Ionen- und Moleküldynamik in wässrigen Salzlösungen im Bulk und in Nanoporen

Ion and molecule dynamics in aqueous salt solutions in bulk and nanopores

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
Genehmigte Dissertation von Sarah Schneider aus Ellwangen
Tag der Einreichung: 07.06.2022, Tag der Prüfung: 04.07.2022

1. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel
2. Gutachten: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky
Darmstadt 2022 – D17

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Physik kondensierter Materie

Ionen- und Moleküldynamik in wässrigen Salzlösungen im Bulk und in Nanoporen
Ion and molecule dynamics in aqueous salt solutions in bulk and nanopores

Genehmigte Dissertation von Sarah Schneider

1. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel
2. Gutachten: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Tag der Einreichung: 07.06.2022
Tag der Prüfung: 04.07.2022

Darmstadt 2022 – D17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-218552
URL: http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/21855

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International
https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **7**

2 Dynamik unterkühlter wässriger Systeme **11**
2.1 Glasbildende Systeme im Allgemeinen 11
2.2 Flüssigkeiten in Confinement 15
2.3 Salzlösungen in Confinement 15
2.4 Lithiumchlorid-Wasser-Mischung 16

3 Methodische Grundlagen **23**
3.1 Kernspinresonanz (NMR) 23
3.1.1 Zeeman-Wechselwirkung 23
3.1.2 Dichtematrixformalismus 24
3.1.3 Der Einfluss des Radiofrequenzpulses 25
3.1.4 Lokale Wechselwirkungen 28
3.1.5 Relaxationsprozesse 31
3.2 Spektraldichten und Korrelationszeiten 34
3.2.1 Messung der Korrelationsfunktion durch STE-Experimente 36
3.2.2 Von der NMR zur Korrelationsfunktion 40
3.3 Diffusion 43
3.3.1 Theoretische Grundlagen 43
3.3.2 Diffusionsmessungen mittels Feldgradienten-NMR 44
3.4 Zusammenhang zwischen lokaler und langreichweitiger Dynamik 51

4 Experimentelles **53**
4.1 Probenpäparation 53
4.1.1 Bulklösung 53
4.1.2 Freeze-Pump-Thaw-Verfahren 54
4.1.3 LiCl-Wasser-Mischung in Confinement 55
4.2 Versuchsaufbauten 58
4.2.1 Aufbau eines NMR-Spektrometers 58
4.2.2 ^{2}H-NMR 60
4.2.3 ^{7}Li-NMR 60
4.2.4 ^{1}H-NMR 61
4.2.5 Differenzkalorimetrie 61
4.2.6 pH-Wert-Messungen 62

5 Dynamik von LiCl-Lösungen im Bulk **65**
5.1 DSC-Messungen 65
5.2 pH-Wert-Bestimmung 66
5.3 Einfluss von FPT auf die Bulk-Proben 67

5.4 Lokale Dynamik: SGR-Ergebnisse . . . 68
5.5 Lokale Dynamik: ^{7}Li-Spektrenanalyse . . . 71
5.6 Lokale Dynamik: STE-Experimente . . . 72
5.6.1 ^{7}Li-STE-Ergebnisse . . . 73
5.6.2 ^{2}H-STE-Ergebnisse . . . 75
5.7 Korrelationszeiten lokaler Dynamik in den Bulk-Systemen . . . 77
5.8 Langreichweitige Dynamik in den Bulk-Systemen . . . 79
5.8.1 Kopplung von verschiedenen Diffusionsprozessen . . . 81
5.9 Kopplung lokaler und langreichweitiger Dynamik im Bulk . . . 82
5.10 Diskussion der Ergebnisse . . . 84
5.11 Zusammenfassung Dynamik der Bulk-Systeme . . . 86

6 Dynamik von LiCl-Lösungen in Silica-Nanoporen 89
6.1 Einfluss von FPT auf die Confinement-Proben . . . 89
6.2 Einfluss des Isotopeneffektes auf die Confinement-Proben . . . 90
6.3 DSC-Messungen . . . 92
6.4 pH-Wert-Bestimmung . . . 93
6.5 Lokale Dynamik: SGR-Ergebnisse . . . 95
6.6 Lokale Dynamik: ^{7}Li-Spektrenanalyse . . . 100
6.7 Lokale Dynamik: STE-Experimente . . . 102
6.7.1 ^{2}H-STE-Ergebnisse . . . 102
6.7.2 ^{7}Li-STE-Ergebnisse . . . 103
6.8 Langreichweitige Dynamik in den Confinement-Systemen . . . 105
6.9 Temperaturabhängige Korrelationszeiten der Ionen- und Wasserdynamik in Confinement . . . 107
6.9.1 ^{7}Li Korrelationszeiten . . . 107
6.9.2 ^{2}H Korrelationszeiten . . . 109
6.9.3 Kopplung lokaler und langreichweitiger Dynamik in Confinement . . . 111
6.10 Zusammenfassung Dynamik in Silica-Nanoporen . . . 113

7 Dynamik von LiCl-Lösungen in funktionalisierten Silica-Nanoporen 117
7.1 DSC-Messungen . . . 117
7.2 pH-Wert-Bestimmung . . . 119
7.3 Lokale Dynamik: SGR-Ergebnisse . . . 121
7.4 Lokale Dynamik: ^{7}Li-Spektrenanalyse . . . 126
7.5 Lokale Dynamik: STE-Experimente . . . 127
7.5.1 ^{2}H-STE-Ergebnisse . . . 127
7.5.2 ^{7}Li-STE-Ergebnisse . . . 128
7.6 Langreichweitige Dynamik in den funktionalisierten Confinement-Systemen 130
7.7 Temperaturabhängige Korrelationszeiten der Ionen- und Wasserdynamik in funktionalisiertem Confinement . . . 132
7.7.1 ^{7}Li-Korrelationszeiten . . . 132
7.7.2 ^{2}H-Korrelationszeiten . . . 133
7.7.3 Kopplung lokaler und langreichweitiger Dynamik in funktionalisiertem Confinement . . . 135
7.8 Zusammenfassung Dynamik in funktionalisierten Nanoporen . . . 137

8 Zusammenfassung 141

Abstract

Aqueous salt solutions are, in a variety of ways, of vital importance in nature and technology. They show a rich phenomenology already as bulk liquids. In many biological, geological, or technological situations, they are confined to nanosized geometries. Such confinements further enhance the complexity of the structural and dynamical properties. Therefore, it is important to investigate the dynamical properties in detail and over a wide temperature range. In doing so, it is exploited that the addition of salt and confinement to water suppresses crystallization.

In this work, LiCl-H_2O and LiCl-D_2O solutions are studied in the bulk and confined to MCM-41 and SBA-15 nanopores with well-defined cylindrical pore geometry and adjustable pore diameters in the range of 2.8 nm to 6.8 nm. Various ^{1}H, ^{2}H, and ^{7}Li nuclear magnetic resonance (NMR) methods allow isotope-selective studies of the local and diffusive dynamics of water molecules and lithium ions, respectively. Exploiting the suppression of crystallization, a wide temperature range is covered down to the supercooled regime. Moreover, a combination of various NMR techniques provides access to wide ranges of time and length scales. In addition, differential scanning calorimetry (DSC) measurements are performed to determine the glass transition temperatures as well as pH measurements to classify the pH.

In the bulk, the correlation times and diffusion coefficients of the water molecules comply with those of the lithium ions in the weakly supercooled regime, revealing strongly coupled motions. Moreover, a fragile temperature dependence is found and the Stokes-Einstein relation is obeyed in this temperature range. Several decoupling phenomena occur in the deeply supercooled region. Most importantly, the reorientational motion of water molecules does not follow the glassy slowdown of the studied salt solutions below about 145 K, but resembles the dynamics of other aqueous mixtures in this temperature range. This process is usually denoted as the ν process, and is commonly considered as a secondary universal water-related process in aqueous systems. This common low-temperature water dynamics involves by large-angle reorientation and shows an Arrhenius temperature dependence.

The silica confinements are found to cause a slowdown of the solution dynamics on all length scales, which is stronger at lower temperatures and in narrower pores and more pronounced for the lithium ions than for the water molecules. A temperature-dependent decoupling of local and long-range dynamics within the pores is not observed in the weakly supercooled region. At lower temperatures, bimodal water dynamics is detected, while bimodal lithium dynamics is only detected in sufficiently large unmodified pores ($d > 3$ nm). This bimodality can be associated with bulk-like dynamics in the pore centers and significantly slowed motion at the pore walls. The slow component suggests a Stern layer, however, the results do not yield evidence of a truly immobile water or ionic species, so it cannot be a static Stern layer.

In addition to the pore diameter, other pore characteristics such as functionalization can have a decisive influence on the dynamics of aqueous salt solutions in confinement. Therefore, the effects of functionalizations with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and a thiazole-based dye on the dynamics are investigated. The averaged dynamics studied near

ambient temperatures is slower in the functionalized than in the unmodified confinements with comparable pore diameter. At sufficiently low temperatures, the bimodality for the water dynamics is shown to be associated with a slowed water species and a bulk-like species also in the functionalized pores. For the lithium ions, there is no bimodality in the functionalized pores even for diameters larger than 3 nm. Presumably, the functional groups act as steric hindrances and the charged functional groups lead to an uneven distribution of the surface charge, resulting in not only a general slowdown of the solution dynamics but rendering it also difficult to form a defined interfacial layer. Thus, in addition to the size of the pores, the nature of the walls is an important criterion for the dynamics of the aqueous LiCl solutions. On the other hand, changes in pH in response to surface functionalization are of limited importance for the dynamical behaviour.

Kurzzusammenfassung

Wässrige Salzlösungen sind in vielfältiger Weise von signifikanter Bedeutung in Natur und Technologie. Sie weisen bereits als Flüssigkeit in der Volumenphase (nachfolgend als Bulk bezeichnet) eine reichhaltige Phänomenologie auf. In vielen biologischen, geologischen oder technologischen Gegebenheiten kommen sie in geometrischen Einschränkungen (nachfolgend als Confinement bezeichnet) auf Nanometerskala vor. Solche räumlichen Begrenzungen erhöhen die Komplexität der strukturellen und dynamischen Eigenschaften zusätzlich. Daher ist es wichtig, die dynamischen Eigenschaften im Detail und über einen großen Temperaturbereich zu untersuchen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Zugabe von Salz und Einschränkung durch Confinement die Kristallisation von Wasser unterdrücken.
In dieser Arbeit werden LiCl-H_2O- und LiCl-D_2O-Lösungen im Bulk und in MCM-41- und SBA-15-Silicananoporen mit wohldefinierter zylindrischer Porengeometrie und einstellbaren Porendurchmessern im Bereich von 2.8 nm bis 6.8 nm untersucht. Verschiedene ^{1}H-, ^{2}H- und ^{7}Li-magnetische Kernspinresonanz (engl.: nuclear magnetic resonance) (NMR)-Methoden erlauben die isotopenselektive Untersuchung der lokalen und diffusiven Dynamik der Wassermoleküle bzw. der Lithiumionen. Unter Ausnutzung der Tatsache, dass die Kristallisation in diesen Systemen unterdrückt bzw. erschwert ist, wird ein breiter Temperaturbereich bis in das tief unterkühlte Regime abgedeckt. Darüber hinaus ermöglicht die Kombination verschiedener NMR-Techniken den Zugang zu einem weiten Bereich an Zeit- und Längenskalen. Ergänzend werden Glasübergangstemperaturen mittels Differenzkalorimetrie und pH-Werte gemessen.
Im Bulk stimmen die Korrelationszeiten und Diffusionskoeffizienten der Wassermoleküle mit denen der Lithiumionen im schwach unterkühlten Bereich überein, was darauf hindeutet, dass die Bewegungen stark gekoppelt sind. Darüber hinaus wird eine fragile Temperaturabhängigkeit festgestellt und die Stokes-Einstein-Beziehung in diesem Temperaturbereich bestätigt. Im tief unterkühlten Bereich treten verschiedene Entkopplungsphänomene auf. Vor allem folgt die Rotationsbewegung der Wassermoleküle unterhalb von etwa 145 K nicht der glasartigen Verlangsamung der untersuchten Salzlösungen, sondern ähnelt in diesem Temperaturbereich der Dynamik von anderen wässrigen Mischungen. Dieser Prozess wird in der Regel als ν-Prozess bezeichnet und gemeinhin als sekundärer universeller wasserbezogener Prozess in wässrigen Systemen betrachtet. Diese gemeinsame Tieftemperaturwasserdynamik wird durch eine großwinklige Reorientierung geprägt und zeigt eine Arrheniustemperaturabhängigkeit.
Es zeigt sich, dass die Silicaconfinements eine Verlangsamung der Lösungsdynamik auf allen Längenskalen verursachen, die bei niedrigeren Temperaturen und in engeren Poren stärker ist und für die Lithiumionen deutlicher ausfällt als für die Wassermoleküle. Innerhalb der Poren ist eine temperaturabhängige Entkopplung von lokaler und langreichweitiger Dynamik im schwach unterkühlten Bereich nicht zu beobachten. Bei niedrigeren Temperaturen wird eine bimodale Wasserdynamik und in ausreichend großen unmodifizierten Poren ($d > 3$ nm) ebenfalls eine bimodale Lithiumdynamik beobachtet. Diese Bimodalität lässt sich auf eine bulkartige Dynamik in den Porenzentren und eine deutlich verlangsamte Bewegung an den

Porenwänden zurückführen. Die langsame Komponente deutet auf eine Stern-Schicht hin, allerdings ergaben die Ergebnisse keine Hinweise auf vollständig immobile Wasser- oder Ionenspezies. Daher kann es sich nicht um eine statische Stern-Schicht handeln.
Neben dem Porendurchmesser können weitere Porencharakteristika wie Funktionalisierung einen entscheidenden Einfluss auf die Dynamik von wässrigen Salzlösungen in Confinement nehmen. Daher werden die Auswirkungen von Funktionalisierungen mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES)- bzw. einem thiazolbasierten Farbstoff auf die Dynamik untersucht. Die gemittelte Dynamik, die in der Nähe von Raumtemperatur untersucht wird, ist in den funktionalisierten Confinements langsamer als in den unmodifizierten Confinements vergleichbarer Größe. Auch mit Funktionalisierung zeigt sich bei ausreichend tiefen Temperaturen eine Bimodalität der Wasserdynamik, die mit einer verlangsamten Wasserspezies und einer bulkartigen Spezies assoziiert werden kann. Für die Lithiumionen zeigt sich selbst bei großen Durchmessern über 3 nm keine Bimodalität. Vermutlich wirken die funktionellen Gruppen als sterische Hindernisse und die geladenen funktionellen Gruppen erzeugen eine inhomogene Verteilung der Oberflächenladung, was nicht nur zu einer allgemeinen Verlangsamung der Lösungsdynamik führt, sondern auch die Bildung einer definierten Grenzflächenschicht erschwert. Neben der Größe der Poren ist also auch die Beschaffenheit der Wände ein wichtiger Parameter für die Dynamik der wässrigen LiCl-Lösungen. Es zeigt sich jedoch, dass Änderungen des pH-Werts als Folge der Oberflächenfunktionalisierung von begrenzter Bedeutung für das dynamische Verhalten sind.

Abkürzungsverzeichnis

ADC Analog-Digital-Wandler (engl.: analog-to-digital converter)

APTES (3-Aminopropyl)triethoxysilan

BJH Barrett-Joyner-Halenda Methode

BPP Bloombergen, Purcell und Pound

BET Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren

CC Cole-Cole

CD Cole-Davidson

CS chemische Verschiebung

CT Zentralübergang (engl.: central transition)

DD Dipol-Dipol

DS Dielektrische Spektroskopie

DSC Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)

EDL elektrische Doppelschicht (engl.: electrical double layer)

FID freier Induktionszerfall (engl.: free induction decay)

FWHM Halbwertsbreite (engl: Full Width at Half Maximum)

FPT Freeze-Pump-Thaw

HAS Hauptachsensystem

HB Hendrickson-Bray-Funktion

HE Hahn Echo

HN Havriliak-Negami

KWW Kohlrausch-Williams-Watts

k_B Boltzmann-Konstante

LSA Linienformanalyse (engl.: line-shape analysis)

MAS Probenrotation um den magischen Winkel (engl.: magic angle spinning)

NLDFT engl.: nonlocal density functional theory

NMR magnetische Kernspinresonanz (engl.: nuclear magnetic resonance)

PFG gepulster Feldgradient

QP Quadrupol

RF-Puls Radiofrequenzpuls

RKS rotierende Koordinatensystem

SA Spin Alignment

SE Solid Echo

SED Stokes-Einstein-Debye

SFG Statischer Feldgradient

SGR Spin-Gitter-Relaxation

SatRec Saturation Recovery

SSR Spin-Spin-Relaxation

ST Satelitenübergänge (engl.: satelite transitions)

STE Stimuliertes Echo

WW Wechselwirkung

WWen Wechselwirkungen

VFT Vogel-Fulcher-Tamman

ZE Zeeman

1 Einleitung

Wässrige Salzlösungen sind auf der Erde von herausragender Relevanz. Salzwasser bedeckt rund zwei Drittel der Erdoberfläche. Auch für das Leben auf der Erde spielen Salzlösungen eine entscheidende Rolle, da zum Beispiel ein Großteil des menschlichen Körpers aus Wasser besteht [1], in dem verschiedene Salze und Moleküle gelöst sind. Der Transport der gelösten Ionen durch sogenannte Ionenkanäle in der Zellmembran ist für die Zellfunktion essentiell und damit von außerordentlicher biologischer Relevanz.
Wässrige Salzlösungen weisen darüber hinaus zahlreiche Phänomene auf, die nach wie vor großes wissenschaftliches Interesse erzeugen. Unter anderem sind viele wässrige Salzlösungen glasbildend und gleichzeitig aus chemisch einfachen Bestandteilen zusammengesetzt [2]. Außerdem zeigen sie in der Regel ein komplexes Phasendiagramm. Beispielsweise unterdrückt bzw. erschwert die Zugabe von Salz bekanntermaßen die Kristallisation von Wasser. Da einzelne Lösungen eine Glasübergangstemperatur aufweisen, die der für reines Wasser ähnelt, stellt sich die Frage, ob diese Systeme als Modellsysteme zur Untersuchung der Wassereigenschaften im sogenannten „No man's land" im Temperaturbereich zwischen 150 K und 235 K dienen können. Diese Temperaturen sind für reines Wasser wegen der unvermeidbaren sofortigen Eisbildung experimentell unzugänglich, Untersuchungen der Eigenschaften in diesem Bereich könnten aber der Schlüssel zum Verständnis seiner verschiedenen Anomalien sein [3–5]. So führt eine vielbeachtete Hypothese die Wasseranomalien auf einen Phasenübergang zwischen zwei flüssigen Phasen unterschiedlicher Dichte zurück, der in einem zweiten kritischen Punkt endet [6]. Die Untersuchung mittels Salzlösungen setzt voraus, dass die Bulkeigenschaften des Wassers bei Zugabe geeigneter Salze erhalten bleiben, was von Turton et al. durch die Existenz von Wassernanopools in Salzlösungen postuliert wurde [7]. In dieser Arbeit wird unter anderem der Fragestellung nachgegangen, inwieweit wässrige LiCl-Lösungen tatsächlich Bulkwasserdynamik widerspiegeln und ob sich ein dynamischer Übergang, der als eine wichtige Folge eines potentiellen Flüssig-Flüssig-Phasenübergangs von Bulkwasser postuliert wurde, in diesem System wiederfindet. Zur Untersuchung der Dynamik werden LiCl-Lösungen in einer Zusammensetzung nahe des Eutektikums gewählt, da dieses Mischungsverhältnis eine gute Glasbildungsfähigkeit aufweist [8, 9].
In technologischen Bereichen spielen Salzlösungen vor allem in geometrischer Einschränkung mittels nanoskopischem Confinement eine immer größere Rolle, z.B. in der Nanofluidik, Katalyse, Entsalzung oder Energieumwandlung. Daher gibt es eine Vielzahl an wissenschaftlichen Untersuchungen, die sich mit strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen in der Nähe von Grenzflächen befassen. Besonderes Augenmerk wurde auf das Verhalten unter Einfluss von Silicamaterialien gelegt, da diese generell von besonderer technologischer Bedeutung sind [10]. Das derzeitige Verständnis ist jedoch in vielerlei Hinsicht noch unzureichend, sodass diese Arbeit einen Beitrag dazu leisten kann, die vielfältigen Einflüsse von Grenzflächen auf den Ionen- und Wassertransport in wässrigen Salzlösungen in Confinement zu untersuchen. Während einige Studien dies entweder bei hohen oder bei niedrigen Temperaturen untersuchten [11–14], ist es das Ziel dieser Arbeit,

die Dynamik von glasbildenden LiCl-Lösungen in Silicaconfinement mittels Ionen- und Molekültransport über den gesamten relevanten Temperaturbereich zu analysieren.
Es stellt sich die grundlegende Frage, welche Charakteristika einen entscheidenden Einfluss auf die Dynamik und Struktur von wässrigen Salzlösungen in Confinement nehmen. Als kritische Parameter werden in der Literatur die Größe der Ionen, die Eigenschaften ihrer Hydrathüllen sowie die Größe, Ladung und die Funktionalisierung des Confinements angesehen [15–19]. In diesen Studien wurde u.a. festgestellt, dass in ausreichend großen Poren Geschwindigkeitsprofile und strukturelle Heterogenitäten in den Porenkanälen zur Komplexität beitragen [16]. Auch wurde Kohlenstoffnanoröhren aufgrund ihrer Ionenselektivität und guten Strömungseigenschaften große Aufmerksamkeit geschenkt, was mit Diffusion einzelner Moleküle und schwachen Elektrolyt-Wand-Wechselwirkungen einhergeht und daher durch Modifikationen wie Funktionalisierung leicht beeinträchtigt wird [19–21].
Funktionalisierte Confinements auf Nanometerskala sind durch ihre mögliche Anwendung im ioneneselektiven Transport auch im Zusammenhang mit Ionenkanälen von Bedeutung. Die Porensysteme in dieser Arbeit stellen ein sehr vereinfachtes Modell für einen Ionenkanal dar, wie er in der Natur in Zellwänden vorkommt. Dieser wurde im Laufe der Evolution darauf optimiert, geeignete Ionen und Moleküle bedarfsabhängig in das Zellinnere zu leiten. Die Ionenkanäle haben also eine sehr hohe Sensitivität und Selektivität und besitzen damit die besten Voraussetzungen, um als Sensor auch in technischen Anwendungen zu fungieren. Sie sind jedoch an ihre biologische Umgebung in den Lipidschichten der Zellmembran gebunden, sodass ein Nutzen in technischen Systemen nicht ohne weiteres möglich ist [22].
Im LOEWE Projekt iNAPO (ionenleitende NanoPoren), in dessen Rahmen diese Dissertation entstanden ist, sollten geeignete Systeme für eine neue Generation Nanosensoren entwickelt und untersucht werden, welche die Vorteile der biologischen Nanoporen mit der Robustheit von Festkörpermaterialien kombinieren. Hierzu wurden verschiedene synthetische Nanoporen hergestellt, wobei in dieser Arbeit auf die Festkörpernanoporen aus Silicamaterial, wie sie im Rahmen der Doktorarbeit von Dr. Martin Brodrecht synthetisiert wurden [23], zurückgegriffen wird. Diese sind sehr robust und können durch ihre Beschaffenheit und große spezifische Oberfläche passend funktionalisiert werden, um längerfristig die Vorteile der biologischen Poren in den robusten synthetischen Poren zu imitieren und dadurch synthetische Nanosensoren entwickeln zu können [24]. Für eine zielgerichtete Synthese ist es aber notwendig, den Einfluss der Porengeometrie, -oberfläche und -funktionalisierung auf den Ionen- und Molekültransport in diesen Systemen zu untersuchen, da die Selektivität und Sensitivität des Sensors auch durch die Dynamik in den bzw. durch die Poren geprägt wird. Da biologische Ionenkanäle zu einem Großteil, wie der Name Ionenkanal nahelegt, der Leitung von Ionen dienen, ist die in dieser Arbeit verwendete wässrige Salzlösung eine gut geeignete Modellflüssigkeit, um Erkenntnisse über den Ionen- und Molekültransport in den funktionalisierten Nanoporen zu erhalten.
Um den Einfluss von Confinement auf die Struktur und vor allem die Dynamik im Detail zu charakterisieren, werden die Silicananoporen MCM-41 und SBA-15 verwendet, da diese wohldefinierte zylindrische Poren mit einstellbaren Durchmessern d aufweisen [25]. Eine systematische Variation des Porendurchmessers zwischen 2.8 nm und 6.8 nm ermöglicht es, detaillierte Untersuchungen von Confinementeffekten durchzuführen, wie sie auch in anderen Studien zur Dynamik von reinen Flüssigkeiten in Confinement Anwendung fanden [25–29]. Um einen einfachen Vergleich der Ergebnisse zwischen Bulk- und Confinementsystemen über einen großen Temperaturbereich zu ermöglichen, ist auch im Confinement von Nutzen, dass die verwendete LiCl-Wasser-Mischung mit einer Zusammensetzung nahe des

Eutektikums eine gute Glasbildungsfähigkeit aufweist [8, 9].
Ziel dieser Arbeit ist es, neben der Bulkdynamik die lokale und langreichweitige Dynamik von Ionen und Molekülen über einen weiten Temperaturbereich in unmodifizierten Nanoporen zu untersuchen, um den grundsätzlichen Einfluss von Confinements verschiedener Größen zu analysieren. Danach wird der Einfluss der Elektrolyt-Wand-Wechselwirkung durch Modifikation der inneren Oberflächen untersucht. Insbesondere wurden erste Schritte hin zu biologisch relevanter Funktionalisierung durch das Einbringen von Linker-Gruppen ins Poreninnere sowie anschließende weitere Funktionalisierung durchgeführt [23, 30, 31]. Dies ist mit den verwendeten Silicamaterialien möglich [32–34], sodass in dieser Arbeit zwei funktionalisierte Confinements im direkten Vergleich zum unmodifizierten Confinement betrachtet werden können: Zunächst wurde in den Arbeitgruppen Prof. Dr. Buntkowsky und Prof. Dr. Andrieu-Brunsen an der TU Darmstadt SBA-15-Silicamaterial mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) modifiziert. Dann wurde das so modifizierte Material durch Zugabe eines Farbstoffs auf Thiazolbasis weiter funktionalisiert, was in-situ-Messungen des lokalen pH-Werts in den Silicaporen ermöglicht [31]. Somit ergeben sich nicht nur Einblicke in die Auswirkungen der Oberflächenbeschaffenheit auf die Eigenschaften der LiCl-Wasser-Mischung, sondern auch in die Rolle des pH-Werts, ein Aspekt, der in früheren Studien an wässrigen Systemen in Confinement weitgehend ignoriert wurde.
Zur experimentellen Untersuchung werden die Möglichkeiten der NMR genutzt, um isotopenselektiv detaillierte Einblicke in die molekulare Dynamik von LiCl-RH$_2$O- (bei zwei verschiedenen Molverhältnissen R) und LiCl-7D$_2$O-Lösungen im Bulk und (funktionalisiertem) Confinement zu gewinnen. Es werden Methoden, die schnelle Dynamik im schwach unterkühlten Bereich detektieren, mit solchen kombiniert, die Zugang zu langsamen molekularen Bewegungen nahe der Glasübergangstemperatur T_g bieten. Dabei wird ^{7}Li-NMR zur Untersuchung der Lithiumionen-Bewegung eingesetzt, während ^{1}H- und ^{2}H-NMR zur Ermittlung der Wasserdynamik verwendet wird. Zusätzlich zu diesen NMR-Untersuchungen der lokalen Dynamik in homogenen Magnetfeldern werden NMR-Experimente in inhomogenen Magnetfeldern durchgeführt, um die Selbstdiffusion auf Längenskalen von etwa 1 μm zu analysieren. Die Kombination dieser Methoden erlaubt es, umfassende Erkenntnisse über das dynamische Verhalten in einem Zeitbereich von über zwölf Dekaden und auf verschiedenen Längenskalen zu erhalten. Auf dieser Grundlage wird auf die kontroversen Fragen der Existenz von dynamischen Übergängen im tief unterkühlten Regime im Bulk eingegangen sowie die Einflüsse der Porencharakteristika und Systembedingungen auf den Ionen- und Molekültransport analysiert.

2 Dynamik unterkühlter wässriger Systeme

In dieser Arbeit wurden wässrige Lithiumsalzlösungen sowohl im Bulk als auch im Confinement untersucht. Diese Mischungen gehören zu den glasbildenden Systemen, welche einige interessante Eigenschaften, vor allem bezüglich ihrer Dynamik, aufweisen. Sie sind Forschungsgegenstand einer Vielzahl von Fragestellungen und sollen im Folgenden erst allgemein und anschließend im Detail für Lithiumsalzlösungen vorgestellt werden.

2.1 Glasbildende Systeme im Allgemeinen

Glasbildende Systeme nehmen in der Literatur zur Untersuchung dynamischer Eigenschaften eine wichtige Rolle ein, da der Glasübergang eines der wichtigsten ungelösten Probleme auf dem Gebiet der kondensierten Materie darstellt. Grundlegende und ausführliche Betrachtungen, an die die nachfolgenden Inhalte angelehnt sind, finden sich in einer Reihe von Übersichtsartikeln [2, 35–38]. Es soll angemerkt werden, dass die Theorien und Interpretationen zur Thematik bis heute noch kontrovers diskutiert werden und in dieser Arbeit nur ein kleiner Ausschnitt sichtbar wird, der keine Wertung oder Ignoranz darstellen soll.

Unterkühlte Flüssigkeiten als glasbildende Systeme

Kühlt man eine Flüssigkeit unter ihre Schmelztemperatur T_m, findet im Allgemeinen ein Phasenübergang erster Ordnung in den kristallinen Zustand statt. Dies lässt sich durch geeignete Messbedingungen vermeiden, sodass ein metastabiler Zustand ohne Kristallisation erreicht werden kann, welcher als unterkühlter Zustand bezeichnet wird. Beide Zustände unterscheiden sich wesentlich z.B. in ihrer Entropie, was schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt ist.
Beim Kühlen unterhalb T_m ist es bei geeigneter Kühlrate möglich, in den Glaszustand zu gelangen. Dieser weist eine höhere Entropie als der kristalline Zustand auf und ist metastabil. Die strukturellen Bedingungen der Flüssigkeit werden eingefroren, was sich in der höheren Entropie niederschlägt. Extrapoliert man zu tieferen T kreuzen sich die Entropie von unterkühlter Flüssigkeit und kristalline Phase bei der Kauzmann-Temperatur T_K. Empirisch entspricht T_K oft in etwa der Vogel-Temperatur T_0 (siehe Abschnitt 2.1), die den Punkt markiert, an dem die Zeitskala der strukturellen Relaxation divergiert.

Glasübergang mit Glastemperatur T_g

Als Glasübergang bezeichnet man den Übergang einer Flüssigkeit bei Abkühlung in einen nicht äquilibrierten festen Zustand, der als Glas bezeichnet wird. Liegt die nötige Kühlrate für die Glasbildung in der Größenordnung weniger K/min, spricht man von guten Glasbildnern. In mehrkomponentigen Systemen hängt die Glastemperatur T_g auch von der

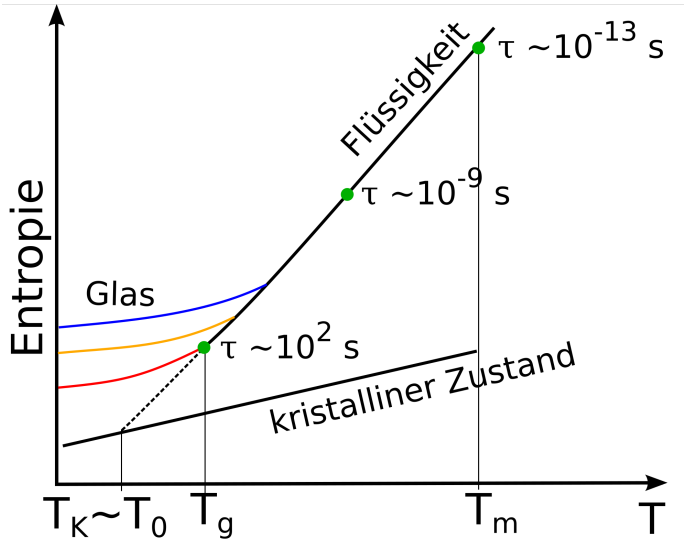

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Entropie unterkühlter Systeme bei Abkühlung nach [36, 39]. T_m ist die Schmelztemperatur, T_g die Glasübergangstemperatur, $T_\mathrm{K} \approx T_0$ die Kauzmann- bzw. Vogel-Temperatur, bei der zum einen die extrapolierte Entropie der Flüssigkeit der des kristallinen Zustands entspricht und zum anderen die Zeitskala der strukturellen Relaxation sowie der VFT-Fit divergiert. Bunte Linien: Abhängigkeit des Glasübergangs von der Kühlrate.

Konzentration der Mischung ab. Der Glasübergang kann sich je nach System und experimentellen Bedingungen über einen größeren Temperaturbereich erstrecken. Insbesondere hängt die Lage von der Kühlrate ab, was den Glasübergang von einem herkömmlichen Phasenübergang unterscheidet. Er wird in der Regel über die Glasübergangstemperatur T_g charakterisiert und über kalorimetrische Messungen bestimmt. Kalorimetrische Messungen erlauben den direkten Zugang zu Änderungen der Wärmekapazität, die sich am Glasübergang als kontinuierliche Stufe deutlich zeigt. Dies geschieht dadurch, dass durch schnelle Temperaturänderungen das System keine Zeit hat, ins thermische Gleichgewicht zu gehen und so einige Freiheitsgrade verliert (also nicht mehr alle energetisch möglichen Zustände erreichen kann) und nicht mehr ergodisch ist. In dieser Arbeit wird T_g als der Onset der Glasstufe definiert. Unterhalb von Tg befindet sich das System in einem amorphem Zustand, ähnelt also strukturell weiterhin der Flüssigkeit.

Fragile und starke Glasbildner

Die Dynamik unterkühlter Systeme wird häufig über die Korrelationszeit der strukturellen Relaxation analysiert, da dies eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen experimentellen Methoden erlaubt (siehe Kapitel 3), da die Strukturrelaxation u.a. empirisch die gleich Temperaturabhängigkeit wie die Viskosität aufweist.
Die Korrelationszeit ist in den hier durchgeführten Experimenten mit der Temperatur T verknüpft. Im Rahmen dieser Arbeit wird zwischen zwei Modellen unterschieden und auf die Diskussion weiterer in der Literatur verwendeter Modelle verzichtet. Die Temperaturabhängigkeit der Dynamik glasbildender Systeme wird oft über die Arrhenius-Gleichung oder

die Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)-Gleichung beschrieben. Die Arrhenius-Gleichung gilt für thermisch aktivierte Prozesse und ist definiert als

$$\tau(T) = \tau_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}}. \tag{2.1}$$

E_A ist die Aktivierungsenergie bei sehr hohen Temperaturen der zu überwindenden Energiebarriere und τ_0 ist der Grenzwert. Man spricht dann von starken Glasbildnern. Liegt eine deutlich andere Temperaturabhängigkeit vor, wird dies oft als Zeichen einer Kooperativität der Dynamik interpretiert, die mit sinkender Temperatur zunimmt, deren exakte Beschreibung jedoch noch ungeklärt ist [40]. Solche Erklärungen finden sich bereits im Adam-Gibbs-Modell [41], das vorhersagt, dass durch die Bewegung einzelner Teilchen auch die Nachbarteilchen zum Platzwechsel gezwungen werden, sodass es zu gemeinsam bewegten Molekülgruppen kommt. Solche kooperativen Bewegungen und vor allem die Größe gemeinsam bewegter Molekülgruppen beeinflussen die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsdynamik in unterkühlten Flüssigkeiten. Man spricht dann von fragilen Glasbildnern, welche sich unter anderem mit einer VFT-Gleichung beschreiben lassen [42, 43]:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_0}}. \tag{2.2}$$

Auch hier gilt, dass τ_0 sowie B als temperaturunabhängige Parameter betrachtet werden können. T_0 beschreibt die sogenannte Vogel-Temperatur, bei der τ divergiert. Der Faktor $D = \frac{B}{T_0}$ ist über $m \approx 16 + 590/D$ direkt mit dem Fragilitätsindex $m = \frac{d \log_{10} \tau}{d(T_g/T)}|_{T=T_g}$ [2, 44] verknüpft, der verwendet wird, um das Ausmaß der Fragilität verschiedener Glasbildner zu vergleichen. $D < 10$ spricht für sehr fragile Systeme, $D \gtrsim 100$ lässt kaum einen Unterschied zu Arrhenius-Verhalten erkennen [40]. Oft korreliert der Fragilitätsindex m mit dem Ausmaß der Nichtexponentialität der untersuchten dynamischen Funktionen [2, 40]. Es soll erneut darauf hingewiesen werden, dass nicht alle fragilen Glasbildner einem VFT über den gesamten Temperaturbereich folgen [35].

In Abbildung 2.2 sind mehrere Glasbildner im sogenannten Angell-Plot dargestellt. Hier wird die Korrelationszeit τ der strukturellen Relaxation über T/T_g aufgetragen, sodass diese für $T = T_g$ für alle Systeme bei $\tau = 100\,\mathrm{s}$ liegt [46], womit ein Vergleich möglich ist. Starke Glasbildner zeigen ein lineares Verhalten in dieser Auftragung, die fragilen Glasbildner zeigen gekrümmte Kurven und befinden sich durch ihre sehr hohe Temperaturabhängigkeit in der Nähe von T_g im unteren Teil. Die hier untersuchten wässrigen LiCl-Lösungen sind als rote Sterne eingezeichnet. Sie zeigen eine intermediäre Fragilität (vgl. Tabelle 5.4 in Kapitel 5).

Strukturelle (α-) und sekundäre (β-) Relaxationen

Die strukturelle Relaxation, welche auch als α-Relaxation bezeichnet wird, beschreibt die Relaxationsprozesse, die mit strukturellen Veränderungen einhergehen und an die Viskosität koppeln. Sie wird häufig über Reorientierungsdynamikkorrelationszeiten charakterisiert, die sich aus Messungen zu Viskosität und Schermodulus ergeben. Der α-Prozess stellt sich dann über eine meistens nichtexponentielle, vollständig zerfallende Korrelationsfunktion dar und bedeutet strukturelle Umorganisation über die Behinderung durch benachbarte Teilchen hinweg [36, 47, 48]. Kann eine Flüssigkeit auf experimenteller Zeitskala nicht mehr ins Gleichgewicht gelangen, was per Definition bei Korrelationszeiten $\tau > 100\,\mathrm{s}$ der Fall ist, findet der Glasübergang statt [38].

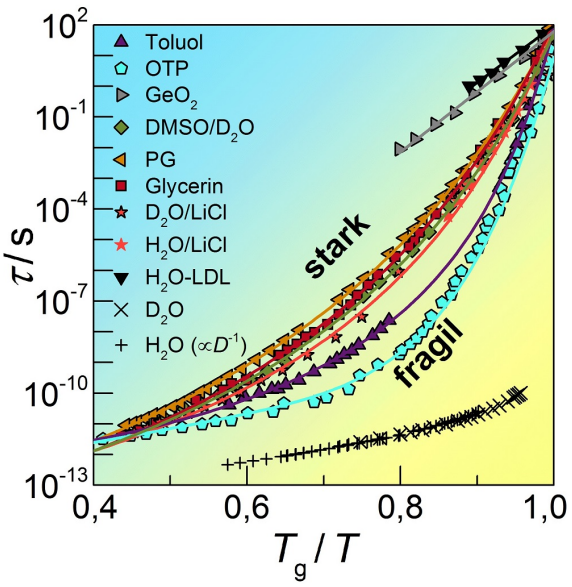

Abbildung 2.2: Vergleich verschiedener glasbildender Systeme im sogenannten Angell-Plot. Aufgetragen ist die strukturelle Relaxationszeit τ über der reduzierten inversen Temperatur T_g/T, um den Unterschied zwischen starken und fragilen Glasbildnern darzustellen, sowie zu verdeutlichen, dass die Übergänge zwischen der Vielzahl an Systemen fließend sind. Die Abbildung entstammt der Dissertation von Dr. Max Weigler [45].

Als β-Prozesse werden Prozesse bezeichnet, die von der strukturellen Relaxation abspalten und meistens eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit besitzen. Sie zeigen deutlich kürzere Korrelationszeiten und können in der Regel auch unterhalb von T_g noch beobachtet werden. Grundlegende Veröffentlichungen zu solchen Sekundär- oder β-Prozessen stammen u.a. von Johari und Goldstein [49] und beschreiben temperaturabhängige breite Peaks in den dielektrischen Verlustkurven. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass die intrinsische sekundäre Relaxation vieler Glasbildner, der sogenannte Johari-Goldstein β-Prozess (β_{JG}), zumindest in organischen glasbildenden Systemen durch sehr eingeschränkte Reorientierung aller Moleküle dominiert wird [50]. Bei der Untersuchung von Sekundärprozessen in wässrigen Mischungen, die sich in der Nähe von T_g von der α-Relaxation abspalten, zeigte sich ein sogenannter ν-Prozess, welcher als intrinsischer schneller Wasserprozess bezeichnet wurde und teilweise als β_{JG}-Prozess von Wasser bezeichnet wird [51–53]. Die Korrelationszeit folgt einem Arrhenius-Gesetz (mit Aktivierungsenergie von ca. 50 kJ/mol) und tritt bei vielen wässrigen Systemen unterhalb T_g auf vergleichbaren Zeitskalen auf [53, 54].
Wenn sich kein β-Prozess getrennt vom α-Prozess wahrnehmen lässt, aber zusätzliche Intensität z. B. in der dielektrischen Spektroskopie sichtbar ist, wird diese als Excess wing bezeichnet. Ihr genaues Verhältnis zum α-Prozess oder eine mögliche Interpretation als eigenständige dynamische Komponente wird, genauso wie das Verhältnis von β- zu α-Prozess, kontrovers diskutiert [47, 55].

2.2 Flüssigkeiten in Confinement

Die Änderung der dynamischen Eigenschaften von (glasbildenden) Flüssigkeiten in Confinement ist Gegenstand der Forschung. Confinement umfasst in diesem Zusammenhang grundsätzlich sämtliche Systeme, die für eine geometrische Einschränkung der Flüssigkeit sorgen. Da in dieser Arbeit nur Silicaconfinement verwendet wird, soll auch hier nur der Einfluss fester Oberflächen mit symmetrischen Strukturen diskutiert werden. In Confinement spielen Grenzflächeneffekte eine große Rolle, sodass sich in den meisten Fällen die Dynamik im Bulk und Confinement unterscheidet [27, 56, 57]. Dies hat unter anderem seinen Ursprung darin, dass Confinement zu strukturellen Veränderungen führt, da sich die Umgebung der Moleküle durch das Vorhandensein einer Oberfläche (und damit einer Grenzfläche) durch andere Bindungspartner verändert [58]. Eine wichtige Rolle spielt die Wechselwirkung zwischen der Grenzfläche und der Flüssigkeit, was sich durch die oftmals riesigen spezifischen inneren Oberflächen ergibt [59]. Die Wechselwirkung wird u.a. von den Bindungen dominiert, aber es müssen auch sterische Einflüsse durch das Confinement berücksichtigt werden [25]. Es hat sich sowohl in experimentellen Studien als auch in Molekulardynamik-Simulationen gezeigt, dass es in wässrigen Systemen zu bulkartiger Dynamik in der Porenmitte sowie verlangsamter Dynamik an den Porenwänden kommt [25, 58, 60]. Im Mittel ergibt sich daher in vielen Fällen in Confinement eine langsamere Dynamik und größere Heterogenität als im Bulk, wobei auch der gegenteilige Effekt bereits beobachtet wurde [59]. Da in vielen Fällen Flüssigkeiten auch aus mehreren Komponenten bzw. Mischungen bestehen, ergibt sich ein komplexes (heterogenes) dynamisches Verhalten durch das Zusammenspiel verschiedener dynamischer Spezies [58]. In Mischungen wurden beispielsweise aufgrund präferentieller Adsorption an den Porenwänden Fälle von Mikrophasenseparation beobachtet [61–63].
Die Stärke des Einflusses von Confinement auf die Dynamik der eingeschlossenen Flüssigkeit ist in engeren Nanoporen oft am größten, da hier der relative Anteil der Moleküle, der mit der Porenwand interagiert, am größten ist [25]. Ein weiterer entscheidender Effekt starker geometrischer Einschränkung ist das Unterdrücken oder Herabsetzen des Schmelzpunktes T_m, sodass die Moleküle auch bei tiefen Temperaturen in einem nichtkristallisierten, unterkühlten Zustand vorliegen und dynamische Messungen erlauben [25, 64].

