Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

Die Gastdynamik von Tetrahydrofuran in Clathrat-Hydraten

Eine Deuteronen-NMR Untersuchung

Andre Nowaczyk
geboren in Hamm

10.02.2010

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Physik - Experimentelle Physik III

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**

2 Clathrate **7**
2.1 Aufbau von Clathrat-Systemen . . . 7
2.1.1 Geschichte und heutige Bedeutung von Clathraten . . . 8
2.2 Das Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat . . . 10
2.2.1 Gastdynamik . . . 12
2.2.2 Gitterdynamik . . . 14
2.2.3 KOH dotierte Clathrate . . . 16

3 Nuklearmagnetische Resonanz **19**
3.1 Grundlagen . . . 19
3.2 Besonderheiten der Deuteronen-NMR . . . 21
3.3 Einfluss von dynamischen Prozessen . . . 24
3.3.1 Verteilung von Korrelationszeiten . . . 26
3.3.2 Relaxationszeiten . . . 27
3.3.3 Der Bereich der Linienformänderung . . . 30
3.4 Das Festkörperecho . . . 31
3.4.1 Die Bestimmung von longitudinaler und transversaler Relaxationszeiten 35
3.5 Das stimulierte Echo . . . 36
3.5.1 Die Vier-Zeit-Messungen . . . 42
3.5.1.1 Nachweis einer dynamischen Heterogenität mit der G_4-Messung 43
3.5.1.2 Bestimmung der Lebensdauer einer Heterogenität mit der F_4-Messung . . . 45
3.5.2 2D-Austauschspektroskopie . . . 45
3.6 Random-Walk-Simulationen . . . 47
3.7 Das NMR Spektrometer . . . 49
3.8 Die Steuerungssoftware DAMARIS . . . 51

4 Probenpräparation **53**
4.1 Präparation der undotierten Proben . . . 53
4.2 Präparation der KOH-dotierten Kristalle . . . 54

5 Experimentelle Ergebnisse **57**
5.1 Untersuchung des gastdeuterierten Systems . . . 57
5.1.1 Relaxationszeiten T_1 und T_2 . . . 57
5.1.2 Festkörperechospektren . . . 59
5.1.3 Stimulierte Echos . . . 61
5.1.4 Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen . . . 64
5.2 Untersuchung des perdeuterierten Systems . . . 67
5.3 Untersuchung des KOH-dotierten THF-Hydrat-Clathrats . . . 68
5.3.1 Relaxationszeiten T_1 und T_2 . . . 69
5.3.2 Weitere Untersuchungen des Phasenübergangs . . . 72
5.3.3 Festkörperechospektren . . . 74

5.3.4 Stimulierte Echos 76

6 Diskussion **77**
6.1 Korrelationszeiten und Aktivierungsenergie 77
6.2 Korrelationszeiten-Verteilung 78
6.3 Anisotropie der Gastdynamik 80
6.4 Einfrieren der Gastdynamik im KOH-dotierten Clathrat 82
6.5 Einfluss der Pseudorotation 84
6.6 Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Wirts- und Gastmolekülen 87
6.7 Das Oktaeder-Sprungmodell 88

7 Zusammenfassung **95**

Literaturverzeichnis **97**

8 Anhang **107**
8.1 Geometrisches Modell der Pseudorotation 107
8.2 Bestimmung des effektiven EFG-Tensors für eine gegebene Reorientierungsdynamik 110
8.3 Numerische Berechnung der Eigenwerte von effektiven EFG-Tensoren 113
8.4 Umsetzung der Random-Walk-Simulation für vorgegebene Reorientierungsprozesse 115
8.4.1 Implementierung des Oktaeder-Sprungmodells in die Random-Walk-Simulation 116
8.5 Umrechnung von Energie-Einheiten 121
8.6 Entwicklung der Dichtematrix unter dem Einfluss von Hochfrequenzpulsen und Quadrupolwechselwirkung 121

1 Einleitung

Schon vor über 60 Jahren führte H.M. Powell die Bezeichnung „Clathrat“ für eine Substanzklasse ein, die bis dahin eher wegen ihrer negativen Auswirkung auf den Transport von Gasen in Pipelines allgemeines Interesse geweckt hatte. Erst die intensivierte Erforschung in den darauf folgenden Jahrzehnten zeigten Eigenschaften auf, die eine Vielzahl von technischen Applikationen ermöglichen. Diese beruhen meist auf der intrinsischen Eigenschaft, Gastmoleküle mit einer im Vergleich zu ihrer Gasphase sehr hohen Teilchendichte zu speichern. Die wohl bekannteste dieser Verbindungen ist das in den Kontinentalhängen und Permafrostböden vorzufindende Methanhydrat, in dem aktuellen Schätzungen zufolge mehr als die Hälfte aller weltweiten Kohlenstoffverbindungen eingelagert sind.[Kre09]
Allgemein sind Clathrate kristalline Systeme, die aus mindestens zwei Komponenten bestehen. Eine dieser Komponenten bildet eine mit Hohlräumen wohldefinierter Geometrie durchsetzte, kristalline Struktur aus. Diese Hohlräume werden von der anderen Komponente zumindest zu einem gewissen Grad besetzt, was zu einer Stabilisierung des Gesamtsystems führt. In einem Clathrat-Hydrat wird die Gitterstruktur durch Wassermoleküle aufgebaut, die über Wasserstoffbrücken aneinander gebunden sind.
Obwohl die Kristallstrukturen der meisten Clathrate seit der Mitte des letzten Jahrhunderts mit Hilfe der Röntgenbeugung aufgeklärt wurden, sind noch viele Schlüsselfragen offen. Hierzu gehören zum Beispiel die Formations- und Stabilitätseigenschaften dieser Systeme. In diesem Zusammenhang spielt vor allem auch die Dynamik der Gitter- und Gastmoleküle eine entscheidende Rolle. Das Ziel dieser Arbeit ist es, vor allem auf dem Gebiet der Gastdynamik eine vertiefte mikroskopische Einsicht zu gewinnen.
Dabei fokussierten sich die Untersuchungen auf das Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat und damit auf ein System, welches zu den am meisten untersuchten Clathraten der experimentellen Forschung gehört. Zu keinem anderem im Labor hergestellten Clathratsystem wurden ähnlich viele Publikationen veröffentlicht. Dennoch konnte die Reorientierungsdynamik des Tetrahydrofurans in den Käfigen bisher nicht vollständig aufgeklärt werden.
Anders verhält es ich für die Gitterdynamik. Es konnte gezeigt werden, dass die Reorientierung der Wassermoleküle durch die Erzeugung oder den Transport von Defekten auf dem Eisgitter dominiert wird. [Kir03b] [Kir03a] Unterhalb von 200 K ist die Defektdynamik auf der Laborzeitskala eingefroren, weshalb von einer statischen Protonenunordnung auf dem Gitter gesprochen werden kann. Dass diese auch einen starken Einfluss auf die Dynamik der Gastmoleküle hat, zeigt die vorliegende Arbeit.
Als Messmethode wurden verschiedene Techniken der ^{2}H-NMR eingesetzt, die sich hervorragend für die Aufklärung einer Reorientierungsdynamik eignen. Dazu gehören sowohl Untersuchungen von Relaxationszeiten und der spektralen Linienform, als auch Messungen von

Mehrzeitkorrelationsfunktionen, die weite Einblicke in den lokalen Bewegungsprozess ermöglichen. Neben einer modellunabhängigen Bestimmung der Zeitskala der untersuchten Reorientierung lassen sich zudem Hinweise auf die Bewegungsgeometrie gewinnen. Zusätzlich erlauben diese Messmethoden dynamische Heterogenitäten aufzudecken und zu studieren.
Mit Hilfe von numerischen Simulationen werden die spektralen Linienformen für verschiedene Reorientierungsgeometrien berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Aus dieser Kombination von Experiment und Simulation ist ein Bewegungsmodell herausgearbeitet worden, das sowohl die Symmetrie der umgebenden Käfige, als auch die Protonenunordnung des Wassernetzwerks berücksichtigt.

2 Clathrate

2.1 Aufbau von Clathrat-Systemen

Clathrat-Systeme bestehen aus mindestens zwei Komponenten. Eine von ihnen bildet eine dreidimensionale Kristallstruktur mit Hohlräumen aus, welches auch als Gitter bezeichnet wird. Diese Moleküle sind in den häufigsten Fällen durch Wasserstoffbrücken aneinander gebunden. Die andere Komponente wird in den Hohlräumen oder Käfigen eingelagert. In einer Gitterstruktur können auch verschiedene, das heißt sich in Größe und Form unterscheidende Käfige auftreten. Zudem können die Käfige in einigen Clathrat-Systemen gleichzeitig mit mehreren Gästen besetzt werden wie zum Beispiel im reinen Wasserstoff-Clathrat. [Mao02] Insgesamt ist eine große Vielzahl an Kombinationen von Gast- und Gittermolekülen möglich. Dabei reicht die Größe der Gastmoleküle von monoatomaren Gästen bis hin zu langkettigen Kohlenwasserstoffen. Die Stabilität der Clathrate wird hauptsächlich durch schwache Wechselwirkungen wie die van der Waals Wechselwirkung erreicht. Der Gast geht in der Regel keine feste Bindung mit dem Gitter ein und die chemische Reaktivität zwischen den beiden Komponenten spielt keine Rolle. Dies führte dazu, dass die Clathrate in den ersten Jahren ihrer wissenschaftlichen Untersuchung Ende des neunzehnten und Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts als oft Kuriosum bezeichnet wurden, da zu dieser Zeit gerade die Theorie der chemischen Bindungen entwickelt wurde und die Clathrate nicht damit erklärt werden konnten. Clathrate, die dennoch eine schwache chemische Verbindung zwischen Gast und Wirt vorweisen, werden als Koordinations-Clathrate bezeichnet. [Web83]
Die Struktur des Clathrats wird allein von der Geometrie des Gastmoleküls relativ zu den möglichen Käfigen des Gitters vorgegeben. [Pow48] Insgesamt gibt es nur drei bekannte Kristallstrukturen, die bei Normaldruck stabil sind. Zwei kubische, die nach der Nomenklatur von Stackelberg und Müller [Sta51] [Mül52] als sI und sII bezeichnet werden und eine hexagonale [Rip87]. Ist der Gast ein Teil der Käfigstruktur und fest im Gitter verankert, spricht man auch von einem Semiclathrat. Ein Beispiele hierfür ist das Tetrabutylammonium-Hydrat-Clathrat. [Ala02] In einem Clathrat muss für eine Stabilisierung des Systems nicht immer jeder Käfig mit einem Gast besetzt sein. Vielmehr ist der prozentuale Anteil von besetzten Käfigen in manchen Systemen variabel und lässt sich gezielt bei der Präparation manipulieren. [vdW59] Damit gehören Clathrate zu der Gruppe nicht stöchiometrischer Verbindungen. Die Dynamik der Gastmoleküle wird hauptsächlich vom Größenverhältnis zwischen Gast und Käfig bestimmt. Jedoch können auch geometrische Aspekte Einschränkungen bei der Reorientierungsbewegung der Gäste bewirken. So lässt sich bei Argon in Quinol-Clathraten eine vollständige Translationsdynamik beobachten, wohingegen Acetonitril in dem gleichen Käfig nur zwei Orientierungen einnehmen kann. Gleichzeitig existiert eine große Spanne von Zeits-

kalen für die Reorientierungsbewegungen unterschiedlicher Gastmoleküle. Dies zeigt zum Beispiel der Vergleich zwischen den Korrelationszeiten von HCl und CH_3CN in Hydrochinon-Clathraten. Während der Chlorwasserstoff selbst bei einer Temperatur von 4 K eine Korrelationszeit von $\tau_c \approx 10^{-12}$ s besitzt, liegt für das Methanol τ_c bei Raumtemperatur noch im Bereich von Millisekunden. [Six76] Translationen der Gäste zu einen benachbarten Käfig sind jedoch in den meisten Fällen nicht möglich. Die einzige bekannte Ausnahme ist molekularer Wasserstoff H_2, der durch die pentagonalen Flächen in der sII-Struktur wandern kann [Ala07] Damit zeigen die meisten Clathrat-Systeme eine große Ähnlichkeit mit Orientierungsgläsern. Auch hier sind nur Reorientierungsbewegungen möglich und ähnlich wie für die Gäste in den Käfigen lässt sich ein Einfrieren einer Orientierungsunordnung feststellen. [Par78]

2.1.1 Geschichte und heutige Bedeutung von Clathraten

Die erste wissenschaftliche Arbeit, in der die Entstehung eines Clathrats in einem Labor beschrieben ist, stammt von Sir Humphry Davy aus dem Jahr 1811. [Dav11] Ihm gelang die Herstellung von Chlor-Clathrat-Hydrat, das er noch für eine kristalliene Form des Chlors selbst hielt. In den darauffolgenden Jahrzehnten dominiert ein rein wissenschaftliches Interesse die Clathrat-Forschung. Ziel war die Bestimmung der möglichen Zusammensetzungen, die zu einer Clathratstruktur führen und die physikalischen Eigenschaften der Systeme. Wie schon erwähnt, standen die Clathrate zu dieser Zeit in Konflikt mit den „neuen“ Theorien zu den chemischen Eigenschaften von Bindungen. Ein stärkeres Interesse an der Erforschung von Clathraten entstand durch das Verstopfen von Erdgas-Pipelines durch Clathrat-Hydrate in kühlen Umgebungen. [Ham34] Den vielleicht bedeutensten Grundstein für die heutige Clathrat-Forschung legten Powell und Palin 1948 [Pow48] [Pal48a] [Pal48b] mit ihren Zusammenfassungen vorheriger Ergebnisse in Kombination mit neuen Röntgenstrukturuntersuchungen. So wurde von Powell auch die Bezeichnung „Clathrat“ in Anlehnung an das lateinische Wort clathratus = eingeschlossen, vergittert eingeführt. Weiterhin leitete er aus den bis dahin bekannten Eigenschaften ab, dass die Struktur des Clathrats allein von der Geometrie des Gastmoleküls relativ zu den Käfigen des Gitters abhängt. Die chemische Reaktivität spielt keine Rolle. Die Grundlagen für die Anwendung der statistischen Thermodynamik auf die Beschreibung der Stabilitätsbedingungen von Clathratsystemen wurden 1959 von van der Waals und Platteeuw [vdW59] gelegt.
Seit 1960 wurde durch die Entdeckung von natürlich vorkommenden Clathrat Hydraten, sowohl an Kontinentalhängen als auch in Permafrostböden das Interesse stark verstärkt. Der Grund dafür liegt vor allem in der Menge an gebundenem Kohlenstoffverbindungen in Clathrat Hydraten, die in der Größenordnung von 1000 - 10000 Gt liegt und damit in der Summe vergleichbar mit allen anderen bekannten fossilen Brennstoffen zusammen ist. [Kre09] [Rog97] Dabei werden die riesigen natürlichen Vorkommen von Methan-Hydraten zum einen als möglicher fossiler Brennstoff der Zukunft diskutiert (z.B. [Slo03]) zum anderen stellen die großen Mengen an eingelagertem Methan, einem stark wirksamen Treibhausgas, eine große Gefahr in Bezug auf die Einwirkung auf die klimatische Entwicklung dar. [Dic03] Letzterer Punkt ist um so relevanter, da es sich bei einem Freiwerden der eingelagerten Gasvorkom-

men um einen positiv rückgekoppelten Prozess handelt. Eine Übersicht über die möglichen Anwendungen von Clathrat Hydraten ist unter [Slo03] gegeben. Die Grundideen beruhen oft auf der hohen Teilchendichte der eingelagerten Gäste im Vergleich zu der in der Gasphase wie es zum Beispiel für die Lagerung und Transport von Gasen erforderlich ist. In den vergangenen Jahren hat gerade die Speicherung des Energieträgers Wasserstoff in Clathrat Hydraten großes Interesse geweckt. Allerdings machen die schwer erreichbaren Stabilitätsbedingungen für das reine Wasserstoffclathrat $H_2(H_2O)_2$ dieses Clathrat für die technische Verwendung unbrauchbar. So wird für die Synthese des Clathrats bei 240 K ein Druck von mindestens 2 kbar benötigt. [Mao04] Dies lässt sich durch die Verwendung von binären Clathratstrukturen umgehen. Zum Beispiel gelingt die Stabilisierung des Clathrats mit Tetrahydrofuran als Promoter bei 280 K und einem Druck von 50 bar. [Flo04] [Pap09] Allerdings verringert sich durch die Zugabe eines zweiten Gastmoleküls auch das Speichervermögen von Wasserstoff auf ein Fünftel des reinen Wasserstoffclathrats. Bessere Ergebnisse versprechen Hybrid-Konzepte in denen der Wasserstoff wie zuvor elementar in den Käfigen gespeichert wird, jedoch zusätzlich durch chemische Reaktionen mit anderen Gastmolekülen weitere Wasserstoffmoleküle freigesetzt werden können. Dies zeigten Untersuchungen am Tetra-n-Butylammonium Borhydrat Semiclathrat, das ein um 27% erhöhtes gravimetrisches Speichervermögen von Wasserstoff erreicht. [Shi09] Hier erfolgt eine zusätzliche Wasserstoffproduktion durch die Hydrolyse des Tetrabutylammonium (TBAB) mit den gitterbildenenden Wassermolekülen:

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2. \tag{2.1}$$

Die gastspezifische Selektivität bei der Clathratbildung ist ein weiterer technisch relevanter Aspekt, der zum Beispiel bei der CO_2-Abscheidung ausgenutzt werden könnte. [Duc07] Verwandt damit ist die in vielen Punkten zweifelhafte Sequestrierung von CO_2 in der Tiefsee. [Lee03]

Für eine sichere und effiziente Nutzung der vielfältigen Eigenschaften von Clathrat-Systemen müssen deren grundlegenden physikalischen Eigenschaften bekannt sein. Daher umspannt die Untersuchung der Clathrat-Systeme viele Teilbereiche der Grundlagenforschung, um Faktoren wie Thermodynamik, Kinetik, Struktur- und Moleküleigenschaften, Rheologie und die molekularen Grundlagen bei der Clathratbildung untersuchen zu können. [Sum09] Neben den interessanten Eigenschaften der Clathrate selbst, können sie auch als Modellsysteme für andere relevante physikalische Aspekte dienen. Zum Beispiel für die Untersuchung von hydrophoben Wechselwirkungen, die für das Verständnis von Wasser und den abstoßenden Wasser-Gast-Potentialen wichtig sind. [Lum99] Selbst zum Verständnis der Protein-Entfaltung können sie beitragen. [Hum98]

2.2 Das Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat

Im folgenden wird speziell auf das Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat, dessen Gastdynamik in dieser Arbeit untersucht wurde, eingegangen. Aufgrund der vergleichsweise einfachen Präparation dieses Clathrats wurde es oft als Modellsystem für Clathrat-Systeme allgemein herangezogen. Aus Röntgenstrukturanalysen folgt, dass es den sII-Systemen zuzuordnen ist und die gleiche Raumgruppe wie Diamant (Fd3m) besitzt [Mak65]. In Abbildung 2.1 ist die

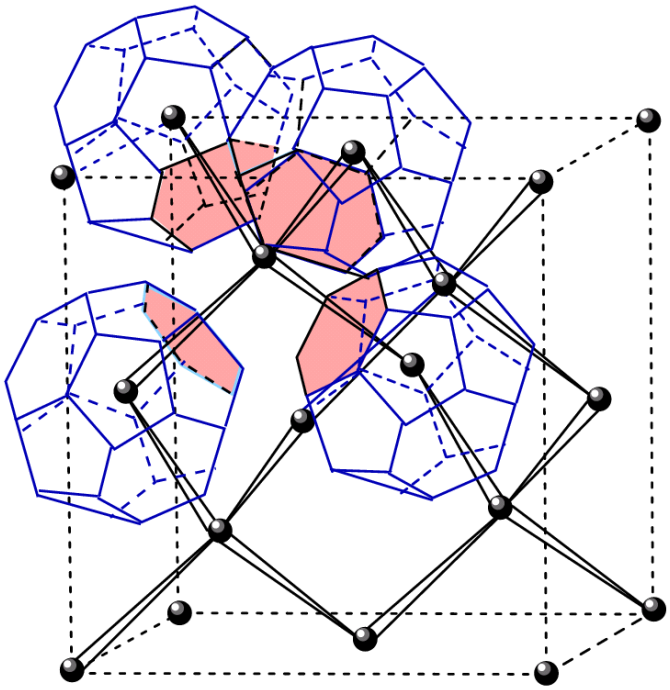


Abbildung 2.1: *Elementarzelle der sII Clathrat-Struktur. Die schwarzen Kugeln deuten die Mittelpunkte der großen Käfige an. [Kir03a]*

zugehörige kubische Elementarzelle mit einer Gitterkonstanten von a=17,3 Å dargestellt. Sie enthält 136 Wassermoleküle, die eine Struktur aus 16 kleineren Dodekaedern und 8 größeren Hexakaidekaedern aufbauen (s. Abbildung 2.2). Im Tetrahydrofuran Clathrat Hydrat werden allein die größeren Käfige mit einem mittleren Radius von $< r >= 4,7$ Å mit THF-Molekülen besetzt. Die kleineren mit einem mittleren Radius von $< r >= 3,9$ Å bleiben leer. Daraus folgt für die molare Stöchiometrie n(THF):n(H_2O)=1:17. Durch die leer verbleibenden kleinen Käfige ergibt sich die schon erwähnte Möglichkeit der Einlagerung einer zweiten Gastsubstanz wie Wasserstoff bei gleichzeitiger Stabilisierung des Clathrats durch die THF-Moleküle. [Flo04] Der Schmelzpunkt des Clathrats liegt unter Raumdruck bei 4,3 °C. [Gou71] Dies folgt auch aus dem in Abbildung 2.3 dargestellten Phasendiagramm. [Mak05] Wie in den meisten Clathratsystemen ist das Wassernetzwerk über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Die Stärke einer Wasserstoffbrücke liegt nach [Pet99] bei etwa 22 kJ/mol. In Analogie zu den reinen Eisphasen von Wasser muss auch das Gitter die Eisregeln von Bernal und Fowler [Ber33] und Pauling [Pau35] erfüllen:

1. An jedes Sauerstoffatom sind zwei Wasserstoffatome kovalent gebunden.

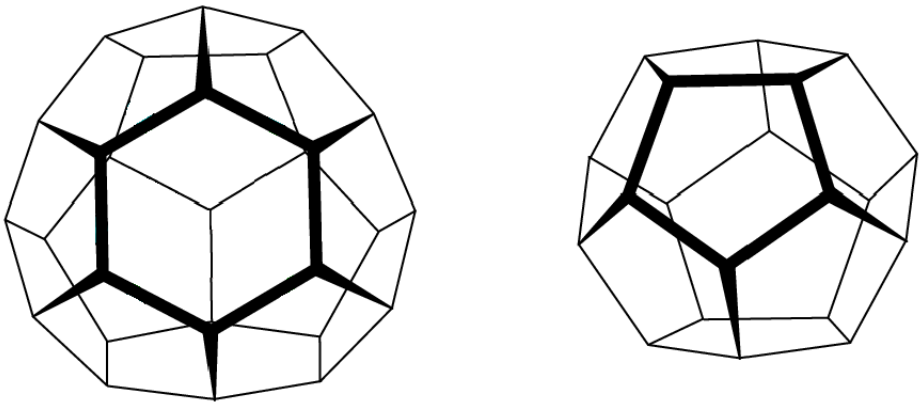


Abbildung 2.2: *Polyeder des sII Clathrat Hydrats. Links ist das Hexakaidekaeder, das in der Clathratstruktur einen mittleren Radius von $< r >= 4,7$ Å besitzt. Auf der rechten Seite ist das Dodekaeder mit einem mittleren Radius von $< r >= 3,9$ Å abgebildet.[Kir03b]*

2. Zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen befindet sich jeweils ein Wasserstoffatom.

Diese beiden Regeln werden jedoch durch lokale Gitterdefekte gebrochen. Die so entstehende Protonenunordnung erlaubt eine Dynamik, die mit Hilfe der ^{2}H-NMR aufgeklärt werden konnte. [Kir00] [Kir03b] [Kir03a] In Messungen der Wärmekapazität ähnelt das Einfrieren dieser Protonenbewegung einem Glasübergang mit einer Glasübergangstemperatur von $T_G = 85$ K. [Yam88] Die gestörte Ordnung auf dem Gitter führt in der thermischen Leitfähigkeit zu einer Anomalie bei hohen Temperaturen. Im Gegensatz zu den meisten kristallinen Festkörpern, bei denen die thermische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen ($T \geq 100$ K) mit T^{-1} abnimmt, steigt sie bei Clathrat-Hydraten mit höheren Temperaturen leicht an. [Ros81] Zusätzlich ist die thermische Leitfähigkeit in den Clathrat-Systemen allgemein sehr gering und in der Nähe des Schmelzpunkts um den Faktor fünf kleiner als zum Beispiel der von hexagonalem Eis. Zu tieferen Temperaturen nimmt dieser Faktor sogar noch größere Werte an [DW83] Bei tiefen Temperaturen fällt die Wärmeleitfähigkeit stark ab und ähnelt damit im Verhalten stark dem von ungeordenten glasartigen Systemen. [Tse88] Interpretiert wird dies durch einen Übergang von einem ballistischen Verhalten der akustischen Phononen bei sehr tiefen Temperaturen zu einem eher diffusiven Verhalten bei hohen Temperaturen. Dieses diffusive Verhalten wird durch die Streuung der Phononen an den lokalen Defekten des Gitters hervorgerufen. Dabei werden nur solche Phononen gestreut, deren Energie ähnlich oder größer der mit den Defekten verknüpften lokalen Vibrationen ist.
Allgemein konnte der Einfluss der verschiedenen Wechselwirkungen auf die Gastdynamik noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Allerdings scheinen die Dynamiken von Gast und Gitter in Clathrat Hydraten aneinander gekoppelt zu sein. [Ino96] [Gut02] Der Vergleich zwischen Systemen mit verschiedenen Gastmolekülen wie Trimethylenoxid, Tetrahydrofuran, Dihydrofuran, und Propylenoxid zeigt eine Auswirkung der Molekülgröße auf die Korrelationszeiten der Gitterdynamik. Kleinere Gäste führen zu einer schnelleren Gitterdynamik. [Haw66] [Jac97] Einen besonderen Einfluss auf die Dynamik des THF-Moleküls bei Tempera-

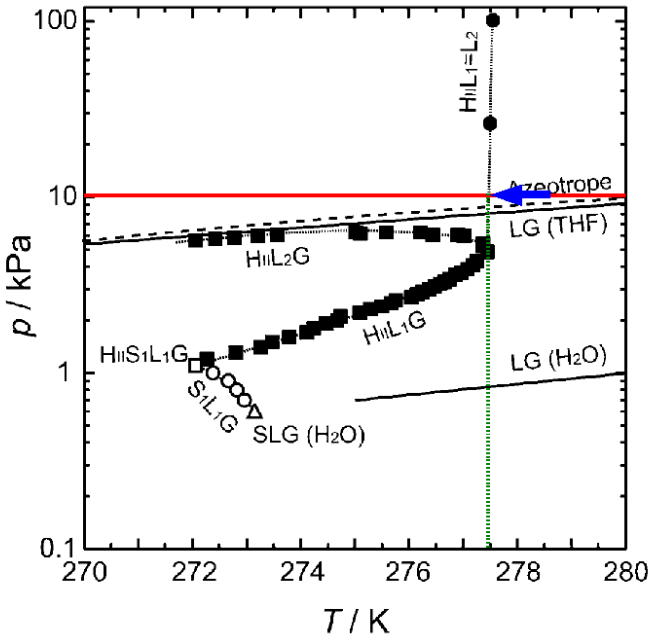


Abbildung 2.3: *Phasendiagramm für THF·17H_2O. Die rot eingezeichnete Linie entspricht der Normaldruckisobaren, die grüne Linie einer Isotherme bei 277,5 K. Die Präparation des Clathrats gelingt durch Abkühlen der Lösung unter die Phasenstabilitätsgrenze, wie es mit dem blauen Pfeil angedeutet ist. Die Abkürzungen $H_I I$, S, L und G stehen für das sII Clathrat Hydrat, Eis I_h, THF und H_2O in Lösung und der Gasphase. Der Index I steht für einen geringeren Anteil von THF als der in stöchiometrischer Zusammensetzung THF·17H_2O und der Index II für einen größeren Anteil von THF. (nach [Mak05])*

turen T<100 K könnten vor allem die eingefrorene Protonenunordnung auf dem umgebenden Käfig und die daraus folgenden elektrischen Felder innerhalb der Käfige haben. [Dav71]

2.2.1 Gastdynamik

Bisherige Untersuchungen der Gastdynamik resultierten in unterschiedlichen Interpretationen bezüglich der Geometrie des Reorientierungsprozesses der THF-Moleküle innerhalb der Käfige. Aus ersten dielektrischen Messungen am THF-Clathrat wurde eine freie Reorientierung des THF-Moleküls bis hin zu sehr tiefen Temperaturen gefolgert. [Dav64] Wie schon erwähnt wird jedoch vermutet, dass die eingefrorene Protonenunordnung auf dem umgebenden Käfig und die daraus folgenden elektrischen Felder einen großen Einfluss auf die Dynamik des THF-Moleküls haben. [Dav71] Zudem scheinen die bei tiefen Temperaturen statischen und von Käfig zu Käfig unterschiedlichen Potentiale zu einer breiten Verteilung von Korrelationszeiten für die Gastdynamik zu führen. Das effektive elektrische Dipolmoment des THF-Moleküls im Käfig wurde mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie untersucht und liegt bei $\mu_{THF} = 1.63$ D. [Klu73] Davidson konnte zeigen, dass die Reorientierungen der THF-Moleküle nur überhalb von 200 K isotrop sind, bei Temperaturen bei denen auch die Protonenunordnung auf dem Gitter mobil ist. Bei tieferen Temperaturen wird die Dynamik stark anisotrop. [Dav78] Er schloss daraus auf eine ungleiche Besetzungswahrscheinlichkeit von be-

vorzugten Orientierungen der THF-Moleküle innerhalb der Käfige. Schon 1971 stellte er ein Modell mit vier energetisch äquivalenten Orientierungen von Gastmolekülen in den großen Käfigen der sII Struktur auf. Auch aus Messungen der Wärmekapazität konnte auf einen Übergang von einer eingeschränkten Reorientierung bei tiefen Temperaturen zu einer isotropen Reorientierung geschlossen werden. [Whi85] Aus Neutronen-Diffraktions-Messungen folgerte Yamamuro, dass es sechs bevorzugte Orientierungen für das THF-Molekül in einem Käfig gibt.[Yam95] Aktuelle MD-Simulationen zeigen das Ausbilden von kurzlebigen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls mit den Wassermolekülen des Gitters. [Ala09] Eine Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Aktivierungsenergien für die Gastdynamik ist in Tabelle 2.1 zu finden. Dass es keine Korrelationen

Methode	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	Referenz
Dielektrik	1,26	[Dav64]
^{1}H-NMR	3,86	[Gar74] [Dav78]
Wärmekapazität	3,5	[Whi85]
^{1}H-NMR	4,14	[Alb89]
^{1}H-NMR	4,08	[Jac97]
^{2}H-NMR	2,2	[BV01]
^{2}H-NMR	3,7	[Kir03b]

Tabelle 2.1: *Zusammenstellung der veröffentlichen Aktivierungsenergien für die Gastdynamik des THF-Moleküls im Clathrat Hydrat.*

zwischen benachbarten THF-Molekülen gibt, zeigen frühere MD-Simulationen von Alavi. [Ala06] Dies wurde auch schon in einer vorherigen Infrarot-Spektroskopie-Arbeit von Klug vermutet. [Klu73]

Im folgenden werden die unterschiedlichen Interpretationen bezüglich der Reorientierungsgeometrie diskutiert. Davidson fand 1978 heraus, dass die ^{2}H-NMR-Spektren bei Temperaturen oberhalb des T_1-Minimums eine eher unübliche gaussförmige Linienform haben. [Dav78] Meirovitch und Freed schlossen daraus auf eine so genannte Pseudorotation des THF-Moleküls. [Mei79] Diese intramolekulare Bewegung des THF-Moleküls ist in der Gasphase für eine erhöhte Wärmekapazität verantwortlich. [Leg80] Einen ersten Hinweis auf diese Art von Dynamik in ringförmigen Molekülen lieferten die für ein rein planares Molekül ohne zusätzliche Freiheitsgrade zu hohen gemessenen Entropiewerte von Cyclopentan in der Gasphase. [Ast41] 1947 entwickelten Kilpatrick und Pitzer ein geometrisches Modell welches sie 1958 erweiterten. [Kil47] [Kil58] Sie führten einen Pseudorotationswinkel ϕ ein, bei der die Auslenkung der Atome senkrecht zur Ringebene maximal wird. Die Pseudorotation entsteht, indem ϕ eine gewisse Winkelgeschwindigkeit besitzt und somit die Stelle maximaler Auslenkung um den Ring rotiert. Erstmals konnte damit die ungewöhnlich hohe Entropie von Cyclopentan erklärt werden. Eine zusätzliche Berücksichtigung der Nullpunktsenergie und die Erweiterung des Modells wurde später von Pitzer eingeführt. [Pit59] Zusätzlich wandte er das Modell als erster auf das THF-Molekül an. Eine genauere Bestimmung der Modellparameter für das THF-Molekül in der Gasphase gelang durch Geise mit Hilfe der Elektronenbeugung. [Gei69] Das Modell wurde dahingehend optimiert, dass die Bindungslängen

zwischen den Ringatomen möglichst wenig bei der Pseudorotation variieren. In der Gasphase lassen sich die Ergebnisse mit einer freien Pseudorotation erklären. Allerdings existieren zwei Konfomationen des THF-Moleküls, die energetisch besonders stabil sind. Sie werden als C_s- und C_2-Konformationen bezeichnet. [Sei69] [Cor95] [Duf08] In manchen Publikationen wird die C_s- auch als die envelope-Konformation und die C_2- als die half-chair-Konformation bezeichnet. Eine analytische Beschreibung der Bewegungsgeometrie ist im Anhang 8.1 dargestellt. Dass die Pseudorotation in Festkörpern auch geometrisch stark eingeschränkt werden kann, wurde in Graphit-Interkalationsverbindungen mit der Protonen-NMR nachgewiesen. [Sch95b] Einen Hinweis, dass die Pseudorotation des THF-Moleküls im Clathrat die Gastdynamik nicht dominiert, folgt aus den Ergebnissen der Infrarot-Spektroskopie von Klug. [Klu73]
Eine andere Interpretation der gaußförmigen ^{2}H-NMR Spektren lieferten Quadrupol-Echo-Doppel-Resonanz (QEDOR) Messungen von Ba. et al. [Ba99]. Laut Ba ist vor allem die magnetsiche Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Gast und Gitter für die breite Linienform der Deuteronen-Spektren verantwortlich. Laut Davidson ist die Stärke dieser Wechselwirkung im Clathrat jedoch nicht sehr groß. [Dav71]
Eine weitere Möglichkeit der Reorientierungsbewegung folgerte Yamamuro aus Ergebnissen von Neutronenstreuuntersuchungen am Clathrat. [Yam95] [Sug93] Die Anpassung des gemessenen Beugungsmusters mit Hilfe der Rietveld-Methode gelang am besten unter der Annahme von sechs bevorzugten Orientierungen des THF-Moleküls im Käfig. Dabei besitzen diese sechs Orientierungen eine Oktaedersymmetrie, wie sie in der schematischen Zeichnung des hexakaidekaederförmigen Käfigs mit dem eingelagerten THF-Molekül ist in Abbildung 2.4 zu erkennen ist. Ziel dieser Arbeit ist es die verschiedenen Ansätze für die Gastdynamik zu prüfen und ein Modell für die Sprunggeometrie zu entwickeln, die mit den in dieser Arbeit gewonnenen, sowie bereits publizierten Ergebnissen kompatibel ist.

2.2.2 Gitterdynamik

Da die Gitterdynamik für die Umgebung der Gäste eine entscheidende Rolle spielt, soll im folgenden Abschnitt näher darauf eingegangen werden. Wie schon erwähnt, müssen die über Wasserstoffbrücken gebundenen H_2O-Moleküle in einem vollständig geordneten Kristall die Eisregeln erfüllen. Auf einem solchen Gitter ist keine Dynamik mehr möglich. Die dennoch experimentell bestätigte Reorientierung der Wassermoleküle erfordert lokale Defekte in der Kristallstruktur. Diese Defekte lassen sich in zwei verschiedene Sorten unterteilen. Zum einen die Bjerrum D- und L-Defekte [Bje52] und zum anderen ionische Defekte durch lokale H_3O^+ und OH^- Moleküle im Gitter. Die Bjerrum-Defekte verletzen die zweite Eisregel und entstehen durch die Reorientierung eines Wassermoleküls, so dass sich auf einer O-O-Kante zwei Protonen befinden (D-Defekt) und auf einer benachbarten damit keine mehr (L-Defekt). Die Abkürzung D und L stammen von den deutschen Wörtern „doppel“ und „leer“. Ein Bjerrum-Defekt kann sich im Clathrat fortbewegen, indem benachbarte Wassermoleküle reorientiert werden. Der dabei entstehende Reorientierungspfad ist für eine nachfolgende Defekttranslation gesperrt. Diese Sperrung kann erst durch die Translation der zweiten Defektklasse, den

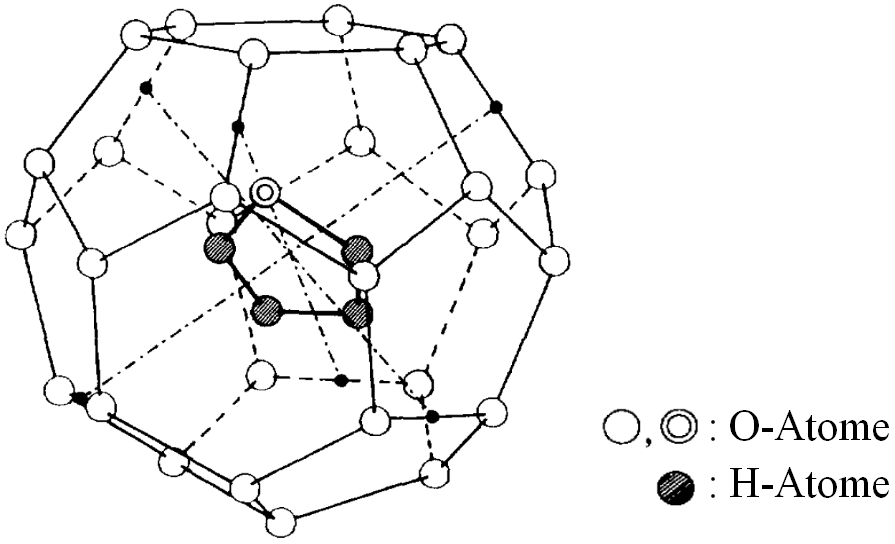


Abbildung 2.4: *Schematische Abbildung des hexakaidekaederförmigen Käfigs mit eingeschlossenem THF-Molekül und dessen sechs bevorzugte Orientierungsachsen (punkt-strichlierte Linien). Die Protonen-Positionen sind der besseren Erkennbarkeit der Käfiggeometrie wegen nicht dargestellt. Bei den sechs Orientierungen des THF-Moleküls zeigt sich, dass das in der ringförmigen Struktur enthaltene Sauerstoffatom immer auf die Mitte einer Wasserstoffbrückenbindung zeigt, die zwischen zwei hexagonalen O-Ringen des umhüllenden Käfignetzwerks liegt. Diese Positionen sind durch die schwarzen Punkte in der Zeichnung gekennzeichnet. [Yam95]*

ionischen Defekten H_3O^+ oder OH^-, wieder aufgehoben werden. Aufgrund der Ladungsneutralität des Kristalls entstehen die ionischen Defekte immer nur paarweise. Sie führen zu einer Verletzung der ersten Eisregel, da ein Proton zu einem benachbarten Sauerstoffatom überwechselt. Die erste Erzeugung der Defekte ist energetisch aufwendig, doch die Fortbewegung dieser Defekte innerhalb des Kristalls könnte nahezu ohne Energieaufwand möglich sein. [Cow99] Der Transport der ionischen Defekte wird auch als Grotthuss-Mechanismus bezeichnet. Dabei müssen die Protonen nur ihre Zugehörigkeit zu einem benachbarten Sauerstoffatom wechseln. Eine Reorientierung des Moleküls ist nicht notwendig. Damit ist die Bewegung auch nicht mit einem Materialtransport innerhalb des Clathrats verbunden. Für einen Transport eines Protons ist immer eine Kombination der beiden vorgestellten Mechanismen notwendig. Das Proton muss zum einen die Zugehörigkeit von einem Sauerstoffatom (O_1) zu einem benachbarten Sauerstoff (O_2) wechseln (Grotthuss-Mechanismus), anschließend muss das Wassermolekül mit O_2 eine Reorientierung durchführen (Bjerrum-Defekt-Dynamik). Ein langreichweitiger Transport kann dann durch die Wiederholung der beiden Schritte erreicht werden. In Abbildung 2.5 sind die verschiedenen Defekte am Modell des sogenannten „2d-Eises“ dargestellt. Die Dynamik der gitterbildenden Wassermoleküle im THF-Clathrat wurde unter anderem mit Hilfe der ^{2}H-NMR untersucht.[Kir03a] Es konnten zwei sich in der Korrelationszeit und in der Reorientierungsgeometrie unterscheidende Mechanismen nachgewiesen werden. Der schnellere ist mit einer lokalen Reorientierung der Wassermoleküle verbunden und besitzt eine Aktivierungsenergie von 22,6 kJ/mol, was in

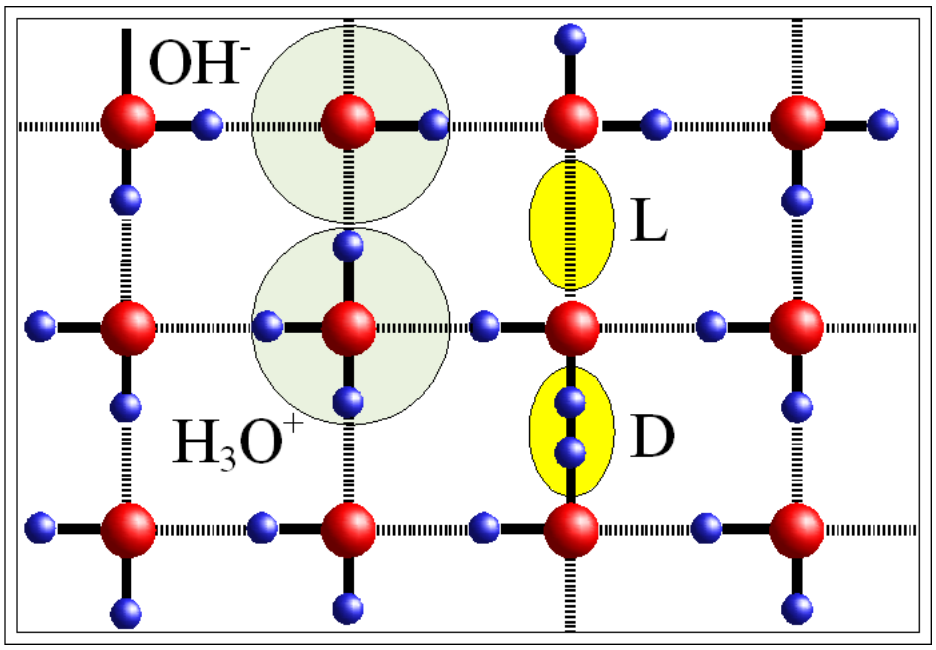


Abbildung 2.5: *Mögliche Defekte in einem wassestoffbrückengebundenen Netzwerk. Diese Art der Darstellung wird auch als „2d-Eis“ bezeichnet.*

etwa der erforderlichen Energie für das Aufbrechen einer Wasserstoffbrücke entspricht. Der zweite Prozess konnte mit der Diffusion von Deuteronen auf dem Clathrat-Gitter interpretiert werden und hat eine etwa halb so große Aktivierungsenergie von 12,3 kJ/mol. Aus den temperaturabhängigen Messungen der Reorientierungskorrelationsfunktion der Deuteronen konnte das Einfrieren der Protonenunordnung direkt beobachtet werden.

