- [Els+10] M. S. Elsaesser, K. Winkel, E. Mayer und T. Loerting. „Reversibility and isotope effect of the calorimetric glass → liquid transition of low-density amorphous ice“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), S. 708. DOI: 10.1039/B917662D.
- [Fei+96] T. Feiweier, O. Isfort, B. Geil, F. Fujara und H. Weingärtner. „Decoupling of lithium and proton self-diffusion in supercooled LiCl:7H₂O: A nuclear magnetic resonance study using ultrahigh magnetic field gradients“. *J. Chem. Phys.* 105 (1996), S. 5737. DOI: 10.1063/1.472418.
- [FH22] D. Freude und J. Haase. *Quadrupole Effects in Solid-state NMR, Basic Principles and Experimental Techniques for Nuclei with Half-integer Spins*. Sep. 2022. URL: <https://dieter-freude.de/quadr-nmr/>.
- [Fin+02a] J. L. Finney, D. T. Bowron, A. K. Soper, T. Loerting, E. Mayer und A. Hallbrucker. „Structure of a New Dense Amorphous Ice“. *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), S. 205503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.205503.

- [Fin+02b] J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper und D. T. Bowron. „Structures of High and Low Density Amorphous Ice by Neutron Diffraction“. *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 225503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.225503.
- [FRC10] D. Fragiadakis, C. M. Roland und R. Casalini. „Insights on the origin of the Debye process in monoalcohols from dielectric spectroscopy under extreme pressure conditions“. *J. Chem. Phys.* 132 (2010), S. 144505. DOI: 10.1063/1.3374820.
- [Fue+15] 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“. *Water: Fundamentals as the Basis for Understanding the Environment and Promoting Technology*. Hrsg. von P. G. Debenedetti, M. A. Ricci und F. Bruni. Bd. 187. Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“, 2015, S. 173–208. ISBN: 978-1-61499-507-4. DOI: 10.3254/978-1-61499-507-4-173.
- [Fue+19] V. Fuentes-Landete, L. J. Plaga, M. Keppler, R. Böhmer und T. Loerting. „Nature of Water’s Second Glass Transition Elucidated by Doping and Isotope Substitution Experiments“. *Phys. Rev. X* 9 (2019), S. 011015. DOI: 10.1103/PhysRevX.9.011015.
- [Ful25] G. S. Fulcher. „Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses“. *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925), S. 339. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.
- [Gai+10] C. Gainaru, R. Meier, S. Schildmann, C. Lederle, W. Hiller, E. A. Rössler und R. Böhmer. „Nuclear-Magnetic-Resonance Measurements Reveal the Origin of the Debye Process in Monohydroxy Alcohols“. *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), S. 258303. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.258303.
- [Gai+12] C. Gainaru, T. Hecksher, N. B. Olsen, R. Böhmer und J. C. Dyre. „Shear and dielectric responses of propylene carbonate, tripropylene glycol, and a mixture of two secondary amides“. *J. Chem. Phys.* 137 (2012), S. 064508. DOI: 10.1063/1.4740236.
- [Gai+14a] C. Gainaru, R. Figuli, T. Hecksher, B. Jakobsen, J. C. Dyre, M. Wilhelm und R. Böhmer. „Shear-Modulus Investigations of Monohydroxy Alcohols: Evidence for a Short-Chain-Polymer Rheological Response“. *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014), S. 098301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.098301.
- [Gai+14b] C. Gainaru, A. L. Agapov, V. Fuentes-Landete, K. Amann-Winkel, H. Nelson, K. W. Köster, A. I. Kolesnikov, V. N. Novikov, R. Richert, R. Böhmer, T. Loerting und A. P. Sokolov. „Anomalously large isotope effect in the glass transition of water“. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 111 (2014), S. 17402. DOI: 10.1073/pnas.1411620111.
- [GFS98] B. Geil, F. Fujara und H. Sillescu. „ ^2H NMR Time Domain Analysis of Ultraslow Reorientations in Supercooled Liquids“. *J. Magn. Reson.* 130 (1998), S. 18. DOI: 10.1006/jmre.1997.1284.
- [GH93] B. Geil und G. Hinze. „Influence of data treatment on the shape of ^2H NMR T1 curves“. *Chem. Phys. Lett.* 216 (1993), S. 51. DOI: 10.1016/0009-2614(93)E1243-A.
- [GKF05] B. Geil, T. M. Kirschgen und F. Fujara. „Mechanism of proton transport in hexagonal ice“. *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 014304. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.014304.
- [Gou72] S. R. Gough. „A Low Temperature Dielectric Cell and the Permittivity of Hexagonal Ice to 2 K“. *Can. J. Chem.* 50 (1972), S. 3046. DOI: 10.1139/v72-483.
- [GP05] W. R. Groves und C. H. Pennington. „Comparison of ^{17}O spin-lattice relaxation solid state NMR studies of pure and doped ices“. *Chem. Phys.* 315 (2005), S. 1–7. DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.03.004.
- [Gre+22] J. Grelska, K. Jurkiewicz, A. Burian und S. Pawlus. „Supramolecular Structure of Phenyl Derivatives of Butanol Isomers“. *J. Phys. Chem. B* 126 (2022), S. 3563. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c01269.
- [Gro01] Groupe Français de Rhéologie. *Comprendre la Rhéologie*. Hrsg. von P. Coussot und J.-L. Grossiord. edp sciences, Les Ulis, France, 2001. ISBN: 2-86883-546-5.
- [Gro13] Groupe Français de Rhéologie. *La Mesure en Rhéologie*. Hrsg. von J.-L. Grossiord und A. Ponton. edp sciences, Les Ulis, France, 2013. ISBN: 978-2-7598-0623-2.
- [GTR21] J. P. Gabriel, E. Thoms und R. Richert. „High electric fields elucidate the hydrogen-bonded structures in 1-phenyl-1-propanol“. *J. Mol. Liq.* 330 (2021), S. 115626. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115626.