2.3 Salzlösungen in Confinement

Bringt man Oberflächen in Wasser, bildet sich in den meisten Fällen eine Oberflächenladung aus. Im Falle von Silica ist die Oberfläche negativ geladen, da die Oberflächen-Hydroxylgruppen vorzugshalber ein Proton in die Lösung abgeben. Diese geladene Oberfläche zieht dann die entsprechenden Gegenionen aus der Lösung an, in dieser Arbeit die Li+ Ionen. Diese Schicht aus geladener Oberfläche und Gegenionen wird vereinfacht elektrische Doppelschicht (engl.: electrical double layer) (EDL) genannt [65]. An vielen Elektrolyt-Silica-Grenzflächen kompensieren also die gelösten Kationen in einer Salzlösung die negative Ladung der Silicaoberfläche, die durch die Ionisierung der Silanolgruppen entsteht und daher von deren Oberflächendichte und dem pH-Wert abhängt [66]. Diese Situation wird genauer durch das Gouy-Chapman-Stern-Modell beschrieben, das für die elektrische Doppelschicht vorhersagt, dass sie aus einer inneren Schicht aus mehr oder weniger hydratisierten Gegenionen, die üblicherweise als Stern-Schicht bezeichnet wird,

besteht, und einer äußeren Diffusionsschicht [67–69]. Hierbei wird berücksichtigt, dass die Gegenionen über thermische Fluktuationen die Oberfläche verlassen können und in eine diffuse Schicht eintreten [65]. Die mikroskopische Struktur der EDL ist jedoch immer noch nicht eindeutig geklärt. Es wird erwartet, dass sie von der Art und Konzentration der Ionen, den Eigenschaften der Oberfläche und den experimentellen Bedingungen, z. B. dem pH-Wert, abhängt [70–74]. Es ist davon auszugehen, dass eine Modifikation der Silica-Oberflächen die lokale und diffusive Dynamik einer Salzlösung auf unterschiedliche Weise beeinflussen kann. Ursachen können darin bestehen, dass die Funktionalisierung die Oberflächenladung und damit die Wechselwirkungen zwischen Elektrolyt und Silicamaterial verändern kann. Dadurch wird die Bildung der EDL erschwert und der pH-Wert innerhalb des Confinements verändert. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Funktionalisierung selbst geladene Gruppen enthält [30].
Ein Maß für die Ladung in wässrigen Lösungen stellt grundsätzlich der pH-Wert dar, wobei dieser in nanoporösen Systemen nicht mehr trivial anzugeben ist. Eine passende Beschreibung zu dieser Thematik findet sich in der Dissertation von Dr. Robert Brilmayer [30], sodass hier nur kurz darauf eingegangen wird.
Die Oberflächenladung, spielt, wie bereits erwähnt, eine große Rolle für den pH-Wert [30, 75]. Es wurde eine Verschiebung des pH-Wertes in Cofinement im Vergleich zur reinen Lösung publiziert [76, 77], wobei neueste Studien dies nicht nur auf Lösung in den Porensystemen, sondern auf direkt gebundene pH-sensitive Strukturen erweiterten [31]. Letztgenannte Studie von Brilmayer et al. zeigten in einem zu dieser Arbeit verwandten System, dass der pK_s-Wert in Confinement um etwa 1 Einheit niedriger ist als in Bulk. Man bezieht sich in diesem Fall häufig auf den pK_s-Wert, da dieser auch in Confinement über geeignete Messmethoden extrahierbar ist und die Verschiebung mit der des pH-Wertes einhergeht. Der pH-Wert ist eine Bulkeigenschaft, da er den negativen dekadischen Logarithmus der Konzentration an H^+-Ionen in wässriger Lösung bestimmt [30]

$$pH = -\log[H^+] \tag{2.3}$$

und dies bei den geringen Teilchenmengen in Confinement kein geeignetes Maß für den Ladungszustand des Systems mehr darstellt. Niedrige pH-Werte beschreiben saure Systeme, während hohe pH-Werte basische Bedingungen widerspiegeln. Der pK_s-Wert ist auch stoffspezifisch und kann über geeignete Messungen wie UV-VIS und Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden. Die Säurekonstante pK_s ist ein Maß für die Stärke einer Säure und gibt an, wie gut ein Stoff Protonen an einen Reaktionspartner abgeben kann bzw. wie gut sie aufgenommen werden können, wobei der pK_s-Wert die Lage des Gleichgewichts in wässriger Lösung beschreibt [78].

2.4 Lithiumchlorid-Wasser-Mischung

Bulkflüssigkeit

Die Basis der untersuchten Systeme stellen die wässrigen Lösungen des Salzes Lithiumchlorid dar, die im Folgenden als LiCl-RH$_2$O beziehungsweise deuteriert als LiCl-RD$_2$O bezeichnet werden. Der Faktor R bezeichnet hierbei das molare Verhältnis von Wasser zu Salz. $R = 7$ entspricht in guter Näherung der eutektischen Mischung, wie dem Phasendiagramm in Abbildung 2.3 zu entnehmen ist. Als eutektisch bezeichnet man das Mischungsverhältnis, bei welchem das System den niedrigsten Gefrierpunkt hat. Die eutektische Temperatur

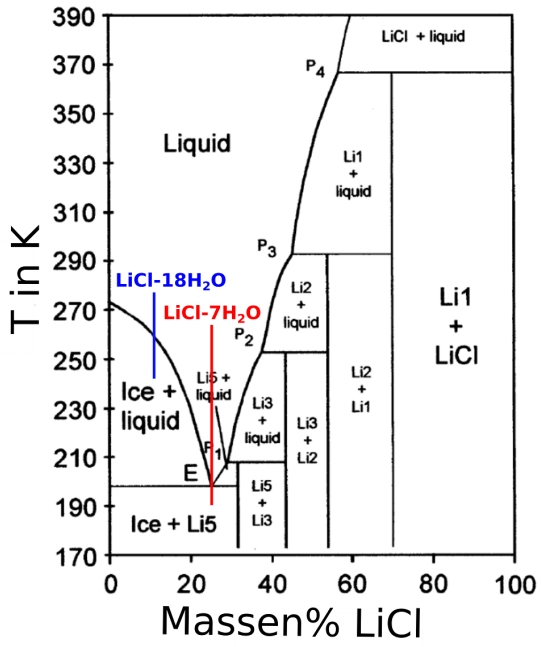

Abbildung 2.3: Phasendiagramm von LiCl-RH_2O modifiziert aus [9]. Die in dieser Arbeit verwendeten Molverhältnisse R=7 und R=18 sind eingezeichnet.

liegt für das LiCl-RH_2O-System bei T = 199 K, was einer der niedrigsten aller Alkali- und Erdalkalimischungen mit Wasser entspricht [9].
Die Zugabe von Lithiumchlorid zu Wasser stört dessen Wasserstoffbrückennetzwerk und kann gerade bei tiefen Temperaturen einen messbaren Einfluss auf die strukturelle Dynamik haben. Während Wasser in der reinen Flüssigkeit ein tetraedrisches Netzwerk mit benachbarten Wassermolekülen aufbaut, wird es bei der Mischung in konzentrierten Salzlösungen größtenteils den Hydrathüllen der Ionen zugeordnet [1, 79]. Die Tatsache, dass die Zugabe von Salz zu Wasser das tetraedrische Wassernetzwerk stört, um Hydrathüllen um die Ionen auszubilden, kann als eine ähnliche Wirkung wie die Anwendung von Druck interpretiert werden [14]. Es muss beachtet werden, dass nicht alle Ionen den gleichen Einfluss auf die Struktur des Wassers haben. Für Lithiumchlorid zeigen sich geordnete Hydrathüllen mit einer Hydratationszahl von 4 um die Lithiumionen sowie eine eher ungeordnete Verteilung mit Hydratationszahl 6 um das Chloranion, welches jedoch im unterkühlten Zustand stärkere Wasserstoffbrückenbindungen mit der Hydrathülle ausbildet [80, 81]. Dies entspricht der Klassifikation, dass Lithiumionen in wässriger Lösung strukturbildende Ionen sind (kosmotrop), während Chlorionen strukturbrechend (chaotrop) wirken [82]. Die Größe der Ionen spielt dann eine Rolle, wenn es in Lösung darum geht, ob Ionenpaare vorhanden sind oder die Bindung eines Ions an Wasser in Form von Hydrathüllen favorisiert wird. Im Falle von LiCl sind Ionenpaare energetisch nicht günstig, sondern sie bleiben jeweils in Wasser gelöst, was sich dann in der ausgesprochen guten Löslichkeit auch bei hohen Salzkonzentrationen widerspiegelt [82, 83]. Wachter et al. zeigten, dass in LiCl-Wasser-Mischungen eine geteilte Hydrathülle zwischen Anion und Kation sowie getrennte Hydrathüllen favorisiert werden und somit davon auszugehen ist, dass faktisch jedes Lithiumion in der untersuchten Lösung von einer Hydrathülle umgeben ist [84]. Ein beispielhaftes Schema der Hydrathüllen um

das Lithium- und Chlorion sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Erwähnenswert ist auch, dass Wassermoleküle zwischen den Hydrathüllen oder mit dem umgebenden Bulkwasser austauschen, sodass die Spezies mit verschiedenen strukturellen Umgebungen und in der NMR in den meisten Fällen nicht aufgelöst werden können [1]. Yamanaka et al. vermuten, dass mit Abkühlung die Bindungen des Wassers in der Hydrathülle des Lithiumions schwächer werden, sodass es wieder der allgemeinen Wasserstruktur zugeordnet werden kann [80]. Dies würde grundsätzlich die These unterstützen, dass Wasser in Nanopools auch in konzentrierten Salzlösungen vorliegen kann [7, 85, 86].

Wässrige LiCl-Lösungen stehen schon lange im Fokus vieler Wissenschaftler, da sie bei

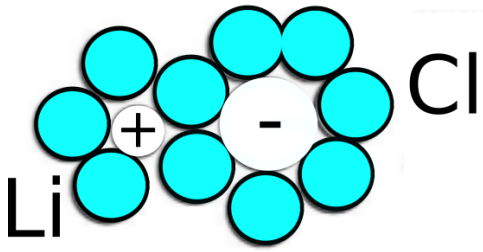

Abbildung 2.4: Generische Struktur der Hydrathüllen in der LiCl-Wassermischung, angelehnt an [87].

molaren Wasser-Salz-Verhältnissen $R = 3 - 7$ [8] für eine Vielzahl von Systemen und Fragestellungen als Modellsystem in Frage kommen. Zum einen gelten sie als gute glasbildende Systeme, sodass sie auch im unterkühlten Temperaturbereich noch für viele Messungen zur Verfügung stehen und ein Studium des Glasübergangs erlauben, zum anderen unterdrückt das Zugeben von Salz zu Wasser dessen Kristallisation, sodass die Dynamik von Wasser auch bei tieferen Temperaturen, im sogenannten „No man's land" [4], noch zugänglich ist, was für reines Wasser nicht möglich ist. Kobayashi et al. [8] haben eine Vielzahl an Mischungsverhältnissen bezüglich ihrer glasbildenden Eigenschaften untersucht und gaben oben genannten Bereich $R = 3 - 7$ an, in welchem auch bei niedrigen Kühlraten eine Kristallisation nicht stattfindet bzw. deutlich erschwert ist. Das entsprechende Diagramm zur Glas- und Kristallisationsneigung ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Kalorimetrische Untersuchungen ergaben weitgehend konzentrationsunabhängige Glasübergangstemperaturen von $T_g \approx 135 - 140\,\mathrm{K}$ bei $R > 6$, während der Wert von T_g mit steigendem Salzgehalt bei $R < 6$ zunimmt [8, 88–94].

Wie bereits erwähnt gelten genannte Wasser-Salz-Mischungen zu einer Gruppe gut untersuchter Glasbildner, sodass bereits ein umfangreiches Bild zur Dynamik auch bei tiefen Temperaturen vorliegt. Messungen der Scherviskosität η ergaben Abweichungen von der Arrhenius-Temperaturabhängigkeit, die durch die VFT-Beziehung [8, 85, 95] oder durch Potenzgesetze beschrieben wurden [92, 96]. Ebenso zeigten Analysen von dc-Leitfähigkeiten σ ein Super-Arrhenius-Verhalten [95, 97, 98]. Darüber hinaus ergaben dielektrische Spektroskopie (DS) [98] und andere experimentelle Techniken [7, 99, 100], dass die strukturelle (α-) Relaxation von LiCl-RH_2O-Lösungen eine nicht-exponentielle Form hat, die mit den Ergebnissen für die meisten unterkühlten Flüssigkeiten übereinstimmt.

In mehreren Studien über wässrige LiCl-Lösungen wurden Veränderungen im dynamischen Verhalten bei Abkühlung beobachtet. Neutronenstreudaten deuten auf einen Übergang vom fragilen Hochtemperatur-Verhalten zum Niedertemperatur-Arrhenius-Verhalten bei 220–230 K hin [101]. Dieses Ergebnis ist interessant, weil in theoretischen Arbeiten ein

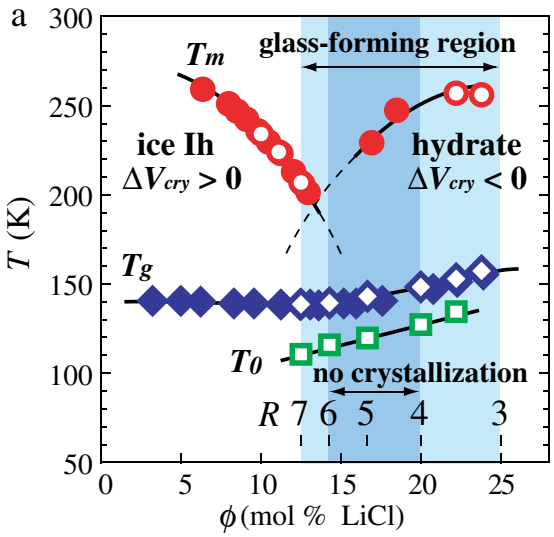

Abbildung 2.5: Darstellung der glasbildenden Konzentrationen von LiCl-RH_2O [8].

zweiter kritischer Punkt von Bulkwasser vorgeschlagen wurde, der mit einem Flüssig-Flüssig-Phasenübergang zwischen Formen hoher Dichte (HDL) und niedriger Dichte (LDL) bei solchen Temperaturen zusammenhängt [4]. Darüber hinaus deuteten Extrapolationen ins „No man's land" auf einen Übergang von fragiler zu starker Temperaturabhängigkeit in der Nähe von 225 K für Wasser im Bulk hin [102, 103]. In späteren Neutronenstreumessungen an wässrigen LiCl-Lösungen, die den Bereich des verwendeten Impulsübertrags Q erweiterten, ergab sich jedoch, dass der dynamische Übergang bei niedrigen Q-Werten verschwindet [100, 104]. Daher wurde argumentiert, dass der Knick in der Temperaturabhängigkeit nicht mit der α-Relaxation zusammenhängt, sondern eher mit einer β-Relaxation mit Arrhenius-Temperaturabhängigkeit. Weitere Hinweise auf die Existenz eines sekundären Prozesses lieferten Arbeiten mit Brillouin-Streuung, die berichteten, dass sich eine schnellere β-Relaxation von der α-Relaxation in der Nähe von 215–220 K abzuspalten beginnt [105, 106]. Darüber hinaus wurde aufgrund der Beobachtung eines Relaxationsprozesses bei $T < T_g$ argumentiert, dass ein Teil des Wassers in Nanopools existiert und eine erhebliche Mobilität beibehält [7]. Im Gegensatz dazu zeigten Lichtstreuung und dielektrische Spektren keinen β-Relaxationspeak, sondern einen relativ starken Excess Wing auf der hochfrequenten Flanke des α-Relaxationspeaks [98]. Darüber hinaus wurden signifikante Änderungen im Grad der Streckung oder in der Form der dynamischen Suszeptibilitäten bei Abkühlung festgestellt [7, 98].
Ein komplexes dynamisches Verhalten von LiCl-RH_2O-Mischungen wurde auch durch die Beobachtung von Entkopplungsphänomenen im tief unterkühlten Bereich gezeigt. In frühen Arbeiten wurde berichtet, dass die Scherviskosität von den Relaxationszeiten der elektrischen Leitfähigkeit entkoppelt [95]. Im Laufe der Jahre fanden mehrere Studien eine Entkopplung der Protonenselbstdiffusionskoeffizienten D_H von der Viskosität η, der Leitfähigkeit σ und der α-Relaxationszeit τ unterhalb von ~200 K [104, 107, 108]. Gleichzeitig können LiCl-H_2O-Systeme interessante strukturelle Aspekte aufweisen, z.B. wurde eine Phasentrennung in HDL-ähnliche ionenangereicherte und LDL-ähnliche ionenarme Regionen für verdünnte Lösungen bei Temperaturen unterhalb des vermuteten zweiten kritischen Punktes von Wasser vorgeschlagen [94, 109].

NMR-Studien erwiesen sich als sehr nützlich, um die molekulare Dynamik in wässrigen LiCl-Lösungen zu untersuchen [85, 86, 104, 107, 108, 110]. Dabei wurden vor allem zwei Vorteile der Methode ausgenutzt. Erstens ist die NMR isotopenselektiv, sodass das Verhalten der Komponenten getrennt untersucht werden kann, und zweitens bietet die NMR Zugang zur Molekulardynamik über einen großen Bereich von Zeit- und Längenskalen. Insbesondere kann die Ionendynamik über ^{7}Li oder ^{35}Cl direkt gemessen werden [107], während das Verhalten von Wasser in ^{1}H- und ^{2}H-NMR-Studien bei Verwendung von leichtem bzw. schwerem Wasser untersucht werden kann [86, 107, 108, 110]. Änderungen der ^{1}H-NMR-Linienform wurden im Sinne eines Flüssig-Flüssig-Phasenübergangs von Wasser interpretiert [86]. Darüber hinaus lieferten ^{2}H-NMR-Spin-Gitter-Relaxationsexperimente (SGR) wertvolle Informationen über die Reorientierung von Wasser [107, 108, 110]. Während solche Untersuchungen in homogenen Magnetfeldern Einblicke in die lokale Dynamik ermöglichen, bietet die Verwendung von inhomogenen Magnetfeldern Zugang zur langreichweitigen Selbstdiffusion. Im Einzelnen erlaubten die Nutzung von gepulsten (PFG) oder statischen (SFG) Feldgradienten die Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten D ausgewählter Teilchenspezies auf Längenskalen von $\sim 1\,\mu$m [86, 107, 108]. In diesen Studien wurden Entkopplungsphänomene zwischen Protonen- und Lithiumdiffusion sowie der lokalen von der langreichweitigen Dynamik sowie der Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf Relaxationsprozesse analysiert. In dieser Arbeit werden ähnliche NMR-Methoden verwendet, welche im Detail in Kapitel 3 und 4 vorgestellt werden.

Im Confinement

Bringt man LiCl-Wasser-Mischungen in nanoskopisches Confinement, müssen vor allem die Effekte an den festen Grenzflächen berücksichtigt werden, wie sie in Abschnitt 2.3 beschrieben werden. Die Stern-Schicht in den Systemen dieser Arbeit besteht aus hydratisierten Gegenionen, aber ihre Beschaffenheit ist nach wie vor Gegenstand kontroverser Diskussionen. Kraftsondenexperimente und aufwändige Vibrationsspektroskopiemessungen von LiCl-Lösungen an Silicagrenzflächen ergaben Hinweise auf eine Ionenschicht und Wasserstrukturierung [111, 112]. Dementsprechend ergaben atomistische Computersimulationen nichttriviale strukturelle Motive in der Nähe von Grenzflächen [113–115], was darauf hindeutet, dass eine Kontinuumsbeschreibung der Stern-Schicht Mängel aufweist. Es ist jedoch unklar, ob sich EDL in engen Poren bilden, wo es aufgrund der Krümmung des Confinements zu strukturellen Einschränkungen und Änderungen kommen könnte, oder wenn sich die Schichten an gegenüberliegenden Wänden zu überlappen beginnen [71]. Außerdem ist es fraglich, ob das übliche Doppelschichtmodell angemessen ist, da in neueren Computersimulationen drei Zonen mit unterschiedlichen Eigenschaften identifiziert wurden [116].
Auch die Dynamik von Elektrolytlösungen in nanoskopischem Confinement bleibt in weiten Teilen ungeklärt. Trotz wichtiger Implikationen für den elektroosmotischen Fluss ist immer noch unklar, inwieweit die Stern-Schicht einschließlich der darin enthaltenen Wassermoleküle als immobil angesehen werden kann [117–120]. In Computersimulationsstudien wurden beispielsweise nur mäßig reduzierte Diffusivitäten von Ionen und Wasser in der Nähe von Grenzflächen beobachtet [121, 122]. Rückstreuende Neutronenspektroskopie- [11] und NMR-Studien [12, 13] untersuchten das dynamische Verhalten von Elektrolytlösungen in Silicamaterialien und stellten fest, dass die Ionen- und Wassermobilitäten in Confinement mit wenigen Nanometern Durchmessern etwas geringer sind als im Bulk.

Andere Studien berichteten von einer Verlangsamung der Diffusion für andere Salzlösungen in engen Silicaconfinements [123, 124]. In Übereinstimmung mit diesen Untersuchungen bei Raumtemperatur wurde bei kalorimetrischen Messungen bei kryogenen Temperaturen festgestellt, dass die Glasübergangstemperatur T_g in solchen engen Nanoporen nur geringfügig höher ist [14]. Neben dem Porendurchmesser bestimmen die chemische Struktur und die Ladung der Porenwände die Dynamik der Ionen in ihrer Umgebung, infolgedessen kann die Mobilität im Confinement sogar höher sein als im Bulk [125–127]. Insbesondere ist nicht vollständig bekannt, in welcher Weise die Dynamik der gelösten Ionen und ihrer Hydrathüllen vom Durchmesser der Poren und den Eigenschaften der Porenwände abhängt. Dies betrifft vor allem Poren mit Durchmessern von wenigen Nanometern, in denen starke Konzentrations- und Mobilitätsgradienten über die Poren hinweg existieren können, z. B. aufgrund von EDL-Bildung in der Nähe der Wände [118–122]. Darüber hinaus kann die Dynamik wässriger Systeme generell vom pH-Wert abhängen, z.B. aufgrund einer anderen Bedeutung des Grotthuss-Mechanismus. Um den Einfluss des pH-Wertes zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit eine pH-sensitive Funktionalisierung in die Silicaporen eingebracht, um so neben dem generellen Einfluss einer Oberflächenmodifikation auch direkt den pH-Wert in den Poren und damit den Zusammenhang zu den dynamischen Eigenschaften zu messen.

3 Methodische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden dargestellt. Hierbei sind Grundlagen meiner 2015 dem Fachbereich Physik der TU Darmstadt vorgelegten Masterarbeit „Understanding the relationship between the structure and luminescence properties of small molecules - a NMR study“ eingegangen [128].

3.1 Kernspinresonanz (NMR)

Sämtliche experimentellen Messungen zur Untersuchung der Dynamik in vorgenannten Systemen wurden mit Hilfe der NMR durchgeführt, welche im Folgenden vorgestellt und erklärt wird. Hierbei wird sich an Standardwerken zur NMR wie [129–133] orientiert.
Durch NMR-Experimente ist es möglich, sowohl die Struktur als auch die Dynamik von Molekülen zu untersuchen, indem man die Wechselwirkungen (WWen) eines Kerns mit seiner Umgebung analysiert. Hierfür macht man sich zu Nutze, dass ein Kern mit Spin ungleich Null mit einem starken externen Magnetfeld wechselwirkt. Dessen Stärke ist im Allgemeinen in der Größenordnung von einigen Tesla. Es induziert eine Orientierung der kernmagnetischen Momente, welche außerdem mit einem Radiofrequenzpuls (RF-Puls) und internen magnetischen und elektrischen Feldern wechselwirken können.
Der Einfluss sämtlicher WWen wird in dieser Arbeit über die Darstellung des Hamiltonoperators $\widehat{H} = \widehat{H}_\mathrm{Z} + \widehat{H}_\mathrm{RF} + \widehat{H}_\mathrm{lokal}$ beschrieben. $\widehat{H}_\mathrm{Z}$ beschreibt den Anteil des Zeemaneffektes, $\widehat{H}_\mathrm{RF}$, den Einfluss des RF-Puls und $\widehat{H}_\mathrm{lokal}$ zusammenfassend die Auswirkung lokaler Interaktionen. Einzelne für diese Arbeit relevante WWen werden im Folgenden explizit vorgestellt.

3.1.1 Zeeman-Wechselwirkung

Wird ein Kern mit Spin $I \neq 0$ in ein starkes, externes Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$ gebracht, spalten sich die Energieniveaus der verschiedenen Spinzustände auf Grund der Zeeman-Wechselwirkung (WW) auf. Die getrennten Energieniveaus besitzen der Boltzmannstatistik folgende, unterschiedliche Besetzungszahlen. Wird ein RF-Puls an die Probe angelegt, so können Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus angeregt und detektiert werden. Der entsprechende Hamiltonoperator zur Beschreibung des Zeemaneffektes $\widehat{H}_\mathrm{Z}$ ist[1]

$$\widehat{H}_\mathrm{Z} = -\gamma B_0 \widehat{I}_z. \tag{3.1}$$

γ ist das gyromagnetische Verhältnis des entsprechenden Spins I und $\widehat{I}_z$ der Operator der z-Komponente des Kernspindrehmomentes. Da γ isotopenspezifisch ist, ist ein großer Vorteil der NMR, dass die molekulare Dynamik isotopenselektiv untersucht werden kann.
Grundsätzlich richtet sich das komplette Spinensemble entsprechend der Boltzmann-Verteilung

[1] In der NMR werden Energien häufig in Einheiten von $\hbar$ ausgedrückt, so dass $\hbar$ in dieser Arbeit vernachlässigt werden kann.

nach B_0 aus, was zu einer sogenannten Bulkmagnetisierung M_0 auf Grund der verschiedenen Besetzungszahlen der Energieniveaus führt. Benachbarte Energieniveaus besitzen dann einen Energieunterschied von

$$\Delta E_{i,i+1} = -\gamma B_0 = \omega_\mathrm{L}. \tag{3.2}$$

Die Aufspaltung durch Aufhebung der Entartung der $2I+1$ Energieniveaus auf Grund des Zeemaneffektes ist beispielhaft für $I = \frac{1}{2}$ in Abbildung 3.1 dargestellt.

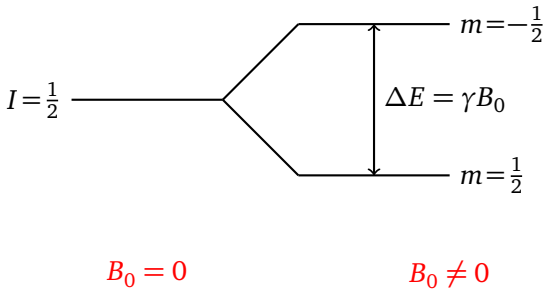

Abbildung 3.1: Aufspaltung der Energieniveaus durch den Zeemaneffekt für Spin $\frac{1}{2}$. Wenn ein Kern mit Spin $I \neq 0$ in ein externes statisches Magnetfeld B_0 gebracht wird, spalten die Energieniveaus nach Gleichung (3.2) mit einer Energiedifferenz $\Delta E = \gamma B_0$ auf.

Wird die Magnetisierung durch RF-Pulse aus dem Gleichgewicht gekippt, induziert $\vec{B_0}$ eine Präzessionsbewegung der magnetischen Momente, was $\vec{M_0}$ mit $\omega_\mathrm{L} = -\gamma B_0$, der sogenannten Präzessions- oder Larmorfrequenz, um das Magnetfeld kreisen lässt.

3.1.2 Dichtematrixformalismus

Da es sich bei den in der NMR untersuchten Systemen selten um einen isolierten Spin handelt, sondern vielmehr um ein Spinsystem bestehend aus vielen Spins, bietet es sich an, das Spinsystem im Rahmen des Dichtematrixformalismus zu beschreiben.
Hierfür wird ein Dichtematrixoperator $\widehat{\boldsymbol{\rho}}$ definiert als

$$\widehat{\boldsymbol{\rho}} = \sum_\Psi p_\Psi \left|\Psi\right\rangle \left\langle\Psi\right|. \tag{3.3}$$

p_Ψ charakterisiert die Wahrscheinlichkeit, das Spinsystem im Zustand Ψ vorzufinden. $\widehat{\boldsymbol{\rho}}$ beschreibt also eine Superposition an Zuständen eines Spinsystems bei Darstellung in den Zeeman-Zuständen. Die Matrixelemente ρ_{ii} zeigen die durchschnittliche Besetzung der Energieniveaus und die Nicht-diagonal-Elemente ρ_{ij} beschreiben die sogenannte Kohärenz zwischen zwei Eigenzuständen. So erzeugt zum Beispiel ein eingestrahlter RF-Puls eine Kohärenz erster Ordnung, was die Elemente der ersten Nebendiagonale darstellt.
Die möglichen Zustände eines jeden Spinsystems können im Allgemeinen als

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i \tag{3.4}$$

geschrieben werden. ϕ_i sind hierbei Funktionen aus der Menge der Basiszustände. Diese sind in der NMR oftmals die Eigenfunktionen des Zeeman-Hamiltonoperators $\widehat{H}_\mathrm{Z}$, da die

Zeemanwechselwirkung dominant ist. c_i beschreibt den Entwicklungskoeffizienten des i-ten Basiszustandes.
Der Erwartungswert eines beliebigen Operators $\widehat{A}$ ist dann gegeben als

$$\langle \widehat{\boldsymbol{A}} \rangle = \text{Spur}(A\rho). \tag{3.5}$$

Die Wechselwirkungen des Spinsystems mit seiner Umgebung können nun über die entsprechenden Hamiltonoperatoren und deren Einflüsse auf den Dichteoperator beschrieben werden:

$$\frac{\mathrm{d}\widehat{\boldsymbol{\rho}}}{\mathrm{d}t} = -i[\widehat{H}, \widehat{\boldsymbol{\rho}}]. \tag{3.6}$$

Diese Gleichung wurde aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung abgeleitet und lässt sich im Falle eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators als

$$\widehat{\rho}(t) = \mathrm{e}^{-i\widehat{H}t}\widehat{\rho}(0)\mathrm{e}^{i\widehat{H}t}. \tag{3.7}$$

lösen. $\widehat{\rho}(0)$ beschreibt den Zustand eines Spinsystems im thermischen Gleichgewicht

$$\widehat{\rho}(0) = \frac{\mathrm{e}^{-\widehat{H}/k_\mathrm{B}T}}{\text{Spur}(\mathrm{e}^{-\widehat{H}/k_\mathrm{B}T})}. \tag{3.8}$$

Im Gleichgewicht $\widehat{\rho}_{eq}$ wirkt nur die Zeemanaufspaltung, wodurch $\widehat{H} = \widehat{H}_\mathrm{Z}$ gilt, und es ergibt sich in guter Näherung für $\widehat{\rho}(0) = \widehat{\rho}_{eq}$:

$$\widehat{\rho}_{eq} \approx \frac{1}{\text{Spur}(\mathrm{e}^{-\widehat{H}/k_\mathrm{B}T})}\left(1 + \frac{\omega_\mathrm{L}}{k_\mathrm{B}T}\widehat{I}_z\right). \tag{3.9}$$

Diese Näherung gilt für NMR-typische Magnetfeldstärken sowie übliche Temperaturen.

3.1.3 Der Einfluss des Radiofrequenzpulses

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss eines RF-Pulses auf die zu untersuchende Probe erläutert werden. Der RF-Puls, welcher über eine um die Probe gewickelte Spule in x-Richtung auf das Spinsystem wirkt, erzeugt ein oszillierendes Magnetfeld $\boldsymbol{B}_1$ in entsprechender Richtung. Da es sich bei $\boldsymbol{B}_1$ um ein zeitabhängiges, oszillierendes Magnetfeld handelt, lässt sich der Gesamthamilton für ein nur durch einen RF-Puls gestörtes System schreiben als

$$\widehat{H} = \widehat{H}_\mathrm{Z} + \widehat{H}_\mathrm{RF} = -\gamma\left(\widehat{I}_z B_0 + \widehat{I}_x B_1 \cos(\omega_\mathrm{RF} t)\right). \tag{3.10}$$

Es ist üblich, an dieser Stelle in das rotierende Koordinatensystem (RKS) zu wechseln, um die Zeitabhängigkeit des Feldes im Laborsystem zu umgehen. Eine entsprechende Komponente im RKS rotiert gleichermaßen wie das B_1-Feld mit ω_RF um die z-Achse, sodass B_1 als statisch angesehen werden kann. Hier wird ausgenutzt, dass $\boldsymbol{B}_1$ aus zwei gegensätzlich rotierenden Anteilen besteht, von welchen lediglich einer relevant zum Magnetisierungstransfer beiträgt. ω_RF beschreibt die Frequenz des eingestrahlten RF-Pulses. Im RKS lässt sich der Hamiltonoperator der WW des Spinsystems mit einem RF-Puls in x-Richtung $\widehat{H}_\mathrm{RF}$ nun als

$$\widehat{H}_\mathrm{RF} = \omega_\mathrm{RF}\widehat{I}_x \tag{3.11}$$

beschreiben und somit der Einfluss gemeinsam mit dem externen Magnetfeld zu

$$\widehat{H}_{\mathrm{RKS}} = (\gamma B_0 - \omega_{\mathrm{RF}})\widehat{I}_z + \gamma\frac{B_1}{2}\widehat{I}_x = (\omega_{\mathrm{L}} - \omega_{\mathrm{RF}})\widehat{I}_z + \gamma\frac{B_1}{2}\widehat{I}_x \tag{3.12}$$

beschreiben.
Wird der Puls mit $\omega_{\mathrm{RF}} = \omega_{\mathrm{L}}$ eingestrahlt, so zeigt sich, dass eine Rotation der Magnetisierung um die x-Achse induziert wird. Diese wird um den Winkel $\varphi_{\mathrm{RF}} = \frac{1}{2}\gamma B_1 t_{\mathrm{RF}}$ in Richtung xy-Ebene gekippt. Wird Gleichung (3.11) in Gleichung (3.7) eingesetzt, ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (3.8) als Erwartungswert für die y-Magnetisierung eines Spin-$\frac{1}{2}$-Systems normiert auf die Anfangsmagnetisierung als Beispiel

$$\langle\mu_y(t)\rangle = -\frac{1}{2}\gamma\left(p_{\frac{1}{2}}(0) - p_{-\frac{1}{2}}(0)\right)\sin(\omega_1 t) = -\langle\mu_z(t)\rangle\sin(\omega_1 t). \tag{3.13}$$

Ein RF-Puls in x-Richtung bewirkt also eine Projektion der initialen z-Magnetisierung in y-Richtung, multipliziert mit $-\sin(\omega_1 t)$. Da die RF-Pulse nicht in Resonanz mit allen Larmorfrequenzen einer Probe sein können, werden sogenannte harte Pulse (kurze RF-Pulse mit wenigen μs Pulslänge) verwendet, um so möglichst alle Larmorfrequenzen zu erreichen. Entsprechend werden harte Pulse auch nicht-selektive Pulse genannt.

Pulse zur Signaldetektion

In den meisten Fällen wird nicht nur ein Puls eingestrahlt, welcher auf das System wirkt, sondern eine ganze Pulsfolge angewendet, um entsprechende Eigenschaften der Proben anhand passender Pulsfolgen messen zu können. Während diese Pulsfolgen in den späteren Abschnitten genauer beschrieben werden, soll hier bereits auf die Detektion des Signals eingegangen werden, da diese für alle Messungen relevant ist und im Normalfall den Abschluss aller Pulsfolgen bildet.

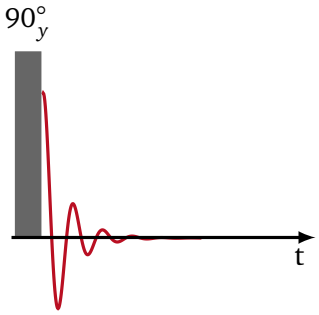

Abbildung 3.2: FID-Detektion zur Aufnahme des Signals direkt nach dem Puls. Hier muss berücksichtigt werden, dass sich der Signalanfang in der experimentell bedingten Totzeit befindet und nicht detektiert werden kann.

Der Aufbau des NMR-Spektrometers bedingt, dass das Signal in der xy-Ebene detektiert wird. Hierfür ist es also notwendig, die Magnetisierung entsprechend zu drehen, wie es im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurde. Nach dem Puls präzediert die Magnetisierung in der xy-Ebene, bis sie durch Wechselwirkungen, wie sie im Folgenden beschrieben werden, zerfällt. Dabei wird eine Spannung induziert.Dieses Signal wird detektiert und

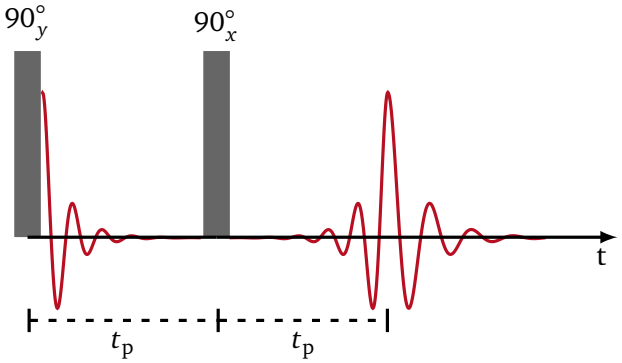

Abbildung 3.3: SE-Detektion zur Aufnahme eines Signals frei von Totzeiteffekten, wie es häufig in Festkörpern zum Einsatz kommt.

freier Induktionszerfall (engl.: free induction decay) (FID) genannt [133]. Neben den intrinsischen Wechselwirkungen, die den Signalabfall beeinflussen (zusammengefasst in T_2), führen auch Feldinhomogenitäten zu einem schnelleren Abfall, insgesamt über T_2^* angegeben. Die schematische Pulsfolge zur FID-Detektion ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Während diese Signalaufnahme den grundsätzlichen Vorteil hat, direkt das induzierte Signal zu messen, ergibt sich daraus ebenso ein Nachteil. Die Signaldetektion benötigt eine Vielzahl an elektronischen Komponenten im Spektrometer, welche eine gewisse Totzeit nach jedem Puls erzeugen (siehe Abschnitt 4.2.1). Während dieser Zeit lässt sich kein Signal detektieren, was bei kurzen Signalabfällen, wie es z.B. für Festkörper der Fall ist, dazu führt, dass keine ungestörte Datenaufnahme möglich ist.

Hahn [134] implementierte die sogenannten Echo-Pulsfolgen, welche sich zu Nutze machen, dass die Dephasierung der Spins durch Feldinhomogenitäten während einer Zeit t_p durch eine Inversion mit einem 180°-Puls rückgängig gemacht werden kann [133]. Das Signal wird nach einer Zeit t_p nach dem zweiten Puls detektiert, da die Spins zur Rephasierung die gleiche Zeit benötigen wie zur Dephasierung. Ein Signalverlust lässt sich trotzdem nicht vermeiden, da ein Teil der Spins auch durch intrinsische Gegebenheiten eine andere Phase aufweist wird und nicht refokussiert werden kann.
Während das Hahn-Echo für Systeme mit dominanter anisotroper chemische Verschiebung (CS) und heteronuklearer Dipol-Dipol (DD)-WW genutzt werden kann (siehe Abschnitt 3.1.4), wird in dieser Arbeit das sogenannte **Solid Echo (SE)**[135, 136] zur Signaldetektion in ^{7}Li- und ^{2}H-NMR-Experimenten verwendet. Dieses SE hat für ^{2}H-Messungen, wenn $t_\mathrm{p} < T_2$ gilt, die Form des ursprünglichen FID, und eignet sich entsprechend gut, stattdessen zur Signaldetektion verwendet zu werden. Diese Modifikation gegenüber dem klassischen Echo ist notwendig, um auch homonuklear DD-gekoppelte und quadrupolar gekoppelte WW zu detektieren, wie sie in dieser Arbeit dominieren [129]. Im SE folgt für ^{2}K-Kerne nach dem initialen 90°-Puls und der Evolutionszeit t_p, in welcher die Dephasierung der Spins stattfindet, ein weiterer 90°-Puls, allerdings mit einer Phasenverschiebung zum ersten Puls. Nach einer erneuten Zeit t_p zur Rephasierung wird das Echo detektiert, wie in Abbildung 3.3 dargestellt.
Während in den ^{2}H-NMR-Messungen das klassische SE verwendet wird, ist dies in den ^{7}Li-NMR-Messungen an Stelle des zweiten Pulses um einen 64°-Puls modifiziert, was sich in der Literatur als tatsächliche maximale Echointensität herausgestellt hat [137].

3.1.4 Lokale Wechselwirkungen

Neben der Zeeman-WW und dem Einfluss des RF-Pulses als grundlegende Voraussetzungen für NMR-Messungen spielen lokale WW eine entscheidende Rolle für die Bestimmung von Struktur und Dynamik mit Hilfe der NMR. Diese entspringen dem Einfluss interner Felder, welche auf das Spinsystem wirken. Während die Zeeman-WW und der Einfluss der RF-Pulse für alle untersuchten Proben gelten, sind nicht alle lokalen Wechselwirkungen für alle Spinsysteme von Bedeutung. Zudem sind sie im Allgemeinen Größenordnungen schwächer als der Einfluss des externen Feldes B_0. Lokale WW des Spinsystems führen zu Verbreiterungen sowie Aufspaltungen im Spektrum und können in einigen Fällen als

$$\widehat{H}_{lokal} = \widehat{\boldsymbol{I}} \cdot \boldsymbol{A}_{lokal} \cdot \boldsymbol{J}. \tag{3.14}$$

dargestellt werden. $\boldsymbol{A}_{lokal}$ wird Wechselwirkungstensor genannt, $\boldsymbol{J}$ ist ein Vektor, der bei manchen Wechselwirkungen z.B. den Ursprung des lokalen Magnetfeldes $\boldsymbol{B}_{lokal}$ beschreibt. Die WW lassen sich vereinfacht im Hauptachsensystem darstellen. Die Orientierung des Hauptachsensystems ist durch den WW-Tensor und damit durch die chemische Umgebung des Kerns gegeben und somit relativ zum Molekül fixiert. Der Wechsel ins Hauptachsensystem (HAS) hat den großen Vorteil, dass hier der Wechselwirkungstensor Diagonalform hat. Die Beziehung des Hauptachsensystems zum äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0$ ist dargestellt in Abbildung 3.4. θ beschreibt den eingeschlossenen Winkel zwischen $\vec{B}_0$ und der z-Achse des HAS, ϕ den Winkel zwischen der xz-Ebene des HAS und der Projektion von B_0. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten WW vorgestellt.

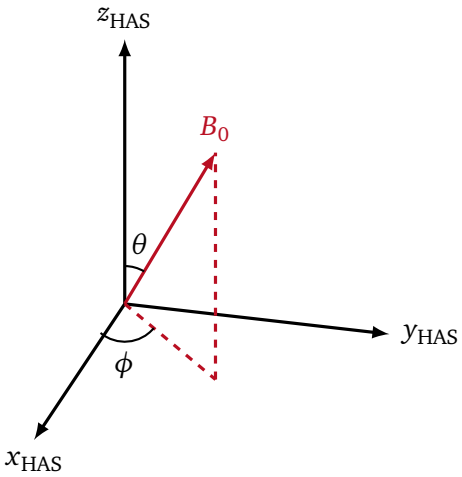

Abbildung 3.4: Zusammenhang des Hauptachsensystems und dem äußeren Magnetfeld.

Chemische Verschiebung

Die CS wird durch die Elektronen, die das Atom umgeben, verursacht. Diese wechselwirken mit dem externen Magnetfeld B_0, wodurch Kreisströme an Elektronen induziert werden. Dies bewirkt wiederum ein Magnetfeld, welches, je nach γ des Kerns, das externe Magnetfeld verstärkt oder abschwächt. Das effektive Magnetfeld am Kern hat sich somit verändert, was eine Verschiebung der Resonanzfrequenz und entsprechend auch eine Veränderung im

Spektrum bedeutet. Die CS ist orientierungsabhängig und damit anisotrop. Die Orientierungsabhängigkeit wird durch die nichtsphärische Verteilung der Elektronen um den Kern verursacht. Der Hamiltonoperator der chemischen Verschiebung $\widehat{H}_{\mathrm{CS}}$ ist

$$\widehat{H}_{\mathrm{CS}} = \gamma \widehat{\boldsymbol{I}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B_0}. \tag{3.15}$$

$\boldsymbol{\sigma}$ steht für den Abschirmungstensor. Die chemische Verschiebung lässt sich in einen symmetrischen (isotropen) und asymmetrischen (anisotropen) Anteil $\sigma = \sigma_s + \sigma_{\mathrm{as}}$ trennen, und es gilt im Laborsystem

$$\widehat{H}_{\mathrm{CS}} = \gamma B_0 \widehat{I}_z \left[\sigma_{\mathrm{iso}} + \frac{1}{2}\sigma_{\mathrm{CSA}} \left(3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi \right) \right]. \tag{3.16}$$

Im Hauptachsensystem entsprechen $\sigma_{\mathrm{iso}} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ dem isotropen chemischen Verschiebungsfaktor und $\sigma_{\mathrm{CSA}} = \sigma_{33} - \sigma_{\mathrm{iso}}$ dem anisotropen Term. η beschreibt die Asymmetrie und ist definiert als $\eta = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\sigma_{\mathrm{CSA}}}$.

Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die DD-Kopplung beschreibt die WW von Spins miteinander, hier I und S genannt. Sie erzeugen je ein eigenes Magnetfeld in ihrer Umgebung, welches dann am Ort benachbarter Spins ein zusätzliches Magnetfeld hervorruft. Die DD Kopplung ist eine Zwei-Teilchen WW und kann intra- sowie intermolekular erfolgen. Der Hamiltonoperator lässt sich als

$$\widehat{H}_{\mathrm{DD}} = -2\widehat{\boldsymbol{I}} \cdot \boldsymbol{D} \cdot \widehat{\boldsymbol{S}} \tag{3.17}$$

schreiben. $\boldsymbol{D}$ ist der dipolare Kopplungstensor, welcher die Stärke und Orientierung der WW beschreibt. Für zwei Isotope mit Spins I und S im heteronuklearen Fall gilt nach säkularer Näherung

$$\widehat{H}_{IS}^{\mathrm{DD}} = -C_{\mathrm{DD}}(3\cos^2\theta - 1)\widehat{I}_z\widehat{S}_z. \tag{3.18}$$

Die WW zwischen zwei Isotopen mit Spins I_j und I_k gleicher Art (homonuklearer Fall) ist gegeben durch:

$$\widehat{H}_{jk}^{\mathrm{DD}} = -\frac{1}{2}C_{\mathrm{DD}}(3\cos^2\theta - 1)\left(3\widehat{I}_{jz}\widehat{I}_{kz} - \widehat{\mathbf{I}}_j \cdot \widehat{\mathbf{I}}_k\right) \tag{3.19}$$

$C_{\mathrm{DD}} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\hbar\gamma_I\gamma_S}{r_{IS}^3}$ ist die sogenannte dipolare Kopplungskonstante und steht für die Stärke der dipolaren WW. Die DD-WW verursacht eine Verbreiterung der Linien im Spektrum. θ entspricht dem Winkel zwischen dem Abstandsvektor $\vec{r}_{IS}$ und dem externen Magnetfeld $\vec{B}_0$. Die Frequenzverschiebung auf Grund von dipolarer WW ist dann gegeben durch

$$\omega_{\mathrm{DD}}(\theta) = \pm\frac{\delta}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right), \tag{3.20}$$

wobei gilt:

$$\delta_{\mathrm{DD,homo}} = \frac{3}{2}C_{\mathrm{DD}} \qquad \delta_{\mathrm{DD,hetero}} = C_{\mathrm{DD}} \tag{3.21}$$

δ beschreibt die Stärke der DD-WW und ist probenspezifisch. Bei vorhandener DD-WW kann über Flip-Flop-Prozesse ein Energietransfer zwischen gleichartigen Spins stattfinden. Erfolgt über diese Prozesse ein Magnetisierungstransport durch die Probe, spricht man von Spindiffusion.