2.2.3 KOH dotierte Clathrate

In vielen wasserstoffbrückengebundenen Systemen wird bem Unterschreiten einer systemabhängigen Temperatur ein Übergang von einer protonenungeordneten zu einer protonengeordneten Phase beobachtet. Allerdings wird für diesen Übergang eine erhöhte Defektdichte benötigt. Zum Beispiel ist für Eis Ih die protonengeordnete Phase Eis XI bei Temperaturen T<72 K energetisch günstiger als die ungeordnete Phase. Der Energiegewinn durch den Übergang in die geordnete Phase ist größer als der Beitrag der Entropie zur freien Energie des Systems. Allerdings ist die Defektdichte und damit verbunden die Mobilität der Wassermoleküle bei diesen Temperaturen zu gering, um den Übergang zu ermöglichen. [Joh98] Daher gelingt der Übergang zu Eis XI nur durch eine erzwungene Erhöhung der Defektdichte durch die Dotierung mit OH^- Ionen. [Pet99] Diese „Verunreinigung“ wird zum Beispiel durch die Zugabe von Kaliumhydroxid (KOH) erreicht. Experimentell wurde der Übergang bei 72 K erstmals von Tajima et al. bestätigt. Deuterierte Proben zeigen den Übergang bei etwa 76 K. [Taj82] Auch in den Clathrat Hydraten lässt sich durch die Zugabe von KOH in die Wachstumslösung die Dichte der ionischen Defekte in der Gitterstruktur erhöhen. Dielektrische Untersuchungen von Suga zeigen, dass diese Art der Dotierung zu einer stark beschleunigten Protonendynamik führt. [Sug93] In Abbildung 2.6 sind Relaxations-

zeiten von reinen und KOH dotierten Clathrat Hydraten und Eis I_h in Abhängigkeit der inversen Temperatur dargestellt. In dem THF Clathrat Hydrat wird durch die Dotierung

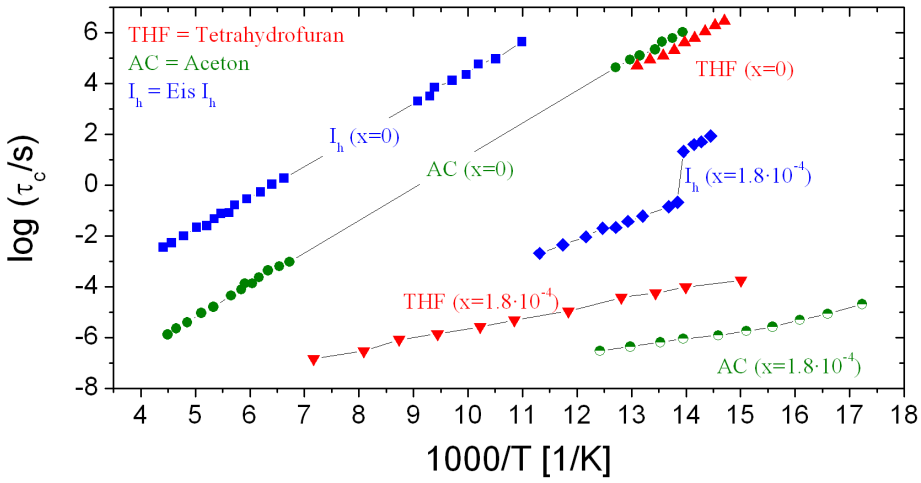


Abbildung 2.6: *Relaxationszeiten von reinen und KOH dotierten Clathrat Hydraten und Eis I_h in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Die Daten resultieren sowohl aus kalorimetrischen (τ_c>100 s) als auch aus dielektrischen Messungen (τ_c<100 s)[Sug93].*

ein Phasenübergang bei 61,9 K [Sug99] aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie für die Reorientierung der Wassermoleküle ermöglicht. Dielektrische Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass unterhalb dieses Übergangs auch die Gastdynamik einfriert. [Yam90] Weiterhin ist die Übergangstemperatur weitgehend unabhängig vom KOH-Gehalt. [Yam87] Für den Grad der verbleibenden „Rest-Unordnung“ unterhalb der Übergangstemperatur gibt es keine einheitlichen Werte in der Literatur. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen für den Übergang von Eis Ih nach Eis XI bei 72 K. Aus der Abnahme der Entropie am Phasenübergang wurde auf eine Restunordnung von etwa 70% geschlossen [Taj82]. Ein anderer Wert von 43 % wurde mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten gefunden. [How89] Der wahrscheinlichste Grund für diese Unterschiede liegt in der thermischen Vorgeschichte der Proben. Im Eis bleiben beim Aufheizen zum einen Teile der protonengeordneten Phase bis hin zu 120 K erhalten, andererseits lässt sich selbst bei 62 K nach einer Wartezeit von 256 h keine vollständige Protonenordnung erreichen. [Taj82] Dass jedoch auch durch eine extrem lange Dauer der Übergang in die geordnete Eisphase möglich wird, zeigen Fukazawa et al. durch Raman- und Neutronenstreuung an Eisproben aus der Antarktis, die bei einer Temperatur von 237 K lagerten und trotzdem eine protonengeordnete Struktur aufwiesen. [Fuk98] Andere Neutronenstreuexperimente legen es sogar nahe, dass es immer lokal protonengeordente Domänen im Kristall gibt. [Fuk03] Für die Beschreibung dieses Verhaltens führte Johari 1998 die sogenannte „strain“ Energy ein. [Joh98] Er konnte damit auch erklären, dass durch mehrfaches Zykeln der Probentemperatur der Übergang seine Charakteristik verändert. In den Clathrat-Systemen ist der Übergang in die protonengeordnete Phase zwar abhängig vom Gastmolekül, die Größe und das Dipolmoment sind jedoch nicht die entscheidenden Kriterien. So zeigen Clathrate mit Dioxolan $C_3H_6O_2$ als Gastmolekül keinen Phasenübergang, obwohl dessen Größe und das Dipolmomente nahezu dem des THF-Moleküls entspricht. [Yon95]

3 Nuklearmagnetische Resonanz

Die NMR („Nuklearmagnetische Resonanz“) ist eine vielseitige Messmethode zur Bestimmung von Struktur und Dynamik auf einer weiten Zeit- (10^{-8} s $-$ 10 s) und Längenskala (10^{-10} m $-$ 10^{-3} m). Dabei bildet das durch den Spin eines Atomkerns hervorgerufene magnetische Moment, das an ein äußeres Magnetfeld ankoppelt, die Grundlage dieser Messmethode. Die Summe der magnetischen Dipole erzeugt eine makroskopische Magnetisierung der Probe, die durch Einstrahlung von elektromagnetischen Wechselfeldern manipuliert werden kann. Die Antwort des Spinsystems auf eine solche Anregung ermöglicht es, Rückschlüsse auf die mikroskopischen Eigenschaften der Probe zu ziehen.
Die Wechselwirkungsstärke zwischen den magnetischen Momenten der Kernspins und deren Umgebung ist sehr klein im Vergleich zu der thermischen Energie des Gitters selbst. Daher wird das zu untersuchende System in sehr guter Näherung nicht gestört und es handelt es sich bei der NMR um eine nicht invasive Messtechnik. Ein weiterer Vorteil der NMR ist die isotopenselektive Untersuchung von Probeneigenschaften. Somit ist es auch möglich gezielt einzelne Komponenten der Probe zu analysieren.
In den folgenden Abschnitten folgt eine kurze Einführung in die für diese Arbeit relevanten Aspekte der NMR. Für ein besseres Verständnis dieser Messmethode bietet sich dem interessierten Leser ein breites Spektrum von Literatur an (z.B. [Abr61] [Spi78] [SR94]).

3.1 Grundlagen

Besitzt ein Atomkern einen von Null verschiedenen Kernspin $\vec{I}$, dann kann ihm ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ zugeordent werden:

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I} \tag{3.1}$$

Die kernspezifische Proportionalitätskonstante γ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet. Für Deuteronen (Spin $|\vec{I}| = 1$) beträgt sie $4,107 \cdot 10^7 \mathrm{rad}\frac{mathrmHz}{\mathrm{T}}$. [Bio06] Die z-Komponente des magnetischen Moments μ_z, gekennzeichnet durch die möglichen magnetischen Quantenzahlen $m = -I, -I+1, ...I-1, I$, kann damit $2I+1$ Werte annehmen. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds B_0 führt die Zeeman-Wechselwirkung zu einer Aufspaltung der vorher entarteten $2I+1$ Energieniveaus:

$$\hat{H}_Z = -\mu_z B_0 = -\gamma\hbar m B_0 = -\omega_L \hbar m \tag{3.2}$$

$\hat{H}_Z$ steht für den Zeeman-Hamiltonoperator und ω_L für die Larmorfrequenz. Das Besetzungszahlenverhältnis der Niveaus ist durch die Boltzmann-Statistik gegeben. Daraus folgt,

dass die Besetzungsdifferenz, die auch zu einer makroskopischen Magnetisierung der Probe führt, im thermischen Gleichgewicht mit abnehmender Temperatur größer wird. Das Verhältnis zwischen der Magnetisierung M_0 und dem angelegten Magnetfeld B_0 folgt in der Hochtemperatur-Näherung aus dem Curie-Gesetz:

$$c = \frac{M_0}{B_0} = \frac{n\mu^2}{3k_BT} \tag{3.3}$$

Dabei steht n für die Teilchendichte in der Probe. Grundlegend für die NMR ist es, dass das Besetzungszahlenverhältnis durch eine Einstrahlung einer elektromagnetischen Welle mit der Frequenz $\nu_L = \frac{\omega_L}{2\pi}$ verändert werden kann. Das Anlegen eines externen magnetischen Feldes und das Einstrahlen von elektromagnetischen Wellen werden auch als externe Wechselwirkungen bezeichnet. Zusätzlich wirken auf das Spinsystem die internen Wechselwirkungen ein, die aus der Interaktion mit dem Gitter und mit sich selbst resultieren.
Da die NMR nur die Detektion und Manipulation des Gesamtspinsystems und damit die Summe aller Spins in der Probe erlaubt, muss eine statistische quantenmechanische Beschreibung erfolgen. Dazu bedient man sich des Dichteoperators:

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i >< \psi_i| \tag{3.4}$$

Dieser beschreibt die Überlagerung aller im System vorkommenden Zustände $|\psi_i >$ unter Berücksichtigung ihrer statistischen Gewichte p_i. Damit stellt er ein Minimum an erforderlichen Information für die vollständige Charakterisierung des Systems zur Verfügung. Die Zeitentwicklung folgt der Liouville-von Neumann Gleichung:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -i[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] \tag{3.5}$$

Für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren folgt daraus:

$$\hat{\rho} = \mathrm{e}^{-i\hat{H}t}\hat{\rho}(0)e^{i\hat{H}t} \tag{3.6}$$

Der Hamiltonoperator setzt sich aus den internen und externen Wechselwirkungen zusammmen. Die in dieser Arbeit relevantesten internen Wechselwirkungen sind die Quadrupolwechselwirkung (Q), die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DD) und die chemische Verschiebung (CS). Die einzelnen Hamilton-Operatoren lassen sich in ihrem Hauptachsensystem (PAS) als Produkt von irreduziblen sphärischen Spin-Tensoroperatoren mit spinunabhängigen geometrischen Anteilen darstellen, so dass sie folgende Form erhalten [Spi78]:

$$\hat{H}_\lambda = c_\lambda \sum_{l=0}^{2} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^m \hat{T}^\lambda_{l,(-m)} \hat{R}^\lambda_{l,m} \tag{3.7}$$

λ steht für die jeweilige Wechselwirkung ($\lambda \in (Z, Q, D, RF)$), $\hat{T}^\lambda_{l,m}$ für die irreduziblen Spin-Tensoroperatoren und $\hat{R}^\lambda_{l,-m}$ für die irreduziblen Kopplungstensoren des Gitters.

Wechselwirkung	Kopplungskonstante
Quadrupol (Q)	$\frac{eQ}{2\hat{I}(\hat{I}-1)\hbar}$
Dipol-Dipol (DD)	$-2\gamma_{\hat{I}}\gamma_{\hat{J}}$
Chemische Verschiebung (CS)	γ

Der Vorteil der irreduziblen Tensoren ist ihr lineares Verhalten bei Rotationen im Ortsraum:

$$(\hat{T}_{l,m})' = \sum_{m'=-l}^{l} \hat{T}_{l,m'} D^l_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma) \tag{3.8}$$

Die Koeffizienten $D^l_{m',m}$ stehen für die Wignerschen Rotationsmatrizen und die Winkel α, β, γ sind die Eulerwinkel. [SR94] Auch der Dichteoperator lässt sich in der Basis der sphärischen Spin-Tensoroperatoren darstellen:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{l=0}^{2} \sum_{m=-l}^{l} c_{l,m}(t)\hat{T}_{l,m} \tag{3.9}$$

Es treten maximal acht verschiedene Terme auf, für die die Bewegungsgleichung (3.6) mit den jeweiligen Hamiltonoperatoren nur einmal gelöst werden müssen. Die resultierende zeitliche Entwicklung des Dichteoperators lässt sich dann relativ einfach mit den Tabellen in Anhang 8.6 berechnen.

3.2 Besonderheiten der Deuteronen-NMR

Während Atomkerne mit einem Spin $I = 1/2$ nur ein magnetisches Dipol-Moment besitzen und die höheren elektrischen und magnetischen Multipolmomente verschwinden, ist dies ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Deuteronen anders. Sie besitzen einen Spin $I = 1$ und ihr Sphäroid (hiermit ist die Form der Kernladungsverteilung entlang der Spinachse gemeint) ist leicht gestreckt (prolat). Das daraus resultierende ^{2}H-Kernquadrupolmoment von $eQ = 0,002810^{28}$ m^2e [Har83] (e ist die Elementarladung) tritt mit dem elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns in Wechselwirkung und führt zu einer anisotropen Verschiebung der Zeeman-Niveaus. Diese Kernquadrupolwechselwirkung ist die dominierende interne Wechselwirkung in der ^{2}H-NMR. Die Verschiebung der Energieniveaus durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, der hier zweitstärksten internen Wechselwirkung, ist etwa um zwei Größenordnungen kleiner.
Für den Hamiltonoperator in der Basis der irreduziblen Tensoroperatoren gilt:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2\hbar} \sum_{m=-2}^{2} (-1)^m T^Q_{2m} R^Q_{2-m} \tag{3.10}$$

Für die spinabhängigen Tensoren gilt [Kim97]:
$\hat{T}^Q_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I}+1))$, $\hat{T}^Q_{2\pm1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_{\pm1}\hat{I}_z + \hat{I}_z\hat{I}_{\pm1})$, $\hat{T}^Q_{2\pm2} = \hat{I}^2_{\pm1}$. Der geometrische Anteil ist durch den elektrischen Feldgradiententensor (EFG) am Kernort gegeben. Im kartesischen

Koordinatensystem gilt für die einzelnen Elemente des EFG

$$\hat{V}_{\alpha,\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial\alpha\partial\beta}|_{x=0}, \tag{3.11}$$

wenn V das elektrische Potential am Kernort ist. Im Hauptachsensystem von $\hat{V}_{\alpha,\beta}$ verschwinden alle Außerdiagonalelemente $\hat{V}_{i,j}$ mit $i \neq j$. Konventionsgemäß wählt man das Koordinatensystem so, dass gilt:

$$|V_{33}| \geqq |V_{22}| \geqq |V_{11}|\,. \tag{3.12}$$

In dieser Form folgt für die Matrixdarstellung:

$$\hat{V}_{PAS} = \delta \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(1+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.13}$$

mit dem Anisotropiparameter $\delta = eq = V_{33}$ und dem Asymmetrieparameter $\eta = (V_{11} - V_{22})/V_{33}$. In der sphärischen Darstellung gilt:

$$\hat{\rho}_{20} = \frac{1}{2}eq; \hat{\rho}_{2,\pm1} = 0; \hat{\rho}_{2,\pm2} = \frac{1}{2\sqrt{6}}eq\eta \tag{3.14}$$

Um die PAS-Elemente $\hat{\rho}^Q_{2m}$ nach R^Q_{2m}, das heißt in das Laborsystem zu überführen, wendet man Gleichung (3.8) an:

$$\hat{R}^Q_{2m} = \sum_{m=-2}^{2} \hat{\rho}^Q_{2m'} \hat{D}^{(2)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma) \tag{3.15}$$

Da die Quadrupolwechselwirkung sehr viel kleiner als die Zeeman-Wechselwirkung ist, lässt sie sich als Störung erster Ordnung behandeln. [Abr61] Relevant ist von den spinabhängigen Tensoren daher nur der mit I_z kommutierende $\hat{T}_{20}$ Operator. Damit folgt mit (3.10) und (3.15):

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2\hbar}\hat{T}^Q_{20}R^Q_{20} = \frac{eQ}{2\hbar}\hat{T}^Q_{20}\sum_{m=-2}^{2}\hat{\rho}^Q_{2m'}\hat{D}^{(2)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma) \tag{3.16}$$

Nach Überführung in das Laborsystem erhält man:

$$\hat{H}_Q = \hat{T}^Q_{20}\delta_Q\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin^2\theta\cos(2\phi)) \tag{3.17}$$

mit dem Anisotropieparameter $\delta_Q = \frac{3}{4}\frac{eqeQ}{\hbar}$. Die Polar- und Azimuthalwinkel θ und ϕ beschreiben die Orientierung des EFG-Tensors relativ zum äußeren Magnetfelds B_0. Damit ist die Resonanzfrequenz des Kerns direkt mit der Orientierung des EFG-Tensors im äußeren Magnetfeld verknüpft. Wenn sich das Deuteron in einer kovalenten Bindung befindet und die weiter entfernten Ladungen nicht berücksichtigt werden müssen, wird die Geometrie der

umgebenden Elektronendichte durch die Ausrichtung der Bindungsachse festgelegt. In diesem Fall spiegelt die Stärke der Quadrupolwechselwirkung auch die Orientierung der C-D beziehungsweise O-D Bindungsachse wieder. Dies ermöglicht das Studium von Reorientierungsprozessen in der Probe. Durch eine selektive Deuterierung ist es auch möglich, gezielt die Sprungdynamik von Gitter und Gast im Clathrat getrennt zu untersuchen.
Für ein System mit isotrop verteilten Bindungsachsen, wie zum Beispiel in Gläsern oder feinen Pulverproben und einem Asymmetrieparameter $\eta = 0$, lässt sich die spektrale Linienform analytisch berechnen. Der Beitrag eines jeden Winkelintervalls $\Delta\theta$ muss dafür so in das Spektrum transformiert werden, dass die integralen Intensitäten der korrespondierenden Intervalle in θ und ω gleich groß sind:

$$S(\omega(\theta))|d\omega| = P(\theta)|d\theta| \tag{3.18}$$

$S(\omega(\theta))$ ist die gesuchte spektrale Intensität und $P(\theta)$ gibt die Winkelverteilung bezüglich des äußeren Magnetfeldes wieder. Wie in Abbildung (3.1) schematisch dargestellt, ist die Winkelverteilung gegeben durch $P(\theta) = \frac{1}{2}\sin(\theta)$. Damit wird (3.2) zu:

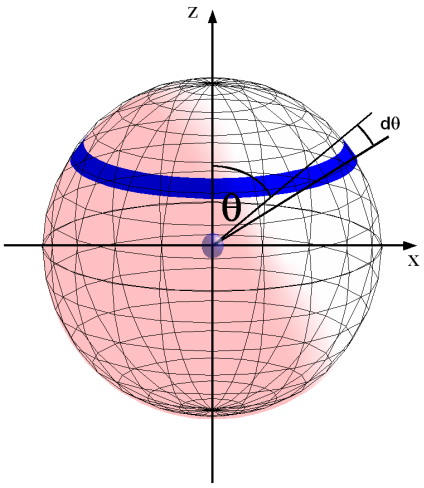


Abbildung 3.1: *Der Beitrag der Bindungsachsen, die in einem Winkelbereich $d\theta$ relativ zur Orientierung des äußeren Magnetfeld B_0 liegen, ist durch $\frac{1}{2}\sin(\theta)$ gegeben.*

$$S(\omega(\theta)) = P(\theta)/\frac{|d\omega|}{|d\theta|} = \frac{1}{2}\sin(\theta)\left|\frac{1}{\mp 3\delta_Q\cos(\theta)\sin(\theta)}\right| = \left|\frac{1}{6\delta_Q\cos(\theta)}\right| \tag{3.19}$$

Löst man die Gleichung (3.17) für $\eta = 0$ nach $\cos(\theta)$ auf und setzt dies in (3.19) ein, so folgt für die spektrale Intensität:

$$S(\omega)d\omega = \frac{1}{2\delta_Q\sqrt{3(\frac{2\omega'}{\delta}+1)}}\mathrm{d}\omega' + \frac{1}{2\delta_Q\sqrt{3(-\frac{2\omega''}{\delta}+1)}}\mathrm{d}\omega'' \tag{3.20}$$

für

$$-\frac{1}{2}\delta_Q < \omega' \leq \delta_Q \text{ und } -\delta_Q \leq \omega'' < \frac{1}{2}\delta_Q. \tag{3.21}$$

Die beiden sich überlagernden Linienformen stammen von den beiden möglichen Übergangsfrequenzen des Spin $I = 1$-Systems. In Abbildung 3.2 ist ein so genanntes Pake-Spektrum dargestellt. Diese Linienform tritt allerdings nur im Grenzfall langsamer Dynamik auf, dass heißt, wenn die Korrelationszeit τ_c der Bewegung länger als die inverse Kopplungskonstante δ_Q^{-1} ist (s. Abschnitt 3.3.3).

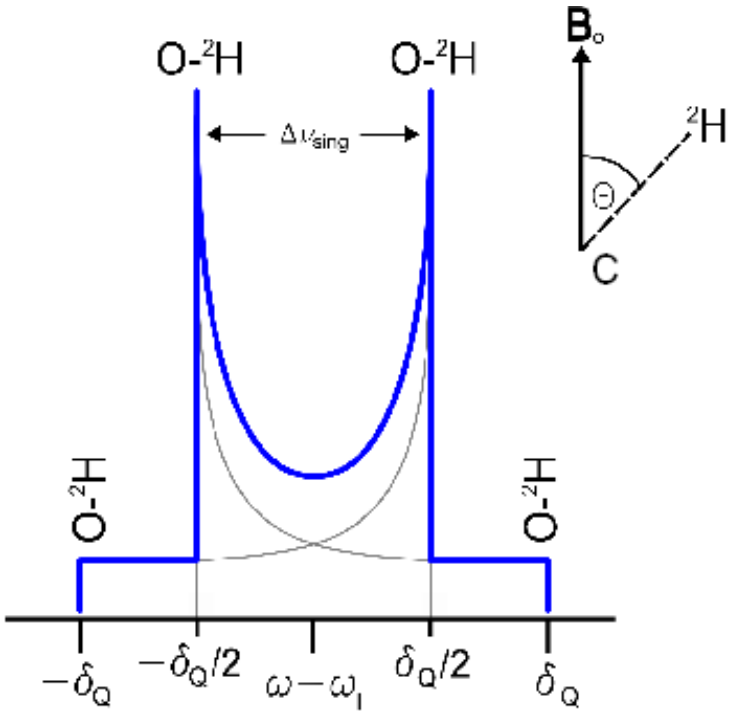


Abbildung 3.2: *Pakespektrum für $\eta = 0$. Die Linienform $S(\omega)$ ist durch Gleichung (3.19) gegeben. Diese Linienform entspricht dem theoretischen Idealfall. Durch endliche Pulslängen und Resonanzbreiten des Probenkopfes sind die außen liegenden Sockel oft schwächer ausgeprägt.*

3.3 Einfluss von dynamischen Prozessen

Die ^{2}H-NMR bietet eine Fülle experimenteller Möglichkeiten Informationen über dynamische Prozesse in der Probe herauszufinden. Dies gilt nicht nur für die Zeitskalen, sondern auch für die Geometrie der Reorientierungsprozesse. Grundlage dieser Experimente ist immer die von der Orientierung $\Omega(\theta, \phi)$ des EFG-Tensors im äußeren Magntefeld B_0 abhängige Resonanzfrequenz des Kerns (3.19). Da Ω direkt mit der molekularen Bewegung verknüpft ist, lässt sich diese Größe als Zufallsvariable eines stochastischen Prozesses auffassen. Eine Möglichkeit für die Beschreibung des stochastischen Prozesses, bietet die Untersuchung von Korrelati-

onsfunktionen. In der ^{2}H-NMR ist besonders die Zwei-Zeiten-Autokorrelationsfunktion

$$\Phi(\tau) =< f(\Omega(t))f(\Omega(t+\tau)) > \tag{3.22}$$

von Bedeutung. Die Zeichen <...> stehen für das Ensemblemittel über alle ^{2}H-Spins der Probe. In der Festkörper NMR wird häufig die Notation von Van Kampen [Kam81] zur Beschreibung von stochastischen Prozessen verwendet. Die Autokorrelationsfunktion hat in dieser Darstellung folgende Gestalt:

$$\Phi(\tau) = \iint f(\Omega_1)f(\Omega_2)P_{2|0}(\Omega_1, t; \Omega_2, t+\tau)\mathrm{d}\Omega_1\mathrm{d}\Omega_2 \tag{3.23}$$

Der Ausdruck $P_{2|0}(\Omega_1, t; \Omega_2, t+\tau)$ wird als vereinigte Wahrscheinlichkeitsdichte bezeichnet und beschreibt die Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt $t+\tau$ die Orientierung Ω_2 zu finden und zum Zeitpunkt t die Orientierung Ω_1. Handelt es sich bei der Reorientierungsdynamik um einen sogenannten *Markov*-Prozess, das heißt die Zukunft des Systems hängt nur von dem aktuellen Zustand ab und nicht zusätzlich von seiner Vergangenheit, dann lässt sich die vereinigte Wahrscheinlichkeitsdichte durch eine bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte ausdrücken:

$$P_{2|0}(\Omega_1, t; \Omega_2, t+\tau) = P_{1|0}(\Omega_1) \cdot P_{1|1}(\Omega_2, t_2|\Omega_1, t_1) \tag{3.24}$$

Die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte $P_{1|1}(\Omega_2, t_2|\Omega_1, t_1)$ gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, dass die Orientierung Ω_2 zum Zeitpunkt t_2 vorliegt unter der Bedingung, dass sie zum Zeitpunkt t_1 den Wert Ω_1 hatte. Der Ausdruck $P_1(\Omega_1)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit eine Bindungsachse mit der Orientierung Ω_1 in der Probe vorzufinden (s. Gleichung (3.19)).
Man spricht weiterhin von einem *stationären* Prozess, wenn er invariant gegenüber dem Startzeitpunkt ist, das heißt allein von der Zeit τ abhängt. Für einen solchen Prozess lässt sich die sogenannte Korrelationszeit des Systems definieren:

$$\tau_c = \int_0^\infty \frac{< f(\Omega(0))f(\Omega(t)) >}{< f(\Omega(0))^2 >}\mathrm{d}t \tag{3.25}$$

Sie ist ein Maß für den zeitlichen Zerfall der Korrelationsfunktion $\Phi(\tau)$. Im einfachsten Fall folgt der Zerfall dabei einem monoexponentiellem Verlauf:

$$\Phi(\tau) = \exp(-\frac{\tau}{\tau_c}) \tag{3.26}$$

Die Fouriertransformation der Korrelationsfunktion wird als Spektraldichte $J(\omega)$ bezeichnet. Für die monoexponentielle Korrelationfunktion gilt:

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \tag{3.27}$$

Ein Prozess mit einer Korrelationszeit wird auch als *Debye*-Prozess bezeichnet.
Der Temperaturverlauf der Korrelationszeit folgt häufig einem Arrhenius Gesetz:

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \tag{3.28}$$

E_a entspricht der Aktivierungsenergie und τ_0 dem Inversen der sogenannten Anklopffrequenz. Nebenbei sei bemerkt, dass dieses Verhalten jedoch nur bei einer temperaturunabhängigen Aktivierungsenergie gilt. In unterkühlten Flüssigkeiten treten in der Regel Abweichungen von diesem Verhalten auf.
Häufig werden die gemessenen Korrelationszeiten in einem sogenannten Arrheniusdiagramm dargestellt. Darin wird auf der Ordinate der Logarithmus der Korrelationszeit und auf der Abzisse die inverse Temperatur aufgetragen. Die Steigung von $\tau_c(T)$ ist in dieser Darstellung proportional zu E_a und der Schnittpunkt mit der Ordinate ist mit dem Logarithmus von τ_0 verknüpft.

3.3.1 Verteilung von Korrelationszeiten

In der Realität weichen die gemessenen Korrelationsfunktionen in komplexen Systemen häufig von einem monoexpontiellen Verhalten ab. Sie folgen eher einem gestreckt exponentiellen Verhalten:

$$\Phi(\tau) = \exp\left(-\left(\frac{\tau}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \tag{3.29}$$

Diese Gleichung wird als Kohlrausch-Williams-Watts- oder auch nur Kohlrauschfunktion bezeichnet [Koh54][Wil70]. Der Parameter β_{KWW} ist darin ein Maß für die Abweichung von einem exponentiellen Verhalten und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Für die Interpretation dieser Abweichung wird die makroskopische Korrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ als eine lineare Überlagerung von intrinsischen Prozessen $f(\tau, \tau_c)$ beschrieben:

$$\Phi(\tau) = \int_0^\infty g_f(\tau_c) f(\tau, \tau_c) \mathrm{d}\tau_c. \tag{3.30}$$

$g_f(\tau_c)$ beschreibt die Verteilungsfunktion der Korrelationszeiten. Das nichtexponentielle Verhalten kann nun aus zwei voneinander unabhängigen Eigenschaften der Dynamik resultieren. Wenn die Funktionen $f(\tau, \tau_c)$ selbst ein exponentielles Verhalten zeigen, dann spricht man von einer heterogenen Dynamik, bei der die Nichtexponentialität der makroskopischen Korrelationsfunktionen allein auf die Verteilung von Korrelationszeiten zurückzuführen ist. Wenn jedoch die intrinsischen Prozesse einem gestreckt exponentiellen Verhalten folgen und $g_f(\tau_c) = \delta(\tau - \tau_c)$ gilt, nennt man dies eine homogene Dynamik. Die beiden Szenarien, welche als Grenzfälle zu betrachten sind, sind in Abbildung 3.3 schematisch illustriert. Die tatsächlich in der Probe ablaufende Dynamik kann aus einer beliebigen Kombination von heterogenem und homogenem Verhalten bestehen. Die ^{2}H-NMR ist in der Lage, zwischen den beiden Szenarien zu unterscheiden. Diese Experimente sind in Abschnitt 3.5.1 beschrieben.

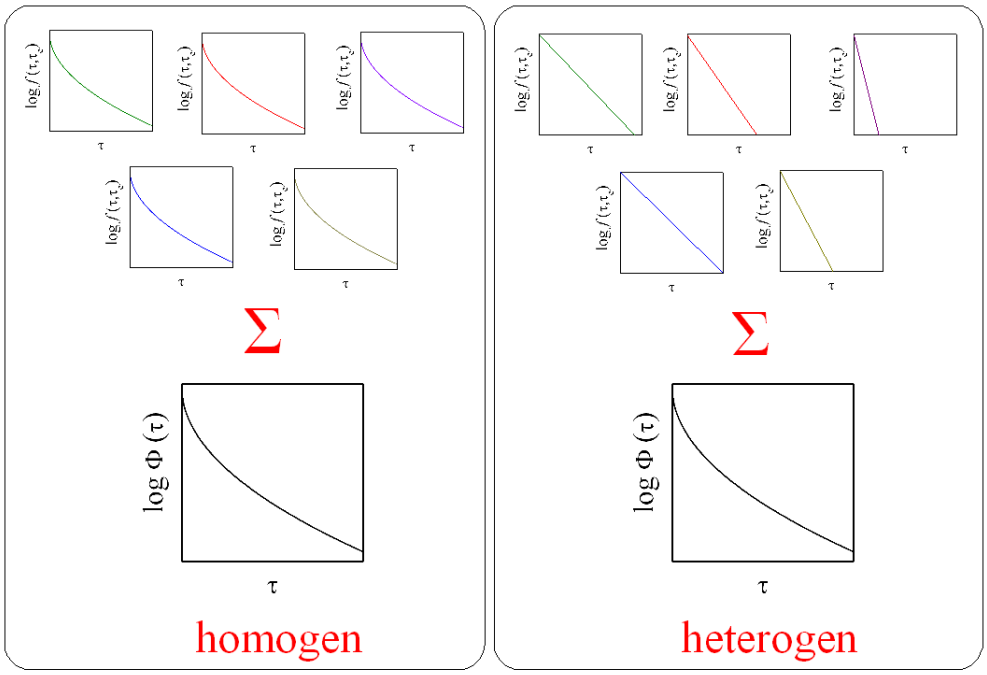


Abbildung 3.3: *Verhalten von homogener und heterogener Dynamik. Die resultierende Superposition der intrinsischen Korrelationsfunktionen führt in beiden Fällen zu einem gestreckt exponentiellem Verhalten.*

3.3.2 Relaxationszeiten

Wird das Spinsystem durch das Einstrahlen von Hochfrequenzpulsen aus seinem thermischen Gleichgewicht gebracht, beginnt es durch Relaxationsprozesse wieder dem Grundzustand zuzustreben. Dabei unterscheiden sich die Relaxationmechanismen für die unterschiedlichen Spinzustände. Die für diese Arbeit relevantesten Relaxationsprozesse sind die longitudinale (parallel zum äußeren Magnetfeld B_0) und die transversale (orthogonal zu B_0) Relaxation. Bei der longitudinalen Relaxation spricht man auch von Spin-Gitter- oder T_1-Relaxation. Dabei ist T_1 die charakteristische Zeitkonstante mit der die longitudinale Magnetisierung wieder ihrem Gleichgewichtswert zustrebt. Grund für diesen Prozess sind Übergänge zwischen den Zeeman-Energieniveaus, die durch die nicht Sekulärterme ($m = \pm 1, \pm 2$) des Hamiltonoperators (3.10) induziert werden. Bei der ^{2}H-NMR werden die drei Energieniveaus nahezu nur durch die Quadrupolwechselwirkung moduliert. Nach [Spi78] gilt für die Spin-Gitter Relaxationsrate in diesem Fall:

$$\frac{1}{T_1} = K_\lambda \left[J_1(\omega_L) + 4J_2(2\omega_L) \right] \tag{3.31}$$

Der Wert von K_λ hängt von der Art der Kopplung ab und die Spektraldichten resultieren aus den Fouriertransformierten der Autokorrelationsfunktionen [Tor82]:

$$J_m(\omega) = 2 \int_0^\infty C_m(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau \tag{3.32}$$

mit

$$C_m(\tau) = \frac{< R_{2m}^{Q^*}(0) R_{2m}^{Q}(\tau) >}{\left(\rho_{20}^{Q}\right)^2} \tag{3.33}$$

Die Zeichen $< ... >$ stehen für das Ensemblemittel. Damit beschreiben die C_m die Zeitkorrelationsfunktionen des geometrischen Anteils des Hamiltonoperators, in diesem Fall des EFG-Tensors. In den C_m ist damit auch die Information bezüglich der molekularen Reorientierungsdynamik enthalten. Es ist möglich diese Korrelationsfunktionen für ein gegebenes Bewegungsmodell zu berechnen. Dazu ist es jedoch sinnvoll die Berechnung ausgehend von dem zeitlich konstanten Hauptachsensystem des EFG-Tensors zu starten. Der Übergang in das Laborsystem kann dann sukzessive mit Hilfe der Wignerschen Rotationsmatrizen durchgeführt werden. In [Woe62] [Wit78] und [Tor82] sind Herleitungen für verschiedene Reorientierungsprozesse explizit beschrieben. An dieser Stelle soll nur näher auf das Modell einer isotropen Rotatationsdiffusion eingegangen werden. In diesem Fall gilt nach [Spi78] für die Spin-Gitter-Relaxationsrate:

$$\frac{1}{T_1} = K_\lambda \frac{2}{5} \left(1 + \eta_Q^2\right) \left[J(\omega_L) + 4J(2\omega_L)\right] \tag{3.34}$$

mit

$$K_\lambda = K_Q = \frac{\delta_Q^2}{3} \tag{3.35}$$

Für die Spektraldichte kann hier Gleichung (3.27) einer exponentiell abfallende Korrelationsfunktion verwendet werden. Für $\eta_Q = 0$ führt dies auf die Gleichung für die Relaxationsrate von Bloembergen, Purcell und Pound [Blo48]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\delta_q^2}{15} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_L^2 \tau_c^2}\right] \tag{3.36}$$

In Abbildung 3.4 ist der Verlauf von T_1 in Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ_c unter der Annahme einer effektiven Quadrupolwechselwirkungsstärke von $\delta_Q = 2\pi \cdot 125$ kHz für verschiedene Larmorfrequenzen aufgetragen. Das Minimum von T_1 liegt für den BPP-Ausdruck bei $\omega_L \tau_c = 0,6158$. Es ist zudem erkennbar, dass die Spin-Gitter-Relaxation für Werte von $\omega_L \cdot \tau_c << 1$ unabhängig von dem äußeren Magnetfeld B_0 wird. Dies ist gerade der Hochtemperaturbereich. Bei tiefen Temperaturen ($\omega_L \cdot \tau_c >> 1$) zeigt sich jedoch eine solche Abhängigkeit. Im vorherigen Abschnitt wurde schon auf eine mögliche Verteilung von Korrelationszeiten eingegangen. Eine solches Verhalten kann zu einer Abweichung von einem exponentiellen Verhalten der Spin-Gitter Relaxation führen. Die zugrunde liegende Spektraldichte kann dann im einfachsten Fall geschrieben werden als:

$$J(\omega) = \int g(\tau_c) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} d\tau_c \tag{3.37}$$

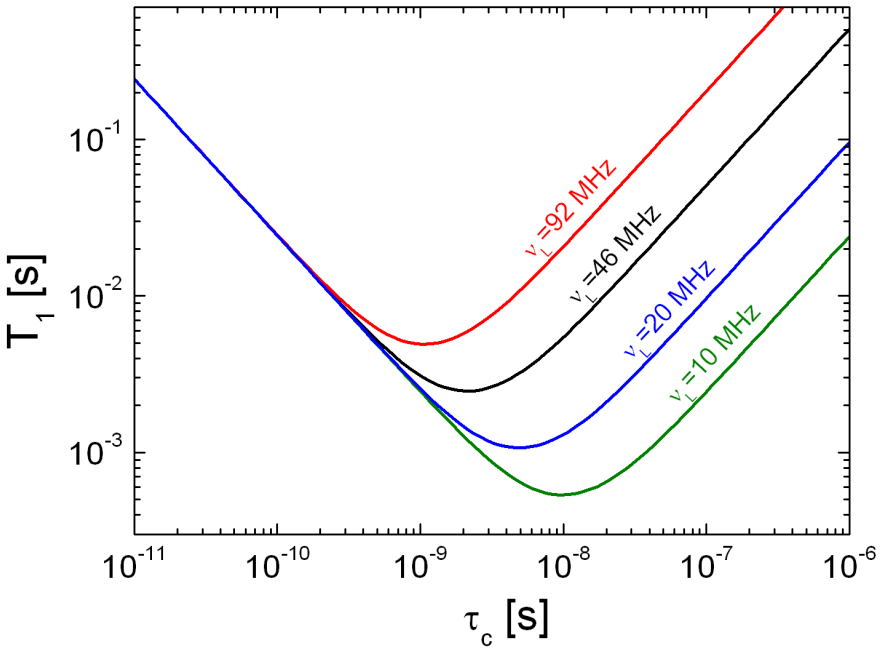


Abbildung 3.4: *Verlauf von T_1 in Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ_c für das Modell einer isotropen Rotationsdiffusion für verschiedene Resonanzfrequenzen ($\omega_L = 2\pi\nu_l$)). Für die quadrupolare Wechselwirkungsstärke wurde ein Wert von $2\pi\delta = 125$ kHz angenommen.*

$g(\tau_c)$ beschreibt die Verteilungsfunktion der Korrelationszeiten. In [Noa71] wurden die effektiven Spektraldichten für verschiedene typische Verteilungsfunktionen berechnet. Die experimentell gemessene Relaxationskurve resultiert also effektiv aus einer Superposition von verschiedenen T_1-Beiträgen, wodurch ein Kohlrausch-Verhalten auftreten kann:

$$M(t) \propto 1 - \exp(-t/T_1^{KWW})^{1-\nu^{KWW}} \tag{3.38}$$

Der Parameter ν gibt den Grad der Abweichung von einem exponentiellem Verhalten wieder und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Eine Verteilung von Korrelationszeiten äußert sich jedoch nur dann in einem gestreckt exponentiellem Verhalten der Magnetisierungskurven, wenn die Lebensdauer eines Subensembles mit einer bestimmten Korrelationszeit groß gegenüber der Zeitskala der Messung ist. Ansonsten kann durch eine effiziente Mittelung ein exponentielles Verhalten des Magnetisierungsverlaufs gemessen werden, obwohl eine Verteilung von Korrelationszeiten vorliegt. Der Einfluß von Spindiffusion bei tiefen Temperaturen und langen T_1-Zeiten kann zusätzlich zu einem Mittelungsprozess führen.
Die experimentellen Methoden für die Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit werden in Abschnitt 3.4.1 beschrieben.
Am Ende dieses Abschnittes soll noch auf die transversale Relaxationszeit eingegangen wer-

den. Für sie gilt in Analogie zu Gleichung (3.31)[Spi78]:

$$\frac{1}{T_2} = K_\lambda \left[3J_0(0) + 5J_1(\omega_L) + 2J_2(2\omega_L)\right] \tag{3.39}$$

Sie beschreibt die zeitliche Abnahme der Außerdiagonalelemente im Spindichteoperator durch Spin-Spin-Wechselwirkungen und so genannte „Flip-Flop"-Prozesse. Im Gegensatz zu der longitudinalen, oder auch Spin-Gitter Relaxation, bleibt die Energie des Kernspinsystems bei der transversalen Relaxation erhalten.
Befindet sich die Korrelationszeit der Reorientierungsbewegung auf der Zeitskala der inversen Kopplungskonstante ω_Q erreicht T_2 ein Minimum. Für die ^{2}H-NMR ist dies typischerweise bei $\tau_c \approx \mu$s der Fall. In dem Temperaturbereich, bei dem $\omega_Q^{-1} \approx \tau_c$ erfüllt ist, sind aufgrund der sehr schnell abfallenden transversalen Magnetisierung und einer endlichen Totzeit des Spektrometers keine Messungen möglich. Man spricht in diesem Fall auch von einem Messloch. Das T_2-Minimum kann jedoch auch für eine Abschätzung der Korrelationszeit durch die Beziehung $2\pi \cdot \delta_Q \cdot \tau_c = 1$ genutzt werden.

3.3.3 Der Bereich der Linienformänderung

In diesem Abschnitt soll der Einfluss von Dynamik auf die in Abschnitt 3.2 eingeführte charakteristische spektrale Pake-Linienform beschrieben werden. Wie dort erwähnt tritt diese Linienform nur im so genannten langsamen Grenzfall auf und wird daher auch als *starres Spektrum* bezeichnet. Befindet sich die Korrelationszeit τ_c im Bereich der Inversen der Kopplungskonstante δ_Q findet ein Mittelungseffekt statt, der zu einer charakteristischen Linienformänderung führt. Die Form dieser *intermediären* Spektren kann zum Beispiel durch einen Vergleich mit Random-Walk-Simulationen (s. Abschnitt 3.6) Aufschlüsse über den Reorientierungsprozess liefern. Liegt eine breite Verteilung von Korrelationszeiten vor, kann zudem in manchen Fällen aus dem Temperaturverlauf der Linienformänderung die Verteilungsbreite der Enegiebarrieren gewonnen werden [Sch85][Sch09]. Im *schnellen Grenzfall* ($\tau_c << 1/\delta_Q$) ist die Linienform durch die Geometrie des Reorientierungsprozesses geprägt.
Die Linienform im schnellen Grenzfall lässt sich unter der Annahme einer Reorientierungsgeometrie explizit berechnen. Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, ist die Quadrupolfrequenz des Deuterons allein von der Orientierung des EFG-Tensors (3.13) im äußeren Magnetfeld abhängig. Gilt $\tau_c << 1/\delta_Q$ dann ist experimentell nur ein gemittelter EFG-Tensor $\overline{\hat{V}}$ wirksam. Sind nur i Orientierungen erreichbar und die Wahrscheinlichkeit eine dieser Orientierungen vorzufinden ist mit p_i gegeben, dann folgt für $\overline{\hat{V}}$:

$$\overline{\hat{V}} = \sum_i p_i \hat{V}_i \tag{3.40}$$

Um die einzelnen Beiträge zu der Summe berechnen zu können, müssen die Eulerwinkel $\Omega_i = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ zur Beschreibung der erreichbaren Orientierungen relativ zum Hauptachsensystem des EFG-Tensors bekannt sein. Mit den Eulerschen Rotationsmatrizen $\hat{R}(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ folgt

dann:

$$\overline{\hat{V}} = \sum_i p_i \hat{R}(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) \hat{V}_{PAS} \hat{R}^{-1}(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) \tag{3.41}$$

Da $\overline{V}$ eine symmetrische Gestalt mit ausschließlich reellen Einträgen besitzt, lässt er sich in sein Hauptachsensystem überführen. In dieser Basis sind aus $\overline{V}$ die Werte δ_Q^{eff} und η_Q^{eff} sowie die effektive Linienform bestimmbar.
Die Berechnung der Eulerwinkel für eine gegebene Reorientierungsgeometrie wird in Anhang 8.2 beschrieben und eine im Rahmen dieser Arbeit verwendete numerische Realisierung zur Symmetrisierung von Matrizen ist in Anhang 8.3 dargestellt.

3.4 Das Festkörperecho

Mit Hilfe eines Festkörperechos lässt sich die zeitliche Evolution unter Wechselwirkungen, in denen $\hat{I}_z$ quadratisch eingeht, refokussieren [Pow62] [Dav76] [SR94]. Zu diesen Wechselwirkungen gehören die Dipol-Dipol- aber auch die Quadrupol-Wechselwirkung. Dies macht diese Technik für die ^{2}H-NMR besonders nützlich.
Nach einem $\pi/2$-Puls lässt sich der *free induction decay* (FID) ausdrücken durch:

$$F(t) = \int_0^\infty g(\omega_Q) \cos(\omega_Q t) d\omega_Q. \tag{3.42}$$

Die Verteilung der Quadrupolfrequenzen $g(\omega_Q)$ ist im langsamen Grenzfall durch die spektrale Form (3.20) gegeben. Für übliche Kopplungskonstanten im Bereich von $\delta_Q \approx 2\pi \cdot 10^5$ kHz zerfällt $F(t)$ daher innerhalb von wenigen μs und kann aufgrund einer endlichen Totzeit des Spektrometers oft nicht vollständig detektiert werden. Um trotzdem die volle Information des Spinsystems experimentell zugänglich zu machen, verwendet man daher das in Abbildung 3.5 dargestellte Festkörperecho.
An dieser Stelle soll die Verwendung der irreduziblen Tensoroperaturen aus Abschnitt 8.6

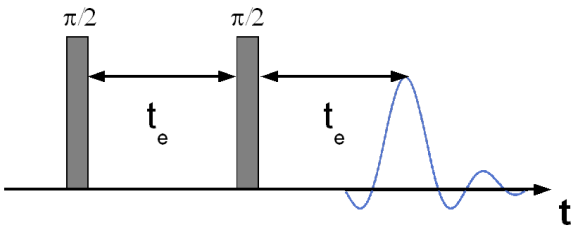


Abbildung 3.5: *Pulsfolge für die Erzeugung eines Festkörperechos.*

für die Berechnung des Spindichteoperators unter Einwirkung von Hochfrequenzpulsen und der Quadrupolwechselwirkung erklärt werden.
Das Experiment beginnt aus dem thermischen Gleichgewicht des Spinsystem im Zustand $\hat{I}_z$.

1. Einstrahlen eines $\pi/2$ Pulses mit der Phase -X:

$$\hat{I}_z \overset{(\frac{\pi}{2})_{-X}}{\rightarrow} \hat{I}_y \tag{3.43}$$

2. Quadrupolare Wechselwirkung während der Dephasierungszeit t_e:

$$\hat{I}_y \overset{qww}{\rightarrow} \hat{I}_y \cos(\omega_Q t_e) + (\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1}) \sin(\omega_Q t_e) \tag{3.44}$$

3. Einstrahlen eines zweiten $\pi/2$ Pulses mit der Phase +Y:

$$\hat{I}_y \cos(\omega_Q t_e) + (\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1}) \sin(\omega_Q t_e) \overset{(\frac{\pi}{2})_{+Y}}{\rightarrow} \hat{I}_y \cos(\omega_Q t_e) - (\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1}) \sin(\omega_Q t_e) \tag{3.45}$$

4. Quadrupolare Wechselwirkung während der Rephasierungszeit t_e:

$$\hat{I}_y \cos(\omega_Q t_e) - (\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1}) \sin(\omega_Q t_e) \overset{qww}{\rightarrow} \hat{I}_y \left[\cos^2(\omega_Q t_e) + \sin^2(\omega_Q t_e)\right] = \hat{I}_y \tag{3.46}$$

Dabei ist die Wahl der beiden Pulsphasen nur dadurch eingeschränkt, dass sie orthogonal zueinander stehen müssen. Es ergeben sich somit acht Permutationen, die zu einem Phasenzyklus zusammengefasst werden können. Die Pulslänge des ersten Pulses kann zugunsten einer breiteren Anregung auch kürzer als die für einen 90°-Flipwinkel benötigte Pulsdauer gewählt werden. Daraus resultiert während der Dephasierungszeit eine verbleibende Komponente proportional zu $\hat{I}_z$, die durch den zweiten $\pi/2$-Puls in eine detektierbare transversale Magnetisierung transformiert wird. Durch Variation der zweiten Pulsphase kann jedoch das Vorzeichen dieser ungewünschten Komponente invertiert werden und durch eine einfache Summierung der beiden Zeitsignale unterdrückt werden.
Durch eine Fouriertransformation ab dem Echomaximum erhält man das so genannte Festkörperechospektrum. An dieser Stelle sollen einige „Regeln“ für die Durchführung der Messung und der anschließenden Fouriertransformation erklärt werden.

1. Die Dwelltime t_{dwell}, das heißt das Inverse der Abtastfrequenz, bestimmt die Breite des Spektrums $\Delta\nu$. Es gilt $\Delta\nu = 1/t_{dwell}$. Zu große Werte von t_{dwell} führen zu einer Rückfaltung der außerhalb des Intervalls $\Delta\nu$ liegenden spektralen Komponenten.

2. Das Zeitsignal muss im detektierten Zeitbereich vollständig abgeklungen sein. Ansonsten wird das Spektrum mit einer *sinc* Funktion gefaltet. Dies wird auch als *truncation*-Effekt bezeichnet. In manchen Fällen kann daher eine Apodisation des Zeitsignals nötig sein.

3. Um die Anzahl an Datenpunkten im Spektrum zu erhöhen, können dem Zeitsignal zusätzliche „Nullen“ angehängt werden. Dieses Verfahren wird auch als *zero-filling* bezeichnet.