- [Guo+13] W. Guo, Y. Hou, S. Ren, S. Tian und W. Wu. „Formation of Deep Eutectic Solvents by Phenols and Choline Chloride and Their Physical Properties“. *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013), S. 866. DOI: 10.1021/je300997v.
- [Hae76] U. Haeblerlen. *High Resolution NMR in Solids Selective Averaging: Supplement 1 Advances in Magnetic Resonance*. Advances in Magnetic Resonance. Elsevier Science, 1976. ISBN: 9780323160254.
- [Hag+89] A. Hagemeyer, O. Kanert, G. Balzer-Jöllenneck und H. Jain. „Deuterium NMR study of D₂O dynamics in glassy and liquid LiCl:D₂O“. *Phys. Rev. B* 39 (1989), S. 15. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.15.
- [Hec+13] T. Hecksher, N. B. Olsen, K. A. Nelson, J. C. Dyre und T. Christensen. „Mechanical spectra of glass-forming liquids. I. Low-frequency bulk and shear moduli of DC704 and 5-PPE measured by piezoceramic transducers“. *J. Chem. Phys.* 138 (2013), 12A543. DOI: 10.1063/1.4789946.
- [HH69] H. Hageman und E. Havinga. „The conformation of non-aromatic ring compounds. Part 39. Dipole Moments and Conformational Properties of some trans-1, 2-Dihalogenocyclohexanes and their alkyl derivatives“. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 88 (1969), S. 97. DOI: 10.1002/recl.19690880113.
- [Hin98] G. Hinze. „Geometry and time scale of the rotational dynamics in supercooled toluene“. *Phys. Rev. E* 57 (1998), S. 2010. DOI: 10.1103/PhysRevE.57.2010.
- [HN66] S. Havriliak und S. Negami. „A complex plane analysis of ϵ'' -dispersions in some polymer systems“. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* 14 (1966), S. 99. DOI: 10.1002/polc.5070140111.
- [Hof+20] L. Hoffmann, J. Beerwerth, D. Greim, J. Senker, C. Sternemann, W. Hiller und R. Böhmer. „Reorientational dynamics of trimethoxyboroxine: A molecular glass former studied by dielectric spectroscopy and ¹¹B nuclear magnetic resonance“. *J. Chem. Phys.* 152 (2020), S. 034503. DOI: 10.1063/1.5129769.
- [Hof+22] L. Hoffmann, J. Beerwerth, M. Adjei-Körner, V. Fuentes-Landete, C. M. Tonauer, T. Loerting und R. Böhmer. „Oxygen NMR of high-density and low-density amorphous ice“. *J. Chem. Phys.* 156 (2022), S. 084503. DOI: 10.1063/5.0080333.
- [Hof+23] L. Hoffmann, J. Beerwerth, K. Moch und R. Böhmer. „Phenol, the simplest aromatic monohydroxy alcohol, displays a faint Debye-like process when mixed with a nonassociating liquid“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023), S. 24042. DOI: 10.1039/D3CP02774K.
- [Hof18] L. Hoffmann. „Kernmagnetische ¹¹B- und dielektrische Untersuchungen an Trimethoxyboroxin in reiner Form und als quadrupolare Sonde in Glasbildnern“. Masterarbeit. TU Dortmund, 2018.
- [Hon18] G. Honorio. „Nichtlineare dielektrische und rheologische Relaxationsspektroskopie an wasserstoffbrückengebundenen Glasbildnern“. Masterarbeit. TU Dortmund, 2018.
- [HW81] B. Halle und H. Wennerström. „Nearly exponential quadrupolar relaxation. A perturbation treatment“. *J. Magn. Reson.* 44 (1981), S. 89. DOI: 10.1016/0022-2364(81)90192-X.
- [IMA99] K. Ito, C. T. Moynihan und C. A. Angell. „Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water“. *Nature* 398 (1999), S. 492. DOI: 10.1038/19042.
- [Izu+77] K. Izutsu, I. M. Kolthoff, T. Fujinaga, M. Hattori und M. K. Chantooni. „Acid-base equilibria of some acids in propylene carbonate“. *Anal. Chem.* 49 (1977), S. 503. DOI: 10.1021/ac50011a042.
- [Jak+12] B. Jakobsen, T. Hecksher, T. Christensen, N. B. Olsen, J. C. Dyre und K. Niss. „Communication: Identical temperature dependence of the time scales of several linear-response functions of two glass-forming liquids“. *J. Chem. Phys.* 136 (2012), S. 081102. DOI: 10.1063/1.3690083.
- [Jan+93] M. A. Janusa, X. Wu, F. K. Cartledge und L. G. Butler. „Solid-state deuterium NMR spectroscopy of d₅-phenol in white portland cement: a new method for assessing solidification/stabilization“. *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993), S. 1426. DOI: 10.1021/es00044a019.
- [JB94] P. Jenniskens und D. F. Blake. „Structural Transitions in Amorphous Water Ice and Astrophysical Implications“. *Science* 265 (1994), S. 753. DOI: 10.1126/science.11539186.
- [JB96] P. Jenniskens und D. F. Blake. „Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System“. *Astrophys. J.* 473 (1996), S. 1104. DOI: 10.1086/178220.