Quadrupolwechselwirkung

Für Kerne mit $I > \frac{1}{2}$ muss ebenso die Quadrupol (QP)-WW berücksichtigt werden, welche Einfluss auf die Energieniveaus eines Systems nimmt. Sie entsteht durch die WW des elektrischen Quadrupolmoments Q des Kerns mit dem elektrischen Feldgradienten der umgebenden Elektronenwolken sowie Nachbarkernen mit einer insgesamt nicht-sphärischen Ladungsverteilung. Da der elektrische Feldgradient von der Molekülorientierung abhängt, ist auch diese WW orientierungsabhängig. Der Hamiltonoperator ist dann durch

$$\widehat{H}_{\mathrm{QP}} = \frac{eQ}{2I\,(2I-1)}\widehat{\boldsymbol{I}}\cdot\widehat{\boldsymbol{V}}\cdot\widehat{\boldsymbol{I}} \tag{3.22}$$

gegeben. $\boldsymbol{V}$ ist der elektrische Feldgradiententensor. Definiert man $eq = V_{zz}$ als Anisotropie- und $\eta_Q = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$ als Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten im Hauptachsensystem, so lässt sich $\widehat{H}_{\mathrm{QP}}$ in säkularer Näherung im Laborsystem als

$$\begin{aligned}\widehat{H}^{\mathrm{QP}} &= \frac{eQ}{4I(2I-1)\hbar}V_{zz}(\theta)\left(3\widehat{I}_z^2 - \widehat{\mathbf{I}}\cdot\widehat{\mathbf{I}}\right) \\ &= \frac{e^2qQ}{4I_j(2I-1)2\hbar}\left(3\cos^2\theta - 1 + \eta_Q\sin^2\theta\cos 2\phi\right)\left[3\widehat{I}_z^2 - I(I+1)\right]\end{aligned} \tag{3.23}$$

schreiben. Die Quadrupolfrequenzen ω_{QP} sind dann gegeben durch:

$$\omega_{\mathrm{QP}}(\theta,\phi) = \pm\frac{\delta_{\mathrm{QP}}}{2}\left(3\cos^2\theta - 1 - \eta_Q\sin^2\theta\cos 2\phi\right) \tag{3.24}$$

δ_Q beschreibt die Stärke der QP-WW und ist isotopenspezifisch über

$$\delta_{\mathrm{QP},I=1} = \frac{3}{4}\frac{eqeQ}{\hbar} = \frac{3}{4}C_{\mathrm{QP}} \qquad \delta_{\mathrm{QP},I=\frac{3}{2}} = \frac{1}{2}C_{\mathrm{QP}} \tag{3.25}$$

definiert. C_{QP} ist die Quadrupolkopplungskonstante und hat typische Größenordnungen von $C_{\mathrm{QP}} \approx 100\,\mathrm{kHz}$ für ^{7}Li und ^{2}H.

Zusammenfassung lokale Wechselwirkungen

Nicht alle Wechselwirkungen müssen für alle Systeme berücksichtigt werden. Während die isotrope chemische Verschiebung für alle Proben eine Rolle spielt, sind ihr anisotroper Anteil sowie DD- und QP-WW über das 2. Legendrepolynom $P_2(\cos\theta) \propto 3\cos^2\theta - 1$ orientierungsabhängig und verschwinden somit unter anderem durch die Bewegungsmittlung für Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen.

Dominante Wechselwirkungen in den untersuchten Systemen

In dieser Arbeit wurden primär die Kerne ^{2}H und ^{7}Li für die NMR-Messungen verwendet. Diese weisen einen Spin von $I_{^2\mathrm{H}} = 1$ und $I_{^7\mathrm{Li}} = \frac{3}{2}$ auf.
In den ^{2}H-Messungen dieser Arbeit wird der elektrische Feldgradient durch die O-D-Bindungen des D_2O produziert, was zu einem bekannten $\delta = \frac{3e^2qQ}{4\hbar} = \frac{3}{4}C_{\mathrm{QP}} = 2\pi\cdot 160\,\mathrm{kHz}$ sowie, in Übereinstimmung mit Literatur [108, 110, 138], $\eta \approx 0$ führt. Der elektrische Feldgradient zeigt hier in Richtung der Bindungsachse, sodass über ^{2}H-NMR Messungen

die Reorientierung des Wassermoleküls analysiert wird.
Für ^{7}Li gilt, dass der elektrische Feldgradient über die chemische Umgebung am Ort des Kerns gegeben ist. Er entspricht also für diese Systeme der entsprechenden Ladungsverteilung in den Hydrathüllen der Lithiumionen, was im Allgemeinen zu breit verteilten Anisotropie- und Asymmetrieparametern führt. In dieser Arbeit wurde $\eta \approx 0$ angenommen, wenn dies für eine grobe Abschätzung bestimmter Größen vonnöten war, die Verwendung wurde dann klar angezeigt und auf eine detaillierte Diskussion unter Annahme dieser Größe wurde verzichtet.
Die entsprechenden Aufspaltungen der Zeemanniveaus durch die QP-WW sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Im Falle der ^{2}H- und ^{7}Li-Messungen ist die QP-WW die dominante

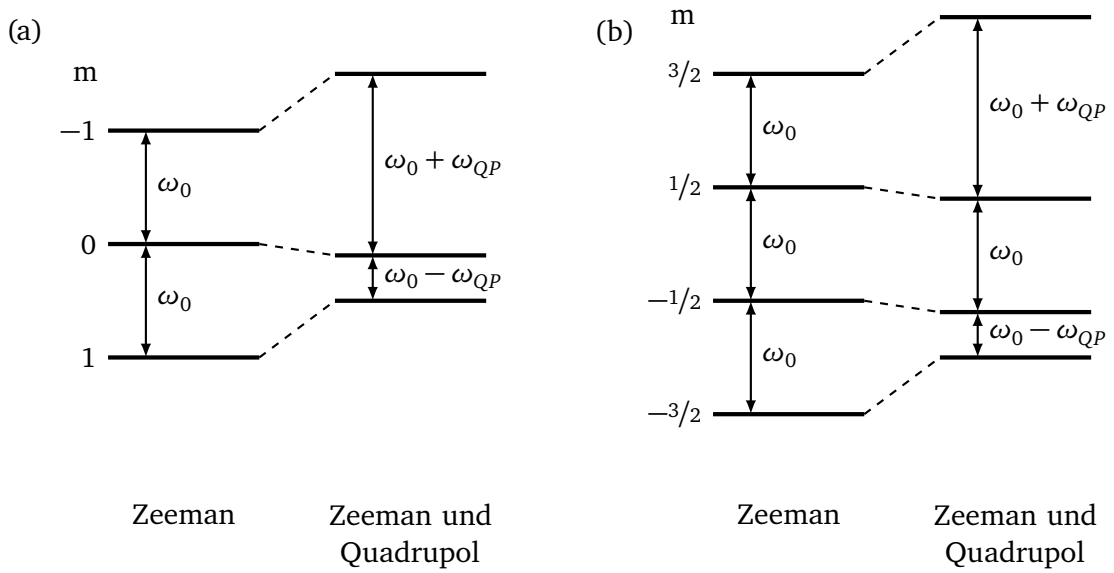

Abbildung 3.5: Verschiebung der Zeemanniveaus $\omega_0 \equiv \gamma B_0$ durch die QP-WW mit a) $I_{^2\mathrm{H}} = 1$ und b) $I_{^7\mathrm{Li}} = \frac{3}{2}$.

interne WW, wobei der ^{7}Li-Zentralübergang DD-WW-dominiert ist, während für ^{1}H Messungen die DD-WW dominant ist.

3.1.5 Relaxationsprozesse

Neben den oben genannten Einflüssen auf das zu betrachtende Spinsystem spielen auch Relaxationsprozesse eine tragende Rolle in NMR-Messungen. Ergänzend zu anfangs genannten allgemeinen Literaturwerken wurden für diesen Abschnitt ebenfalls [130, 139] verwendet.
Für die Detektion von NMR-Signalen ist es zunächst notwendig, das angeregte System über geeignete Abfolgen an RF-Pulsen aus dem thermischen Gleichgewicht zu bringen. Im Anschluss kehrt das Spinsystem über Relaxationsvorgänge ins Gleichgewicht zurück. Sie entstehen durch thermisch bedingte lokale Fluktuationen und werden über die internen WWen bestimmt. Sie werden auch als Übergänge zwischen Energieniveaus verstanden. Als Gleichgewicht versteht man den Zustand, in dem die Besetzungszustände der Energieniveaus der Boltzmannstatistik folgen sowie keine transversale Magnetisierung vorliegt, also keine Kohärenzen bestehen. Im relaxierten Zustand kann das System Energie (zum

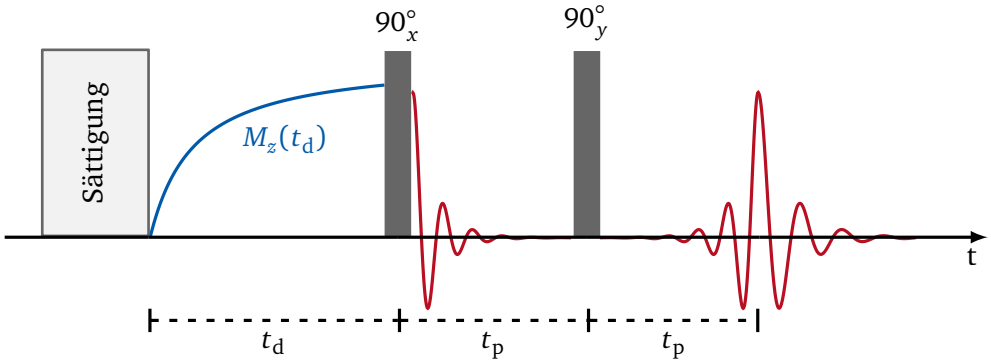

Abbildung 3.6: Saturation Recovery (SatRec)-Pulsfolge mit SE-Detektion, wie sie für ^{7}Li und ^{2}H-NMR Messungen Anwendung findet.

Beispiel aus RF-Pulsen) absorbieren, erreicht dann aber einen gesättigten Zustand. Diesen kann man sich zu Nutze machen, um unter anderem die longitudinale Relaxation experimentell zu bestimmen. Durch ihren Ursprung in den internen WWen und den Einfluss zeitabhängiger, zufälliger Bewegungen (wie Rotation) der Moleküle auf diese WWen liefern die Relaxationsprozesse wichtige Informationen über lokale Dynamik [139]. Primär die dipolare und quadrupolare Wechselwirkung sowie alle anisotropen Komponenten dominieren die Relaxationsmechanismen, da sie orientierungsabhängig sind und entsprechend stark von molekularer Dynamik beeinflusst werden. Mögliche und in dieser Arbeit verwendete Messmethoden zur Analyse von Relaxationszeiten finden sich direkt im Anschluss an den theoretischen Teil im nachfolgenden Abschnitt.

Longitudinale Relaxation

Der Relaxationsprozess, welcher die Magnetisierung nach einer Störung wieder ins thermische Gleichgewicht bringt, heißt Spin-Gitter-Relaxation (SGR) oder longitudinale Relaxation. Er wird über T_1 charakterisiert. Er wird SGR genannt, da ein Energietransfer des Spinsystems an die Umgebung, das sogenannte "Gitter", stattfindet. Dies geschieht primär über einen Energietransfer zwischen Spins und molekularer Bewegung. Der Rückgang der Magnetisierung ins Gleichgewicht folgt im einfachsten Fall einem exponentiellen Verlauf. Für den allgemeinen Fall mehrerer möglicher Relaxationsmechanismen, gemessen mittels SatRec, gilt

$$M_{z,i}(t_\mathrm{d}) = \sum_i \Delta M_i \left(1 - e^{-\left(\frac{t_\mathrm{d}}{T_{1,i}}\right)^{\beta_{1,i}}}\right) + M_0. \tag{3.26}$$

M_0 wird genutzt, um als Offset unsaubere Saturierung zu kompensieren, ΔM_i ist die Gleichgewichtsmagnetisierung der einzelnen Spezies i. Der Faktor β wird als Streckungsparameter bezeichnet und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Für $\beta = 1$ liegt monoexponentielle Relaxation vor, für Werte von $\beta < 1$ liegt eine Verteilung an Relaxationszeiten zugrunde, entsprechend einem nichtergodischen Zustand[2]. Multimodale Relaxation deutet auf das Vorhandensein verschiedener Spezies in der Probe hin, welche auf der messrelevanten Zeitskala nicht austauschen. Die gestreckte exponentielle Funktion, die den Verlauf beschreibt (Gleichung (3.26)), wird als Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion bezeichnet und

[2]Ein Zustand gilt als ergodisch, wenn das Zeitmittel gleich dem Ensemblemittel entspricht.

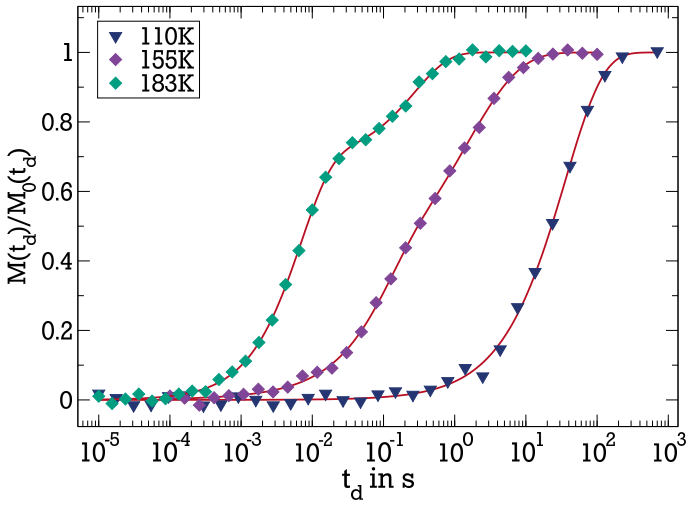

Abbildung 3.7: SatRec-Messungen an LiCl-7D_2O in 2.8 nm Poren mit Fits durch Gleichung 3.26.

wird in Gleichung (3.34) allgemein definiert. Ist $\beta < 1$, ist es sinnvoll, mittlere T_1 zu vergleichen, da hier die Streckung berücksichtigt wird. Die mittlere longitudinale Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$ ist als

$$\langle T_1 \rangle = \frac{T_1}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \tag{3.27}$$

definiert, wobei Γ die Gamma-Funktion ist. Da $\langle T_1 \rangle \overset{\beta=1}{=} T_1$ gilt, werden in dieser Arbeit gegebenenfalls T_1 als mittlere T_1 angegeben.
Gemessen wird die longitudinale Relaxationszeit unter anderem mittels SatRec-Pulsfolgen (Abbildung 3.6). Hier wird die Magnetisierung am Anfang über mehrere 90 °-Pulse zerstört, um dann die sich wieder aufbauende Magnetisierung nach einer variablen Wartezeit t_d z.B. mittels SE zu detektieren. Für kurze Wartezeiten wird dieser Anteil noch gering sein, bis bei ausreichend langen Wartezeiten die gesamte Magnetisierung zurück im Gleichgewicht ist und sich ein Plateau einstellt. Der entsprechende Verlauf folgt Gleichung (3.26) und ist in Abbildung 3.7 beispielhaft für verschiedene Temperaturen dargestellt.

Transversale Relaxation

Der Zerfall der Magnetisierung M_x und M_y in der xy-Ebene wird als Spin-Spin-Relaxation (SSR) oder transversale Relaxation bezeichnet. Die charakteristische Größe ist hier T_2. Die Einstrahlung eines RF-Pulses führt zu Kohärenzen in der Transversalebene. Nach Störung des Systems durch den RF-Puls verlieren die Spins diese Phasenbeziehung, da sie aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebungen verschiedene dominante Wechselwirkungen spüren und entsprechend mit verschiedenen tatsächlichen Larmorfrequenzen fluktuieren. Dies wird als nicht-säkularer Anteil bezeichnet. Zudem verursachen die lokalen Felder einen Zerfall der Kohärenzen im sogenannten säkularen Anteil. Im Falle der SSR wird keine Energie ans System abgegeben. Da in vielen Systemen, vornehmlich Festkörpern, Flip-Flop-Prozesse zwischen gekoppelten Spins stattfinden, welche die lokalen Fluktuationen beeinflussen, gilt oft $T_2 \ll T_1$. Die Linienbreite eines NMR-Spektrums $\delta\nu$ ist, mit Ausnahme

der Pake-Spektren, direkt proportional zur inversen transversalen Relaxationszeit $\delta\nu \approx \frac{1}{T_2}$.

3.2 Spektraldichten und Korrelationszeiten

Ein Maß für die Menge an relaxationswirksamen molekularen Bewegungen, welche die passende Frequenz aufweisen, um Übergänge zu induzieren, ist die sogenannte Korrelationsfunktion $C(t)$. Sie ist im Allgemeinen als [130]

$$C(t) = \frac{\langle H(t)H(t+\tau)\rangle}{\langle H(t)^2\rangle} \tag{3.28}$$

definiert. $H(t)$ beschreibt die zufälligen Fluktuationen und hat die Eigenschaft, sich sowohl im Zeit- als auch im Ortsmittel bei Null zu befinden.
Unter Annahme des einfachen Falles, dass der zugrunde liegende Bewegungsprozess durch isotrope Diffusion dominiert wird, also einem Debye-Prozess folgt, entspricht die Korrelationsfunktion einer abfallenden Exponentialfunktion

$$C(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{3.29}$$

wobei τ die Korrelationszeit darstellt. Sie ist, zusammen mit der Korrelationsfunktion $C(t)$, ein Maß, inwieweit vergangene Zustände der Probe zum Zeitpunkt t den Zustand zum Zeitpunkt $t + \delta t$ beeinflussen. Liegen Zeiten t in der Größenordnung von τ, hat sich der Zustand des Systems signifikant verändert und die Korrelationsfunktion ist etwa auf die Hälfte abgefallen. Die Spektraldichte $J(\omega)$ ist die Fouriertransformation der Korrelationsfunktion $C(t)$, welche die oben genannten Fluktuationen der internen Wechselwirkungen beschreibt. Nimmt man Gleichung (3.29) als Korrelationsfunktion an, hat die Spektraldichte Lorentzform:

$$J(\omega) = Re\left[\int_0^\infty C(t)e^{-i\omega t}\mathrm{d}t\right] = \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{3.30}$$

Dann gilt in temperaturabhängigen Messungen, dass die Relaxationsrate für $\omega_\mathrm{L}\tau \approx 0.6$ maximal wird, bzw. die Relaxationszeit T_1 hier ein Minimum einnimmt. Die Kenntnis des T_1-Minimums ergibt also einen direkten Zusammenhang zur Korrelationszeit und wird unter Annahme einer geeigneten Spektraldichte genutzt, um die lokale Dynamik, gemessen anhand von Relaxationsexperimenten, mittels Korrelationszeiten auch mit anderen Messmethoden zu vergleichen (siehe Abschnitt 3.2.2).
Erfahrungsgemäß liegt oft eine komplexe molekulare Dynamik vor, sodass für die Korrelationsfunktion und die Spektraldichte eine komplexere Form als Gleichung (3.29) und Gleichung (3.30) angenommen werden muss, um den SGR-Prozess zu analysieren. Eine Großzahl untersuchter Systeme weist nichtexponentielle Dynamik auf. Dies kann zum einen an einer intrinsischen Nichtexponentialität bereits auf molekularer Ebene liegen, z.B. an korrelierten Rücksprüngen, oder an einer Superposition verschieden schneller exponentieller Prozesse, was dann ebenfalls zu einer Verteilung an Korrelationszeiten führt. Eine nichtexponentielle Korrelationsfunktion kann auch generell mit Hilfe einer Verteilung exponentieller Funktionen dargestellt werden [140, 141]. Formal lässt sich dies als über die Verteilung an Korrelationszeiten $G(\ln\tau)$ gewichtete Summation exponentieller Korrelationsfunktionen schreiben [48]:

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\ln\tau)e^{-\frac{t}{\tau}}\mathrm{d}\ln\tau \tag{3.31}$$

Im Allgemeinen lässt sich die molekulare Reorientierung über eine Rotationsautokorrelationsfunktion F_l(t)[142]

$$F_l(t) = \frac{\langle P_l(\cos\theta(0))\, P_l(\cos\theta(t))\rangle}{\langle P_l(\cos\theta(0))^2\rangle} \tag{3.32}$$

beschreiben. θ gibt die molekulare Orientierung an und P_l steht für das Legendre-Polynom l—ter Ordnung. In der NMR wird die Reorientierung des WW-Tensors 2. Ranges beobachtet, entsprechend gilt

$$C_{\mathrm{NMR}}(t) = \frac{\langle P_2(\cos\theta(0))\, P_2(\cos\theta(t))\rangle}{\langle P_2(\cos\theta(0))^2\rangle} = F_2(t). \tag{3.33}$$

In realen Systemen wie in dieser Arbeit muss die Korrelationsfunktion bezüglich Gleichung (3.29) oft zu einer KWW-Funktion erweitert werden:

$$C_{\mathrm{KWW}}(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_k}\right)^{\beta_k}} \tag{3.34}$$

β_k ist analog zu Gleichung (3.26) definiert und gibt die Breite der zugrunde liegenden Verteilung an. Bloombergen, Purcell und Pound zeigten bereits 1948 im sogenannten Bloombergen, Purcell und Pound (BPP)-Modell den Zusammenhang zwischen der Relaxationsrate $\frac{1}{T_1}$ und der spektralen Dichte $J(\omega)$ für quadrupolar und homonuklear dipolar dominierte Systeme über [139]

$$\left\langle \frac{1}{T_1} \right\rangle = A[J_2(\omega_{\mathrm{L}}) + 4J_2(2\omega_{\mathrm{L}})]. \tag{3.35}$$

Der Vorfaktor A hängt von der relaxationswirksamen WW des Systems ab. In der Frequenzdomäne gibt es nun eine Vielzahl möglicher, empirisch bestimmter Spektraldichten $J_2(\omega)$. Systeme, denen eine Verteilung an Korrelationszeiten $G(\ln\tau)$ zu Grunde liegen, können sowohl in der NMR als auch Dielektrische Spektroskopie (DS) über die Havriliak-Negami (HN)-Spektraldichte beschrieben werden. Sie ist eine Erweiterung der Debye-Spektraldichte [141, 143]

$$J_{\mathrm{HN}}(\omega) = \frac{\sin\left[\beta \arctan\left[\frac{(\omega\tau_{\mathrm{HN}})^{\alpha}\sin(\alpha\pi/2)}{1+(\omega\tau_{\mathrm{HN}})^{\alpha}\cos(\alpha\pi/2)}\right]\right]}{\omega\left(1+2(\omega\tau_{\mathrm{HN}})^{\alpha}\cos(\alpha\pi/2)+(\omega\tau_{\mathrm{HN}})^{2\alpha}\right)^{\beta/2}}. \tag{3.36}$$

Aus ihr ergeben sich neben der Debye-Spektraldichte für $\alpha = \beta = 1$ auch noch weitere Spezialfälle, zum einen die Cole-Davidson (CD)-Spektraldichte für $\alpha = 1$ [144]

$$J_{\mathrm{CD}}(\omega) = \frac{\sin[\beta_{\mathrm{CD}} \arctan(\omega\tau_{\mathrm{CD}})]}{\omega\left[1+(\omega\tau_{\mathrm{CD}})^2\right]^{\beta_{\mathrm{CD}}/2}}, \tag{3.37}$$

sowie die Cole-Cole (CC)-Spektraldichte für $\beta = 1$ [145, 146]

$$J_{\mathrm{CC}}(\omega) = \frac{\omega^{-1}(\omega\tau_{\mathrm{CC}})^{\alpha_{\mathrm{CC}}}\sin(\alpha_{\mathrm{CC}}\pi/2)}{1+2(\omega\tau_{\mathrm{CC}})^{\alpha_{\mathrm{CC}}}\cos(\alpha_{\mathrm{CC}}\pi/2)+(\omega\tau_{\mathrm{CC}})^{2\alpha_{\mathrm{CC}}}}. \tag{3.38}$$

Während die HN-Spektraldichte vorwiegend in der DS Anwendung findet, sind in der NMR durch die Limitierung auf einen möglichen bestimmbaren Breitenparameter vor allem die CC- und CD-Spektraldichte relevant. Der Vorteil von $J_{\mathrm{CD}}(\omega)$ liegt darin, dass sie die

Spektraldichte vieler viskoser Flüssigkeiten sehr gut beschreibt [140, 143].
Berücksichtigt man, dass im allgemeinen Fall unterkühlter Systeme oft eine Verteilung an Korrelationszeiten vorhanden ist und es den Vorteil einer direkten Vergleichbarkeit mit DS-Ergebnissen erlaubt, ist es sinnvoll, mit Peak-Korrelationszeiten zu arbeiten. Diese sind nur schwach abhängig von der Breite der Verteilung. Für die CD-Spektraldichte ist τ_p über [147]

$$\tau_\mathrm{p} = \tau_\mathrm{CD}\left[\tan\left(\frac{\pi}{2\left(\beta_\mathrm{CD}+1\right)}\right)\right]^{-1} \tag{3.39}$$

definiert.Über $\tau_\mathrm{p} = \frac{1}{2\pi\nu_\mathrm{p}}$ ist die Peak-Korrelationszeit mit der Position ν_p des Suszeptibilitätsmaxiums in der DS verknüpft. Für die symmetrische CC-Spektraldichte gilt, dass $\tau_\mathrm{p} = \tau_\mathrm{CC}$ [148].
Ein weiterer Vorteil der Umrechnung in τ_p ergibt sich im Falle der CD-Spektraldichte dadurch, dass es weniger von der tatsächlichen Form der Spektraldichte abhängt als z.B. die mittlere Korrelationszeit $\langle\tau\rangle$. Trotzdem gilt wie für alle mit Hilfe der Spektraldichte berechneten Korrelationszeiten, dass sie für Temperaturen entfernt vom T_1-Minimum nicht mehr verlässlich bestimmbar sind, wenn man die tatsächliche Verteilung bzw. Spektraldichte nicht eindeutig kennt.
Gilt $\omega\tau \ll 1$, was für Temperaturen deutlich oberhalb des T_1-Minimums der Fall ist, lassen sich mittlere Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ jedoch direkt aus der inversen Relaxationszeit $\frac{1}{T_1}$ und ohne Kenntnis der zugrunde liegenden Spektraldichte bestimmen:

$$\frac{2}{3}\delta^2\langle\tau\rangle = \frac{1}{T_1} \tag{3.40}$$

δ entspricht hier der Kopplungskonstanten und im Falle von ^{2}H Messungen an den Systemen in dieser Arbeit $\delta = 2\pi 160\,\mathrm{kHz}$.

3.2.1 Messung der Korrelationsfunktion durch STE-Experimente

Mittels Stimuliertes Echo (STE)-Messungen, möglich unterhalb des Linienformüberganges, lässt sich die Korrelationszeit in der Zeitdomäne auch direkt messen. Sie bilden lokale Dynamik auf langen Zeitskalen ab. Hier liegen dann im Allgemeinen ein- oder auch mehrstufige KWW-Funktionen vor, analog zu Gleichung (3.26). Da auch hier eine Verteilung $G(\ln\tau)$ an Korrelationszeiten vorherrscht, wird, wenn nicht anders angegeben, in dieser Arbeit τ_p zum Vergleich von Messdaten verschiedener Systeme und Messmethoden verwendet. Für die KWW-Funktion gilt dann in guter Näherung [146]:

$$\tau_\mathrm{p} \approx \tau_k\left(1.7851 - 0.87052\beta_k - 0.028836\beta_k^2 + 0.11391\beta_k^3\right) \tag{3.41}$$

Um langsamere Bewegungen in quadrupolar dominierten Systemen zu untersuchen, werden Spin Alignment (SA)- und Zeeman (ZE)-STE-Experimente genutzt [142, 149–151]. Die quadrupolaren Frequenzen ω_QP werden während zwei kurzen Evolutionszeiten t_p zu zwei verschiedenen Zeitpunkten ($t = 0$ und $t = t_\mathrm{m}$), die durch eine variable Mischzeit t_m getrennt werden, gemessen und miteinander korreliert. Hier gibt es verschiedene Pulssequenzen, die sich über ihre Pulslängen und Phasenbeziehungen unterscheiden, welche verschiedene Vor-und Nachteile haben.

Nutzt man die **ZE-STE-Pulssequenz** (siehe Abbildung 3.8), ergibt sich der Vorteil, dass die Magnetisierung in z-Richtung gespeichert wird, also während der Mischzeit t_m die

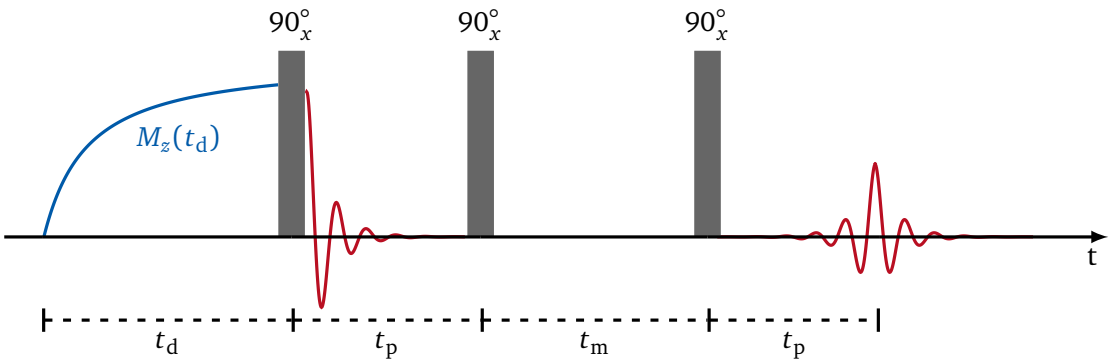

Abbildung 3.8: Die ZE-Pulsfolge bewirkt ein stimuliertes Echo nach der Zeit $2t_p + t_m$ nach dem ersten Puls.

Kohärenz erhalten bleibt und nur auf Grund von T_1 zerfällt, nicht T_2, wobei $T_1 \gg T_2$ in den meisten und vor allem in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen gilt. Nach dem initialen 90 °-Puls wird nach einer Zeit t_p ein weiterer 90 °-Puls bei gleicher Phase eingestrahlt, sodass die Magnetisierung in y-Richtung in die z-Richtung gedreht wird und entsprechend nur longitudinale Relaxation wirksam ist. Ein weiterer 90 °-Puls führt zu einem sogenannten stimulierten Echo nach der erneuten Zeit t_p. Da die Magnetisierung in x-Richtung nicht über die Rotation in z-Richtung gespeichert wird, hat das stimulierte Echo nur noch die Hälfte der Intensität des ursprünglichen FIDs [152, 153]. Die Korrelationsfunktion ist dann gegeben durch

$$F_2^{cc}(t_m) \propto \langle \cos\left[\omega_Q(0)t_p\right]\cos\left[\omega_Q(t_m)t_p\right]\rangle, \tag{3.42}$$

wobei sich eine cos cos-Abhängigkeit durch den Spinzustand ergibt, der die Phaseninformation in z-Richtung speichert [154] und von der Phase der verwendeten Pulse abhängt. Im Falle eines zweiten 90 °-Pulses in Phase mit dem ersten Puls wird die cos-Komponente gespeichert, während dies für die SA-Pulsfolge über einen 45 °-Puls um 90 ° phasenverschoben der sin-Anteil ist.
Für kurze Zeiten t_p hat es sich als sinnvoll erwiesen, die ZE-Pulsfolge in dieser Arbeit um einen vierten 90 °-Puls zu erweitern, da kurze t_p das Echomaximum in die experimentelle Totzeit des letzten Pulses schieben [155, 156].

Die **SA-Pulsfolge** (Abbildung 3.9) erzeugt eine Korrelationsfunktion $F_2^{ss}(t_m)$, welche über

$$F_2^{ss}(t_m) \propto \langle \sin\left[\omega_Q(0)t_p\right]\sin\left[\omega_Q(t_m)t_p\right]\rangle \tag{3.43}$$

gegeben ist [157]. Die spitzen Klammern beschreiben jeweils das Ensemblemittel im untersuchten System. Im Falle von $F_2^{ss}(t_m)$ in SA-Messungen gilt, dass die relaxationswirksame Abfallzeit nicht T_1, sondern $T_{1,Q}$ ist, was den Zerfall des Spin-Alignment-Zustandes beschreibt und nicht unabhängig gemessen werden kann.
Die Spinzustände, die darüber entscheiden, welche Phaseninformationen wie gespeichert werden und zur Detektion zugänglich sind, werden über passende Phasenzyklen in den genutzten Pulsfolgen unterdrückt oder ausgelesen. Passende Phasenzyklen finden sich in der Literatur [142, 149, 158].
Die durch entsprechende STE-Pulsfolgen gemessenen Korrelationsfunktionen F_2^{ii} mit ii = cc, ss

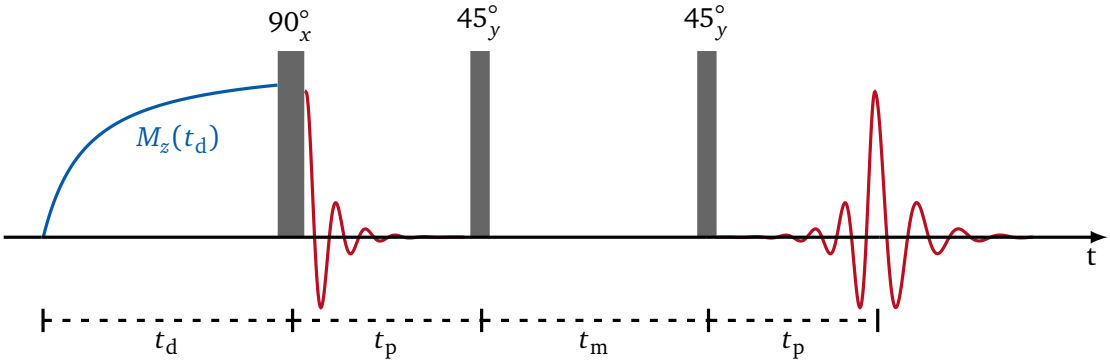

Abbildung 3.9: Die SA-Pulsfolge bewirkt ein stimuliertes Echo nach der Zeit $2t_p + t_m$ nach dem ersten Puls, wobei 45 °-Pulse zur Speicherung und Detektion verwendet wurden. Der in den ^{7}Li STE Messungen in dieser Arbeit verwendete Phasenzyklus entstammt der Publikation [158].

können über folgende Gleichung experimentell gefittet werden:

$$F_2^{ii}(t_m) = \sum_n p_n \left[(1 - F_\infty) D_n(t_m) + F_\infty\right] R_n^{ii}(t_m) \tag{3.44}$$

p_n ist der relative Beitrag einzelner Spezies n, wobei in dieser Arbeit stets gilt: $n \leq 2$. $D_n(t_m)$ entspricht dem Korrelationsabfall während der Mischzeit t_m, welcher in dieser Arbeit als KWW-Funktion

$$D_n(t_m) = \exp\left[-\left(\frac{t_m}{\tau_n^k}\right)^{\beta_n^k}\right] \tag{3.45}$$

angenommen wird, wobei τ_n^k der Korrelationszeit und β_n^k den Streckungsparameter entspricht. Bei langen Mischzeiten t_m dominiert die relevante Relaxationszeit $R_n^{ii}(t_m)$

$$R_n^{ii}(t_m) = \exp\left[-\left(\frac{t_m}{T_{1,n}^{ii}}\right)^{\beta_{1,n}^{ii}}\right]. \tag{3.46}$$

F_∞ entspricht einer Restkorrelation durch immobile Spezies oder anisotroper Bewegung definiert durch

$$F_\infty^{ii}(t_p) = \frac{F_2^{ii}(t_p, t_m \to \infty)}{F_2^{ii}(t_p, t_m \to 0)} \tag{3.47}$$

Im Falle isotroper Bewegungen unterliegt F_∞ in der ^{2}H-NMR einer t_p-Abhängigkeit, welche sich für den Fall des ZE-STE in den untersuchten Systemen mit $\delta = 160\,\text{kHz}$ in Abbildung 3.10 darstellt. Für das SA-STE gilt in diesem Fall $F_\infty(t_p \to 0) = 0$.

In dieser Arbeit wurde das ZE-STE für ^{2}H-NMR und das SA-STE für ^{7}Li-NMR verwendet. Da im ZE-STE $R_n^{cc}(t_m)$ der SGR-Relaxation entspricht, kann für $T_{1,n}^{cc} = T_{1,n}$ angenommen werden, analog gilt $\beta_{1,n}^{cc} = \beta_{1,n}$.
Eine weitere Vereinfachung von Gleichung (3.44) im Falle der ^{2}H-Untersuchungen im Confinement in dieser Arbeit ergibt sich durch den Ansatz, dass eine langsamere Wasserspezies

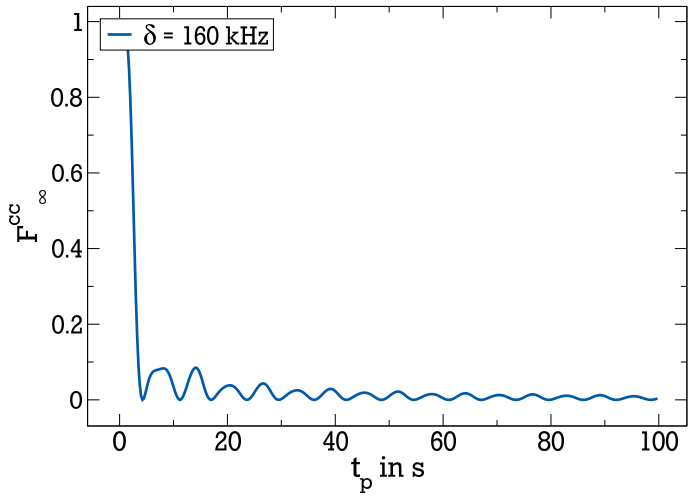

Abbildung 3.10: Die berechnete t_p-Abhängigkeit von F_∞^{cc} in den untersuchten Systemen mit $\delta = 2\pi 160$ kHz unter Nutzung eines von Prof. Michael Vogel im Rahmen seiner Dissertation zur Verfügung gestellten C-Programms [159].

($n = 2$) außerhalb des Messzeitfensters liegt, entsprechend also über einen konstanten Faktor c eingeht, der den Anteil dieses Beitrags widerspiegelt und $D_2(t_m) = 1$ gilt. Die schnellere Komponente ($n = 1$) unterliegt rein isotropen Bewegungen, sodass $F_\infty = 0$ für die gewählte Evolutionszeit t_p gilt. Dann gilt:

$$F_2^{cc}(t_m) = p\left[(1-c)\,D_1(t_m)R_1(t_m) + c \cdot R_2(t_m)\right], \tag{3.48}$$

wobei p die Amplitude darstellt.
In den ^{7}Li-Messungen müsste $T_{1,Q}$ berücksichtigt werden, was nicht bekannt ist. Da die ^{7}Li-Relaxationszeiten in den untersuchten Systemen allerdings sehr lang sind, sollte der Abfall durch $R_n^{ss}(t_m)$ keine Rolle im Fit spielen, sodass auch hier $T_{1,n}^{ss} \approx T_{1,n}$ und $\beta_{1,n}^{ss} \approx \beta_{1,n}$ eingesetzt wurden.

t_p-Abhängigkeit

^{2}H-STE-Experimente haben den großen Vorteil, über die direkte Messung der Korrelationsfunktion detaillierte Kenntnisse der langsamen molekularen Reorientierung zu liefern [142, 149]. Unter Variation der Evolutionszeit t_p ist es möglich, die Geometrie des Reorientierungsprozesses zu untersuchen, sowie über eine mögliche $\tau(t_p)$-Abhängigkeit auch den Winkel der zugrundeliegenden Sprünge zu ermitteln [142, 154, 156, 160, 161]. Dies folgt aus der Eigenschaft von STE-Experimenten, für lange Evolutionszeiten t_p sensitiver für kleine Winkeländerungen zu werden. Dies bedeutet, dass für sehr große Winkeländerungen keine t_p-Abhängigkeit erwartet wird, während diese für kleinere Winkel entsprechend stärker ausgeprägt ist [142, 154]. Tatsächlich lässt sich der mittlere Winkel aus den Korrelationszeiten in den Grenzfällen kurzer und langer Evolutionszeiten direkt berechnen über

$$\frac{\tau(t_p \to \infty)}{\tau(t_p \to 0)} = \frac{3}{2}\sin^2\langle\gamma\rangle, \tag{3.49}$$

wobei γ den eingeschlossenen Winkel der elementaren Sprünge beschreibt [162].

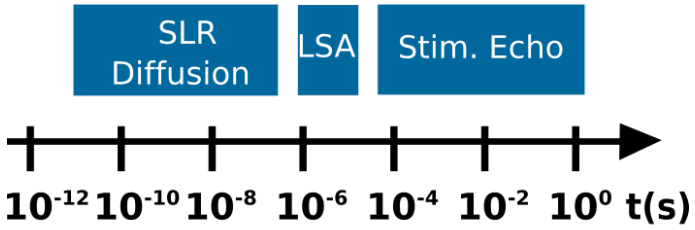

Abbildung 3.11: Die Größenordnungen an erreichbaren Korrelationszeiten in dieser Arbeit durch die verschiedenen Experimente.

3.2.2 Von der NMR zur Korrelationsfunktion

Da in dieser Arbeit vornehmlich Deuteronen- und Lithium NMR zur Untersuchung der Dynamik durchgeführt wurden, soll für diese Fälle noch einmal auf die Möglichkeiten eingegangen werden, aus NMR-Messungen Korrelationszeiten zu bestimmen. Hierfür macht man sich mehrere Messmethoden zu Nutze, die dann Korrelationszeiten in einem Bereich von über 10 Dekaden abdecken und somit ein sehr umfangreiches Bild der Dynamik in den Systemen abbilden können, siehe Abbildung 3.11.

Relaxationsmessungen

Viele Auswertungstools haben sich bereits in voran gegangenen Studien vergleichbarer Systeme bewährt, sodass die folgenden Überlegungen zu passenden Modellen an diese angelehnt sind [138, 146, 148, 163–168].
Für ^{2}H-NMR gilt als Spezialfall zu Gleichung (3.35) für $I = 1$, dass

$$\left\langle \frac{1}{T_1} \right\rangle = \frac{2}{15}\delta^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)[J_2(\omega_\mathrm{L}) + 4J_2(2\omega_\mathrm{L})] \tag{3.50}$$

gilt. Als Spektraldichte für die Bulk-Systeme wird im Laufe dieser Arbeit die CD-Spektraldichte verwendet. Diese hat sich in der Literatur als nützlich erwiesen, um heterogene molekulare Dynamik in unterkühlten Flüssigkeiten zu beschreiben [98, 142, 151, 169]. Sie nimmt an, dass heterogene Rotationsdynamik mit einer zu kurzer Dynamik hin erweiterten Verteilung von Korrelationszeiten vorliegt, also asymmetrisch ist [138, 170].
Charakteristische Größen zur Beschreibung der Dynamik in diesen Systemen sind die Korrelationszeit τ_CD sowie der Parameter β_CD, welcher ein Maß für die Breite der Verteilung angibt. Unter der Annahme, dass im T_1-Minimum unabhängig von der Form der Spektraldichte $\omega_\mathrm{L}\tau \approx 0.6$ gilt und zudem $\delta = \frac{3e^2qQ}{4\hbar} = \frac{3}{4}C_\mathrm{QP} = 2\pi{\cdot}160\,\mathrm{kHz}$ und $\eta \approx 0$ aus Tieftemperatur-Pake-Spektren in ^{2}H-NMR Studien vergleichbarer Systeme ablesbar ist, lässt sich β_CD aus der Höhe des Minimums bestimmen. Nimmt man weiterhin an, dass β_CD temperaturunabhängig ist und setzt Gleichung (3.37) in Gleichung (3.50) ein, lassen sich die Korrelationszeiten τ_CD aus den Relaxationsmessungen bestimmen.

Für Flüssigkeiten in Confinement ist die Dynamik in der Regel ebenfalls vergleichsweise komplex, sodass die Verteilung an Korrelationszeiten durch einen CC oder CD beschrieben werden kann. Sonst ist das Vorgehen analog zu den Bulk-Systemen, um von Relaxationszeiten

auf Korrelationszeiten und genauer dann τ_p zu schließen, um lokale Dynamik verschiedener Systeme, aber auch verschiedener Messmethoden miteinander vergleichen zu können.
Auch für ^{7}Li-NMR gilt im Prinzip Gleichung (3.35) mit dem entsprechendem Vorfaktor für $I = \frac{3}{2}$ [150]. Da hier im Gegensatz zur ^{2}H-NMR jedoch δ und η nicht durch eine wohldefinierte chemische Bindung gegeben sind, sondern durch die Ladungsverteilung in der Hydrathülle des Lithiumions bestimmt werden und somit breit verteilt sind, kann nicht direkt von $T_{1,\min}$ auf β_{CD} und entsprechende Korrelationszeiten geschlossen werden. Es gilt jedoch, dass nicht nur δ, sondern auch die Kopplungskonstante C_{QP} ein Maß für die QP-WW darstellt und diese analog zu Literaturberechnungen [171–173] aus der Linienbreite der ^{7}Li-Tieftemperaturspektren bestimmt werden kann. Näherungen ergeben, dass $\frac{4}{3}\delta = C_{QP,\,7Li} \approx \sqrt{20}\Delta\omega_{Gauß}$ entspricht, wobei $\Delta\omega_{Gauß}$ der Standardabweichung des Satellitenübergangs im statischen Grenzfall entspricht, der Gaußform hat. Dann kann übereinstimmend zur ^{2}H-Analyse fortgefahren werden. Da dieser Zusammenhang nur über einige Näherungen Anwendung findet, dient diese Analyse für die ^{7}Li-Daten nur einer groben Orientierungshilfe zum allgemeinen Verhalten der lokalen Dynamik, und wird nicht weitergehend interpretiert.