4. Um eine Offsetverschiebung zu verhindern, muss der Wert des ersten Datenpunkts halbiert werden.

Zusätzlich kann das Spektrum auf die im Experiment immer endlichen Pulslängen korrigiert werden. Diese führen zu einem reduziertem Anregungsprofil, das separat berechnet werden kann [Blo80] [SR94]. Man betrachtet dazu die Präzession um das effektive Feld für eine spektrale Komponente ω_R mit einer Offsetfrequenz von $\omega = \omega_L - \omega_R$. Das effektive Feld eines y-Pulses lässt sich für diese spektrale Komponente ausdrücken durch $\vec{B}_{eff} = (0, B_1, B_0 \cdot \omega/\omega_L)$. Für die effektive Präzessionsfrequenz gilt dann:

$$\omega_{eff} = -\gamma \left| \vec{B}_{eff} \right| = -\sqrt{\omega_1^2 + \omega^2} \tag{3.47}$$

Die einzelnen spektralen Komponenten erhalten damit nach einer festen Pulsdauer unterschiedliche Drehwinkel. Die Störung des Spektrums durch diesen Effekt lässt sich durch die Darstellung in einem angepassten Koordinatensystem (s. Abbildung 3.6) veranschaulichen. Die y'-Achse wird durch das effektive Magnetfeld bestimmt und ist gleichzeitig die Rotationsachse der Magnetisierungskomponente $\vec{M}_\omega(t_p)$. Der Startwert dieser Komponente wird als $\vec{M}_\omega(t_p = 0) = \vec{M}_0$ bezeichnet. Der Winkel ζ zwischen $\vec{M}_0$ und $\vec{B}_{eff}$ ist über die Beziehung $\sin(\zeta) = B_1/B_{eff} = \omega_1/\omega_{eff}$ gegeben. Die x'-Achse bleibt gleich dem im Laborsystem x. Für die Zeitentwicklung des Magnetisierungsvektors $\vec{M}_\omega(t_p)$ gilt dann:

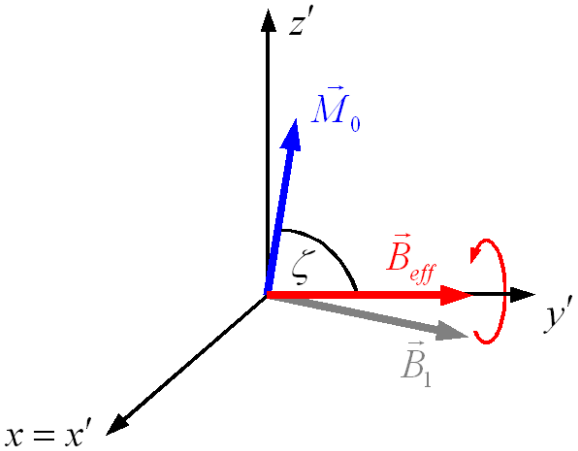


Abbildung 3.6: *Darstellung des Koordinatensystems mit den Achsen $x = x'$, $y' \parallel \vec{B_{eff}}$ und z'.*

$$\vec{M}_\omega(t_p) = \begin{pmatrix} \sin(\omega_{eff} t_p)\sin(\zeta) \\ -\cos(\omega_{eff} t_p)\sin(\zeta) \\ \cos(\zeta) \end{pmatrix} \tag{3.48}$$

Für die x-Komponente der Magnetisierung, die man nach t_p erhält, gilt:

$$X(\omega) = \omega_1 t_p \frac{\sin(\omega_{eff} t_p)}{\omega_{eff} t_p} \tag{3.49}$$

Um die y-Komponente zu erhalten, muss die Projektion der y'-Komponente des gedrehten Koordinatensystems auf die y-Achse des Laborsystems berechnet werden:

$$Y(\omega) = \vec{M}_\omega(t_p) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \cos(\zeta) \\ \sin(\zeta) \end{pmatrix} = \frac{\omega}{\omega_{eff}} \omega_1 t_p \frac{\cos(\omega_{eff} t_p) - 1}{\omega_{eff} t_p} \tag{3.50}$$

Bei der ^{2}H-NMR kann zusätzlich die quadrupolare Wechselwirkung während der Pulse berücksichtigt werden. In diesem Fall gilt für den Hamilton-Operator während der Pulse:

$$\hat{H} = -\gamma B_1 \hat{I}_z + \hat{H}_Q \tag{3.51}$$

Nach [Blo80] folgt in diesem Fall für die Verzerrung des Absorptionsanteils des Spektrums:

$$D(\omega) = \omega_1 t_p \frac{\sin\left(t_p \sqrt{\omega_1^2 + \frac{1}{4}\omega^2}\right)}{t_p \sqrt{\omega_1^2 + \frac{1}{4}\omega^2}} \tag{3.52}$$

Bei einem Festkörperecho muss zudem berücksichtigt werden, dass diese Modifikation des Spektrums nicht nur einmal geschieht. Formel (3.52) beschreibt die Verzerrung durch einen einzelnen Puls. Für den Absorptionsanteil des Spektrums zum Echozeitpunkt gilt:

$$D_E(\omega) = D(\omega)^3 \tag{3.53}$$

In Abbildung 3.7 ist diese Funktion für verschiedene Pulslängen dargestellt.

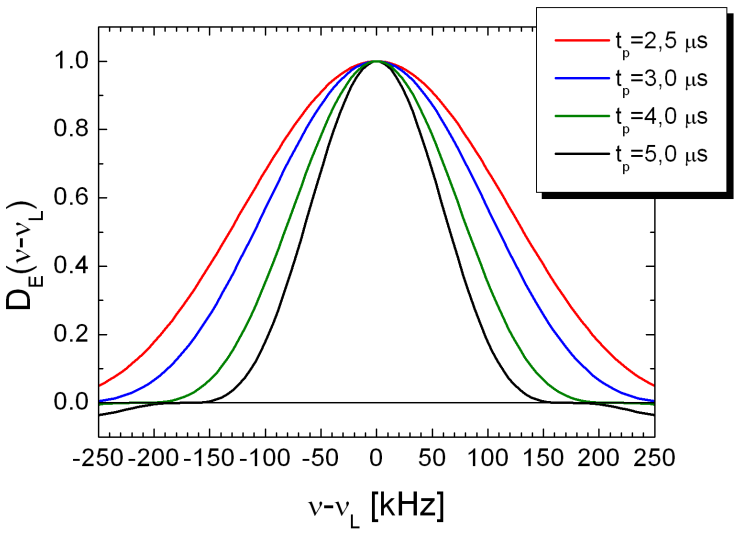


Abbildung 3.7: *Anregungsfunktion endlicher Pulselängen unter Berücksichtigung der Quadrupolwechselwirkung. Die hier angegebenen Werte für t_p gelten für den $\pi/2$-Puls des Festkörperechos.*

3.4.1 Die Bestimmung von longitudinaler und transversaler Relaxationszeiten

Im folgenden wird speziell auf die zwei verwendeten Varianten zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit eingegangen. In beiden Fällen nutzt man zur Refokussierung der Signalkomponenten das Festkörperecho aus. Der Unterschied zwischen den beiden als *inversion-recovery* (Inversion-Erholung) und *saturation-recovery* (Sättigung-Erholung) bezeichneten Methoden liegt in dem zu Beginn der Relaxationsbetrachtung vorliegenden Anfangszustand.
Bei der *inversion-recovery*-Methode wird zunächst die Gleichgewichtsmagnetisierung durch einen π-Puls invertiert. Während einer anschließenden Wartezeit t_w relaxiert die longitudinale Magnetisierung mit T_1 zurück in das thermische Gleichgewicht M_0. Nach t_w wird die aktuelle z-Magnetisierung durch die Bestimmung der Amplitude eines anschließenden Festkörperechos detektiert. Durch eine Variation der Wartezeit zwischen Inversion und Festkörperecho, kann die longitudinale Relaxationszeit bestimmt werden. Diese Methode eignet sich jedoch nur für relativ kurze T_1-Zeiten im Bereich von $10^{-3} - 10^{0}$s, da zu Beginn des Experiments das System im thermischen Gleichgewicht sein muss. Diese Bedingung impliziert eine zusätzliche Wartezeit von mindestens $5 \cdot T_1$ vor jeder Messung. Bei einer gestreckt exponentiellen longitudinalen Relaxation kann dieser Faktor noch wesentlich höher liegen. Daher bedient man sich bei langen T_1-Zeiten eher der *saturation-recovery*-Methode. Bei dieser Technik wird das Spinsystem durch die Einstrahlung von mehreren $\pi/2$-Pulsen zunächst *gesättigt*[Fre71][Fuk81]. Klassisch betrachtet werden die vektoriell beschriebenen Spinzustände isotrop im Raum verteilt und insbesondere die Magnetisierung in z-Richtung zerstört. Die Zeit zwischen den Sättigungspulsen muss größer als T_2 gewählt werden, damit währenddessen eine vollständige Dephasierung der transversalen Komponenten stattfinden kann. Gleichzeitig darf das Spinsystem in dieser Zeit nicht wieder in das thermische Gleichgewicht gelangen. Dies limitiert den Sättigungspulsabstand auf einen Bereich, der zwischen den Relaxationszeiten T_1 und T_2 liegt. Nach einer variablen Wartezeit t_w im Anschluss an die Sättigung wird durch ein Festkörperecho die aktuelle z-Magnetisierung detektiert. Ein Nachteil dieser Messmethode ist der eingeschränkte dynamische Bereich in dem die Relaxationskurve aufgezeichnet werden kann. Für die Anpassung der gemessenen Echoamplituden kann in beiden Fällen die folgende Formel verwendet werden:

$$M(t_w) = (M_0 - M_{off}) \cdot \exp(-t/T_1^{KWW})^{1-\nu^{KWW}} + M_{off} \tag{3.54}$$

Darin beschreibt M_0 die Gesamtdifferenz zwischen $M(t_w = 0)$ und $M(t_w = \infty)$ und M_{off} den Startwert $M(t_w = 0)$.
Die transversale Relaxationszeit T_2 wurde in dieser Arbeit mit einem Festkörperecho variabler Evolutionszeit t_e gemessen. Vor dieser Messung muss sich das Spinsystem, wie bei der *inversion-recovery* T_1-Messung im thermischen Gleichgewicht befinden. Die Echoamplitude in Abhängigkeit von der Evolutionszeit kann bei dieser Methode angepasst werden durch:

$$M(t_e) = (M_0 \cdot \exp(-2t_e/T_2^{KWW})^{\beta_{T_2}^{KWW}}) + M_{off} \tag{3.55}$$

Diese Art der Bestimmung der transversalen Relaxationszeit sollte nicht im schnellen Grenzfall, bei der das Spektrum durch eine scharfe Lorentzlinie beschrieben ist, verwendet werden. In diesem Fall überlagert sich das Festkörperecho mit dem FID des ersten Pulses und die gemessene Signalamplitude am Echozeitpunkt wird zusätzlich moduliert.

3.5 Das stimulierte Echo

Im vorherigen Abschnitt ist eine experimentelle Methode beschrieben worden, die es erlaubt, die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 zu messen. Diese Messungen sind damit auf Zeitskalen von Nanosekunden bis Mikrosekunden empfindlich. Im folgenden soll ein Experiment vorgestellt werden, womit auch eine langsamere Dynamik untersucht werden kann.
Das stimulierte Echo erlaubt die direkte Messung einer Einteilchen-Autokorrelationsfunktion in einem Zeitbereich zwischen 10^{-4} und 10^{1} Sekunden. Dabei wird das beobachtbare Zeitfenster nach oben durch die Relaxationszeiten T_1 beziehungsweise T_{1Q} begrenzt. Auf die untere Grenze wird später noch einmal Bezug genommen. Für die Erzeugung des stimulierten Echos werden im einfachsten Fall drei Pulse benötigt, wie es in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt ist [Jee67].
Die Zeit zwischen den ersten beiden Pulsen wird als Evolutionszeit oder Dephasierungszeit

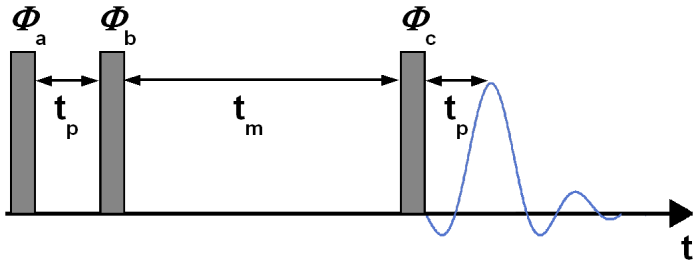


Abbildung 3.8: *Einfachste Pulsfolge für die Erzeugung eines stimulierten Echos. Durch eine geeignete Wahl der Pulslängen und Pulsphasen von Φ_a, Φ_b und Φ_c lassen sich zwei verschiedene Varianten der Zwei-Zeiten-Autokorrelationsfunktion messen. Siehe dazu auch Tabelle 3.1*

bezeichnet. Während dieser Zeit akkumuliert jeder Spin einen Phasenfaktor $\omega_q t_p$. Damit ist dieser Wert abhängig von der derzeitigen Orientierung der Bindungsachse des Deuterons relativ zu dem äußeren Magnetfeld B_0. Danach folgt die so genannte Mischzeit, in der die Phasen der einzelnen Spins entweder im Zeeman- oder im Alignmentzustand gespeichert werden, abhängig von den gewählten Pulsphasen und -längen [SR94]. In Tabelle 3.1 sind zwei mögliche Varianten, die in der ^{2}H-NMR benutzt werden, dargestellt. Nach der Mischzeit folgt die Rephasierungszeit. Während dieser Zeit rephasieren die einzelnen Spins mit ihrer aktuellen Quadrupolfrequenz. Gilt für die Mischzeit $t_m << \tau_c$, dann erzeugen die rephasierten Spins nach t_p ein Echosignal. Mit zunehmenden Mischzeiten können mehr und mehr Spins ihre Orientierungen verändern und haben daher nach t_m eine veränderte Quadrupolfrequenz. Diese Spins rephasieren nicht mehr zum Echozeitpunkt und führen zu einer

Experiment	Φ_a	Φ_b	Φ_c
Zeeman	$90°_y$	$90°_y$	$90°_y$
Alignment	$90°_y$	$45°_x$	$45°_x$

Tabelle 3.1: *Pulsphasen und Pulslängen für die beiden Varianten eines stimulierten Echos mit 3 Pulsen.*

Reduktion der Echoamplitude. Damit lässt sich durch die Variation der Mischzeit die Einteilchen Zwei-Zeiten-Reorientierungs-Autokorrelationsfunktion direkt messen. Allerdings gilt dies nur unter der Annahme von verschiedenen Näherungen:

- Die Pulslängen und Pulsphasen sind korrekt eingestellt.
- Die Pulse sind unendlich kurz und durch Deltafunktionen anzunähern.
- Während der Evolutionszeit findet weder molekulare Dynamik noch eine Relaxation bezüglich T_2 statt.
- Während der Mischzeit findet keine Relaxation bezüglich T_1 beziehungsweise T_{1Q} statt. Zudem sind alle Zwei-Quantenkohärenzen nach der Mischzeit vollständig abgeklungen. Ist letzteres nicht erfüllt ($t_m < T_{2Q}$), müssen diese Zusatzbeiträge mit einem geeigneten Phasenzyklus eliminiert werden.
- Während der Detektionszeit findet keine zusätzliche Dämpfung bezüglich T_2 statt.

Nur unter diesen Annahmen haben die gemessenen Korrelationsfunktionen folgende Gestalt:

$$E^{cos}(t_p, t_m) =< \cos[\omega_q(t=0)\cdot t_p]\cos[\omega_q(t=t_m)\cdot t_p] > \tag{3.56}$$

für das Zeeman-Experiment und

$$E^{sin}(t_p, t_m) = \frac{3}{4} < \sin[\omega_q(t=0)\cdot t_p]\sin[\omega_q(t=t_m)\cdot t_p] > \tag{3.57}$$

für die Alignment-Variante. Die Klammern $< ... >$ stehen für das Ensemblemittel über alle ^{2}H-Spins in der Probe. Für den Fall kleiner Evolutionszeiten, d.h. wenn die Ungleichung $t_p\omega_q << 1$ erfüllt ist, kann mit dem Alignment-Experiment die Rotations-Korrelationsfunktion des zweiten Legendrepolynoms direkt bestimmt werden

$$\frac{< \sin[\omega_q(t=0)\cdot t_p]\sin[\omega_q(t=t_m)\cdot t_p] >}{< \sin[\omega_q(t=0)\cdot t_p] >^2} \xrightarrow{t_p \approx 0} \frac{< \omega_q(0)\cdot\omega_q(t_m) >}{< \omega_q(0) >^2}. \tag{3.58}$$

Für eine solche Messung muss eine erweiterte Pulsfolge verwendet werden, da allein aufgrund der endlichen Pulslängen keine beliebig kleinen Evolutionszeiten mit der 3-Puls-Folge erreicht werden können. Eine solche Pulsfolge ist in Abschnitt 3.5.2 beschrieben.
Obwohl einige der oben genannten Näherungen experimentell nicht umsetzbar sind, zum Beispiel die der deltaförmigen Pulse, können viele störende Faktoren durch eine leichte Veränderung des Experiments aufgehoben werden. So sind durch einen geeigneten Phasenzyklus

die Zusatzbeiträge von Zweiquantenkohärenzen, die während der Mischzeit nicht vollständig abgeklungen sind, geschickt neutralisierbar. [Sch95a]. Weiterhin lässt sich der während t_m wirkende Dämpfungsterm zumindest für das Zeeman-Experiment separat durch eine T_1-Messung bestimmen. Da jedoch die Relaxationszeit T_{1Q} separat nicht zugänglich ist, ist man bei einem Alignment-Experiment tatsächlich auf eine größere Trennung zwischen τ_c und T_{1Q} angewiesen.
An einer mit einem Zeeman-Experiment gemessenen Korrelationsfunktionen kann die folgende Kohlrauschfunktion angepasst werden:

$$M(t_m) = (M_p + M_\tau \cdot \exp -(\frac{t}{\tau_{KWW}})^{\beta_{KWW}}) \cdot \exp -(\frac{t}{T_1})^{\beta_{T_1}} \tag{3.59}$$

Die Zerfallsamplitude allein durch den Reorientierungsprozess wird mit M_τ bezeichnet. Der Wert der für Mischzeiten $t_m >> \tau_c$ erreicht werden würde, wenn keine zusätzliche T_1-Dämpfung vorhanden wäre, wird Plateauwert M_p genannt. τ_{KWW} gibt die Korrelationszeit wieder und β_{KWW} ist ein Maß für die Streckung des Zerfalls und kann zwischen 0 und 1 liegen. Der Wert $\beta_{KWW} = 1$ entspricht damit einem rein exponentiellen Zerfall. Kleinere Werte lassen zwei Interpretation zu: Zum einen ist es möglich, dass der Relaxationsprozess intrinsisch nicht exponentiell verläuft, zum anderen kann er eine zugrunde liegende Verteilung von Korrelationszeiten wiederspiegeln. Mit Hilfe der beiden Parameter τ_{KWW} und β_{KWW} lässt sich dann eine mittlere Korrelationszeit, also die mittlere Verweildauer einer Orientierung der Deuteronenbindungen ermitteln:

$$< \tau_c >= \frac{\tau_{KWW}}{\beta_{KWW}} \Gamma(\frac{1}{\beta_{KWW}}) \tag{3.60}$$

Γ steht hier für die sogenannte Gammafunktion. Für den Fall einer reinen heterogenen Dynamik lässt sich anhand der KWW-Parameter die Korrelationszeitenverteilung $g(\tau_c)$ berechnen [Lin80]:

$$g(\tau_c) = -\frac{\tau_{KWW}}{\pi \tau_c} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sin(\pi \beta_{KWW} k) \gamma(\beta_{KWW} k + 1) (\frac{\tau_c}{\tau_{KWW}})^{\beta_{KWW} k + 1} \tag{3.61}$$

Für die dekadische Breite Δ gilt der Zusammenhang [Böh94]:

$$\Delta \approx 1,14(\frac{0,93}{\beta_{KWW}} + 0.06) \tag{3.62}$$

Weitere Methoden um Rückschlüsse auf $g(\tau_c)$ mit der ^{2}H-NMR zu ziehen sind in den Abschnitten 3.4 und 6.2 beschrieben.
Neben der Bestimmung der Zeitskala des Reorientierungsprozesses erlaubt das stimulierte Echo zusätzlich den Mechanismus der Dynamik genauer zu untersuchen. Das Verhältnis $Z = M_p/(M_p + M_\tau)$, auch oft aufgrund der Ähnlichkeit mit der inelastischen Neutronenstreuung als $EISF$ (elastischer inkohärenter Streufaktor) bezeichnet, gibt Aufschluss über die Anzahl n von magnetisch inäquivalenten, erreichbaren Orientierungen der CD- beziehungs-

weise OD-Bindungsachsen [Fuj86][Fuj92]. Dabei gilt der einfache Zusammenhang $Z = 1/n$ wenn die Evolutionszeit genügend groß gewählt wird. Für kleine Werte von t_p gehen auch die Argumente in den Kosinus- beziehungsweise Sinusfunktionen der Autokorrelationsfunktion $\delta_{eff} \cdot t_p$ gegen null (s. Glg. (3.56) und (3.57)). Für das Zeemanexperiment wird daher Z für $t_p = 0$ unabhängig vom Reorientierungsmechanismus zu eins und für das Alignmentexperiment zu null. Der Bereich, ab dem Z den Wert $1/n$ in guter Näherung erreicht, hängt von der effektiven Kopplung δ_{eff} ab. So wird zum Beispiel bei einer Methylgruppenrotation mit einer effektiven Kopplung von $\delta_{eff} \approx 1/3\delta_q$ die t_p-Achse gegenüber einer vollen Kopplung um den Faktor drei gestreckt.
Der Gesamtverlauf des $EISF$ und der Korrelationszeit τ_c in Abhängigkeit der Evolutionszeit erlaubt auch Rückschlüsse auf die Winkelabhängigkeit des Reorientierungsprozesses zu ziehen. Mit zunehmenden t_p wird das Experiment auf immer kleinere Sprungwinkel empfindlicher. Denn dann reichen schon kleine Veränderungen zwischen den Quadrupolfrequenzen vor und nach der Mischzeit aus, um die gemeinsame Refokussierung zum Echozeitpunkt zu unterbinden. Für einen isotropen Sprungprozess mit festen Sprungwinkeln sind die Verläufe der effektiven Korrelationszeiten $< \tau_c >$, die mit Hilfe von Random-Walk-Simulationen gewonnen wurden, in Abbildung 3.9 dargestellt [Hin98a]. Der Sprungwinkel hat einen deut-

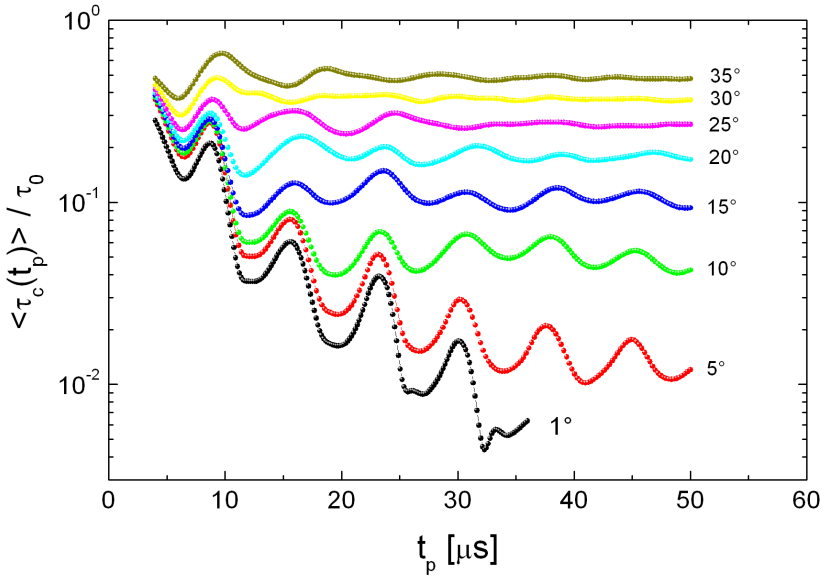


Abbildung 3.9: *t_p-Abhängigkeit des Parameters $< \tau_c >$ für simulierte Zeeman Zerfallskurven eines isotropen Spungprozess mit festen Sprungwinkeln. [Gei93]*

lichen Einfluss auf die t_p-Abhängigkeit der Korrelationszeit. $< \tau_c >$ zeigt charakteristische Oszillationen, die für große t_p-Werte in ein Plateau auslaufen, dessen Höhe mit der Größe des Elementarschritts korreliert ist [Gei93].
Der Verlauf des $EISF$ für einen vollständig isotropen Reorientierungsprozess kann auch analytisch berechnet werden. Dazu wird die Nomenklatur von van Kampen verwendet, um das Ensemblemittel in den Gleichungen (3.56) und (3.57) auszudrücken (s. Abschnitt 3.3). In der oben genannten Näherung, dass während der Evolutionszeiten keine Dynamik stattfindet,

lassen sich die Gleichungen damit ausdrücken durch

$$E^{cos}(t_p, t_m) = \iint \cos(\omega_1 t_p) \cos(\omega_2 t_p) P_{2|0}(\omega_2, t_m|\omega_1, 0) \mathrm{d}\omega_1 \mathrm{d}\omega_2 \tag{3.63}$$

und

$$E^{sin}(t_p, t_m) = \iint \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_2 t_p) P_{2|0}(\omega_2, t_m|\omega_1, 0) \mathrm{d}\omega_1 \mathrm{d}\omega_2. \tag{3.64}$$

$P_{2|0}(\omega_2, t_m|\omega_1, 0)$ beschreibt die Verbundwahrscheinlichkeit, dass die Quadrupolfrequenz eines Kerns zum Zeitpunkt $t = 0$ den Wert ω_1 und zum Zeitpunkt $t = t_m$ den Wert ω_2 hat. Für $t_m = 0$ geht die Verbundwahrscheinlichkeit über in $P_{1|0}(\omega_1, 0)$, also die Wahrscheinlichkeit, dass ein Kern die Quadrupolfrequenz ω_1 zu Beginn des Experiments besitzt. Dies reflektiert die Linienform des Pulverspektrums (3.2). Es folgt für diesen Fall

$$E_0^{cos}(t_p) \equiv E^{cos}(t_p, t_m \to 0) = \int_0^1 \cos^2[t_p \omega(\theta)] \mathrm{d}\cos(\theta) \tag{3.65}$$

und

$$E_0^{sin}(t_p) \equiv E^{sin}(t_p, t_m \to 0) = \int_0^1 \sin^2[t_p \omega(\theta)] \mathrm{d}\cos(\theta). \tag{3.66}$$

Diese Anfangsamplituden des stimulierten Echos lassen sich analytisch durch Fresnel-Integrale berechnen. Für den Fall einer isotropen Bewegung ist auch der Wert für $t_m \to \infty$ bestimmbar. In diesem Fall sind die Bindungswinkel statistisch unabhängig voneinander und die Gleichungen (3.63) und (3.64) gehen über in

$$E_\infty^{cos}(t_p) \equiv E^{cos}(t_p, t_m \to \infty) = \left[\int_0^1 \cos[t_p \omega(\theta)] \mathrm{d}\cos(\theta)\right]^2 \tag{3.67}$$

und

$$E_\infty^{sin}(t_p) \equiv E^{sin}(t_p, t_m \to \infty) = \left[\int_0^1 \sin[t_p \omega(\theta)] \mathrm{d}\cos(\theta)\right]^2. \tag{3.68}$$

Auch diese Ausdrücke sind analytisch lösbar und für den $EISF$ gilt

$$Z^{cos}(t_p) \equiv E_\infty^{cos}(t_p)/E_0^{cos}(t_p) \tag{3.69}$$

und

$$Z^{sin}(t_p) \equiv E_\infty^{sin}(t_p)/E_0^{sin}(t_p). \tag{3.70}$$

In Abbildung 3.10 sind die Verläufe dieser Funktionen dargestellt. Damit ist selbst für eine isotrope Bewegung der $EISF$ eine oszillatorische Funktion dessen Modulation durch die Kopplungskonstante δ_q bestimmt ist.
Allerdings ist die Messung dieser Größen mit der oben eingeführten 3-Pulsfolge nicht über

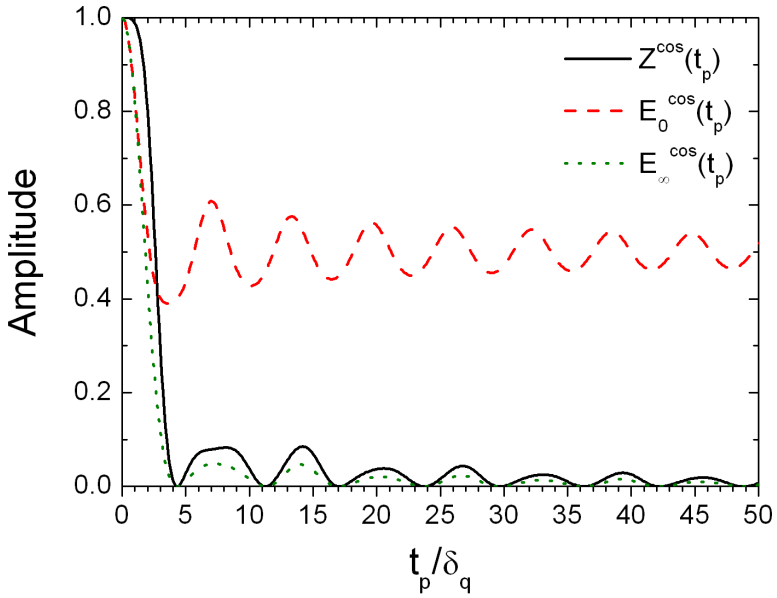


Abbildung 3.10: *t_p-Abhängigkeit der Startamplitude E_0^{cos}, des Plateauwerts E_∞^{cos} und des EISF-Werts Z^{cos} für die Zeeman Pulsfolge.*

den gesamten t_p-Bereich möglich. Bei der in Abbildung 3.8 dargestellten Pulsfolge muss das Echo nach der zweiten Evolutionszeit detektiert werden. Daher können nicht beliebig kleine Werte für t_p verwendet werden. Nach einem Puls befindet sich das Spektrometer in der schon oben erwähnten Totzeit t_{tot} von 10-20 μs. In dieser Zeit lässt sich kein Zeitsignal detektieren. Dies limitiert die minimale Evolutionszeit auf t_{tot}. Dieses experimentelle Problem lässt sich durch die Einstrahlung eines vierten Pulses, der in einem Abstand $t_2 > t_{tot}$ nach der zweiten Evolutionszeit eingestrahlt wird, umgehen [Sch88]. Dieser Puls refokussiert die Transversalmagnetisierung analog zu dem in Kapitel 3.4 dargestellten Festkörperecho. Ein Schema der 4-Pulsfolge ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Mit dieser Methode lassen sich Evolutionszeiten

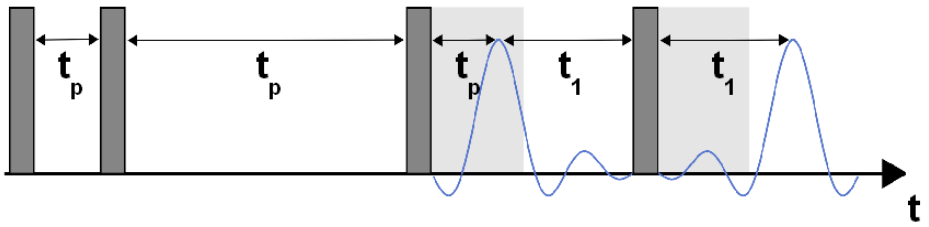


Abbildung 3.11: *4-Pulsfolge für die Erzeugung eines stimulierten Echos. Die Totzeit des Spektrometers ist als graue Schattierung dargestellt. Der vierte Puls refokussiert das Echosignal ausserhalb dieses unzugänglichen Zeitbereichs.*

bis etwa 3 μs erreichen, da auch die Evolution während der Pulse eine Rolle spielt. Werden noch kürzere t_p-Zeiten erforderlich, wie es zum Beispiel bei der 2D-Austauschspektroskopie der Fall ist, muss eine 5-Pulsfolge, wie sie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben wird, benutzt werden.

3.5.1 Die Vier-Zeit-Messungen

Im vorherigen Abschnitt wurde das stimulierte Echo eingeführt. Darin wurde gezeigt, dass nur solche Spins zu dem Echosignal beitragen, die vor und nach der Mischzeit die gleiche Quadrupolfrequenz besitzen. Liegt in der Probe eine dynamische Heterogenität vor (s. Abschnitt 3.3), so werden zum Echo hauptsächlich solche Spins beitragen, die im Vergleich zum Gesamtensemble eine relativ lange Korrelationszeit besitzen. Das stimulierte Echo ist dann eine Art *Tiefpassfilter*. Wird das gefilterte „langsame“ Subensembles mit einem direkt anschließenden zweiten stimulierten Echo auf seine Dynamik untersucht, kann dadurch eine dynamische Heterogenität nachgewiesen werden. Ferner kann diese sogar mit der gleichen Pulsfolge genauer untersucht werden.
Erstmals wurden solche 4-Zeit Experimente von Schmidt-Rohr und Spiess für die Untersuchung der nichtexponentiellen Relaxation in Polymerschmelzen verwendet [SR91]. Weiterhin wurde diese Messmethode zur Untersuchung der nichtexpoentiellen Dynamik in einem plastischen Kristall [Win03b][Win05], in kristallinen Ionenleitern [Vog04] und in einem Clathratsystem zur genaueren Betrachtung der Gitterdynamik [Sch09] angewandt. Der in dieser Arbet verwendete Phasenzyklus ist [Hin98b] entnommen. Die Pulsfolge ist in Abbildung 3.12 dargestellt. In der Regel werden die Evolutionszeiten $t_{p,i}$ auf einen festen Wert

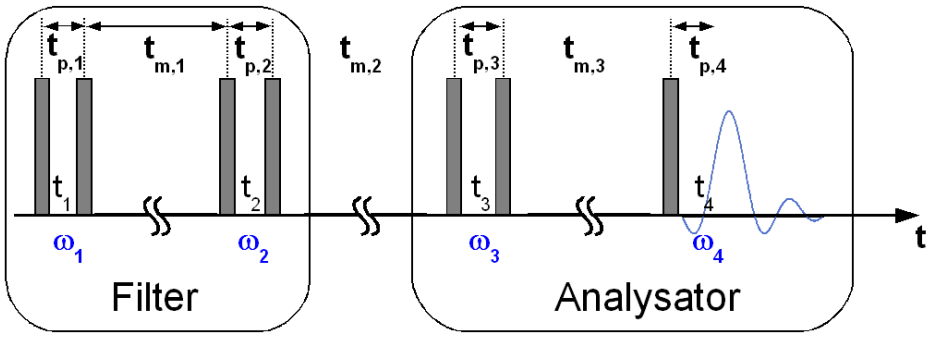


Abbildung 3.12: *Pulsfolge für die Bestimmung der 4-Zeit-Korrelationsfunktionen nach [Hin98b].*

t_p gesetzt, wohingegen mindestens eine der Mischzeiten $t_{m,i}$ variiert wird. Die gemessene 4-Zeit-Korrelationsfunktion lässt sich allgemein ausdrücken durch:

$$E_4^{xxyy} =< X(\omega_1 t_p)X(\omega_2 t_p)Y(\omega_3 t_p)Y(\omega_4 t_p) > . \tag{3.71}$$

Die Funktionen $X(\zeta)$ und $X(\zeta)$ stehen für $\cos(\zeta)$ oder $\sin(\zeta)$ und die Frequenzen ω_i geben die von der Orientierung Ω_i abhängigen Quadrupolfrequenzen zu den Zeitpunkten t_i wieder. Mit den in Abschnitt 3.3 eingeführten Wahrscheinlichkeitsdichten gilt für E_4^{xxyy} [Böh01]:

$$E_4^{xxyy} = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \int d\Omega_3 \int d\Omega_4 X(\Omega_1 t_p) \tag{3.72}$$

$$\times X(\Omega_2 t_p)Y(\Omega_3 t_p)Y(\Omega_4 t_p) \tag{3.73}$$

$$\times P_{4|0}(\omega_1, t_1; \omega_2, t_1 + t_2; \omega_3, t_1 + t_2 + t_3; \omega_4, t_1 + t_2 + t_3 + t_4). \tag{3.74}$$

Man erhält die Gesamtkorrelationsfunktion E_4^{ges} durch die korrekt gewichtete Addition der vier experimentell zugänglichen Korrelationsfunktionen:

$$E_4^{cccc} =< \cos(\omega_1 t_p)\cos(\omega_2 t_p)\cos(\omega_3 t_p)\cos(\omega_4 t_p) > \tag{3.75}$$

$$E_4^{ccss} = \frac{3}{4} < \cos(\omega_1 t_p)\cos(\omega_2 t_p)\sin(\omega_3 t_p)\sin(\omega_4 t_p) > \tag{3.76}$$

$$E_4^{sscc} = \frac{3}{4} < \sin(\omega_1 t_p)\sin(\omega_2 t_p)\cos(\omega_3 t_p)\cos(\omega_4 t_p) > \tag{3.77}$$

$$E_4^{ssss} = \frac{9}{16} < \sin(\omega_1 t_p)\sin(\omega_2 t_p)\sin(\omega_3 t_p)\sin(\omega_4 t_p) > \tag{3.78}$$

$$E_4^{ges} = E_4^{cccc} + \frac{4}{3}E_4^{ccss} + \frac{4}{3}E_4^{sscc} + \frac{16}{9}E_4^{ssss} =< \cos[(\omega_1 - \omega_2)t_p]\cos[(\omega_3 - \omega_4)t_p] > \tag{3.79}$$

Die unterschiedliche Gewichtung der vier Anteile fällt weg, wenn das Experiment unter Verwendung von *magischen* Rotationswinkeln von 54,7° für die Pulse 2, 3, 6 und 7 durchgeführt wird [Hin98b]. Der Term $\cos[(\omega_1 - \omega_2)t_p]$ in E_4^{ges} beschreibt die schon oben erwähnte Funktion des dynamischen Filters. Im folgenden soll auf zwei spezielle Varianten der 4-Zeit-Messungen spezieller eingegangen werden. Diese unterscheiden sich allein durch die Wahl der Mischzeit, welche variiert wird.

3.5.1.1 Nachweis einer dynamischen Heterogenität mit der G_4-Messung

Bei dieser Messung wird die zweite Mischzeit $t_{m,2}$ so klein wie möglich gewählt. Man spricht bei diesem Experiment auch häufig von einer 3-Zeit-Korrelationsfunktion, da in disem Fall $\omega_2 = \omega_3$ gilt. Zusätzlich wird die erste Mischzeit auf einen Wert nahe der unabhängig bestimmten Korrelationszeit τ_c gesetzt. Durch die alleinige Variation der dritten Mischzeit wird die Korrelationsfunktion des gefiltertes Subensembles gemessen. Ein Vergleich mit der separat bestimmten Korrelationsfunktion des Gesamtensembles erlaubt die Unterscheidung zwischen einem heterogenen und homogenen Verhalten. Die Interpretation der Ergebnisse wird erleichtert, wenn für hinreichend lange Evolutionszeiten ein vollständiger Korrelationsverlust auf der Zeitskala von $t_{m,3}$ erreicht wird. Dies gilt zum Beispiel in molekularen und polymeren Glasbildnern [Böh01]. Im homogenen Grenzfall lässt sich dann die gemessene 4-Zeit-Korrelationsfunktion als Produkt von 2-Zeit-Korrelationsfunktionen darstellen:

$$G_4^{ges,hom}(t_{m,1}, t_{m,3}, t_p) = F_2(t_{m,1}, t_p)F_2(t_{m,3}, t_p) = C \cdot F_2(t_{m,3}, t_p) \tag{3.80}$$

Auch im umgekehrten Fall einer vollständig heterogenen Dynamik lässt sich das Ergebnis von G_4 durch die separat bestimmbaren 2-Zeit-Korrelationsfunktionen ausdrücken. Diese Relation resultiert aus der Überlegung, dass zunächst nur solche Spins das erste stimulierte

Echo passieren, deren Korrelationszeit groß gegenüber $t_{m,1}$ ist. Diese Spins tragen weiterhin nur dann am 4-Zeit Signal bei, wenn sich ihre Quadrupolfrequenz auch nach der dritten Mischzeit nicht verändert hat. Daraus folgt direkt:

$$G_4^{ges,het}(t_{m,1}, t_{m,3}, t_p) = F_2(t_{m,1} + t_{m,3}, t_p) \tag{3.81}$$

Die beiden dargestellten Grenzfälle gelten wie erwähnt nur dann, wenn die Rückkehr zu einer vorherigen Quadrupolfrequenz durch einen Sprungprozess vernachlässigbar ist. In dem hier untersuchten System stellte sich jedoch heraus, das es nur endlich viele unterscheidbare Zustände gibt. Auch für diesen Fall lassen sich aber Vorhersagen für den homogenen und heterogenen Grenzfall machen [Fas07][Vog04].
Die Wahrscheinlichkeit, dass nach einer bestimmten Zeit t' ein Deuteron wieder die gleiche Quadrupolfrequenz besitzt wie zum Zeitpunkt $t = 0$ wird als $p_\kappa(t, t')$ bezeichnet. Der Index κ steht für die Sprung- oder Reorientierungsrate, die im heterogenen Fall einer Verteilungsfunktion $G(\kappa)$ unterliegt. Im homogenen Fall reduziert sich $G(\kappa)$ zu einer Deltafunktion. Mit der eingeführten Wahrscheinlichkeit $p_\kappa(t, t')$ lassen sich die Zwei-Zeit-Korrelationsfunktionen einfach ausdrücken durch:

$$F_2 t_m = \langle p_\kappa(0, t_m) \rangle \tag{3.82}$$

Um auch G_4^{ges} unter Berücksichtigung der Rücksprungwahrscheinlichkeit auszudrücken, wird zunächst (3.79) umgeformt und dann p_κ eingesetzt [Vog04]:

$$\begin{aligned} G_4^{ges} &= < \cos[(\omega_1 - \omega_2)t_p] \cos[(\omega_2 - \omega_4)t_p] > & (3.83)\\ &= \frac{1}{2} [< \cos[(\omega_1 - \omega_4)t_p] > + < \cos[(\omega_1 + \omega_4 - 2\omega_2)t_p] >] & (3.84)\\ &= \frac{1}{2} < p_\kappa(0, t_{m,1} + t_{m,3}) + p_\kappa(0, t_{m,1}) p_\kappa(t_{m,1}, t_{m,3}) > & (3.85) \end{aligned}$$

Im homogenen Fall folgt mit Gleichung (3.82) direkt:

$$G_4^{ges,hom} = \frac{1}{2} [F_2(t_{m,1} + t_{m,3}) + F_2(t_{m,1}) F_2(t_{m,3})] \tag{3.86}$$

Damit lässt sich die 4-Zeit-Korrelationsfunktion $G_4^{ges,hom}$ auch im Fall einer endlichen Rücksprungwahrscheinlichkeit ohne weitere Annahmen aus den 2-Zeit-Korrelationsfunktionen bestimmen. Für den heterogenen Fall müssen jedoch Annahmen für den Reorientierungsmechanismus gemacht werden. Für die Gastdynamik der THF-Moleküle gehen wir von N möglichen Orientierungen innerhalb der Käfige aus. Diese N Orientierungen unterscheiden sich jedoch von Käfig zu Käfig aufgrund der unterschiedlich eingefrorenen Protonenunordnung der umgebenden Wassermoleküle. In diesem Fall gelten für p_κ die beiden Randbedingungen:

$$p_\kappa(0, 0) = 1 \tag{3.87}$$

$$p_\kappa(0, \infty) = 1/N \tag{3.88}$$

Innerhalb eines Käfigs gehen wir von einer festen Reorientierungsrate κ aus. Daraus folgt:

$$p_\kappa(0,t) = \frac{1}{N} + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \exp(-\kappa t) \tag{3.89}$$

Und für die 4-Zeit-Korrelationsfunktion gilt in diesem Fall [Vog04]:

$$G_4^{ges,het} = F_2(t_{m,1} + t_{m,3}) + \frac{1}{2N} \left[F_2(t_{m,1}) + F_2(t_{m,3}) - F_2(t_{m,1} + t_{m,3}) - 1\right] \tag{3.90}$$

Durch Kenntnis der 2-Zeit-Korrelationsfunktion kann daher auch der heterogene Grenzfall berechnet werden.

3.5.1.2 Bestimmung der Lebensdauer einer Heterogenität mit der F_4-Messung

Werden die Mischzeiten $t_{m,1}$ und $t_{m,3}$ auf feste Werte nahe der mittleren Korrelationszeit gesetzt und nur die mittlere Mischzeit $t_{m,2}$ variiert, dann kann die Lebensdauer des dynamisch gefilterten Subensembles bestimmt werden. Denn am Endsignal können nur solche Spins beitragen, die im ersten und im zweiten Teil des Experiment (in Abbildung 3.12 als Filter und Analysator bezeichnet) eine langsame Dynamik besitzen. Verändert ein den ersten Filter passierendes Subensemble seine Korrelationszeit zu kürzeren Werten, kann es nicht mehr am Endsignal beitragen. Der Abfall der Echoamplitude in Abhängigkeit von der Mischzeit $t_{m,2}$ ist damit direkt ein Maß für die Lebensdauer der dynamischen Heterogenitäten. Zeigt sich eine von $t_{m,2}$ unabhängige Signalamplitude unabhängig spricht man von einer statischen Heterogenität.
Es ist zu beachten, dass sich das System während der Mischzeit $t_{m,2}$ im Zustand $\hat{I}_z$ befindet. In dieser Zeit wirkt die longitudinale Relaxationszeit T_1 auf das Spinsystem. Die gemessenen Echoamplituden müssen daher um diese Relaxationszeit korrigiert werden.

3.5.2 2D-Austauschspektroskopie

Eine weitere Abwandlung des stimulierten Echos führt zur 2D-Austauschspektroskopie [SR94]. Diese erzeugen ein direktes Abbild der bedingten Wahrscheinlichkeitsdichte $P_{2|0}(\omega_2, t_m; \omega_1)$, also der Wahrscheinlichkeit das am Zeitpunkt t_m die Frequenz eines Kerns durch ω_2 gegeben ist, unter der Bedingung das sie zum Zeitpunkt $t = 0$ ω_1 war. Für das 2D-Spektrum gilt:

$$S(\omega_1, \omega_2, t_m) = P_{2|0}(\omega_2, t_m; \omega_1) P_{1|0}(\omega_1) \tag{3.91}$$

Die spektralen Intensitäten spiegeln die Reorientierungsdynamik wieder und erlauben es Rückschlüsse auf die Sprunggeometrie zu ziehen. Das 2D-Austauschspektrum wird durch die Messung von stimulierten Echos variabler Evolutionszeiten mit einer anschließenden sukzessiven Fouriertransformation bezüglich t_e und t erzeugt. Um auf den dynamischen Austausch sensitiv zu sein, setzt man die Mischzeit auf einen konstanten Wert nahe der Korrelationszeit. Es werden also zunächst die Zeitsignale $f(t_e, t)$ aufgezeichnet und anschließend einer 2-dimensionalen Fouriertransformation unterzogen. Im folgenden wird, in Anlehnung an der Notation der gebräuchlichen Literatur [SR94][Sch88][Sch95a], die Evolutionszeit als

indirekte Zeitdimension t_1 und die Zeit t als direkte Zeitdimension t_2 bezeichnet. Da für die Bestimmung der 2D-Austauschspektren auch die Zeitsignale für Evolutionszeiten von $t_1 = 0$ benötigt werden, muss hier die in Abbildung 3.13 dargestellte erweiterte 5-Pulsfolge für das stimulierte Echo verwendet werden [Sch95a]. Zusätzlich zu der schon eingeführten 4-Pulsfoge wird hier auch zu Beginn ein Festkörperecho verwendet, so dass die übliche Erzeugung der transversalen Komponente durch den ersten Puls mit Hilfe der Echorefokussierung umgangen wird. Um ein rein absorptives Spektrum zu erhalten, müssen die Zeitsignale des

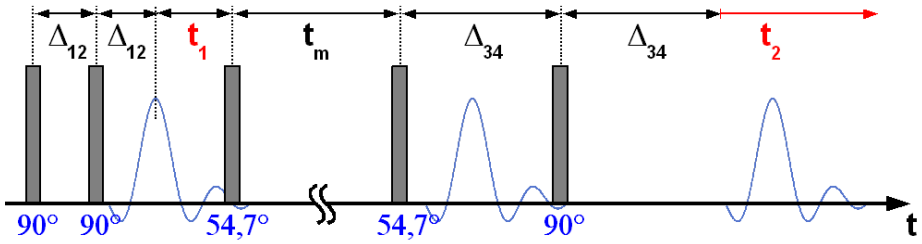


Abbildung 3.13: *5-Pulsfolge für die Messung von 2D-Austauschspektren. Diese Methode erlaubt im Gegensatz zu der 4-Pulsfolge 3.11 auch die Messung mit einer Evolutionszeit von* $t_1 = 0$.