- [Jes+17] T. Jessat, M. Adjei-Acheamfour, M. Storek und R. Böhmer. „Submillimeter coils for stimulated-echo spectroscopy of a solid sodium ion conductor by nonselective excitation of MHz broad ^{23}Na quadrupolar satellite spectra“. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 82-83 (2017), S. 16. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2016.12.010.
- [JHM91] G. P. Johari, A. Hallbrucker und E. Mayer. „The dielectric behavior of vapor-deposited amorphous solid water and of its crystalline forms“. *J. Chem. Phys.* 95 (1991), S. 2955. DOI: 10.1063/1.460897.
- [JKV01] G. P. Johari, O. E. Kalinovskaya und J. K. Vij. „Effects of induced steric hindrance on the dielectric behavior and H bonding in the supercooled liquid and vitreous alcohol“. *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 4634. DOI: 10.1063/1.1346635.
- [JLM20] K. Jones, J. M. D. Lane und N. W. Moore. „A reactive molecular dynamics study of phenol and phenolic polymers in extreme environments“. *AIP Conf. Proc.* 2272 (2020), S. 070018. DOI: 10.1063/12.0001031.
- [JNH91] L. Jorat, G. Noyel und J. Huck. „Dielectric study of propylene carbonate/toluene mixtures and dipole moment of supercooled propylene carbonate“. *IEEE Trans. Electr. Insul.* 26 (1991), S. 763. DOI: 10.1109/14.83700.
- [Joh05] G. P. Johari. „State of water at 136 K determined by its relaxation time“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), S. 1091. DOI: 10.1039/B500640F.
- [Joh76] G. P. Johari. „The dielectric properties of H_2O and D_2O ice Ih at MHz frequencies“. *J. Chem. Phys.* 64 (1976), S. 3998. DOI: 10.1063/1.432033.
- [Kao+19] S.-C. Kao, Y.-C. Lin, I. Ryu und Y.-K. Wu. „Revisiting Hydroxyalkylation of Phenols with Cyclic Carbonates“. *Adv. Synth. Catal.* 361 (2019), S. 3639. DOI: 10.1002/adsc.201900287.
- [Kee10] J. Keeler. *Understanding NMR Spectroscopy*. 2. Aufl. Wiley VCH, 2010. ISBN: 978-0-470-74608-0.
- [Kep20] M. Keppler. „Dipolare Relaxationsdynamik in amorphem und kristallinem Eis“. Masterarbeit. TU Dortmund, 2020.
- [Kim78] J. I. Kim. „A Critical Study of the Ph4AsPh4B Assumption for Single Ion Thermodynamics in Amphiprotic and Dipolar-Aprotic Solvents; Evaluation of Physical Parameters Relevant to Theoretical Consideration“. *Z. Phys. Chem.* 113 (1978), S. 129. DOI: 10.1524/zpch.1978.113.2.129.
- [Kir39] J. G. Kirkwood. „The Dielectric Polarization of Polar Liquids“. *J. Chem. Phys.* 7 (1939), S. 911. DOI: 10.1063/1.1750343.
- [KL58] R. Kempa und W. H. Lee. „392. The dipole moments of some cyclic carbonates“. *J. Chem. Soc.* (1958), S. 1936. DOI: 10.1039/JR9580001936.
- [KM71] O. Kanert und M. Mehring. „Static Quadrupole Effects In Disordered Cubic Solids“. *NMR Basic Principles and Progress*. Hrsg. von P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld. Bd. 3. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1971, S. 1–81. ISBN: 9783540053927.
- [Kös+15] K. W. Köster, V. Fuentes-Landete, A. Raidt, M. Seidl, C. Gainaru, T. Loerting und R. Böhmer. „Dynamics enhanced by HCl doping triggers 60% Pauling entropy release at the ice XII–XIV transition“. *Nat. Commun.* 6 (2015), S. 7349. DOI: 10.1038/ncomms8349.
- [Kös+16] K. W. Köster, A. Raidt, V. Fuentes Landete, C. Gainaru, T. Loerting und R. Böhmer. „Doping-enhanced dipolar dynamics in ice V as a precursor of hydrogen ordering in ice XIII“. *Phys. Rev. B* 94 (2016), S. 184306. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.184306.
- [KS03] F. Kremer und A. Schönhals, Hrsg. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2003. ISBN: 3-540-43407-0.
- [KT11] M. Kobayashi und H. Tanaka. „Relationship between the Phase Diagram, the Glass-Forming Ability, and the Fragility of a Water/Salt Mixture“. *J. Phys. Chem. B* 115 (2011), S. 14077. DOI: 10.1021/jp203855c.
- [Kud+99] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz und E. Rössler. „The dielectric response of simple organic glass formers“. *J. Mol. Struct.* 479 (1999), S. 201. DOI: 10.1016/S0022-2860(98)00871-0.