Spektren

Auch aus der Spektrenanalyse (Linienformanalyse (engl.: line-shape analysis) (LSA)) lassen sich im Falle von ^{7}Li- und ^{2}H-NMR in dieser Arbeit eine weitere Korrelationszeit aus dem Linienformübergang erhalten. Bei der Temperatur, an der die ^{7}Li-Linienbreite die Hälfte des statischen Grenzfalls $\Delta\omega$ erreicht, gilt

$$\tau_{LSA,\,7Li} = \frac{1}{2\pi\Delta\omega}, \tag{3.51}$$

wobei $\Delta\omega$ der Halbwertsbreite im statischen Grenzfall entspricht und die entsprechende Temperatur des Linienformübergangs über die Hälfte der Linienbreite des statischen Grenzfalles definiert ist. Um $\Delta\omega$ und die Temperatur des Linienformüberganges zu bestimmen, sind entsprechende Fits an die Spektren notwendig. Gemessen werden die Spektren nach vollständigem Magnetisierungsaufbau in der SatRec-Messung, da dieser dem vollrelaxierten System entspricht. Im Falle der ^{7}Li-NMR bestimmt der Anisotropieparameter der QP- und DD-WW die Breite der Spektren, welche bei tiefen Temperaturen entsprechende Formen annehmen, während oberhalb des Linienformüberganges die Anisotropie durch molekulare Bewegungen ausgemittelt wird und schmale Spektren auftreten. Wie in Abbildung 3.5 dargestellt, gibt es die sogenannten Satelitenübergänge (engl.: satelite transitions) (ST) $|\pm\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{1}{2}\rangle$ und den Zentralübergang (engl.: central transition) (CT) $|+\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$. Der CT wird von der QP-WW in erster Ordnung nicht beeinflusst, sodass bei tiefen Temperaturen nur der ST durch eine Verteilung von quadrupolaren Frequenzen eine breite Basis bildet, während der CT dipolar verbreitert wird. Die typische Form eines solchen Systems, das einen Linienformübergang durchläuft, ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Bei tiefen Temperaturen lassen sich sowohl ST als auch CT über Gaußkurven beschreiben, sodass sich für das Gesamtspektrum eine Superposition ergibt:

$$S(T)_{tief} = A_{ST}\cdot\sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}}\cdot\frac{1}{\Delta\omega_{ST}}e^{-4\ln 2\cdot\left(\frac{x-\mu_{ST}}{\Delta\omega_{ST}}\right)^2} + A_{CT}\cdot\sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}}\cdot\frac{1}{\Delta\omega_{CT}}e^{-4\ln 2\cdot\left(\frac{x-\mu_{CT}}{\Delta\omega_{CT}}\right)^2} \tag{3.52}$$

$\Delta\omega$ entspricht dem FWHM, A berücksichtigt die Amplituden der jeweiligen Beiträge und μ ist die Peakposition. Oberhalb des Linienformübergangs lässt sich die Zentrallinie nicht

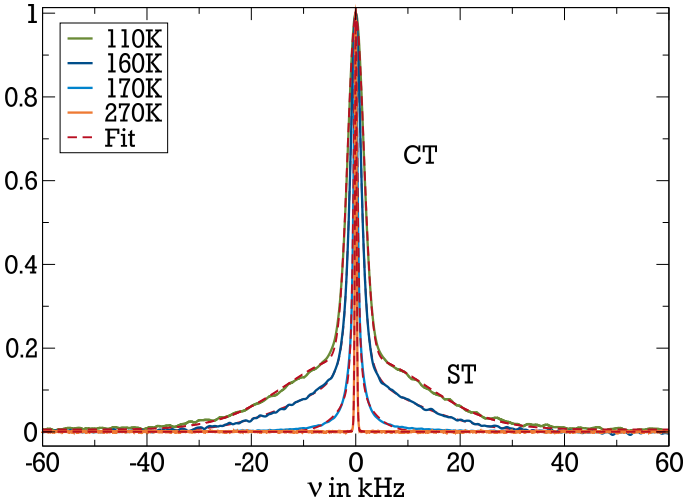

Abbildung 3.12: Beispiel eines ^{7}Li Spektrenverlaufes mit Linienformübergang, wie es in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen üblicherweise zu sehen ist.

mehr mittels Gleichung (3.52) beschreiben. Die Spektren sollten im bewegungsgemittelten Fall bei hohen Temperaturen einer Lorentzlinie entsprechen. Hier wird eine Pseudo-Voigt-Funktion genutzt, um den Übergang von der Gauß- zur Lorentzform zu modellieren, da diese die Spektren am besten beschreibt und ausreichend ist, da keine weiterführende Interpretation der Daten stattfindet, die vom Fitmodell abhängig ist. Sie hat, gemeinsam mit dem Gaußanteil des ST, die Form

$$\begin{aligned} S(T)_{\text{hoch}} &= A_{\text{ST}} \cdot \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\Delta\omega_{\text{ST}}} e^{-4\ln 2 \cdot \left(\frac{x-\mu_{\text{ST}}}{\Delta\omega_{\text{ST}}}\right)^2} \\ +A_{\text{CT}} \cdot \left[R\frac{\Delta\omega_{\text{CT}}}{(x-\mu_{\text{CT}})^2} + \Delta\omega_{\text{CT}}^2 + (1-R) \cdot \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\Delta\omega_{\text{CT}}} e^{-4\ln 2 \cdot \left(\frac{x-\mu_{\text{CT}}}{\Delta\omega_{\text{CT}}}\right)^2} \right]. \end{aligned} \tag{3.53}$$

Die Parameter sind analog zu Gleichung (3.52) definiert. Trägt man nun $\Delta\omega$ über der Temperatur auf (siehe Abbildung 3.13), ergibt sich der temperaturabhängige Verlauf des Linienformüberganges, so dass sich dann die Korrelationszeit ermitteln lässt. Da nur diskrete Temperaturschritte und kein kontinuierlicher Verlauf gemessen wurde, hat es sich als sinnvoll erwiesen, den Verlauf über eine passende Fitfunktion zu interpolieren. Hendrickson und Bray [174] haben 1973 eine solche Funktion entwickelt, welche in dieser Arbeit zur Interpolation verwendet wird.

$$\Delta\omega(T) = \frac{A}{1+(\frac{A}{B}-1)e^{-\frac{E_a}{k_B T}}} + \Delta\omega_\infty \tag{3.54}$$

Da in dieser Arbeit die Hendrickson-Bray-Funktion (HB) lediglich zur Interpolation und als „guide to the eye“ verwendet wird, wird auf die einzelnen Parameter nicht weiter eingegangen.

In der ^{2}H NMR lassen sich aus dem Linienformübergang Korrelationszeiten über den sogenannten Reduktionsfaktor ableiten. Werden, wie in dieser Arbeit, Spektren über ein SE detektiert, kommt es zu einem Signalminimum der Echoamplitude, wenn $\frac{1}{\delta} \approx \tau$ [138, 175, 176]. Dies ist dann der Fall, wenn die Wasserrotationsdynamik während der De- und Rephasierungszeit t_{p} mit dem Echo interferiert. Dieser Signalverlust ist auch in den

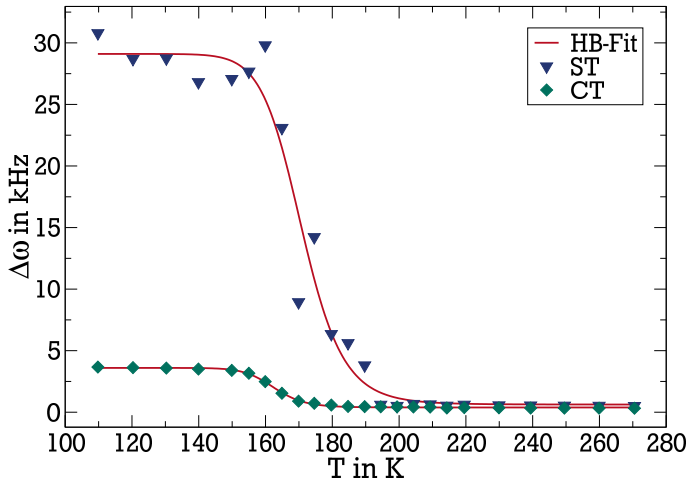

Abbildung 3.13: Beispiel eines ^{7}Li Linienformübergangs im FWHM mit HB-Fit, wie es in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen üblicherweise zu sehen ist.

Aufbaukurven der SGR-Messungen sichtbar, und kann auch dort extrahiert werden. Die Auswertung des Reduktionsfaktors ist in dieser Arbeit nicht für alle Proben durchgeführt worden, da der Schwerpunkt bei anderen Messungen lag.

Stimulierte Echo-Experimente

Mit Hilfe von STE-Experimenten (Details in Abschnitt 3.2.1) können Korrelationszeiten unterhalb des Linienformüberganges (siehe Abschnitt 3.2.2) direkt gemessen werden. Die STE-Pulssequenz kann, bei variabler Mischzeit, direkt die Korrelationsfunktion messen und über entsprechende Fits F_2^{ii} (siehe Gleichung 3.44) können Korrelationszeiten extrahiert werden.

3.3 Diffusion

3.3.1 Theoretische Grundlagen

Zum Verständnis der Dynamik in oben genannten Systemen ist neben der Kenntnis der Korrelations- und Relaxationszeiten, welche lokale Dynamik beschreiben, auch das Wissen über langreichweitige, translative Dynamik, hier gemessen mittels Selbstdiffusionskoeffizienten, entscheidend. Die folgenden Grundlagen orientieren sich an der Literatur [132, 153, 177–179].
Im allgemeinen Fall diffusiver Bewegungen unterscheidet man zwischen zwei Formen der Diffusion: Diffusion auf Grund eines Konzentrationsgradienten (Ficks Gesetze) und Selbstdiffusion, hervorgerufen durch die Brownsche Bewegung. Die Diffusionsgleichung (3.55)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta^2 n \tag{3.55}$$

ist als zweites Ficksches Gesetz bekannt, wobei n der Konzentration entspricht und D den Diffusionskoeffizienten darstellt. Über Fouriertransformationen lässt sich diese Differentialgleichung lösen und ergibt eine Gaußverteilte Dynamik, hier vereinfacht für eine Dimension

dargestellt:

$$n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{3.56}$$

Dann ergibt sich für das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle x(t)^2 \rangle$

$$\langle x(t)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = 2Dt \tag{3.57}$$

und entsprechend $\langle r(t)^2 \rangle = 6Dt$ in drei Dimensionen.

Der in dieser Arbeit betrachtete Fall der Selbstdiffusion, welche auch ohne Konzentrationsgradienten stattfindet, lässt sich richtiger durch zufällige Bewegungen auf Grund von thermischer Energie beschreiben. Im Normalfall entsprechen diese Bewegungen einem sogenannten "Random Walk", also einem Spezialfall eines Markovschen stochastischen Prozesses, welcher ein diskretes Modell für Sprungprozesse frei von Erinnerungen an den vorangegangen Schritt liefert.
Die Wahrscheinlichkeit $p(m,N)$, nach N Schritten an der Position m zu sein, lässt sich über den zentralen Grenzwertsatz ebenfalls in Gleichung (3.56) überführen.[3] Hierbei ist bereits berücksichtigt, dass der Random Walk, welcher nur diskrete Sprünge erlaubt, zu einem kontinuierlichen Prozess skaliert wurde, indem unendlich viele kleine Sprünge angenommen wurden. Die Annahme kontinuierlicher Bewegungen für die Diffusion geht auf die Ursache durch Brownsche Bewegung zurück, welche ein kontinuierlicher Prozess ist und in Flüssigkeiten, wie sie in dieser Arbeit analysiert werden, die Diffusionsprozesse dominiert. Das mittlere Verschiebungsquadrat hat die gleiche Form wie Gleichung (3.57).

3.3.2 Diffusionsmessungen mittels Feldgradienten-NMR

Um Diffusionskoeffizienten zu messen, wird in dieser Arbeit auf die Feldgradienten-NMR zurückgegriffen. Sie beruht auf der grundlegenden Tatsache, dass in der NMR die Larmorfrequenz ω_L mit dem externen Magnetfeld B_0 verknüpft ist. Ist dieses Magnetfeld nicht homogen sondern räumlich veränderlich über einen Gradienten g (zum Beispiel in z-Richtung), dann hängt auch die Larmorfrequenz von der entsprechenden Position des Spins im Magnetfeld ab:

$$\vec{B}(z) = (0,0,B_z) = (0,0,g \cdot z + B_0) \rightarrow \omega_L = \gamma \cdot g \cdot z + \gamma B_0 \tag{3.58}$$

Führen diffusive Prozesse zu einer Änderung der Position des Spins im Magnetfeld, wird ω_L entsprechend zeitabhängig kodiert. Aus dem Wissen der Gradientenstärke lassen sich dann über entsprechende Messmethoden und Auswertungstools Selbstdiffusionskoeffizienten extrahieren.
Wie in Kapitel 3.2.1 bereits erwähnt, bieten sich STE an, um eine solche zeitabhängig kodierte Dynamik zu messen. Da Messungen über Echo-Pulsfolgen ein refokussiertes Signal aufnehmen, kann über den Signalverlust, der durch die Diffusion hervorgerufen wird, da die Spins ihre Position und damit ihre Frequenz ändern, die Diffusionskonstante bestimmt werden.

[3] dies gilt nur für den Fall isotroper Bewegung, im Falle eingeschränkter Diffusion ist die Lösung nicht mehr trivial.

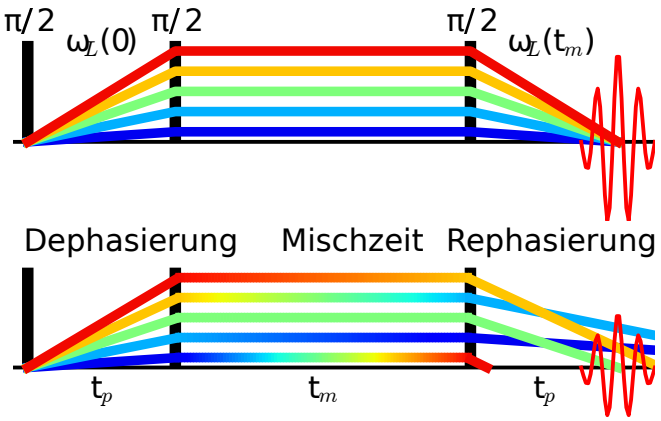

Abbildung 3.14: Grafische Darstellung der Dephasierung und durch Diffusion gestörten Rephasierung in einer STE-Pulsfolge im Gradientenfeld. Die Grafik ist leicht modifiziert entnommen aus [179].

Der Zusammenhang der gelösten Diffusionsgleichung (3.56) für isotrope Bewegungen und der Magnetisierung in den Messungen ergibt sich über die Phasenbeziehung der Spins vor (zur Zeit $t = 0$) und nach ($t = t_\mathrm{m}$) der Anwendung von Pulsen:

$$S(t_\mathrm{p}, t_\mathrm{m}) = \langle e^{-i\gamma t_\mathrm{p} z(0)} e^{i\gamma t_\mathrm{p} z(t_\mathrm{m})} \rangle \tag{3.59}$$

Wenn Diffusionsbewegungen vorliegen, werden die Phasen der einzelnen Spins vor und nach den Dephasierungs- und Rephasierungsabschnitten nicht mehr übereinstimmen und ein Signalabfall liegt vor. Dann gilt für fest gewählte $t_\mathrm{p} \ll t_\mathrm{m}$ unter Nutzung der gelösten Diffusionsgleichung (3.56) und weiteren Fouriertransformationen:

$$S(t_\mathrm{m}) \propto S_0 e^{-\gamma^2 g^2 t_\mathrm{p}^2 D t_\mathrm{m}} \tag{3.60}$$

Dieser Prozess ist schematisch in Bild 3.14 dargestellt.
Es hat sich als sinnvoll erwiesen, in Analogie zu Streuexperimenten einen generalisierten Streuvektor $\vec{q} = \gamma \vec{g} t_\mathrm{p}$ einzuführen [180], welcher ein Maß für die inverse Längenskala des Diffusionsexperimentes liefert. Bei den üblichen Gradientenstärken g, gyromagnetischen Verhältnissen γ und Evolutionszeiten (oder Re-/Dephasierungszeit) t_p lassen sich so translative Bewegungen in der Größenordnung einiger hundert Nanometer untersuchen.
Die tatsächliche Signalintensität hängt vom entsprechenden Gradientenfeld, der gewählten Pulsfolge und dem beschreibenden Diffusionsmodell ab. Diese drei wichtigen Elemente zur Diffusionsmessung sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Gradientensetup

Wie bereits erwähnt, ist das Vorhandensein von Gradienten essentiell zur Diffusionsmessung. Hier haben sich zwei Versuchsaufbauten durchgesetzt, wobei in dieser Arbeit für alle Messungen, wenn nicht explizit erwähnt, ein Statischer Feldgradient (SFG) zum Einsatz kam.

Im **SFG-Magnet** werden die Gradienten durch eine spezielle Anti-Helmholtz-Anordnung der Hauptmagnetspulen dauerhaft erzeugt, in der das statische Feld B_0 nicht homogen,

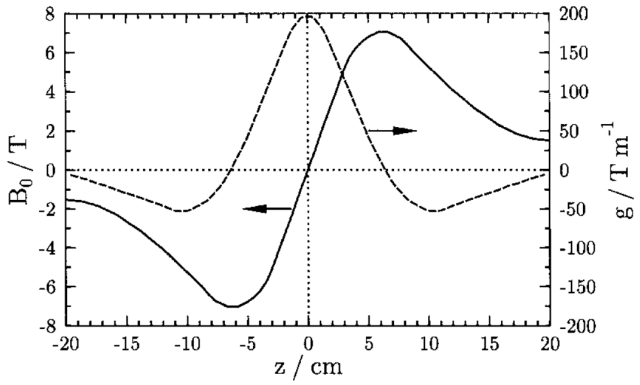

Abbildung 3.15: Das Magnetfeldprofil B_0 einer Anti-Helmholtz Anordnung, wie sie in NMR-Gradientenmagneten Anwendung findet (durchgezogene Linie) sowie das entsprechende Gradientenprofil g (gestrichelte Linie). Die Grafik ist entnommen aus [178].

sondern ortsabhängig durch statische Gradienten wirkt. Die beiden Profile B_0 und g sind in Abbildung 3.15 dargestellt. Dieser Versuchsaufbau hat den Vorteil, dass Gradienten bis zu 200 $\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{m}}$ möglich sind, was auch die Messung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten (D $\approx 10^{-15}\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}$) erlaubt. Ein Nachteil, neben der nötigen speziellen Magnetspulen, ist allerdings die Tatsache, dass unter dem statischen, dauerhaften Gradienten nur eine kleine Schicht in der Probe angeregt werden kann, was zu einem schlechteren Signal-zu-Rausch Verhältnis führt. Das beruht darauf, dass, entsprechend der grundlegenden NMR-Voraussetzung, nur jene Spins angeregt werden, welche die Larmorfrequenzbedingung $\omega_{\mathrm{RF}} = -\gamma B_0$ erfüllen, und dies kann, durch das ortsabhängige Magnetfeld B_0, nur für eine dünne Schicht erfüllt werden.
Die Problematik lässt sich beheben, indem ein **gepulster Feldgradient (PFG)-Aufbau** verwendet wird. Hier werden keine statischen, sondern gepulste Gradienten angelegt, welche nur in der Evolutionszeit eingeschaltet werden. So wirkt während der Pulse nur ein homogenes Magnetfeld, wie es in der klassischen NMR der Fall ist, und die gesamte Probe kann angeregt werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass ein klassischer homogener Magnet ausreicht, da die Gradienten über ein zusätzliches Spulensystem erzeugt werden. Dieses ist allerdings umfangreicher und komplizierter als bei reinen Festfeldmessungen, da mechanische und elektrische Anforderungen an die Komponenten des Spektrometers höher sind. Mittels Gradientenpulsen können keine sehr kleinen Diffusionskoeffizienten erreicht werden, da die maximale Gradientenstärke bei etwa $g \approx 40\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{m}}$ liegt. Dies liegt vor allem daran, dass durch das explizite An- und Ausschalten der Gradientenpulse während der Messung Wirbelströme erzeugt werden können, die die Gradientenstärken und Evolutionszeiten limitieren.

Geeignete Pulsfolgen zur Selbstdiffusionsmessung

Wie eingangs erwähnt, sind zur Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten Echo-Pulsfolgen vonnöten, da sich zu Nutze gemacht wird, dass diffusive Bewegungen im Gradientenfeld dazu führen, dass Spins die Frequenz ortsabhängig während der Messzeit ändern, und somit

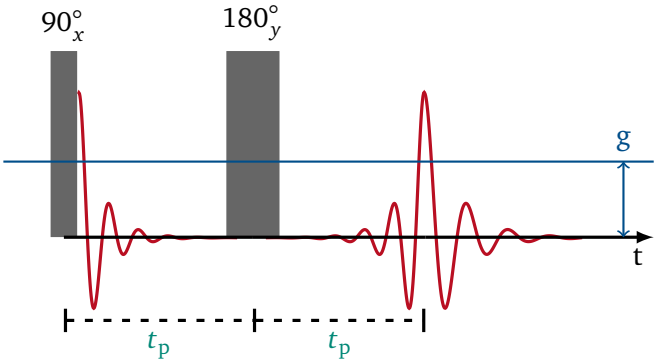

Abbildung 3.16: HE-Pulssequenz im SFG-Magnet mit Gradient g und Re- und Dephasierungszeit t_p.

in einem refokussierten Echo zu einem Signalabfall führen. Die klassischen und in dieser Arbeit verwendeten Pulsfolgen, sind das Hahn Echo (HE) und das STE, welche sowohl im SFG als auch im PFG genutzt werden können. Im Folgenden wird nur auf die tatsächlich genutzten Fälle in dieser Arbeit im Detail eingegangen werden. Soweit nicht anderweitig erwähnt, sind die Signalabfälle $S(t)$ für den Fall isotroper, freier Diffusion angegeben.

Das **HE im SFG** [134] (siehe Abbildung 3.16) wird über eine Dephasierungs- und Rephasierungszeit t_p definiert, in welcher die Phasen der durch translative Bewegungen ortsveränderten Spins ihre Beziehung verlieren und zu einem Signalverlust führen. Der erste 90°-Puls klappt die Magnetisierung in die xy-Ebene, nach der Dephasierungszeit t_p wird die entsprechende Phase durch einen 180°-Puls invertiert. Nach der nun erfolgenden Rephasierung während t_p ergibt sich ein Echo-Signal, welches gemessen wird.

Dann gilt für den Signalabfall in Abhängigkeit von t_p

$$S(t_p)_{\text{HE, SFG}} \propto e^{\frac{-2t_p}{T_2}} e^{-\frac{2}{3}\gamma^2 g^2 {t_p}^3 D}, \tag{3.61}$$

hier muss also auch ein Signalabfall durch T_2 berücksichtigt werden. Dieser kann entweder extern gemessen werden oder, wie in dieser Arbeit durchgeführt, mit einer Division durch die identische Messung im homogenen Magnetfeld, die nur den Abfall durch T_2 zeigt, eliminiert werden.

In den hier untersuchten Systemen gilt $T_1 \gg T_2$, sodass ein Signalabfall erst durch T_1 ein größeres Zeitfenster ermöglichen würde. Dies ist für entsprechend angewandte STE-Pulsfolgen der Fall. Hier wird die Magnetisierung während einer Mischzeit t_m in z-Richtung gespeichert, sodass die Signalaufnahme bei langen Mischzeiten durch T_1 limitiert ist.
Im Falle des **STE im SFG-Aufbau** gilt dann

$$S(t_p, t_m)_{\text{STE, SFG}} \propto e^{\frac{-2t_p}{T_2}} e^{\frac{-t_m}{T_1}} e^{-\gamma^2 g^2 {t_p}^2 (t_m + \frac{2}{3} t_p) D}, \tag{3.62}$$

wobei nicht notwendigerweise $t_p \ll t_m$ gelten muss. Die entsprechende Pulsfolge ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Der erste 90°-Puls klappt die Magnetisierung in die xy-Ebene, was während der dann folgenden Zeit t_p zu einer Dephasierung führt. Dann bringt ein erneuter 90°-Puls die eine transversale Komponente der Magnetisierung in z-Richtung, wo die Phase

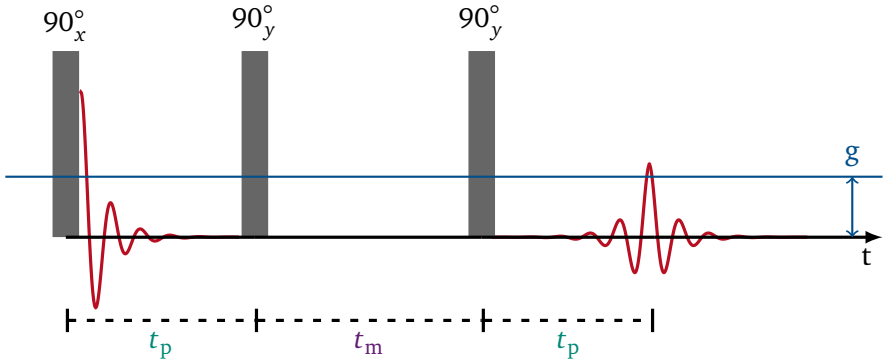

Abbildung 3.17: STE Pulssequenz im SFG-Aufbau mit Gradient g, Re- und Dephasierungszeit t_p und der Mischzeit t_m.

gespeichert wird, da hier keine SSR wirkt. Allerdings müssen hier Relaxationsprozesse durch SGR mit Zeitkonstante T_1 berücksichtigt werden, die bei langen Mischzeiten t_m und kurzen t_p zum dominierenden Signalabfall führen können. Nach der Zeit t_p nach dem dritten 90°-Puls erfolgt das stimulierte Echo, welches dann detektiert wird. Ein Nachteil der STE-Messungen im SFG-Experiment ist ein Signalverlust um einen Faktor 2 durch die Speicherung der Magnetisierung in z-Richtung [181]. T_1 kann über SGR-Messungen extern gemessen werden und geht nicht als Unbekannte in die Analyse ein. T_2 geht als Konstante in die Anfangsamplitude ein, wenn t_p über die Messzeit konstant ist und nur t_m variiert wird.

Auch im **PFG-Aufbau** können **STE-Pulsfolgen** zur Messung von Diffusionskoeffizienten eingesetzt werden. Hier wirken die Gradienten nicht während der 90°-Pulse, sondern lediglich während der Gradientenpulse der Dauer δ und Stärke g, die während der De- und Rephasierungszeit angelegt werden. Δ entspricht der Zeit zwischen den Gradientenpulsen. Dann gilt für den Signalabfall

$$S(\delta, \Delta)_{\text{STE, PFG}} \propto e^{\frac{-2t_p}{T_2}} e^{\frac{-t_m}{T_1}} e^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{1}{3}\delta) D} \tag{3.63}$$

und die Pulsfolge stellt sich entsprechend analog zur Abbildung 3.18 dar. Im klassischen PFG-Experiment werden t_m und t_p festgehalten und g variiert, sodass Abfälle mit T_1 und T_2 als konstante Vorfaktoren in der Anfangsamplitude des Signalabfalls eingehen.

Freie und anisotrope Diffusion

Durch die vorhergehend beschriebenen Pulsfolgen und das Festhalten entsprechender Parameter aus dem Experimentskript oder externen Messungen bleibt im Normalfall nur noch der Selbstdiffusionskoeffizient D als freier Fitparameter offen.
Dann sind oben genannte Gleichungen die Fitfunktionen für **freie Diffusion**, da sie direkt aus der Lösung der Diffusionsgleichung für isotrope Bewegungen erfolgt sind.
Ziehen wir im Folgenden beispielhaft den Fall der STE-Messung im SFG-Aufbau genauer in Betracht, da dies auch der meistgenutzte Aufbau dieser Arbeit ist. Dann gilt, bei festem t_p, variablen t_m und extern gemessenem T_1:

$$S(q, t_m)_{3D} \propto S_0 e^{-q^2 D t_m} \tag{3.64}$$

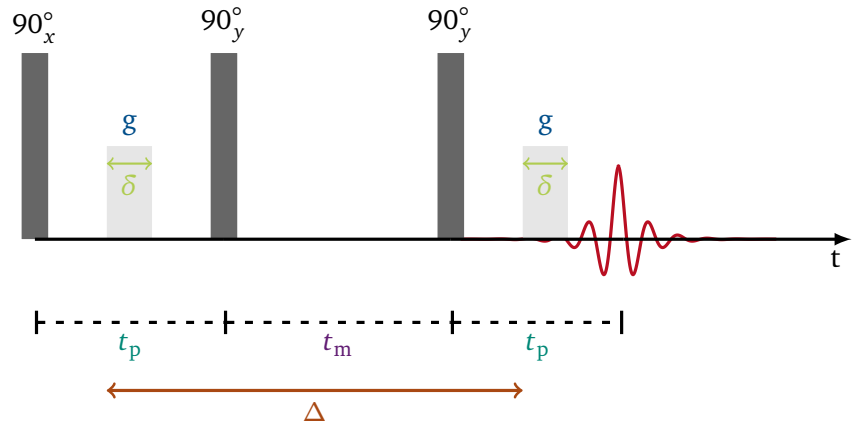

Abbildung 3.18: STE-Pulsfolge im PFG-Aufbau mit Gradientenstärke g, Gradientenlänge δ und Δ ist die Zeit zwischen den Gradientenpulsen.

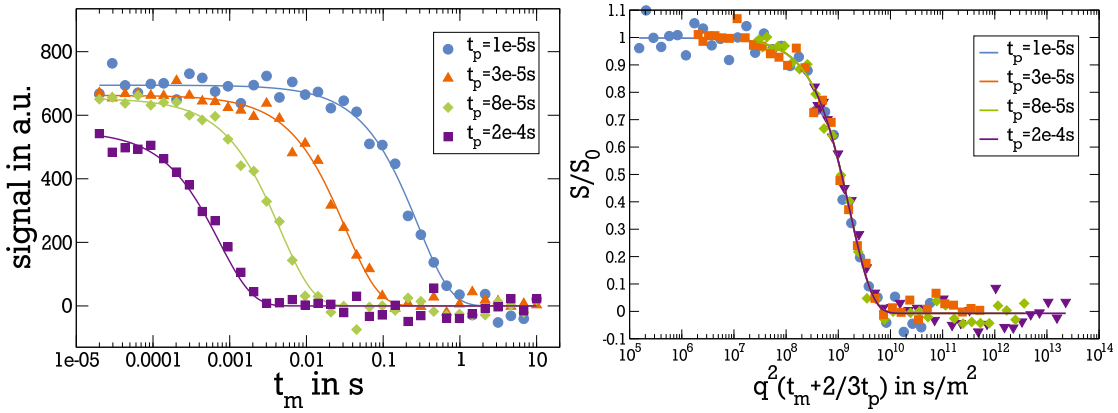

Abbildung 3.19: Ein Beispiel für freie Diffusion für mehrere t_p (links), ergänzt durch die passende Masterkurve für $D(t_\mathrm{p}) = const$ als Nachweis für uneingeschränkte Diffusion auf allen Längenskalen.

im Falle freier (oder dreidimensionaler) Diffusion. Dies entspricht Gleichung (3.60) mit analogem $\vec{q} = \gamma \vec{g} t_\mathrm{p}$. Wiederholt man die Messung bei weiteren t_p, variiert man letztendlich die inverse Längenskala q des Experimentes. Gilt dann $D(t_\mathrm{p}) = const$, spricht man von uneingeschränkter Diffusion. Ein Beispiel für freie Diffusion für verschiedene t_p und die entsprechende Masterkurve für $D(t_\mathrm{p}) = const$ sind in Abbildung 3.19 dargestellt.

In reinen Flüssigkeiten wie der hier untersuchten Salzlösung ist eine solche Dynamik wahrscheinlich. Schränkt man die Lösung allerdings räumlich stark ein, wie das zum Beispiel in nanoporösen Materialien der Fall ist, dann können die Moleküle nicht mehr frei diffundieren, man spricht von **anisotroper Diffusion**. Hier liegt eine Orientierungsabhängigkeit vor, welche über einen Winkel θ mit dem Gradientenfeld g berücksichtigt wird und für zylindrische Systeme die folgende Form hat [153]:

$$S \propto \frac{\int_0^\pi e^{-q^2(t_\mathrm{m}+\frac{2}{3}t_\mathrm{p})(\mathrm{D}_\parallel \cos^2\theta + \mathrm{D}_\perp \sin^2\theta)} \sin\theta \mathrm{d}\theta}{\int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta} \tag{3.65}$$

$D_\perp$ beschreibt die Diffusion senkrecht zur Bewegungsachse, während $D_\parallel$ Diffusion parallel zur Bewegungsachse definiert ist. Hierbei ist die Orientierung des Diffusionstensors bezüglich des Gradienten relevant. Messbar wird anisotrope Diffusion, wenn die räumliche Einschränkung in etwa der Größenordnung der Längenskala der Messungen, definiert über den Betrag des Streuvektors $\vec{q}$, entspricht.

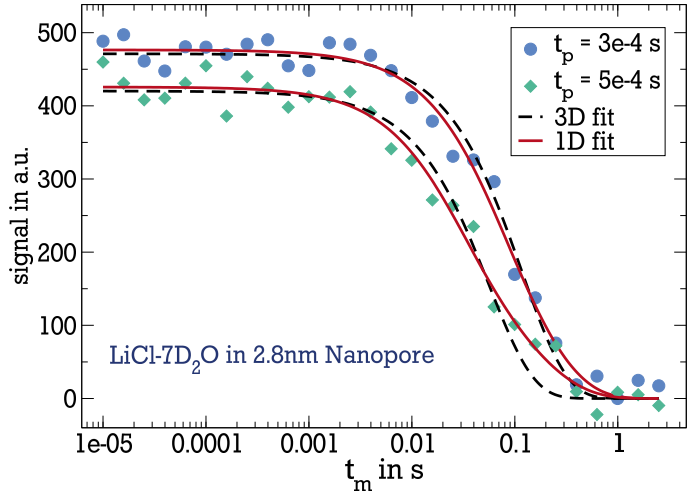

Abbildung 3.20: Der Vergleich zwischen freier dreidimensionaler Diffusion (schwarz gestrichelte Linie) und eindimensionaler Diffusion (rote durchgezogene Linie) anhand einer LiCl-7D_2O Lösung in $d = 2.8$ nm großem Nanoconfinement.

Ein Spezialfall liegt vor, wenn die Einschränkung zu **eindimensionaler Diffusion** führt, wie es zum Beispiel bei den hier verwendeten Nanoporen der Fall ist. Dann ist $D_\parallel \gg D_\perp$ und es gilt [153, 182]

$$S(q,t_\mathrm{m})_\mathrm{1D} \propto \int_0^\pi e^{-q^2 t_\mathrm{m} D \cos^2\vartheta} \sin\vartheta \mathrm{d}\vartheta = \int_0^1 e^{-q^2 D_\parallel (t_\mathrm{m}+\frac{2}{3}t_\mathrm{p})x^2} \mathrm{d}x, \tag{3.66}$$

wobei ϑ den Winkel zwischen der Porenachse und dem Gradienten beschreibt und das Integral das Pulvermittel über alle möglichen Orientierungen der Silicapartikel in den Systemen dieser Arbeit widerspiegelt. Auch anisotrope Diffusion lässt sich global fitten, also $D(t_\mathrm{p}) = const$, wenn sich die Einschränkung auf der Zeitskala des Experimentes nicht ändert.
Die Unterschiede zwischen freier und anisotroper Diffusion sind oft direkt an den Messkurven erkennbar, da die Fits bei langen Mischzeiten eine unterschiedliche Form aufweisen (siehe Abbildung 3.20).

3.4 Zusammenhang zwischen lokaler und langreichweitiger Dynamik

Auch Diffusionskoeffizienten können mit Hilfe der folgenden Gleichungen unter den zugrundeliegenden Annahmen in Korrelationszeiten umgewandelt werden [183]:

$$D_t(T) = \frac{k_B T}{6\pi\eta(T) R_{\mathrm{H}}} \tag{3.67}$$

beschreibt die Stokes-Einstein-Relation, welche den translativen Diffusionskoeffizient D_t mit der Viskosität η verknüpft. R_H ist der hydrodynamische Radius und es gilt die Boltzmann-Konstante (k_{B}). Auch der Rotationsdiffusionskoeffizient D_r kann mit Hilfe einer Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben werden:

$$D_r(T) = \frac{k_B T}{8\pi\eta(T) R_{\mathrm{H}}^3} \tag{3.68}$$

Diese kann über das Debye-Modell für isotrope Rotationsdiffusion mit der Zeitkonstanten τ_l in Beziehung gebracht werden, dann gilt:

$$D_r = \frac{1}{\tau_l \cdot l(l+1)} \tag{3.69}$$

wobei τ_l die rotationsspezifische Relaxationszeit des l-ten Ordnung Legendre-Polynoms ist. Im Falle von NMR gilt $l = 2$, sodass man über die Stokes-Einstein-Debye-Relation die Korrelationszeit $\tau(T)$ entsprechend mit der Viskosität in Beziehung setzt.

$$\tau(T) = \frac{4\pi R_{\mathrm{H}}^3}{3k_B T}\eta(T) \tag{3.70}$$

Verrechnet man beide Gleichungen, so ergibt sich für den direkten Zusammenhang zwischen $D_t(T) = D(T)$ und $\tau_2 = \tau(T)$

$$D(T) \cdot \tau(T) = \frac{2}{9} R_{\mathrm{H}}^2. \tag{3.71}$$

In diesem Fall wird wie erwähnt berücksichtigt, dass NMR die Korrelationsfunktionen des zweiten Legendre-Polynoms misst, allerdings wird hier keine Verteilung an Korrelationszeiten berücksichtigt. Aus den Messungen in dieser Arbeit ergibt sich $R_{\mathrm{H}} = 1.09\,\text{Å}$ für Lithiumionen und $R_{\mathrm{H}} = 1.70\,\text{Å}$ für die Wassermoleküle in Confinement.

4 Experimentelles

Die in Kapitel 2 vorgestellten Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Experimente vor Ort präpariert und mit Hilfe von NMR-Messungen bezüglich ihrer Dynamik untersucht. Hierfür kamen verschiedene Versuchsaufbauten zum Einsatz, welche im Folgenden vorgestellt werden. Die Daten wurden im Anschluss mit Hilfe eines Auswerteprogramms auf Python-Basis, welches in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Vogel im Rahmen der Doktorarbeit von Dr. Dominik Demuth entstanden ist [48], einheitlich ausgewertet. Die Vorgehensweise der Datenanalyse befindet sich im jeweiligen Abschnitt in Kapitel 3 und ist, soweit nicht anders erwähnt, für alle Proben so durchgeführt worden.
Um Kenntnis über die Glastemperatur T_g und die Kristallisationseigenschaften der Proben zu gewinnen, wurden zusätzlich Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry) (DSC)-Messungen durchgeführt. Da diese nur zur Charakterisierung der verwendeten Proben beitragen und keinen elementaren Bestandteil dieser Arbeit bilden, wird hierauf in Kapitel 4.2.5 nur kurz eingegangen.
Da von einem nicht vernachlässigbaren Einfluss des pH-Wertes in den Proben auf die Wasser- und Ionendynamik ausgegangen wird, wurden in einer Kooperation mit Dr. Samet Varol und Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen pH-Werte über pH-Meter-Messungen bzw. Fluoreszenzmessungen an den hier verwendeten Systemen analysiert. Auch diese gelten primär der detaillierten Charakterisierung und es wird, da die Messungen nicht von der Autorin ausgeführt wurden, primär auf die relevanten Veröffentlichungen verwiesen [31, 184].

4.1 Probenpäparation

Alle Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit und mehrerer studentischer Abschlussarbeiten [185–187] präpariert, luftdicht abgeschmolzen und für die Experimentierdauer dieser Arbeit mehrfach verwendet, solange eine Alterung oder Undichtheit der Proben über Vergleichsmessungen bzw. regelmäßigen Wiegen ausgeschlossen werden konnte. Die Art der Präparation orientiert sich grundlegend an Verfahren, wie sie in der Arbeitsgruppe und Literatur für vergleichbare Systeme verwendet wurden [10, 108, 164, 169], und wurde im Laufe dieser Arbeit angepasst und verbessert.

Als übergeordneter Begriff für die Systeme ohne Silicamaterial wird im Folgenden der Begriff „Bulk“ verwendet, für unfunktionalisiertes Silicamaterial der Begriff „Confinement“ und, falls eine sprachliche Trennung notwendig ist, für die modifizierten Poren der Begriff „Funktionalisierung“.

4.1.1 Bulklösung

Die LiCl-Wasser-Mischungen bestehen zunächst aus wasserfreiem LiCl mit einem Reinheitsgrad höher als 98 %. Erworben wurde dieses für die Bulkproben von Fluka AG, für die

Proben in Confinement von Sigma Aldrich. Das LiCl wurde bei einem Vakuum von 10^{-5} bar bis maximal wenigen Millibar für 1-2 Tage getrocknet und anschließend in destilliertem H_2O oder D_2O (99.9 % D, bei Aldrich Chemistry gekauft) entsprechend des gewünschten Mischungsverhältnisses gelöst. In dieser Arbeit werden die Mischungsverhältnisse anhand des Molverhältnisses R von Wasser zu Salz in der Form LiCl-$R$$H_2O$ oder LiCl-$R$$D_2O$ angegeben.
Es werden drei Mischungsverhältnisse untersucht: LiCl-7H_2O ($R_H = 7$), LiCl-18H_2O ($R_H = 18$) und LiCl-7D_2O ($R_D = 7$). $R = 7$ ist nahe der eutektischen Mischung der wässrigen Lithiumchloridlösungen und erlaubt Unterkühlung bei schlechter Kristallisation und guten glasbildenden Eigenschaften [8, 9, 108]. Der Vergleich mit wässrigerem $R = 18$ ermöglicht die Untersuchung einer Konzentrationsabhängigkeit der Wasser- und Ionendynamik. Die Konzentration ist so gewählt, dass sie bereits einen signifikanten Unterschied zur eutektischen Mischung darstellt, jedoch auch eine ausreichende Signalintensität bei den Lithiummessungen möglich macht, da sie nicht zu sehr verdünnt ist. Zur Analyse des Isotopeneffekts und zur separaten Messung der reinen Wasserdynamik dieser Systeme über ^{1}H- und ^{2}H-NMR wurde zusätzlich eine LiCl–7D_2O Mischung $R_D = 7$ hergestellt. Während die molaren Mischverhältnisse unter Nennung des Isotops in den reinen Bulkuntersuchungen (Kapitel 5) zur Namensgebung dienen, werden die Bulkproben in den nachfolgenden Kapiteln als „Bulk“ tituliert, da hier größtenteils die $R_D = 7$-Probe Verwendung findet.
Die wässrige Lösung wurde im Anschluss über eine Eppendorfpipette in NMR-Röhrchen bestehend aus Borosilikatglas mit 5 mm Durchmesser umgefüllt und unter einem Gasbrenner luftdicht abgeschmolzen. Hierfür wurde die Lösung in ein Stickstoffbad gebracht und auf einen ausreichenden Abstand zwischen Flamme und Lösung geachtet, sodass kein Probenmaterial entweichen konnte.
Da im Laufe der Arbeit eine verbesserte Probenpräparation durch das dem Abschmelzen vorausgehendes Freeze-Pump-Thaw (FPT)-Verfahren ermittelt werden konnte, wird dieses im folgenden Abschnitt 4.1.2 diskutiert und für alle Confinementproben angewendet. Der Einfluss auf die Ergebnisse wird in Abschnitt 5.3 für Bulk und in Abschnitt 6.1 für Confinement analysiert.

4.1.2 Freeze-Pump-Thaw-Verfahren

Es ist bekannt, dass paramagnetische Unreinheiten einen signifikanten Einfluss auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit haben können [130, 133]. Dies ist besonders bei tiefen Temperaturen problematisch, da hier intrinsische relaxationswirksame Mechanismen, welche von molekularer Bewegung abhängen, schwächer werden. Dann dominiert die paramagnetische Relaxation und bewirkt eine obere Grenze für T_1 bei tiefen Temperaturen, welche nicht von der Dynamik des eigentlichen Probenmaterials abhängt. Dies hat zum einen den Nachteil, dass die tatsächliche Relaxation der Probe bei tiefen Temperaturen nicht analysiert werden kann, zum anderen erschweren kürzere Relaxationszeiten einige Experimente in der NMR, da diese im zeitlichen Messfenster durch die Relaxationszeit des Systems beschränkt werden. Eine häufige paramagnetische Verunreinigung in Flüssigkeiten wie den hier verwendeten ist molekular vorliegender Sauerstoff [133]. Diesen kann man unter anderem mit dem FPT-Verfahren aus einer Flüssigkeit entfernen, entsprechend wurde die Probenpräparation der Lösung aus Abschnitt 4.1.1 in dieser Arbeit um dieses erweitert.
Hierfür wird die Lösung erst in ein Stickstoffbad getaucht (freeze) und anschließend während des Auftauvorganges (thaw) an eine Vakuumpumpe angeschlossen (pump) [133,

188]. Während des Auftauvorganges sieht man Gasbläschen im Probenbehältnis aufsteigen, sodass man die Anzahl der Wiederholungen danach richten kann, ob noch freier Sauerstoff aufsteigt. Im Normalfall sind etwa 5-8 solcher FPT-Zyklen nötig. Dann wird die Probe luftdicht verschlossen und mit der Präparation aus Abschnitt 4.1.3 fortgefahren.

4.1.3 LiCl-Wasser-Mischung in Confinement

Um den Einfluss nanoporöser Einschränkungen auf die Ionen- und Wasserdynamik in den untersuchten Systemen zu untersuchen, wurden MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) und SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15)-basierte Nanoporen verwendet. Diese haben den Vorteil, als gut definierte zylindrische Poren mit variablem Durchmesser eine verlässliche Abhängigkeit von der Porengeometrie und den Poreneigenschaften zu ermöglichen. In Tabelle 4.1 sind die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften dargestellt. Die Bezeichnungen ergeben sich aus dem Porendurchmesser sowie der verwendeten Funktionalisierung, welche nachfolgend beschrieben werden.