Zeeman-Experiments F_2^{cc} und des Alignment-Experiments F_2^{ss} zunächst unabhängig fouriertransformiert werden. Die beiden Teilspektren werden anschließend addiert[SR94]:

$$S_2^{cc}(\omega_1, \omega_2, t_m) = \mathrm{Re}\left[\mathrm{FT}\left(\mathrm{Re}\left[\mathrm{FT}(F_2^{cc}(t_1, t_2, t_m))\right]\right)\right] \tag{3.92}$$

$$= \frac{1}{2} < A_1 A_2 > \tag{3.93}$$

$$S_2^{ss}(\omega_1, \omega_2, t_m) = \mathrm{Im}\left[\mathrm{FT}\left(\mathrm{Im}\left[\mathrm{FT}(F_2^{ss}(t_1, t_2, t_m))\right]\right)\right] \tag{3.94}$$

$$= \frac{1}{2} < A_1 A_2 > \tag{3.95}$$

$$S_2(\omega_1, \omega_2, t_m) = S_2^{cc}(\omega_1, \omega_2, t_m) + S_2^{ss}(\omega_1, \omega_2, t_m) =< A_1 A_2 > \tag{3.96}$$

Die Anteile A_1 und A_2 stehen für die Absorptionsanteile bezüglich der indirekten und direkten Dimension. Um keine Amplitudendifferenz zwischen den Teilsignalen $F_2^{cc}(t_1, t_2, t_m)$ und $F_2^{ss}(t_1, t_2, t_m)$ zu erhalten, die zusätzlich berücksichtigt werden müssen, können in der Pulsfolge für den dritten und vierten Puls magische Pulslängen von 54,74° verwendet werden.
Für feste Reorientierungswinkel enthalten die 2D-Austauschspektren charakteristische elliptische Intensitätsmuster, wie sie in Abbildung 3.14 zu erkennen sind. Es lässt sich zeigen, dass die Hauptachsen dieser Ellipsen a und b mit dem Reorientierungswinkel β verknüpft sind [SR94]:

$$|\tan(\beta)| = \frac{a}{b} \tag{3.97}$$

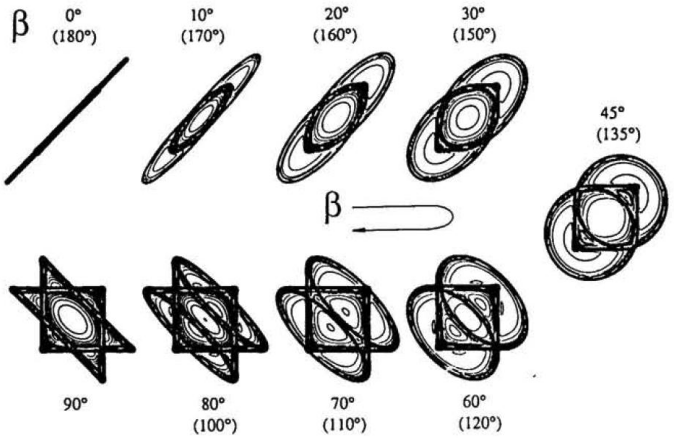


Abbildung 3.14: *2D-Austauschspektren in Abhängigkeit eines festen Reorientierungswinkels β [SR94].*

3.6 Random-Walk-Simulationen

Die Methoden der ^{2}H-NMR erlauben es einen Reorientierungsmechanismus bezüglich seiner Geometrie auf verschiedene Charakteristiken hin zu untersuchen. Die meisten Informationen lassen sich dabei aus den Varianten des stimulierten Echos gewinnen. Besonders die Sensitivität bezüglich der Reorientierungswinkel erlaubt eine Einschränkung bei der Wahl von möglichen Bewegungsmodellen. Die in diesem Abschnitt beschriebenen (Rotational-) Random-Walk-Simulationen erlauben einen Abgleich zwischen den experimentellen Ergebnissen mit einer möglichen Reorientierungsgeometrie, die sich zum Beispiel anhand von Kristallsymmetrien vermuten lassen. Der Hauptbestandteil dieser Simulationsmethode ist die Erzeugung eines Ensembles von Trajektorien $\Omega_i(t)$ unter Berücksichtigung eines vorher definierten Bewegungsmodells. Dabei definiert $\Omega_i(t)$ die zeitabhängige Orientierung des EFG-Tensors am Ort eines Deuterons. Anhand des Polarwinkels θ, der sich direkt aus $\Omega_i(t)$ und einer definierten B_0-Richtung berechnen lässt, kann die für die ^{2}H-NMR dominierende Quadrupolwechselwirkung mit Gleichung 3.17 berechnet werden. Da diese Wechselwirkungsstärke linear von dem Anisotropieparameter δ_Q abhängt, kann bei der Simulation der Wert von δ_Q zunächst auf eins skaliert werden. Dies definiert die Zeitbasis der kompletten Simulation. Die Simulationsergebnisse lassen sich anschließend mit Hilfe der gemessenen Kopplungsstärke auf die experimentellen Daten skalieren.
Die Berechnung von $\Omega_i(t)$ wird für alle Trajektorien in dem selben, in der Regel molekülfesten, Koordinatensystem durchgeführt. Um ein Pulvermittel zu erreichen, wird jeder Trajektorie eine eigene zufällige Orientierung für das B_0-Feld zugewiesen. Die Lebensdauern der Orientierungen $\Delta t_{i,j}$ unterliegen einer exponentiellen Verteilung $W(\Delta t, \tau_c) = \tau_c \exp(-\tau_c \Delta_t)$, wobei die mittlere Lebensdauer der Korrelationszeit τ_c entspricht. In Analogie zu einem Experiment müssen auch bei der Simulation die Dwelltime t_d, das heißt der zeitliche Abstand zwischen zwei Stützstellen im erzeugten Zeitsignal und die Gesamtanzahl der Stützstellen $n_{samples}$ festgelegt werden. Die Berechnung einer Trajektorie ergibt sich für ein gegebenes Bewegungsmodell aus folgendem Ablauf:

1. Setzen der Simulationszeit auf den Startwert 0.

2. Erzeugung einer zufälligen Orientierung des B_0-Felds.

3. Erzeugung einer stochastischen Anfangsorientierung $\Omega_i(t = 0)$ unter Berücksichtigung der möglichen Orientierungen, die durch das Bewegungsmodell vorgegeben werden.

4. Berechnung der Quadrupolwechselwirkungsstärke $\omega_{Q,i}$.

5. Bestimmung der Lebensdauer der Orientierung $\Delta t_{i,1}$ anhand einer vorgegebenen Korrelationszeit τ_c. Um $\Delta t_{i,1}$ aus einer exponentiellen Verteilung von Lebensdauern zu bestimmen wird $\Delta t_{i,j} = -\log(\chi)\tau_c$ verwendet. Dabei bezeichnet χ eine Zufallszahl in einem Bereich von null bis eins.

6. Erhöhung der Simulationszeit um $\Delta t_{i,1}$.

7. Erzeugung einer neuen Orientierung $\Omega_i(t = \Delta t_{i,1})$ unter Berücksichtigung des Bewegungsmodells.

8. Wiederholung der Punkte 4-8 bis die Simulationszeit den Wert $t_d \cdot n_{samples}$ erreicht hat.

Damit wird auch direkt die Zeitabhängigkeit der Quadrupolwechselwirkungsstärke $\omega_Q(t)$ für diese Trajektorie bestimmt. In dieser Arbeit wird mit dieser Information die spektrale Linienform berechnet. Dazu muss die aufakkumulierte Phase P_i an jeder Stützstelle i durch eine Integration von $\omega_Q(t)$ bestimmt werden:

$$P_i = \int_{t=0}^{t=i\cdot t_d} \omega_Q(t)\mathrm{d}t. \tag{3.98}$$

Das komplexe Zeitsignal $S(t)$ lässt sich daraus direkt bestimmen:

$$\mathrm{Re}[S(t = i \cdot t_d)] = \cos(P_i) \tag{3.99}$$

$$\mathrm{Im}[S(t = i \cdot t_d)] = \sin(P_i) \tag{3.100}$$

Aus einer komplexen Fouriertransformation folgt die spektrale Linienform. In Abbildung 3.15 ist der Vorgang der Berechnung des Zeitsignals schematisch dargestellt. Die Anzahl an erforderlichen Trajektorien für ein rauscharmes Spektrum hängt stark von der Korrelationszeit τ_c ab. Besonders im Bereich der Linienformänderung $\delta_Q^{-1} = \tau_c$ tritt wie in dem realen Experiment eine starke Reduktion der Signalamplitude auf, sodass hier eine besonders große Anzahl an Trajektorien benötigt wird. Der Rechenaufwand pro Trajektorie ist abhängig von der Anzahl der Reorientierungsschritte die in einem bestimmten Zeitintervall durchgeführt werden. Je kürzer die Korrelationszeit ist, desto länger dauert die Simulation. Die Beschreibung des verwendeten Programms und insbesondere die Implementierung eines Bewegungsmodells sind im Anhang 8.4 dargestellt.

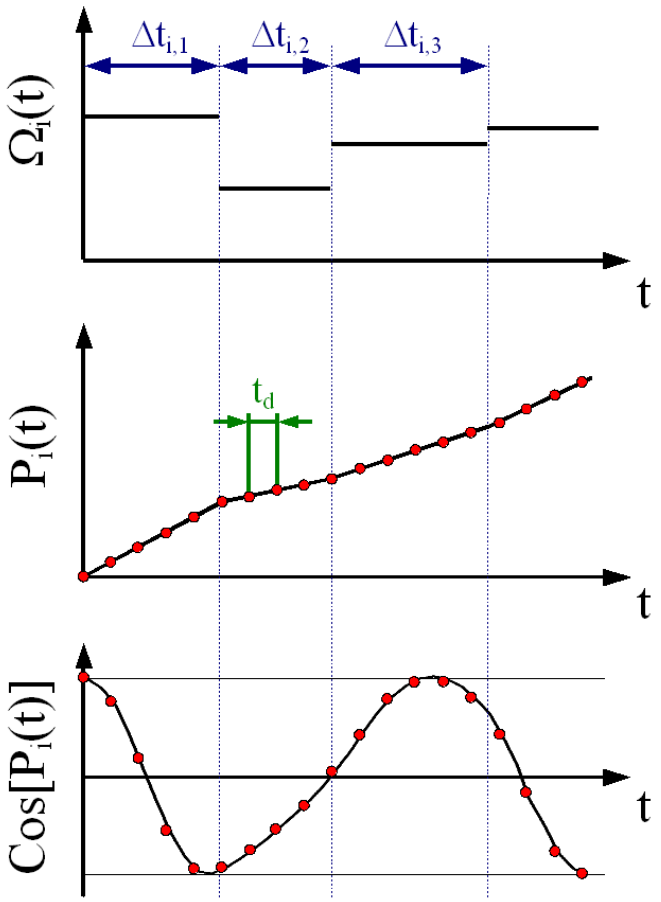


Abbildung 3.15: *Schematischer Ablauf bei der Durchführung von Random-Walk-Simulationen. Oben: Zeitliche Evolution der Orientierung des EFG-Tensors unter Vorgabe einer festen Reorientierungsdynamik. Mitte: Akkumulierte Phase, die anhand der zeitabhängigen Quadrupolwechselwirkungsstärke bestimmt wird. Unten: Resultierendes Zeitsignal der simulierten Trajektorie.*

3.7 Das NMR Spektrometer

In diesem Abschnitt soll näher auf den experimentellen Aufbau, der im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurde, eingegangen werden. Bei dem Spektrometer handelt es sich um einen Eigenbau der Arbeitsgruppe E3 in Zusammenarbeit mit der zur Fakultät Physik der TU Dortmund gehörenden Elektronikentwicklung und -werkstatt. Daher konnten die einzelnen Komponenten bestmöglich für die Anforderungen der ^{2}H-NMR ausgewählt werden. Im Gegenzug verfügt das Spektrometer nur über einen Sende- und Empfangskanal, was für aktuelle kommerzielle Produkte eher unüblich ist. Desweiteren reduziert sich die Datenaquisition und -bearbeitung hauptsächlich auf die Zeitdomäne. Auf eine direkte Verwendung der fouriertransformierten Signale, wie es häufig in der NMR üblich ist, kann in Hinblick auf die benutzten Messmethoden weitestgehend verzichtet werden. Damit reduziert sich auch die Gefahr unerwünschter Artefakte, die bei der Fouriertansformation entstehen können. Allgemein lässt sich der Gesamtaufbau des Spektrometers in wenige Hauptkomponenten aufteilen:

- Steuerkonsole
- Sende- und Empfangskanal
- Probenkopf
- Magnet
- Temperatursteuerung / -auslesung

Die Steuerkonsole übernimmt die zeitlich exakte Steuerung der Pulsgeneration und Datenaquisition und besteht im wesentlichen aus einem handelsüblichen Personalcomputer mit eingebauten Wordgenerator und Analog-Digital-Wandler. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Komponente des Spektrometers mit Hilfe der speziell für die NMR entwickelten Software-Lösung DAMARIS (DArmstadt MAgnetic Resonance Instrument Software) neu aufgebaut. [Gäd07] Auf dieses Software-Paket im Allgemeinen und speziell auf dessen Implementierung auf dem genutzten Spektrometer wird im anschließenden Abschnitt 3.8 genauer Bezug genommen. Der Sendekanal besteht im wesentlichen aus einem 2 kW Hochleistungsverstärker der Firma Dressler (Typ „LPPA 14020“) mit einer Bandbreite von 10 MHz - 140 MHz. Für die Modulation der Hochfrequenzpulse und Demodulation des Kernspinsignals wird als cw-Quelle eine „PTS 310“ Frequenzdekade genutzt. Um das Verhältnis zwischen reflektierter und transmittierter Lesitung bestimmen zu können, ist in der Sendeleitung ein Richtkopplerelement eingebaut. Für die Detektion des Kerninduktionssignals wird ein speziell für die Anforderungen der NMR entwickelter Verstärker der Firma Miteq mit der Typenbezeichnung „AU1448-1103“ verwendet. Dieses Bauteil verfügt über eine hohe Resistenz gegenüber kurzen Spannungspulsen bis hin zu einer Leistung von 50 W in Kombination mit einer sehr kurzen Totzeit von 3,5 μs und einer 50 dB Verstärkung in einem Frequenzbereich von 5-400 MHz. Die weiteren Komponenten des Empfängerkreises Demodulator, Tiefpassfilter und Niederfrequenzverstärker sind in der Elektronikentwicklung bzw. -werkstatt der Technischen Universität Dortmund hergestellt. Der benutzte Probenkopf besteht im wesentlichen aus einem Reihenresonanzkreis aus Zylinderkondensator und Probenspule. Zusätzlich wird für die Impedanzanpassung eine Induktivität parallel zum Resonanzkreis geschaltet. Für das Anpassen der Resonanzfrequenz (tuning) lässt sich die Kapazität des Kondensators in einem Bereich von 18 pF - 34 pF variieren. Die Probenspule hat einen Innendurchmesser von 6 mm und besteht aus 12,5 Windungen auf einer Länge von 16,5 mm. Die für die Impedanzanpassung (matching) benutzte Induktivität besitzt einen Innendurchmesser von 1,5 mm und 2,5 Windungen auf einer Länge von 18 mm. Für die Erzeugung des homogenen Magnetfelds am Ort der Probe wird ein supraleitender Magnet der Firma Oxford Instruments mit einer magnetischen Flussdichte von circa 7 T verwendet. Die ^{2}H-Lamorfrequenz beträgt im Hauptfeld 46,460 MHz mit einer Homogenität von 4,5 ppm. Dieser Wert ergibt sich aus der Bestimmung der Linienbreite von reinem D_2O bei einer Temperatur von 290,5 K (s. Abbildung 3.16). Für die Temperierung wird ein Kryostat mit dynamischem Betrieb der Firma Oxford Instruments verwendet. Der Kryostat ermöglicht sowohl die Verwendung von flüssigem Stickstoff als auch von flüssigem Helium als Kühlmittel, dessen Durchfluss durch

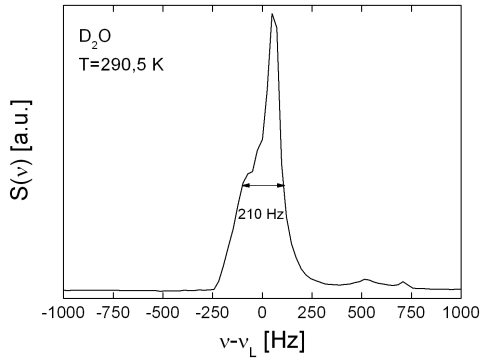


Abbildung 3.16: *FID-Spektrum von D_2O bei einer Temperatur von 290,5 K. Aus der FWHM-Linienbreite von 210 Hz bei einer Resonanzfrequenz von ν_L =46,460 MHz lässt sich auf einer Homogenität des Magnetfelds von 4,5 ppm schliessen.*

eine saugende Membranpumpe am Ausgang des Kühlsystems erreicht wird. In Kombination mit dem verwendeten PID-Regler „ITC 503S“ lässt sich eine Temperaturstabilität von <0,1 K über mehrere Tage erreichen. Im Bereich von 20 K liegt der Verbrauch von flüssigem Helium in etwa bei 0,7 l/h. Die Probentemperatur wird anhand eines separaten Widerstands-Temperaturfühlers, der sich direkt neben der Probe befindet, mit einer Vier-Punkt Messung bestimmt.

3.8 Die Steuerungssoftware DAMARIS

Im Folgenden wird näher auf das Konzept der DAMARIS-Software zur Steuerung von nicht kommerziellen NMR-Spektrometern eingegangen. Bei der Entwicklung dieser Software wurde speziell auf eine hohe Flexibilität in Bezug auf die genutzte Hardware Wert gelegt. Dies wird durch eine strikte Aufteilung in zwei Programmkomponenten ermöglicht, die als Frontend und Backend bezeichnet werden. Das Frontend stellt eine GUI (Graphical User Interface) für die Ansteuerung durch den Benutzer zur Verfügung und ermöglicht zum Beispiel die Erstellung von Pulssequenzen und die Datenspeicherung der detektierten Zeitsignale. Das Backend ist die Schnittstelle zwischen der Software und den Hardwarekomponenten. Damit beinhaltet es bei dem benutzten Spektrometer vor allem die Treiber für Wordgenerator, ADC-Karte und Phasensteuerung der CW-Quelle. Der Datentransfer zwischen Frontend und Backend geschieht in beiden Richtungen durch spezielle Dateien, die auf der Festplatte des Rechners gespeicherten werden. Dabei erzeugt das Frontend bei Aufruf eines Experiments durch den Benutzer ein so genanntes *Job-File*, das alle Informationen wie zum Beispiel die zeitliche Abfolge der einzustrahlenden Pulse, deren Phasenlagen, den Triggerzeitpunkt für die Datenaufnahme und die Abtastrate der ADC-Karte beinhaltet. Dieses *Job-File* wird von dem Backend eingelesen und mit der zur Verfügung stehenden Hardware umgesetzt. Nach Einlesen des Zeitsignals speichert das Backend ein *Result-File*, auf das wiederum mit dem Frontend zugegriffen werden kann. Das Frontend erlaubt eine graphische Auftragung der gemessenen Daten, deren Bearbeitung (zum Beispiel das Auslesen von Echoamplituden) und

die Speicherung der relevanten Werte.
Die strikte Trennung zwischen Benutzer- und Hardwareinterface bietet zugleich eine auf allen Spektrometern einheitliche Handhabung und eine große Freiheit in der Zusammensetzung der Spektrometerkomponenten. In Abbildung 3.17 ist ein Schema des DAMARIS-Konzepts dargestellt.

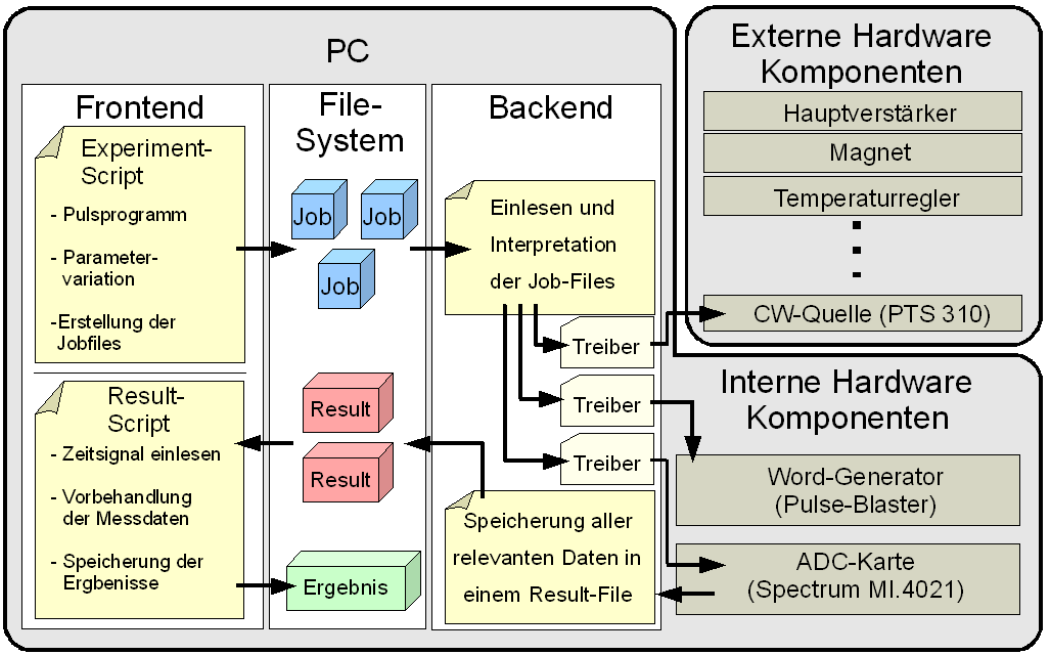


Abbildung 3.17: *Schematischer Aufbau des DAMARIS-Konzepts.*

4 Probenpräparation

4.1 Präparation der undotierten Proben

Im folgenden wird die Präparation der THF-Hydrat-Clathrate beschrieben. Aus dem in Abbildung 2.3 dargestellten Phasendiagramm geht hervor, dass unter Raumdruck die Phasenstabilitätsgrenze zwischen flüssiger Lösung und fester Clathratphase bei einer Temperatur von 4,3 °C liegt. Durch das Abkühlen einer Lösung aus THF und Wasser mit dem korrekten stöchiometrischen Verhältnis von 1:17 kann damit das Clathrat unter Vermeidung von Eisbildung hergestellt werden.
Für das Massenverhältnis von Wasser zu THF gilt:

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{THF}} = \frac{17 M_{H_2O}}{M_{THF}}. \tag{4.1}$$

Dabei stehen M_{H_2O} und M_{THF} für die Molmassen der beiden Stoffe. In Tabelle 4.1 sind die Molmassen der in dieser Arbeit relevanten Substanzen aufgelistet. Aus einer solchen Lösung

Substanz	Molmasse $[\frac{g}{mol}]$
Tetrahydrofuran C_4H_8O	72,11
Tetrahydrofuran C_4D_8O	80,15
Wasser H_2O	18,02
Schweres Wasser D_2O	20,03
Kaliumhydroxid KOH	56,11

Tabelle 4.1: *Molmassen der verwendeten Substanzen*

wurden Einkristalle mit etwa 1-2 cm Durchmesser mit Hilfe einer modifizierten Bridgman-Stockbarger Methode gezogen. Eine Skizze des benutzten Aufbaus ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Wachstumslösung befindet sich dabei in einem Becherglas welches von einem Eiswasserbad umgeben ist. Dadurch wird eine Unterkühlung der Clathratlösung erreicht. Zusätzlich befindet sich im Becherglas eine Glaspipette, deren Spitze bis unter die Flüssigkeitsoberfläche reicht. Durch Einbringen eines tiefgekühlten Kupferdrahts in die obere Öffnung der Pipette wird dort die Kristallisation induziert. Auch wenn zunächst an der Spitze des Kupferdrahts ein polykristallines Clathrat entsteht, bedingt die Verengung der Pipette, dass mit großer Wahrscheinlichkeit nur eine Kristalloberfläche die Spitze der Pipette erreicht. An dieser Stelle entsteht bei weiterem Wachstum ein Einkristall, der bei Erreichen einer geeigneten Größe entnommen werden kann. Bei der Präparation der volldeuterierten Probe ist der um circa 4 K erhöhte Gefrierpunkt von Eis zu beachten. In diesem Fall kann bei zu starker Unterkühlung der Wachtumslösung auch reines Eis ausfallen. Jedoch liegt auch die

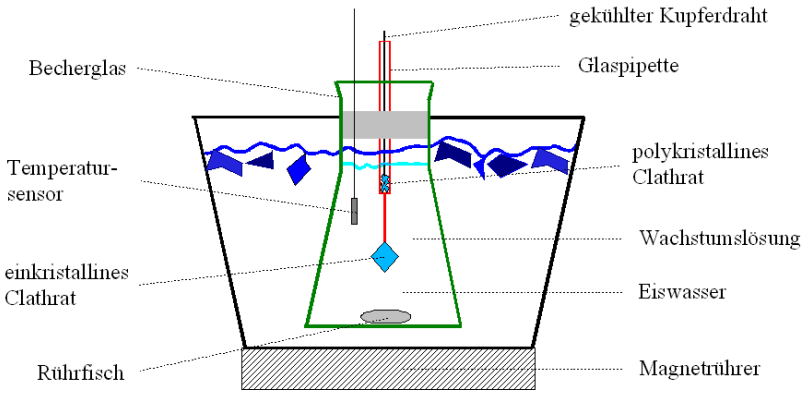


Abbildung 4.1: *Skizze des Aufbaus für die Präparation von einkristallinen Clathratproben. Die Methode ähnelt dem so genannten Bridgman-Stockbarger Verfahren, welches für die Herstellung großer Einkristalle geeignet ist. Die Clathratlösung mit der korrekten Stöchiometrie befindet sich in einem Becherglas, welches von Eiswasser ($T \approx 1-2$ °C) umgeben ist. Die Kristallisation in der unterkühlten Lösung wird durch einen kalten Kupferdraht innerhalb einer Pipette induziert. Die Verengung der Pipettenspitze führt dazu, dass nur eine Kristallfront das untere Ende der Spitze erreicht und dort ein Einkristall zu wachsen beginnt.*

Phasenübergangstemperatur des Clathrats um circa 2 Grad erhöht bei ≈6 K. Durch eine Überwachung der Temperatur der Wachstumslösung kann daher auch hier die Bildung von Wassereis vermieden werden. Die so hergestellten Einkristalle werden anschließend unter flüssigem Stickstoff gemörsert und in einem Glasröhrchen abgeschmolzen.

4.2 Präparation der KOH-dotierten Kristalle

An dieser Stelle wird näher auf die Herstellung der Wachstumslösung für die KOH-dotierten Clathrate eingegangen. Die Angabe der Dotierung c bezieht sich immer auf das Kaliumhydroxid zu H_2O Verhältnis. Für die Definition der Dotierung gilt daher:

$$c = \frac{n_{KOH}}{n_{KOH} + n_{H_2O}}. \tag{4.2}$$

n_{KOH} und n_{D_2O} stehen für die jeweiligen Stoffmengen der Substanzen in Mol. Daraus folgt direkt:

$$\frac{1}{c} = 1 + \frac{M_{KOH}}{M_{D_2O}} \cdot \frac{m_{D_2O}}{m_{KOH}}. \tag{4.3}$$

Am genauesten gelingt das Erreichen einer geringen Dotierung im Bereich von $c = 1 \cdot 10^{-4}$ durch eine sequentielle Verdünnung einer Lösung. Dazu wird zunächst eine Ausgangslösung mit sehr hoher Konzentration direkt eingewogen. In dieser Arbeit wurde dafür ein Wert von $c = 0,01$ verwendet. Dieser Ausgangslösung wird eine kleine Menge entnommen, die wiederum durch Zugabe von Wasser weiter verdünnt wird. Beträgt die Ausgangskonzentration c und die Zielkonzentration c' mit $\lambda = c'/c$, dann muss die Ziellösung Wasser mit einer Masse

von

$$m'_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\lambda} + \frac{m_{KOH}}{\eta}\left(\frac{1}{\lambda} - 1\right) \tag{4.4}$$

enthalten, wenn die Masse des Wassers der entnommenen Lösung vorher m_{H_2O} betrug. Der Wert η steht für das Verhältnis der beiden molaren Massen $\eta = M_{KOH}/M_{H_2O}$. Die Masse des schon vorhandenen Wasseranteils lässt sich aus der Gesamtmasse m_{ges} der entnommenen Lösung berechnen durch:

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} M_{H_2O} = \frac{m_{ges}}{M_{H_2O} + \frac{M_{KOH}}{\frac{1}{c}-1}} \cdot M_{H_2O}. \tag{4.5}$$

Die zusätzlich in die Rechnung eingehende Masse des enthaltenen Kaliumhydroxids ergibt sich aus der Differenz zwischen m_{ges} und m_{H_2O}.

5 Experimentelle Ergebnisse

Eines der Hauptziele dieser Arbeit war die Untersuchung der Gastdynmaik im THF-Hydrat Clathrat. Dazu wurden verschieden deuterierte Clathrate hergestellt und mit unterschiedlichen ^{2}H-NMR Techniken untersucht. Der größte Teil der Untersuchungen betraf das System THF-d_8·17H_2O. Zusätzlich wurden Messungen an einem perdeuterierten (THF-d_8·17D_2O) und an einem mit Kaliumhydroxid ionisch dotiertem Clathrat durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente werden im Folgenden dargestellt.

5.1 Untersuchung des gastdeuterierten Systems

Die Messungen an THF-d_8·17H_2O wurden an zwei verschiedenen Proben durchgeführt. Eine von ihnen wurde schon in vorherigen Arbeiten untersucht. [Kir00] [Kir03b] [Kir03a] Zusätzlich wurde eine weitere Probe selbst hergestellt, deren Präparation in Abschnitt 4.1 beschrieben ist. Die Ergebnisse der beiden Proben zeigen keine signifikanten Unterschiede untereinander.

5.1.1 Relaxationszeiten T_1 und T_2

Der longitudinale Magnetisierungsaufbau wurde mit der Saturation-Recovery-Methode in einem Temperaturbereich von 17 K bis 115 K untersucht. Die Evolutionszeit des Festkörperechos betrug bei Temperaturen unter 50 K $t_e = 30$ μs. Darüber wurde ein Wert von 40 μs gewählt. An die erhaltenen Messkurven wurde die Kohlrauschfunktion (3.54) angepasst. Bei 51 K zeigt die Relaxationszeit T_1 mit einem Wert von etwa 10 ms ein Minimum. Oberhalb von etwa 100 K verläuft der Magnetisierungsaufbau rein exponentiell. Zu tieferen Temperaturen hin nimmt der Parameter ν bis auf eine Temperatur von etwa 70 K zu und fällt dann wieder bis 53 K ab. Zu noch tieferen Temperaturen nimmt ν wieder zu und erreicht bei 31 K einen Wert von 0,5, um dann bei noch tieferen Temperaturen im Rahmen der Messungenauigkeit konstant zu bleiben. Eine genauere Analyse der Magnetisierungskurven zeigt allerdings ein bimodales Verhalten. Dies ist in Abbildung 5.1 exemplarisch dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass eine einzelne Kohlrauschfunktion den Verlauf der Daten nur unzureichend beschreibt. Demgegenüber gelingt die Anpassung mit einer bimodalen Funktion der Form

$$M(t) = M_0\{(1 - R_f)\exp[-(t/T_{1s})^{1-\nu_s}] - R_f \exp[-(t/T_{1f})^{1-\nu_f}]\} \tag{5.1}$$

sehr gut. In diesem additiven Ansatz gibt R_f den Anteil der schneller relaxierenden Komponente wieder. Das bimodale Verhalten der T_1-Relaxation wurde schon in vorherigen Arbeiten erkannt, jedoch nicht systematisch ausgewertet. [Dav78] [Kir03b]

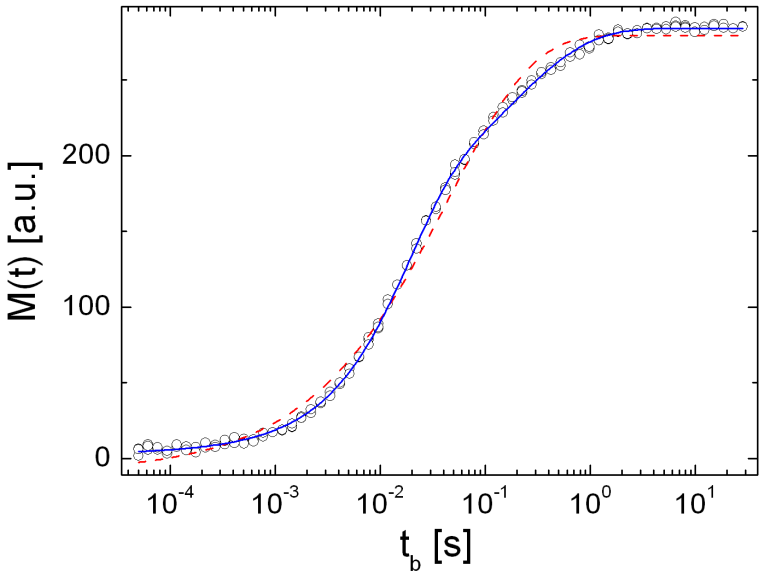


Abbildung 5.1: *Saturation-Recovery-Messung bei einer Temperatur von $T = 32$ K. Die gestrichelte Kurve zeigt die Anpassung mit einer Kohlrausch Funktion, die durchgezogene die Anpassung mit einem bimodalen Magnetisierungsaufbau nach Gleichung (5.1).*

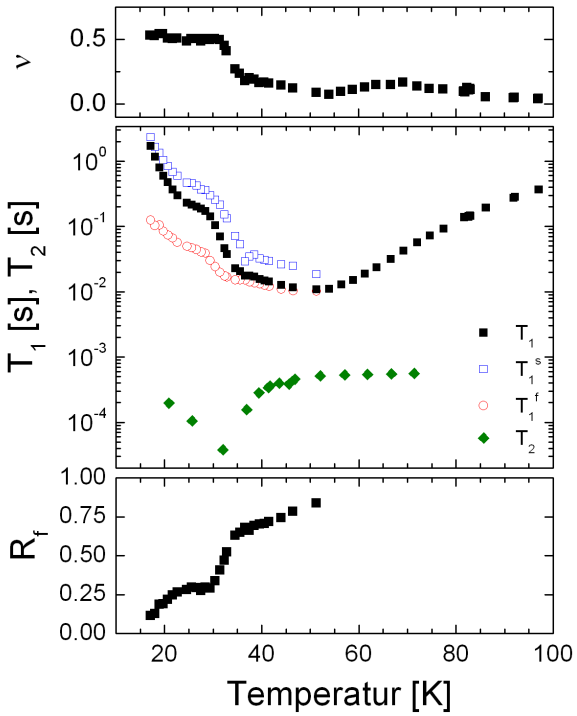


Abbildung 5.2: *Parameter aus der Anpassung von Gleichung 5.1 an die Magnetisierungskurven. Zusätzlich sind die Spin-Spin-Relaxationszeiten (T_2) eingezeichnet.*

Die Parameter ν_f und ν_s zeigen keine systematische Abhängigkeit von der Temperatur und wurden auf die Werte $\nu_f = 0$ und $\nu_s = 0.45$ festgesetzt. Der Temperaturverlauf der ande-

ren Parameter ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Zusätzlich sind in dieser Abbildung die mit einem Festkörperecho variabler Evolutionszeit gemessenen Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 eingetragen. Diese Werte zeigen ein Minimum bei 32 K.

5.1.2 Festkörperechospektren

In dieser Arbeit wurden Festkörperechospektren von THF-d_8·17H_2O in einem Temperaturbereich von 15 K bis 115 K aufgenommen. Zwischen 15 und 33 K wurden Pulslängen von $t_\pi = 6\mu s$ verwendet. Bei höheren Temperaturen musste die Pulsleistung aufgrund von Überschlägen im Probenkopf reduziert werden, so dass die Pulsdauer auf einen Wert $t_\pi = 8,6\mu s$ anstieg. Alle Spektren wurden auf ihre endlichen Pulslängen nach [Blo80] korrigiert.
Bei 15 K ist die Linienform eines Pakespektrums erkennbar. Der Abstand der Singularitäten beträgt $\delta_Q = 2\pi \cdot 123,3$ kHz und der Asymmetrieparameter η kann mit 0 abgeschätzt werden. Bei höheren Temperaturen findet eine Linienformänderung statt. Dabei verändert sich die Linienform bis etwa 40 K von der Pakeform zu einem konturlosem Gaussprofil. Dieses bleibt zu noch höheren Temperaturen mit kontinuierlich abnehmenden Halbwertsbreiten erhalten. In Abbildung 5.3 sind die Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Um den

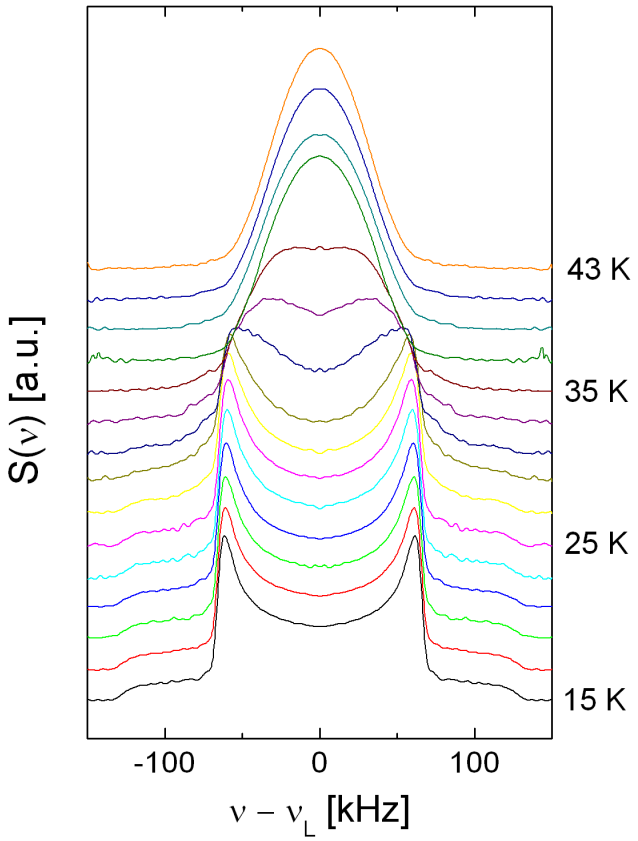


Abbildung 5.3: *Festkörperechospektren gemessen mit einem Pulsabstand von* $t_p = 78\mu s$

Übergang der Linienform weiter auszuwerten wurde die Varianz der Spektren bestimmt:

$$\sigma = \sum_i \frac{(S_i + S_{i+1}) \cdot \bar{\nu}^2}{2\Delta\nu} \tag{5.2}$$

Mit $\bar{\nu} = (\nu_i + \nu_{i+1})/2$ und $\Delta\nu = \nu_i - \nu_{i+1}$. S_i gibt die spektrale Intensität am i-ten Punkt des Spektrums mit der Frequenz ν_i wieder. Die Auswertung wurde immer auf einen spektralen Bereich zwischen ±150 kHz reduziert, um zusätzliche Rauschbeiträge bei weiter außen liegenden Frequenzen zu vermeiden. Für den langsamen Grenzfall des Pakespektrums gilt der Zusammenhang: $\sigma = \delta/\sqrt{5}$.[Dav83][Böh08] Für einen Anisotropieparameter von $\delta_Q = 2\pi \cdot 123,3$ kHz erhält man damit $\sigma = 2\pi \cdot 55,14$ kHz. Dieser Wert passt mit den unabhängig bestimmten Werten nach 5.2 bei tiefen Temperaturen sehr gut überein.
Bei Temperaturen über 40 K wurde an die Spektren ein Gaussprofil angepasst:

$$S_{Gauss}(\omega) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp -\frac{\omega^2}{2\sigma^2} \tag{5.3}$$

Zwischen 40 und 50 K wurde zu Vergleichszwecken die Varianz sowohl mit Gleichung 5.2 als auch mit 5.3 ermittelt. Die resultierenden Werte stimmen gut überein. Der gesamte Verlauf von $\sigma(T)$ ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Um eine Verbindung zwischen der bimodalen

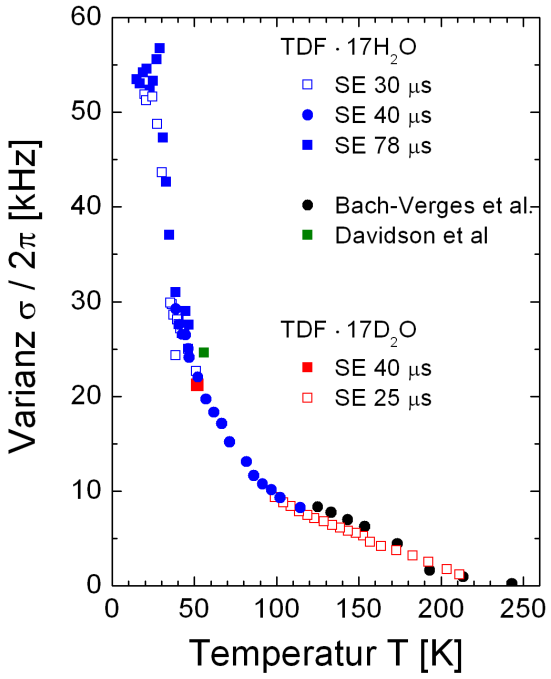


Abbildung 5.4: *Varianz in Abhängigkeit von der Temperatur für die gitterprotonierten und -deuterierten Clathrate. Die Messung Davidson et al. wurde [Dav78] und Bach-Verges et al. [BV01] entnommen.*

longitudinalen Relaxation und der spektralen Linienform zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch teilrelaxierte Spektren aufgenommen. Dazu wurde zunächst die Magnetisierung mit einer Sättigungspulsfolge unterdrückt und anschließend das Spektrum nach einer

variablen Wartezeit t_w mit einem Festkörperecho gemessen. Die daraus folgende Varianz ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Mit abnehmender Wartezeit ist bei allen Temperaturen eine Reduktion der Varianz zu erkennen. Am stärksten ist diese Reduktion bei 31 K ausgeprägt. Bei dieser Temperatur sind auch die relativen Anteile der beiden T_1 Komponenten gleich groß. Daraus lässt sich schließen, dass die zwei Komponenten der longitudinalen Relaxation auch eine unterschiedliche spektrale Form haben.

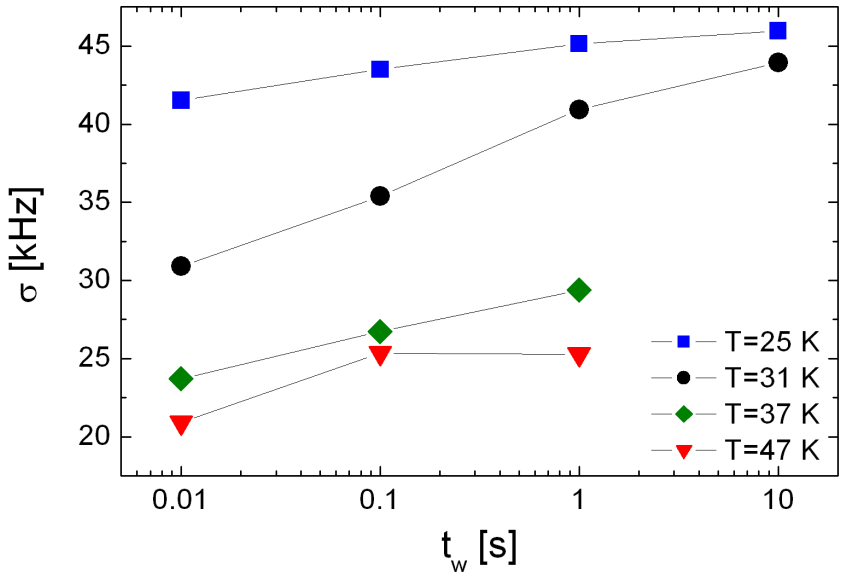


Abbildung 5.5: *Varianz von teilrelaxierten Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen.*

5.1.3 Stimulierte Echos

Für eine genauere Untersuchung der Dynamik wurden zwischen 19,7 K und 24,1 K stimulierte Echos mit variablen Evolutionszeiten gemessen. Alle Messungen wurden mit der Cosinus-Cosinus-Pulsfolge durchgeführt, da bei diesen Messungen der zusätzliche Dämpfungsterm während der Mischzeit separat mit einer T_1-Messung bestimmt werden kann. Dies ist in den durchgeführten Experimenten aufgrund der nur geringen Trennung der beiden Zeitkonstanten T_1 und τ_c besonders wichtig. Nur für eine Temperatur und Evolutionszeit wurde zu Vergleichszwecken auch eine Sinus-Sinus-Messung durchgeführt. Darauf wird weiter hinten in diesem Kapitel eingegangen. Vor jedem stimulierten Echo wurde zunächst eine Sättigungspulsfolge (s. 3.5) eingestrahlt und anschließend solange gewartet, bis das System wieder voll relaxiert war. Die dazu erforderliche Wartezeit kann den T_1-Messungen entnommen werden.

In Abbildung 5.6(a) sind die Echoamplituden der stimulierten Echos in Abhängigkeit von der Mischzeit t_m dargestellt. Diese Daten sind auf ihre maximale Amplitude, die durch eine Anpassung einer Kohlrauschfunktion mit zusätzlichem T_1-Dämpfungsterm bestimmt wurde,

normiert. Diese Anpassungsfunktion ist gegeben durch:

$$M(t_m) = \left(M_p + M_\tau \cdot \exp\left[-(\frac{t}{\tau_c})^{\beta_\tau}\right]\right) \cdot \left(R_f \exp\left[-(\frac{t}{T_1^f})^{\beta^f}\right] + (1 - R_f) \exp\left[-(\frac{t}{T_1^s})^{\beta^s}\right]\right) \quad (5.4)$$

Sie entspricht Funktion (3.59) aus Abschnitt 3.5 nur mit zusätzlicher Berücksichtigung der bimodalen T_1-Relaxation. Die Parameter T_1^f, T_1^s, β^f, β^s und R_f sind somit feste Parameter, die separat in einem Saturation-Recovery-Experiment bestimmt wurden. Es bleiben daher nur vier Parameter für die Anpassung der stimulierten Echos übrig: Die Korrelationszeit τ_c, der Streckungsexponent β_τ, der Plateauwert M_p und die Zerfallsamplitude M_τ. Der Streckungsexponent β_τ zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Evolutionszeit und wird daher bei jeder Temperatur auf seinen dort bestimmten Mittelwert festgelegt. Die so gewonnenen Werte sind in Tabelle 5.1 aufgetragen. Mit zunehmender Temperatur ist ein leichter Anstieg des Parameters zu erkennen. Allerdings liegt β_τ bei allen Temperaturen bei einem Wert von ungefähr 0,3. Dies deutet auf eine breite Verteilung von Korrelationszeiten hin.