- [Kuh+12] W. F. Kuhs, C. Sippel, A. Falenty und T. C. Hansen. „Extent and relevance of stacking disorder in ice I_c “. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 109 (2012), S. 21259. DOI: 10.1073/pnas.1210331110.
- [KVJ01] O. E. Kalinovskaya, J. K. Vij und G. P. Johari. „Mechanism of the Major Orientation Polarization in Alcohols, and the Effects of Steric Hindrance-, and Dilution-Induced Decrease on H-Bonding“. *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), S. 5061. DOI: 10.1021/jp0040695.
- [LCG99] L. S. Loo, R. E. Cohen und K. K. Gleason. „Deuterium Nuclear Magnetic Resonance of Phenol-d5 in Nylon 6 under Active Uniaxial Deformation“. *Macromolecules* 32 (1999), S. 4359. DOI: 10.1021/ma990080v.
- [Lem+17] S. Lemke, P. H. Handle, L. J. Plaga, J. N. Stern, M. Seidl, V. Fuentes-Landete, K. Amann-Winkel, K. W. Köster, C. Gainaru, T. Loerting und R. Böhmer. „Relaxation dynamics and transformation kinetics of deeply supercooled water: Temperature, pressure, doping, and proton/deuteron isotope effects“. *J. Chem. Phys.* 147 (2017), S. 034506. DOI: 10.1063/1.4993790.
- [Loe+01] T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer und A. Hallbrucker. „A second distinct structural “state” of high-density amorphous ice at 77 K and 1 bar“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001), S. 5355. DOI: 10.1039/B108676F.
- [Loe+11] T. Loerting, K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, C. Mitterdorfer, P. H. Handle, C. G. Salzmann, E. Mayer, J. L. Finney und D. T. Bowron. „How many amorphous ices are there?“ *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), S. 8783. DOI: 10.1039/C0CP02600J.
- [Löw+13a] F. Löw, K. Amann-Winkel, B. Geil, T. Loerting, C. Wittich und F. Fujara. „Limits of metastability in amorphous ices: ^2H -NMR relaxation“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013), S. 576. DOI: 10.1039/C2CP43543H.
- [Löw+13b] F. Löw, K. Amann-Winkel, T. Loerting, F. Fujara und B. Geil. „Ultra-slow dynamics in low density amorphous ice revealed by deuteron NMR: indication of a glass transition“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013), S. 9308. DOI: 10.1039/C3CP50818H.
- [Lue16] J. Lueg. „Implementierung eines Doppel-Resonanz-NMR-Spektrometers und Untersuchungen von kristallinem Dimethylsulfon“. Masterarbeit. TU Dortmund, 2016.
- [Lun+12] P. Lunkenheimer, M. Köhler, S. Kastner und A. Loidl. „Dielectric Spectroscopy of Glassy Dynamics“. *Structural Glasses and Supercooled Liquids*. Hrsg. von P. G. Wolynes und V. Lubchenko. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, New Jersey, 2012. Kap. 3, S. 115–149. ISBN: 9781118202470. DOI: 10.1002/9781118202470.ch3.
- [Lun+17] P. Lunkenheimer, S. Emmert, R. Gulich, M. Köhler, M. Wolf, M. Schwab und A. Loidl. „Electromagnetic-radiation absorption by water“. *Phys. Rev. E* 96 (2017), S. 062607. DOI: 10.1103/PhysRevE.96.062607.
- [Lun+23] P. Lunkenheimer, D. Reuter, A. Schulz, M. Wolf und A. Loidl. „Mysteries of supercooled water elucidated by studies of aqueous solutions“ (2023). DOI: 10.48550/arXiv.2311.17900. arXiv: 2311.17900 [cond-mat.soft].
- [Man11] P. P. Man. „Quadrupolar Interactions“. *eMagRes*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. ISBN: 9780470034590. DOI: 10.1002/9780470034590.emrstm0429.pub2.
- [Mar+18] D. Mariedahl, F. Perakis, A. Späh, H. Pathak, K. H. Kim, G. Camisasca, D. Schlesinger, C. Benmore, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson und K. Amann-Winkel. „X-ray Scattering and O-O Pair-Distribution Functions of Amorphous Ices“. *J. Phys. Chem. B* 122 (2018), S. 7616. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04823.
- [Maz77] O. Mazurin. „Relaxation phenomena in glass“. *J. Non-Cryst. Solids* 25 (1977), S. 129. DOI: 10.1016/0022-3093(77)90092-8.
- [MB82] E. Mayer und P. Brüggeller. „Vitrification of pure liquid water by high pressure jet freezing“. *Nature* 298 (1982), S. 715. DOI: 10.1038/298715a0.
- [MCB03] Y. P. Morozova, O. N. Chaikovskaya und O. K. Bazyl'. „Influence of Solvents on the Spectral and Luminescent Properties of Phenol“. *Russ. Phys. J.* 46 (2003), S. 62. DOI: 10.1023/A:1024004820281.
- [MCW84] O. Mishima, L. D. Calvert und E. Whalley. „‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids“. *Nature* 310 (1984), S. 393. DOI: 10.1038/310393a0.