Porensynthese und -charakterisierung

Die Probensynthese und Charakterisierung der mesoporösen Silicamaterialien wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky an der TU Darmstadt durchgeführt und die Vorgehensweise ist im Detail in der Dissertation von Dr. Martin Brodrecht und darin enthaltener Literatur nachzulesen [23].
Die **MCM-Materialien** wurden über unterschiedlich große Templat-Materialien (Trimethyl*Kohlenstoffanzahl X*ammoniumbromid = CX TAB) hergestellt, die verschiedene Porendurchmesser ergeben. Sie unterscheiden sich durch die Anzahl an Kohlenstoffatomen, wobei 14 Kohlenstoffatome zu etwa 2.8 nm großen Poren führen (C14 → 2.8 nm), 16 zu 3.0 nm (C16 → 3.0 nm) und C18 → 3.7 nm. Das Templat wird in deionisiertem Wasser gelöst und bildet zylindrische Mizellenstrukturen. Durch Zugabe von Silicamaterial, welches sich an die Mizellenaußenseite legt, formen sich die zylindrischen Poren. Nach einer Wartezeit von 72 Stunden wird das Material gewaschen und Reste des Templats und der Lösungsmittel bei 923 K heraus gebrannt. Die hier erreichten Porendurchmesser sind chargenspezifisch, da sich bei weiteren Synthesen auch bei gleicher Vorgehensweise andere Porendurchmesser einstellen können. Deswegen wurden in dieser Arbeit durchgehend die gleichen Silicaporen aus einer Charge verwendet, welche auch in ähnlichen Arbeiten verwendet und im Detail bereits in Synthese und Charakterisierung beschrieben wurden (2.8 nm [164, 189], 3.0 nm [189], 3.7 nm [10]). So ist gegebenenfalls auch ein Vergleich zu anderen Arbeiten möglich.
Die **SBA-15 Materialien** wurden in einem vergleichbaren Verfahren hergestellt, allerdings kann als letzter Schritt in den modifizierten Proben keine Reinigung durch Kalzinierung stattfinden, da die Linkermoleküle, die Funktionalisierung und Silicapore verbinden, bei starkem Erwärmen kaputt gehen könnten. Hier wird das Extraktionsverfahren verwendet, um unter Zugabe von Ethanol Synthesereste zu entfernen. Eine Erweiterung der Synthese ergibt sich auch durch die Funktionalisierung. Diese benötigt in einem ersten Schritt eine Anbindung eines Linkermoleküls an die Silicaoberfläche, um organische Moleküle kovalent binden zu können. Dies geschieht in dieser Arbeit mittels Co-Kondensation, also einem Einbringen des Linkers bereits während der Porenbildung in einem gemeinsamen Syntheseverfahren. Als Linkermolekül wird die (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES)-Gruppe verwendet, da sie vielseitige Einsatzmöglichkeiten aufweist und die Kopplung vieler weiterer Funktionalisierungen bei einer hohen Funktionalisierungsdichte möglich macht [23]. Die

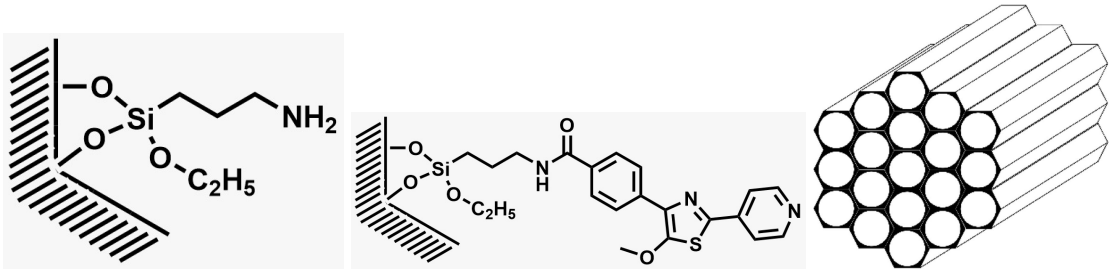

Abbildung 4.1: Struktur der APTES und APTES-Farbstoff modifizierten Nanoporen [23] und der schematische Aufbau solcher porösen Systeme [190].

Name	Material	Durchmesser/ nm	Volumen/ cm^3/g	spez. Oberfläche/ m^2/g
2.8nm	MCM-41	2.8	0.70	993
3.0nm	MCM-41	3.0	0.69	885
3.7nm	MCM-41	3.7	0.89	899
5.4nm	SBA-15	5.4	0.58	541
6.8nm–A	SBA + APTES	6.8	0.74	545
5.8nm–A+F	SBA + APTES + Farbstoff	5.8	0.49	310

Tabelle 4.1: Porendurchmesser und -volumen der verwendeten reinen und modifizierten MCM-41 und SBA-15 Materialien, wie sie aus Stickstoffabsorptionsmessungen vorangegangener Studien extrahiert worden sind [10, 31, 164, 189, 191]. Die SBA-15 Probe, welche mit APTES modifiziert ist, wird mit A gekennzeichnet, die weiterführend mit einem Thiazol-basierten Farbstoff funktionalisierte Probe wird durch A+F markiert.

Ankerdichte beträgt ca. 3-4 APTES-Moleküle pro nm^2. Dann kann in einem weiteren Schritt die Funktionalisierung mit speziellen Molekülstrukturen erfolgen, um bestimmte Eigenschaften untersuchen zu können. In dieser Arbeit wird eine pH-sensitive Funktionalisierung mit einem thiazolbasierten ratiometrischen Farbstoff (5-Methoxy-Pyridylthialzol) untersucht, welche in einer Kooperation zwischen der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky und Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen entstanden ist [31]. Der Farbstoff kann protoniert werden und verändert damit seine Fluoreszenzeigenschaften. Vergleicht man die relative Häufigkeit des protonierten und unprotonierten Zustands, können aus dem Verhältnis Rückschlüsse auf den pH-Wert gezogen werden. Die verwendeten SBA-15 Poren wurden ebenfalls bereits bezüglich Synthese und Charakterisierung in der Literatur beschrieben (Charakterisierung der 5.4 nm Ausgangs-SBA-15 [189], Präparation und Charakterisierung der 6.8 nm-A [10, 191], Synthese und Charakterisierung der 5.8 nm-A+F [31]). Die Ankerdichte in der Farbstoffmodifizierten Pore beträgt in etwa ein Farbstoffmolekül pro nm^2.
Die Strukturformeln der modifizierten sowie die Form der Porensysteme sind schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt.

Um sicherzustellen, dass der jeweilige Syntheseprozess erfolgreich war, keine Verunreinigungen enthalten sind und um die Poreneigenschaften zu analysieren, werden verschiedene Charakterisierungsverfahren angewandt. Diese sind primär das Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren (BET) sowie NMR unter schneller Probenrotation um den magischen Winkel (engl.: magic angle spinning) (MAS), welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.
Mittels **Stickstoffabsorptionverfahrensmessungen** und **BET-Auswertetools** lässt sich unter anderem die Oberfläche und das Porenvolumen der Silicamaterialien bestimmen. Hierzu

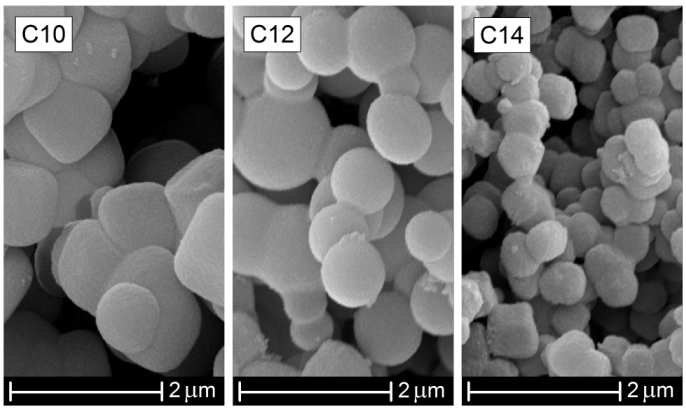

Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen bei einer Vergrößerung von 2μm. Die Abbildung ist entnommen aus Quelle [45].

werden diese zwei Tage bei 323 K und 10^{-6} mbar getrocknet und anschließend bei 77 K in ein Thermo Fisher Scientific Surfer BET Analyzer zur Stickstoffabsorption gegeben. Die erhaltenen Absorptionskurven werden dann mittels Barrett-Joyner-Halenda Methode (BJH)- und engl.: nonlocal density functional theory (NLDFT)-Fit bezüglich des Porendurchmessers ausgewertet, sowie das Volumen über die Gurvich-Methode ermittelt. Da es sich um poröse, grob kugelförmige Strukturen handelt, die sehr sensitiv auf die Synthesebedingungen reagieren, liegt bei allen Porensystemen sowohl eine Verteilung an Porendurchmessern, als auch eine variable Porenlänge vor. Im Falle des Porendurchmessers hat sich daher eine Mittlung der Ergebnisse beider genannter Verfahren als sinnvoll erwiesen, auch da die Durchmesser von wenigen Nanometern zwischen den Durchmessern liegen, für welche die beiden Modelle jeweils am besten geeignet sind. Die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky errechneten Werte für Porenvolumen und -durchmesser [10, 31, 164, 189, 191] finden sich in Tabelle 4.1, sowie ein mikroskopisches Bild einiger MCM-41-Partikel in Abbildung 4.2.

Mit Hilfe von ^{13}**C- und** ^{29}**Si-MAS-NMR** wurden zum einen die Reinheit der Nanoporen, als auch die erfolgreiche Synthese und Funktionalisierung in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky sichergestellt [10, 31, 164, 189, 191]. Die ^{29}Si-Spektren stellen zum einen eine erfolgreiche Bindung der Linkermoleküle an das Silicamaterial dar, zum anderen geben sie auch Auskunft über das Silicamaterial selbst. ^{13}C-Spektren weisen die vorhandenen Bindungen zu Kohlenstoffatomen nach. In den unfunktionalisierten Poren sollte es keinen Kohlenstoff mehr geben, sodass ein leeres Spektrum vorhanden sein sollte, in den modifizierten hingegen sollten die Linker-Kohlenstoffe sowie die der Funktionalisierung zu sehen sein. Die Reinheit lässt sich durch die Exklusivität der Peak-Positionen für entsprechende Bindungstypen verifizieren.

In oben genannten Veröffentlichungen wurden die vorangehenden Punkte überprüft, sodass die in dieser Arbeit verwendeten Poren zur Untersuchung der Dynamik gut geeignet sind, da man von einer gut definierten und bekannten Porengeometrie ausgehen kann.

Präparation der Confinementproben

Um möglichst kurze Präparationszeiten zu erreichen, wurden etwa 10-20 mg der Silicapulver direkt in NMR-Röhrchen bestehend aus Borosilikatglas mit 5 mm Durchmesser gefüllt und

hier vor der Probenpräparation bei 10^{-5} mbar für 1-2 Tage getrocknet, sodass anschließend bei Befüllung ein wohldefiniertes Mischungsverhältnis und Füllvolumen vorliegt. Dieser Trocknungsprozess wurde in vorangegangen Studien empfohlen und wird in dieser Arbeit für alle Proben angewandt [192]. Direkt nach der Trocknung wurden die Silicamaterialien zu 90 %, entsprechend ihres aus der BET ermittelten Porenvolumens, mit der Salzlösung über eine Eppendorfpipette befüllt und anschließend über eine Zentrifuge gemischt. Ein Wert von 90 % wurde gewählt, um sowohl eine gute Signalqualität durch einen hohen Füllgrad zu erreichen, jedoch ebenfalls durch den reduzierten Füllgrad im Vergleich zu 100 % sicherzustellen, dass es zu keiner Flüssigkeit außerhalb der Poren kommt, welche als Exzesslösung andere Eigenschaften aufweisen würde. Dann wurden die Proben analog zu Abschnitt 4.1.1 direkt luftdicht abgeschmolzen und gewogen. Im Anschluss wurden die Proben etwa zwölf Stunden bei 37 °C im Ofen aufbewahrt, um eine Äquilibrierung zu beschleunigen und die Dichtigkeit zu überprüfen. Diese wurde über erneutes Wiegen verifiziert und die Proben dann weitere zwei Tage bis zur Messzeit ruhen gelassen.
Während der gesamten Experimentierzeit dieser Arbeit wurden alle Proben regelmäßig gewogen und inspiziert, so dass eine weitere Nutzung problemlos möglich war. Auch wurden zu Beginn jeder neuen Messzeit Vergleichsmessungen durchgeführt, sodass eine Alterung ausgeschlossen werden konnte.

Da sich bis auf den Isotopeneffekt keine signifikanten Unterschiede im Bulk zwischen der gewählten Lösung LiCl-7H_2O und LiCl-7D_2O ergeben (siehe Kapitel 5.4), werden für die Porensysteme primär die deuterierten Proben vorgestellt. Auch die Konzentrationsabhängigkeit verschwindet vorwiegend bei tiefen Temperaturen, sodass auf eine Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit auch aus Gründen der zeitlichen Möglichkeiten verzichtet wurde. Werden protonierte Proben in den Confinement-Systemen vorgestellt, wird dies explizit markiert.

4.2 Versuchsaufbauten

Alle NMR-Messungen wurden an mehreren selbst gebauten Spektrometern der AG Vogel durchgeführt, welche sich nur in ihrer speziellen Funktion und Frequenz unterscheiden. Die Grundlagen eines NMR-Spektrometers treffen auf alle genutzten Aufbauten zu. Die DSC-Messungen wurden nach Einweisung durch Dr. Florian Pabst (Arbeitsgruppe Apl. Prof. Dr. Thomas Blochowicz, TU Darmstadt) von der Autorin an einem gemeinsamen Gerät der Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Vogel und Apl. Prof. Dr. Blochowicz durchgeführt. Die pH-Wert-Bestimmungen wurden von Dr. Samet Varol in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andrieu-Brunsen am Fachbereich Chemie der TU Darmstadt im Rahmen einer gemeinsamen Publikation durchgeführt.

4.2.1 Aufbau eines NMR-Spektrometers

In dieser Arbeit wurden ausschließlich supraleitende Magnete verwendet. Hauptbestandteil ist eine stromdurchflossene Spule in flüssigem Helium zur Erzeugung eines starken Magnetfelds. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Neben notwendigen Isolationsschichten durch flüssigen Stickstoff werden weitere Spulen ergänzt (sogenannte Shimspulen), um das Magnetfeld B_0 im Spuleninneren möglichst homogen zu halten. Die Probe selbst wird in eine weitere Spule im Probenkopf gesetzt, welcher ins Innere

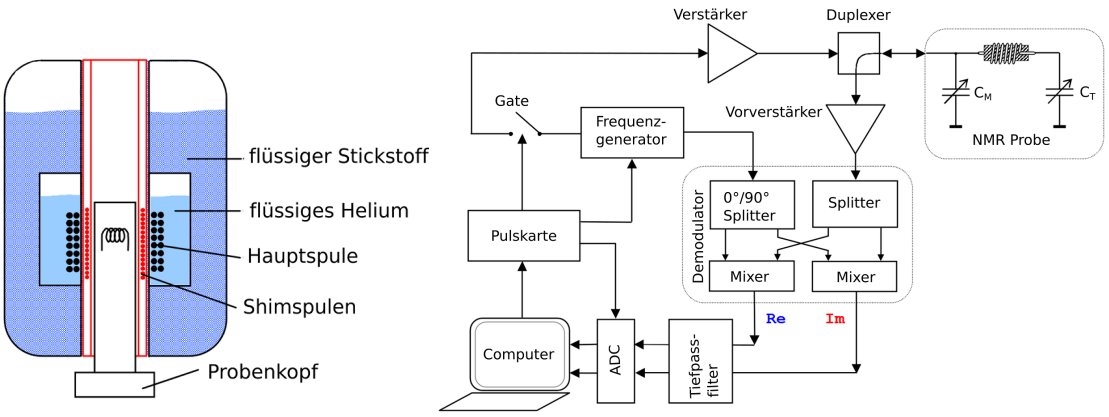

Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau eines NMR Spektrometers. Links ist der supraleitende Magnet dargestellt, rechts die Konsole mit den elektronischen Komponenten. Die Abbildungen sind leicht modifiziert entnommen aus Quelle [193].

des statischen homogenen Magnetfeldes B_0 gebracht wird, sodass an der Probe das B_1-Wechselfeld in Form von Pulsen erzeugt werden kann. Der Probenkopf selbst hat über einen LC-Schwingkreis eine variable Resonanzfrequenz, die sich auf den zu messenden Kern einstellen lässt. Um die Pulse sowie das Signal über die B_1-Spule zu implementieren und zu detektieren, sind einige elektronische Komponenten, welche sich in der Konsole befinden, nötig. Ein Frequenzgenerator erzeugt die passende Frequenz $\omega_{\mathrm{RF}} \approx \omega_{\mathrm{L}}$. Eine Pulskarte „schneidet“ eine kontinuierliche Radiofrequenzwelle in die entsprechenden Pulslängen und durch ein sogenanntes Gate werden die richtigen Pulszeiten und -phasen gewählt. Diese werden dann über einen Verstärker (üblicherweise 500 W - 2 kW) und einen Duplexer in den Probenkopf geführt. Der Duplexer hat die weitere Aufgabe, das NMR-Signal im Anschluss in den Empfänger zu leiten, um somit Sender und Empfängerelektronik zu trennen. Dies ist sehr wichtig, da die Empfängerelektronik auf kleinste Ströme aus NMR-Signalen reagiert, und durch die verstärkten RF-Pulse leicht beschädigt werden kann. Das NMR-Signal wird vorverstärkt, bevor es in den eigentlichen Empfänger geleitet wird. Hier wird es über Quadraturdetektion mit der initialen Frequenz subtraktiv moduliert, sodass niederfrequente Signale leichter elektronisch behandelt werden können. So wird das Signal in einen Real- und Imaginärteil getrennt, die beide über eine Analog-Digital-Wandler (engl.: analog-to-digital converter) (ADC)-Karte digitalisiert und im Computer weiter bearbeitet werden können [193, 194].
In allen Messungen wurde die Temperatur im Probenkopf über ein Kryostaten mit flüssigem Stickstoff kontrolliert und über einen PT100-Widerstand mit einer Vierpunkt-Messung direkt an der Probe gemessen. Temperaturänderungen wurden über einen Heizdraht, welcher sich ebenfalls im Probenbereich befindet, durchgeführt. So konnte eine Temperaturstabilität von etwa ±0.5 K und eine Genauigkeit von etwa ±1 K erreicht werden. Die tatsächliche Resonanzfrequenz der Proben wurde bei Raumtemperatur ermittelt, da dann ein bewegungsverschmälertes Spektrum vorliegt und die Resonanz durch einen scharfen Peak sehr genau eingestellt werden kann. Die 90 °-Pulslänge wurde hingegen im statischen Spektrum ermittelt und dann bei Erwärmung durch einen zugeschalteten Abschwächer konstant

gehalten.
Die Steuerung der Konsole wurde über DAMARIS an allen Spektrometern vorgenommen. DAMARIS ist ein Hard- und Softwaresystem, welches an der TU Darmstadt am Fachbereich Physik im Rahmen der Dissertation von Dr. Achim Gädke entwickelt wurde [195, 196]. Sämtliche Messparameter und -ergebnisse werden durch DAMARIS in eine .h5-Datei gespeichert, welche anschließend zur Analyse der Daten in einem Python-basierten Auswerteprogramm, entwickelt von Dr. Dominik Demuth [48], eingelesen und interpretiert werden. Hier sind die grundlegenden Funktionen, wie sie in Kapitel 3 zur Interpretation der Daten beschrieben werden, bereits implementiert oder wurden gegebenenfalls ergänzt.
Weitere Informationen zu den verwendeten Aufbauten finden sich auch in vorangegangenen Studien [138, 197, 198].

4.2.2 ^{2}H-NMR

Um die Wasserdynamik zu untersuchen, wurden ^{2}H-Messungen im homogenen Feld und im Gradienten durchgeführt. Sie messen die Wasserdynamik in den Proben und geben jeweils Auskunft über die lokale und langreichweitige Dynamik [107–110].

Homogene Festfeldmessungen

Sämtliche ^{2}H-NMR-Messungen wurden an zwei vergleichbaren Spektrometern bei einer Deuteronen-Larmorfrequenz $\omega_{L,D} = 2\pi \cdot 46.1\,\text{MHz}$ realisiert. SGR-Messungen wurden mit einer SatRec-Pulsfolge mit SE-Detektion durchgeführt. STE-Studien wurden mit Hilfe der STE-Pulssequenz mit SE-Detektion für $I = 1$-Kerne absolviert [142, 149]. Die 90 °-Pulslänge betrug ungefähr $2.0 - 2.5\,\mu s$ und die SE-Delayzeit $20\,\mu s$.

Gradientenmessungen

Um diffusive Bewegungen auch in einer deuterierten Probe zu messen, wurden exemplarisch ^{2}H-Diffusionsmessungen dankenswerterweise von Elisa Steinrücken durchgeführt. Die Frequenz betrug $\omega_{L,D} = 2\pi \cdot 24.9\,\text{MHz}$ bei einem Feld von 3.8 T. Der Gradient war $g = 140.3\,\frac{\text{T}}{\text{m}}$ und es wurde eine STE-Pulssequenz (siehe Abbildung 3.17) angewendet mit 90 °-Pulslänge $\approx 2.5\,\mu s$. T_1 wurde extern im homogenen Feld bei gleicher Frequenz ermittelt und eingesetzt sowie eine freie Diffusion an den Signalabfall angefittet.

4.2.3 ^{7}Li-NMR

Die Ionendynamik in den untersuchten Systemen wurde ebenfalls auf lokaler und langreichweitiger Ebene mittels homogener Festfeld- und Gradientenmessungen untersucht.

Festfeldmessungen

Die ^{7}Li-NMR-Messungen im Festfeld wurden bei einer Larmorfrequenz von $\omega_{L,Li} = 2\pi \cdot 62.9\,\text{MHz}$ in einem 3.8 T-Magnet durchgeführt. Für die SGR und LSA Untersuchungen wurde die SatRec-Pulsfolge mit SE-Detektion verwendet, Korrelationszeiten wurden mittels STE-SE für $I = \frac{3}{2}$ gemessen [150, 151]. Der SE-Delay war $20\,\mu s$ und die 90 °-Pulslänge $\approx 2.0 - 2.5\,\mu s$.

Gradientenmessungen

Diffusionskoeffizienten wurden mittels einer STE-Pulssequenz ermittelt (siehe Abbildung 3.17). Der verwendete Gradient betrug $g = 72.8\,\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{m}}$ bei einer Frequenz von $\omega_{\mathrm{L,Li}} = 2\pi \cdot 62.9\,\mathrm{MHz}$. Die 90 °-Pulslänge $\approx 2.0 - 2.5\,\mu s$. Der verwendete Phasenzyklus wurde von Hürlimann et al. [199] entnommen.

4.2.4 ^{1}H-NMR

^{1}H-NMR wurde angewendet, um zum einen Eisbildung in den Bulk-Lösungen zu untersuchen, und zum anderen um Protonendiffusionsmessungen durchführen zu können.

Festfeldmessungen

^{1}H-SGR-Messungen wurden an einem Spektrometer mit einer Protonen-Larmorfrequenz $\omega_{\mathrm{L,H}} = 2\pi \cdot 91.2\,\mathrm{MHz}$ und mittels der SatRec-Pulsfolge mit FID-Detektion aufgenommen. Die 90 °-Pulslänge betrug ungefähr $1\,\mu s$.

Gradientenmessungen

^{1}H-Selbstdiffusionskoeffizienten wurden für die Bulk-Proben anhand einer STE-Pulsfolge in einem SFG-Magnet bei 2.2 T und einem kleineren Feldgradienten g von ca. $g = 56\,\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{m}}$ gemessen. Die 90 °-Pulslänge betrug für alle ^{1}H Diffusionsmessungen im SFG-Magnet ungefähr $0.5\,\mu s$.
Im Falle der Confinementproben wurden die Diffusionskoeffizienten durch eine HE-Pulsfolge in oben genanntem SFG-Magnet bei gleichem Feld gemessen, wobei hier auch auf den größeren Feldgradienten G von ca. $G = 105\,\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{m}}$ zurückgegriffen wurde. Um Einflüsse anderer Effekte auf die Diffusionsmessung auszuschließen, wurde die gleiche HE-Messung auch in oben genanntem homogenem Feld durchgeführt und die Werte dann durcheinander geteilt, so dass zusätzliche multiplikative Prozesse eliminiert werden konnten und es sich um einen reinen Diffusionsabfall handelt.

4.2.5 Differenzkalorimetrie

Um den Glasübergang und die Kristallisation der verwendeten Systeme zu untersuchen, wurden DSC-Messungen durchgeführt. Zur Definition der Glastemperatur wird der Wärmefluss im Heizvorgang untersucht, nachdem vorab ohne Kristallisation in den Glaszustand gekühlt wurde. Um dies zu erreichen, müssen ausreichend hohe Kühl- und Heizraten verwendet werden, welche üblicherweise für Systeme wie in dieser Arbeit bei 10-20 K/min liegen. Hierbei ist zu beachten, dass die gemessene Glasübergangstemperatur von dieser Kühl bzw. Heizrate abhängt und entsprechend variiert. Eine höhere Kühlrate bewirkt eine etwas höhere Glasübergangstemperatur. Man bestimmt dann über fest definierte Kühl- und Heizraten einen Unterschied in der Temperatur der zu untersuchenden Probe zu einer leeren Referenzprobe im selben Wärmebad, welcher direkt von Phasen- oder Glasübergängen abhängt. Da die DSC-Messungen in dieser Arbeit lediglich begleitend gemacht wurden, wird hier auf eine genaue Beschreibung der Messmethode verzichtet. Diese findet sich

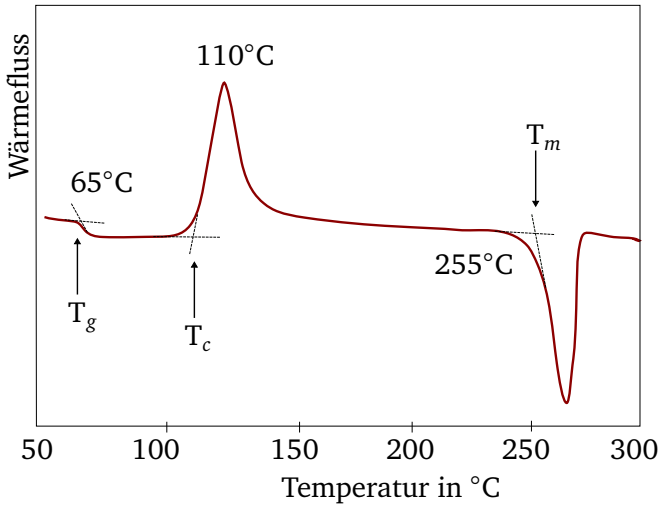

Abbildung 4.4: Typischer Kurvenverlauf einer DSC-Kurve mit 10 K/min Heizrate (angelehnt an [201]). Bei 65 °C findet ein Glasübergang statt, welcher als Stufe sichtbar wird, die Glasübergangstemperatur T_g wird am Onsetpunkt abgelesen: Dieser beschreibt den Schnittpunkt der initialen Baseline mit der linearen Flanke der Glasstufe. bei 110 °C gibt es einen Kristallisationspeak und bei 255 °C einen Schmelzpeak.

unter anderem in [200, 201]. Die Kurven haben im Allgemeinen eine Form, wie sie in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Glasübergänge sind als Stufen sichtbar, Kristallisations- und Schmelzvorgänge als Peak. In dieser Arbeit werden Glasübergangstemperaturen aus den Onsetpunkten der Heizmessungen mit 10 K/min abgelesen.

Die Messungen geschahen für die Bulk-Lösungen mittels eines Q1000 von TA Instruments nach Einweisung durch Dr. Florian Pabst von der Arbeitsgruppe Apl. Prof. Dr. Blochowicz an der TU Darmstadt. Hier wurden die Proben in hermetisch abgeriegelte Aluminiumpfännchen gefüllt und nach vorangegangener Kalibrierung durch ein leeres Pfännchen unter mehreren Heiz- und Kühlzyklen vermessen. Die Heizzyklen mit 10 K/min zeigten eindeutige Glasübergänge und erlaubten eine Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g.

Die Proben in Confinement wurden in einem Perkin-Elmer DSC 8000 Kalorimeter untersucht, in dem 3-4 mg des entsprechenden Porenmaterials (vorab getrocknet analog zu Abschnitt 4.1.3) zu 90 % mit Salzlösung gefüllt und dann in hermetisch abgeschlossenen Aluminiumpfännchen im Kalorimeter vermessen wurden. Das Messprotokoll war analog zu den Bulkmessungen und wird hier nicht genauer erklärt.

4.2.6 pH-Wert-Messungen

Zur Charakterisierung der untersuchten Systeme wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen durch Dr. Samet Varol im Rahmen einer gemeinsamen Publikation [184] auch die pH-Werte über ein pH-Meter und Fluoreszenzmessungen analysiert. Da diese der Interpretation weiterer Ergebnisse dienen, soll die Vorgehensweise der Messungen hier kurz vorgestellt werden. Für detaillierte Informationen sei auf das im Mai 2022 eingereichte Manuskript verwiesen, da die Messungen durch Dr. Samet Varol durchgeführt wurden.

pH-Meter

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Dynamik der untersuchten Systeme zu analysieren, wurde dieser zunächst mittels pH-Meter in der überschüssigen Lösung für die verschiedenen Systeme unter mehreren Bedingungen gemessen. Variiert wurden

- Füllgrad,
- Zeitspanne zwischen Probenpräparation und Messung und
- Porencharakteristika,

um Kenntnisse über den pH-Wert bei den NMR-Messungen zu gewinnen. Durch den Füllgrad und die verschiedenen verwendeten Porencharakteristika lässt sich auf den Einfluss der unterschiedlichen Porensysteme und Funktionalisierungen schließen, die variable Zeitspanne zwischen Probenpräparation und Messung untersucht die Stabilität des pH-Wertes während der Messzeit. Dafür wurden die jeweiligen Poren bei verschiedenen Füllgraden (entspricht verschiedenen Mengen) zu 700 μl LiCl–7D_2O beigegeben und nach einer variablen Wartezeit mit einem Titrando 905 Titrationsgerät (Methronom) mittels Tiamo Software analysiert.

Fluoreszenz

Um den Unterschied des pH-Wertes in der überschüssigen Lösung und innerhalb der Poren zu untersuchen, wurden Fluoreszenzmessungen an einem farbstoffmodifizierten Porensystem durchgeführt, was durch die pH-sensitive Funktionalisierung möglich ist [31]. Die Fluoreszenzsignale der protonierten und nichtprotonierten Zustände des Farbstoffmoleküls können im Spektrum aufgelöst werden und aus dem Verhältnis der Signalintensitäten ergibt sich somit der relative Anteil dieser Zustände, so dass eine Analyse in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung einen Zugang zum pK_s-Wert ermöglicht.
Das Messprotokoll ist eng an Brilmayer et al. [31] angelehnt und wurde nur aufgrund von Trübungen in der Probe, die wahrscheinlich durch die Lösung in D_2O statt phosphatgepufferter Salzlösung (PBS) entstanden, von UV-Vis- zu analogen Fluoreszenzmessungen angepasst. Zunächst wurden 10 mM Lösung von gelöstem Farbstoff in D_2O als Referenz sowie 143 000 % Füllgrad von 5,8nm-A+F in D_2O hergestellt. Für die pH-Titration wurden 62,5ṁM NaOH- oder HCl-Lösungen (in deionisiertem Wasser) tropfenweise zu der gelösten Farbstoffreferenz oder 5.8nm-A+F hinzugefügt, während gleichzeitig ihr pH-Wert mit einem automatischen Titrationsgerät (Metrohm, Schweiz) überwacht wurde. Nach der Einstellung des pH-Wertes wurden die Lösungen in eine 10x10 mm große UV-Quarzküvette (SUPRASIL®High Precision Cell, HellmaAnalytics) gegeben, um die Fluoreszenzspektren mit einem Jasco FP-8500 Spektralfluorometer zu messen. Zunächst wurde anhand einer leeren Küvette das Hintergrundspektrum aufgenommen. Danach wurden die Lösungen in die Küvette gegeben und ihre Fluoreszenzspektren bei 10 Akkumulationen, 200 ms Integrationszeit und einer Anregungswellenlänge von 372 nm gemessen. Für die Datenanalyse wurde eine IgorPro 7.08 (Wavemetrics, Lake Oswego, OR) Datenanalysesoftware verwendet. Alle Spektren wurden zunächst auf den 381 nm-Peak normiert, der von der Emission der Nanopartikel herrührt. Anschließend wurde die Intensität der bei 454 nm und 504 nm auftretenden Peaks aufgezeichnet, die den Werten für [Farbstoff-H+] bzw. [Farbstoff] entsprechen. Um die pK_s-Werte des Farbstoffs vor (freier Farbstoff) und nach der Bindung an die Nanoporen zu quantifizieren, wurde das Verhältnis von protoniertem zu unprotoniertem

Zustand [Farbstoff-H+]/[Farbstoff] gegen den Bulk-pH-Wert dieser Lösungen aufgetragen. Der Wendepunkt dieser Kurven entspricht dem pK_s-Wert des Farbstoffs vor bzw. nach der Bindung an die Porenwände und kann durch einen sigmoidalen Fit ermittelt werden.

In den folgenden Kapiteln werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, wie sie zum Großteil bereits in [10, 169, 184] veröffentlicht bzw. eingereicht wurden. Hierbei werden die Ergebnisse unterteilt in Lösungen im Bulk, in nativen Silicaporen und in funktionalisierten Silicaporen. Grundlegende Eigenschaften wie Konzentrationsabhängigkeit oder Isotopeneffekt werden lediglich im Bulk-Kapitel vorgestellt, während sich die weiteren Kapitel gezielt auf den Einfluss von Confinement und Funktionalisierung konzentrieren. Zum besseren Vergleich werden ausgewählte Daten auch in Folgekapiteln gezeigt.

5 Dynamik von LiCl-Lösungen im Bulk

Um den Einfluss von Confinement und Funktionalisierung auf die Ionen- und Wasserdynamik in den untersuchten Systemen zu analysieren, ist zunächst die Kenntnis der charakteristischen und dynamischen Eigenschaften in den Bulk-Systemen vonnöten.

5.1 DSC-Messungen

Zur Verifizierung der glasbildenden Eigenschaften der untersuchten Salzlösungen wurden DSC-Messungen an der $R_D = 7$ sowie der $R_H = 7$ Probe durchgeführt. Es wurde sich auf diese beiden Systeme beschränkt, da die $R_H = 18$ Probe lediglich zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit in den dynamischen Messungen verwendet wurde und im weiteren Verlauf der Arbeit keine Rolle mehr spielt. Zudem wurde in der Literatur kein Einfluss der Konzentration auf T_g bei Mischungen mit $R > 6$ festgestellt [8]. Beide Proben

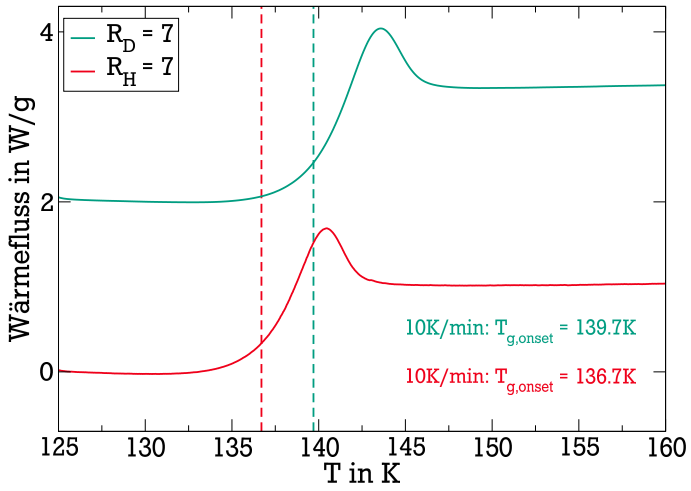

Abbildung 5.1: T_g der Bulkproben bei einer Messung mit 10 K/min Heizrate. Kristallisation wurde hier nicht betrachtet, da durch das Phasendiagramm Kristallisationstemperaturen bekannt sind. Es zeigt sich eine isotopenabhängige Verschiebung von 3 K.

zeigen in Abbildung 5.1 deutliche Glasübergänge im Heizvorgang bei 10 K/min, sodass eine Glastemperatur T_g als Onset-Temperatur bestimmt werden kann. Für $R_D = 7$ liegt diese bei $T_g = 139.7\,\mathrm{K}$ und für $R_H = 7$ bei $T_g = 136.7\,\mathrm{K}$. Während $T_g(R_H = 7)$ den Literaturdaten entspricht [8, 88–94], liegt der Wert für $R_D = 7$ leicht unterhalb der Literaturdaten $T_g(R_D = 7) = 144\,\mathrm{K}$ [110]. Dort wurde jedoch kein Messprotokoll zur Verfügung gestellt, sodass ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Es ist ein Isotopeneffekt von 3 K sichtbar, welcher mit den dynamischen Ergebnissen nachfolgender Experimente zu vergleichen ist. Bei den DSC

Messungen wurde auf die Untersuchung möglicher Kristallisationseffekte verzichtet, da die Kristallisationseigenschaften durch das Phasendiagramm bei den untersuchten Systemen bekannt sind und in nachfolgenden Experimenten analysiert werden.

5.2 pH-Wert-Bestimmung

Um einen Eindruck des Einflusses von Confinement auf den pH-Wert in den untersuchten Systemen zu erhalten, wurden auch die Bulklösungen mittels pH-Meter-Messungen (siehe Kapitel 4.2.6) untersucht.[1] Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Die Messung der deuterierten Probe mit dem gleichen pH-Meter ist möglich, da nach Rubinson et al. [202] bei pH-Werten pH<8 keine Korrektur notwendig ist. So wird auch im Folgenden ausschließlich von pH-Werten gesprochen, obwohl es sich gegebenenfalls um deuterierte Proben handelt.
Bei gelöstem LiCl wird erwartet, dass der pH $= 7$ erreicht wird, da es sich als starke Base LiOH und starke Säure HCl schreiben lässt, welche sich gegenseitig zu neutralem pH ausgleichen:

$$\mathrm{LiCl} + \mathrm{H_2O} \leftrightarrow \mathrm{LiOH} + \mathrm{HCl}. \tag{5.1}$$

Die Abweichung in diesen Messungen könnte durch minimale Verunreinigungen des verwendeten Wassers herrühren. Die Tatsache, dass pH ($R_\mathrm{D} = 7$) $>$ pH ($R_\mathrm{H} = 7$) entspricht den Erwartungen aus der Literatur [202].

Tabelle 5.1: ^{2}H Fitparameter der modifizierten Confinementproben zur lokalen Dynamik.

Probe	pH-Wert
LiCl–7$\mathrm{D_2O}$	6.50 ± 0.08
LiCl–7$\mathrm{H_2O}$	6.35 ± 0.03

[1] Die Messungen wurden von Dr. Samet Varol in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Andrieu-Brunsen am Fachbereich Chemie an der TU Darmstadt durchgeführt.

5.3 Einfluss von FPT auf die Bulk-Proben

Da das FPT-Verfahren erst nach den Untersuchungen an den Bulk-Proben angewendet wurde, galt es einen Vergleich zu vorab gemessenen Systemen durchzuführen, um sicherzustellen, dass Einflüsse der Präparation auf die Dynamik auszuschließen sind, die erneute Messungen nötig machen würden. In Abbildung 5.2 ist der Vergleich zwischen beiden Präparationsverfahren für die T_1-Messungen bei $R_D = 7$ exemplarisch dargestellt. Da das FPT-Verfahren primär Einfluss auf die Relaxationszeiten nimmt, stellen diese Messungen die kritischen Größen dar, sodass eine Evaluation dieser Daten ausreichend ist.

Sowohl in den ^{2}H- als auch in den ^{7}Li-SGR-Messungen lässt sich kein Einfluss des FPT-Verfahrens auf die Relaxationszeiten der Bulkprobe erkennen. Dies entspricht den Erwartungen, da die Bulkproben bereits mit der ursprünglichen Probenpräparation sehr lange Relaxationszeiten aufwiesen, sodass ein Einfluss unwahrscheinlich schien. Molekular vorliegender Sauerstoff verkürzt die Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen gegebenenfalls signifikant, was sich hier nicht zeigt. Die wirksamen Relaxationsmechanismen verbleiben also probenspezifisch und werden nicht vom paramagnetischen Sauerstoff dominiert.

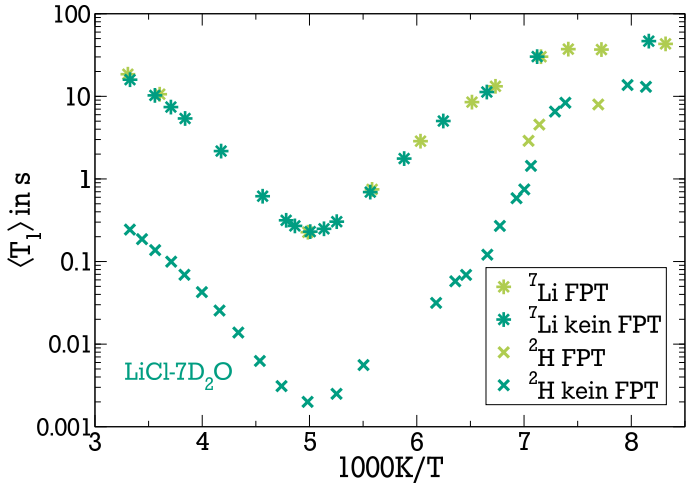

Abbildung 5.2: Einfluss des FPT-Verfahrens auf die Bulk-Dynamik anhand der T_1-Messungen dargestellt. Im gesamten Temperaturbereich sind keine Einflüsse erkennbar.

Die nachfolgenden Ergebnisse sowie entsprechende Passagen in Kurzzusammenfassung, Einleitung und Kapitel 2 zur lokalen und langreichweitigen Ionen- und Wasserdynamik in den Bulksystemen sind eng an die Publikation „NMR studies on the coupling of ion and water dynamics on various time and length scales in glass-forming LiCl aqueous solutions“ , Sarah Schneider und Michael Vogel, *J. Chem. Phys.*, **2018**, 149, 104501 angelehnt.

5.4 Lokale Dynamik: SGR-Ergebnisse

Nachdem signifikante Einflüsse durch die Probenpräparation und anderen charakteristischen Größen ausgeschlossen werden konnten, kann nun auf die Dynamik in den Bulksystemen eingegangen werden, wobei zunächst die lokale Dynamik analysiert wird. Hier werden zu Beginn die Ergebnisse der SGR-Messungen vorgestellt, da diese auch experimentell der Ausgangspunkt weiterer Messungen sind.

^{7}Li-SGR-Ergebnisse

Die nachfolgenden Ergebnisse zur lokalen Lithiumionendynamik wurden mittels SatRec mit SE-Detektion gemessen und die Aufbaukurven, wie sie in Abbildung 5.3 (b) exemplarisch als Inset dargestellt sind, anschließend durch Gleichung 3.26 gefittet. Da sich in den Aufbaukurven keine Zweistufigkeit zeigt, wurde ein gestreckt exponentieller Verlauf mit Parameter T_1 und β_1 angenommen. Die Fitergebnisse sind in Abbildung 5.3 temperaturabhängig für alle Bulkproben dargestellt. Bei Raumtemperatur ist T_1 für $R_\mathrm{H} = 7$ kürzer als für $R_\mathrm{H} = 18$. Da dies auf der Hochtemperaturflanke oberhalb des T_1-Minimums der Fall ist, gilt, dass die Fluktuationen der Lithiumionen-Umgebungen in der konzentrierten Probe langsamer sind als in der weniger konzentrierten Lösung. Bei Temperaturen unterhalb von 240 K ist T_1 unabhängig von der nominalen Salzkonzentration, was wiederum mit einem partiellen Gefrieren für die niedrigere Salzkonzentration bei dieser Temperatur entsprechend des Phasendiagramms zu erklären ist [9]. Das überschüssige Wasser friert aus, sodass nur noch ein Anteil vergleichbaren Molverhältnisses $R \approx 7$ effektiv zur Dynamik beiträgt. Es zeigen sich identische T_1-Minima bei 196 K für $R_\mathrm{H} = 7$ und $R_\mathrm{H} = 18$, die auf eine Korrelationszeit von $\tau \approx \frac{1}{\omega_{\mathrm{L,Li}}} = 2.5\,\mathrm{ns}$ schließen lassen. Betrachtet man die deuterierte Probe $R_\mathrm{D} = 7$, verschiebt sich das T_1-Minimum um etwa 3 K zu höheren Temperaturen, der temperaturabhängige Verlauf bleibt allerdings vorwiegend unverändert und führt daher nur zu einer leichten Verlangsamung der lokalen Dynamik. Diese isotopenabhängige Verschiebung der Dynamik steht im Einklang mit einer Differenz von 3 K, die für die Glasübergangstemperaturen T_g der protonierten und deuterierten Proben in Abschnitt 5.1 ermittelt wurde. Die T_1-Minima sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: ^{7}Li T_1-Minimum der Bulkproben, ermittelt über Parabelfits an die Daten um das Minimum.

Probe	Temperatur in K	T_1 Minimum
LiCl-7D_2O	199 ± 1	0.23 ± 0.01
LiCl-7H_2O	196 ± 1	0.19 ± 0.01
LiCl-18H_2O	196 ± 1	0.19 ± 0.01

Für alle untersuchten Lösungen wird die Temperaturabhängigkeit von T_1 in der Nähe von T_g schwächer, im Einklang mit einer Änderung der Dynamik beim Übergang in den glasigen Zustand [89]. In Abbildung 5.3 (b) sind neben den Aufbaukurven im Inset auch die Streckungsparameter β_1 dargestellt. Diese zeigen für alle untersuchten Systeme einen rein monoexponentiellen Verlauf mit $\beta_1 \approx 1$, was für eine gemittelte Dynamik verschiedener Heterogenitäten, u.a. durch Spindiffusion, spricht. Bei hohen Temperaturen ergeben

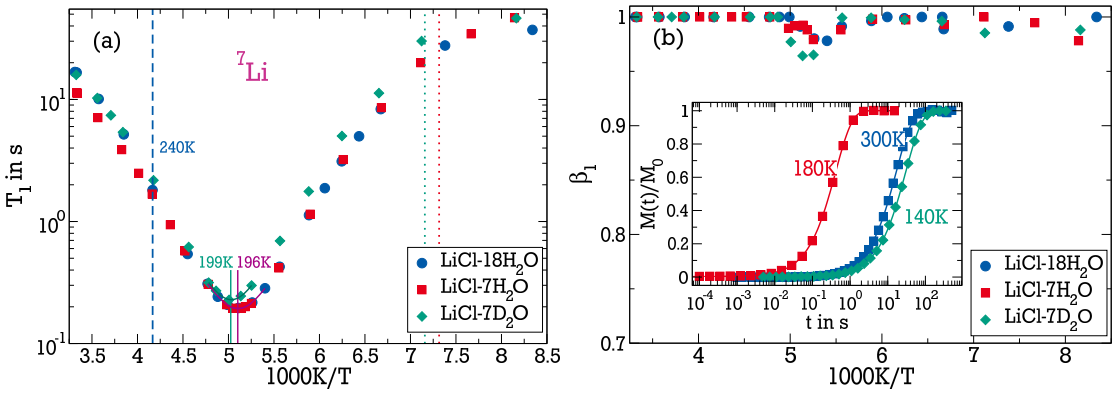

Abbildung 5.3: (a) Temperaturabhängigkeit der ^{7}Li-T_1-Zeiten für $R_H = 7, R_H = 18$ und $R_D = 7$. Die gestrichelte Linie markiert partielles Gefrieren für $R_H = 18$ bei 240 K [9]. Die durchgezogenen Linien markieren die jeweiligen T_1-Minima, wobei diese sich für $R_H = 7$ und $R_H = 18$ nicht unterscheiden. Analoges gilt für die Glastemperaturen, die als gepunktete Linie im Tieftemperaturbereich eingezeichnet sind [8].
(b) zeigt β_1 des SGR-Fits mittels Gleichung 3.26 sowie im Inset beispielhafte Aufbaukurven für ^{7}Li-SGR-Messungen der verschiedenen Bulkproben bei unterschiedlichen Temperaturen.