Die Verläufe der gemessenen stimulierten Echo-Kurven zeigen wie für einen thermisch akti-

Temperatur T [K]	Streckungsexponent β_τ
19,7	0,262
22,1	0,294
24,3	0,297

Tabelle 5.1: *Temperaturabhängigkeit des Streckungsexponenten β_τ der stimulierten Echo Experimente.*

vierten Prozess zu erwarten einen schnelleren Zerfall mit zunehmender Temperatur. Zusätzlich streben die um die Spin-Gitter-Relaxation $M(T_1, t_m)$ bereinigten Verläufe mit zunehmender Mischzeit einem Plateau von $Z = F_2(t_m = \infty)/F_2(t_m = 0) \approx 0,45$ zu. Dieser Wert nimmt zu höheren Temperaturen leicht ab. Es findet sich jedoch keine Übereinstimmung mit einem ganzzahligen Wert für die Anzahl an magnetisch unterscheidbaren Orientierungen n, wie sie in Abschnitt 3.5 beschrieben ist. Der gemessene Wert kann nur über eine Kombination von verschiedenen Beiträgen am Echozerfall beschrieben werden. Darauf wird in der Diskussion der Ergebnisse genauer Bezug genommen (s. Abschnitt 6.3). Auch auf die mithilfe dieser Messungen gewonnenen Korrelationszeiten τ_c wird später eingegangen (s. Abschnitt 6.1).

Neben der Variation der Temperatur wurde auch die Evolutionszeit t_p verändert. Diese Messungen können Hinweise auf die Geometrie des Reorientierungsprozesses liefern (s. Abschnitt 3.5). Das Experiment wurde bei allen drei oben erwähnten Temperaturen durchgeführt. Die Temperaturstabilität betrug bei 24,2 K aufgrund der großen Anzahl an Messzyklen ± 0,5 K. Bei den anderen beiden Temperaturen lag die Stabilität bei unter 0,1 K. In Abbildung 5.7 sind beispielhaft die gemessenen Echoamplituden für drei verschiedene Evolutionszeiten in Abhängigkeit von der Mischzeit bei T=19,7 K dargestellt. Der Zerfall der stimulierten Echos wird um so schneller, je länger die Evolutionszeit gewählt wird. Dies deutet bei die-

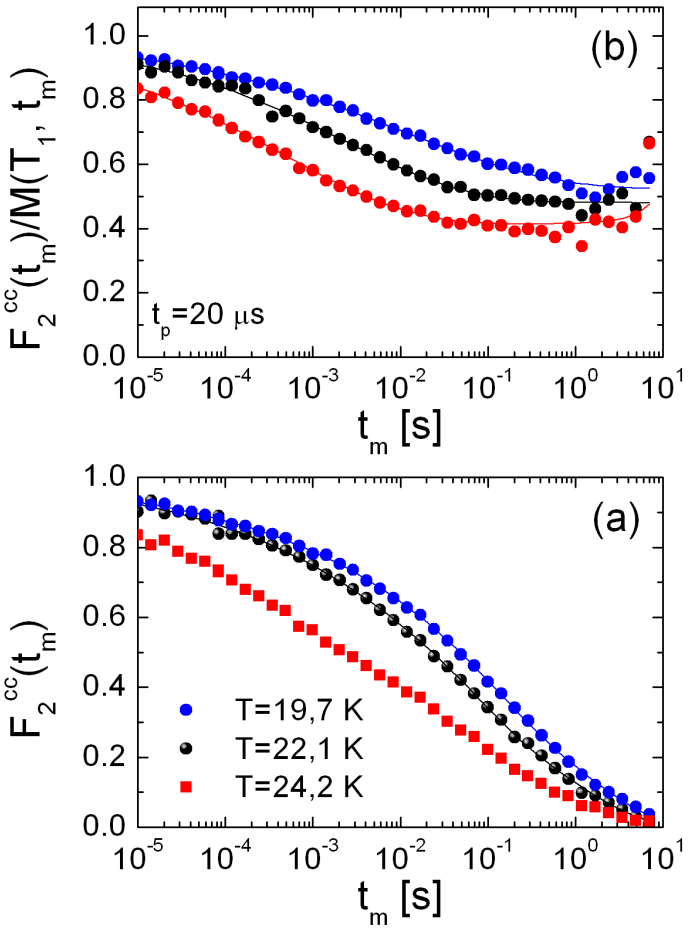


Abbildung 5.6: *Ergebnisse der stimulierten Echo-Messungen bei einer festen Evolutionszeit von $t_p = 15\mu s$ auf ihre Anfangsamplituden normiert (a) und zusätzlich um die separat experimentell bestimmte Dämpfung der Spin-Gitter-Relaxation $M(T_1, t_m)$ bereinigt (b).*

ser Temperatur auf einen Reorientierungsprozess mit kleinen Sprungwinkeln hin. Der Effekt wird jedoch mit zunehmender Temperatur kleiner. Die Interpretation dieses Verhaltens folgt in Abschnitt 6.3.

Um zu überprüfen, ob der ungewöhnliche Wert für Z nicht aus einem Artefakt der t_p-Abhängigkeit in der Cosinus-Cosinus-Korrelationsfunktion resultiert, ist bei 22,3 K auch die Sinus-Sinus-Variante des stimulierten Echos gemessen worden. Für einen geeigneten Vergleich sind beide Zerfallskurven bei der gleichen Temperatur und Evolutionszeit ($t_p = 10$ µs) aufgenommen worden. Der Vergleich in Abbildung 5.8 zeigt für kleine Mischzeiten $t_m < 5 \cdot 10^{-2}$ s keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Experimenten. Bei größeren Mischzeiten fällt die Sinus-Sinus-Korrelationsfunktion im Vergleich jedoch schneller ab. Dies resultiert aus dem Unterschied der beiden Dämpfungsterme für die beiden Varianten des stimulierten Echos. Während der Zeeman-Zustand mit der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 zerfällt, wirkt bei dem Alignment Zustand die Relaxationszeit T_{1Q}. Diese experimentell nicht separat bestimmbare Relaxationszeit ist in dem Temperaturbereich, in dem die Experimente durch-

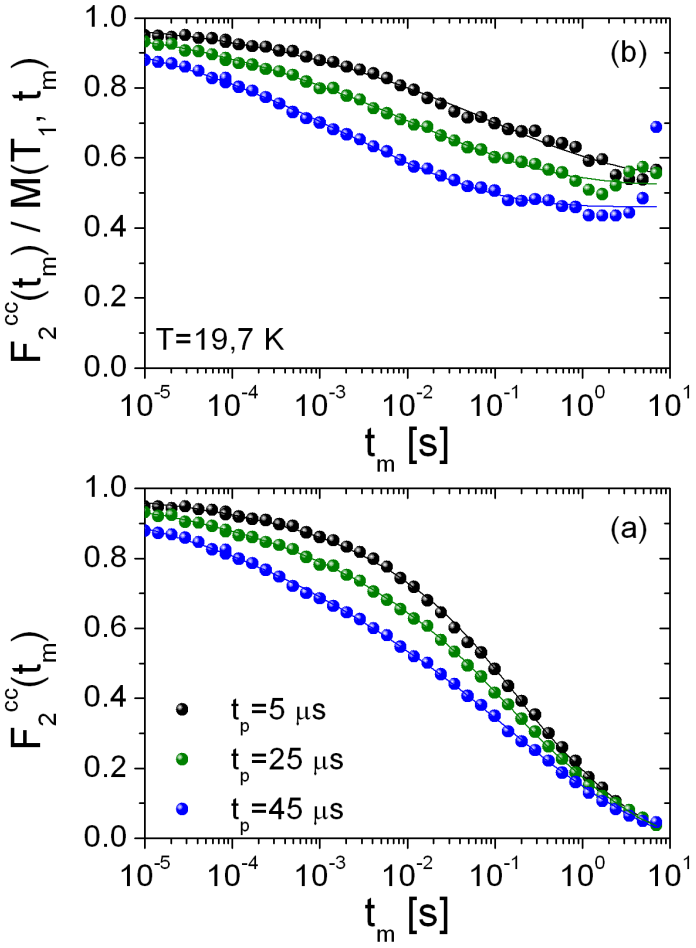


Abbildung 5.7: *Ergebnisse der stimulierten Echo-Messungen bei einer festen Temperatur von 19,7 K auf ihre Anfangsamplituden normiert (a) und zusätzlich um die separat experimentell bestimmte Dämpfung $M(T_1, t_m)$ bereinigt (b).*

geführt wurden ($\omega_L \tau_c > 1$), immer kürzer als die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1. Dadurch ist der schnellere Zerfall des Allignment Experiments bei großen Mischzeiten erklärbar. Die Übereinstimmung der beiden Verläufe für kurze Mischzeiten zeigt jedoch, dass der ungewöhnliche Plateauwert kein Artefakt der Messmethode selbst ist, sondern seinen Ursprung in der Reorientierungsbewegung des THF-Moleküls hat und einen zusätzlichen Hinweis auf die Dynamik gibt.

5.1.4 Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen

Die Verläufe der Zwei-Zeiten Korrelationsfunktionen weisen eine starke Streckung mit einem Kohlrauschparameter von $\beta^{KWW} \approx 0,3$ auf. Dies kann auf zwei Weisen interpretiert werden. Zum einen kann das Verhalten durch einen intrinsisch nichtexponentiellen Reorientierungsprozess hervorgerufen sein, zum anderen ist eine heterogene Dynamik, also eine Verteilung von Korrelationszeiten, als Erklärung denkbar. Um einen Hinweis in Bezug auf diese Fragestellung zu finden, wurden an der gastdeuterierten Probe Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen

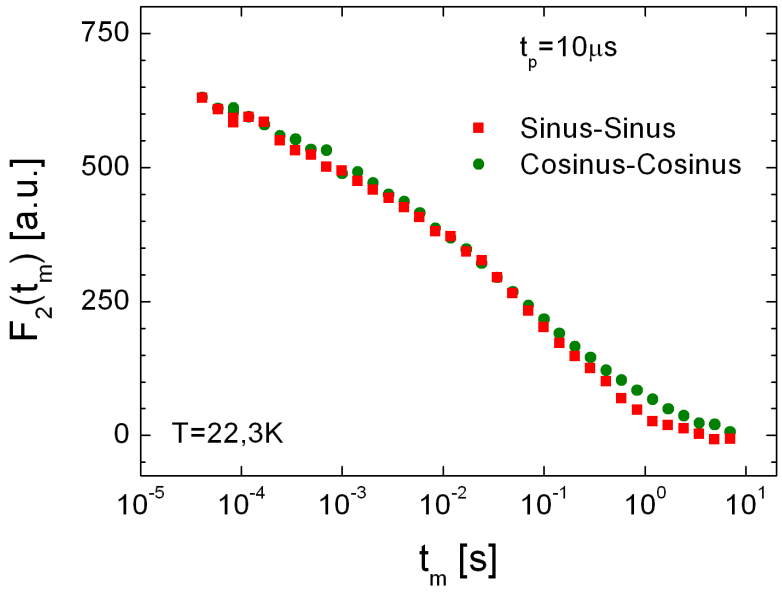


Abbildung 5.8: *Vergleich der beiden Varianten des stimulierten Echos bei 22,3 K. Sowohl das Zeeman- als auch das Alignment-Experiment wurden mit einer Evolutionszeit von $t_p = 10$ μs aufgenommen. Der Vergleich der beiden Zerfallskurven zeigt erst bei $t_m > 0,1$ s eine Abweichung. Der dort anschließende schnellere Zerfall des Alignment-Experiments kann mit der kürzeren Relaxationszeit T_{1Q}, die während der Mischzeit auf dem Alignment-Zustand T_{20} wirkt, erklärt werden.*

aufgenommen.

Im Folgenden wird zunächst auf das G_4-Experiment eingegangen (s. Abschnitt 3.5.1.1). Im Anschluss darauf folgen die Ergebnisse für das F_4-Experiment.

Mit der Messung der G_4-Korrelationsfunktion kann überprüft werden, ob die untersuchte Dynamik eher heterogener oder homogener Natur ist. Das Experiment ist bei einer Temperatur von 24,1 K mit einer Evolutionszeit von 15 μs durchgeführt worden. Die Pulslänge für einen π-Puls betrug 6,25 μs. Um die G_4-Korrelationsfunktion interpretieren zu können, ist eine unabhängige Messung des stimulierten Echos bei gleicher Temperatur und mit den gleichen experimentellen Parametern wie Evolutionszeit und Pulslänge nötig. Mit Hilfe einer Parametrisierung der Messwerte mit Gleichung (5.4) ist dann die Berechnung der beiden Grenzfälle $G_4^{ges,het}$ und $G_4^{ges,hom}$ möglich (s. Gleichungen (3.90) und (3.86)). Zusätzlich kann anhand der ermittelten Korrelationszeit τ_c die Filterzeit $t_{m,1}$ sinnvoll gewählt werden. Diese sollten in der gleichen Größenordnung liegen, um eine ausreichende, aber nicht zu starke Filterung zu erreichen. Bei 24,1 K beträgt die Korrelationszeit $\tau_c = 0,74$ ms und $t_{m,1}$ ist auf einen Wert von 1 ms festgelegt worden. Die zweite Mischzeit wird in diesem Experiment nicht variiert und beträgt $t_{m,2} = 10$ μs. Da die Echoamplitude des G_4-Experiments bei $t_{m,3} = 0$ durch die Restkorrelation der Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion bei $t_m = t_{m,1}$ festgelegt ist,

können die Theoriekurven auf einfache Weise normiert werden [Sch09]:

$$G_4^{ges,het,n}(t_{m,3}) = \frac{G_4^{ges,het}(t_{m,3})}{F_2(t_{m,1})}, \tag{5.5}$$

$$G_4^{ges,hom,n}(t_{m,3}) = \frac{G_4^{ges,hom}(t_{m,3})}{F_2(t_{m,1})}. \tag{5.6}$$

Da die während der Mischzeiten wirkende T_1-Dämpfung berücksichtigt werden muss, ist in diesem Fall nur die G_4^{cccc}-Messung durchgeführt worden. Das Ergebnis des Experiments ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Neben der G_4-Messung sind in dieser Abbildung auch die dazuge-

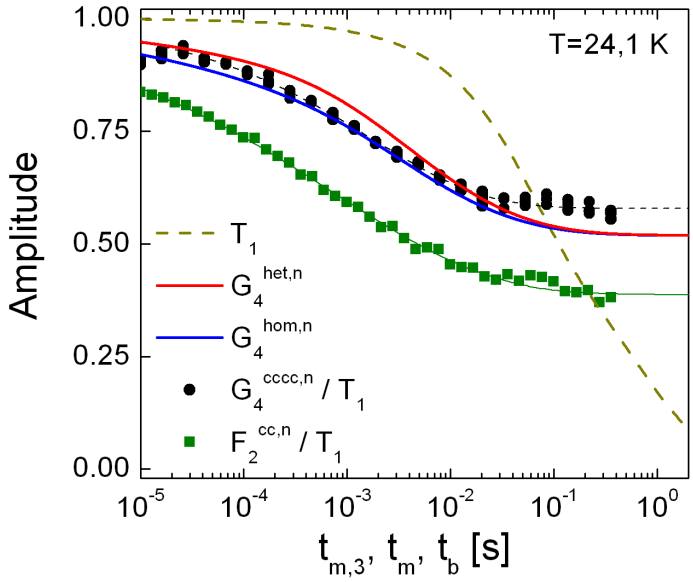


Abbildung 5.9: *Messung der G_4-Korrelationsfunktion und Vergleich mit den Grenzfällen vollständig heterogener und homogener Dynamik. Die experimentellen Daten sind um die zusätzliche T_1-Dämpfung korrigiert. Für die Berechnung der beiden Grenzfälle wurden die Gleichungen (3.90) und (3.86) verwendet. Für den Fall heterogener Dynamik ist der Wert für N auf $N = Z^{-1} = 2,6$ festgelegt. Z wurde vorher aus der Parametrisierung der dargestellten Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion bestimmt.*

hörige Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion $F_2(t_m)$, der T_1-Dämpfungsterm $M(T_1, t_m)$ und die beiden berechneten Grenzfälle heterogener und homogener Dynamik eingetragen. Die dargestellten Korrelationskurven sind durch eine Division mit $M(T_1, t_m)$ korrigiert worden. Die Normierung der gemessenen Zerfallskurven resultiert aus einer Anpassung einer Kohlrauschfunktion an die Daten wie sie auch in Abschnitt 5.1.3 mit den Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen durchgeführt wurde. Für die Berechnung des heterogenen Grenzfalls wird die Anzahl der unterscheidbaren Orientierungen eines THF-Moleküls auf den Wert $N = Z^{-1} = 2,6$ festgelegt, wobei $Z = 0,39$ durch die F_2-Messung bestimmt wurde. Der direkte Vergleich zwischen den Zwei- und Vier-Zeiten-Korrelationsfunktionen zeigt eindeutig einen langsameren

Zerfall in dem G_4-Experiment. Das dies jedoch nicht eindeutig auf eine heterogene Dynamik hinweist, lässt sich anhand der beiden berechneten Grenzfälle erkennen. Vielmehr folgt, dass die Datenqualität unzureichend ist, eine klare Aussage zu Gunsten einer der beiden Szenarien zu treffen. Die Differenz der beiden Theoriekurven ist zu gering.
Im Folgenden wird auf die Ergebnisse des F_4-Experiments eingegangen, das bei einer Temperatur von T=22,1 K durchgeführt worden ist. Die Mischzeiten $t_{m,1}$ und $t_{m,3}$ haben den Wert $t_{m,1} = t_{m,3} = 1$ ms und die Evolutionszeit beträgt 15 μs. Die Pulslänge eines π-Pulses hat eine Dauer von 6,5 μs. Die Korrelationszeit bei dieser Temperatur ist mit einem stimulierten Echo mit den gleichen experimentellen Parametern bestimmt worden und beträgt $\tau_c = 2,6$ ms. In Abbildung 5.10 ist der Verlauf der Echoamplitude in Abhängigkeit von der Mischzeit $t_{m,2}$ dargestellt. Da die Echoamplitude durch den Zerfall des T_{10}-Zustands während der

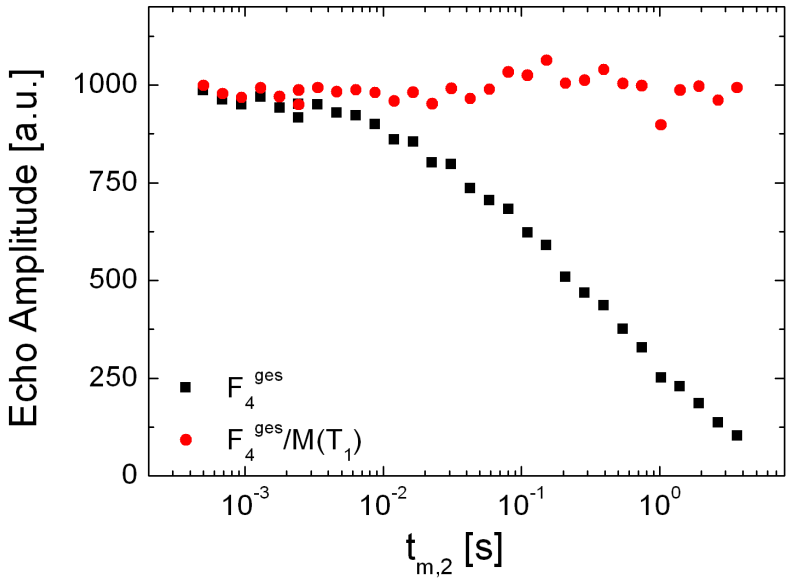


Abbildung 5.10: *Messung der F_4-Korrelationsfunktion mit und ohne Berücksichtigung des T_1-Dämpfungsterms. Die um den T_1-Term korrigierten Werte zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Mischzeit $t_{m,2}$. Damit ist kein dynamischer Austausch beobachtbar.*

zweiten Mischzeit mit T_1 abnimmt, sind auch die um diesen zusätzlichen Dämpfungsterm korrigierten Werte der F_4 Korrelationsfunktion in die Abbildung eingetragen. Diese Werte zeigen keine Abhängigkeit von $t_{m,2}$ und sind im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Damit ist kein dynamischer Austausch beobachtbar.

5.2 Untersuchung des perdeuterierten Systems

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Untersuchungen an einem perdeuterierten System, TDF·17D_2O, durchgeführt. Der Grund für diese Messungen war es, den Einfluss der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die spektrale Linienform der Gastmoleküle zu bestimmen. Aufgrund der großen Trennung zwischen den beiden Spin-Gitter-Relaxationszeiten

von Gast und Gitter ist eine separate Messung des TDF-Spektrums möglich. Um dies zu verdeutlichen sind in Abbildung 5.11 Festkörperecho Spektren in Abhängigkeit des Magnetisierungsaufbaus bei 52 K aufgetragen. Die sich zuerst aufbauende Komponente ist mit der Relaxation der Gastmoleküle verknüpft, die andere mit der Relaxation der Wassermoleküle des Gitters. An den gemessenen Magnetisierungsaufbau bei 52 K wurde eine bimodale Kohl-

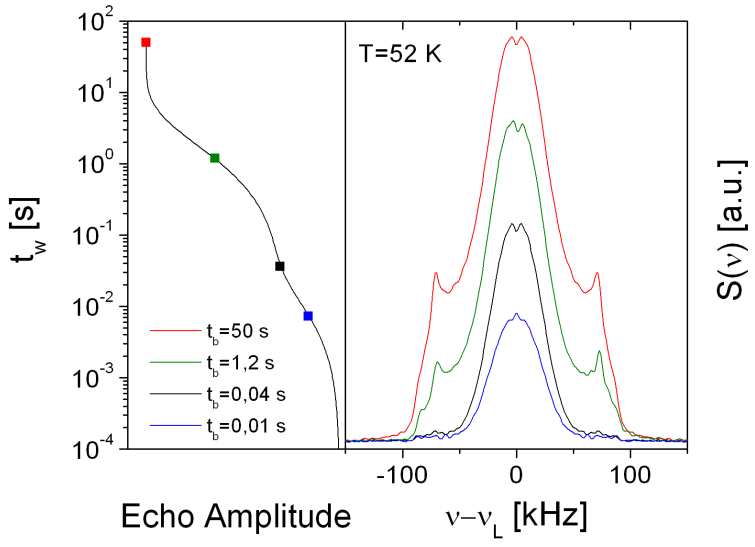


Abbildung 5.11: *Messungen teilrelaxierter Spektren des perdeuterierten Systems. Kurz nach der Sättigung dominieren die schnell relaxierenden Deuteronen des THF-Moleküls die Linienform. Erst nach größeren Wartezeiten t_w ist der spektrale Beitrag der Gitterdeuteronen erkennbar.*

rauschfunktion angepasst und die gewonnenen Parameter mit Messungen von Kirschgen et al. verglichen. [Kir03b] Die Spin-Gitter-Relaxationszeit der Gastrelaxation im perdeuterierten System stimmt mit dem des teildeuterierten Systems TDF·17D_2O überein. Bei der Relaxationszeit der Gittermoleküle ergibt sich eine Abweichung zwischen den beiden Systemen um den Faktor $T_1^{gitterdeut.} : T_1^{perdeut.} = 1,5$. Die weitere Interpretation dieser Messergebnisse ist in Abschnitt 6.6 zu finden.

5.3 Untersuchung des KOH-dotierten THF-Hydrat-Clathrats

Die Messungen an einem mit Kaliumhydroxid (KOH) dotierten System sollten Aufschluss darüber geben, wie sich die Protonenordnung auf dem Gitter auf die Gastdynamik auswirkt. Durch die stärkere Ausprägung einer Anisotropie des Gesamt-Potentialfeldes ist zu erwarten, dass den Dipolmoment behafteten THF-Molekülen eine stärkere Vorzugsrichtung aufgeprägt wird. Für die Proben ist ein Dotierungsgrad von $1,8 \cdot 10^{-4}$ gewählt worden. Weiterhin sind nur die Gastmoleküle deuteriert.

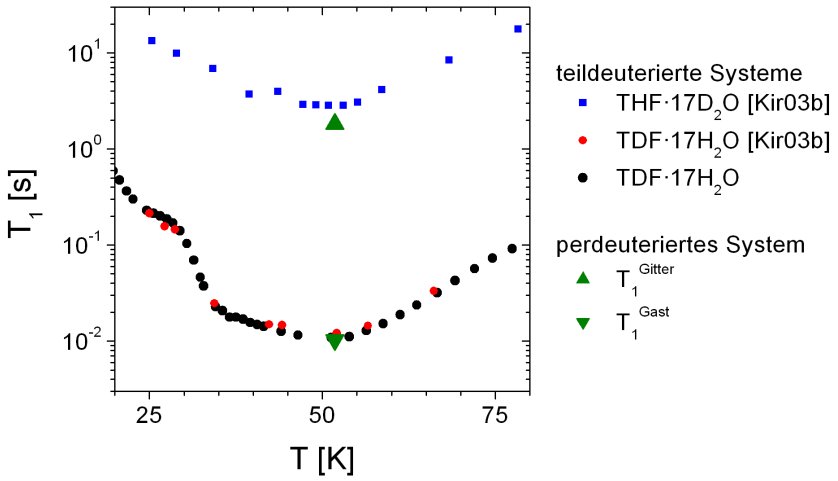


Abbildung 5.12: *Vergleich der Spin-Gitter-Relaxationszeiten zwischen der gast- und der perdeuterierten Probe.*

5.3.1 Relaxationszeiten T_1 und T_2

Bei hohen Temperaturen $T > 62$ K zeigt sich kein Unterschied zu der undotierten Probe. Bei $T_t \approx 62$ ist der Phasenübergang anhand eines veränderten Verhaltens der Spin-Gitter-Relaxation erkennbar. Unterhalb dieser Temperatur zeigt sich ein bimodales Verhalten der Spin-Gitter-Relaxation. Dieses kann dadurch erklärt werden, dass die Probe nicht vollständig in die protonengeordnete Phase übergeht und somit zwei sich in ihrer Dynamik stark unterscheidende Spezies von Gastmolekülen vorliegen. Durch die gleiche Anpassung von bimodalen Kohlrauschfunktionen an die T_1-Relaxationskurven wie für das undotierte Clathrat, konnten die Spin-Gitter-Relaxationzeiten T_{1d} und T_{1o} ermittelt werden. Im Folgenden stehen die Indizes d und o für die ungeordneten (disordered) und geordneten (ordered) Phasenanteile der Probe. Dabei entspricht dem kürzeren T_1, anhand der Kontinuität des Verlaufs zu höheren Temperaturen hin, der Anteil der ungeordneten Phase. Neben den Relaxationszeiten wurden auch die beiden Kohlrauschparameter ν_d und ν_o und der Anteil der schnell relaxierenden Komponente R_d ermittelt. Die gewonnenen Parameter für drei verschiedene Messreihen sind in Abbildung 5.13 farblich unterscheidbar dargestellt. Zusätzlich sind in dieser Abbildung die Werte für die undotierte Probe eingetragen. Aufgrund der großen Trennung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten von mindestens einer Dekade in der Nähe der Übergangstemperatur bis hin zu drei Dekaden bei 35 K, ist die Bestimmung der sechs Parameter (T_{1d}, T_{1o}, ν_o, ν_d, M_d, M_o) bei der Anpassung an die Magnetisierungskurven in dem gemessenen Temperaturbereich mit ausreichender Genauigkeit möglich. Die große Diskrepanz in R_f für die Messwerte bei 46 K haben eine andere Ursache. Hier zeigt sich vielmehr, wie stark der Anteil der Restunordnung in der Probe von der thermischen Vorgeschichte abhängt. In Abbildung 5.14 ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit für die drei Messreihen dargestellt. Daraus folgt, dass um so mehr Bereiche der Probe in der protonenungeordenten Phase bleiben, je höher die Kühlrate gewählt wird. So verbleiben bei einer Kühlrate von 0,63 K/min

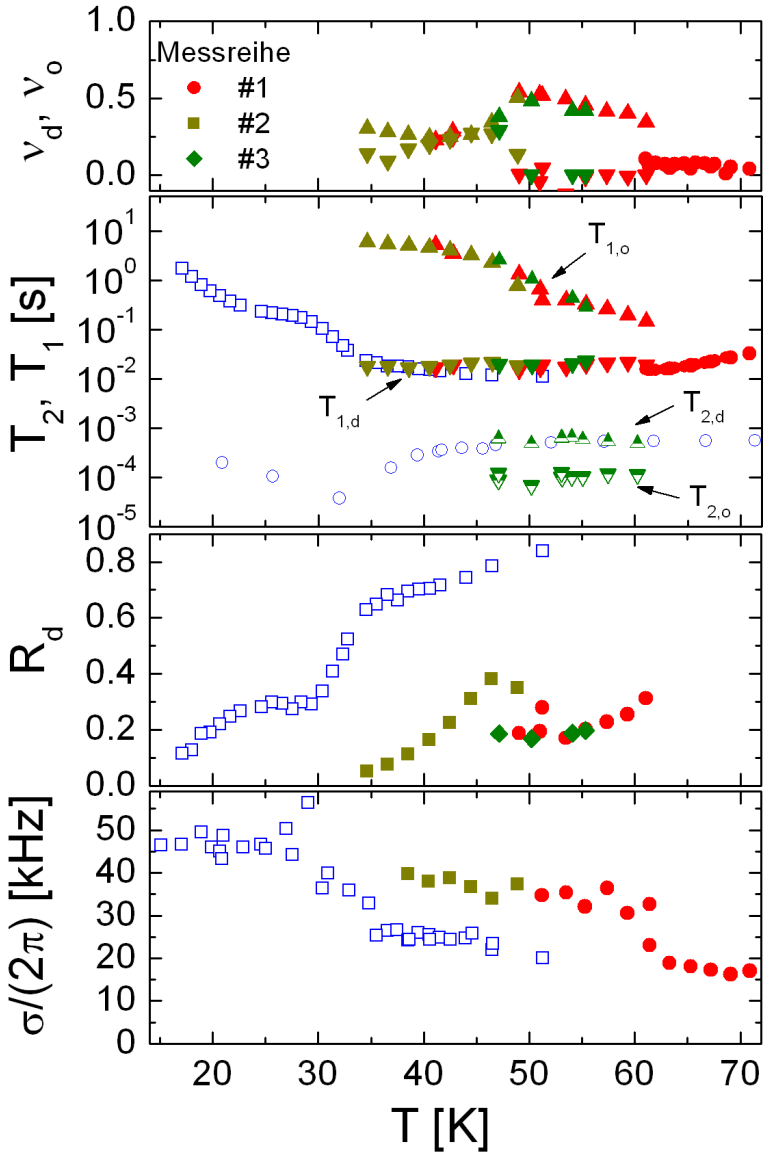


Abbildung 5.13: *Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationszeiten der THF-Moleküle im KOH-dotierten Clathrat. Neben den farblich unterschiedenen Paramteren der drei Messreihen sind die Ergebnisse für das undotierte Clathrat blau dargestellt. In dem untersten Graphen ist zusätzlich die Varianz der vollrelaxierten Festkörperechospektren aufgetragen.*

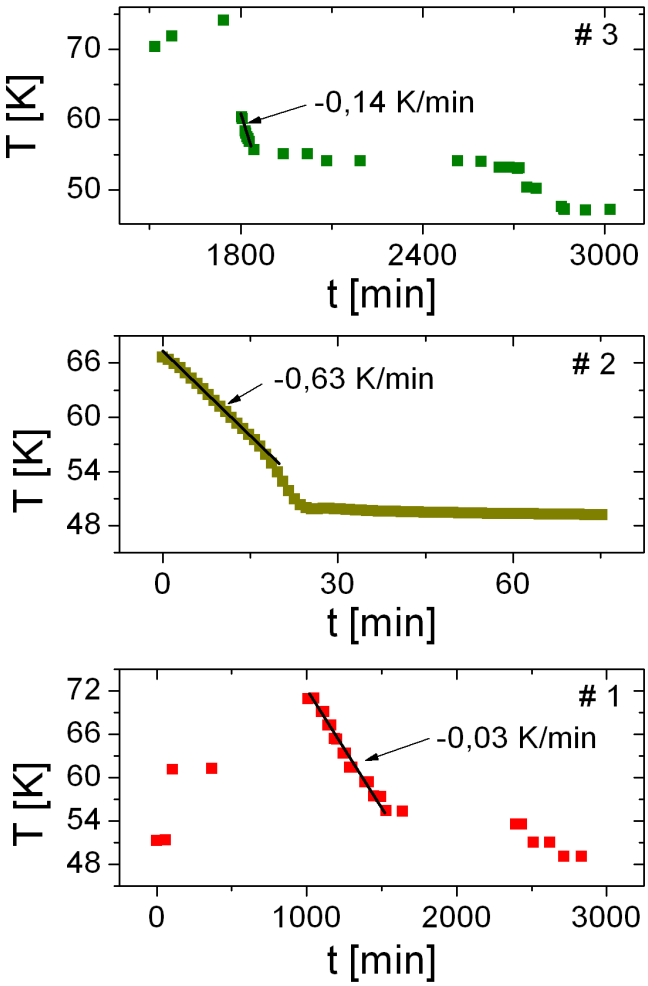


Abbildung 5.14: *Darstellung der Kühlraten für die drei Messserien. Die Messergebnisse aus dem zweiten Lauf mit einer Kühlrate von -0,63 K/min zeigen den niedrigsten Anteil an protonengeordneter Phase unterhalb der Übergangstemperatur.*

etwa 40% der Probe in der ungeordneten Phase, während bei Kühlraten von 0,14 K/min und 0,03 K/min dies nur für etwa 20% der Probe der Fall ist. Zudem lässt sich die schon von der undotierten Substanz bekannte Abnahme der schnellen T_1-Komponente mit abnehmender Temperatur erkennen. Auf weitere Experimente zur Untersuchung des Phasenübergangs wird in Abschnitt 5.3.2 eingegangen. Ähnlich wie in der T_1-Relaxation zeigte sich auch in den Messungen von T_2 ein bimodales Verhalten der Festkörperechoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands t_e. Die aus diesen Experimenten ermittelten T_2-Zeiten sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Aufgrund der bimodalen Spin-Gitter-Relaxation ist zudem eine Zuweisung bezüglich der beiden koexistierenden Phasen des Clathrats möglich. Dazu wurden teilrelaxierte T_2-Messungen durchgeführt, deren Verlauf in Abbildung 5.15 dargestellt ist. Es ist zu erkennen, dass mit abnehmender Wartezeit t_w zwischen Sättigung und Festkörperecho, der Beitrag der langsameren T_2-Komponente anwächst. Gleichzeitig nimmt mit kleineren Werten für t_w der Signalanteil von THF-Molekülen, die sich in der protonengeordneten Phase befinden, zu. Aus diesem Zusammenhang folgt, dass die langsame T_2 Komponente mit der ungeordneten Phase verbunden ist. Dies lässt sich auch anhand eines Vergleichs mit den

Spin-Spin-Relaxationszeiten der undotierten Probe vermuten, deren Werte mit denen des längeren T_2-Wertes in der dotierten Probe übereinstimmen.

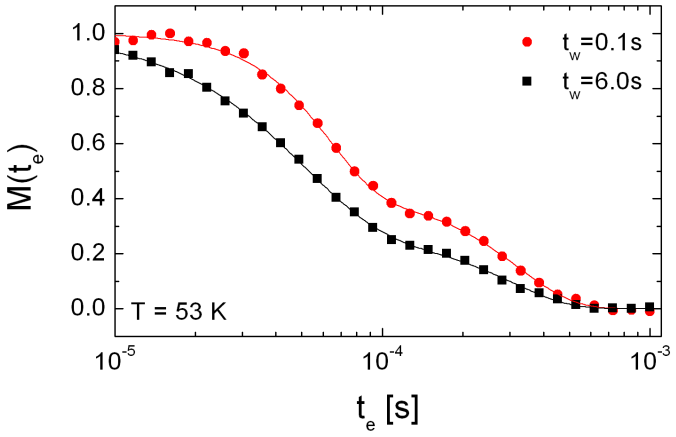


Abbildung 5.15: *Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeiten bei unterschiedlichen Wartezeiten t_w zwischen Sättigung und Festkörperecho. Mit kleineren Werten für t_w nimmt der Anteil der langsamen Komponente zu. Daraus folgt, dass das lange T_2 mit den ungeordneten Anteilen der Probe verknüpft ist.*

5.3.2 Weitere Untersuchungen des Phasenübergangs

Die stetige Abnahme der ungeordneten Phase mit sinkender Temperatur konnte auch mit einer Messung der Amplituden teilrelaxierter Festkörperechos detektiert werden. Dazu wurde die Probe von 66,5 K auf 44,5 K mit einer Kühlrate von 2,1 K/min temperiert und während der Abkühlung die Echoamplitude nach einer konstanten Wartezeit von $t_w = 0,1$ s detektiert. Aufgrund der Differenz in den Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_{1d} und T_{1o} von mindestens einer Dekade, tragen zu dem Signal nur Beiträge der mobil verbleibenden THF Moleküle bei. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Bei 58,8 K ist der Phasenübergang anhand eines deutlichen Signalrückgangs um etwa 50% erkennbar. Zu tieferen Temperaturen nimmt die Echoamplitude weiter kontinuierlich ab. Anschließend wurde die Probe wieder mit einer Heizrate von 3,1 K/min auf 70 K erwärmt. Die bei diesem Vorgang gemessenen Echoamplituden zeigen bis 57 K einen ähnlichen Verlauf wie während des Kühlvorgangs, jedoch ist eine deutliche Veränderung in der Phasenübergangstemperatur erkennbar. Diese liegt beim Heizvorgang bei 61,1 K und ist um 2,3 K höher als bei dem Kühlvorgang. Ein Hystereseeffekt ist typisch für Phasenübergänge erster Ordnung. Der Unterschied der Signalamplituden bei T>62 K kann darauf hindeuten, dass auch oberhalb der Übergangstemperatur Bereiche der Probe in einem protonengeordneten Zustand verbleiben. Dieses Verhalten wird auch für den Übergang von Eis XI nach Eis Ih vermutet [Taj82].
Dass auch bei konstanter Temperatur Teile der Probe in den protonengeordneten Zustand übergehen können, zeigt der in Abbildung 5.17 dargestellte Verlauf einer ähnlichen Messung teilrelaxierter Festkörperechoamplituden. In diesem Fall wurde die Temperatur von 62,5 K möglichst schnell auf 55 K reduziert. Während dieses Kühlvorgangs und einer anschliessen-

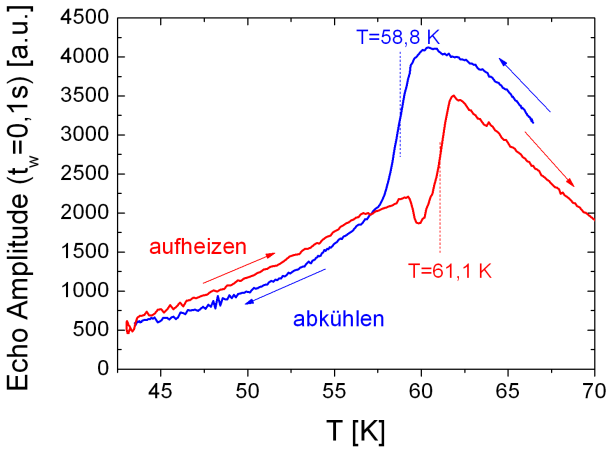


Abbildung 5.16: *Teilrelaxierte Echoamplituden während eines Kühl- und direkt anschliessendem Heizvorgangs. Die Signalamplitude spiegelt die Anteile der protonenungeordneten Bereiche der Probe wieder. Der Phasenübergang beim Abkühlens liegt bei 58,8 K und beim Aufheizen bei 61,1 K. Dieser Hystereseeffekt ist typisch für einen Phasenübergang erster Ordnung.*

den Wartezeit von 20 Stunden sind die Amplituden von teilrelaxierten Festkörperechos mit einer Wartezeit von $t_w = 0,1$ s aufgenommen worden. Es ist zu erkennen, dass sich die Signalintensität innerhalb von 17 Stunden um etwa 12% verringert. Daran ist zu erkennen, dass auch bei einer konstanten Probentemperatur Teile der Probe in die protonengeordnete Phase übergehen.

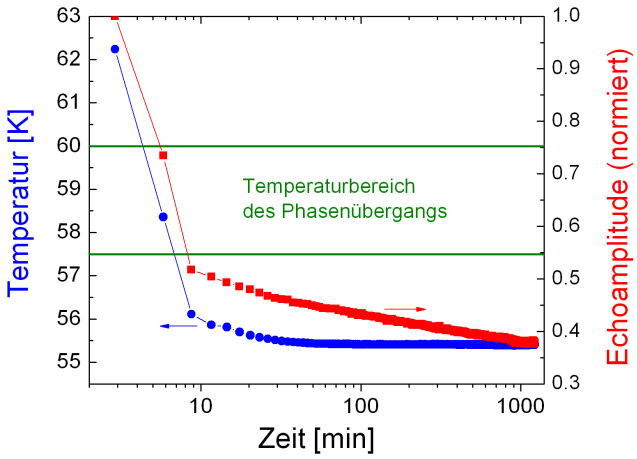


Abbildung 5.17: *Teilrelaxierte Echoamplituden während des Abkühlens weit unter die Phasenübergangstemperatur und einer anschliessenden Wartezeit. Die kontinuierlich abfallende Echoamplitude zeigt, dass auch bei einer konstanten Temperatur Teile des Clathrats in die protonengeordnete Phase übergehen.*

5.3.3 Festkörperechospektren

In diesem Abschnitt wird auf die Linienform der Festkörperechospektren in der dotierten Probe eingegangen. Aus der in Abbildung 5.13 aufgetragenen temperaturabhängigen Varianz der Spektren, ist zu erkennen, dass sich der Phasenübergang deutlich in der Linienform durch einen abrupten Sprung in σ äußert. Dies wird auch anhand von Abbildung 5.18 deutlich, die die flächennormierten Spektren in Abhängigkeit der Temperatur zeigt. Da die Spektren

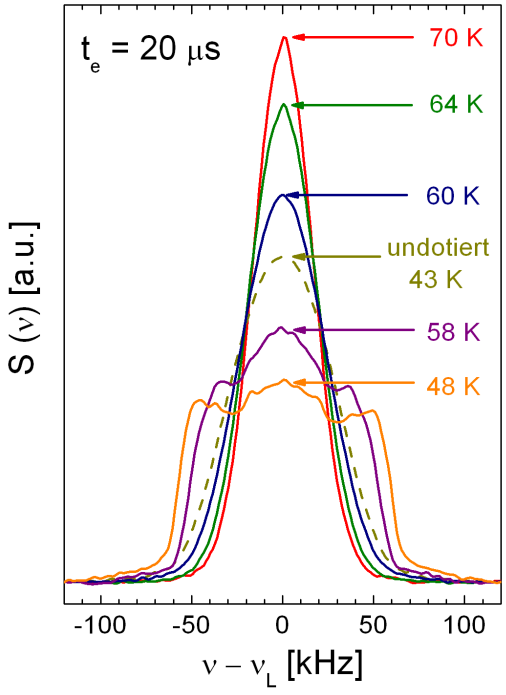


Abbildung 5.18: *Festkörperechospektren in Abhängigkeit von der Temperatur für das KOH dotierte Clathrat. Zwischen der Messung bei 60 K und 58 K ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen, der durch den Phasenübergang hervorgerufen wird. Für einen Vergleich ist das Spektrum einer undotierten Probe, das bei 43 K gemessen wurde, mit aufgetragen.*

mit abnehmender Temperatur aufgenommen wurden, kann erklärt werden, dass die starke Änderung in der Linienform erst zwischen den Messungen bei 60 K und 58 K stattfindet. Der Vergleich zweier Messungen bei 61,4 K, die mit unterschiedlichen vorherigen Temperaturen durchgeführt wurden, zeigen das schon aus den Relaxationsmessungen bekannte Hysteresverhalten des Phasenübergangs. Diese beiden Spektren sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Mit dem Übergang in die protonengeordnete Phase bricht vor allem der gaußförmige Anteil an der Linienform ein. Gleichzeitig sind Ansätze der Singularitäten des starren Spektrums erkennbar. Das der Phasenübergang nicht vollständig geschieht, ist an der verbleibenden Intensität der Gaußlinie erkennbar. Mit Hilfe der sich unterscheidenden T_1-Relaxationszeiten der beiden Phasen, kann die Zuweisung der beiden spektralen Anteile weiter untermauert

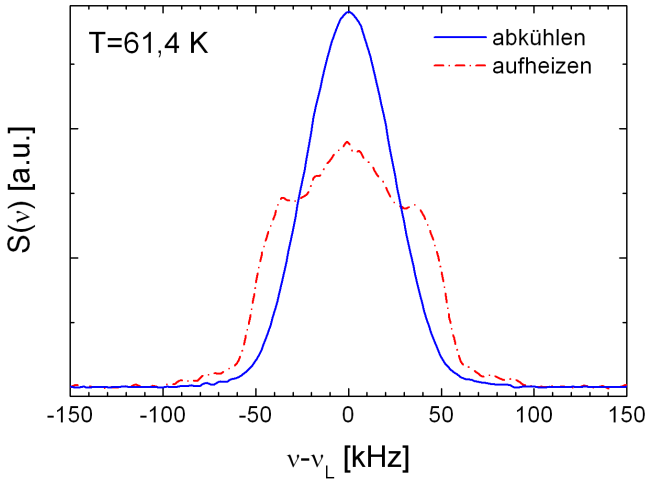


Abbildung 5.19: *Vergleich zweier Spektren, die beide bei einer Temperatur von 61,4 K gemessen wurden. Abhängig von der vorherigen Temperatur befindet sich die Probe in der protonenungeordneten oder teilweise protonengeordneten Phase. Dieses Hysterese Verhalten konnte auch anhand der teilrelaxierten Festkörperechoamplituden (s. Abb 5.16) festgestellt werden.*

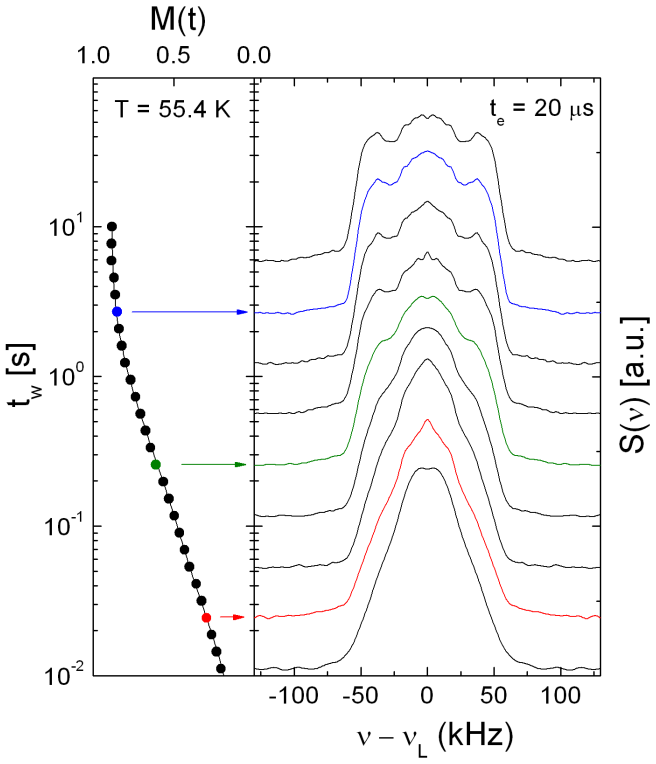


Abbildung 5.20: *Festkörperechospektren bei 55,4 K in Abhängigkeit von der Wartezeit t_w zwischen Sättigung und Festkörperecho. Am linken Rand der Abbildung ist die unabhängig bestimmte T_1-Relaxationskurve dargestellt. Es ist zu erkennen, dass nach der Sättigung zunächst die gaußförmigen Anteile an Intensität gewinnen und erst anschließend die breiteren Komponenten ansteigen.*

werden. In Abbildung 5.20 ist die spektrale Linienform in Abhängigkeit von der Wartezeit t_w zwischen einer Sättigung und nachfolgendem Festkörperecho dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zunächst die gaußförmige Linienform relaxiert und anschließend die breiten Komponenten anwachsen.