- [MCW85] O. Mishima, L. D. Calvert und E. Whalley. „An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure“. *Nature* 314 (1985), S. 76. DOI: 10.1038/314076a0.
- [Mez16] T. Mezger. *Das Rheologie Handbuch*. 5. Aufl. Vincentz Network, Hannover, 2016. ISBN: 978-3-74860-012-1. DOI: 10.1515/9783748600121.
- [MG21] K. Müller und M. Geppi. *Solid State NMR*. Wiley VCH, Weinheim, 2021. ISBN: 978-3-527-31816-2.
- [MGH23] M. Mikkelsen, J. P. Gabriel und T. Hecksher. „Dielectric and Shear Mechanical Spectra of Propanols: The Influence of Hydrogen-Bonded Structures“. *J. Phys. Chem. B* 127 (2023), S. 371. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c07120.
- [MI22] A. Y. Malkin und A. I. Isayev. *Rheology*. 4. Aufl. ChemTec Publishing, Toronto, 2022. ISBN: 978-1-927885-94-9. DOI: 10.1016/C2021-0-00517-4.
- [Mic+13] V. K. Michaelis, B. Corzilius, A. A. Smith und R. G. Griffin. „Dynamic Nuclear Polarization of ^{17}O : Direct Polarization“. *J. Phys. Chem. B* 117 (2013), S. 14894. DOI: 10.1021/jp408440z.
- [Mit+14] C. Mitterdorfer, M. Bauer, T. G. A. Youngs, D. T. Bowron, C. R. Hill, H. J. Fraser, J. L. Finney und T. Loerting. „Small-angle neutron scattering study of micropore collapse in amorphous solid water“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014), S. 16013. DOI: 10.1039/C4CP00593G.
- [Miz+06] F. Mizuno, J.-P. Belieres, N. Kuwata, A. Pradel, M. Ribes und C. Angell. „Highly decoupled ionic and protonic solid electrolyte systems, in relation to other relaxing systems and their energy landscapes“. *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006). Proceedings of the 5th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, S. 5147. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.006.
- [ML65] J. McMillan und S. Los. „Vitreous ice: Irreversible transformations during warm-up“. *Nature* 206 (1965), S. 806. DOI: 10.1038/206806a0.
- [MMK98] D. Mooney, F. Müller-Plathe und K. Kremer. „Simulation studies for liquid phenol: properties evaluated and tested over a range of temperatures“. *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998), S. 135. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00860-4.
- [Mon+02] C. Monnin, M. Dubois, N. Papaiconomou und J.-P. Simonin. „Thermodynamics of the LiCl + H₂O System“. *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002), S. 1331. DOI: 10.1021/je0200618.
- [Mop84] F. I. Mopsik. „Precision time-domain dielectric spectrometer“. *Rev. Sci. Instrum.* 55 (1984), S. 79. DOI: 10.1063/1.1137594.
- [Moy+71] C. T. Moynihan, N. Balitactac, L. Boone und T. A. Litovitz. „Comparison of Shear and Conductivity Relaxation Times for Concentrated Lithium Chloride Solutions“. *J. Chem. Phys.* 55 (1971), S. 3013. DOI: 10.1063/1.1676531.
- [MP76] H. J. Monkhorst und J. D. Pack. „Special points for Brillouin-zone integrations“. *Phys. Rev. B* 13 (1976), S. 5188. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [MP86] E. Mayer und R. Pletzer. „Astrophysical implications of amorphous ice—a microporous solid“. *Nature* 319 (1986), S. 298. DOI: 10.1038/319298a0.
- [MRA04a] A. Minoguchi, R. Richert und C. A. Angell. „Dielectric Relaxation in Aqueous Solutions of Hydrazine and Hydrogen Peroxide: Water Structure Implications“. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 19825–19830. DOI: 10.1021/jp0471608.
- [MRA04b] A. Minoguchi, R. Richert und C. A. Angell. „Dielectric Studies Deny Existence of Ultraviscous Fragile Water“. *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 215703. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.215703.
- [MS02] K. J. MacKenzie und M. E. Smith. *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. 6. Aufl. Pergamon, Amsterdam, 2002. ISBN: 978-0-08-043787-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/bookseries/pergamon-materials-series/vol/6/suppl/C>.
- [MS98] O. Mishima und H. E. Stanley. „The relationship between liquid, supercooled and glassy water“. *Nature* 396 (1998), S. 329. DOI: 10.1038/24540.
- [MT12] K.-i. Murata und H. Tanaka. „Liquid–liquid transition without macroscopic phase separation in a water–glycerol mixture“. *Nat. Mater.* 11 (2012), S. 436. DOI: 10.1038/nmat3271.
- [Mün+19] P. Münzner, L. Hoffmann, R. Böhmer und C. Gainaru. „Deeply supercooled aqueous LiCl solution studied by frequency-resolved shear rheology“. *J. Chem. Phys.* 150 (2019), S. 234505. DOI: 10.1063/1.5100600.