Austauschprozesse eine Mittelung aller Umgebungen, und somit eine monoexponentielle Relaxationszeit, das System ist in diesem Temperaturbereich ergodisch.

^{2}H- und ^{1}H-SGR-Ergebnisse

Um zu überprüfen, ob die erwähnte partielle Kristallisation bei niedriger Salzkonzentration in der Wasserdynamik sichtbar wird, wurden ^{1}H- und ^{2}H-SGR-Messungen durchgeführt. Kristalline Phasen zeichnen sich durch deutlich längere T_1-Zeiten als flüssige Phasen aus. Wenn nur ein Teil kristallisiert, manifestiert sich dies in einer Bimodalität in den Aufbaukurven. Für $R_H = 18$ wird in Abbildung 5.4 (b) deutlich, dass eine solche Bimodalität bei etwa 240 K einsetzt, was die Eisbildung bei dieser Temperatur bestätigt. Für die beiden Systeme mit Molverhältnis $R = 7$ konnten nur sehr kleine zweite Stufen gemessen werden (beispielhaft gezeigt für $R_H = 7$ bei der laut Phasendiagramm ermittelten Schmelztemperatur $T_m \approx 200$ K), sodass im weiteren Verlauf dieser Arbeit davon ausgegangen wird, dass Kristallisationseffekte für diese Konzentration vernachlässigbar bleiben. Die Temperaturabhängigkeit der lokalen Wasserdynamik anhand von SGR-Messungen ist in Abbildung 5.4 (a) dargestellt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ^{7}Li-SGR-Messungen sind ^{1}H-T_1-Werte bei Temperaturen oberhalb 240 K für $R_H = 7$ kürzer als für $R_H = 18$, sodass auch die Wasserdynamik bei höherer Salzkonzentration langsamer ist. Bei 240 K verschwindet dieser Unterschied wieder, was sich erneut damit erklären lässt, dass ein Teil der Wassers in $R_H = 18$ gefriert und die verbleibende Konzentration der flüssigen Phase, die am schnellen Relaxationsprozess teilnimmt, der Konzentration $R_H = 7$ ähnelt. Dementsprechend ist für beide Proben das T_1-Minimum bei 203 K, was auf eine Wasserreorientierung mit einer Korrelationszeit $\tau \approx \frac{1}{\omega_{L,H}} = 1.7$ ns schließen lässt. Qualitativ ähnliches SGR-Verhalten wird auf der Grundlage der ^{2}H-Daten für $R_D = 7$ deutlich. Alle Wasser-T$_1$-Minimumdaten sind in Tabelle

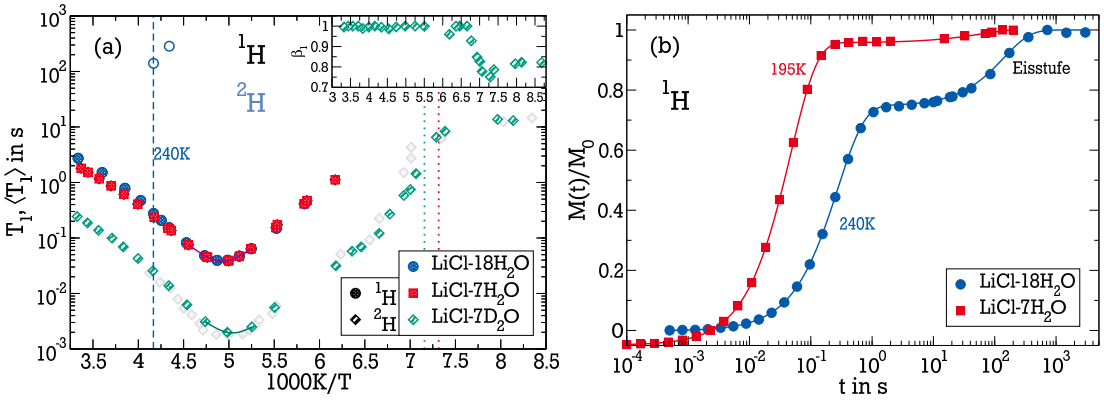

Abbildung 5.4: (a) Temperaturabhängigkeit der ^{2}H-$\langle T_1 \rangle$-Zeiten für $R_D = 7$ und ^{1}H-T_1-Zeiten für $R_H = 7, 18$. Die gestrichelte Linie markiert partielles Gefrieren für $R_H = 18$ bei 240 K [9]. Die Glastemperaturen sind als gepunktete Linie im Tieftemperaturbereich eingezeichnet, wobei sich diese für $R_H = 7$ und $R_H = 18$ nicht unterscheiden sollten [8]. In grau sind vergleichende Literaturdaten T_1 von Hagemeyer et al. ergänzt [110]. Der Inset zeigt β_1 für $R_D = 7$.
(b) Aufbaukurven an den kritischen Temperaturen $T = 240\,\text{K}$ und $T = 195\,\text{K}$, an denen das Phasendiagramm Kristallisation vorhersagt. Für $R_H = 18$ ist eine Eisstufe deutlich sichtbar.

5.3 dargestellt. Ein Unterschied der deuterierten Probe besteht darin, dass die ^{2}H-SGR bei Abkühlung für $T < 160\,\text{K}$ zunehmend nichtexponentiell wird ($\beta_1 < 1$), wie in Abbildung 5.4 (a) im Inset deutlich wird. Dieser Effekt ist für viele glasbildende Flüssigkeiten bekannt, wenn sich die Temperatur der Glastemperatur T_g nähert [142]. Vermutlich existieren bei tiefen Temperaturen verschiedene Wasserspezies mit unterschiedlicher Dynamik, die dann zu verschiedenen Relaxationszeiten beitragen und zu einer Nichtexponentialität führen. Bei hohen Temperaturen ergeben Austauschprozesse eine Mittelung aller Umgebungen, und somit eine monoexponentielle Relaxationszeit. Um die Nichtexponentialität zu berücksichtigen, wurde anstatt T_1 das mittlere $\langle T_1 \rangle$ aufgetragen, siehe Gleichung 3.27. Die aufgenommenen Daten stimmen auch mit Literaturdaten von Hagemeyer et al. (graue Diamanten in Abbildung 5.4) bei gleicher Konzentration und vergleichbarem experimentellen Setup überein, was die erfolgreiche Probenpräparation und Datenaufbereitung unterstreicht.
Entsprechend Abschnitt 3.2.2 können aus den ^{2}H-SGR-Daten Korrelationszeiten bestimmt werden. Da für glasbildende Flüssigkeiten und im Speziellen auch für LiCl-Wasser-Lösungen in der Literatur die CD-Spektraldichte bereits erfolgreich zur Beschreibung der Dynamik verwendet wurde [98, 142], wird der CD-Parameter $\beta_{CD} = 0.54$ aus dem T_1-Minimum bestimmt und anschließend τ_p-Korrelationszeiten nach Gleichung 3.50 und 3.39 extrahiert. Die entsprechenden Zeiten werden gemeinsam mit weiteren Korrelationszeiten aus anderen Messungen in Abbildung 5.9 dargestellt. Erwähnenswert ist, dass auch Scherrelaxationsmessungen von Moynihan et al. einen vergleichbaren Wert von $\beta \approx 0.53$ bei ähnlichen Mischungsverhältnissen erhalten haben [95]. Anhand des temperaturabhängigen Magnetisierungsaufbaus in den ^{2}H-Messungen lässt sich auch der Reduktionsfaktor bestimmen. Da die Magnetisierungsintensität bei 171 K ein Minimum durchläuft, lässt sich entsprechend $\frac{1}{\delta} \approx \tau = 9.95 \cdot 10^{-7}\,\text{s}$ bei 171.0 K berechnen und in Abbildung 5.9 darstellen.

Tabelle 5.3: ^{2}H für $R_D = 7$ und ^{1}H für $R = 7,18$ T_1-Minimum im Bulk, ermittelt über Parabelfits an die Daten um das Minimum.

Probe	Temperatur in K	T_1 Minimum
LiCl–7D_2O	198 ± 1	0.0020 ± 0.0001
LiCl–7H_2O	203 ± 1	0.038 ± 0.001
LiCl–18H_2O	203 ± 1	0.039 ± 0.001

5.5 Lokale Dynamik: ^{7}Li-Spektrenanalyse

Um Informationen über die Fluktuationen der Lithiumionenumgebungen zu erhalten, bietet sich eine genauere Analyse der ^{7}Li-Spektren an. Abbildung 5.5 zeigt die temperaturabhängigen Spektren der drei Bulkproben. Hier zeigt sich erneut, dass die beiden protonierten Proben sehr ähnliches Verhalten zeigen, während sich das Spektrum der deuterierten Probe in Abbildung 5.5 (c) deutlich von den denen der beiden anderen unterscheidet. Dies betrifft primär die Zentrallinie CT, welche dipolar dominiert wird. Zur genaueren Analyse der Spektren wurden bei tieferen Temperaturen sowohl ST als auch CT mit jeweils einem breiten und einem schmalen Gaußpeak gefittet, wobei dieser im Falle der ST die quadrupolar dominierte Verbreiterung im statischen Spektrum und im Falle der CT die dipolare Verbreiterung beschreibt. Erhöht man die Temperatur, ergeben sich bewegungsverschmälerte Spektren, welche sich nicht mehr ausschließlich über Gaussformen beschreiben lassen. Hier wurde analog zur Literatur [203] bei hohen Temperaturen eine Pseudo-Voigt-Funktion verwendet, um Lorentzanteile bei hohen Temperaturen zu berücksichtigen, die durch die Mittelung anisotroper quadrupolarer und dipolarer Wechselwirkungen auftreten. Der genaue Temperaturbereich dieses sogenannten Linienformübergangs lässt sich gut in der Darstellung der FWHM erkennen, die als Inset in Abbildung 5.5 (a)-(c) dargestellt sind. Die ST ist bei allen Proben ähnlich, was auf einen vergleichbaren Einfluss der quadrupolaren Wechselwirkung, unabhängig von Konzentration oder Deuterierung, schließen lässt. Während sich bei den beiden protonierten Proben keine entscheidenden Unterschiede feststellen lassen, zeigt sich eine deutliche Veränderung der Zentrallinienbreite zwischen der protonierten $R_H = 7$ und der deuterierten $R_D = 7$. In den protonierten Proben zeigen sich deutlich breitere Zentrallinien, was auf eine stärkere dipolare Kopplung schließen lässt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Lithiumionen von einer Hydrathülle umgeben sind, heteronukleare DD-WW zwischen Lithiumion und Protonen dominiert also die Zentrallinie. Da das gyromagnetische Verhältnis der Protonen etwa das 6.5-fache größer ist als das der Deuteronen, ist auch die dipolare Kopplungstärke in den protonierten Proben größer und die Zentrallinie entsprechend deutlich breiter.
Da in der deuterierten Probe die Linienformanteile von CT und ST deutlich getrennt sind, is es möglich, die durch quadrupolare Wechselwirkungen dominierte Komponente im ST verlässlich zu extrapolieren. Dann lässt sich die ST-Linienbreite im statischen Grenzfall als Maß für die mittlere quadrupolare Kopplungsstärke verwenden [171–173], und es gilt:

$$C_{Q,\,^7Li} \approx \sqrt{20}\Delta\omega_{Gauß} = 45.7\,\mathrm{kHz} \tag{5.2}$$

Dann kann über $C_Q = \frac{4}{3}\delta$ und unter der sehr vereinfachten Annahme, dass $\eta \approx 0$, analog zur ^{2}H-Analyse fortgefahren werden, um Korrelationszeiten aus SGR-Zeiten zu bestimmen. Es ergibt sich $\beta_{CD} = 0.52$, was in etwa dem $\beta_{CD} = 0.54$ der ^{2}H-SGR Analyse entspricht

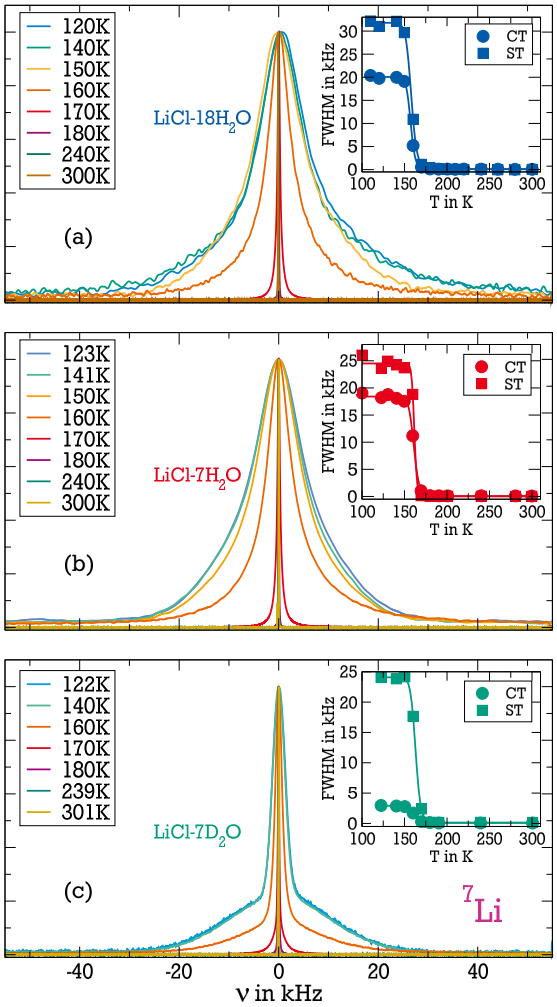

Abbildung 5.5: Temperaturabhängige ^{7}Li Spektren der drei Bulkproben im Temperaturbereich 120 K - 300 K. Als Inset sind jeweils die FWHM der ST- und CT-Linien mit HB-Fit aufgetragen.

(siehe Abschnitt 5.4). Dies ist ein Indiz dafür, dass die Ionen- und Wasserdynamik bei hohen Temperaturen gekoppelt ist, was in Abschnitt 5.7 beschrieben wird.
Unter Anwendung von Gleichung 3.51 können auch am Linienformübergang entsprechende Korrelationszeiten $\tau_{\mathrm{LSA,\,Li}} = \frac{1}{\Delta\omega_{\mathrm{ST,CT}}}$ extrahiert werden. Diese werden gemeinsam mit weiteren Korrelationszeiten aus den ^{7}Li-STE in Abbildung 5.9 dargestellt und dort gemeinsam analysiert.

5.6 Lokale Dynamik: STE-Experimente

Um sehr langsame Dynamik in der Nähe von T_g zu bestimmen, eignen sich STE-Messungen, welche für $R_{\mathrm{D}} = 7$ in Abbildung 5.6 dargestellt sind. Als typische unterkühlte Flüssigkeit zeigen auch diese Systeme eine starke Temperaturabhängigkeit sowie deutlich gestreckte exponentielle Kurvenformen, die mit Hilfe von Gleichung 3.44 analysiert werden können.

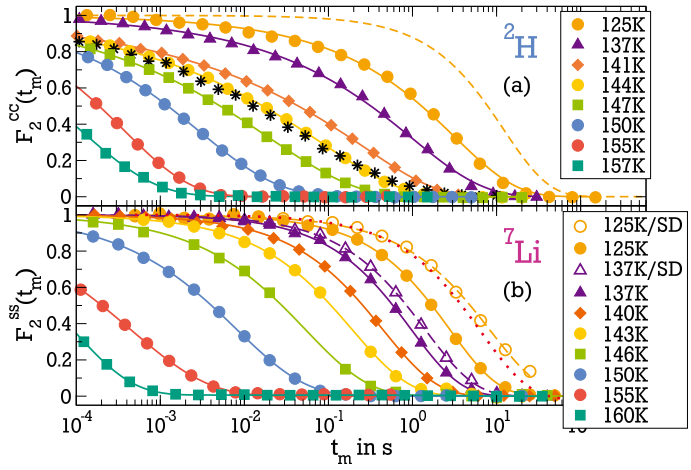

Abbildung 5.6: Temperaturabhängige Korrelationsfunktionen der STE-Experimente an LiCl-7D_2O: (a) ^{2}H $F_2^{cc}(t_m)$ und (b) ^{7}Li $F_2^{ss}(t_m)$. Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits mittels Gleichung (3.44). In (a) wird der Abfall durch SGR als gestrichelte Linie beispielhaft für $T = 125$ K ergänzt sowie als Vergleich reines D_2O in MCM-41 bei 147 K als schwarze Sterne [163]. Für ^{7}Li in Bildabschnitt (b) beschreibt die gepunktete Linie den temperaturunabhängigen Abfall durch Spindiffusion bei 101 K, die offenen Symbole die um die Spindiffusion korrigierten ^{7}Li-$F_2^{ss}(t_m)$-Daten. Die gestrichelten Linien sind Fits nach Gleichung (3.44) der korrigierten Datensätze.

Bei allen untersuchten Temperaturen fallen die Korrelationsfunktionen sowohl für ^{2}H als auch für ^{7}Li auf vergleichbaren Zeitskalen ab, so dass von einer ähnlichen lokalen Dynamik der Wasserrotation und der Lithiumumgebungen in der Nähe von T_g ausgegangen werden kann. Was jedoch unerwartet erscheint, ist, dass beide Dynamiken auch bei bzw. unterhalb von T_g auf der Sekundenzeitskala abfallen, während typische Glasbildner im α-Prozess normalerweise eine Korrelationszeit von 100 s bei T_g aufweisen sollten, welche über STE nicht mehr gemessen werden kann, da sie außerhalb des Messfensters liegt. Zudem zeigen die ^{2}H-Korrelationsfunktionen bei tiefen Temperaturen deutlich kleinere Streckungsparameter als bei hohen Temperaturen, was für klassische Glasbildner durch die Zeit-Temperatur-Skalierung ebenfalls nicht der Fall ist [204]. Um diese dynamischen Eigenschaften quantitativ zu untersuchen, wurden die Fits mittels Gleichung (3.44) ausgewertet und entsprechende τ_p bestimmt, welche in Abbildung 5.9 dargestellt sind und in Abschnitt 5.7 gemeinsam im Detail analysiert werden.

5.6.1 ^{7}Li-STE-Ergebnisse

In den ^{7}Li-Messungen kann der Einfluss von SGR vernachlässigt werden, da sie im relevanten Temperaturbereich unterhalb 160 K sehr langsam ist, allerdings muss hier der Einfluss von Spindiffusion berücksichtigt werden. Sie tritt temperaturunabhängig auf und kann bei tiefen Temperaturen die Abfälle dominieren bzw. beeinflussen, wenn die molekulare Dynamik langsam wird und auf vergleichbaren Zeitskalen stattfindet. Dieser Effekt ist auch aus anderen Publikationen bekannt, welche den Lithiumionentransport in Festkörperelektrolyten untersucht haben [150, 205, 206]. Da die Spindiffusion temperaturunabhängig ist, kann

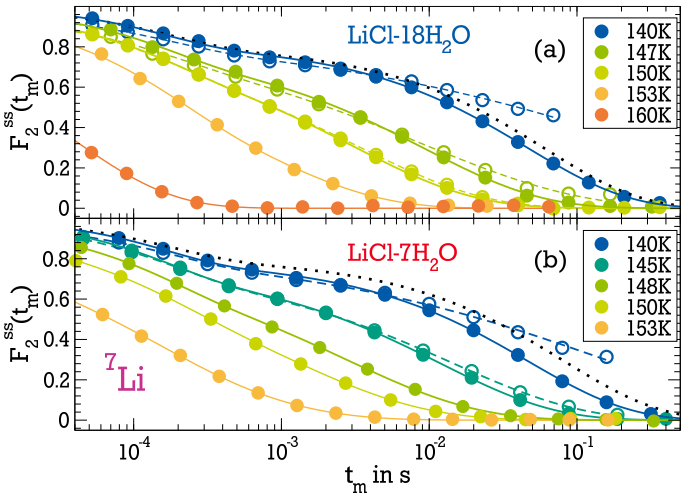

Abbildung 5.7: Temperaturabhängige Korrelationsfunktionen $F_2^{ss}(t_m)$ der ^{7}Li-STE-Experimente an (a) LiCl-18H_2O und (b) LiCl-7H_2O. Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits mittels Gleichung (5.3). Die gepunktete Linie beschreibt den temperaturunabhängigen Abfall durch Spindiffusion bei jeweils 110 K sowie die offenen Symbole die um die Spindiffusion korrigierten ^{7}Li $F_2^{ss}(t_m)$-Daten. Die gestrichelten Linien sind Fits der korrigierten Datensätze nach Gleichung (5.3).

sie bei sehr tiefen Temperaturen über den STE-Abfall bestimmt werden, wenn die Kurven temperaturunabhängig sind und somit molekulare Dynamik vernachlässigbar ist und nur die Spindiffusion zum Abfall beiträgt. Für $R_D = 7$ ist dies bei $T = 101$ K der Fall (gestrichelte Linie) und der Spindiffusionsabfall ist gemeinsam mit allen ^{7}Li-STE-Daten in Abbildung 5.6 (b) dargestellt. Um die Spindiffusion zu berücksichtigen, wurden die Abfälle durch den Spindiffusionsabfall geteilt, was dann als offene Symbole dargestellt ist. Die korrigierten STE-Daten werden mittels Gleichung (3.44) mit $F_\infty \stackrel{!}{=} 0$ gefittet, um τ_k und $\beta_k \approx 0.55$ zu extrahieren, was im Folgenden gemeinsam mit weiteren Korrelationszeiten als τ_p in Abbildung 5.9 dargestellt wird. $F_\infty \stackrel{!}{=} 0$ spricht entspricht einer isotropen Ionenbewegung. Auch für $R_H = 7,18$ lassen sich ^{7}Li-STE-Daten zwischen 140 und 160 K messen. Diese sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Eine Besonderheit hier zeigt sich jedoch bei kurzen Mischzeiten t_m, da hier bei tiefen Temperaturen ein weiterer Abfall zu sehen ist. Dieser ist jedoch probenunabhängig, sodass er für beide Konzentrationen identisch als zusätzlicher Abfall gefittet wurde mittels $C(t_m) = c \cdot e^{-\left(\frac{t_m}{0.0001702}\right)^{0.896}}$, was eine Erweiterung von Gleichung (3.44) für diese protonierten Proben zur Folge hat:

$$F_2^{ss}(t_m) = C(t_m) + p\,[(1 - F_\infty)\,D(t_m) + F_\infty]\,R^{ss}(t_m) \tag{5.3}$$

c entspricht dem relativen Anteil dieses Abfalls, $F_\infty \stackrel{!}{=} 0$ liegt auch bei den protonierten Proben vor.

Der Ursprung dieses zusätzlichen Abfalls ist nicht eindeutig klar. Da er nur in den protonierten Proben auftritt ist es jedoch wahrscheinlich, dass er von heteronuklearen dipolaren Wechselwirkungen der Lithiumionen mit den Protonen des Hydratwassers dominiert wird, welche nicht durch den Phasenzyklus unterdrückt wurden. Dies wäre auch mit der Tatsache vereinbar, dass diese Komponente oberhalb 150 K nicht mehr sichtbar ist, da hier der

Linienformübergang beginnt und sich die dipolare Wechselwirkung zunehmend heraus mittelt. Oberhalb von 150 K ist auch die Lithiumdynamik vergleichbar schnell oder schneller, sodass die Beiträge schwer trennbar sind. Die entsprechenden Korrelationszeiten τ_p sind in Abbildung 5.9 dargestellt.
Entgegen der Ergebnisse aus den ^{7}Li-SGR-Messungen zeigt sich hier ein leichter Unterschied in den Korrelationsabfällen von $R_\mathrm{H} = 7$ und $R_\mathrm{H} = 18$ hin zu langsamerer Lithiumionendynamik für die Lösung mit geringerer Konzentration. Dies steht im Kontrast zu bisherigen Ergebnissen bei höheren Temperaturen, wo auf Grund der größeren Viskosität eine verlangsamte Dynamik für die eutektische Mischung erwartet und auch beobachtet wird. Da der Unterschied zwischen $R_\mathrm{H} = 7$ und $R_\mathrm{D} = 7$ bei etwa 3 K bei sonst vergleichbarer Dynamik liegt, was dem bisher beobachteten Isotopeneffekt entspricht, sind keine offensichtlichen Probleme in der Datenauswertung erkennbar. Die Kurven in den protonierten Proben fallen auch bei hohen Temperaturen auf unterschiedlichen Zeitskalen ab, wo weder Ungenauigkeiten auf Grund des Einflusses der Spindiffusion noch des zusätzlichen Abfalls bei kurzen Mischzeiten eine Rolle spielen. Es scheint daher ein intrinsisches Phänomen der untersuchten Systeme zu sein. Die Verlangsamung von $R_\mathrm{H} = 18$ entspricht jedoch nur etwa einem Faktor 3 und ist daher von nachrangiger Bedeutung in der Diskussion der Korrelationszeiten in Abschnitt 5.7.

5.6.2 ^{2}H-STE-Ergebnisse

Für die Wasserdynamik ist bei Messung von $F_2^\mathrm{cc}(t_\mathrm{m})$ der Einfluss von Spin-Gitter-Relaxation direkt bekannt. In den ^{2}H-STE-Messungen kann die Spindiffusion vernachlässigt werden, da sie hier durch das kleinere gyromagnetische Verhältnis und die schwächere homonukleare Wechselwirkungen keine Rolle spielt (siehe auch gestrichelte Linie in Abbildung 5.6 (a)), sodass die beobachteten Abfälle von molekularer Dynamik dominiert werden. Hier bleibt τ_p auch bei Temperaturen um T_g mit $\tau_\mathrm{p} \approx 1\,\mathrm{s}$ deutlich unterhalb der erwartbaren 100 s für einen α-Prozess und ist ebenfalls deutlich vom Relaxationsabfall getrennt. Auch der Streckungsparameter β_k sinkt von $\beta_k = 0.54$ bei 155 K auf $\beta_k = 0.35$ bei 137 K, sodass sich die Nichtexponentialität bei tiefen Temperaturen verstärkt. Beide Eigenschaften sprechen dafür, dass die lokale Wasserdynamik dieser Systeme bei tiefen Temperaturen nicht mehr vom α-Prozess, sondern einem anderen dynamischen Prozess dominiert wird. Es zeigt sich auch eine gute Übereinstimmung der Daten in den Bulksystemen dieser Arbeit mit der Literatur in Abbildung 5.6, wo die ^{2}H-NMR-STE-Daten für D_2O in MCM-41 bei 147 K als schwarze Sterne eingezeichnet sind [163]. Auch diese Ergebnisse vermitteln, dass in $R_\mathrm{D} = 7$ in der Nähe von T_g die Wasserrotationsmessungen in der NMR nicht mehr der strukturellen Relaxation über den α-Prozess folgen, welche die Viskosität und Glasbildung bestimmt, sondern ein universeller Wasserprozess dominiert, der für vergleichbare Abfallkurven bei verschiedensten wässrigen Systemen sorgt. Dieser typische Wasserprozess wird als ν-Prozess bezeichnet und die Thematik wird im Detail anhand der Korrelationszeiten im nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

t_p-Abhängigkeit

In Abbildung 5.8 (a) werden $F_2^\mathrm{cc}(t_\mathrm{m})$ Korrelationsfunktionen aus ^{2}H-STE-Messungen von $R_\mathrm{D} = 7$ bei 146 K für die verschiedene Evolutionszeiten t_p gezeigt. Für längere t_p verschiebt sich der Korrelationsabfall zu kürzeren t_m, was dazu führt, dass $\tau_\mathrm{p}(t_\mathrm{p})$ für längere Evolutionszeiten abnimmt, wie in Abbildung 5.8 (b) dargestellt ist. Der Vergleich mit Literaturdaten

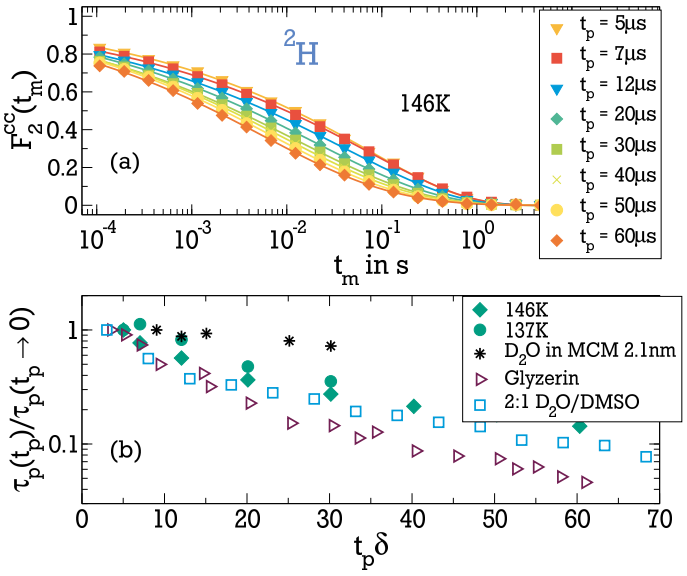

Abbildung 5.8: Evolutionszeitabhängige ^{2}H STE-Experimente in LiCl-7D_2O: (a) ^{2}H $F_2^{cc}(t_m)$ für die angegebenen t_p bei 146 K. (b) Korrelationszeiten $\tau(t_p)$, wie sie aus Fits (Gleichung (3.44)) an die Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ bei 137 K und 146 K für die entsprechenden Evolutionszeiten extrahiert wurden. Alle abgebildeten Daten wurden auf $\tau_p(t_p \to 0)$ normiert und gegebenenfalls auf τ_p umgerechnet, um Vergleichbarkeit zu Literaturdaten bezüglich unterkühltem Glyzerin [154], D_2O in MCM-41 [163] und D_2O-DMSO Mischungen [207] herzustellen.

zeigt auf, dass sich eine ähnliche Abhängigkeit wie für eutektische D_2O-DMSO-Mischungen ergibt, welche nicht so stark ist wie Böhmer et al. am Glyzerin für die α-Relaxation im unterkühlten Zustand gezeigt haben [142, 154]. Die t_p-Abhängigkeit wird in dieser Arbeit anhand von τ_p dargestellt, sodass sich Unterschiede zur Darstellung von τ oder $\langle\tau\rangle$ in der Literatur ergeben können. Die starke Evolutionszeitabhängigkeit von Glyzerin wurde auf größtenteils kleinwinklige Sprünge von 2°-3° zurückgeführt. Reines deuteriertes Wasser in MCM-41 mit $d = 2.1\,\mathrm{nm}$ zeigt eine deutlich schwächere t_p-Abhängigkeit, und somit großwinklige Sprünge [138, 163]. Lusceac et al. zeigten für die vergleichbare D_2O-DMSO-Mischung, dass mittlere elementare Sprungwinkel kleiner als 13° vorliegen [207], was entsprechend ähnlich auch für $R_D = 7$ zu erwarten ist. Über Gleichung (3.49) lässt sich der mittlere Sprungwinkel auch näherungsweise berechnen, wenn man das kürzeste und längste gemessene t_p als jeweiligen Grenzwert annimmt:

$$\frac{\tau(t_p \to \infty)}{\tau(t_p \to 0)} = \frac{3}{2}\sin^2\langle\gamma\rangle \Rightarrow \langle\gamma\rangle \approx 18° \tag{5.4}$$

Es handelt sich hier allerdings nur um einen mittleren Sprungwinkel unter starker Vereinfachung des kürzesten bzw. längsten t_p als $t_p \to 0$ bzw. $t_p \to \infty$, sodass auch kleinere und größere Winkel in entsprechendem Verhältnis vorliegen können und dieser Wert generell nur eine grobe Abschätzung darstellt. Um die t_p-abhängigen Korrelationszeiten in den Kontext der temperaturabhängigen Ergebnisse zustellen, wurden in Abbildung 5.9 auch exemplarisch Korrelationszeiten bei längeren t_p ergänzt. Es zeigt sich, dass diese

keine besondere Temperaturabhängigkeit aufweisen. Daher wird im Folgenden bei der Interpretation von Korrelationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur lediglich auf Ergebnisse für $t_p = 5\,\mu s$ zurück gegriffen. Die fehlende Temperaturabhängigkeit zeigt, dass die Mechanismen der Reorientierungsprozesse, die der Wasserdynamik zugrunde liegen, durch Abkühlung kaum beeinflusst werden.

5.7 Korrelationszeiten lokaler Dynamik in den Bulk-Systemen

Um die verschiedenen Korrelationszeiten der lokalen Ionen- und Wasserdynamik aus SGR, LSA, STE und einigen Literaturdaten vergleichen zu können, werden die τ_p in Abbildung 5.9 gemeinsam dargestellt. Durch die Kombination dieser Methoden ist es möglich, die lokale Dynamik durch Peakkorrelationszeiten in einem Temperaturbereich von 125-300 K und zwölf Dekaden zu analysieren. Für $R_D = 7$ stimmt die Lithium- und Wasserdynamik im gesamten Bereich überein, wobei dies nachfolgend auch gemeinsam mit den Ergebnissen langreichweitiger Dynamik im Detail analysiert wird. Auffallend ist, dass die Dynamik bis circa 145 K eine fragile Temperaturabhängigkeit aufweist, wie sie auch in DS- und Schermessungen an vergleichbaren Systemen gemessen wurde [95, 98]. Sie folgen also bis in den stark unterkühlten Temperaturbereich der strukturellen α-Relaxation. Unterhalb 145 K ändern sowohl die Lithium- als auch die Wasserdynamik ihre Temperaturabhängigkeit und folgen einem Arrheniusverhalten, was wiederum zu Tieftemperaturdaten anderer wässriger Systeme wie EG-Wasser-Mischungen, DMSO-Wasser-Mischungen, Wasser in Silicaporen sowie hochdichtem amorphes Eis [52, 163, 207, 210, 211] passt. Sie entkoppeln anscheinend von der strukturellen Dynamik und folgen einem anderen Prozess, der als ν-Prozess in wässrigen Systemen bekannt ist. Er ist nur schwach vom System abhängig und wurde erstmals von Cappachioli et al. postuliert [53, 54]. Auffällig ist, dass sowohl die Lithium- als auch die Wasserdynamik diesen Wechsel der Temperaturabhängigkeit durchlaufen, obwohl sie durch die isotopenselektive Messung in der NMR sensitiv auf unterschiedliche Änderungen der Kernumgebung reagieren. Dass beide Komponenten des Systems diese Dynamik aufweisen, unterstützt die These, dass eine Entkopplung von der strukturellen Relaxation passiert. Es ist in diesem Zusammenhang auch wichtig in Erinnerung zu rufen, dass die Lithiumionendynamik nicht nur durch eigene Bewegung, sondern auch durch Änderungen in der Hydrathülle dominiert werden kann, sodass gemeinsame dynamische Eigenschaften auch dadurch hervorgerufen werden können, wie nachfolgend im Detail genauer diskutiert wird.
Die DS-Daten von Nakanishi et al. [98] zeigen keinen solchen Knick und auch τ_η aus [95] von Moynihan et al. folgen der Strukturrelaxation. Hier kann es eine Rolle spielen, dass NMR und DS unterschiedliche Spezies untersuchen. In der DS wird die Reorientierung der Polarisation der elektrischen Dipole der gesamten Probe gemessen, während die NMR isotopenselektiv in diesem Fall entweder die Lithiumionenumgebung oder das Reorientieren der Wassermoleküle untersucht. Der Hauptpeak in der Dielektrik wird dann dem strukturellen α-Prozess zugeordnet, was jedoch nicht ausschließt, dass weitere Komponenten eine Rolle spielen. Tatsächlich fanden Nakanishi et al. im vergleichbaren $R_H = 7.3$-System um T_g eine ausgeprägte Flanke mit hoher Amplitude in den hochfrequenten Anteilen des DS-Spektrums, welchen sie allerdings nicht als Sekundärprozess bezeichnen und auch von einem $\alpha - \beta$-Splitting Abstand nehmen [98]. Er wird als „excess wing“ bezeichnet. Die Messung von ^{7}Li- und ^{2}H-Korrelationszeiten in der NMR hat nun den Vorteil, dass der Ursprung dieses Wechsels zu einem anderen Temperaturverhalten von verschiedenen Komponenten aus

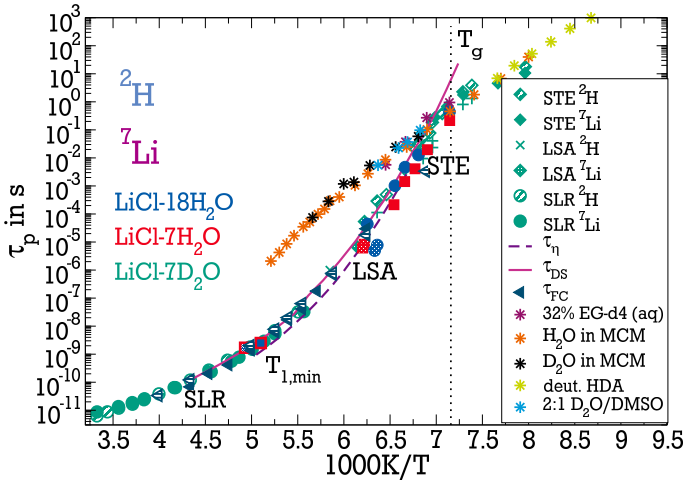

Abbildung 5.9: Temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_p in $R = 7,18$ und $R_D = 7$ aus ^{2}H und ^{7}Li Messungen. (+) sind weitere ^{2}H-STE-Daten bei längeren Evolutionszeiten t_p für $R_D = 7$. Zum Vergleich sind Literaturdaten τ_{FC} aus FC-Messungen [208], τ_{DS} aus DS-Messungen an LiCl-7.3H$_2$O[98], τ_η aus Scherviskositätsdaten und LiCl-5.8H$_2$O [95] im gleichen System dargestellt. Korrelationszeiten weiterer wässriger Systeme sind τ_{DS} von H$_2$O in MCM-41 [209], τ_p von D$_2$O in MCM-41 aus ^{2}H-NMR-Messungen [163], als D$_2$O/DMSO-Mischung [207], 32mol% EG-d$_4$+H$_2$O [210] und in deuteriertem HDA Eis [211] als Sterne ($\star$) dargestellt.

untersucht und verifiziert werden kann.
Da die Ergebnisse der lokalen Dynamik über den gesamten Temperaturbereich übereinstimmen, scheinen die Wasserorientierung und die Lithiumumgebung auf vergleichbaren Zeitskalen zu variieren. Auch die in Abbildung 5.9 ebenfalls dargestellten Ergebnisse aus ^{1}H- und ^{7}Li-Fieldcyclingmessungen von Becher et al. bestätigten dies [208]. Diskutiert man den Ursprung dieser Ergebnisse, sollte auch auf die Unterschiede der Messungen eingegangen werden. ^{2}H-NMR untersucht Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten, die durch die Reorientierung der O-D-Bindung verursacht werden, ^{7}Li-NMR ist sensitiv auf Änderungen des elektrischen Feldgradienten, die durch die Variation der Umgebung der Lithiumionen verursacht werden. In wässrigen LiCl-Mischungen ist diese von den Hydrathüllen dominiert. Änderungen werden also durch Bewegungen des Lithiumions in eine neue Umgebung oder Reorganisation der Hydrathülle verursacht. Dass auch die Korrelationszeiten des Lithiums von der strukturellen Relaxation unterhalb von 145 K entkoppeln, kann also primär durch eine veränderte Wasserdynamik in den Hydrathüllen verursacht sein. Dann würde es nicht notwendigerweise durch eine translative Bewegung der Ionen, die von der strukturellen Relaxation, die den Glasübergang bestimmt, entkoppelt, herrühren. Dies impliziert, dass in wässrigen LiCl-Mischungen im unterkühlten Temperaturbereich ein schnellerer Wasserprozess relevant wird, zu dem auch andere Moleküle aus den Mischungen beitragen können. Da dies auch in oben genannten anderen wässrigen Systemen wie H$_2$O in MCM-41, D$_2$O-DMSO-Mischungen und deuteriertem HDA beobachtet wird (siehe Abbildung 5.9), scheint ein universeller Wasserprozess als ν-Prozess plausibel. Eine Aktivierungsenergie von etwa 0.5 eV wurde für weitere Systeme für diesen Prozess veröffentlicht [28, 53, 209] und konnte auch in dieser Arbeit mit ca. 0.45 eV über einen Fit an die Tieftemperaturdaten im

Arrheniusregime sowohl für ^{7}Li als auch ^{2}H in etwa bestätigt werden.
Da der Knick in der Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten erst bei ca. 145 K auftritt, ist er auch nicht auf den zuvor mit Neutronenstreudaten publizierten fragil-stark-Übergang in LiCl-Mischungen bei ca. 225 K zurückzuführen, wie er von E. Mamontov postuliert wurde [101]. Ein solcher Übergang fand sich auch in weiteren Literaturergebnissen nicht [98, 104], wobei Nakanishi et al. diesen Übergang mit Auflösungsgrenzen begründen und stattdessen eine Komponente, wie sie auch in der DS als vorab erwähnte Hochfrequenzflanke bekannt ist (der sogenannte „excess wing“), als zusätzlichen Beitrag vermuten.
Um die Dynamik nicht nur über lange Zeit-, sondern auch große Längenskalen zu untersuchen, wurden auch Diffusionsmessungen durchgeführt, sodass die translative mit der lokalen Dynamik gemeinsam analysiert werden kann.

5.8 Langreichweitige Dynamik in den Bulk-Systemen

Neben der lokalen Dynamik spielt auch das Verhalten der langreichweitigen Bewegungen eine wichtige Rolle, um die Dynamik der Lithiumionen und der Wassermoleküle in den hier untersuchten Systemen zu charakterisieren. In der NMR ist dies über die direkte Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen in allen Systemen möglich.

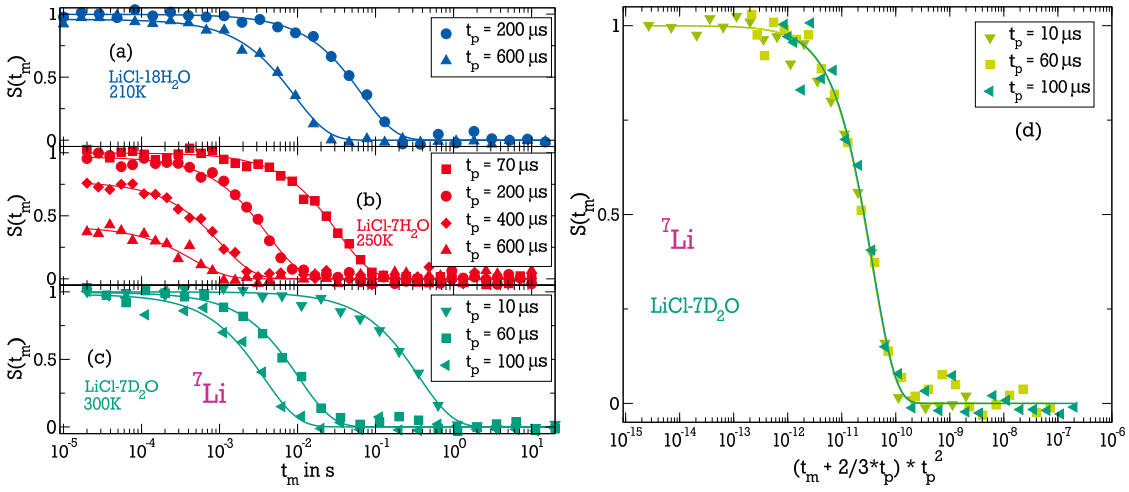

Abbildung 5.10: ^{7}Li SFG-STE-Abfälle für (a) $R_\mathrm{H} = 18$ bei 210 K, (b) $R_\mathrm{H} = 7$ bei 250 K und (c) $R_\mathrm{D} = 7$ bei 300 K für verschiedene Evolutionszeiten t_p. Die Linien sind globale Fits nach dem Modell der freien Diffusion (Gleichung (3.64)). Das die Anwendung dieses Modells möglich ist, ist beispielhaft in (d) anhand einer Masterkurve für $R_\mathrm{D} = 7$ bei 300 K dargestellt.

Abbildung 5.10 zeigt die ^{7}Li SFG-STE-Abfälle für alle drei Bulkproben exemplarisch für je eine Temperatur. Die STE-Abfälle sind exponentiell und verschieben sich zu kürzeren Mischzeiten t_m, wenn die Evolutionszeit t_p bei einer bestimmten Temperatur erhöht wird. Diese Abhängigkeit von $S(t_\mathrm{m})$ von der Evolutionszeit t_p wird vollständig durch das Modell der freien Diffusion beschrieben, siehe Gleichung (3.64), wie durch globale Anpassungen gezeigt wird. Globale Fits erlauben die Feststellung, dass die Lithiumionen über alle in den Messungen dieser Arbeit untersuchten Längen- und Zeitskalen frei diffundieren können. Da es sich um ein wässriges Bulksystem handelt, entspricht dies dem erwarteten Effekt und

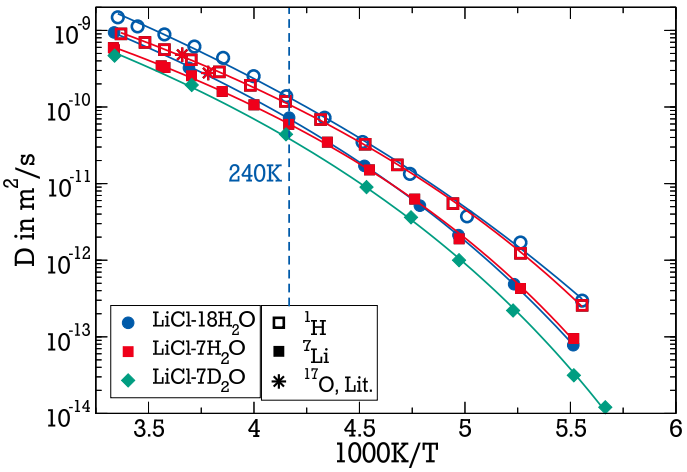

Abbildung 5.11: ^{1}H und ^{7}Li Diffusionskoeffizienten für $R_H = 7, 18$ und $R_D = 7$. Die durchgezogenen Linien sind VFT-Fits, die gestrichelte Linie markiert das partielle Gefrieren in $R_H = 18$ bei 240 K [9]. ($*$) sind ^{17}O-Diffusionskoeffizienten an LiCl-7H$_2^{17}$O [108].

stimmt mit den Befunden von Feiweier et al. [108] überein, wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist.