5.3.4 Stimulierte Echos

In diesem Abschnitt wird auf die Messungen des stimulierten Echos an dem dotierten System eingegangen. Diese wurden in einem Temperaturbereich von 38,5 K bis 44,5 K mit einer Evolutionszeit von $t_p = 10\mu$s durchgeführt. Weiterhin wurde ausnahmslos die Zeeman-Variante des stimulierten Echos verwendet. Eine der ermittelten Zwei-Zeit-Korrelationsfunktionen ist in Abbildung 5.21, normiert auf ihren Anfangswert $M(t_m = 0)$, dargestellt. Neben den direkt gemessenen Werten sind zusätzlich die durch den bimodalen T_1-Dämpfungsterm dividierten Echoamplituden eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die um T_1 korrigierten Werte keinem einzelnen Korrelationszerfall entsprechen, sondern aus einer Überlagerung mindestens zweier Prozesse resultieren. Daher wurde eine bimodale Kohlrauschfunktion an diese Daten ange-

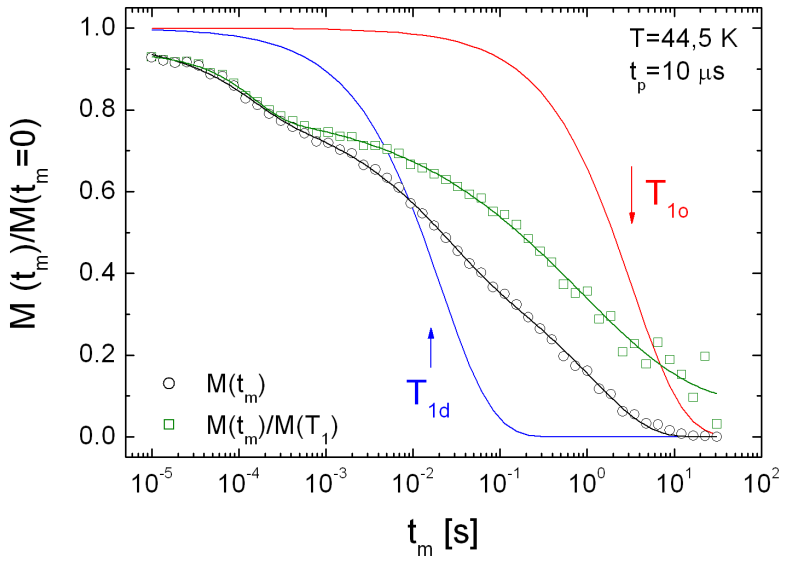


Abbildung 5.21

passt, deren Verlauf auch in Abbildung 5.21 eingetragen ist. Im Folgenden bezeichnen $\tau_c^{f,do}$ und $\beta^{f,do}$ Korrelationszeit und Streckungsexponenten des schnellen Prozesses und $\tau_c^{s,do}$ und $\beta^{s,do}$ die des langsamen. Bei der Anpassung sind die beiden Streckungsexponenten auf die Werte $\beta^{f,do} = 1,00$ und $\beta^{s,do} = 0,38$ festgelegt worden. Auf die ermittelten Korrelationszeiten und deren Temperaturabhängigkeit wird in Abschnitt 6.4 näher eingegangen.

6 Diskussion

6.1 Korrelationszeiten und Aktivierungsenergie

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_c für die Gastdynamik mit verschiedenen NMR-Techniken bestimmt werden. Modellunabhängige Ergebnisse für τ_c erhält man mit Hilfe der Messungen des stimulierten Echos (s. Abschnitt 5.1.3). In Abbildung 6.1 sind die durch eine lineare Anpassung von Gleichung 5.4 an die Messdaten gewonnenen Korrelationszeiten in einem Arrheniusdiagramm dargestellt. Zusätzlich lassen sich aus den T_1- und T_2-Minima zwei weitere Werte für τ_c berechnen. Im T_1-Minimum bei 51,5 K gilt $\tau_c = 0,62/\omega_L = 0,62 \cdot 3,42$ ns und im T_2-Minimum bei 32 K gilt $\tau_c = 1/\delta_Q = 1,29$ μs. Die Werte ergeben sich aus $\omega_L = 2\pi \cdot 46,223$ MHz und $\delta_Q = 2\pi \cdot 123$ kHz. Alle diese Werte für τ_c liegen in der Arrheniusauftragung auf einer Geraden anhand deren Steigung die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann. Durch Anpassung der Arrheniusbeziehung $\tau_c = \tau_0 \cdot \exp(E_A/T)$ an die Messwerte folgt:

$$E_A = 496 \text{ K} \pm 12 \text{ K} = 3,79 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \pm 0,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

und

$$\tau_0 = 3,78 \cdot 10^{-12} \text{ s} \pm 0,07 \cdot 10^{-12} \text{ s}.$$

In der Hochtemperaturnäherung ($1/\tau_c >> \omega_L$) gilt $1/T_1 = \frac{2}{3}\tilde{\delta}^2_{eff}\tau_c$. Aus diesem Zusammenhang lässt sich unter der Annahme eines mittleren Kopplungsparameters δ^2_{eff} auch in einem Temperaturbereich zwischen 60 K und 110 K testen, ob die gemessenen T_1 Werte mit dem ermittelten Arrheniusverhalten im Einklang stehen. In Abbildung 6.1 sind die für eine mittlere Kopplung von $\tilde{\delta}_{eff} = 2\pi \cdot 31$ kHz berechneten Korrelationszeiten eingetragen. Diese Werte liegen auf der Arrheniusgeraden, die mit den anderen Messsmethoden ermittelt worden sind. Weiterhin stimmt die verwendete mittlere Kopplung gut mit den separat bestimmten Werten für $\sigma/2\pi$ in dem angegebenen Temperaturbereich überein. Der Wert $\tilde{\delta}_{eff}/\sqrt{5} \approx 2\pi \cdot 14$ kHz entspricht ungefähr dem Mittelwert der Varianz in dem entsprechenden Temperaturbereich.

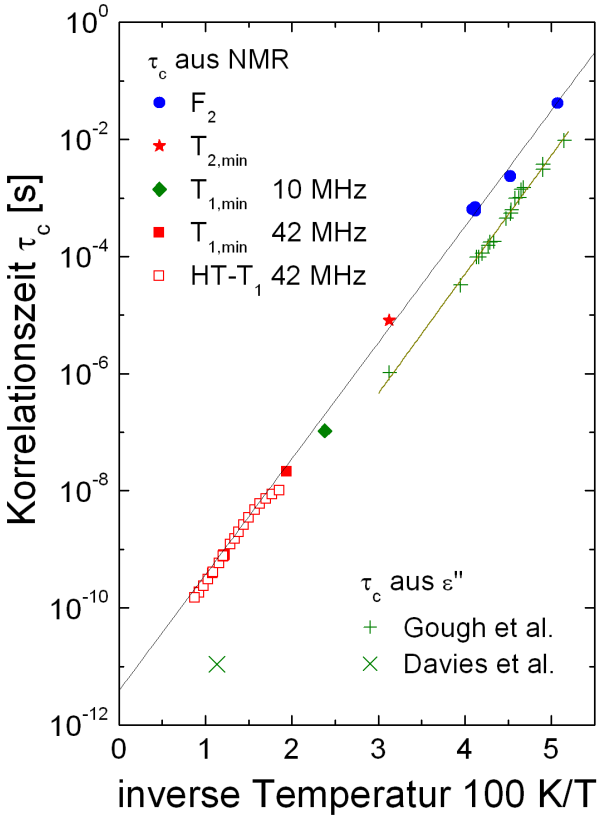


Abbildung 6.1: *Arrheniusauftragung der ermittelten Korrelationszeiten für die Gastdynamik im TDF-Hydrat-Clathrat. Die Korrelationszeit aus dem T_1-Minimum für $\nu_L = 10$ MHz wurde aus [Dav78] ermittelt. Die Dielektrikdaten entstammen [Gou71] und [Dav68].*

6.2 Korrelationszeiten-Verteilung

Die mit dem stimulierten Echo gemessenen Korrelationsfunktionen zeigen eine starke Abweichung von einem exponentiellen Verhalten. (s. Abschnitt 5.1.3) Dies kann auf eine Verteilung von Korrelationszeiten der Gastdynamik hindeuten. Der Grund dafür liegt in der großen Anzahl möglicher Käfigpotentiale, die die Dynamik der THF-Molekül unterschiedlich beeinflussen. In Abhängigkeit von der Anordnung der Wassermoleküle auf dem Gitter kann die Reorientierung der Gäste unterschiedlich stark eingeschränkt werden. Daraus resultiert eine endlich breite Verteilung von Korrelationszeiten $g(\tau_c)$. Auch die Ergebnisse der T_1-Messungen deuten auf eine solche Verteilung hin. Die Spin-Gitter-Relaxation weicht von einem exponentiellen Verhalten ab, wenn die Korrelationszeit der Gitterdynamik länger als die Relaxationszeit T_1 der Gäste wird [Kir00]. Dies ist bei einer Temperatur von etwa 100 K erkennbar. Oberhalb dieser Temperatur führt die schnelle Dynamik auf dem Gitter zu einem Mittelungseffekt und somit zu einer Wiederherstellung der Ergodizität, so dass experimentell nur ein effektives Käfigpotential auf der Zeitskala der Spin-Gitter-Relaxation des Gastes erkennbar ist. In dem Temperaturbereich in dem T_1 kürzer als die Korrelationszeiten der Gitterdynamik ist, werden die verschiedenen Käfigpotentiale durch einen nichtexponentiellen, T_1-Verlauf erkennbar. Das der Parameter ν mit fallender Temperatur unter 100 K nicht

stetig zunimmt, sondern zwischen 70 K und 35 K wieder kleiner wird, lässt sich durch das T_1-Minimum bei 50 K erklären. In der Nähe dieses Minimums führen stark unterschiedliche Korrelationszeiten τ_c zu nur leicht unterschiedlichen T_1-Zeiten (s. Abbildung 3.4). Dadurch erscheint die Verteilung von T_1 Zeiten in diesem Bereich schmaler, auch wenn die Korrelationszeitenverteilung $g(\tau_c)$ unverändert ist. Im folgenden wird aus den Messungen der Spin-Gitter-Relaxationskurven die Verteilungsbreite Δ von $g(\tau_c)$ abgeschätzt. Wie in Abschnitt 5.1.1 erläutert, ließen sich an die Spin-Gitter-Relaxationskurven in einem Temperaturbereich zwischen 15 und 55 K nur bimodale Kohlrauschfunktionen anpassen. Anhand der Temperaturabhängigkeit des schnellen Anteils R_f der Spin-Gitter-Relaxation lässt sich die Breite der zugrunde liegenden Korrelationszeitenverteilung abschätzen. Dazu wird angenommen, dass nur Komponenten mit einer Korrelationszeit $\tau_c < \delta_Q^{-1}$ zu R_f beitragen. Mit einer Verteilung $G(\ln \tau_c, T)$ folgt daraus für R_f:

$$R_f(T) = \int_{-\infty}^{\ln \delta_Q^{-1}} G(\ln \tau_c, T) \mathrm{d} \ln \tau_c. \tag{6.1}$$

Unter Annahme einer gaußförmigen Verteilung

$$G(\ln \tau_c, T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[\frac{-(\ln \tau_c - \ln \tau_m(T))^2}{2\Delta^2}\right] \tag{6.2}$$

gilt:

$$R_f(T) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\mathrm{erf}\left[\frac{\ln \frac{1}{\delta_Q} - \ln \tau_m(T)}{\sqrt{2}\Delta}\right]. \tag{6.3}$$

Die Zeit τ_m steht für die mittlere Korrelationszeit von $G(\ln \tau_c, T)$ und Δ für die dekadische Breite der Verteilung. Anhand der Arrheniusabhängigkeit der Korrelationszeit aus Abschnitt 6.1 ist $\tau_m(T)$ bekannt. Damit geht als einzige variable Größe in $R_f(T)$ die Verteilungsbreite Δ ein. Der Verlauf von $R_f(T)$ ist für verschiedene Werte von Δ in Abbildung 6.2 aufgetragen. Zusätzlich sind die experimentellen Ergebnisse für R_f dargestellt. Der Vergleich der verschiedenen Verläufe zeigt für $\Delta = 3$ die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Daten. Aus dem Kohlrauschparameter $\beta_\tau \approx 0,3$ der stimulierten Echo Messungen lässt sich eine dekadische Breite von 3,6 berechnen. [Böh94]
Die Abweichung der experimentellen Daten von dem theoretischen Verlauf bei 30 K könnte aus einer unterschiedlich wirkenden T_2-Reduktion auf die Signalamplituden der beiden Komponenten folgen. In den Messungen der Spin-Spin-Relaxationszeit der KOH-dotierten Proben zeigt sich ein solches unterschiedliches Verhalten zwischen den Anteilen der protonenungeordneten und protonengeordneten Phasen. Allerdings konnte dies im undotierten System nicht nachgewiesen werden.
Da der Verlauf von R_f in Abhängigkeit von der Temperatur damit durch eine Verteilung von Korrelationszeiten erklärt werden kann, lässt sich daraus direkt auf eine Heterogenität der Dynamik schließen. Das Ergebnis der F_4-Korrelationsfunktion, lässt zudem den Schluss zu, dass es sich hierbei um eine statische Heterogenität handelt. Dies steht mit der Erklä-

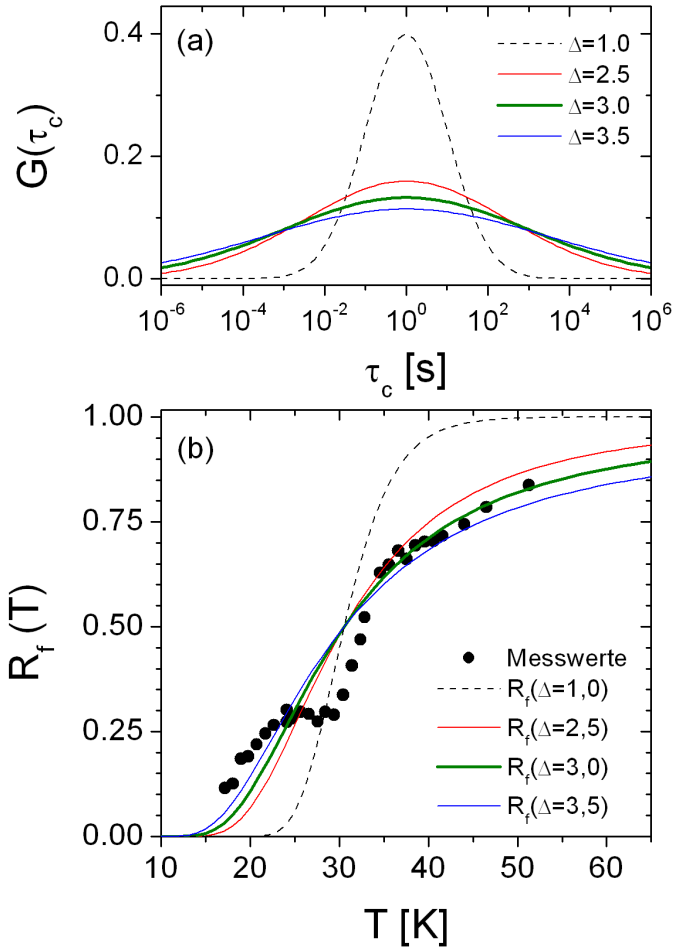


Abbildung 6.2: *(a) Auftragung der Verteilungsfunktionen $G(\tau_c)$ für verschiedenen Verteilungsbreiten Δ. (b) Anhand Gleichung 6.3 berechneter Anteil der schnellen T_1-Komponente R_f für die in (a) dargestellten Korrelationszeitenvertielungen. Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Daten folgt für $\Delta = 3$.*

rung im Einklang, dass die Korrelationszeit eines THF-Moleküls durch die Anordnung der Wassermoleküle auf dem umgebenden Käfig dominiert wird. Deren Anordnung bleibt bei Temperaturen unter 50 K auf der Zeitskala der durchgeführten Experimente unverändert und führt zu einer statischen Heterogenität der Dynamik.

6.3 Anisotropie der Gastdynamik

An dieser Stelle sollen die bisherigen Ergebnisse in Bezug auf die Geometrie der Reorientierungsdynamik der THF-Moleküle zusammengefasst werden. Die endliche Linienbreite der Festkörperechospektren bis hin zu Temperaturen von über 200 K deutet auf einen anisotropen Anteil der Dynamik hin. Genauere Hinweise für die Reorintierungsgeometrie liefern die evolutionszeitabhängigen Messungen des stimulierten Echos bei konstanten Temperaturen. Dazu wurde an die gemessenen Zerfallskurven eine Kohlrauschfunktion mit multiplikativ enthaltenen bimodalen T_1-Dämpfungsterm angepasst (s. Gleichung 5.4). In Abbildung 6.3 sind

die Korrelationszeit τ_c und der Plateauwert $Z = M_p/(M_p + M_\tau)$ gegen die Evolutionszeit t_p aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Korrelationszeiten für $T > 20$ K keine sehr starke

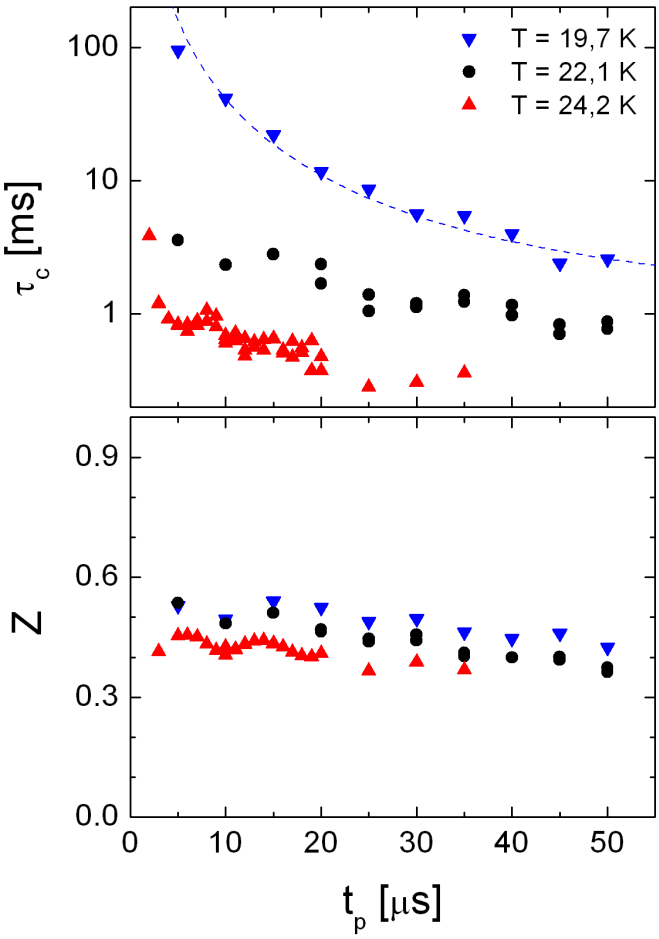


Abbildung 6.3: *Auftragung der aus einer Anpassung einer Kohlrauschfunktion an die gemessenen Zerfallskurven des stimulierten Echos gewonnenen Parameter τ_c und Plateauwert Z in Abhängigkeit von der Evolutionszeit t_p für drei verschiedene Temperaturen.*

t_p-Abhängigkeit zeigen. Daraus lässt sich eine Reorientierungsdynamik mit einem dominierenden Anteil von großen Sprungwinkeln ableiten. Bei 19,7 K sind die Korrelationszeiten proprotional zu t_p^{-2} was eher auf einen diffusiven Prozess hindeutet. Dies könnte durch Spindiffusion hervorgerufen sein.

Der Plateauwert Z zeigt keine starke Temperaturabhängigkeit und liegt immer bei einem Wert von $0,45 \pm 0,10$. Im Gegensatz zu der Interpretation von $Z^{-1}(t_p \to \infty) = n$ als Anzahl von magnetisch unterscheidbaren erreichbaren Orientierungen der CD-Bindungsachsen, wie sie häufig direkt anwendbar ist, folgt aus den ermittelten Messwerten kein ganzzahliger Wert für n. Das dies auch nicht auf ein Artefakt der Messmethode beruht, zeigt der direkte Vergleich mit einem Alignment-Experiment (s. Abschnitt 5.1.3). Vielmehr wäre der Wert von Z auch damit kompatibel, dass einige THF-Moleküle zwei Orientierungen in dem hexakaidrischen Käfig einnehmen können und andere drei. Für den mittleren Wert von 0,45 würde

in diesem Szenario folgen, dass in etwa für 75% der Gäste zwei und für 25% der Gäste drei Orientierungen erreichbar sind. Aus der leichten Abnahme von Z mit steigender Temperatur lässt sich zudem auf eine im Durchschnitt zunehmende Anzahl von möglichen Orientierungen schließen. Dieses Verhalten lässt sich wieder mit den unterschiedlichen und bei diesen Temperaturen statischen Käfigpotentialen, in denen sich die THF-Moleküle befinden, begründen.

6.4 Einfrieren der Gastdynamik im KOH-dotierten Clathrat

Weitere Hinweise auf die Gastdynamik konnten aus den Messungen an dem KOH-dotierten System gewonnen werden. Wie schon in Abschnitt 5.3 erwähnt, konnte in diesem System der Phasenübergang in die protonengeordente Phase anhand von verschiedenen Messungen an den deuterierten Gästen beobachtet werden. Die mittlere Übergangstemperatur T_t liegt bei 60 K und entspricht in guter Näherung der kalorimetrisch bestimmten Übergangstemperatur von 61,9 K [Yam87]. Unterhalb von T_t zeigt sich das schon im undotierten Clathrat beobachtbare bimodale Verhalten der Spin-Gitter-Relaxation. Im Gegensatz zu der undotierten Probe nimmt der Anteil der langsamen Relaxationskomponente bei Unterschreiten der Phasenübergangstemperatur sprunghaft einen Wert an, der von der Kühlrate abhängt. Dies lässt dadurch interpretieren, dass mit der langsamen T_1-Komponente der Signalbeitrag von THF-Molekülen verknüpft ist, die von einem protonengeordneten Käfig umgeben sind. Innerhalb solcher Käfige erfahren die Gastmoleküle ein stärker anisotropes Käfigpotential, das zu einer stärkeren Einschränkung ihrer Dynamik führt. Damit erlaubt die NMR aus den Gewichtsfaktoren der bimodalen Spin-Gitter-Relaxationskurven den Anteil der protonengeordneten Phase zu bestimmen.
Eine direkte Ermittlung der Korrelationszeiten τ_c^{do} unterhalb der Übergangstemperatur ist mit Hilfe von stimulierten Echos möglich. Wie schon in Abschnitt 5.3.4 erwähnt, zeigen die mit dieser Methode gemessenen Zerfallskurven einen zweikomponentigen Zerfall. In Abbildung 6.4 sind die daraus ermittelten Korrelationszeiten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die langsamere Korrelationszeit $\tau_c^{s,do}$ mit der langsameren Relaxationszeit T_1^o zusammenfällt. Das kann auf eine falsche Berücksichtigung der bimodalen Spin-Gitter-Relaxation in der Auswertung des stimulierten Echos hindeuten. Im folgenden wird daher nur auf die Korrelationszeiten des schnelleren Prozesses eingegangen. Ein Vergleich mit den Korrelationszeiten des undotierten Systems zeigt, dass die Bewegung der THF-Moleküle in der teilweise protonengeordneten Phase zwar um den Faktor 10^4 langsamer abläuft, aber die Energiebarriere einen ähnlichen Wert besitzt. Die Aktivierungsenergie liegt bei $E_A = 420$ K ± 100 K mit einem Vorfaktor von $\tau_0 = 1,23 \cdot 10^{-8}$ s $\pm 0,18 \cdot 10^{-8}$ s. Der Grund für die große Ungenauigkeit in der Aktivierungsenergie ist die begrenzte Anzahl von Messpunkten, die zudem in einem relativ kleinen Temperaturintervall aufgenommen wurden.
Die sprunghafte Verlangsamung der Dynamik in den protonengeordneten Bereichen lässt sich auch anhand einer starken Reduktion der gaußförmigen spektralen Linienanteile erkennen. In den folgenden Abschnitten wird auf diese Art der Linienformänderung näher eingegangen und ein Bewegungsmodell gesucht, dass sowohl die Gaußform der Spektren als auch die kontinuierliche Reduktion der Varianz bis hin zu Temperaturen von T=200 K erklärt.

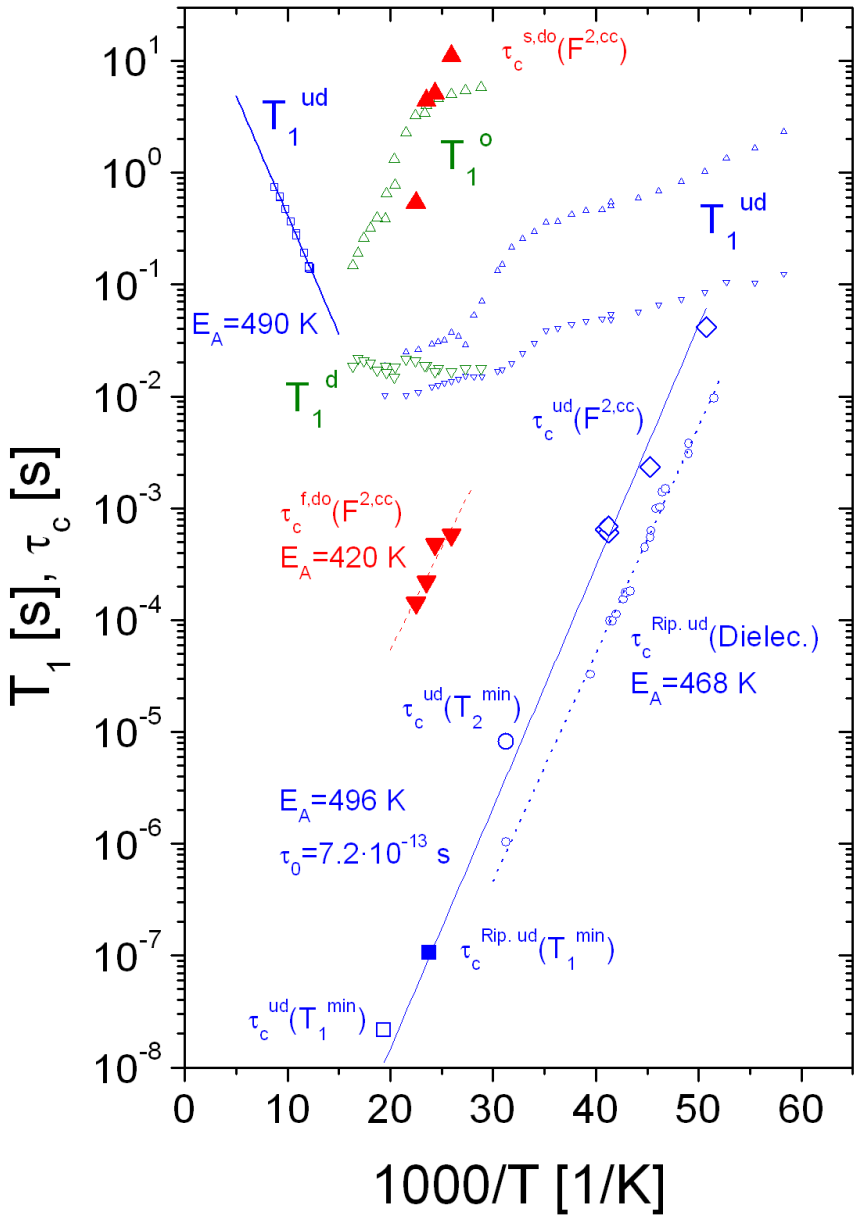


Abbildung 6.4: *Korrelationszeiten und Spin-Gitter-Relaxationszeiten für die Gastdynamik im KOH-dotierten Clathrat (rot und grün dargestellt) im Vergleich mit den gemessenen Daten im undotierten Clathrat (blau dargestellt).*

6.5 Einfluss der Pseudorotation

In diesem Abschnitt wird die Pseudorotation als mögliche Reorientierungsgeometrie betrachtet. Dieser intramolekulare Bewegungsmechanismus wurde als Ursache für die Gaußform der ^{2}H-NMR Spektren genannt. [Mei79] Das hier für die Beschreibung der Bewegung benutzte geometrische Modell von Geise et al. [Gei69] ist im Anhang genauer erläutert. 8.1 Anhand dieses Modells ist es möglich die Reorientierungsdynamik einer CD-Bindung zu berechnen und somit Rückschlüsse auf die ^{2}H-NMR Spektren zu ziehen. Dazu wurden sowohl Random-Walk-Simulationen (s. Abschnitt 3.6) als auch die Methode der effektiven EFG-Tensoren (s. Abschnitt 3.3.3) verwendet.
Die stabilsten Konformationen des THF-Moleküls sind die sogenannten C_2 und C_s Konformationen. Sie ergeben sich aus dem geometrischen Modell bei Phasenwinkeln von $\phi = 0°$ und $\phi = 180°$ für die C_s Symmetrie sowie $\phi = 90°$ und $\phi = 270°$ für die C_2 Symmetrie. Diese vier Konformationen sind in Abbildung 6.5 dargestellt.
Die Random-Walk-Simulationen wurden mit festen Sprungzeiten zwischen diesen vier sta-

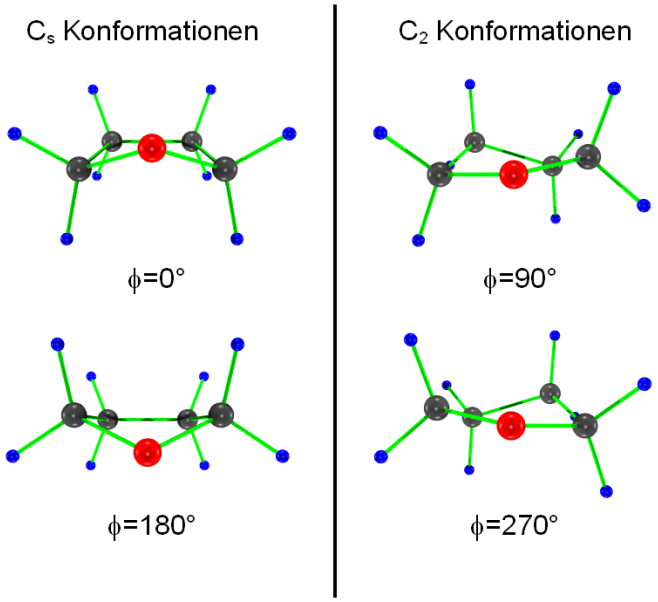


Abbildung 6.5: *Die energetisch stabilsten Konformationen des THF-Moleküls C_s und C_2. Der angegebene Winkel ϕ ist der im geometrischen Modell verwendete Pseudorotationswinkel.*

bilsten Einstellungen des THF-Moleküls durchgeführt. Die Reihenfolge der Konformationen war zudem fest vorgegeben ($\phi = 0° \rightarrow \phi = 90° \rightarrow \phi = 180° \rightarrow \phi = 270° \rightarrow \phi = 0°$). Bei der Variation der Sprungzeit ergab sich nur eine kleine Verringerung der spektralen Varianz σ. Deren Gesamtreduktion beträgt zwischen statischem und schnellem Grenzfall knapp 15%. Der Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Daten ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Bei der Skalierung der Simulationswerte wurde ein Anisotropieparameter von $\delta_Q = 2\pi{\cdot}121$ kHz angenommen. Die Sprungzeiten wurden aus einer Arrheniusfunktion mit $E_A = 4,12$ kJ/mol und $\tau_0 = 7,2 \times 10^{-13}$ s berechnet. Die geringe Veränderung von σ lässt sich auch am Spektrum des schnellen Grenzfalls erkennnen. Dieses wurde mit Hilfe eines

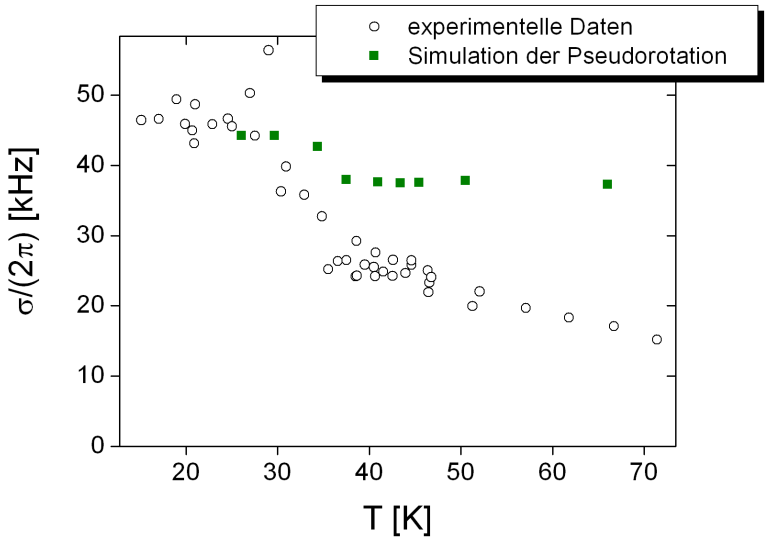


Abbildung 6.6: *Spektrale Varianz σ für die Pseudorotation in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte wurden mit Hilfe von Random-Walk-Simulationen ermittelt, bei denen die Sprungzeiten zwischen den Konformationseinstellungen aus einer Arrheniusgleichung mit $E_A = 4,12$ kJ/mol und $\tau_0 = 7,2 \times 10^{-13}$ s berechnet wurden.*

effektiven EFG-Tensors berechnet. In diesem Fall besteht der effektive Tensor $\overline{\hat{V}}_{ges}$ aus acht einzelnen Tensoren die sich aus der Dynamik der acht CD-Bindungsachsen ergeben. Dabei sind die effektiven EFG-Tensoren der ortho-Wasserstoffatome entartet. Gleiches gilt für die der meta-Wasserstoffatome. Das Gesamtspektrum erhält man in diesem Fall aus einer Superposition zweier Spektren, deren δ_{eff} und η_{eff} aus den zwei unterscheidbaren Tensoren $\overline{\hat{V}}_{ortho}$ und $\overline{\hat{V}}_{meta}$ bestimmt werden können. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. In

Wasserstoffposition	δ_{eff}	η_{eff}
ortho	0,83·δ_Q	0,20
meta	0,86·δ_Q	0,17

Tabelle 6.1: *Effektive Anisotropie- und Asymmetrieparameter der zwei unterscheidbaren CD-Bindungsdynamiken bei der Pseudorotation.*

Abbildung 6.7 sind die beiden unabhängig ermittelten Spektren für den schnellen Grenzfall dargestellt. Die Sprungzeit für die Random-Walk-Simulationen betrug hier $0.001 \cdot \delta_Q^{-1}$. Die beiden Spektren passen sehr gut überein, haben jedoch keinerlei Ähnlichkeit mit einer Gauß-Funktion. Sie gleichen eher einem Zwei-Platz-Sprung der CD-Bindungsachse mit kleinem Öffnungswinkel. Diese Ähnlichkeit lässt sich auch anhand Abbildung 6.8 verdeutlichen. Die ermittelten Werte von δ_{eff} und η_{eff} in Tabelle 6.1 entsprächen einem Zwei-Platz-Sprung mit einem Öffnungswinkel zwischen 30° und 40° ([SR94] S.34). Diese Werte sind mit den Öffnungswinkeln der verzerrten Koni vergleichbar.
Abschließend lässt sich damit die Pseudorotation als Begründung für die gaußförmige Spektrenform ausschließen. Auch die Reduktion der Varianz der Spektren zu hohen Temperaturen ist zu klein im Vergleich zu den experimentellen Werten.

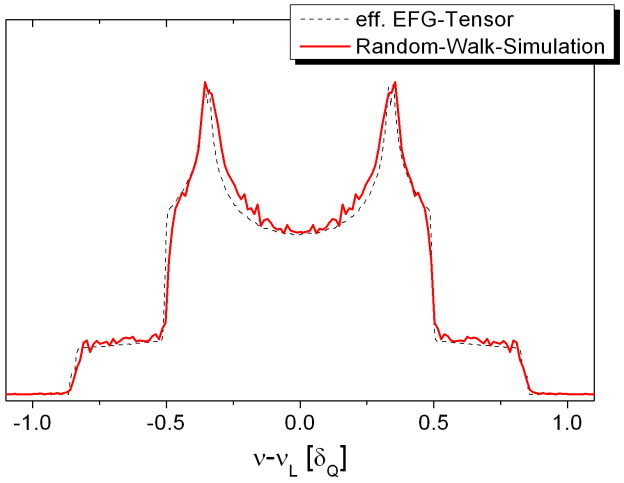


Abbildung 6.7: *Spektren für die Pseudorotation im schnellen Grenzfall. Die beiden Linienformen wurden unabhängig durch Random-Walk-Simulationen und effektive EFG-Tensoren ermittelt.*

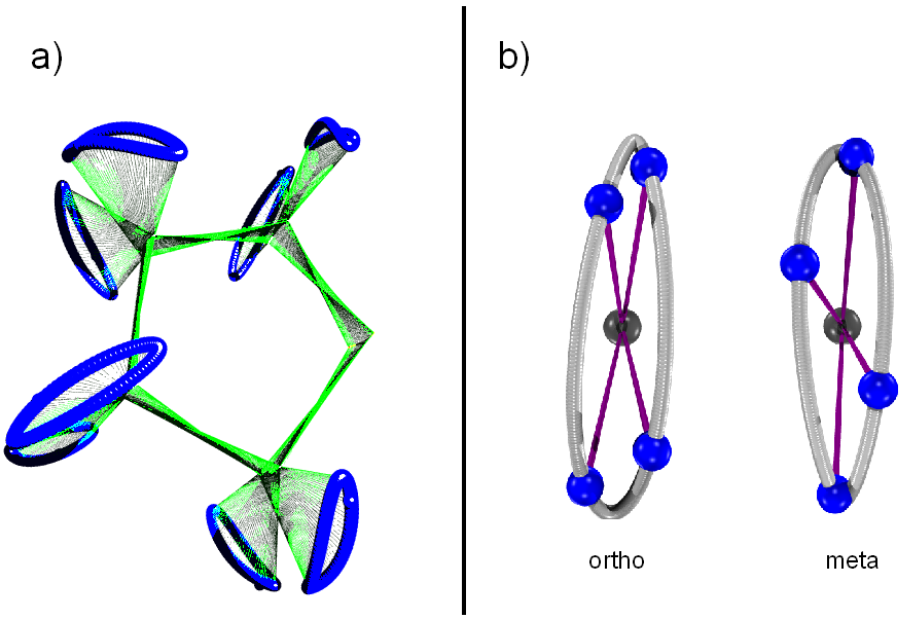


Abbildung 6.8: *a) Überlagerung aller Konformationseinstellungen bei einer freien Pseudorotation des THF-Moleküls. Zu Gunsten einer besseren Übersichtlichkeit sind nur die kovalenten Bindungen und die Positionen der Wasserstoffatome dargestellt. Anhand der Grafik ist eine konusähnliche Dynamik der CD-Bindungsachsen erkennbar. b) Darstellung zweier Koni aus Sicht des jeweiligen kovalent gebundenen Kohlenstoffatoms. Der Blick ist auf den Schwerpunkt der Wasserstoffpositionen während der Pseudorotation gerichtet. Die erkennbaren Koni sind stark gestaucht, sodass die Sprunggeometrie zwischen den stabilen Konformationen C_2 und C_s einem Zwei-Platz Sprung ähnelt.*

6.6 Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Wirts- und Gastmolekülen

Eine weitere mögliche Begründung für die breiten gaußförmigen Spektren lieferten Ba et al. [Ba99] durch ihre Interpretation der Ergebnisse einer speziellen NMR Technik. Aus so genannten „Quadrupol-Echo Doppel-Resonanz“ (QEDOR) Messungen schlossen sie auf einen großen Einfluss der heteronuklearen magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Wirts- und Gastmolekülen auf die spektrale Linienform.
Um diese Behauptung zu testen, lässt sich zunächst die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsstärke grob abschätzen. Dazu wurden die maximalen Abmessungen eines THF-Moleküls unter Berücksichtigung seiner stabilen Konformationen C_2 und C_s berechnet, wie es in Abbildung 6.9 dargestellt ist. Die maximale Ausdehnung liegt damit bei 4,12 Å. Für den Van der Waals

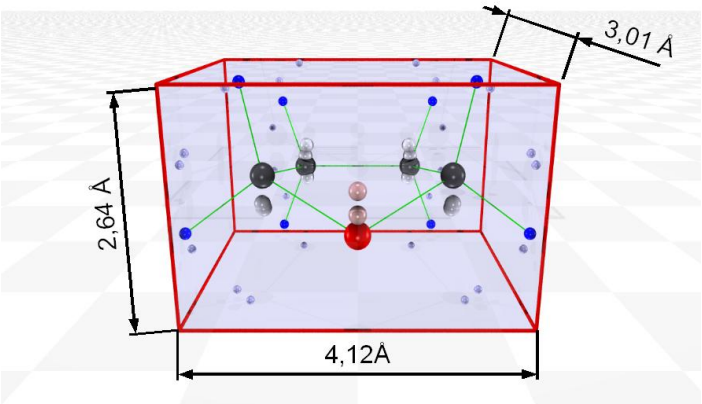


Abbildung 6.9: *Abschätzung der maximalen Ausdehnung eines THF-Moleküls unter Berücksichtigung der stabilen Konformationseinstellungen C_2 und C_s.*

Radius ist in der Literatur ein Wert von 5,9 Å angegeben [Yon95]. Vergleicht man diesen Wert mit dem mittleren Radius der großen Käfige $< r >= 4,7$ Å, dann ergibt sich ein durchschnittlicher Abstand von $r_{HD} = 1,75$ Å zwischen den Wasserstoffatomen von Gast- und Wirtsmolekülen. Mit diesem Abstand kann die Stärke der magnetischen Dipol-Dipol Kopplung abgeschätzt werden:

$$\omega_{HD} = \frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \gamma_H \gamma_D (3\cos^2(\theta_{IS} - 1)) \frac{1}{r_{HD}^3}. \tag{6.4}$$

Mit den Größen $\gamma_D = 4,11 \cdot 10^7 \frac{1}{\mathrm{sT}}$, $\gamma_H = 26,75 \cdot 10^7 \frac{1}{\mathrm{sT}}$, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\mathrm{m \cdot kg}}{\mathrm{s^2 A^2}}$ und $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$Js ergibt sich eine maximale Kopplungsstärke von $\nu_{HD}^{max} = \frac{\omega_{HD}^{max}}{2\pi} \approx 3,4$ kHz. Damit sollte diese Wechselwirkung auch keinen sehr großen Einfluss auf die Form der Festkörperechospektren haben.
Diese Annahme konnte zusätzlich mit Hilfe der Messungen des perdeuterierten Systems bestätigt werden. In diesem Fall reduziert sich die dipolare Kopplungsstärke um den Faktor $\gamma_H/\gamma_D \approx 6$. Würde diese Wechselwirkung einen nicht zu vernachlässigen Anteil an der Varianz der Festkörperechospektren haben, sollte die Spektren in diesem System auch eine gerin-

gere Varianz aufweisen. Durch die große Trennung zwischen den Spin-Gitter-Relaxationszeiten von Gast- und Wirtsdeuteronen (siehe 5.2) sind die Spektren für die Gastmoleküle auch im perdeuterierten System durch teilrelaxierte Messungen separat bestimmbar. In Abbildung 6.10 sind die Linienformen des gitterprotonierten und gitterdeuterierten Systems bei 52 K dargestellt. Schon anhand dieser Abbildung lässt sich erkennen, dass sich die Varianz der

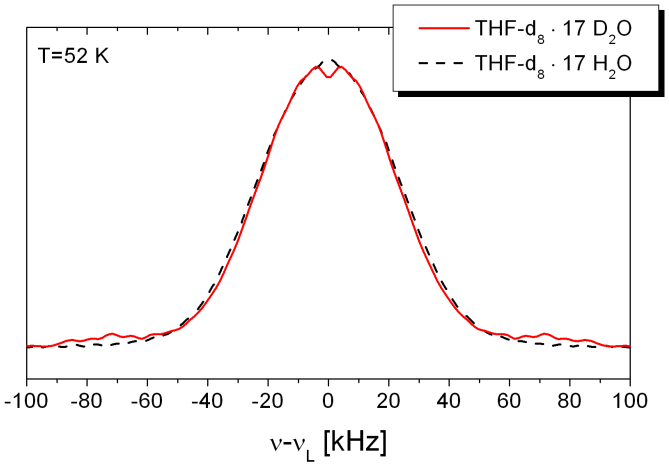


Abbildung 6.10: *Festkörperechospektren der gitterprotonierten und -deuterierten Systeme bei 52 K.*

beiden Messungen nicht wesentlich unterscheidet. Dies reflektiert auch Abbildung 5.4 in der die Varianzen der beiden Systeme gegen die Temperatur aufgetragen sind. Damit lässt sich auch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung als Quelle für die gaußartige Linienform ausschließen.