- [Nak+12] M. Nakanishi, P. Griffin, E. Mamontov und A. P. Sokolov. „No fragile-to-strong crossover in LiCl-H₂O solution“. *J. Chem. Phys.* 136 (2012), S. 124512. DOI: 10.1063/1.3697841.
- [Nel+06] R. J. Nelmes, J. S. Loveday, T. Strässle, C. L. Bull, M. Guthrie, G. Hamel und S. Klotz. „Annealed high-density amorphous ice under pressure“. *Nat. Phys.* 2 (2006), S. 414. DOI: 10.1038/nphys313.
- [Nel+10] H. Nelson, A. Nowaczyk, C. Gainaru, S. Schildmann, B. Geil und R. Böhmer. „Deuteron nuclear magnetic resonance and dielectric study of host and guest dynamics in KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrate“. *Phys. Rev. B* 81 (22 2010), S. 224206. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.224206.
- [Nel+15] 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 (2015), S. 431. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.059.
- [Nov04a] Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG. *Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System – User’s Manual*. Apr. 2004.
- [Nov04b] Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG. *Quatro Cryosystem – Owner’s Manual*. Apr. 2004.
- [PBE96] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof. „Generalized Gradient Approximation Made Simple“. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), S. 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [Pen+04] 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 (2004), S. 11093. DOI: 10.1021/ja048049i.
- [PKP13] S. Pawlus, S. Klotz und M. Paluch. „Effect of Compression on the Relationship between Viscosity and Dielectric Relaxation Time in Hydrogen-Bonded Primary Alcohols“. *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013), S. 173004. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.173004.
- [Pla+19] L. J. Plaga, A. Raidt, V. Fuentes Landete, K. Amann-Winkel, B. Massani, T. M. Gasser, C. Gainaru, T. Loerting und R. Böhmer. „Amorphous and crystalline ices studied by dielectric spectroscopy“. *J. Chem. Phys.* 150 (2019), S. 244501. DOI: 10.1063/1.5100785.
- [Pla17] L. Plaga. „Dielektrische Untersuchung der Relaxationsdynamik und Transformationskinetik dotierter Eisphasen“. Masterarbeit. TU Dortmund, 2017.
- [Poo+92] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann und H. E. Stanley. „Phase behaviour of metastable water“. *Nature* 360 (1992), S. 324. DOI: 10.1038/360324a0.
- [PRS74] H. Patashnick, G. Rupprecht und D. W. Schuerman. „Energy source for comet outbursts“. *Nature* 250 (1974), S. 313. DOI: 10.1038/250313a0.
- [PW99] V. F. Petrenko und R. W. Whitworth. *Physics of Ice*. Oxford: Oxford University Press, 1999. ISBN: 0-19-851895-1.
- [Qi+00] F. Qi, K. U. Schug, S. Dupont, A. Döb, R. Böhmer, H. Sillescu, H. Kolshorn und H. Zimmermann. „Structural relaxation of the fragile glass-former propylene carbonate studied by nuclear magnetic resonance“. *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 9455. DOI: 10.1063/1.481588.
- [Qi99] F. Qi. Diplomarbeit. Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, 1999.
- [Riv+04] A. Rivera, T. Blochowicz, C. Gainaru und E. A. RöSSLer. „Spectral response from modulus time domain data of disordered materials“. *J. Appl. Phys.* 96 (2004), S. 5607. DOI: 10.1063/1.1798403.
- [Roe+21] L. A. Roed, J. C. Dyre, K. Niss, T. Hecksher und B. Riechers. „Time-scale ordering in hydrogen- and van der Waals-bonded liquids“. *J. Chem. Phys.* 154 (2021), S. 184508. DOI: 10.1063/5.0049108.
- [Ros+23] A. Rosu-Finsen, M. B. Davies, A. Amon, H. Wu, A. Sella, A. Michaelides und C. G. Salzmann. „Medium-density amorphous ice“. *Science* 379 (2023), S. 474. DOI: 10.1126/science.abq2105.
- [RRK92] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe und D. D. Klug. „A ¹H and ²H nuclear magnetic resonance study of amorphous ices at 77 K“. *J. Chem. Phys.* 96 (1992), S. 8503. DOI: 10.1063/1.462302.
- [RS84] E. RöSSLer und H. Sillescu. „²H NMR Study of supercooled toluene“. *Chem. Phys. Lett.* 112 (1984), S. 94. DOI: 10.1016/0009-2614(84)87048-7.
- [Rui+14] G. N. Ruiz, L. E. Bove, H. R. Corti und T. Loerting. „Pressure-induced transformations in LiCl-H₂O at 77 K“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014), S. 18553. DOI: 10.1039/C4CP01786B.

- [Rui+18] G. N. Ruiz, K. Amann-Winkel, L. E. Bove, H. R. Corti und T. Loerting. „Calorimetric study of water’s two glass transitions in the presence of LiCl“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), S. 6401. DOI: 10.1039/C7CP08677F.
- [SA76] R. J. Speedy und C. A. Angell. „Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C “. *J. Chem. Phys.* 65 (1976), S. 851. DOI: 10.1063/1.433153.
- [SAS03] F. W. Starr, C. Angell und H. Stanley. „Prediction of entropy and dynamic properties of water below the homogeneous nucleation temperature“. *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* 323 (2003), S. 51. DOI: 10.1016/S0378-4371(03)00012-8.
- [Sch+00] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer und A. Loidl. „Excess Wing in the Dielectric Loss of Glass Formers: A Johari-Goldstein β Relaxation?“ *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 5560. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5560.
- [Sch+06] M. Scheuermann, B. Geil, K. Winkel und F. Fujara. „Deuteron spin lattice relaxation in amorphous ices“. *J. Chem. Phys.* 124 (2006). DOI: 10.1063/1.2204911.
- [Sch+11] S. Schildmann, A. Reiser, R. Gainaru, C. Gainaru und R. Böhmer. „Nuclear magnetic resonance and dielectric noise study of spectral densities and correlation functions in the glass forming monoalcohol 2-ethyl-1-hexanol“. *J. Chem. Phys.* 135 (2011), S. 174511. DOI: 10.1063/1.3647954.
- [Sch+90] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann und H. Sillescu. „Nonexponential ^2H spin-lattice relaxation as a signature of the glassy state“. *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990), S. 381. DOI: 10.1016/0009-2614(90)85047-G.
- [Sch+99] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand und A. Loidl. „Broadband dielectric spectroscopy on glass-forming propylene carbonate“. *Phys. Rev. E* 59 (1999), S. 6924. DOI: 10.1103/PhysRevE.59.6924.
- [Sch12] S. Schildmann. „Aufklärung der molekularen Dynamik in glasbildenden Monoalkoholen mithilfe der Kernspinresonanz-Spektroskopie“. Dissertation. TU Dortmund, 2012.
- [Sch20] T. Schröder. *Rheologie der Kunststoffe*. 2. Aufl. Carl Hanser Verlag München, 2020. ISBN: 978-3-446-46550-3.
- [Sch63] C. Scheringer. „Die Kristallstruktur des Phenols“. *Z. Kristallogr.* 119 (1963), S. 273. DOI: doi: 10.1524/zkri.1963.119.3-4.273.
- [Sch90] G. W. Scherer. „Theories of relaxation“. *J. Non-Cryst. Solids* 123 (1990). XVth International Congress on Glass, S. 75. DOI: 10.1016/0022-3093(90)90775-H.
- [SD08] T. B. Schröder und J. C. Dyre. „ac Hopping Conduction at Extreme Disorder Takes Place on the Percolating Cluster“. *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 025901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.025901.
- [Sei+13] M. Seidl, K. Amann-Winkel, P. H. Handle, G. Zifferer und T. Loerting. „From parallel to single crystallization kinetics in high-density amorphous ice“. *Phys. Rev. B* 88 (2013), S. 174105. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.174105.
- [SFR96] F. Stickel, E. W. Fischer und R. Richert. „Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data“. *J. Chem. Phys.* 104 (1996), S. 2043. DOI: 10.1063/1.470961.
- [SFS92] W. Schnauss, F. Fujara und H. Sillescu. „The molecular dynamics around the glass transition and in the glassy state of molecular organic systems: A ^2H -nuclear magnetic resonance study“. *J. Chem. Phys.* 97 (1992), S. 1378. DOI: 10.1063/1.463264.
- [SH22] B. Schmidt und J. Hermanns. *Grundlagen der Organischen Chemie*. 6. Aufl. Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Boston, 2022. ISBN: 978-3-11-070088-6. DOI: 10.1515/9783110700886.
- [SJ99] J. Skibsted und H. J. Jakobsen. „Variable-Temperature ^{87}Rb Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy of Inorganic Rubidium Salts“. *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 7958–7971. DOI: 10.1021/jp9912861.
- [Smo79] R. Smoluchowski. „Formation of H_2 on amorphous ice grains and their importance for planetary atmospheres“. *Astrophys. Space Sci.* 65 (1979), S. 29. DOI: 10.1007/BF00643487.