^{7}Li-Diffusion

Abbildung 5.11 zeigt unter anderem die ^{7}Li-Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Li}, die sich aus solchen Fits bei verschiedenen Temperaturen ergeben. Man sieht, dass die Lithiumionen-Diffusion oberhalb von 240 K für $R_H = 7$ langsamer ist als für $R_H = 18$, aber sehr ähnlich darunter. Diese Beobachtungen lassen sich erneut anhand des Phasendiagramms von wässrigen LiCl-Lösungen erklären. Für die Zusammensetzung $R_H = 18$ gefriert ein Teil des Wasser bei 240 K, nicht aber für $R_H = 7$. Als Folge der partiellen Kristallisation entspricht die Salzkonzentration der flüssigen Komponente in LiCl-18H$_2$O unterhalb von 240 K nicht der nominalen, sondern ist ähnlich der in LiCl-7H$_2$O, was eine vergleichbare Dynamik beider Proben im Tieftemperaturbereich erklärt, da die Diffusion in Eisphasen sehr viel langsamer ist. Die Temperaturabhängigkeit von D_{Li} wird auch für $R_H = 18$ gut durch eine VFT-Beziehung beschrieben, was darauf hindeutet, dass das partielle Gefrieren dieser Probe die Temperaturabhängigkeit nur schwach verändert. Die Diffusionsmessungen an der deuterierten Probe konnten bis auf eine Verlangsamung aufgrund des bereits diskutierten Isotopeneffekts, welcher hier 5 K beträgt, erneut keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Dynamik der Lithiumionen feststellen.

^{1}H-Diffusion

Die Auswertung der ^{1}H-Diffusionsmessungen erfolgte analog zur ^{7}Li-Diffusion. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 5.11 zu sehen und charakterisieren die Protonendiffusion. Auch hier konnten freie Diffusionsabfälle global gefittet werden und eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit und Konzentrationsabhängigkeit ermittelt werden. Dies könnte damit begründet sein, dass das Wasser zu einem Großteil in den Hydrathüllen der Ionen dif-

Tabelle 5.4: Parameter aus Fits der VFT-Funktion von ^{1}H- und ^{7}Li- Selbstdiffusionskoeffizienten für $R_H = 7, 18$ und $R_D = 7$, $D = D_\infty \exp[-B/(T - T_0)]$, siehe Abbildung 5.11. D steht in direktem Zusammenhang zum Fragilitätskoeffizienten m nach Angell [2], wobei $B = D \cdot T_0$ und $m \approx 16 + 590/D$ gilt [2].

	D_∞ in $10^{-7}\,m^2/s$	B in K	T_0 in K	$D = \frac{B}{T_0}$	m
$D_{Li,R_D=7}$	1.22 ± 0.37	1015 ± 62	114 ± 3	9	81
$D_{Li,R_H=7}$	0.69 ± 0.14	863 ± 45	118 ± 3	7	100
$D_{Li,R_H=18}$	2.43 ± 0.29	1052 ± 26	111 ± 1	9	81
$D_{H,R_H=7}$	1.33 ± 0.19	928 ± 32	110 ± 2	8	90
$D_{H,R_H=18}$	11.01 ± 6.13	1352± 151	91 ± 7	15	55

fundiert, was eine gekoppelte Diffusion wahrscheinlich macht. Trotzdem ist es grundsätzlich möglich, dass auch Protonen unabhängig von der Wasserdiffusion translative Bewegungen auf Grund von anderen Prozessen durchführen. Die Ergebnisse von Feiweier et al. zur ^{17}O-Diffusion, welche zur Protonendiffusion vergleichbar sind, haben dies nicht bestätigt. Das die Protonendiffusion trotz zunächst vergleichbarer Temperaturabhängigkeit in etwa einen Faktor zwei schneller ist als die Lithiumdiffusion spricht also für eine schnellere Wasserdiffusion.

5.8.1 Kopplung von verschiedenen Diffusionsprozessen

Um abschließend zu untersuchen, welche Diffusionsprozesse gekoppelt sind und entsprechend eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit zeigen, bietet es sich an, die Verhältnisse der verschiedenen Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Da diese bei leicht unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden, lässt sich Vergleichbarkeit nur über eine Interpolation der Daten erreichen. Hierzu wurden die Daten mittels VFT-Fits angepasst, sodass gleiche Temperaturen direkt berechnet werden konnten. Die verwendeten Fitparameter sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Die Tatsache, dass alle Daten über den gesamten Temperaturbereich jeweils eine ähnliche schwach fragile Temperaturabhängigkeit haben ($55 < m < 100$), ist ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Untersuchung der dynamischen Eigenschaften: Auch in der translativen Dynamik ist kein Anzeichen für einen fragil-stark-Übergang oder weitere Prozesse im relevanten leicht unterkühlten Temperaturbereich sichtbar.

Ob Protonen- und Lithiumdiffusion gekoppelt sind, lässt sich über das Verhältnis $\frac{D_H}{D_{Li}}$ bestimmen. Dieses ist gemeinsam mit weiteren Kopplungsgrößen in Abbildung 5.12 dargestellt. Es zeigt sich, dass bis $T = 200\,K$ eine Kopplung von Protonen- zu Lithiumdiffusion in beiden protonierten Proben vorliegt, diese jedoch bei tieferen Temperaturen vom im Abschnitt 5.8 erwähnten Faktor $\frac{D_H}{D_{Li}} \approx 2$ auf $\frac{D_H}{D_{Li}} \approx 5$ ansteigt und somit entkoppelt. Die erhöhte Protonenmobilität bei tiefen Temperaturen wurde bereits in den gleichen oder vergleichbaren Systemen in der Literatur beobachtet und über den Protonenaustausch zwischen den Wassermolekülen erklärt, der unabhängig von Moleküldiffusion der Hydrathüllen auftreten könnte [91, 107, 108, 212].

Eine konstante Temperaturabhängigkeit mit Faktor eins zeigt sich im Vergleich der gemessenen Lithiumionendiffusionskoeffizienten D_{Li} dieser Arbeit zu $D_{Li,\sigma}$, berechnet aus Leitfähigkeitsdaten σ von Nakanishi et al. [98] für die vergleichbare Konzentration $R_H = 7.3$. Diese Daten sind nach Umrechnungen über die Nernst-Einstein-Gleichung also sehr gut vergleichbar und beschreiben eine Kopplung der Lithiumdiffusion zur Leitfähigkeit. Da in

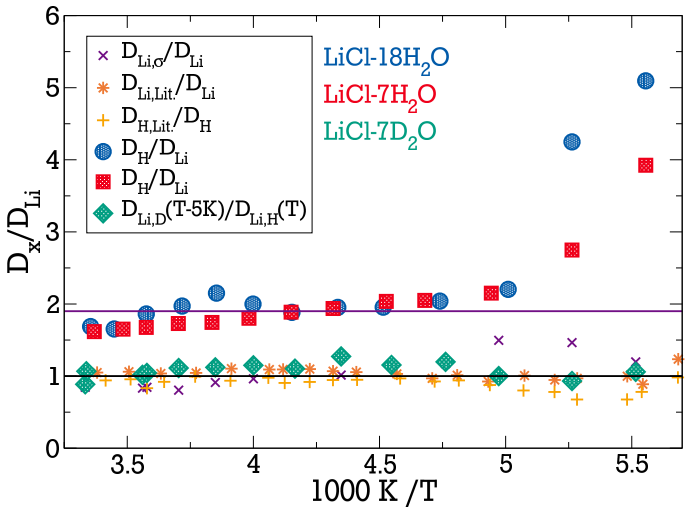

Abbildung 5.12: Die Abbildung zeigt die Verhältnisse der Protonen- zur Lithiumdiffusion für die verschiedenen Proben, wobei für $R_D = 7$ der Isotopeneffekt durch eine Temperaturverschiebung um 5 K berücksichtigt wurde und hier das Verhältnis der Lithiumdiffusion gezeigt wird. (x) ergibt sich aus $D_{Li,\sigma}$, welches über die Nernst-Einstein-Gleichung aus Leitfähigkeitsdaten von Nakanishi et al. für LiCl-7.3H_2O berechnet wurde [98], im Verhältnis zur Lithiumdiffusion der vergleichbaren Probe $R_H = 7$. (*) und (+) vergleichen Diffusion in $R_H = 7$ mit entsprechenden Literaturdaten von Feiweier et al. [108].

die Berechnung des Diffusionskoeffizienten $D_{Li,\sigma}$ auch indirekt die Diffusion der Chlorionen eingeht, ist davon auszugehen, dass diese mit ähnlicher Temperaturabhängigkeit diffundieren [108]. Für $R_H = 7$ stimmen unsere Ergebnisse vollständig mit den Ergebnissen früherer Arbeiten am gleichen System überein [108], was sich über die Verhältnisse $\frac{D_{H,Lit.}}{D_H} = \frac{D_{Li,Lit.}}{D_{Li}} \approx 1$ zeigt.
Um den Isotopeneffekt zwischen $R_D = 7$ und $R_H = 7$ zu untersuchen, wurden die ^{7}Li-Diffusionskoeffizienten über einen entsprechende Temperaturverschiebung der Daten so verschoben, dass eine direkte Vergleichbarkeit über den Koeffizienten $\frac{D_{Li,R_D=7}}{D_{Li,R_H=7}}$ möglich ist. Da dieser $\frac{D_{Li,R_D=7}}{D_{Li,R_H=7}} \approx 1$ bei einer Verschiebung von 5 K ist, lässt sich der Isotopeneffekt auch hier zu einer Temperaturverschiebung vereinfachen, da die Temperaturabhängigkeit vergleichbar bleibt.

5.9 Kopplung lokaler und langreichweitiger Dynamik im Bulk

Nach der bisher getrennten Diskussion wird im folgenden Abschnitt die langreichweitige und lokale Dynamik in Form von Diffusionskoeffizienten D und Korrelationszeiten τ in wässrigen LiCl-Lösungen in Beziehung gesetzt. Dies geschieht mittels der Stokes-Einstein-Beziehung, Gleichung (3.67), und der Stokes-Einstein-Debye-Beziehung, Gleichung (3.70). Zusammengenommen sagen diese theoretischen Ansätze voraus, dass das Produkt $D\tau = \frac{2}{9}R_H^2$ temperaturunabhängig ist, wie es in Gleichung (3.71) postuliert ist.
Mehrere Studien über die Stokes-Einstein-Debye (SED)-Beziehung in wässrigen LiCl-Lösungen

konzentrierten sich auf Protonendiffusivitäten D_{H}, die aus ^{1}H-Diffusionsmessung-en gewonnen wurden. Sie berichteten von einer deutlichen Entkopplung von D_{H} von der Viskosität η, der Leitfähigkeit σ oder der α-Relaxationszeit τ unterhalb von ∼200 K [104, 107, 108]. Dass das Verhältnis $D_{\mathrm{H}}/D_{\mathrm{Li}}$ beim Abkühlen unter diese Temperatur in den hier untersuchten Systemen ebenfalls erheblich ansteigt, siehe Abb. 5.12, steht im Einklang mit diesen Ergebnissen. Wie bereits erwähnt, wurde zur Erklärung dieser Entkopplung z. B. argumentiert, dass die von der Wasserdiffusion unabhängige Protonendiffusion bei niedrigen Temperaturen wichtig wird [91, 107, 108, 212]. Auch dynamische Heterogenitäten, die durch räumlich getrennte verschiedene Spezies mit unterschiedlichen Relaxationszeiten entstehen können, wurden als mögliche Erklärung genannt [213]. Es wird ebenfalls davon ausgegangen, dass ein Zusammenbruch der SED-Beziehung ein allgemeines Merkmal glasbildender Flüssigkeiten im tief unterkühlten Bereich ist [214]. Generell zeigt sich, dass der Diffusionskoeffizient D eine schwächere Temperaturabhängigkeit aufweist als die Scherviskosität, genauer gesagt η/T, oder die Korrelationszeit τ, was zu einem Anstieg des Produktes $D\tau$ bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur T_{g} führt [214].
Vor diesem Hintergrund wird nachfolgend die SED-Relation für wässrige LiCl-Lösungen auf Grundlage der Diffusivitäten D_{H}, D_{Li} und $D_{\mathrm{Li},\sigma}$, die zuvor aus der Leitfähigkeit unter Verwendung der Nernst-Einstein-Relation berechnet wurde [98], und der Rotationskorrelationszeiten $\tau_{\mathrm{p,2H}}$ aus den ^{2}H-NMR-Studien und τ_{DS} aus einer DS-Studie [98] untersucht. Verschiedene Produkte dieser Diffusionskoeffizienten und Korrelationszeiten sind in Abb. 5.13 dargestellt. In dieser Analyse kommt zum Tragen, dass die LiCl-Lösungen im gesamten unterkühlten Bereich nur einen schwachen Isotopeneffekt mit einer Verschiebung von 3-5 K bei vergleichbarer Temperaturabhängigkeit für alle untersuchten Größen aufweisen, einschließlich der Selbstdiffusionskoeffizienten D, der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 und der Glasübergangstemperaturen T_{g}. So können die unterschiedlichen Dynamiken von H_2O- und D_2O-Lösungen berücksichtigt werden, indem die Temperaturskalen hier um 3 K zueinander verschoben werden. Es zeigt sich, dass bei ausreichend hohen Temperaturen alle untersuchten Produkte $D\tau$ im Wesentlichen konstant sind und die vorliegenden NMR- und die früheren Studien eine konsistente Temperaturabhängigkeit ergeben, was durch die Produkte $D_{\mathrm{Li},\sigma}\tau_{\mathrm{p,2H}}$, $D_{\mathrm{H}}\tau_{\mathrm{p,2H}}$ und $D_{\mathrm{Li}}\tau_{\mathrm{DS}}$ angezeigt wird. Diese Beobachtungen zeigen, dass die SED-Beziehung für die LiCl-Lösungen im schwach unterkühlten Bereich gültig ist. Für $D_{\mathrm{H}}\tau_{\mathrm{p,2H}}$ ergibt sich im konstanten Bereich bei hohen Temperaturen über Gleichung (3.71) ein hydrodynamischer Radius für die Wasserbewegung von $R_{\mathrm{H}} \approx 1.7$ Å. Dieser Wert wurde im Rahmen einer Masterarbeit von Sandra Krüger auch für reines D_2O und für das hydrophile Modellpeptid NAGMA in Wasser ermittelt [215], was die Vermutung nahelegt, dass es sich um einen passenden hydrodynamischen Radius in wässrigen Systemen handelt. Dieser wird daher, falls nicht anders angegeben, auch in weiteren Ergebnissen zur Umrechnung von Diffusionskoeffizienten in Korrelationszeiten verwendet.
Im tief unterkühlten Bereich ist das Verhalten anders, $D_{\mathrm{Li},\sigma}\tau_{\mathrm{DS}}$ nimmt unterhalb von ca. 170 K zu. Dieser Anstieg steht im Einklang mit den Ergebnissen für andere glasbildende Flüssigkeiten und deutet darauf hin, dass die SED-Beziehung zusammenbricht, wenn man sich dem Glasübergang nähert [214]. Im Gegensatz dazu beginnt $D_{\mathrm{Li}}\tau_{\mathrm{p,2H}}$ bereits beim Abkühlen unter ∼220 K zu sinken. Im konstanten Bereich bei höheren Temperaturen lässt sich jedoch auch hier für die Lithiumdynamik ein hydrodynamischer Radius $R_{\mathrm{H}} \approx 1.09$ Å extrahieren, welcher nachfolgend ebenfalls zur Umrechnung verwendet wird. Dieser Wert entspricht auch in etwa dem Wert, für den D_{Li} umgerechnet über die SED-Gleichung mit $\tau_{\mathrm{p,\,7Li}}$ übereinstimmt. Aufgrund des begrenzten dynamischen Bereichs der NMR-Diffusometrie kann

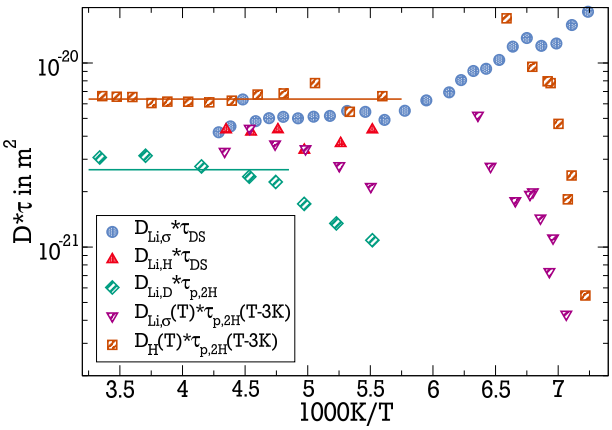

Abbildung 5.13: $D \cdot \tau$ entsprechend der Stokes-Einstein-Debye Beziehung für verschiedene Diffusionskoeffizienten D und Korrelationszeiten τ. Neben den eigenen Messergebnissen D_{H}, D_{Li} und $\tau_{\mathrm{p,2H}}$ wurde $D_{\mathrm{Li},\sigma}$ aus Leitfähigkeitsmessungen sowie τ_{DS} aus DS Messungen aus der Literatur verwendet[98]. Um den Isotopeneffekt zu berücksichtigen, wurden die Daten der deuterierten Probe um 3 K verschoben, wie es auch in T_{g} sichtbar wird. Die konstanten Linien markieren $D\tau$ zur Berechnung des hydrodynamischen Radius R_{H} über Gleichung (3.71).

die Abnahme nicht direkt bis zu T_{g} verfolgt werden, allerdings gibt eine Extrapolation der Daten mittels der VFT-Parameter aus Tabelle 5.4 einen Eindruck des Verlaufs bei tiefen Temperaturen für die nachfolgenden Proben. Eine Abnahme ist für $D_{\mathrm{Li},\sigma}\tau_{\mathrm{p,2H}}$ und $D_{\mathrm{H}}\tau_{\mathrm{p,2H}}$ im tief unterkühlten Bereich zu beobachten. Trotz quantitativer Unterschiede ist dieses Phänomen bei Berücksichtigung eines Isotopeneffekts von 3 K deutlich zu beobachten. Diese Ergebnisse zeigen, dass die ^{2}H-NMR-Zeitkonstanten der Wasserreorientierung eine wesentlich schwächere Temperaturabhängigkeit aufweisen als die mit dem Ladungstransport verbundenen Diffusionskoeffizienten. Diese Schlussfolgerung stützt das obige Argument, dass ^{2}H-NMR in der Nähe von T_{g} nicht mehr auf die Wasserdynamik sensitiv ist, die am Glasübergang strukturell einfriert. Der detaillierte Vergleich von Diffusionskoeffizienten und Korrelationszeiten zeigt, dass die Wasserreorientierung bereits bei einer relativ hohen Temperatur von ∼220 K beginnt, sich vom viskosen Fluss abzukoppeln.

5.10 Diskussion der Ergebnisse

Frühere ^{2}H STE-Analysen beschrieben die Dynamik von Wasser bei niedrigen Temperaturen als großwinklige Reorientierung mit schwacher Anisotropie [138, 146, 163, 176]. Ein solcher Mechanismus ist mit den ^{2}H STE-Daten in dieser Arbeit konsistent, aber detaillierte Einblicke in eine mögliche Anisotropie der Umorientierung sind weder aus früheren noch aus aktuellen Ansätzen verfügbar, da die SGR-Relaxation eine zuverlässige Bestimmung der zugehörigen Restkorrelationen behindert. Die Korrelationszeiten, die für die Reorientierung von Wasser bei niedrigen Temperaturen in Mischungen wie LiCl-Wasser und

Confinement berichtet wurden, stimmen auch gut mit denen überein, die beim Überschreiten des Glasübergangs von hochdichtem amorphem Eis erhalten wurden [211]. Die Autoren der letztgenannten Studie wiesen darauf hin, dass es nicht möglich ist, zu entscheiden, ob die beobachtete Wasserdynamik Rotations- und/oder Translationsbewegungen beinhaltet. Auf der Grundlage des Ergebnisses, dass die Niedertemperatur-Wasserdynamik in allen genannten Systemen sehr ähnlich ist, und der Feststellung, dass sie von der strukturellen Relaxation, die mit dem Glasübergang in verschiedenen Mischungen, einschließlich der vorliegenden Salzlösungen, verbunden ist, entkoppelt ist, kann man daher spekulieren, dass die beobachtete Wasserbewegung als lokalisierte Reorientierung beschrieben werden kann. Auch in der Dissertation von Dr. Melanie Reuhl wurde diese Lokalität für verschiedene Wassermischungen im Bulk und Confinement postuliert [52].
Die Tatsache, dass Ionen- und Wasserdynamik aus der NMR-Analyse von der strukturellen Relaxation entkoppelt, wie sie anhand von τ_{DS} in der DS und Viskosität τ_η in der Literatur gemessen wurde [95, 98], kann verschiedene Ursachen haben. Die NMR-Daten folgen bei tiefen Temperaturen unterhalb 145 K einem anderen Prozess, dessen Ursprung nicht eindeutig ist. Zum einen könnte es sich um einen universellen Wasserprozess handeln, zum anderen, auch ergänzend, könnte es einen Sekundärprozess wie einen β-Prozess darstellen. Die Idee eines β-Prozesses lässt sich dahingehend unterstützen, dass die lokale und langreichweitige Dynamik bereits deutlich oberhalb T_g entkoppeln, der Wechsel der Temperaturabhängigkeit in den Korrelationszeiten allerdings in der Nähe von T_g stattfindet. Eine ergänzende denkbare Erklärung bildet sich über eine mögliche veränderte Struktur der wässrigen Systeme bei tiefen Temperaturen, wie sie mehrfach über verschiedene Experimente wie Röntgen- und Neutronenstreudaten sowie Ramanspektroskopie gemessen wurde [80, 216–221]. Auch MD Simulationen aus den letzten Jahren zeigten dies [222] sowie Protonen-NMR Daten von Mallamace et al. [86]. Das Wasser präferiert dann die Bindung über das Wasserstoffbrückennetzwerk an Stelle der Bindung in den Hydrathüllen des Lithiumions, sodass eine eisartige Phase und damit eine unabhängige Bewegung des Wassers bzw. der Protonen verstärkt auftreten kann und die Entkopplungsmechanismen unterstützt. Auch dies kann ein universelles Verhalten für Wasser in wässrigen Systemen darstellen, wie es Yamanaka et al. für weitere Systeme wie amorphes Eis referenzieren [80], und widerspricht daher nicht der Möglichkeit eines universellen ν-Wasserprozesses bei tiefen Temperaturen.
Eine Erklärung für die Unterschiede der DS- und NMR-Korrelationszeiten unterhalb von 145 K könnten nachfolgende Argumente liefern. Erstens misst DS die Neuausrichtung der molekularen Dipolmomente, so dass es im Gegensatz zu NMR unempfindlich gegenüber Rotationssprüngen um die molekulare Symmetrieachse ist. Daher wird die Diskrepanz aufgelöst, wenn Wasser bei niedrigen Temperaturen eine solche Bewegung ausführt. Dementsprechend berichteten frühere ^{2}H-NMR-Arbeiten an LiCl-D_2O-Lösungen von π-Flips der Wassermoleküle sogar im glasigen Zustand [110]. Die hier vorliegenden ^{2}H-NMR-Daten liefern jedoch keine Beweise für diese Art von Bewegung, da die Restkorrelation in den STE-Messungen $F_\infty \approx 0$ ist, was für π-Flips nicht der Fall ist. Da jedoch von einer Verteilung an möglichen Sprungwinkeln mit einem mittleren Winkel $\gamma \approx 18°$ auszugehen ist, können π-ähnliche Flips anteilig oder eine quasi-freie Umorientierung um die molekulare Symmetrieachse nicht ausgeschlossen werden, da solche Bewegungen dann im Mittel nur geringe Mengen an Restkorrelation hinterlassen würden, die unentdeckt bleiben könnten.
Zweitens zeigen die dielektrischen Verlustpeaks von wässrigen LiCl-Lösungen eine ausgeprägte Verbreiterung beim Abkühlen sowie eine ausgeprägte Hochfrequenzflanke, was

im Gegensatz zu typischen Befunden für unterkühlte Flüssigkeiten steht. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich zwei nicht aufgelöste Relaxationsprozesse trennen, wenn die Temperatur gesenkt wird, und man könnte daher vermuten, dass DS und NMR den langsameren bzw. schnelleren Prozess untersuchen. In Übereinstimmung mit diesem Argument kam ein kombinierter DS- und NMR-Ansatz für eine DMSO-D_2O-Lösung zu eben diesem Schluss, dass die erstere Methode den α-Prozess des Gemischs beobachtet, der mit dem Maximum des dielektrischen Verlusts verbunden ist, während die letztere Methode einen β-Prozess aufgrund von Wasserreorientierung untersucht, der lediglich als Schulter auf der Hochfrequenzflanke des dielektrischen Peaks auftritt [207]. In Abbildung 5.9 wird deutlich, dass die Korrelationszeiten des β-Prozesses in DMSO-D_2O-Lösung gut mit denen der Niedertemperatur-Wasserdynamik in $R_D = 7$ übereinstimmen. Diese Argumentation lässt den Schluss zu, dass ein universeller Wasserprozess als β- bzw. ν-Prozess in der Nähe des dynamischen Übergangs bei $T \approx 145\,K$ beobachtet wird und eine Änderung der Temperaturabhängigkeit bewirkt.
Drittens ist es wichtig zu bedenken, dass DS und NMR Rotationsautokorrelationsfunktionen von Legendre-Polynomen erster bzw. zweiter Ordnung messen. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften dieser Legendre-Polynome ist DS weniger empfindlich gegenüber eingeschränkter Bewegung als NMR. Der dielektrische Verlust von wässrigen LiCl-Lösungen zeigt einen übermäßigen Flügel mit einer außergewöhnlich hohen Amplitude auf der Hochfrequenzflanke, was auf eine lokalisierte Dynamik zurückgeführt wurde [98]. Auch ^{1}H FC-NMR, welches ebenfalls Zugang zur Suszeptibilität bietet, zeigt einen excess wing [208]. Da NMR eine höhere Empfindlichkeit gegenüber eingeschränkter Dynamik aufweist als DS, ist es möglich, dass dieser ungewöhnlich stark ausgeprägte DS-Exzessflügel die NMR-Ergebnisse sogar dominiert und zu den beobachteten kurzen Korrelationszeiten führt. Kombiniert man die obigen zweiten und dritten Argumente, kann man erneut entsprechend spekulieren, dass der hochamplitudige Exzessflügel von wässrigen LiCl-Lösungen eigentlich ein β-Prozess ist, der vom α-Prozess überdeckt wird, wie es für einige reine Glasbildner diskutiert wurde [55].
Es lässt sich nicht vollständig ausschließen, dass die Diskrepanz der DS- und NMR-Daten aus der Tatsache resultiert, dass protonierte bzw. deuterierte Lösungen untersucht und verglichen wurden. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Tieftemperaturdynamik von H_2O und D_2O sowohl in Mischungen als auch in Confinement im Allgemeinen sehr ähnlich ist [28, 146, 163].

5.11 Zusammenfassung Dynamik der Bulk-Systeme

Durch Kombination verschiedener ^{1}H-, ^{2}H- und ^{7}Li-NMR-Methoden wurde die Dynamik von Wasser- und Lithiumionen in wässrigen LiCl-Lösungen untersucht. Die sich daraus ergebenden Relaxationsszeiten und Diffusionskoeffizienten zeigen, dass die Dynamik in LiCl-18H_2O bei Raumtemperatur schneller ist als in LiCl-7H_2O, während die Unterschiede bei Abkühlung unter ∼240 K verschwinden. In Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm ist der letztgenannte Effekt eine Folge der Kristallisation eines Teiles des Wassers bei dieser Temperatur, was zu einem Anstieg der effektiven Salzkonzentration in der flüssigen Phase von LiCl-18H_2O führt, die damit der von LiCl-7H_2O ähnlich wird. Die Tatsache, dass die Dynamik überwiegend unabhängig von der Nennkonzentration im tief unterkühlten Regime für $R > 6$ ist, steht im Einklang mit einem konzentrationsunabhängigen Wert von T_g in die-

sem Molverhältnisbereich [8, 88–94]. Ungewöhnlich bleibt, dass die ^{7}Li-Korrelationszeiten in den protonierten Systemen eine Konzentrationsabhängigkeit zeigen, welche sogar eine Verlangsamung in der wässrigeren Lösung anzeigen. Da es sich in etwa um einen Faktor 3 handelt, der Temperaturverlauf allerdings gleich bleibt, soll diesem Befund keine größere Bedeutung eingeräumt werden. Ein Unterschied in der Dynamik auf Grund von Deuterierung des Wassers ergibt sich lediglich in einer Verschiebung der dynamischen Größen um 3-5 K, ohne jedoch ein qualitativ anderes Verhalten zu bewirken. Daher wird in den nachfolgenden Kapiteln auf die Analyse der deuterierten Probe $R_D = 7$ zurückgegriffen, da hier alle relevanten dynamischen Unterschiede sichtbar werden.
Im schwach unterkühlten Bereich der untersuchten wässrigen LiCl-Lösungen stimmen die Korrelationszeiten und Diffusionskoeffizienten der Wassermoleküle mit denen der Lithiumionen überein, was darauf hindeutet, dass die Dynamik dieser Bestandteile eng miteinander gekoppelt ist, wie man aufgrund der Tatsache erwarten kann, dass ein großer Teil der Wassermoleküle gut definierte Hydratationsschalen um die Lithiumionen bildet. Darüber hinaus sind in diesem Temperaturbereich die lokale und langreichweitige Dynamik direkt miteinander verknüpft, wie durch die Stokes-Einstein-Beziehung beschrieben werden kann. Es ist davon auszugehen, dass die Dynamik in diesem Temperaturbereich der strukturellen Relaxation folgt.
Im Gegensatz dazu treten im tief unterkühlten Bereich verschiedene Entkopplungsphänomene auf. Anders als die Lithiumdiffusivität D_{Li} zeigt die Protonendiffusivität D_H eine schwächere Temperaturabhängigkeit als andere Messgrößen der glasartigen Dynamik. Eine solche verstärkte Protonenbewegung wurde auch von früheren Arbeiten berichtet und auf einen von der Wassermobilität unabhängigen Protonentransport zurückgeführt [91, 108, 212].
Durch die Kombination der verschiedenen NMR-Methoden konnten die Zeitkonstanten der lokalen und langreichweitigen Dynamik über etwa zwölf Größenordnungen hinweg bestimmt werden. Es zeigt sich ein dynamischer Übergang bei ∼145 K. Während die NMR-Korrelationszeiten oberhalb dieses dynamischen Übergangs eine VFT-Temperaturabhängigkeit aufweisen, folgen sie darunter einem Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0.45 eV. Bei $T > 145$ K stimmen die Ergebnisse in angemessenem Umfang mit Ergebnissen aus früheren Messungen der Scherviskosität und der dielektrischen Spektren für die glasartige Verlangsamung von wässrigen LiCl-Lösungen überein, was sich unter anderem mit der Gültigkeit der Stokes-Einstein-Debye-Relation in diesem Temperaturbereich nachweisen lässt [8, 85, 95, 98]. Die Daten in dieser Arbeit liefern jedoch keine Hinweise auf Änderungen der Dynamik bei 210-230 K, explizit gibt es keine Hinweise auf einen berichteten fragil-stark-Übergang [101] oder eine α-β-Aufspaltung, wie sie ebenfalls in der Literatur postuliert wurde [105, 106]. Bei $T < 145$ K entkoppeln die NMR-Korrelationszeiten deutlich von den strukturellen Relaxationszeiten, die dem Glasübergang folgen. Detaillierte Analysen von ^{2}H- und ^{7}Li STE-Experimenten zeigten, dass in diesem Temperaturbereich eine entkoppelte Wasserreorientierung auftritt. Interessanterweise stimmen die Korrelationszeiten dieser Wasserdynamik in LiCl-7D_2O gut mit denen der Niedertemperatur-Wasserdynamik in anderen Mischungen, Cofinement und sogar in amorphem Eis mit hoher Dichte überein, was darauf schließen lässt, dass ein universeller Wasserprozess in den wässrigen LiCl-Lösungen zu beobachten ist, der β-Prozess-Charakter haben könnte und somit mit dem ν-Prozess anderer wässriger Systeme in Verbindung gebracht werden kann.

6 Dynamik von LiCl-Lösungen in Silica-Nanoporen

Bevor der Einfluss funktionalisierter Nanoporen auf die Ionen- und Wasserdynamik untersucht werden kann, gilt es, den grundsätzlichen Einfluss von Confinement auf die Bulksysteme in dieser Arbeit zu analysieren. Daher liegt der Fokus zunächst auf dem Einfluss von

- Porenpräparation (mit oder ohne Freeze-Pump-Thaw),
- Isotopeneffekt (Protonierung versus Deuterierung),
- Porengrößenabhängigkeit (Porendurchmesser-Variation)

auf die dynamischen Eigenschaften von wässrigen LiCl-Lösungen. Neben dem Vergleich untereinander wird auch, wo nötig, der Unterschied zum Verhalten im Bulk dargestellt. Bereits vorgestellte und diskutierte Daten werden gegebenenfalls in Grau oder als kleinere/schwächere Symbole/Linien markiert. Da in Kapitel 5 gezeigt wurde, dass bis auf einen Temperaturunterschied von 3-5 K kein dynamischer Unterschied zwischen deuterierter und protonierter Lösung gegeben ist, wird nun, wenn nicht anders angegeben, größtenteils LiCl-7D_2O verwendet. Sonst wird die Verwendung von LiCl-7H_2O mit „H“ hinter der Probenbezeichnung markiert.

6.1 Einfluss von FPT auf die Confinement-Proben

Um sicherzustellen, dass für die NMR-Messungen in Confinement ein ausreichend großes Zeitfenster zur Verfügung steht, wurde auch hier der Einfluss des FPT-Verfahrens auf die Relaxationszeiten untersucht. Im Gegensatz zu den Ergebnissen im Bulk (siehe Kapitel 5.3) lässt sich in den Confinementproben ein deutlicher Unterschied erkennen, wie beispielhaft in Abbildung 6.1 gezeigt. Während der Einfluss bei hohen Temperaturen vernachlässigbar ist, verstärkt sich dieser für tiefe Temperaturen und führt zu Relaxationszeiten, die bei Anwendung von FPT bis zu einem Fakor 20 länger sind. Da dieses Verfahren molekularen Sauerstoff entzieht, welcher im Rahmen der längeren und komplexeren Probenpräparation in den Confinementproben vorhanden sein kann, entfällt ein Relaxationskanal und die Relaxationszeiten sind unabhängiger von solchen Effekten und damit länger. Die längeren T_1-Zeiten erlauben dann durch das größere Messfenster eine bessere Untersuchung der Dynamik bei tiefen Temperaturen unterhalb des T_1-Minimums und vor allem auch in der Nähe von T_g. Dass es diesen deutlichen Effekt im Gegensatz zu den Bulkproben gibt, steht auch in Einklang mit Literaturergebnissen von D'Agostino et al. [223], die ebenfalls einen Einfluss paramagnetischer Komponenten auf die Relaxationszeiten in porösen Materialien publiziert haben.

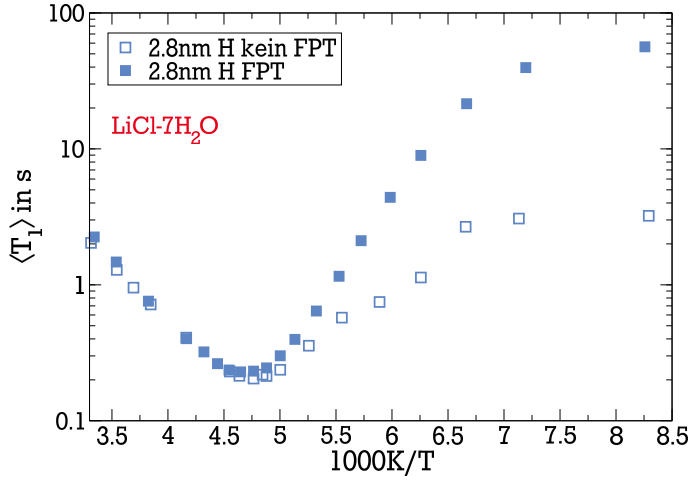

Abbildung 6.1: Einfluss des FPT-Verfahrens auf die Confinement-Dynamik anhand der ^{7}Li $\langle T_1 \rangle$-Messungen für $R_\mathrm{H} = 7$ beispielhaft dargestellt in 2.8nm MCM-41.

Entsprechend dieses Ergebnisses sind alle nachfolgenden Ergebnisse in Confinement ausschließlich unter Anwendung des FPT-Verfahrens bei der Probenpräparation entstanden.

6.2 Einfluss des Isotopeneffektes auf die Confinement-Proben

Während es in den Bulkproben bis auf eine Temperaturverschiebung um 3-5 K keinen Einfluss des Isotopeneffektes gab, wurde dies auch für die Confinementproben untersucht. Abbildung 6.2 zeigt den Isotopeneffekt für die 2.8 nm- und 3.7 nm-Probe anhand der mittleren ^{7}Li-Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$. Auch hier zeigt sich, dass die Dynamik gut vergleichbar ist und sich der Isotopeneffekt primär in einer Temperaturverschiebung bemerkbar macht. Während es sich in der 3.7 nm-Probe wie im Bulk ebenfalls um eine Verschiebung um 3 K hin zu langsamerer Dynamik für die deuterierte Probe handelt, ist dies im Falle der 2.8 nm-Probe invertiert und schiebt um 4 K hin zu niedrigeren Temperaturen. Es ist also möglich, dass eine starke geometrische Einschränkung wie durch die kleinste Pore einen kleinen Effekt zumindest bezüglich der Position des Minimums hat, die Form des $\langle T_1 \rangle$-Verlaufs ist in beiden Proben jedoch sehr ähnlich und unterscheidet sich nicht wesentlich im protonierten zum deuterierten Fall. Da es sich um Temperaturverschiebungen um ± 4 K handelt und die Temperaturabhängigkeit qualitativ vergleichbar bleibt, ist in den nachfolgenden Messungen nicht damit zu rechnen, dass es bis auf eine Temperaturverschiebung zu einem Einfluss auf die Dynamik kommt. Daher wird im Folgenden wie bereits erwähnt der Fokus auf die deuterierten Proben gelegt.

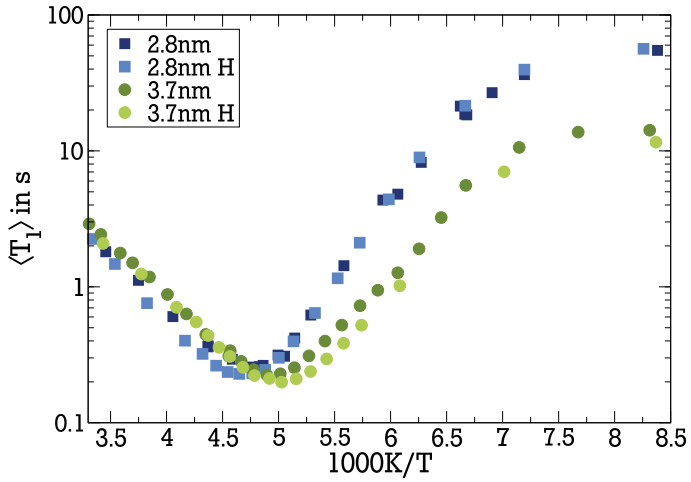

Abbildung 6.2: Einfluss des Isotopeneffektes auf die Confinement-Dynamik anhand der ^{7}Li-$\langle T_1 \rangle$-Messungen beispielhaft dargestellt in 2.8nm und 3.7nm MCM-41.

Die nachfolgenden Ergebnisse zur lokalen und langreichweitigen Ionen- und Wasserdynamik in den unmodifzierten Confinementsystemen sowie entsprechende Passagen in Kurzzusammenfassung, Einleitung und Kapitel 2 sind eng an die Publikation „NMR studies on the influence of silica confinements on local and diffusive dynamics in LiCl aqueous solutions approaching their glass transitions“, S. Schneider, C. Säckel, M. Brodrecht, H. Breitzke, G. Buntkowsky und M. Vogel, *J. Chem. Phys.*, **2020**, 153, 244501 und die Publikation „Local and diffusive dynamics of LiCl aqueous solutions in pristine and modified silica nanopores“ , S. Schneider, M. Brodrecht, H. Breitzke, T. Wissel, G. Buntkowsky, H.S. Varol, R. Brilmayer, A. Andrieu-Brunsen und M. Vogel, *J. Chem. Phys.*, **2022**, 157, 034503 angelehnt.

6.3 DSC-Messungen

Die DSC-Messungen wurden analog zu den in Kapitel 5.1 gezeigten Verfahren für die Bulk-Proben durchgeführt. Da die thermodynamischen Eigenschaften der Lithiumchlorid-Wasser-Mischung in Confinement unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen in keinem Phasendiagramm analysiert wurden, wird in diesen Messungen auch ein mögliches Kristallisationsverhalten untersucht. DSC-Messungen ergeben unter anderem die Glasüber-

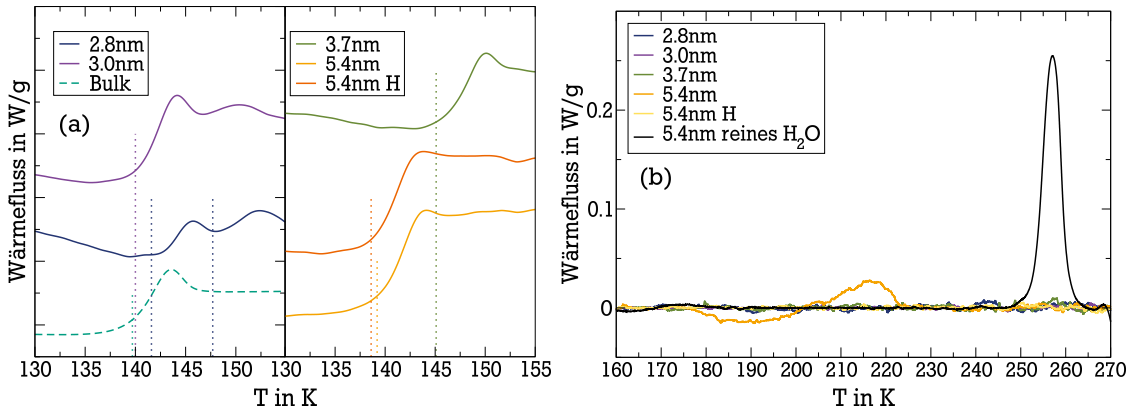

Abbildung 6.3: DSC-Thermogramme, die (a) die Glasübergangstemperaturen T_g bei Heizrate 10 K/min und (b) den Schmelzpunkt T_m für $R_D = 7$ in Confinement aus Heizkurven mit Rate 5 K/min zeigen. Bis auf 5.4 nm gibt es keine Kristallisation in den Proben, dort minimales kaltes Gefrieren im Vergleich zu reinem H_2O in gleichem Confinement [164]. 5.4nm H gilt als Referenz für den möglichen Einfluss des Isotopeneffektes durch $R_H = 7$, welcher aber vernachlässigbar ist. Die gepunkteten Linien zeigen die Glasübergänge an. Alle Kurven wurden einer Baselinekorrektur unterzogen.

gangstemperaturen T_g der LiCl-7D_2O-Mischung in Confinement. Abbildung 6.3 zeigt die Thermogramme aus Heizkurven mit einer Rate von (a) 10 K/min zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur und (b) 5 K/min zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens. In der kleinen 2.8 nm-Pore und der 3.7 nm-Probe unterscheidet sich der Glasübergang vom Verhalten im Bulk. In den Poren mit einem Durchmesser von 3.7 nm verschiebt sich T_g um etwa 6 K zu höheren Temperaturen, während die Glasstufe in den kleinsten Poren mit $d = 2.8$ nm unscharf und möglicherweise bimodal mit Anfängen bei 142 K und 148 K ist. In den größeren Poren zeigen sich etwas deutlichere Glasübergangsstufen, wobei der Vergleich zur 2.8 nm-Probe durch die Zweistufigkeit schwierig ist. Die Glasübergangstemperaturen T_g für die 3.0 nm- und 5.4 nm-Probe betragen ∼140 K (siehe Tab. 6.1), in Übereinstimmung mit dem Wert für die LiCl-7D_2O-Bulklösung $T_g = 139.7$ K. Für die kleinen Porendurchmesser zeigen die DSC-Messungen keine klaren Trends, was auch an der teilweisen Bimodalität liegt, sodass eindeutige Confinementeffekte nicht extrahiert werden können. Die 5.4 nm H-Probe zeigt den möglichen Isotopeneffekt zwischen $R_D = 7$ und $R_H = 7$ exemplarisch auf. Dieser verschwindet faktisch im Confinement, sodass auch auf Grund dieser Beobachtung im weiteren Verlauf dieser Arbeit lediglich $R_D = 7$ verwendet werden kann. Abbildung 6.3 (b) zeigt die Thermogramme zwischen 160-270 K, wo flüssig-fest-Phasenübergänge auftreten können. Es zeigt sich, dass für den größten Porendurchmesser 5.4 nm schwache endotherme

Tabelle 6.1: Glasübergangstemperaturen T_g und Schmelzpunkt T_m für $R_D = 7$ in Confinement aus Heizkurven mit Raten von 10 K/min bzw. 5 K/min. 5.4nm H gilt als Referenz für den möglichen Einfluss des Isotopeneffektes durch $R_H = 7$, welcher aber vernachlässigbar ist.

Probe	T_g in K	T_m in K
2.8nm	141.6 / 147.7	—
3.0nm	140.0	—
3.7nm	145.1	—
5.4nm	139.2	204.1
5.4nm H	138.6	—
Bulk	139.7	—

und exotherme Wärmeströme im Temperaturbereich zwischen 180-220 K auftreten und somit ein minimaler Schmelzpeak bei ∼204 K sichtbar wird. Ein Vergleich mit den Ergebnissen für reines H_2O in der 5.4 nm großen Pore zeigt jedoch, dass die kalorimetrischen Signale für $R_D = 7$ schwach sind und daher nur ein sehr geringer Teil der Salzlösung gefriert, was keinen wesentlichen Einfluss auf die Dynamik nehmen sollte. Es muss sich zudem um kaltes Gefrieren handeln, da nach Überprüfung der Kühldurchgänge dort nachweislich keinerlei Kristallisation stattgefunden hat (siehe Abbildung 7.2 im nachfolgenden Kapitel). Die kalorimetrischen Signale in Abbildung 6.3 (b) zeigen, dass auf das kalte Gefrieren ein Schmelzen in den größten Poren folgt. Dieses Verhalten zeigt sich, wenn die beim Abkühlen entstandene amorphe Struktur beim Erwärmen mobil genug wird, um zu kristallisieren und bei weiterer Temperaturerhöhung schmilzt. Auch Longinotti et al. fanden für LiCl-Wasser in Silicaglas für größere Porendurchmesser kaltes Gefrieren [14]. Die Porendurchmesser bis 3.7 nm übermittelten im genannten Temperaturbereich keine kalorimetrischen Signale, in diesen kleinen Nanoporen findet also in Einklang mit der Literatur keine Kristallisation statt [14].