6.7 Das Oktaeder-Sprungmodell

Sowohl die Pseudorotation als auch die Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen Gast und Gitter können als dominierende Ursache für die spektrale Linienform ausgeschlossen werden. Das gesuchte Bewegungsmodell muss vor allem die große Mittelintensität der Spektren erklären und gleichzeitig große Sprungwinkel aufweisen, wie sie aus den Ergebnissen des stimulierten Echos gefolgert werden. Damit scheint vor allem eine Reorientierungsdynamik mit einer nahezu kubischen Symmetrie in Frage zu kommen. Ein solcher Prozess führt zu einer starken Reduktion des effektiven Anisotropieparameters im schnellen Grenzfall. Aus den Ergebnissen von Neutronenstreuexperimenten an dem THF-Clathrat Hydrat schlossen Yamamuro et al. auf sechs mögliche Orientierungen des THF-Moleküls innerhalb der Käfige [Yam95]. Dabei liegt die Pseudo-C_2 Symmetrieachse des THF-Moleküls entlang einer der sechs [100] Richtungen des Kristalls während die Ringebene das Gastes parallel zu einer der sechs (100) Spiegelebenen des umgebenden Käfigs ausgerichtet ist. Anschaulich zeigen die Orientierungen der C_2-Achse mittig auf eine der sechs Bindungsachsen zwischen zwei Sauerstoffatomen des Käfigs, die an unterschiedlichen Sechserringen des Hexakaiders gebunden sind. In Abbildung 6.11 ist dies schematisch dargestellt. Eine einzig auf diese Orientierungen beruhen-

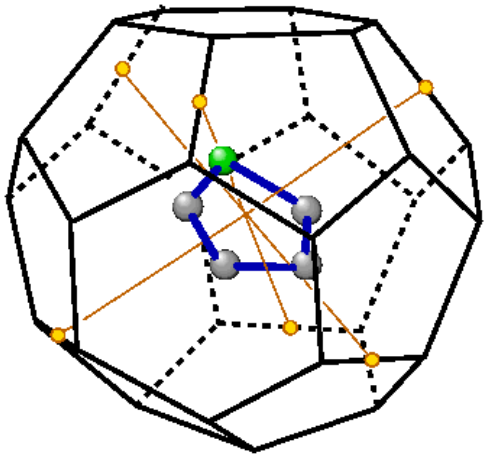


Abbildung 6.11: *Schematische Darstellung der sechs stabilen Orientierungen des THF-Moleküls innerhalb eines hexakaiderförmigen Käfigs der sII Clathratstruktur.*

de Reorientierungsbewegung führt im schnellen Grenzfall aufgrund der perfekten kubischen Symmetrie zu einer vollständigen Unterdrückung der Quadrupolkopplung und ist in Anlehnung an die Messdaten nicht geeignet, die über einen weiten Temperaturbereich monoton abfallende Varianz der spektralen Linienform zu erklären. Es erscheint jedoch auch plausibel, dass die eingefrorene Protonenunordnung auf dem Käfig eine leichte Verzerrung der idealen Orientierungen zur Folge hat. Geht man davon aus, dass das Ether-Sauerstoffatom des THF-Moleküls bei Eingehen einer kurzzeitigen Wasserstoffbrückenbindung [Ala09] in Richtung des auf der O-O Kante befindlichen Wasserstoffatoms gerichtet ist, so ergibt sich aufgrund der Protonenunordnung eine große Anzahl von möglichen Geometrien, die mit den Eisregeln (s. Abschnitt 2.2.2) in Einklang stehen. Eine solche lokale Geometrie bleibt solange für ein THF-Molekül unverändert, wie die Anordnung der Wassermoleküle auf dem umgebenden Käfig statisch ist. In dem untersuchten System ist die Protonenbewegung des Gitters bis hin zu Temperaturen von etwa 200 K eingefroren [Kir00]. Der Vergleich mit Abbildung 5.4 zeigt, dass genau in diesem Temperaturbereich die spektrale Breite mit steigender Temperatur auf einen sehr kleinen Wert abfällt. Die stetige Reduktion in den tieferen Temperaturbereichen lässt sich dadurch erklären, dass mehr und mehr auch energetisch aufwendigere Orientierungen des THF-Moleküls thermisch aktiviert werden.
Im folgenden wird ein Modell für eine verzerrte Oktaedersymmetrie eingeführt, dass in den Random-Walk-Simulationen verwendet wurde. Dieses Modell prägt einem THF-Molekül einen festen Satz von möglichen Orientierungen auf, die es während der zeitlichen Evolution erreichen kann. Die Erzeugung dieser Orientierungen geschieht in drei Schritten, die in Abbildung 6.12 dargestellt sind:

1. Erzeugung von 6 Orientierungen $\vec{r}_i^{id}$ mit einer idealen Oktaedersymmetrie.

2. Zu jedem Entpunkt wird ein zufällig orientierter Vektor $\vec{r}_i^{st}$ hinzuaddiert, dessen Länge aus einer Normalverteilung der Breite σ_{DOC} gezogen wird.

3. Der resultierende Gesamtvektor $\vec{r}_i^{id} + \vec{r}_i^{st}$ wird normiert.

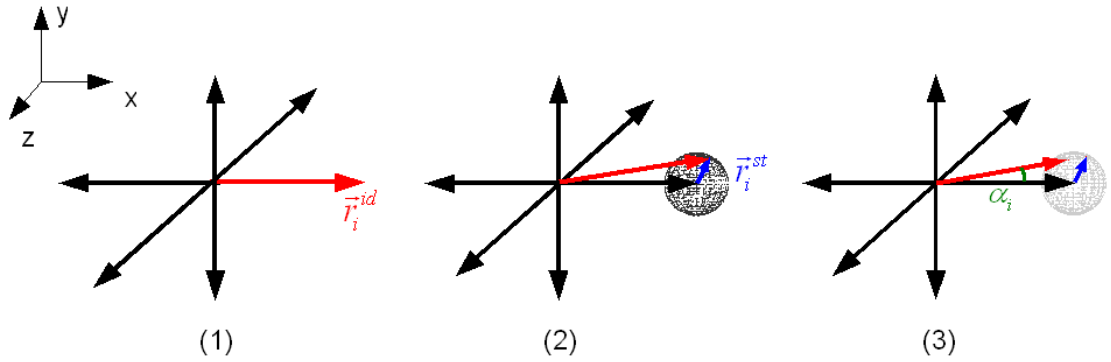


Abbildung 6.12: *Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten schrittweisen Erzeugung einer verzerrten Oktaedersymmetrie. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist hier nur die Manipulation an einer der sechs idealen Orientierungen dargestellt.*

Für die Ermittlung der effektiven EFG-Tensoren nach Abschnitt 8.3 wird auf die Berücksichtigung einer simultanen Pseudorotation, wie es in den später vorgestellten Random-Walk Simulationen der Fall ist, verzichtet. Weiterhin kann hier kann durch eine geeignete Transformation des molekülfesten Koordinatensystems bezüglich einer der acht CD-Bindungsachsen erreicht werden, dass dieser direkt die verzerrten Vektoren $\vec{r}_i^{id} + \vec{r}_i^{st}$ zugewiesen werden können. Die geometrische Struktur des THF-Moleküls geht in diese Berechnungen nicht ein.
Der Winkel zwischen einer idealen und der zugehörigen verzerrten Orientierung wird im folgenden als α_i bezeichnet. Da dieser Winkel bei jeder Erzeugung der 6 Achsen verschieden ist, unterliegt er einer charakteristischen Verteilung wie sie in Abbildung 6.13(a) dargestellt ist. Die aus den Bestimmungen des effektiven EFG-Tensors resultierenden Daten sind aus einem Satz von $1 \cdot 10^6$ Simulationszyklen für jeweils einen Wert von σ_{DOC} ermittelt worden. Im Fall der Random-Walk-Simulationen sind jeweils $3 \cdot 10^5$ Käfigsymmetrien berücksichtigt. Aus der Übereinstimmung der beiden unabhängigen Simulationsmethoden ist zugleich eine einheitliche Geometrieberechnung sichergestellt. Um aus der Verteilung der Winkel α_i einen mittleren effektiven Verzerrungswinkel α_{DOC} zu bestimmen, konnte die Funktion

$$P(\alpha_i) = P(\alpha_0) \exp\left[-\left(\frac{\sigma_{DOC}}{\alpha_{DOC}}\right)\right]^{\sqrt{2}} \tag{6.5}$$

an die Daten angepasst werden. Wie in Abbildung 6.13(b) zu erkennen ist, steigen die Werte für α_{DOC} linear in Abhängigkeit von σ_{DOC} an. Die zusätzlich eingezeichneten Werte aus dem vereinfachten geometrische Zusammenhang

$$\alpha_{DOC} = \arctan(\sigma_{DOC}) \tag{6.6}$$

zeigen eine gute Approxiamtion der Simulationsdaten. Die aus einer Bestimmung der effektiven EFG-Tensoren für eine große Anzahl ($\approx 1 \cdot 10^6$) von verzerrten Oktaedersprüngen gewonnenen zweidimensionalen Verteilungen der Anisotropie- und Asymmetrieparameter sind in

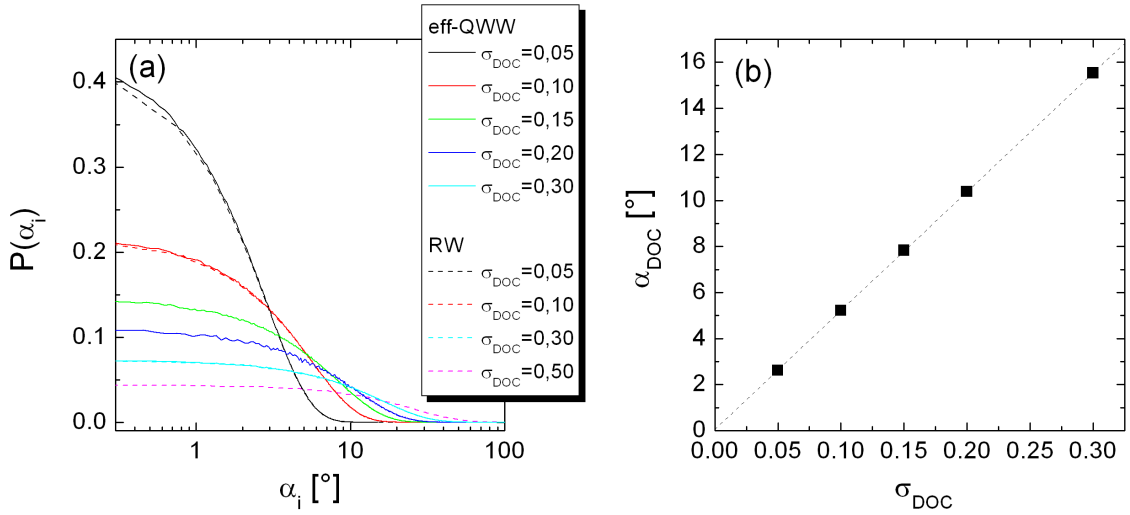


Abbildung 6.13: *(a) zeigt die Winkelverteilung $P(\alpha_i)$ für verschiedene Werte von σ_{DOC}. Aus einer Anpassung von Funktion 6.5 an diese Daten kann ein mittlerer Verzerrungswinkel α_{DOC} bestimmt werden. (b) zeigt die lineare Abhängigkeit der mittleren Verzerrungswinkel von σ_{DOC}. Zusätzlich ist die geometrische Näherung $\alpha_DOC = \arctan(\sigma_{DOC})$ dargestellt.*

Abbildung 6.14 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in der Verteilung der Asymmetrieparameter die Wahrscheinlichkeit für größere Werte von η_{eff} zunimmt. Durch die zusätzliche Verteilung der Anisotropieparameter entstehen Linienformen, die stark den experimentellen Daten ähneln. Dies lässt sich anhand der aus den zweidimensionalen Verteilungen $P(\delta_{eff}, \eta_{eff})$ berechneten Spektren, wie sie in Abbildung 6.15 dargestellt sind, erkennen.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten effektiven Parametern des gemittelten EFG-Tensors, die nur das Szenario des schnellen Grenzfalls wiederspiegeln, erlauben Random-Walk-Simulationen durch die Verwendung unterschiedlicher Sprungraten $\Gamma = \tau_c^{-1}$ zusätzlich die Untersuchung des Bereichs der Linienformänderung. Auf die Implementierung dieses Bewegungsmodells in die Random-Walk-Simulationen wird in Abschnitt 8.4 näher eingegangen. In Abbildung 6.16(a) ist der Verlauf der Varianz σ_ω in Abhängigkeit von der Sprungrate $\Gamma = \tau_c^{-1}$ dargestellt. Über die Arrheniusbeziehung (s. Abschnitt 6.1) ist jeder Sprungrate die zugehörige Temperatur zugeordnet. Anhand der Verläufe der Daten ist das Erreichen eines Platteauwertes für die Linienbreite mit zunehmenden Sprungraten zu erkennen. Die Höhe dieses Platteaus ist abhängig von der Verzerrung der Oktaedersymmetrie σ_{DOC} Dass der Wert gut mit den Werten aus der Ermittlung der effektiven EFG-Tensoren zusammen fällt, zeigt Abbildung 6.16(b). Die geringen Abweichungen zu größeren Werten für die Random-Walk-Simulationen lassen sich dadurch erklären, dass diese nicht bis hin zu so hohen Sprungraten simuliert wurden, als dass der schnelle Grenzfall vollständig erreicht wurde. Weiterhin folgt aus der Abbildung, dass die spektrale Varianz σ_ω für $\Gamma\delta^{-1} \rightarrow \infty$ direkt proportional zu σ_{DOC} ist und somit auch direkt mit einem mittleren Verzerrungswinkel α_{DOC} korreliert ist Einem

gegebenen Wert von σ_ω lässt sich daher ein mittlerer Verzerrungswinkel zuweisen:

$$\alpha_{DOC} \approx 1,67\sigma_\omega{}^\circ/\text{kHz}. \tag{6.7}$$

Damit lassen sich auch zu den experimentell bestimmten Linienbreiten (s. Abbildung 5.4) mittlere Verzerrungswinkel angeben. So liegt zum Beispiel bei 90 K $\sigma/2\pi$ bei etwa 10 kHz, was einem Verzerrungswinkel von circa 17° entspricht.
Die Berücksichtigung einer Korrelationszeitenverteilung wurde in den Random-Walk-Simulationen nicht implementiert. Durch die Überlagerung mit einer zusätzlich Verteilung von Verzerrungen der Oktaedersymmetrie, die aufgrund der Protonenunordnung auf dem Gitters stark anzunhemenden ist, wäre eine genauere Analyse ohnehin nicht möglich.
Ein weiteres Argument für die Annahme der Oktaedersprünge resultiert aus den ermittelten $EISF$-Werten für die Zerfallskurven des stimulierten Echos. Aufgrund der 180° Inversionssymmetrie der Quadrupolkopplung unterscheiden sich effektiv nämlich nur drei Orientierungen in Bezug auf ω_Q, was zu einen Abfall auf einem Drittel der Anfangsamplitude in den Messungen der Zwei-Zeit Korrelationsfunktionen führt. Geht man davon aus, dass die Bewegung der THF-Moleküle in manchen Käfigen weiter eingeschränkt wird und für diese nur ein bis zwei unterscheidbare Orientierungen erreichbar sind, so gilt für den daraus resultierenden Platteauwert:

$$EISF_{eff} = r_1 \cdot \gamma_1 + (1 - r_1) \cdot \gamma_2 \tag{6.8}$$

Darin bezeichnet r_1 den Anteil von Gast-Molekülen, der γ_1^{-1} Orientierungen einnehmen kann und $1-r_1$ den restliche Anteil, der γ_2^{-1} Orientierungen erreichen kann. Bei 20 K liegt der Wert des $EISF$s bei 0,45. Eine mögliche Erklärung dieses Wertes gelingt zum Beispiel, indem dem Anteil r_1 die schnelle T_1-Komponente $R_f \approx 0,25$ zugewiesen wird. Nimmt man weiterhin an, dass der schnellen Komponente drei ($\gamma_1 = 1/3$) und der langsamen zwei Orientierungen ($\gamma_2 = 1/2$) zur Verfügung stehen, ergibt sich der zu den experimentellen Daten kompatible Wert von $EISF_{eff} = 0,46$.

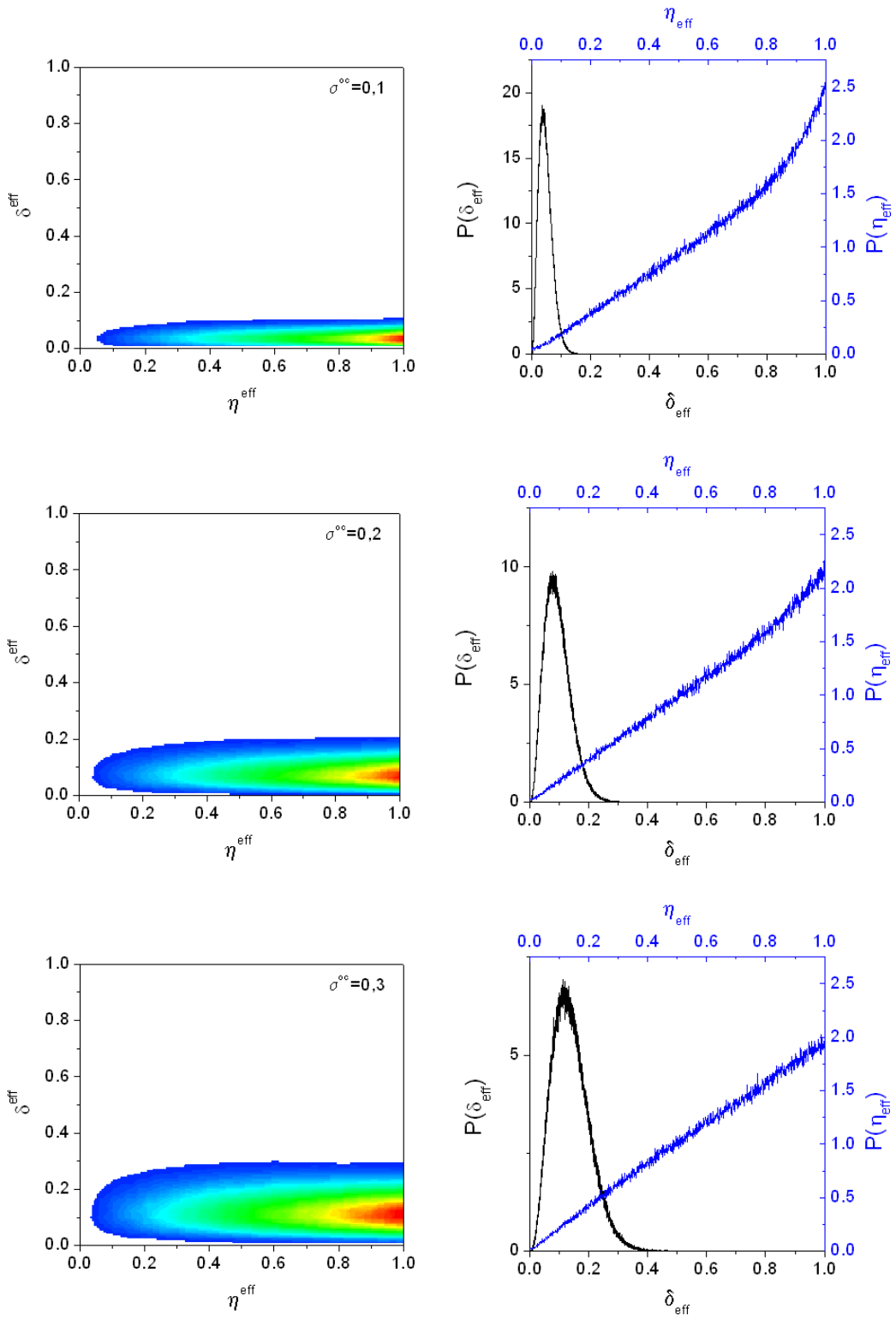


Abbildung 6.14: *Darstellung der zweidimensionalen Verteilungen $P(\delta_{eff}, \eta_{eff})$ für verschiedene Werte von σ_{DOC} und den zugehörigen a priori Wahrscheinlichkeiten $P(\delta_eff)$ beziehungsweise $P(\eta_eff)$. Durch die zu größeren Werten zunehmende Wahrscheinlichkeit von η_{eff} mit einer darüber hinaus überlagerten Verteilung von δ_eff, lässt sich die Entstehung der gaußförmigen Spektren begründen.*

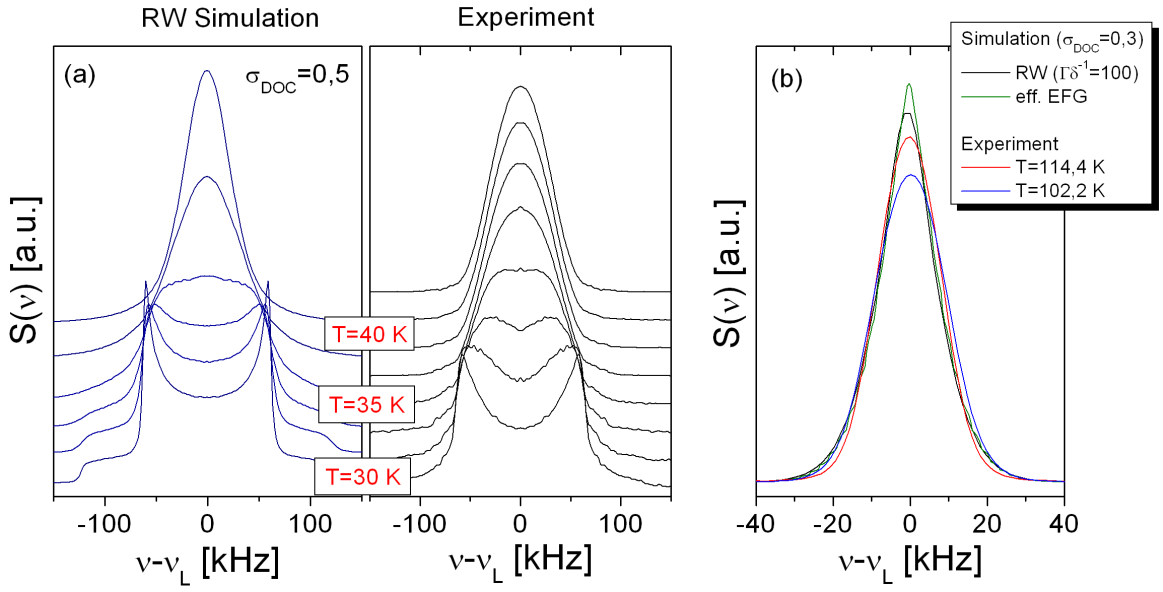


Abbildung 6.15: *(a) Gegenüberstellung von Random-Walk-Simulationen und experimentell bestimmten Festkörperechospektren. Die Temperaturskalierung der simulierten Daten resultiert aus Ausnutzung der Arrheniusbeziehung nach Abschnitt 6.1. (b) Vergleich der spektralen Linienform im schnellen Grenzfall für beide Simulationsmethoden mit experimentellen Spektren bei 102,2 K und 114,4 K.*

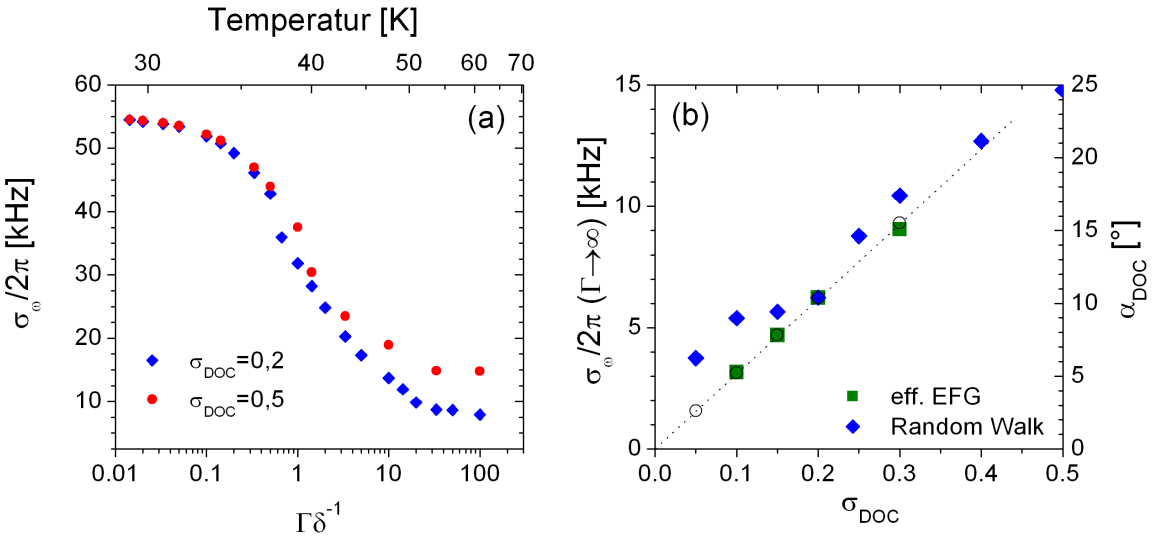


Abbildung 6.16: *(a) Darstellung der Varianz der Spektren aus Random-Walk-Simulationen mit variabler Sprungzeit Γ. Die Temperaturskalierung folgt aus der Umrechnung der inversen Sprungzeit nach dem unabhängig bestimmten Arrheniusvergalten. (b) σ_ω im schnellen Grenzfall in Abhängigkeit des Verzerrungsparameters σ_{DOC} für beide Simulationsmethoden.*

7 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es die Dynamik des Tetrahydrofuran-Moleküls in den hexakaidekaedrischen Käfigen der Clathrat-Hydrat-Struktur zu untersuchen. Die bisher veröffentlichten Arbeiten zu diesem Thema zeigten kein einheitliches Bild im Bezug auf die Reorientierungsdynamik des Gastes.
So wurde auf der Grundlage umfangreicher NMR-Untersuchungen ein Sprungmodell entwickelt, das die lokale Reorientierung von Tetrahydrofuran-Molekülen in den Käfigen der Clathrat-Hydrat-Struktur beschreibt. Das vorgestellte Modell berücksichtigt sowohl die Symmetrie der umgebenden hexakaidekaedrischen Käfige, als auch die Protonenunordnung auf der Gitterstruktur. Dabei stehen dem Gastmolekül sechs, nahezu orthogonal zueinander stehende Orientierungen zur Verfügung. Die Verzerrung der lokalen Oktaedersymmetrie spiegelt den Einfluss der von Käfig zu Käfig unterschiedlichen Anordnung der Protonen in den Wasserstoffbrücken des Hydratgitters wieder.

Die wichtigsten zu diesem Sprungmodell führenden Schritte waren dabei:

Die ^{2}H-NMR-Spektren zeigen eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit. Unterhalb von 20 K ist ein starres Spektrum erkennbar, welches mit zunehmenden Temperaturen an Struktur verliert und durch eine stetige Zunahme der Mittelkomponenten immer mehr einer gaußförmigen Linienform ähnelt. Ab einer Temperatur von 40 K lassen sich in sehr guter Näherung reine Gaußfunktionen an die gemessenen Spektren anpassen. Die Varianz dieser Gaußfunktionen nimmt bis hin zu 200 K kontinuierlich ab. Wie die durchgeführten Random-Walk-Simulationen gezeigt haben, lässt sich die Linienformänderung mit dem eingeführten Modell vollständig beschreiben. Dabei ist die spektrale Varianz oberhalb von 40 K direkt mit dem Grad der Verzerrung der Oktaedersymmetrie korreliert. Die monotone Verringerung der Linienbreite mit steigender Temperatur resultiert aus der thermischen Aktivierung zusätzlicher Orientierungen für die Gastmoleküle innerhalb der Käfige, wodurch die effektive lokale Verzerrung reduziert wird.

Auch die Ergebnisse des stimulierten Echos können qualitativ mit dem vorgestellten Sprungmodell erklärt werden. Die geringe Evolutionszeitabhängigkeit der Zwei-Zeit-Korrelationsfunktionen deutet auf eine Dynamik mit relativ großen Sprungwinkeln hin. Weiterhin folgt aus der hohen Restkorrelation nur eine geringe Anzahl von magnetisch unterscheidbaren Orientierungen für das in den Clathrat-Käfigen eingelagerte Tetrahydrofuran-Molekül.

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Gastdynamik heterogener Natur ist. Diese Aus-

sage resultiert zum einen aus der großen Streckung der Korrelationsfunktionen als auch aus der Temperaturabhängigkeit der beiden Wichtungsanteile zur Beschreibung der Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit. Die dynamische Heterogenität ist statisch, was die gemessenen Vier-Zeit-Korrelationsfunktionen eindeutig belegen.
Diese statische Heterogenität ist mit dem anschaulichen Modell kompatibel, dass sich jedes Gastmolekül in einem anderen Käfigpotential befindet. Zudem ist die lokale Umgebung des Gastes aufgrund der eingefrorenen Protonenunordnung auf dem Gitter statisch.

Weitere wichtige Erkenntnisse folgen aus den Untersuchungen des Phasenübergangs in einem KOH-dotierten Clathrat. So wird beim Übergang in die protonengeordnete Phase der Einfluss der Wassermolekülanordnung auf die Gastdynamik direkt sichtbar. Dies äußert sich vor allem in einer um den Faktor 10^4 verlangsamten Dynamik der Gastmoleküle. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der am Phasenübergang beteiligte Anteil der Probe von der Kühlrate abhängig ist.

Literaturverzeichnis

[Abr61] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961).

[Ala02] L. S. Aladko, Y. A. Dyadin, T. V. Rodionova und I. S. Terekhova. *Clathrate hydrates of tetrabutylammonium and tetraisoamylammonium halides.* J. Struct. Chem. **43**, 990 (2002).

[Ala06] S. Alavi, J. A. Ripmeester und D. D. Klug. *Molecular-dynamics simulations of binary structure II hydrogen and tetrahydrofurane clathrates.* J. Chem. Phys. **124**, 014704 (2006).

[Ala07] S. Alavi und J. Ripmeester. *Hydrogen-gas migration through clathrate hydrate cages.* Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 6102 (2007).

[Ala09] S. Alavi, R. Susilo und J. A. Ripmeester. *Linking microscopic guest properties to macroscopic observables in clathrate hydrates: Guest-host hydrogen bonding.* J. Chem. Phys. **130**, 174501 (2009).

[Alb89] C. Albayrak, M. D. Zeidler, R. Küchler und O. Kanert. *NMR relaxation of tetrahydrofuran in clathrate hydrate.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93**, 1119 (1989).

[Ast41] J. G. Aston, S. C. Schumann, H. L. Fink und P. M. Doty. *The structure of alicyclic compounds.* J. Am. Chem. Soc. **63**, 2029 (1941).

[Ba99] Y. Ba, C. I. Ratcliffe und J. A. Ripmeester. *Quadrupolar echo double resonance (QEDOR) and solid echo double resonance (SOLEDOR) NMR.* Chem. Phys. Lett. **299**, 201 (1999).

[Ber33] J. D. Bernal und R. H. Fowler. *A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions.* J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).

[Böh94] R. Böhmer. *Non-linearity and non-exponentiality of primary relaxations.* J. Non-Cryst. Solids **172-174**, 628 (1994).

[Böh98] R. Böhmer und G. Hinze. *Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuteron nuclear magnetic resonance spectroscopy.* J. Chem. Phys. **109**, 241 (1998).

[Böh01] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und E. Rössler. *Dynamics of supercooled liquids and glassy solids.* Progr. Nucl. Magn. Reson. Spec. **39**, 191 (2001).

[Böh08] R. Böhmer, S. Faske und B. Geil. *Mistimed stimulated echoes and distorted spin-alignment spectra of powdered solids.* Solid State Nucl. Magn. Reson. **34**, 32 (2008).

[Bio06] B. BioSpin. *Almanac 2006* (Bruker BioSpin, 2006).

[Bje52] N. Bjerrum. *Structure and properties of ice.* Science **115**, 385 (1952).

[Blo48] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound. *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption.* Phys. Rev. **73**, 679 (1948).

[Blo80] M. Bloom, J. H. Davis und M. I. Valic. *Spectral distortion due to finite pulse widths in ^{2}H-NMR.* Can. J. Phys. **58**, 1510 (1980).

[BV01] M. Bach-Verges, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, M. Zugic und C. A. Koh. *Dynamic properties of the tetrahydrofuran clathrate hydrate, investigated by solid state ^{2}H-NMR spectroscopy.* J. Phys. Chem. B **105**, 2699 (2001).

[Cor95] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell und P. A. Kollman. *A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules.* J. Am. Chem. Soc. **117**, 5179 (1995).

[Cow99] J. P. Cowin, A. A. Tsekouras, M. J. Iedema, K. Wu und G. B. Ellison. *Immobility of protons in ice from 30 to 190 K.* Nature **398**, 405 (1999).

[Dav11] H. Davy. *On a combination of oxymuriatic gas and oxygene gas.* Phil. Trans. Roy. Soc. **101**, 155 (1811).

[Dav64] D. W. Davidson, M. M. Davies und K. Williams. *Dielectric absorption and molecular motion in gas hydrates.* J. Chem. Phys. **40**, 3449 (1964).

[Dav68] M. Davies und K. Williams. *Dielectric relaxation in clathrates.* Trans. Faraday Soc. **64**, 529 (1968).

[Dav71] D. W. Davidson. *The motion of guest molecules in clathrate hydrates.* Can. J. Chem. **49**, 1224 (1971).

[Dav72] R. Davidson und P. A. Warsop. *Energy levels for pseudorotation and their application to cyclopentane, tetrahydrofuran and 1,3-dioxolan.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **68**, 1875 (1972).

[Dav76] J. H. Davis, K. R. Jeffrey, M. Bloom, M. I. Valic und T. P. Higgs. *Quadrupolar echo deuteron magnetic resonance spectroscopy in ordered hydrocarbon chains.* Chem. Phys. Lett. **42**, 390 (1976).

[Dav78] D. W. Davidson, S. K. Garg und J. A. Ripmeester. *NMR behavior of the clathrate hydrate of tetrahydrofuran. II. deuterium measurements.* J. Magn. Reson. **31**, 399 (1978).

[Dav83] J. Davis. *The description of membrane lipid conformation, order and dynamics by ^{2}H-NMR.* Biochimica et Biophysica Acta (Reviews on Biomembranes) **737**, 117 (1983).

[Dic03] G. R. Dickens. *Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor.* Earth Planet. Sci. Lett. **213**, 169 (2003).

[Duc07] N. H. Duc, F. Chauvy und J. M. Herri. *CO_2 capture by hydrate crystallization - a potential solution for gas emission of steelmaking industry.* Energy Conversion And Management **48**, 1313 (2007).

[Duf08] P. Duffy, J. A. Sordo und F. Wang. *Valence orbital response to pseudorotation of tetrahydrofuran: A snapshot using dual space analysis.* J. Chem. Phys. **128**, 125102 (2008).

[DW83] M. W. C. Dharma-Wardana. *The thermal conductivity of the ice polymorphs and the ice clathrates.* J. Phys. Chem. **87**, 4185 (1983).

[Est90] A. L. Esteban, M. P. Galache, E. Diez, J. S. Fabian und F. J. Bermejo. *Dependence of the dipolar couplings of tetrahydrofuran on the pseudorotation parameters.* Mol. Phys. **69**, 429 (1990).

[Fas07] S. Faske. *Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Dynamik und Struktur in glasigen und kristallinen Lithiumionenleitern.* Dissertation, Westfälische Wilhelms Universität Münster (2007).

[Flo04] L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh und E. D. Sloan. *Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate.* Science **306**, 469 (2004).

[Fre71] R. Freeman und H. D. W. Hill. *Fourier transform study of NMR spin-lattice relaxation by „progressive saturation“.* J. Chem. Phys. **54**, 3367 (1971).

[Fuj86] F. Fujara, S. Wefing und H. Spiess. *Dynamics of molecular reorientations: Analogies between quasielastic neutron scattering and deuteron NMR spin alignment.* J. Chem. Phys. **84**, 4579 (1986).

[Fuj92] F. Fujara. *Habilitationsarbeit.* Universität Mainz (1992).

[Fuk81] E. Fukushima und S. B. W. Roeder. *Experimental Pulse NMR* (Addison Wesley Publishing Company, London, 1981).

[Fuk98] H. Fukazawa, S. Mae, S. Ikeda und O. Watanabe. *Proton ordering in antarctic ice observed by Raman and neutron scattering.* Chem. Phys. Lett. **294**, 554 (1998).

[Fuk03] H. Fukazawa, S. Ikeda, M. Oguro, S. M. Bennington und S. Mae. *Phonon dispersion curves in KOD-doped ice observed by neutron scattering.* J. Chem. Phys. **118**, 1577 (2003).

[Gar74] S. K. Garg, D. W. Davidson und J. A. Ripmeester. *NMR behavior of the clathrate hydrate of tetrahydrofuran. i. proton measurements.* J. Magn. Reson. **15**, 295 (1974).

[Gäd07] A. Gädke, M. Rosenstihl, C. Schmitt, H. Stork und N. Nestle. *Damaris - a flexible and open software platform for NMR spectrometer control.* Diffusion Fundamentals **5**, 61 (2007).

[Gei69] H. J. Geise, W. J. Adams und L. S. Bartell. *Electron diffraction study of gaseous tetrahydrofuran.* Tetrahedron **25**, 3045 (1969).

[Gei93] B. Geil. *NMR-Untersuchungen zur Dynamik von ortho-Terphenyl in der unterkühlten Schmelze.* Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1993).

[Gei98] B. Geil, F. Fujara und H. Sillescu. *^{2}H-NMR time domain analysis of ultraslow reorientations in supercooled liquids.* J. Magn. Reson. **130**, 18 (1998).

[Gou71] S. Gough und D. Davidson. *Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on the decomposition.* Can. J. Chem. **49**, 2691 (1971).

[Gut02] C. Gutt, J. Baumert, W. Press, J. S. Tse und S. Janssen. *The vibrational properties of xenon hydrate: An inelastic incoherent neutron scattering study.* J. Chem. Phys. **116**, 3795 (2002).

[Ham34] E. G. Hammerschmidt. *Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines.* Ind. Eng. Chem. **26**, 851 (1934).

[Har83] R. K. Harris. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Pitman Publishing Inc., London, 1983).

[Haw66] R. E. Hawkins und D. W. Davidson. *Dielectric relaxation in the clathrate hydrates of some cyclic ethers.* J. Phys. Chem. **70**, 1889 (1966).

[Hin98a] G. Hinze. *Geometry and time scale of the rotational dynamics in supercooled toluene.* Phys. Rev. **57**, 2010 (1998).

[Hin98b] G. Hinze, R. Böhmer, G. Diezemann und H. Sillescu. *Experimental determination of four-time stimulated echoes in liquids, colloidal suspensions, and crystals.* J. Magn. Reson. **131**, 218 (1998).

[How89] R. Howe und R. W. Whitworth. *A determination of the crystal structure of ice XI.* J. Chem. Phys. **90**, 4450 (1989).

[Hum98] G. Hummer, S. Garde, A. E. García, M. E. Paulaitis und L. R. Pratt. *The pressure dependence of hydrophobic interactions is consistent with the observed pressure denaturation of proteins.* Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **95**, 1552 (1998).

[Ino96] R. Inoue, H. Tanaka und K. Nakanishi. *Molecular dynamics simulation study of the anomalous thermal conductivity of clathrate hydrates.* J. Chem. Phys. **104**, 9569 (1996).

[Jac97] D. M. Jacobs, M. D. Zeidler und O. Kanert. *Proton magnetic relaxation studies of various guest molecules in clathrate hydrates.* J. Phys. Chem. A **101**, 5241 (1997).

[Jee67] J. Jeener und P. Brockaert. *Nuclear magnetic resonance in solids: Thermodynamic effects of a pair of rf pulses.* Phys. Rev. **157**, 232 (1967).

[Joh98] G. P. Johari. *An interpretation for the thermodynamic features of ice Ih – ice XI transformation.* J. Chem. Phys. **109**, 9543 (1998).

[Kam81] N. G. V. Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North Holland, Amsterdam, 1981).

[Kil47] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer und R. Spitzer. *The thermodynamics and molecular structure of cyclopentane.* J. Am. Chem. Soc. **69**, 2483 (1947).

[Kil58] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer und R. Spitzer. *Additions and corrections: The thermodynamics and molecular structure of cyclopentane.* J. Am. Chem. Soc. **80**, 6697 (1958).

[Kim97] R. Kimmich. *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry* (Springer Verlag, Berlin, 1997).

[Kir00] T. Kirschgen. *^{2}H-NMR-Untersuchungen zur Dynamik im Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat.* Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2000).

[Kir03a] T. Kirschgen, M. Zeidler, B. Geil und F. Fujara. *A deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate part II: Coupling of rotational and translational dynamics of water.* Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 5247 (2003).

[Kir03b] T. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil und F. Fujara. *A deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate part I: Relaxation pathways.* Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 5243 (2003).

[Klu73] D. Klug und E. Whalley. *The rotational oscillations of tetrahydrofuran in tetrahydrofuran clathrate hydrate.* Can. J. Chem. **51**, 4062 (1973).

[Kni06] C. Knight, S. J. Singer, J. Kuo, T. K. Hirsch, L. Ojamae und M. L. Klein. *Hydrogen bond topology and the ice VII/VIII and Ih/XI proton ordering phase transitions.* Phys. Rev. E **73**, 056113 (2006).

[Koh54] R. Kohlrausch. *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidner Flasche.* Ann. Phys. **91**, 179 (1854).

[Kre09] V. Krey, J. G. Canadell, N. Nakicenovic, Y. Abe, H. Andruleit, D. Archer, A. Grubler, N. T. M. Hamilton, A. Johnson, V. Kostov, J. Lamarque, N. Langhorne, E. G. Nisbet, B. O'Neill, K. Riahi, M. Riedel, W. Wang und V. Yakushev. *Gas hydrates: entrance to a methane age or climate threat?* Environmental Research Letters **4**, 034007 (2009).

[Laf65] W. J. Lafferty, D. W. Robinson, R. V. S. Louis, J. W. Russell und H. L. Strauss. *Far-infrared spectrum of tetrahydrofuran: Spectroscopic evidence for pseudorotation.* J. Chem. Phys. **42**, 2915 (1965).

[Lee03] S. Lee, L. Liang, D. Riestenberg, O. West, C. Tsouris und E. Adams. *CO_2 hydrate composite for ocean carbon sequestration.* Environmental Science & Technology **37**, 3701 (2003).

[Leg80] A. C. Legon. *Equilibrium conformations of four- and five-membered cyclic molecules in the gas phase: determination and classification.* Chem. Rev. **80**, 231 (1980).

[Lin80] C. P. Lindsey und G. D. Patterson. *Detailed comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson functions.* J. Chem. Phys. **73**, 3348 (1980).

[Lum99] K. Lum, D. Chandler und J. D. Weeks. *Hydrophobicity at small and large length scales.* J. Phys. Chem. B **103**, 4570 (1999).

[Mak65] T. C. W. Mak und R. K. McMullan. *Polyhedral clathrate hydrates. X. structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide.* J. Chem. Phys. **42**, 2732 (1965).

[Mak05] T. Makino, T. Sugahara und K. Ohgaki. *Stability boundaries of tetrahydrofuran + water system.* J. Chem. Eng. Data **50**, 2058 (2005).

[Mao02] W. L. Mao, H. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M.Somayazulu und Y. Zhao. *Hydrogen clusters in clathrate hydrate.* Science **297**, 2247 (2002).

[Mao04] W. L. Mao und H. Mao. *From the cover: Hydrogen storage in molecular compounds.* Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **101**, 708 (2004).

[Mei79] E. Meirovitch und J. H. Freed. *Slow motional NMR lineshapes for very anisotropic diffusion: I = 1 nuclei.* Chem. Phys. Lett. **64**, 311 (1979).

[Mül52] H. R. Müller und M. Stackelberg. *Zur Struktur der Gashydrate.* Naturwissenschaften **39**, 20 (1952).

[Noa71] F. Noack. *Nuclear Relaxation Spectroscopy*, Volume 3, (83–144) (Springer, Berlin, 1971).

[Pal48a] D. E. Palin und H. M. Powell. *118. The structure of molecular compounds. part V. the clathrate compound of quinol and methanol.* J. Chem. Soc. (Resumed) (571–574) (1948).

[Pal48b] D. E. Palin und H. M. Powell. *118. The structure of molecular compounds. part VI. the beta-type clathrate compounds of quinol.* J. Chem. Soc. (Resumed) (815–821) (1948).

[Pap09] N. I. Papadimitriou, I. N. Tsimpanogiannis und A. K. Stubos. *Gas content of binary clathrate hydrates with promoters.* J. Chem. Phys. **131**, 044102 (2009).

[Par78] N. G. Parsonage und L. A. K. Staveley. *Disorder in crystals* (Clarendon Press, 1978).

[Pau35] L. Pauling. *The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement.* J. Am. Chem Soc. **57**, 2680 (1935).

[Pet99] V. F. Petrenko und R. W. Whitworth. *Physics of ice* (Oxford University Press, Oxford, 1999).

[Pit59] K. S. Pitzer und W. E. Donath. *Conformations and strain energy of cyclopentane and its derivatives.* J. Am. Chem. Soc. **81**, 3213 (1959).

[Pow48] H. M. Powell. *15. The structure of molecular compounds. part IV. clathrate compounds.* J. Chem. Soc. (Resumed) (61–73) (1948).

[Pow62] J. G. Powles und P. Mansfield. *Doublepulse nuclear resonance transients in solids.* Phys. Lett. **2**, 58 (1962).

[Pre92] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C, Second Edition (1992)* (Cambridge University Press., 1992).

[Rip87] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe und B. M. Powell. *A new clathrate hydrate structure.* Nature **325**, 135 (1987).

[Rog97] H. Rogner. *An assessment of world hydrocarbon resources.* Annu. Rev. Energy Environ. **22**, 217 (1997).

[Ros57] M. E. Rose. *Elementary Theory of Angular Momentum* (Wiley, New York, 1957).

[Ros81] R. G. Ross, P. Andersson und G. Backstrom. *Unusual PT dependence of thermal conductivity for a clathrate hydrate.* Nature **290**, 322 (1981).

[Sch85] C. Schmidt, K. Kuhn und H. W. Spiess. *Distribution of correlation times in glassy polymers from pulsed deuteron NMR.* Prog. Colloid Polym. Sci. **71**, 71 (1985).

[Sch88] C. Schmidt, B. Blümich und H. W. Spiess. *Deuteron two-dimensional exchange NMR in solids.* J. Magn. Reson. **79**, 269 (1988).

[Sch95a] D. Schaefer, J. Leisen und H. W. Spiess. *Experimental aspects of multidimensional exchange (solid-state) NMR.* J. Magn. Reson. A **115**, 60 (1995).

[Sch95b] C. Schmidt, M. E. Rosen, D. F. Caplan, A. Pines und M. F. Quinton. *Orientation and motion of tetrahydrofuran in graphite intercalation compounds: Proton NMR studies of Cs(THF)1.3C24 and K(THF)2.5C24.* J. Phys. Chem. **99**, 10565 (1995).

[Sch09] S. Schildmann, A. Nowaczyk, B. Geil, C. Gainaru und R. Böhmer. *Water dynamics on the hydrate lattice of a tetrabutyl ammonium bromide semiclathrate.* J. Chem. Phys. **130**, 104505 (2009).

[Sei69] H. M. Seip. *Studies on molecules with five-membered rings. I. calculation of conformational energies for tetrahydrofuran and 1,2,4-trioxacyclopentane.* Acta Chem. Scand. **23**, 2741 (1969).

[Shi09] K. Shin, Y. Kim, T. A. Strobel, P. S. R. Prasad, T. Sugahara, H. Lee, E. D. Sloan, A. K. Sum und C. A. Koh. *Tetra-n-butylammonium borohydride semiclathrate: A hybrid material for hydrogen storage.* J. Phys. Chem. A **113**, 6415 (2009).

[Six76] P. Sixou und P. Dansas. *Motin of guest molecules in clathrates.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **80**, 364 (1976).

[Slo03] E. D. Sloan. *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates.* Nature **426**, 353 (2003).

[Spi78] H. W. Spiess. *Rotation of molecules and nuclear spin relaxation*, Volume 15, (55) (Springer, Berlin, 1978).

[SR91] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Nature of nonexponential loss of correlation above the glass transition investigated by multidimensional NMR.* Phys. Rev. Lett. **66**, 3020 (1991).

[SR94] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (Academic Press, London, 1994).

[Sta51] M. Stackelberg und H. Müller. *Zur struktur der gashydrate.* Naturwissenschaften **38**, 456 (1951).

[Sug93] H. Suga, T. Matsuo und O. Yamamuro. *Molecular motion and phase transitions of clathrate hydrates.* Supramol. Chem. **1**, 221 (1993).

[Sug99] H. Suga. *Calorimetric studies of some energy-related materials.* Thermochimica Acta **328**, 9 (1999).

[Sum09] A. K. Sum, C. A. Koh und E. D. Sloan. *Clathrate hydrates: From laboratory science to engineering practice.* Ind. Eng. Chem. Res. **48**, 7457 (2009).

[Taj82] Y. Tajima, T. Matsuo und H. Suga. *Phase transition in KOH-doped hexagonal ice.* Nature **299**, 810 (1982).

[Tor82] D. A. Torchia und A. Szabo. *Spin-lattice relaxation in solids.* J. Magn. Reson. **49**, 107 (1982).