- [Sos+21] N. Soszka, B. Hachuła, M. Tarnacka, E. Kamińska, J. Grelska, K. Jurkiewicz, M. Geppert-Rybczyńska, R. Wrzalik, K. Grzybowska, S. Pawlus, M. Paluch und K. Kamiński. „The impact of the length of alkyl chain on the behavior of benzyl alcohol homologues – the interplay between dispersive and hydrogen bond interactions“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021), S. 23796. DOI: 10.1039/D1CP02802B.
- [Spi+69] 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 (1969), S. 1201. DOI: 10.1063/1.1672122.
- [Spi78] H. W. Spiess. „Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation“. *Dynamic NMR Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [SS16] J. J. Shephard und C. G. Salzmann. „Molecular Reorientation Dynamics Govern the Glass Transitions of the Amorphous Ices“. *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), S. 2281. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b00881.
- [SS94] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR And Polymers*. Academic Press Limited, London, 1994. ISBN: 0-12-626630-1.
- [SSH16] V. Soprunyuk, W. Schranz und P. Huber. „Dynamic mechanical analysis of supercooled water in nanoporous confinement“. *Europhys. Lett.* 115 (2016), S. 46001. DOI: 10.1209/0295-5075/115/46001.
- [Sto16] M. Storek. „Kernmagnetische ^7Li -, ^{23}Na - und ^{17}O -Resonanz-Untersuchungen zu atomaren Austauschprozessen in Festkörpern“. Dissertation. TU Dortmund, 2016.
- [STW16] J. Shen, V. Tersikh und G. Wu. „Observation of the Second-Order Quadrupolar Interaction as a Dominating NMR Relaxation Mechanism in Liquids: The Ultraslow Regime of Motion“. *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), S. 3412. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b01530.
- [SV18] S. Schneider und M. Vogel. „NMR studies on the coupling of ion and water dynamics on various time and length scales in glass-forming LiCl aqueous solutions“. *J. Chem. Phys.* 149 (2018), S. 104501. DOI: 10.1063/1.5047825.
- [Tar+23] M. Tarnacka, A. Czaderna-Lekka, Z. Wojnarowska, K. Kamiński und M. Paluch. „Nature of Dielectric Response of Phenyl Alcohols“. *J. Phys. Chem. B* 127 (2023), S. 6191. DOI: 10.1021/acs.jpccb.3c02335.
- [TD49] C. H. Townes und B. P. Dailey. „Determination of Electronic Structure of Molecules from Nuclear Quadrupole Effects“. *J. Chem. Phys.* 17 (1949), S. 782. DOI: 10.1063/1.1747400.
- [TH26] G. Tammann und W. Hesse. „Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten“. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926), S. 245. DOI: 10.1002/zaac.19261560121.
- [Tho18] C. A. Thomann. „Ladungs- und Massentransport in ionischen Flüssigkeiten – Einfluss von Wasserstoffbrücken und von Lithium-Ionen“. Masterarbeit. TU Dortmund, 2018.
- [TM01] R. Taylor und C. F. Macrae. „Rules governing the crystal packing of mono- and dialcohols“. *Acta Cryst. B* 57 (2001), S. 815. DOI: 10.1107/S010876810101360X.
- [Tob+23] J. J. Tobin, M. L. R. van 't Hoff, M. Leemker, E. F. van Dishoeck, T. Paneque-Carreño, K. Furuya, D. Harsono, M. V. Persson, L. I. Cleaves, P. D. Sheehan und L. Cieza. „Deuterium-enriched water ties planet-forming disks to comets and protostars“. *Nature* 615 (2023), S. 227. DOI: 10.1038/s41586-022-05676-z.
- [Ton+23] C. M. Tonaer, E. Hauschild, S. Eisendle, V. Fuentes-Landete, K. Yamashita, L. Hoffmann, R. Böhmer und T. Loerting. „Strategies to obtain highly-ordered deuterated ices presented on the example of ice XIV“. *PNAS Nexus* 2 (2023), pgad418. DOI: 10.1093/pnasnexus/pgad418.
- [Tsc+18] O. Tschauner, S. Huang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, C. Ma, G. R. Rossman, A. H. Shen, D. Zhang, M. Newville, A. Lanzirrotti und K. Tait. „Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth’s deep mantle“. *Science* 359 (2018), S. 1136. DOI: 10.1126/science.aao3030.
- [Vog+02] M. Vogel, C. Tschirwitz, G. Schneider, C. Koplin, P. Medick und E. Rössler. „A ^2H NMR and dielectric spectroscopy study of the slow β -process in organic glass formers“. *J. Non-Cryst. Solids* 307-310 (2002), S. 326. DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01492-8.