[Tse88] J. S. Tse und M. A. White. *Origin of glassy crystalline behavior in the thermal properties of clathrate hydrates: a thermal conductivity study of tetrahydrofuran hydrate.* J. Phys. Chem. **92**, 5006 (1988).

[vdW59] J. H. van der Waals und J. C. Platteeuw. *Clathrate solutions.* Adv. Chem. Phys. **2**, 1 (1959).

[Vog04] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert und A. Heuer. *Origin of nonexponential relaxation in a crystalline ionic conductor: A multidimensional ^{109}Ag NMR study.* Phys. Rev. B **69**, 094302 (2004).

[Web83] E. Weber und H. P. Josel. *A proposal for the classification and nomenclature of host-guest-type compounds.* J. Incl. Phen. **1**, 79 (1983).

[Whi85] M. A. White und M. T. MacLean. *Rotational freedom of guest molecules in tetrahydrofuran clathrate hydrate, as determined by heat capacity measurements.* J. Phys. Chem. **89**, 1380 (1985).

[Wil70] G. Williams und D. C. Watts. *Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function.* Trans. Faraday Soc. **66**, 80 (1970).

[Win03a] M. Winterlich. *Molekulare Reorientierung im plastischen Carboran-Kristall: Untersuchungen mit der Deuteronen-Kernspinresonanz.* Dissertation, Universität Dortmund (2003).

[Win03b] M. Winterlich, G. Diezemann, H. Zimmermann und R. Böhmer. *Microscopic origin of the nonexponential dynamics in a glassy crystal.* Phys. Rev. Lett. **91**, 235504 (2003).

[Win05] M. Winterlich, R. Böhmer, G. Diezemann und H. Zimmermann. *Rotational motion in the molecular crystals meta- and ortho-carborane studied by deuteron nuclear magnetic resonance.* J. Chem. Phys. **123**, 094504 (2005).

[Wit78] R. J. Wittebort und A. Szabo. *Theory of NMR relaxation in macromolecules: Restricted diffusion and jump models for multiple internal rotations in amino acid side chains.* J. Chem. Phys. **69**, 1722 (1978).

[Woe62] D. E. Woessner. *Nuclear spin relaxation in ellipsoids undergoing rotational brownian motion.* J. Chem. Phys. **37**, 647 (1962).

[Yam87] O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo und H. Suga. *Heat capacity and phase transition of tetrahydrofuran clathrate hydrate.* Solid State Commun. **62**, 289 (1987).

[Yam88] O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo und H. Suga. *Calorimetric study of pure and KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrate.* J. Phys. Chem. Sol. **49**, 425 (1988).

[Yam90] O. Yamamuro, T. Matsuo und H. Suga. *Dielectric study on pure and KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrates.* J. Incl. Phen. **8**, 33 (1990).

[Yam95] O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson und A. J. Leadbetter. *A neutron-diffraction study of tetrahydrofuran and acetone clathrate hydrates.* Physica B: Condensed Matter **213-214**, 405 (1995).

[Yon95] T. Yonekura, O. Yamamuro, T. Matsuo und H. Suga. *Calorimetric and DTA studies of 1,3-dioxolane hydrate and (1,3-dioxolane)$_{1-x}$(tetrahydrofuran)$_x$ mixed hydrates.* Thermochimica Acta **266**, 65 (1995).

8 Anhang

8.1 Geometrisches Modell der Pseudorotation

Für die Berechnung der Geometrie des Tetrahydrofuran-Moleküls während der Pseudorotation wird das erweiterte Modell von Geise et al. [Gei69] verwendet. Dieses beruht hauptsächlich auf den Annahmen von Kilpatrick und Pitzer, die als erste die hohen Entropiewerte von ringförmigen Molekülen in der Gasphase durch die Pseudorotation erklären konnten [Kil47] [Kil58] [Pit59].
Zunächst werden die Positionen der ringbildenden Atome, also des Sauerstoffs und der Kohlenstoffatome berechnet. Erst anschließend wird auf die in dieser Arbeit relevante Positionierung der Wasserstoffatome eingegangen. Die Berechnung erfolgt in einem kartesischen Koordinatensystem. Die Wahl der Koordinaten ist so gewählt, dass das ringförmige Molekül in der xy-Ebene liegt und die Auslenkungen durch die Pseudorotation hauptsächlich entlang der z-Achse stattfinden. Für eine einfachere mathematische Handhabung werden die Ringatome im folgenden mit A_0, $A_1 ... A_4$ bezeichnet, wobei das Sauerstoffatom mit der Abkürzung A_0 verknüpft ist und A_1 bis A_4 den Kohlenstoffatomen entsprechen. Für die z-Koordinate dieser Atome gilt:

$$z_i = \sqrt{\frac{2}{5}} q \cos[i\frac{4\pi}{5} + \phi] \text{ für } i \in 0, 1...4 \tag{8.1}$$

ϕ ist der sogenannte Pseudorotationswinkel und der Wert q spiegelt die Amplitude der Pseudorotation wieder. Frühere Untersuchungen der Pseudorotation ergaben für q Werte zwischen 0,38 und 0,44 Å in der Gasphase [Laf65] [Gei69] [Dav72] und 0,39 Å in einem Flüssigkristall [Est90]. Mit einer ^{1}H-NMR Untersuchung an THF, eingelagert in einer Kohlenstoffinkalationsverbindung, konnten die gemessenen Daten nur mit einer stark eingeschränkten Pseudorotation mit zwei Konformationseinstellungen und einer Amplitude von $q = 0,3$Å erfolgreich interpretiert werden. In dem hier vorliegenden Fall gehen wir zunächst von einer freien Pseudorotation mit einer Amplitude von $q = 0.38$Å aus.
Um die x- und y-Koordinaten der Ringatome zu berechnen, wird jedes Atom in einem Speichenabstand S_0 vom Koordinatenursprung platziert. Um die verschiedenen Längen von C-C und C-O Bindungen zu berücksichtigen, werden zwei verschiedene Innenwinkel zwischen den Speichen verwendet. Der Innenwinkel für eine C-C Bindung ist ϵ und für eine O-O Bindung δ. In Abbildung 8.1 ist die so aufgespannte ringförmige Struktur dargestellt. Damit die Bindungslängen in diesem geometrischen Modell während der Pseudorotation nicht zu stark moduliert werden, wurden die Speichenlängen von Geise et al. mit einem zusätzlichen

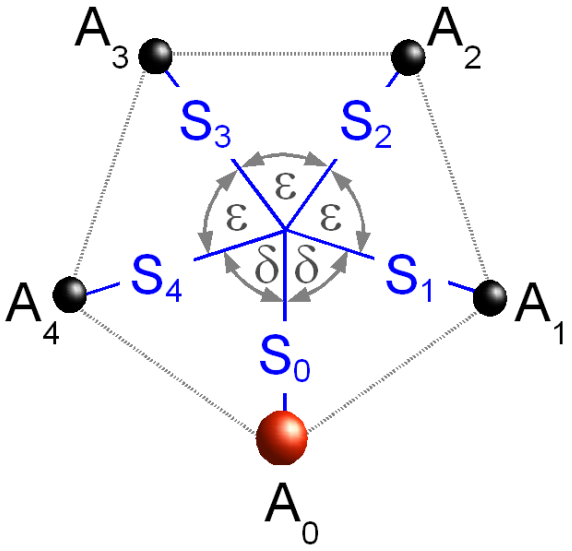


Abbildung 8.1: *Schematische Darstellung der Ringstruktur des THF-Moleküls.*

Korrekturterm multipliziert:

$$S_i = S_0(1 - kz_i^2). \tag{8.2}$$

Der Parameter k führt zu einer minimalen Abhängigkeit der Bindungslängen von dem Rotationswinkel ϕ wenn er auf einen Wert von 0,65 $Å^{-2}$ [Gei69] gesetzt wird. Für die x- und y-Positionen der Ringatome werden folgende Formeln verwendet:

$$x_i = S_i \cos(\delta + (i-1)\epsilon) \tag{8.3}$$

$$y_i = S_i \sin(\delta + (i-1)\epsilon) \tag{8.4}$$

Der Wert für ϵ beträgt 68,22° und für δ 74,52°. Für die Positionierung des Sauerstoffatoms in der xy-Ebene gilt immer:

$$x_0 = S_0 \tag{8.5}$$

$$y_0 = 0 \tag{8.6}$$

In Abbildung 8.2 sind die aus diesem Modell berechneten Bindungslängen zwischen den Ringatomen in Abhängigkeit von ϕ dargestellt.

Im folgenden wird auf die Positionierung der Wasserstoffatome eingegangen. Dafür wird am Ort des mit den Wasserstoffatomen gebundenen Kohlenstoffatoms ein lokales Koordinatensystem erzeugt (s. Abbildung 8.3). Für dieses lokale Koordinatensystem gilt:

$$\vec{x}_{loc} = \vec{V}_n + \vec{V}_p = (\vec{V}_i - \vec{V}_{i+1}) + (\vec{V}_i - \vec{V}_{i-1}) = 2\vec{V}_i - (\vec{V}_{i+1} + \vec{V}_{i-1}) \tag{8.7}$$

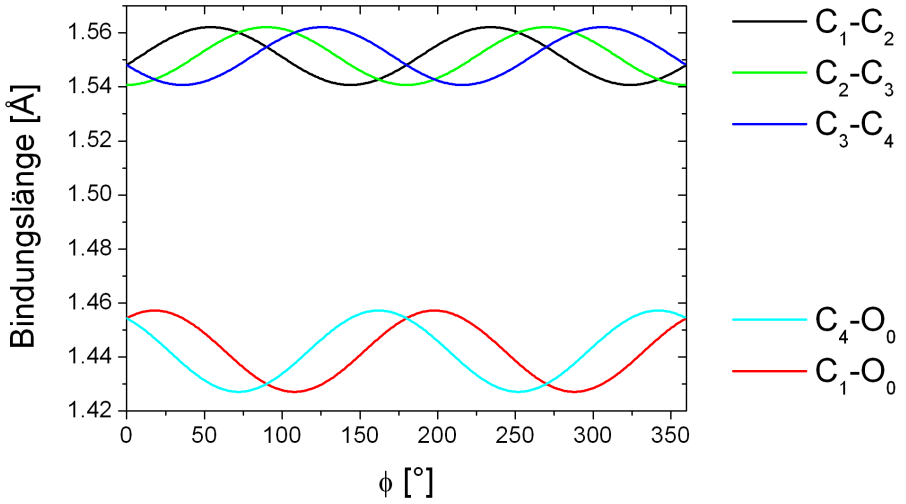


Abbildung 8.2: *Modulation der Bindungslängen zwischen den Ringatomen während der Pseudorotation. Die Indizes der Atome entsprechen denen des beschriebenen Modells.*

$$\vec{y}_{loc} = \vec{V}_n - \vec{V}_p = (\vec{V}_i - \vec{V}_{i+1}) - (\vec{V}_i - \vec{V}_{i-1}) = -(\vec{V}_{i+1} + \vec{V}_{i-1}) \tag{8.8}$$

$$\vec{z}_{loc} = \vec{x}_{loc} \times \vec{y}_{loc} \tag{8.9}$$

Die Vektoren $\vec{V}_i$ geben die mit den Gleichungen 8.1, 8.3 und 8.4 berechneten Koordinaten des Ringatoms A_i wieder. V_n steht für den Vektor, der von Atom A_{i+1} auf Atom A_i zeigt und V_p für den Vektor von A_{i-1} zu Atom A_i. Die Positionen der beiden Wasserstoffatome

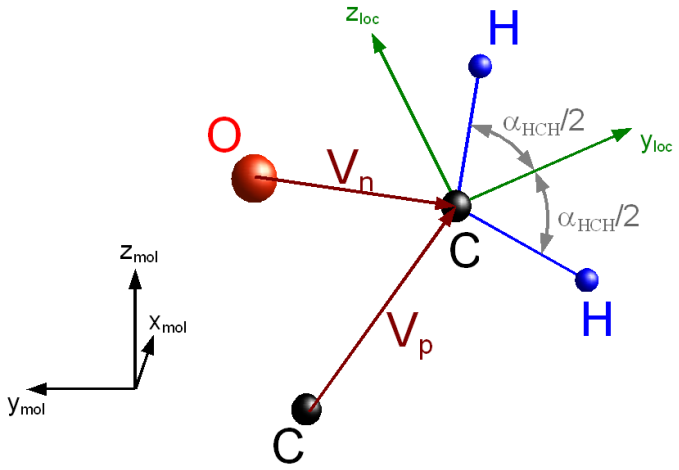


Abbildung 8.3: *Lokales Koordinatensystem zur Berechnung der Wasserstoffpositionen, die kovalent an eines der Ringatome gebunden sind.*

werden mit der folgenden Formel berechnet:

$$\vec{h}_{\pm} = \vec{V}_i + \vec{x}_{loc} \cdot b_{CH} \cdot \cos(\frac{\alpha_{HCH}}{2}) \pm \vec{z}_l oc \cdot b_{CH} \cdot \sin(\frac{\alpha_{HCH}}{2}) \tag{8.10}$$

Der Winkel α_{HCH} ist der Öffnungswinkel zwischen den beiden betrachteten CH-Bindungen und b_{CH} ist die Bindungslänge der CH-Bindung. Alle Parameter, die in diesem Modell verwendet wurden, sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

Parameter	Wert	Kurzbeschreibung
q	0,38 Å	Amplitude der Pseudorotation
S_0	1,277 Å	planare Speichenlänge der Ringatome
k	0,65 $Å^{-2}$	Parameter zur Korrektur der Bindungslängenmodulation
δ	74,52°	Speichenöffnungswinkel zwischen O und C Atomen
ϵ	68,22°	Speichenöffnungswinkel zwischen zwei C Atomen
b_{CH}	1,115 Å	Länge einer CH-Bindung
α_{HCH}	109,5°	Innenwinkel der HCH-Verbindungen

Tabelle 8.1: *Parameter des geometrischen Modells der Pseudorotation.*

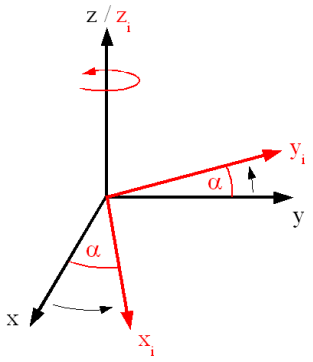
8.2 Bestimmung des effektiven EFG-Tensors für eine gegebene Reorientierungsdynamik

Um den Einfluss einer Reorientierungsdynamik auf die Linienform von Festkörperechospektren im schnellen Grenzfall ($\tau_c << 1/\delta_q$) zu bestimmen, können zum Beispiel die Eigenwerte des effektiven EFG-Tensors $\overline{\hat{V}}$ verwendet werden. Dieser Tensor beschreibt die mit p_i gewichtete Superposition aller vorkommenden EFG-Tensoren $\hat{V}_i$, die sich aus den Orientierungen der CD- beziehungsweise OD-Bindungsachsen im äußeren Magnetfeld ergeben:

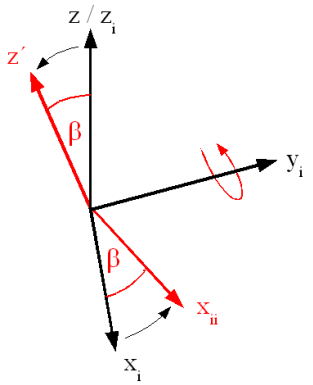
$$\overline{\hat{V}} = \sum_i p_i \hat{V}_i. \tag{8.11}$$

Um die einzelnen $\hat{V}_i$ berechnen zu können, müssen also die Orientierungen der Bindungsachsen $\vec{r}_i$ relativ zur Richtung des äußeren Magnetfelds $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ bekannt sein. Diese Orientierungen werden üblicherweise mit den drei Eulerwinkeln α_i, β_i und γ_i beschrieben. In der Notation nach Rose werden die drei sukzessiven Rotationen in folgender Reihenfolge ausgeführt [SR94] [Ros57]:

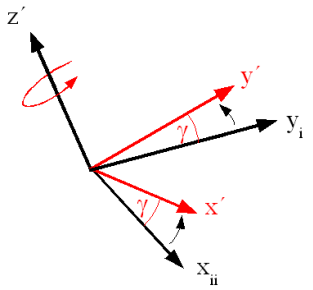
1. Rotation um die z-Achse mit dem Winkel α:



2. Rotation um die intermediäre y-Achse y_i mit dem Winkel β:



3. Rotation um die neue z-Achse z' mit dem Winkel γ:



Für die Gesamt-Rotationsmatrix gilt daher:

$$\hat{R}(\alpha,\beta,\gamma) = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & \sin(\gamma) & 0 \\ -\sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\beta) & 0 & -\sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & \sin(\alpha) & 0 \\ -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8.12)$$

Ziel ist es die Eulerwinkel zu bestimmen, die für eine Rotation des Vektors $\vec{r}_0 = (0, 0, 1)$ nach $\vec{r}_i$ benötigt werden. Es gilt:

$$\vec{r}_i = \hat{R}(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)\vec{r}_0 = \hat{R}(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{8.13}$$

Die erste Rotation um die z-Achse hat in diesem Fall keinen Einfluss auf den Vektor $\vec{r}_0$ und $\vec{r}_i$ ist daher unabhängig vom Winkel α_i. Bei Annahme eines axial-symmetrischen EFG-Tensors ($\eta_Q = 0$) ist auch dieser unabhängig von dieser Rotation. Daher wird im folgenden $\alpha = 0$ gesetzt. Für die einzelnen Komponenten des Vektors $\vec{r}_i$ gilt:

$$r_{ix} = -\cos(\gamma_i)\sin(\beta_i) \tag{8.14}$$

$$r_{iy} = \sin(\beta_i)\sin(\gamma_i) \tag{8.15}$$

$$r_{iz} = \cos(\beta_i). \tag{8.16}$$

Aus (8.16) folgen zwei Lösungen für β_i:

$$\beta_{i1} = \arccos(r_{iz}) \quad \text{und} \quad \beta_{i2} = 2\pi - \beta_{i1}. \tag{8.17}$$

Mit (8.15) lassen sich zudem zwei (beziehungsweise vier unter Berücksichtigung der beiden Werte für β_i) Möglichkeiten für den Winkel γ_i ableiten:

$$\gamma_{i1} = \arcsin\frac{r_{iy}}{\sin(\beta_i)} \quad \text{und} \quad \gamma_{i2} = \pi - \gamma_{i1}. \tag{8.18}$$

Welche Kombination der vier Möglichkeiten korrekt ist, lässt sich dann anhand von Gleichung (8.14) prüfen. Hat man eine Kombination der Winkel β_i und γ_i gefunden, die alle drei Gleichungen gleichzeitig erfüllt, dann kann die Rotationsmatrix $\hat{R}(\alpha_i = 0, \beta_i, \gamma_i)$ auf den EFG-Tensor $\hat{V}_{PAS}$ angewandt werden:

$$\hat{V}_i = \hat{R}(\alpha_i = 0, \beta_i, \gamma_i)\delta_Q \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \hat{R}^{-1}(\alpha_i = 0, \beta_i, \gamma_i). \tag{8.19}$$

Auf der beiliegenden DVD unter „.../programs/python/euler.py“ ist diese Routine in einem python-Script implementiert.

8.3 Numerische Berechnung der Eigenwerte von effektiven EFG-Tensoren

Die numerische Berechnung der Eigenwerte von Tensoren kann auf unterschiedliche Varianten gelöst werden. Da der effektive EFG-Tensor als eine symmetrische 3×3 Matrix mit rein reellen Einträgen dargestellt werden kann, ist es in diesem Fall am einfachsten diesen Tensor in eine Diagonalgestalt zu überführen, in der die Diagonaleinträge die Eigenwerte der Matrix widerspiegeln. Dies erreicht man durch eine sogenannte Ähnlichkeitstransformation:

$$\hat{A} \rightarrow \hat{X}_R^{-1} \hat{A} \hat{X}_R. \tag{8.20}$$

Die Eigenwerte von $\hat{A}$ bleiben bei dieser Transformation unverändert. Durch eine geschickte sequentielle Ausführung dieser Methode ist daher die Überführung in die Diagonalgestalt möglich:

$$\hat{X}_{Rn}^{-1} \cdots \hat{X}_{R2}^{-1} \hat{X}_{R1}^{-1} \hat{A} \hat{X}_{R1} \hat{X}_{R2} \cdots \hat{X}_{Rn} = diag(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3). \tag{8.21}$$

Die Werte λ_1, λ_2 und λ_3 sind damit die Eigenwerte von $\hat{A}$. Die Spalten der Gesamtrotationsmatrix $\hat{X}_{Rg} = \hat{X}_{R1} \cdot \hat{X}_{R2} \cdots \hat{X}_{Rn}$ geben zudem die Eigenvektoren der Matrix $\hat{A}$ wieder. In dieser Arbeit wurde für die Berechnung der Transformationsmatrizen $\hat{X}_{Ri}$ die *Jacobi*-Methode verwendet. [Pre92] Dabei entspricht jeder Transformationsschritt einer Rotation um eine Achse, bei der ein Außerdiagonalelement null wird. Wenn auch anschließende Transformationsschritte schon vorher auf null gesetzte Außerdiagonalelemente wieder verändern, wird die Summe der Quadrate der Außerdiagonalelemente immer kleiner und beschreibt eine monoton abfallende Funktion. Daher lässt sich durch die sukzessive Anwendung der Rotationen die Diagonalgestalt erreichen. In dem hier vorliegenden Fall einer 3×3-Matrix existieren nur drei unterschiedliche Rotationsmatrizen:

$$\hat{X}_{R_{12}} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{8.22}$$

$$\hat{X}_{R_{23}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\phi) & \sin(\phi) \\ 0 & -\sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix}, \tag{8.23}$$

$$\hat{X}_{R_{13}} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & 0 & \sin(\phi) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\phi) & 0 & \cos(\phi) \end{pmatrix}. \tag{8.24}$$

Die Indizes der Rotationsmatrix geben an, welches Element von $\hat{A}$ nach der Rotation null wird. Für dieses Element a_{pq} gilt nach der Transformation:

$$a'_{pq} = \left[\cos^2(\phi) - \sin^2(\phi)\right] a_{pq} + \sin(\phi)\cos(\phi)(a_{pp} - a_{qq}). \tag{8.25}$$

Daraus lässt sich der benötigte Rotationswinkel ϕ herleiten. Gleichung (8.25) wird zunächst umgeformt zu:

$$\theta \equiv \cot(2\phi) \equiv \frac{\cos^2(\phi) - \sin^2(\phi)}{2\sin(\phi)\cos(\phi)} = \frac{a_{qq} - a_{pp}}{2a_{pq}}. \tag{8.26}$$

Es gilt weiterhin:

$$\tan^2(\phi) + 2\tan(\phi)\theta - 1 = 0. \tag{8.27}$$

Wählen wir für den Rotationswinkel die Lösung mit $\phi < \pi/4$, gilt für die Lösung von Gleichung (8.27):

$$\tan(\phi) = \frac{\mathrm{sign}(\theta)}{|\theta| + \sqrt{\theta^2 + 1}}. \tag{8.28}$$

Damit kann der benötigte Rotationswinkel durch die Arcustangensfunktion bestimmt werden. Der Verlauf der Konvergenz kann anhand der schon erwähnten Summe der Quadrate der Außerdiagonalelemente S verfolgt werden:

$$S = \sum_{r \neq s} |a_{rs}|^2. \tag{8.29}$$

In dieser Arbeit wurde die Jakobi-Methode in Python implementiert. Der zugehörige Programmcode ist auf der beiliegenden DVD im Ordner „.../programs/python/jakobi.py“ zu finden.

Nach der Diagonalisierung des EFG-Tensors lassen sich wie erwähnt die Eigenwerte direkt ablesen. Der betragsgrößte Eigenwert ist die effektive Quadrupolkopplung δ_Q^{eff}. Der effektive Asymmetrieparameter lässt sich aus den anderen beiden Eigenwerten λ_1 und λ_2 bestimmen ($\lambda_1 < \lambda_2$):

$$\eta_Q^{eff} = \frac{|\lambda_2| - |\lambda_1|}{\delta_Q^{eff}}. \tag{8.30}$$

8.4 Umsetzung der Random-Walk-Simulation für vorgegebene Reorientierungsprozesse

In diesem Abschnitt wird auf die Grundlagen der Implementierung einer Reorientierungsmechanik in die benutzte Simulationssoftware eingegangen. Die erforderlichen Parameter, die bei einem Aufruf dieses Programms benötigt werden, sind in Tabelle 8.2 aufgelistet. Ein Aufruf des Programms unter dem Betriebssystem Linux könnte damit folgendermaßen

Parameter	Beschreibung
-j x	Wählt die Simulationsart (Job). $x = 1$: Testmodul $x = 2$: FID-Simulation $x = 3$: Spin-Echo Simulation
- dwelltime x	Zeitintervall zwischen zwei Stützstellen des Zeitsignals in Einheiten von $1/\delta_Q$
- numsamples x	Anzahl von Stützstellen des Zeitsignals
- numtraj x	Anzahl der zu simulierenden Trajektorien
- deltaq x	Festlegung der Quadrupolkopplungskonstanten δ_Q(Standard=1.0)
- eta x	Festlegung des Anisotropieparameters η (wird bisher nicht berücksichtigt!)
- tauj x	Festlegung der Korrelationszeit in Einheiten von $1/\delta_Q$ Dieser Parameter kann bei verschiedenen Bewegungsmodellen variieren! (s. Abschnitt 8.4.1)
- storeinterval x	Abstand zwischen den Aktualisierungen der Bildschirmausgabe in Trajektorien
-fname x	Dateiname für die Speicherung von Zeitsignal ($fname$.tsig) und Spektrum ($fname$.spec)

Tabelle 8.2: *Standard-Übergabeparameter bei den Random-Walk-Simulationen.*

aussehen:

```
./programmname -j 2 -dwelltime 4.0 -numsamples 256 -numtraj 50000
               -deltaq 1.0 -eta 0.0 -tauj 100
               -storeinterval 100 -fname result1.0
```

Zusätzlich kann für ein spezielles Bewegungsmodell die Übergabe weiterer Parameter möglich sein. Ein Beispiel dafür befindet sich in Abschnitt 8.4.1. Da das Bewegungsmodell allein in die Klasse „MotionalModel“ (MM) eingeht, reduziert sich die folgende Beschreibung allein auf diesen Programmabschnitt. Bei Aufruf des Programms wird als erstes der so genannte „Constructor“ des MM aufgerufen. In diesem Programmteil wird für eine bessere Effizienz der Simulationen versucht, einen möglichst großen Anteil der benötigten Rechnungen nur einmal auszuführen. Dazu gehören zum Beispiel die Berechnung einer begrenzten Anzahl von Orientierungen des EFG-Tensors relativ zu einem festen Koordinatensystem, die während dem Durchlaufen einer Trajektorie erreicht werden können. Weiterhin wird eine zufällig Magnetfeldrichtung erzeugt. Damit können in manchen Fällen auch direkt die Quadrupolwechselwirkungsstärken für die Orientierungen des EFG-Tensors berechnet werden. Zuletzt legt der „Constructor“ per Zufallsgenerator fest, welche der Orientierung des EFG-Tensors

zu Beginn der Simulation vorliegt und wie lang diese erhalten bleibt. Wird diese Zeit überschritten, führt der Programmteil „Move“ einen Reorientierungssprung durch. Im Idealfall wird hier nur die Ziehung zweier Zufallszahlen benötigt: Eine, die die neue Orientierung des EFG-Tensors festlegt und eine, die die Zeitdauer bis zur nächsten Reorientierung festlegt. Die „Move“-Routine wird solange wiederholt aufgerufen, bis das Endes einer Trajektorie erreicht wird. Ist dieses Ende erreicht, wird durch den Programmteil „Reset“ die Berechnung einer neuen Trajektorie vorbereitet. Diese ähnelt dem schon erwähnten „Constructor“ des MM. Es wird ein neues zufällig orientiertes Magnetfeld erzeugt, wodurch auch wieder eine neue Berechnung der Quadrupolfrequenzen benötigt wird. Indem man jeder Trajektorie ein neues Magnetfeld zuweist, wird bei einer genügend großen Anzahl von Simulationszyklen eine Pulvermittelung realisiert. Zusätzlich setzt die „Reset“-Routine die Orientierung des EFG-Tensors willkürlich auf einen der erreichbaren Werte und legt auch die Zeitdauer bis zu der ersten Reorientierung fest. Die zeitliche Evolution geschieht dann wieder durch die Routine „Move“. Ist die gewünschte Anzahl an Trajektorien erreicht, wird sowohl das berechnete Zeitsignal, als das daraus resultierende Spektrum gespeichert.

8.4.1 Implementierung des Oktaeder-Sprungmodells in die Random-Walk-Simulation

Für das bessere Verständnis der Simulationssoftware ist im folgenden die Implementierung des Oktaederspungmodells mit überlagerter Pseudorotation dargestellt. Die zusätzlich definierbaren Parameter bei Aufruf des Programms sind in Tabelle 8.3 aufgelistet. Der vollstän-

Parameter	Beschreibung
- tauj_pr x	feste Sprungzeit zwischen zwei Konformationsänderungen der Pseudorotation
- tauj_oc x	Festlegung der Korrelationszeit für die Pseudorotation (Der Parameter -tauj aus Tabelle 8.2 entfällt in dieser Simulation!)
- do_pr x	Schaltet die Pseudorotation ein ($x = 1$) oder aus ($x = 0$)
- amplitude x	Amplitude der Pseudorotation q (s. Abschnitt 8.1)
- numPos x	Anzahl der Konformationen des THF-Moleküls bei der Pseudorotation
- sigma_oc x	Verzerrungsparameter σ_{DOC} für die Oktaedersprünge (s. Abschnitt 6.7)

Tabelle 8.3: *Zusätzliche Übergabeparameter bei der Simulation der Oktaedersprünge mit überlagerter Pseudorotation.*

dige Quelltext befindet sich auf der beigelegten DVD unter „/programming/rw/thf.v0.03.cc“. Zunächst werden die vom „Constructor“ durchgeführten Schritte erklärt. Wie schon erwähnt, wird üblicherweise in diesem Programmteil zunächst ein für die erste Trajektorie gültiges, willkürlich orientiertes Magnetfeld erzeugt. In Hinblick auf dieses Bewegungsmodell ist die Methode leicht abgeändert worden. Die Realisierung des Oktaedersprungs wird durch die Erzeugung von sechs, zunächst orthogonal zueinander angeordneten, Magnetfeldern erreicht.

```
d_B0[0]   = d_randGen.Orientation();
d_B0[1]   = -d_B0[0];
d_B0[2]   = bglib::Vector3D(d_B0[0].Z()-d_B0[0].Y(),
                            d_B0[0].X()-d_B0[0].Z(),
                            d_B0[0].Y()-d_B0[0].X());
d_B0[3]   = -d_B0[2];
d_B0[4]   = bglib::CrossProduct(d_B0[0], d_B0[2]);
d_B0[5]   = -d_B0[4];
```

Anschließend wird die Verzerrung der Oktaedersymmetrie durchgeführt (s. auch Abschnitt 6.7):

```
for(int i=0;i<6;i++){
  d_B0[i] = d_B0[i]/d_B0[i].R();
  a1 = d_B0[i];
  d_B0[i] = d_B0[i] + d_sigma_oc*d_randGauss.Value()*d_randGen
      .Orientation();
  d_B0[i] = d_B0[i]/d_B0[i].R();
  a2 = d_B0[i];
  double angle = acos(a1*a2)*180.0/pi;
  d_histo.Add(angle);
}
```

Bei der zeitlichen Evolution wird jeweils eines dieser Magnetfelder für eine gewisse Zeit aktiviert. Welches davon zu Beginn der Trajektorie aktiv ist, wird per Zufallgenerator festgelegt. Um Quasi-180°-Sprünge auszuschließen wird zusätzlich mithilfe einer Übergangsmatrix festgelegt, welche Übergänge zwischen den Orientierungen der Magnetfelder erlaubt sind:

```
for(int i=0;i<6;i++) {
  for(int j=0;j<6;j++){
    d_ex_mat[i][j] = 1;
  }
}
d_ex_mat[0][0] = d_ex_mat[0][1] = 0;
d_ex_mat[1][0] = d_ex_mat[1][1] = 0;
d_ex_mat[2][2] = d_ex_mat[2][3] = 0;
d_ex_mat[3][2] = d_ex_mat[3][3] = 0;
d_ex_mat[4][4] = d_ex_mat[4][5] = 0;
d_ex_mat[5][4] = d_ex_mat[5][5] = 0;
```

Um die Pseudorotation korrekt simulieren zu können, müssen die Teilbeiträge aller acht Deuteronen des THF-Moleküls simultan berücksichtigt werden. Dazu werden zunächst die erreichbaren Orientierungen aller CD-Bindungen berechnet und in dem Array $d_Position[i][j]$ abgelegt. Dabei steht i für die Nummer des Deuterons (vergleiche Abschnitt 8.1) und j für die Konformation des Moleküls:

```
const double S0            = 1.277;
const double k             = 0.65;
const double epsilon_puck  = pi*74.52/180.0;
const double delta_puck    = pi*68.22/180.0;
const double HCH_puck      = pi*109.5/180.0;
const double CH_bond       = 1.115;

double delta_phi = 2.0*pi/(double)d_numPos;
double x_ring;
double y_ring;
double z_ring;
bglib::Vector3D Vn, Vp, bond;
bglib::Vector3D ringatom[5];
bglib::Vector3D xloc;
bglib::Vector3D yloc;
bglib::Vector3D zloc;


for(bglib::Subscript pos=0; pos < d_numPos; pos++) {
  double phi = pi*d_phi_init/180.0 + (double)pos * delta_phi;
  std::cerr << 180.0*phi/pi << " ";

  for(int i=0; i<5; i++) {
            z_ring =  sqrt(2.0/5.0)*d_amplitude
              * cos((4.0*pi/5.0)*(double)i + phi);
        double Si = S0*(1.0-k*z_ring*z_ring);
        x_ring = Si * cos(delta_puck + (double)(i-1)*
           epsilon_puck);
        y_ring = Si * sin(delta_puck + (double)(i-1)*
           epsilon_puck);
        ringatom[i] = bglib::Vector3D(x_ring,y_ring,z_ring);
        if(i==0) ringatom[i] = bglib::Vector3D(Si,0.0,z_ring);
      }


  for(int i=1; i<5; i++) {
    if(i==4) Vn = ringatom[i] - ringatom[0];
      else     Vn = ringatom[i] - ringatom[i+1];
        Vp = ringatom[i] - ringatom[i-1];
        xloc = Vn + Vp;
        yloc = Vn - Vp;
        zloc = CrossProduct(xloc,yloc);
```

```
            xloc = xloc/xloc.R();
            yloc = yloc/yloc.R();
            zloc = zloc/zloc.R();

            double proton_x = CH_bond * cos(HCH_puck*0.5);
            double proton_y = 0.0;
            double proton_z = CH_bond * sin(HCH_puck*0.5);

            bond = proton_x*xloc + proton_y*yloc + proton_z*zloc;

            d_Position[2*i-2][pos] = bond / bond.R();

            bond = proton_x*xloc + proton_y*yloc - proton_z*zloc;
            d_Position[2*i-1][pos] = bond / bond.R();
            }
    }
```

Der Ablauf der zeitlichen Evolution ist so gewählt, dass zwischen zwei Oktaedersprüngen eine kontinuierliche Pseudorotation stattfindet. Das heißt, dass der Index j nach Ablauf der festen Zeitdauer *tau_pr* immer um eins inkrementiert wird. Dabei muss die Randbedingung $j_{max} = numPos-1$ berücksichtigt werden. Würde j darüber hinaus laufen, wird der Parameter wieder auf 0 gesetzt. Ob der folgende Reorientierungsspung eine Konformationsänderung oder ein Okatedersprung ist, wird von dem Programmteil „Move“ abgefragt. Anschliessend wird durch „Move“ der jeweilige Parameter auf einen neuen Wert gesetzt und die Simulationszeit erhöht:

```
if((d_simTime+d_lifeTime_pr < d_endOfLifeTime_oc) && d_do_pr)
   {

  //-------------------------------------------------------------
  // The next event is a jump in the pseudo-rotation states.
  //-------------------------------------------------------------

  d_simTime += d_lifeTime_pr; // Increment the simulation time
      .

  d_lifeTime_pr = d_tauj_pr;  // Get new life-time.

  //-------------------------------------------------------------
  // Go to the next orientation (cyclic)
  //-------------------------------------------------------------

  newpos = d_actualPosition + 1;
```

```
    if(newpos >= d_numPos) newpos = 0;

    d_actualPosition = newpos;

    #ifdef DEBUG2
    event = pr;
    state = newpos;
    #endif

  }
  else {

    //-----------------------------------------------------------
    // The next event is a jump in the octahedral states.
    //-----------------------------------------------------------

    d_simTime = d_endOfLifeTime_oc; // Increment the sim. time.

    //-----------------------------------------------------------
    // Create an exponentially distributed life time for the
        // octahedral jumps.
    // Avoid floating point overflow.
    //-----------------------------------------------------------

    do {
      randnum = d_randGen();
    } while(randnum < 1e-20);
    d_endOfLifeTime_oc = d_simTime - log(randnum)*d_tauj_oc;

    //-----------------------------------------------------------
    // Find a new (random) state index among the 6 octahedral
        // states. Use the transition matrix to check for
           allowed
        // transtions.
    //-----------------------------------------------------------

    int newstate;

    do{newstate = d_randGen(6);}
        while(d_ex_mat[d_octahedral_state][newstate] == 0);

    d_octahedral_state = newstate;
```

Auf die Routine „Reset“ wird nicht näher eingegangen, da es im wesentlichen die Elemente des „Constructor“-Teils enthält. Dazu gehört vor allem die schon beschriebene Erzeugung von sechs neuen Magnetfeldachsen. Eine erneute Berechnung der Konformationen des THF-Moleküls entfällt jedoch.

8.5 Umrechnung von Energie-Einheiten

In der Literatur wird die Aktivierungsenergie in verschiedenen Einheiten angegeben. Meist hat sich aus historischen Gründen bei einzelnen Messmethoden eine dieser Einheiten aus praktikablen Gründen durchgesetzt. In Tabelle 8.4 sind die wichtigsten Umrechnungsfaktoren aufgelistet.

	$1\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$	$1\frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{mol}}$	1K	1eV	$1\mathrm{cm}^{-1}$
$1\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$	1	0,24	120	$1{,}03{\cdot}10^{-2}$	83,61
$1\frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{mol}}$	4,17	1	500	$4{,}33{\cdot}10^{-2}$	348
1K	$8{,}3{\cdot}10^{-3}$	$2{,}0{\cdot}10^{-3}$	1	$8{,}64{\cdot}10^{-5}$	0,697
$1\mathrm{cm}^{-1}$	$1{,}2{\cdot}10^{-2}$	2,87	1,44	$1{,}24{\cdot}10^{-4}$	1
1eV	96,4	23,1	11570	1	8060

Tabelle 8.4: *Umrechnungsfaktoren zwischen verschiedenen Energieeinheiten.*

8.6 Entwicklung der Dichtematrix unter dem Einfluss von Hochfrequenzpulsen und Quadrupolwechselwirkung

Mit Hilfe der folgenden Tabellen lassen sich sowohl der Einfluss von Hochfrequenzpulsen auf die in der Basis der sphärischen Tensoroperatoren dargestellten Dichtematrix als auch deren zeitliche Evolution während der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung berechnen. Dabei gelten die angegebenen Relationen allein für Kernspins mit I=1.

$\hat{\rho}$	$\exp\left(-\mathrm{i}\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{T}_{20}\omega_Q t\right)\hat{\rho}\exp\left(\mathrm{i}\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{T}_{20}\omega_Q t\right)$
$\hat{I}_z$	$\hat{I}_z$
$\hat{T}_{20}$	$\hat{T}_{20}$
$\hat{T}_{22}\pm\hat{T}_{2-2}$	$\hat{T}_{22}\pm\hat{T}_{2-2}$
$\hat{I}_x$	$\hat{I}_x\cos(\omega_Q t)+\mathrm{i}\left(\hat{T}_{21}+\hat{T}_{2-1}\right)\sin(\omega_Q t)$
$\hat{T}_{21}+\hat{T}_{2-1}$	$\left(\hat{T}_{21}+\hat{T}_{2-1}\right)\cos(\omega_Q t)+\mathrm{i}\hat{I}_x\sin(\omega_Q t)$
$\hat{I}_y$	$\hat{I}_y\cos(\omega_Q t)+\left(\hat{T}_{21}-\hat{T}_{2-1}\right)\sin(\omega_Q t)$
$\hat{T}_{21}-\hat{T}_{2-1}$	$(\hat{T}_{21}-\hat{T}_{2-1})\cos(\omega_Q t)-\hat{I}_y\sin(\omega_Q t)$

Tabelle 8.5: *Zeitliche Entwicklung der irreduziblen sphärischen Tensoroperatoren unter Quadrupolwechselwirkung für einen Spin I=1 [SR91].*

$\hat{\rho}$	$\exp(-\mathrm{i}\omega_1 t\hat{I}_x)\rho\exp(\mathrm{i}\omega_1 t\hat{I}_x)$	$\exp(-\mathrm{i}\omega_1 t\hat{I}_y)\rho\exp(\mathrm{i}\omega_1 t\hat{I}_y)$
$\hat{I}_z$	$\hat{I}_z\cos(\omega_1 t) - \hat{I}_y\sin(\omega_1 t)$	$\hat{I}_z\cos(\omega_1 t) - \hat{I}_x\sin(\omega_1 t)$
$\hat{I}_x$	$\hat{I}_x$	$\hat{I}_x\cos(\omega_1 t) - \hat{I}_z\sin(\omega_1 t)$
$\hat{I}_y$	$\hat{I}_y\cos(\omega_1 t) + \hat{I}_z\sin(\omega_1 t)$	$\hat{I}_y$
$\hat{T}_{20}$	$\hat{T}_{20}\frac{1}{2}\left(3\cos^2(\omega_1 t) - 1\right)$	$\hat{T}_{20}\frac{1}{2}\left(3\cos^2(\omega_1 t) - 1\right)$
	$-\mathrm{i}\sqrt{\frac{3}{8}}\left(\hat{T}_{21} + \hat{T}_{2-1}\right)\sin(2\omega_1 t)$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}\left(\hat{T}_{21} + \hat{T}_{2-1}\right)\sin(2\omega_1 t)$
	$-\sqrt{\frac{3}{8}}\left(\hat{T}_{22} + \hat{T}_{2-2}\right)\sin^2(\omega_1 t)$	$+\sqrt{\frac{3}{8}}\left(\hat{T}_{22} + \hat{T}_{2-2}\right)\sin^2(\omega_1 t)$
$\hat{T}_{21} + \hat{T}_{2-1}$	$-\mathrm{i}\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{20}\sin(2\omega_1 t)$	$\left(\hat{T}_{21} + \hat{T}_{2-1}\right)\cos(\omega_1 t)$
	$+\left(\hat{T}_{21} + \hat{T}_{2-1}\right)\cos(2\omega_1 t)$	$-\left(\hat{T}_{22} - \hat{T}_{2-2}\right)\sin(\omega_1 t)$
	$-\mathrm{i}\frac{1}{2}\left(\hat{T}_{22} + \hat{T}_{2-2}\right)\sin(2\omega_1 t)$	
$\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1}$	$\left(\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1}\right)\cos(\omega_1 t)$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{20}\sin(2\omega_1 t)$
	$-\mathrm{i}\left(\hat{T}_{22} - \hat{T}_{2-2}\right)\sin(\omega_1 t)$	$+\left(\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1}\right)\cos(2\omega_1 t)$
		$-\frac{1}{2}\left(\hat{T}_{22} + \hat{T}_{2-2}\right)\sin(2\omega_1 t)$
$\hat{T}_{22} + \hat{T}_{2-2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{20}\sin^2(\omega_1 t)$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{T}_{20}\sin^2(\omega_1 t)$
	$-\mathrm{i}\frac{1}{2}\left(\hat{T}_{21} + \hat{T}_{2-1}\right)\sin(2\omega_1 t)$	$+\mathrm{i}\frac{1}{2}\left(\hat{T}_{21} + \hat{T}_{2-1}\right)\sin(2\omega_1 t)$
	$+\frac{1}{2}\left(\hat{T}_{22} + \hat{T}_{2-2}\right)\left(\cos^2(\omega_1 t) + 1\right)$	$+\frac{1}{2}\left(\hat{T}_{22} + \hat{T}_{2-2}\right)\left(\cos^2(\omega_1 t) + 1\right)$
$\hat{T}_{22} - \hat{T}_{2-2}$	$\left(\hat{T}_{22} - \hat{T}_{2-2}\right)\cos(\omega_1 t)$	$\left(\hat{T}_{22} - \hat{T}_{2-2}\right)\cos(\omega_1 t)$
	$-\mathrm{i}\left(\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1}\right)\sin(\omega_1 t)$	$+\left(\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1}\right)\sin(\omega_1 t)$

Tabelle 8.6: *Einfluss von HF-Pulsen auf die sphärischen Tensoroperatoren für einen Spin I=1 [SR91].*

Danke schön!

Im Folgenden möchte ich allen Leuten danken, die mich tatkräftig unterstützt, und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Roland Böhmer, der mir die Möglichkeit gab, ein sehr spannendes Thema zu bearbeiten. Seinen kreativen Vorschlägen verdanke ich einen wesentlichen Teil der gewonnenen Ergebnisse.
Herrn Prof. Burkhard Geil danke ich für den entscheidenden Beitrag zur Themenfindung. Ganz besonders schätzte ich seine Hilfestellungen bei den ersten Schritten dieser Arbeit. Weiterhin wäre mir die Durchführung der Random-Walk-Simulationen ohne seine Unterstützung nicht möglich gewesen.
Sebastian Schildmann danke ich für sein glückliches Händchen bei der Probenpräparation. Ohne ihn wären die wichtigen Ergebnisse aus der KOH-dotierten Probe vielleicht nie entstanden.
Den Technikern des Lehrstuhls, Anja Sapsford und Walerian Goralczyk, danke ich für die stetige Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Experimente.
Zusätzlich möchte ich mich bei unserem „emeritierten“ Techniker Horst Rombeck für die unterhaltsamen Gespräche bedanken, welche oft eine angenehme Abwechslung boten.
Nicht zuletzt verdanke ich der gesamten Arbeitsgruppe E3 eine wunderbare Zeit, an die ich oft zurück denken werde. Das tolle Arbeitsklima sorgte täglich für neue Motivation. Die Teilnahme an den lustigen Kegelabenden werde ich mir auch in Zukunft nicht nehmen lassen.
Meiner Freundin Ricarda und meinen Eltern danke ich für den starken Rückhalt und den nötigen Ausgleich zum Arbeitsalltag.

Lebenslauf

Andre Nowaczyk

Adresse:	Messingfeldstr. 31 45731 Waltrop
Telefon:	(02309) 783332
Mobil:	(0174) 3323123
E-Mail:	andre@e3.physik.uni-dortmund.de
Geboren am:	15. August 1978
Ort:	Hamm
Nationalität	Deutsch

Schulische Ausbildung

1989 - 1998	Theodor-Heuss-Gymnasium in Waltrop
1998	Abitur

Wehrdienst

1998 - 1999	Grundwehrdienst in Essen

Akademische Ausbildung

1999 - 2005	Physikstudium an der Universität Dortmund
2005	Abschluss Diplom
2005 - 2010	Promotion an der TU Dortmund

Berufliche Tätigkeit

2003 - 2005	studentische Hilfskraft an der Fakultät für Physik der TU Dortmund
2005 - 2010	wissenschaftlicher Angestellter an der Fakultät für Physik der TU Dortmund