- [Vog21] H. Vogel. „Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten“. *Phys. Z.* 22 (1921), S. 645.
- [VR00a] M. Vogel und E. Rössler. „On the Nature of Slow β -Process in Simple Glass Formers: A ^2H NMR Study“. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), S. 4285. DOI: 10.1021/jp9942466.
- [VR00b] M. Vogel und E. Rössler. „Effects of Various Types of Molecular Dynamics on 1D and 2D ^2H NMR Studied by Random Walk Simulations“. *J. Magn. Reson.* 147 (2000), S. 43. DOI: 10.1006/jmre.2000.2160.
- [VR01] M. Vogel und E. Rössler. „Slow β process in simple organic glass formers studied by one and two-dimensional ^2H nuclear magnetic resonance. II. Discussion of motional models“. *J. Chem. Phys.* 115 (2001), S. 10883. DOI: 10.1063/1.1415495.
- [WAW12] R. E. Wasylshen, S. E. Ashbrook und S. Wimperis, Hrsg. *NMR of quadrupolar nuclei in solid materials*. John Wiley und Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, 2012. ISBN: 978-0-470-97398-1.
- [Wik+16] M. Wikarek, S. Pawlus, S. N. Tripathy, A. Szulc und M. Paluch. „How Different Molecular Architectures Influence the Dynamics of H-Bonded Structures in Glass-Forming Monohydroxy Alcohols“. *J. Phys. Chem. B* 120 (2016), S. 5744. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01458.
- [Wit+88] 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 (1988), S. 5668. DOI: 10.1021/ja00225a013.
- [WL96] L. Werbelow und R. E. London. „Dynamic frequency shift“. *Concepts. Magn. Reson.* 8 (1996), S. 325. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0534(1996)8:5<325::AID-CMR2>3.0.CO;2-0.
- [WML11] K. Winkel, E. Mayer und T. Loerting. „Equilibrated High-Density Amorphous Ice and Its First-Order Transition to the Low-Density Form“. *J. Phys. Chem. B* 115 (2011), S. 14141. DOI: 10.1021/jp203985w.
- [Wu16] G. Wu. „An approximate analytical expression for the nuclear quadrupole transverse relaxation rate of half-integer spins in liquids“. *J. Magn. Reson.* 269 (2016), S. 176. DOI: 10.1016/j.jmr.2016.06.012.
- [Wu19] G. Wu. „ ^{17}O NMR studies of organic and biological molecules in aqueous solution and in the solid state“. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 114-115 (2019), S. 135. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2019.06.002.
- [ZBZ88] V. E. Zavodnik, V. K. Bel'skii und P. M. Zorkii. „Crystal structure of phenol at 123oK“. *J. Struct. Chem.* 28 (1988), S. 793. DOI: 10.1007/BF00752072.
- [ZW11] J. Zhu und G. Wu. „Quadrupole Central Transition ^{17}O NMR Spectroscopy of Biological Macromolecules in Aqueous Solution“. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), S. 920. DOI: 10.1021/ja1079207.

Danksagung

Bei allen Menschen möchte ich mich bedanken, die mir während meiner Zeit an der TU Dortmund, zuerst als Student und anschließend als Doktorand, zur Seite standen und mich, auf welche Art und Weise auch immer, beim Physikstudium und meiner anschließenden Promotion unterstützt und motiviert haben und somit zum Gelingen meines beruflichen Werdeganges beigetragen haben. Ein großer Dank geht an die Arbeitsgruppe E3b, denn mit meiner Promotion kann ich auf viele Jahre guter, kollegialer Zusammenarbeit und fachliche Unterstützung in dieser Arbeitsgruppe zurückblicken. Sowohl das gute Arbeitsumfeld als auch die hervorragende Zusammenarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe haben zu einem sehr hohen Anteil zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Roland Böhmer, der mir die Promotion ermöglicht hat. Mit meiner Bachelorarbeit begann meine Tätigkeit an seinem Lehrstuhl und die Mitarbeit hier endet mit meiner Promotion. Über diese lange Zeit stand mir Herr Prof. Dr. Roland Böhmer stets als Ansprechpartner zur Verfügung und hat mich dauerhaft bei der Arbeit unterstützt. Seine umfassende Betreuung und die produktiven Gespräche und Diskussionen, seine Ratschläge, Hinweise und Anmerkungen führten maßgeblich zum Gelingen dieser Dissertation.

Ebenso geht ein großes Dankeschön an Herrn Prof. Dr. Thomas Loerting von der Universität Innsbruck und seine Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Eisproben.

Ich danke auch den Mitarbeitenden der Werkstätten der TU Dortmund und des Präparationslabors, insbesondere der Glasbläserei. Ohne ihre Arbeit wären meine Messungen nicht möglich gewesen.

Herrn Prof. Dr. Michael Vogel von der TU Darmstadt danke ich vielmals für die Bereitschaft, als Zweitgutachter diese Dissertation zu bewerten.

Ein herzliches Dankeschön an Herrn Dr. Joachim Beerwerth und alle weiteren Personen, die meine Arbeit Korrektur gelesen haben und die mir mit ihren konstruktiven Anmerkungen sehr geholfen haben.

Ein großer Dank geht auch an meine Eltern, die mir mein Physikstudium ermöglichten und mich auch während der Promotion in jeglicher Art unterstützten.