6.4 pH-Wert-Bestimmung

Um den Einfluss der Poreneigenschaften auf den pH-Wert zu untersuchen, wurden verschiedene Mengen der Silicapartikel in $R_D = 7$ gelöst und anschließend entsprechend dem in 4.2.6 beschriebenen Vorgehen der pH-Wert der überschüssigen Lösung außerhalb der Silicaporen mit einem pH-Meter analysiert [1]. Die Ergebnisse für die verschiedenen Silicamaterialien und -konzentrationen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst und in Abbildung 6.4 grafisch dargestellt. Im stark verdünnten Zustand nähern sich die Werte dem pH = 6.5 der reinen LiCl-7D_2O-Lösung an, wobei dies für die größeren Porendurchmesser am deutlichsten stattfindet. Dies ist zu erwarten, da dann die überschüssige Salzlösung die pH-Wert-Messung, die sowieso außerhalb der Poren stattfindet, dominiert. Mit steigender Konzentration an Silicamaterial sinkt der pH-Wert und es wird pH = 2.9 − 3.2 für die untersuchten Confinements bei Füllgraden von 2000 % erreicht. Hier zeigt sich ein Trend zu weniger sauren Werten für größeres Confinement. Dies lässt sich dadurch erklären, dass mit der Variation des Porendurchmessers auch eine Änderung der spezifischen inneren

[1] Die Messungen wurden von Dr. Samet Varol in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Andrieu-Brunsen am Fachbereich Chemie an der TU Darmstadt durchgeführt.

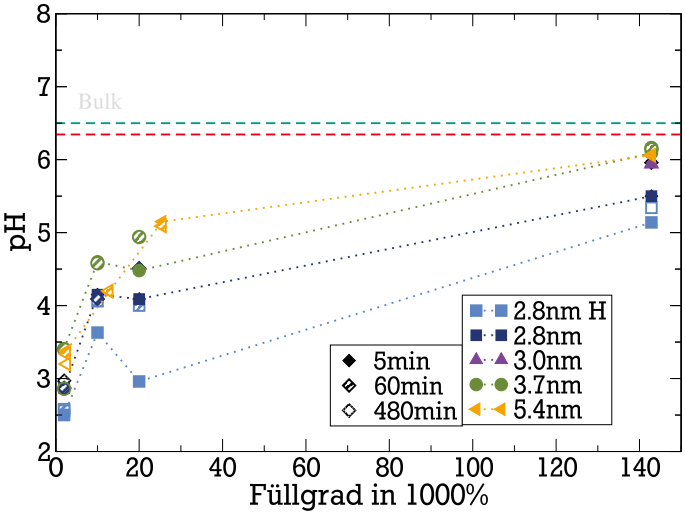

Abbildung 6.4: pH-Werte von $R_D = 7$ als Funktion des Füllgrades in den untersuchten Systemen. Gefüllte/gestreifte/offene Symbole zeigen jeweils die Ergebnisse des pH-Meters nach 5/60/480 min nach Probenpräparation. Der Füllgrad ist über das Porenvolumen, angegeben in Tabelle 4.1, definiert, wobei eine Füllung entsprechend dem Porenvolumen dem Füllgrad 100 % entspricht.

Oberfläche stattfindet und die größeren Nanoporen eine kleinere spezifische Oberfläche haben und daher weniger saure Silanolgruppen aufweisen, die zum pH-Wert beitragen, siehe Tabelle 4.1. Die Ergebnisse der Messungen zeigen außerdem, dass die pH-Werte nach der Probenvorbereitung mehrere Stunden lang mit kleinen Schwankungen unverändert blieben. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, da so auch unter diesem Aspekt einer vielfachen Nutzung der Proben über den gesamten Zeitraum dieser Arbeit nichts im Wege stand. Untersucht man den pH-Wert in der protonierten Lösung, zeigt sich neben der Verschiebung hin zu niedrigeren pH-Werten, wie sie auch im Bulk auftritt, kein besonderer Effekt, sodass auch auf Grund dieses Ergebnisses die primäre Untersuchung der deuterierten Lösung in Confinement ausreichend ist.

[2] *Für die 5.4 nm Pore ist aufgrund eines Ablesefehlers bei der Berechnung der tatsächliche Füllgrad in den Messungen jeweils 27.58 % höher, entsprechend 10 000 % → 12 758 % etc.

Tabelle 6.2: Mit einem pH-Meter gemessene pH-Werte bei verschiedenen Konzentrationen an Silicapartikeln. Die „Wartezeit“ beschreibt die Zeit zwischen Probenpräparation und Messung. Der „Füllgrad“ beschreibt die Füllung der entsprechenden Poren anhand ihres Porenvolumens.[2] Die wichtigsten Trends für stark verdünnte Lösungen sind fett abgebildet, die Ergebnisse konzentrierter Proben in kursiv jeweils nach 6h Wartezeit, da so eine Äquilibrierungszeit in jedem Fall gegeben war.

		Füllgrad			
		verdünnt			***konzentriert***
Probe	Wartezeit	142 857%	20 000 %*	10 000 %*	2 000 %*
2.8nm	5 min	5.50±0.07	4.09±0.01	4.15±0.01	2.87±0.01
	60 min	–	4.51±0.04	4.09±0.03	2.870±0.003
	480 min	**5.96±0.02**	—	—	***2.970±0.003***
2.8nm H	5 min	5.14±0.04	2.96±0.04	3.36±0.02	2.50±0.02
	60 min	—	4.00±0.03	4.06±0.17	2.56±0.01
	480 min	**5.34±0.06**	—	—	***2.58±0.04***
3.0nm	5 min	5.95±0.04	—	—	—
	60 min	–	—	—	—
	480 min	**5.94±0.04**	—	—	—
3.7nm	5 min	6.09±0.04	4.48±0.05	4.60±0.02	3.41±0.02
	60 min	6.16±0.04	4.94±0.03	4.58±0.03	3.40±0.01
	480 min	**6.14±0.03**	—	—	***2.86±0.01***
5.4nm*	5 min	6.06±0.03	5.15±0.04	4.19±0.05	3.38±0.01
	60 min	—	5.09±0.05	4.20±0.17	3.34±0.03
	480 min	**6.06±0.03**	—	—	***3.20±0.11***
Bulk		**6.50±0.08**			

6.5 Lokale Dynamik: SGR-Ergebnisse

Um die lokale Dynamik in Confinement zu untersuchen, wurden zunächst ^{2}H- und ^{7}Li-SGR-Messungen durchgeführt. Abbildung 6.5 zeigt den Magnetisierungsaufbau von ^{2}H und ^{7}Li für verschiedene Porendurchmesser und charakteristische Temperaturen. Für ^{2}**H** findet ein einstufiger Magnetisierungsaufbau bei hohen und niedrigen Temperaturen statt, während die Magnetisierung $M(t)$ bei mittleren Temperaturen zweistufig ist. Dies wird durch die Verwendung von ein- oder zweistufigen SGR-Funktionen beim Fit der experimentellen Daten mit Gleichung (3.26) in den jeweiligen Temperaturbereichen berücksichtigt. Die Beobachtung nebeneinander bestehender schneller ($T_{1,\mathrm{s}}$) und langsamer ($T_{1,\mathrm{l}}$) SGR-Zeiten bei mittleren Temperaturen deutet auf eine deutliche Bimodalität der Wasserdynamik hin, die auf der Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus $M(t)$ fortbesteht und in den kleinen Poren mit einem Durchmesser von $d = 2.8\,\mathrm{nm}$ besonders ausgeprägt ist. Für ^{7}**Li** ist die SGR in allen Confinements oberhalb von 170 K monoexponentiell. Im Gegensatz dazu zeigt sich ein porengrößenabhängiges Verhalten, aber keine klare Bimodalität bei niedrigeren Temperaturen.

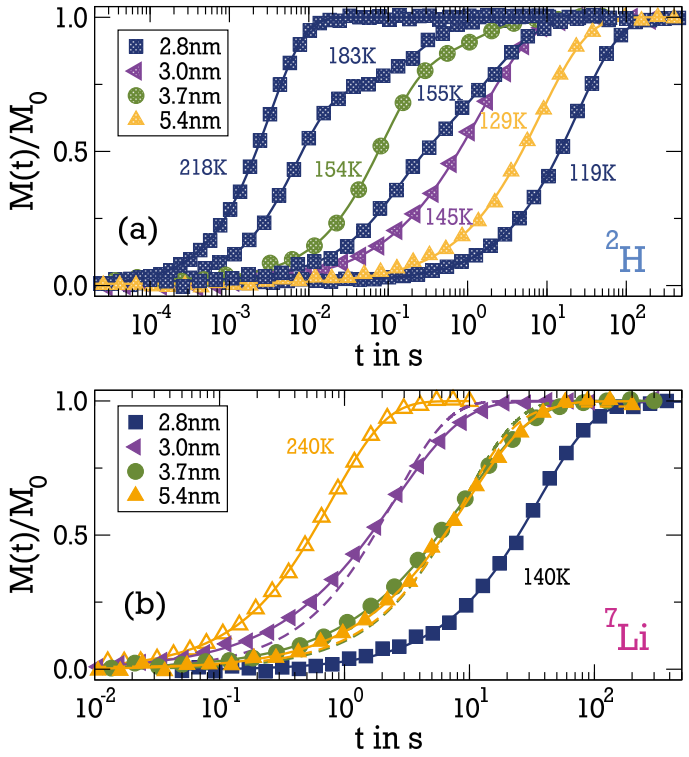

Abbildung 6.5: Normierte Magnetisierungsaufbaukurven $M(t)/M_0$ für LiCl-7D_2O in unmodifiziertem Confinement bei verschiedenen Durchmessern d: (a) ^{2}H-Kurven bei verschiedenen Temperaturen (b) ^{7}Li-Daten bei 140 K für alle Proben und zusätzlich bei 240 K für $d = 5.4$ nm. Fits nach Gleichung (3.26) sind als durchgezogene Linien eingezeichnet. Für ^{2}H wurde bei hohen und tiefen Temperaturen ein einstufiger Fit verwendet, während bei mittleren Temperaturen ein zweistufiger Fit passend ist. Für ^{7}Li ist ein einstufiger Fit für alle Temperaturen ausreichend, jedoch treten für $d = 3.0 - 5.4$ nm Streckungsparameter $\beta_1 < 1$ zwischen $\beta_1 = 0.77 - 0.83$ auf. Hier wurde zum Vergleich ein exponentieller Fit mit $\beta_1 = 1$ als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Ein Fit der Daten für verschiedene Durchmesser d bei einer Temperatur von 140 K mit einer gestreckten exponentiellen SGR-Stufe ergibt nicht nur unterschiedliche T_1-Zeiten, sondern auch unterschiedliche Streckungsparameter $\beta_1 \leq 1$, was darauf hindeutet, dass auch die Lithiumionendynamik zumindest in einigen der untersuchten Poren heterogen ist. Hier ist zu beachten, dass der Begriff Lithiumdynamik wie bereits in Kapitel 5 erwähnt sowohl eine translative Bewegung des Lithiumions als auch eine Umordnung seiner Hydratationsschale umfassen kann, wobei beide Prozesse vermutlich stark gekoppelt sind.

Als nächstes werden die ^{2}H- und ^{7}Li-SGR-Parameter vorgestellt, die für $R_D = 7$ in den verschiedenen Confinementproben in einem weiten Temperaturbereich aus Fits mit Gleichung (3.26) erhalten wurden. Die mittleren SGR-Zeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Über das mittlere T_1 kann eine Nichtexponentialität der SGR-Stufen bei niedrigen Temperaturen berücksichtigt werden, die entsprechenden Streckungsparameter $\beta_{1,n}$ sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die T_1-Minima, bei denen τ die Bedingung $\omega_0 \tau \approx 0.6$ erfüllt, befinden sich für die Ionen- und Wasserdynamik im Hochtemperaturbereich, in dem

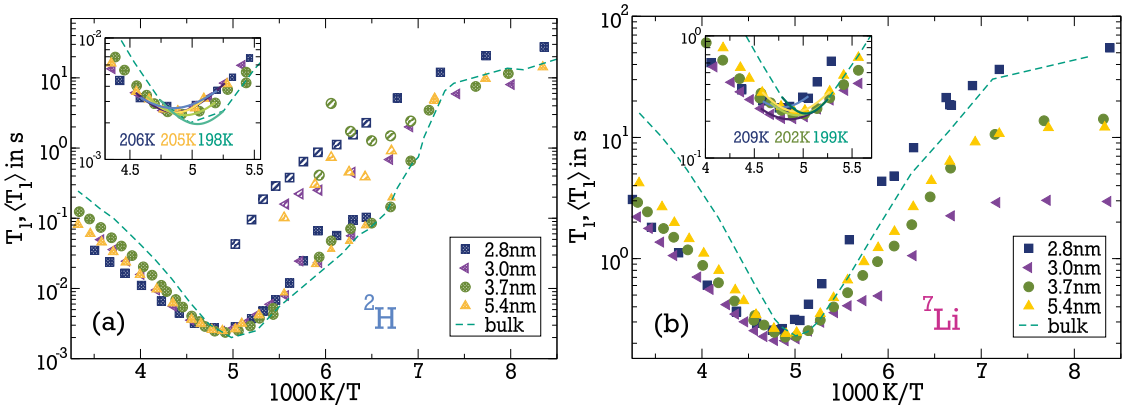

Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten für LiCl-7D_2O im Bulk [169] und in Confinement bei verschiedenen Porendurchmessern: (a) ^{2}H und (b) ^{7}Li. Im Falle der ^{2}H-Zeiten kann zwischen schneller ($\langle T_{1,s}\rangle$) und langsamer ($\langle T_{1,l}\rangle$) SGR bei mittleren Temperaturen unterschieden werden, was als volle und gestreifte Symbole dargestellt wird. Der Inset zeigt in beiden Fällen den Ausschnitt um das T_1-Minimum. Die durchgezogenen Linien zeigen Parabelfits an die Minimumregion, die Zahlen zeigen Minimumtemperaturen für Bulk und kleinste und größte Pore.

$\langle T_{1,n}\rangle \equiv T_1$ und einfach exponentielle SGR-Kurven auftreten. Für beide Kerne treten die T_1-Minima in den Confinements bei etwas höheren Temperaturen auf als im Bulk, was auf eine Verlangsamung der Dynamik in Confinement hinweist. In Abbildung 6.6 (a), besser sichtbar im Inset, erfolgt für ^{2}**H** eine deutliche Verlangsamung in den Poren mit einer Temperaturverschiebung bis zu 8 K, allerdings gibt es innerhalb der verschiedenen Confinements keine klare Porendurchmesserabhängigkeit. Dies könnte erste Hinweise liefern, dass in allen Porensystemen eine Komponente vergleichbarer Wasserdynamik vorherrscht, die in diesem Temperaturbereich dominiert, jedoch im Vergleich zum reinen Bulk eine schwache Verlangsamung erfährt. Die Minimumwerte sind zur leichteren Orientierung auch in Tabelle 6.3 dargestellt. Im Inset in Abbildung 6.6 (b), der sich auf den Minimumbereich konzentriert, sowie in Tabelle 6.3 zeigt sich, dass das Minimum für die ^{7}**Li** Ionendynamik ebenfalls um bis zu 10 K zu höheren Temperaturen schiebt. Dabei ergibt sich die größte Verlangsamung für die kleinste Pore und der Grad der Verlangsamung folgt der Verringerung des Porendurchmessers, sodass kleinere Porendurchmesser hier auf eine entsprechend verlangsamte lokale Ionendynamik hinweisen.

Oberhalb der T_1-Minima zeigen die Confinementproben kürzere ^{2}H- und ^{7}Li-SGR-Zeiten als die Bulklösung, was mit der Verlangsamung der molekularen Dynamik innerhalb der Poren übereinstimmt und in etwa der Porengrößenabhängigkeit folgt, indem kleine Poren eine größere Verlangsamung erfahren. Dementsprechend sind bei Raumtemperatur in den engsten Poren mit $d = 2.8$ nm die ^{2}H- und ^{7}Li-T_1 um einen Faktor ∼5 langsamer als im Bulk. Unterhalb der T_1-Minima zeigt sich eine komplexe SGR, einschließlich eines nichtexponentiellen Verhaltens. Für ^{2}**H** wird in Abbildung 6.6 (a) deutlich, dass die Bimodalität der SGR in den untersuchten Proben bei verschiedenen Temperaturen einsetzt, mit der höchsten Temperatur für die 2.8 nm-Pore. Dies könnte, wie in den Magnetisierungsaufbaukurven angedeutet, ebenfalls ein Indiz dafür sein, dass bei den kleinsten verwendeten Porendurchmessern ein signifikanter größerer Anteil verlangsamter Wassermoleküle entsteht, der sich

Tabelle 6.3: ^{7}Li- und ^{2}H-T_1-Minimum der Confinementproben, ermittelt über Parabelfits an die Daten um das Minimum.

Probe	T in K	^{7}Li T_1-Min in s	Probe	T in K	^{2}H T_1-Min in ms
2.8nm	209 ± 1	0.26 ± 0.01	2.8nm	206 ± 1	2.6 ± 0.1
3.0nm	206 ± 1	0.21 ± 0.01	3.0nm	206 ± 1	2.5 ± 0.1
3.7nm	202 ± 1	0.22 ± 0.01	3.7nm	202 ± 1	2.3 ± 0.1
5.4nm	203 ± 1	0.24 ± 0.01	5.4nm	205 ± 1	2.4 ± 0.1
Bulk	199 ± 1	0.23 ± 0.01	Bulk	198 ± 1	2.0 ± 0.1

durch eine entsprechend große Signalamplitude frühzeitig von der schnellen Komponente trennen lässt. Die SGR-Zeiten der schnellen Stufe $\langle T_{1,s} \rangle$ ähneln denen der Bulklösung und setzen das Hochtemperaturverhalten der Confinementproben unabhängig vom Porendurchmesser fort. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich um eine Wasserspezies handelt, die in der Porenmitte bulkähnliche Dynamik ausführen kann und den Einfluss der Porenwände nicht oder vernachlässigbar wenig spürt. Im Gegensatz dazu hängen die SGR-Zeiten der langsamen Stufe $\langle T_{1,l} \rangle$ von der Porengröße ab und sind um 1 bis 2 Größenordnungen länger, was auf eine langsamere Wasserspezies hindeutet. Auch hier gilt, dass der kleinste Porendurchmesser in etwa die stärkste Verlangsamung erfährt. In diesem Zusammenhang kann erneut erwähnt werden, dass wie in Abbildung 6.5 sichtbar diese Probe die ausgeprägteste langsame Komponente mit der größten Amplitude aufweist, was sich in der geringeren Streuung der Messdaten in Abbildung 6.6 (a) bemerkbar macht. Die Porengrößenabhängigkeit mit größter Verlangsamung in der kleinsten Pore deutet darauf hin, dass es sich bei der langsamen Komponente um eine Wasserspezies handelt, die an den Porenwänden den Einfluss des Confinements deutlich spürt und in den kleinsten Poren entsprechend dominiert. Für ^{7}**Li** hängen die Tieftemperaturwerte von $\langle T_1 \rangle$ nicht systematisch von den Porendurchmessern ab. Aufgrund der Tatsache, dass das gyromagnetische Verhältnis dieses Kerns um einen Faktor ∼2.5 höher ist, kann trotz FPT-Anwendung nicht ausgeschlossen werden, dass paramagnetische Verunreinigungen in Kombination mit schneller Spindiffusion, d.h. Flip-Flop-Prozesse der Spins, die SGR von ^{7}Li beeinflussen, wenn die Ionendynamik bei niedrigen Temperaturen langsam ist.

Die Streckungsparameter in Abbildung 6.7 bestätigen, dass ^{2}H- und ^{7}Li-SGR bei hinreichend hohen Temperaturen monoexponentiell sind ($\beta_{1,n} \equiv \beta_1 \approx 1$), in Übereinstimmung mit der Erwartung für Dynamik in Flüssigkeiten, wo bei hohen Temperaturen auch über eventuell mehrere vorliegende Komponenten gemittelt wird. Für ^{2}**H** in (a) gilt im mittleren Temperaturbereich trotz größerer Streuung, dass weitgehend unabhängig vom Porendurchmesser die schnelle SGR-Stufe exponentiell ($\beta_{1,s} \approx 1$) und die langsame SGR-Stufe nicht-exponentiell ($\beta_{1,l} \approx 0.6$) ist. Die Streuung ergibt sich aus der Amplitude der langsamen Stufe, sichtbar in Abbildung 6.5 (a), die in den meisten Fällen sehr klein ausfällt und daher zu entsprechenden größeren Unsicherheiten führen kann. Die schnelle Spezies setzt also das Hochtemperaturverhalten auch in Bezug auf den Streckungsparameter fort, während die langsame Komponente andere Eigenschaften aufweist. Bei niedrigen Temperaturen werden die beiden ^{2}H-SGR-Stufen nicht mehr aufgelöst, sondern es kommt zu einem gestreckten exponentiellen Aufbau der Magnetisierung mit $\beta_1 \approx 0.75$. Wie bereits erwähnt, ist die SGR von ^{7}**Li** in Abbildung 6.7 (b) nicht bimodal, aber abhängig von der Porengröße unterhalb von 170 K: Während das kleinste Confinement exponentiell im gesamten Temperaturbereich ist ($\beta_1 \approx 1$), sind die anderen Poren nichtexponentiell ($\beta_1 < 1$).

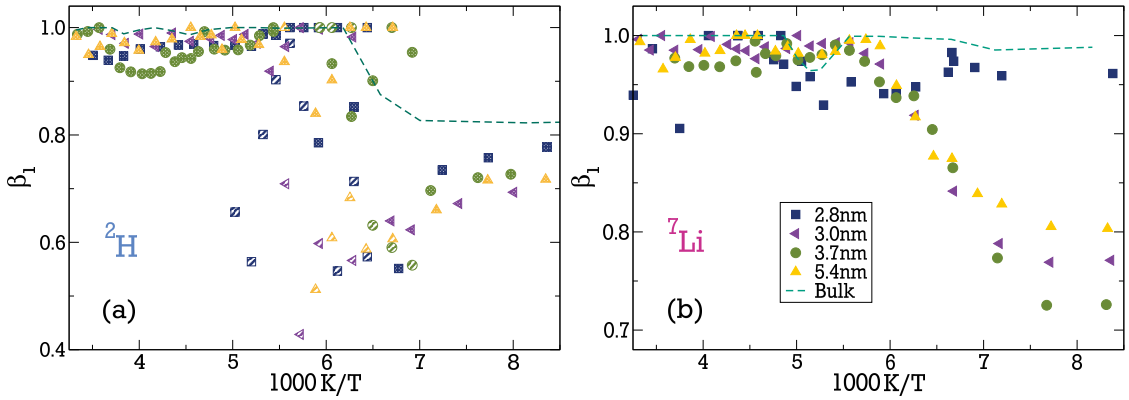

Abbildung 6.7: Temperaturabhängige Streckungsparameter β_1 für (a) ^{2}H und (b) ^{7}Li SGR-Stufen von $R_D = 7$ in Bulk [169] und Confinement bei verschiedenen Porendurchmessern. Sie ergeben sich aus Fits der ^{2}H and ^{7}Li NMR Aufbaukurven $M(t)$ ermittelt aus Gleichung (3.26). Für die bimodale ^{2}H-SGR im mittleren Temperaturbereich sind die verschiedenen Streckungsparameter der schnellen ($\beta_{1,s}$) und langsamen ($\beta_{1,l}$) Komponente als volle und gestreifte Symbole dargestellt.

Um diese Ergebnisse auch in Beziehung zur Form von $M(t)$ zu setzen, geht man davon aus, dass Verteilungen von Korrelationszeiten τ im Allgemeinen zu Verteilungen von SGR-Zeiten T_1 und damit zu nichtexponentiellen Aufbaukurven führen. Zwei Mechanismen können jedoch das unterschiedliche SGR-Verhalten verschiedener Teilchen mitteln und das exponentielle Verhalten wiederherstellen. Erstens tritt eine solche Mittelung ein, wenn die Teilchen ihre Korrelationszeiten τ auf der normalerweise viel längeren Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus ändern. Dieser Effekt ist von viskosen Flüssigkeiten bekannt [142] und ist auch der Grund für die vorliegende monoexponentielle ^{2}H- und ^{7}Li-SGR bei hohen Temperaturen, bei der die Teilchen auf der T_1-Zeitskala alle Porenbereiche mit möglicherweise unterschiedlicher Dynamik sondieren. Zweitens kann die Spindiffusion das SGR-Verhalten angleichen, wenn die molekulare Dynamik bei niedrigen Temperaturen langsam ist [142, 150]. Sie verursacht die beobachtete einstufige ^{2}H und ^{7}Li SGR bei niedrigen Temperaturen $T \lesssim T_g$, siehe Abbildung 6.7. Dabei ist die Spin-Diffusion für ^{2}H-Kerne langsamer als für ^{7}Li-Kerne, weil erstere ein kleineres gyromagnetisches Verhältnis γ und damit schwächere dipolare Kopplungen haben, die diesen Prozess antreiben.
Für ^{2}**H** ist keiner der oben genannten Mechanismen bei mittleren Temperaturen sehr effektiv, so dass eine bimodale SGR möglich ist. Die Bimodalität deutet wie erwähnt darauf hin, dass es zwei Wasserspezies mit unterscheidbarer Dynamik und ausreichend langsamem Austausch zwischen den Spezies gibt. Die exponentielle Natur der schnellen SGR-Komponente ($\beta_{1,s} \approx 1$) zeigt, dass innerhalb des zugehörigen schnellen Unterensembles von Wassermolekülen immer noch ein Austausch zwischen den verteilten Korrelationszeiten stattfindet, wie es für die Flüssigkeitsdynamik erwartet wird. Im Gegensatz dazu zeigt das nichtexponentielle Verhalten der langsamen SGR-Komponente ($\beta_{1,l} \approx 0.6$), dass für die zugehörige langsame Spezies von Wassermolekülen die Ergodizität auf der Zeitskala von $\langle T_{1,l} \rangle \approx 1$ s nicht wiederhergestellt wird, was auf einen adsorbierten oder anderweitig verlangsamten Anteil, z.B. in einer Stern-Schicht hinweist. Bei ^{7}**Li** deutet die Feststellung, dass sich im Gegensatz zum Bulk beim Abkühlen in einigen der Confinements eine nichtexponentielle

Tabelle 6.4: ^{2}H-Fitparameter der Confinementproben zur lokalen Dynamik aus SGR- und STE-Messungen.

Probe / ^{2}H	α_{CC}	β_{STE}	c
2.8nm	0.646	0.18-0.31	0.30
3.0nm	0.682	0.20-0.50	0.20
3.7nm	0.730	0.22-0.35	0.10
5.4nm	0.694	0.25-0.40	0.19
Bulk	β_{CD}=0.543	0.26-0.65	0

SGR entwickelt (siehe Abbildung 6.7), darauf hin, dass entweder die Lithiumionendynamik zunehmend heterogener wird, z.B. durch die Bildung einer stabileren Stern-Schicht neben einer eventuellen weiteren Komponente, und/oder dass der Austausch innerhalb der Verteilung von Korrelationszeiten auf der Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus langsam wird. Dennoch ist die ^{7}Li-Spindiffusion schnell genug, um die verschiedenen SGR-Spezies teilweise zu mitteln, sodass eine klare Bimodalität nicht beobachtet wird. An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass eine Stern-Schicht in den untersuchten Systemen auf Grund der hohen Salzkonzentration dünn sein sollte [224]. Die Exponentialität für 2.8 nm könnte darauf hindeuten, dass hier die Spindiffusion entweder besonders gut mittelt, und/oder sich keine schnellere Komponente ausbilden kann und die Dynamik von den Ionen in der Randschicht dominiert wird.

Analog zum beschriebenen Vorgehen in Abschnitt 3.2.2 können aus den exponentiellen ^{2}H SGR-Studien bei höheren Temperaturen Korrelationszeiten der Wasserreorientierung bestimmt werden. Angelehnt an frühere Studien [29, 138, 163, 164, 166, 225, 226] wird eine CC-Spektraldichte verwendet, siehe Gleichung (3.38). Die Breitenparameter α lassen sich dann aus den Höhen der ^{2}H T_1-Minima bestimmen und diese Informationen zur Ermittlung der Korrelationszeiten τ_p aus den temperaturabhängigen ^{2}H-SGR-Ergebnissen verwenden. Für die untersuchten Poren ergibt diese Analyse $\alpha \approx 0.65 - 0.75$ (siehe Tabelle 6.4), mit einer leichten Tendenz zu kleineren Breitenparametern und damit einer erhöhten dynamischen Heterogenität in den kleineren Poren. Die erhaltenen Korrelationszeiten $\tau_{cc} = \tau_p$ werden zusammen mit den ^{2}H STE-Ergebnissen zur Wasserreorientierung in Abschnitt 6.9 diskutiert.

6.6 Lokale Dynamik: ^{7}Li-Spektrenanalyse

Neben der Analyse lokaler Dynamik durch SGR-Messungen ist auch die ^{7}Li-LSA eine geeignete Methode, um den Einfluss des Confinements auf die Dynamik zu untersuchen. Abbildung 6.8 (a) zeigt ^{7}Li-NMR-Spektren von LiCl-7D_2O im Bulk und exemplarisch in den engsten Poren ($d = 2.8$ nm). Bei niedrigen Temperaturen ist die CT-Linie im Confinement breiter und weniger deutlich von der ST-Linie unterscheidbar als im Bulk. Wenn die Temperatur erhöht wird, beginnt sich die Linienbreite durch den Linienformübergang in der Nähe von 160 K zu verringern, bis auch für die Confinementprobe oberhalb von ∼200 K eine sehr schmale Linie beobachtet wird. Das Fehlen einer breiten spektralen Komponente bei höheren Temperaturen deutet darauf hin, dass kein signifikanter Anteil an Lithiumionen unveränderte lokale Umgebungen auf der experimentellen Zeitskala von ∼100 μs beibehält. Dies bedeutet daher, dass die Stern-Schicht auch in engem Confinement nicht statisch ist.

Für eine quantitative LSA wurden die ^{7}Li-NMR-Spektren aller untersuchten Proben mittels

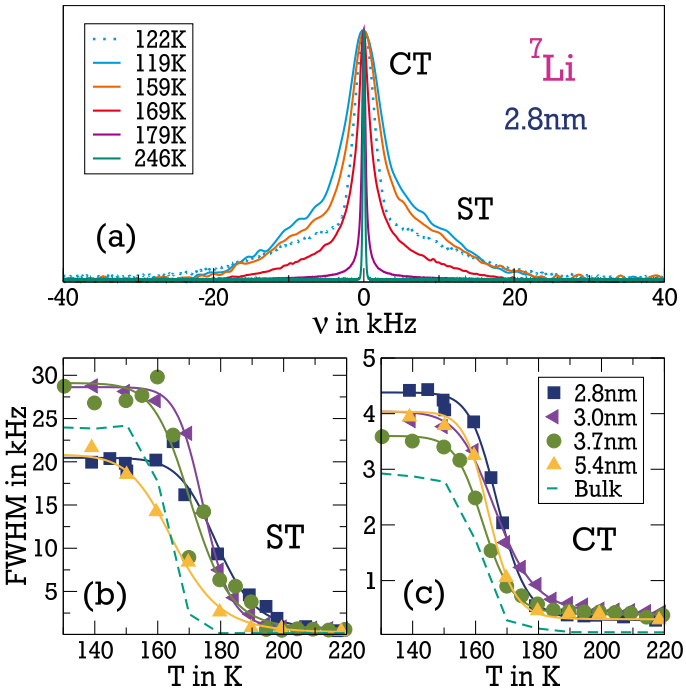

Abbildung 6.8: (a) ^{7}Li-NMR-Spektren für LiCl-7D_2O im Bulk (gepunktete Linie) und exemplarisch im Confinement mit Durchmesser $d = 2.8$ nm (durchgezogene Linien) bei verschiedenen Temperaturen. Die temperaturabhängigen FWHM, wie sie aus den Fits nach Gleichungen (3.52,3.53) ermittelt wurden, sind für (b) die ST- und (c) die CT-Linien von Bulk und Confinement bei verschiedenen Durchmessern aufgetragen. Die Linien dienen der Orientierung.

zweier Gauß-Funktionen bei tiefen Temperaturen bzw. einer gewichteten Überlagerung einer breiteren Gauß- und einer schmaleren Pseudo-Voigt-Funktion bei hohen Temperaturen angepasst, siehe Gleichungen (3.52), (3.53), was es erlaubt, den Übergang von der Gauß- zur Lorentzform beim Erhitzen zu charakterisieren. Die temperaturabhängigen Halbwertsbreiten der ST- und CT-Linien sind in Abbildung 6.8 (b) und 6.8 (c) dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Niedertemperaturspektren der Proben deutlich unterscheiden. Insbesondere bestätigen die Fitergebnisse die Beobachtung, dass die CT-Linie in den Confinementproben breiter ist als in den Bulklösungen. Wenn man bedenkt, dass diese Linie hauptsächlich durch DD-WW dominiert wird, bedeutet diese Beobachtung, dass die dipolaren Kopplungen stärker sind und daher die Li-Li-Nachbarabstände im Confinement im Durchschnitt kleiner sind als im Bulk. Auch dies könnte ein Indiz für eine Stern-Schicht sein, die sich an der Silicaoberfläche bildet, was dort dann eine erhöhte Dichte an Lithiumionen verursacht. Die breite CT-Linie in den Confinementproben verhindert eine genaue Trennung der ST-Linie, weshalb die Fitroutine auch bei möglichst genauer Vorgabe an Startparametern Schwierigkeiten hat, die ST zu beschreiben, was die unsystematische Anordnung in Abbildung 6.8 (b) erklären kann. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich Korrelationszeiten aus den SGR-Zeiten zu extrahieren, da hierfür eine genaue Kenntnis der spektralen Breite im statischen Grenzfall nötig ist. Darüber hinaus zeigt sich sowohl für die ST- als auch für die CT-Linie, dass sich der Linienformübergang zu höheren Temperaturen verschiebt, wenn der

Porendurchmesser verringert wird, was auf eine Verlangsamung der Dynamik hindeutet. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ^{7}Li T_1-Minima sind die Temperaturen des Linienformübergangs in den engen Poren $\sim$10 K höher als im Bulk. Bei hohen Temperaturen zeigen alle Confinementproben breitere Linien, die eine Anisotropie der Lithiumionenbewegung innerhalb des Confinements und/oder Gradienten der magnetischen Suszeptibilität in heterogenen Materialien widerspiegeln können. Die Korrelationszeiten $\tau_\mathrm{p} = 1/\Delta\omega_\mathrm{ST,CT}$, die aus der ^{7}Li-LSA erhalten wurden, werden in Abschnitt 6.9 mit denen der anderen Ansätze verglichen.

6.7 Lokale Dynamik: STE-Experimente

STE-Messungen sind geeignet, um langsame Bewegungen bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen und ergänzen somit die vorangegangenen Ergebnisse.

6.7.1 ^{2}H-STE-Ergebnisse

Abbildung 6.9 zeigt zunächst $F_2^\mathrm{cc}(t_\mathrm{m})$ der Wasserreorientierung in Bulk und Confinement aus ^{2}H-STE-Experimenten. Die Korrelationsfunktionen fallen mit kleiner werdenden Porendurchmessern bei späteren Zeiten ab, was auf eine Verlangsamung der Wasserdynamik hindeutet. Darüber hinaus ist $F_2^\mathrm{cc}(t_\mathrm{m})$ stärker gestreckt, so dass die Wasserreorientierung in den Confinements heterogener ist als im Bulk. Insbesondere bei höheren Temperaturen gibt es in Abbildung 6.9 (b) Hinweise auf eine Bimodalität, wobei der langsamere Abfall durch SGR dominiert wird. Die langsame Komponente kann in Einklang mit vorangegangenen Ergebnissen aus Abschnitt 6.5 als langsamere Wasserschicht in der Nähe der Porenwände gesehen werden, wobei sie auf der Zeitskala der STE-Experimente dieser Arbeit zu langsam ist, um vor dem SGR-Abfall vollständig detektiert und ausgewertet zu werden. Um diese Komponente trotzdem zu berücksichtigen, wird sie als konstanter temperaturunabhängiger Beitrag zum STE-Abfall entsprechend Gleichung (3.48) gefittet, sodass neben der Korrelationszeit des schnellen Abfalls auch der konstante Beitrag c der langsamen Komponente berücksichtigt werden kann. Es zeigt sich, dass dieser Anteil für den kleinsten Porendurchmesser den größten Wert hat, $c = 0.3$, und für die weiteren Porendurchmesser $c = 0.1 - 0.2$ beträgt (siehe Tabelle 6.4). Dies entspricht insofern den Erwartungen, dass der relative Anteil langsamer Dynamik in der Nähe der Porenwände in kleinen Poren entsprechend größer ist. Die Korrelationszeiten τ_p des schnelleren Abfalls zeigen über den Streckungsparameter β_STE, siehe Tabelle 6.4, keine eindeutige Porenabhängigkeit, da sie sich in Confinement für alle Systeme in etwa im gleichen Bereich $\beta_\mathrm{STE} \approx 0.2 - 0.5$ befinden. Dies ist in Einklang mit einer schnelleren Wasserkomponente in der Porenmitte, für die die Einflüsse des Confinements vernachlässigbar ist. Die Korrelationszeiten τ_p aus dieser STE-Analyse werden in Abschnitt 6.9 vorgestellt.

t_p-Abhängigkeit

Um einen Einblick in den Mechanismus der Wasserreorientierung in Confinement zu bekommen, wurde die t_p-Abhängigkeit exemplarisch für ausgewählte Proben und Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Zunächst wird für die 2.8 nm-Probe sichtbar, dass sich die t_p-Abhängigkeit nicht temperaturabhängig ändert, was sich auch im Bulk gezeigt hat. Es liegt im Mittel eine etwas schwächere t_p-Abhängigkeit als im

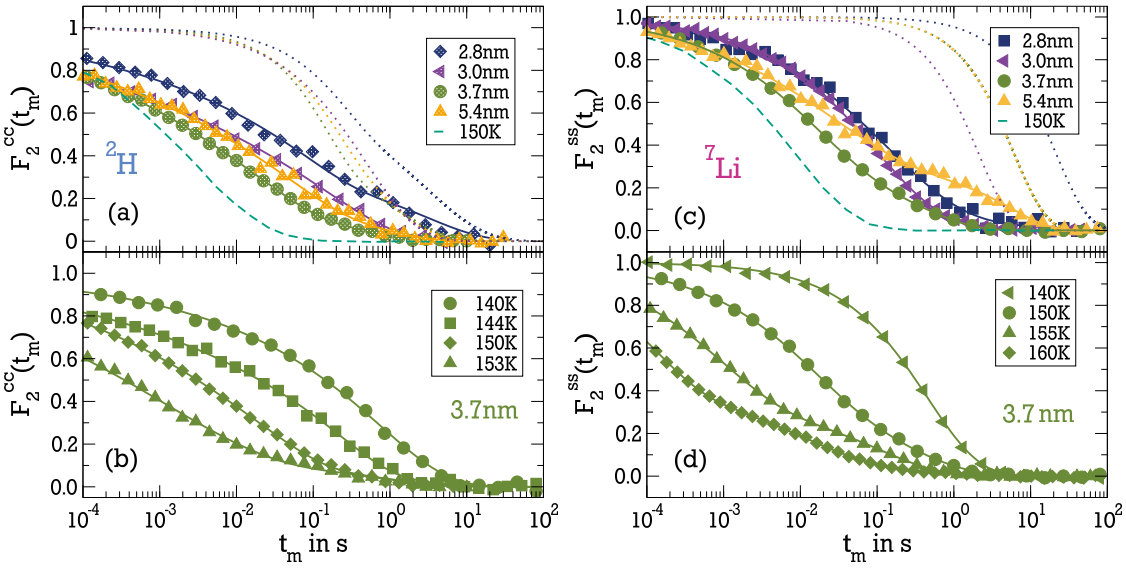

Abbildung 6.9: Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ und $F_2^{ss}(t_m)$ im Bulk und Confinement aus ^{2}H STE-Experimenten: (a) + (c) Porengrößenabhängigkeit und Vergleich zu Bulk (gestrichelte Linie) bei 150 K und (b) + (d) Temperaturabhängigkeit exemplarisch für den Porendurchmesser $d = 3.7$ nm. Die gepunkteten Linien zeigen den Abfall der SGR bei 150 K für die jeweilige Probe. Die durchgezogenen Linien sind Fits der STE-Abfälle mit Gleichung (3.48) für ^{2}H und Gleichung (3.44) für ^{7}Li.

Bulk vor, wobei sich kein eindeutig porengrößenabhängiger Trend zuordnen lässt. Entsprechend liegen etwas größere mittlere Sprungwinkel in der Größenordnung $\langle\gamma\rangle \approx 20-30°$ vor. Die t_p-Abhängigkeit ist etwas stärker als in reinem D_2O in Confinement [163], aber deutlich schwächer als die Literaturdaten für andere Bulkmischungen anzeigen [154, 207]. Durch die höheren Sprungwinkel im Vergleich zum Bulk ($\langle\gamma\rangle \approx 18°$) lässt sich ein kleiner Confinementeffekt erkennen, welcher aber porenunabhängig auftritt. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die zugängliche Korrelationszeit in den STE-Messungen der bulkartigen Wasserspezies in der Porenmitte zugeordnet werden kann, bei der auch in anderen Messungen keine Porenabhängigkeit festgestellt werden konnte. Trotzdem kann es im Mittel zu indirekten leichten Confinementeffekten kommen, die die Größe der Sprungwinkel beeinflussen. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Ergebnisse von der immobilen Komponente, die als Konstante c eingeht, und der Spinrelaxation beeinflusst werden, ist die Interpretation der Geometrie und Sprungwinkelgröße des Reorientierungsprozesses des Wassers mit Vorsicht zu betrachten. Die Analyse dient lediglich der Abgrenzung von einer starken t_p-Abhängigkeit und zeigt dadurch die wahrscheinlich Dominanz größerer Sprungwinkel gegenüber sehr kleinwinkliger Reorientierung in wässriger LiCl-Lösung.

6.7.2 ^{7}Li-STE-Ergebnisse

Abbildungen 6.9 (c) und (d) zeigen $F_2^{ss}(t_m)$ der Lithiumionendynamik in Bulk und in Confinement aus ^{7}Li STE-Messungen. Es zeigt sich auch hier, dass die Korrelationsfunktionen stark vom Porendurchmesser abhängen und sich zu längeren Zeiten verschieben, wenn die Temperatur gesenkt wird. In den engeren Poren sind die $F_2^{ss}(t_m)$-Abfälle um etwa eine

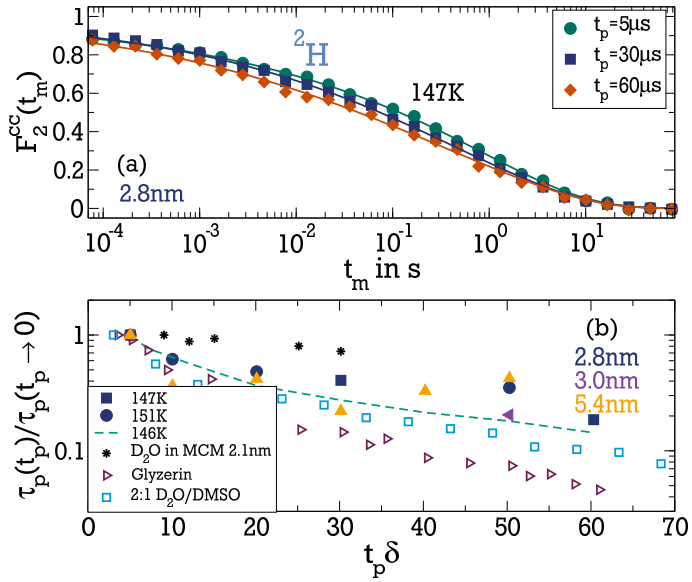

Abbildung 6.10: Evolutionszeitabhängige ^{2}H STE-Experimente an der 2.8 nm-Probe: (a) ^{2}H $F_2^{cc}(t_m)$ für die angegebenen t_p bei 147 K in 2.8 nm. (b) Korrelationszeiten $\tau(t_p)$, wie sie aus Fits (Gleichung (3.48)) an die Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ extrahiert wurden. Alle abgebildeten Daten wurden auf $\tau_p(t_p \to 0)$ normiert und gegebenenfalls in τ_p umgerechnet, um Vergleichbarkeit zu Literaturdaten von unterkühltem Glyzerin [154], D_2O in MCM-41 [163] und D_2O-DMSO-Mischungen [207] herzustellen.

Größenordnung langsamer und nichtexponentieller als im Bulk. In den größeren Poren mit $d = 3.7$ nm und $d = 5.4$ nm treten eindeutige Hinweise auf Bimodalität und damit auf zwei Lithiumspezies mit unterschiedlichem dynamischen Verhalten auf. Diese Bimodalität unterstützt die Vermutung, dass es in der Nähe der Porenwände zu einer verlangsamten Ionenschicht kommt, während ebenfalls ein Anteil an schnelleren Lithiumionen in der Nähe des Porenzentrums existiert, wobei die Poren weit genug sein müssen, um diese räumliche Trennung zu ermöglichen, was sich hier für $d = 3.7$ und 5.4 nm zeigt bzw. andeutet.
Für eine quantitative Analyse wurden die ^{7}Li STE-Abfälle mit Hilfe von Gleichung (3.44) gefittet. Eine einzige gestreckte Exponentialfunktion reicht aus, um die Korrelationsabfälle der kleinen Poren ($d \leq 3.0$ nm) bei allen untersuchten Temperaturen zu beschreiben. Die resultierenden Streckungsparameter $\beta_k \approx 0.2 - 0.5$ sind jedoch kleiner als die Bulkwerte $\beta_k \approx 0.5 - 0.7$, was bedeutet, dass die Heterogenität der Dynamik in diesen engen Poren verstärkt ist. Anpassungen mit einer gewichteten Summe von zwei gestreckten Exponentialfunktionen ermöglichen den Zugang zu den Korrelationszeiten der schnelleren und langsameren Lithiumionkomponenten für $d = 3.7$ nm. Für $d = 5.4$ nm überlagert die SGR diese Dynamik, sodass die schnellere Spezies immer noch zugänglich ist, der SGR-Abfall jedoch den Korrelationsverlust der langsameren Spezies überdeckt und die Bestimmung ihrer Korrelationszeiten für die weitesten Poren erschwert. In diesem Fall erfolgt eine Auswertung der schnelleren Korrelationszeit über einen zweistufigen Fit, indem die Korrelationszeit der langsamen Komponente als fester Wert in der Größenordnung $\gg T_1$ gewählt wird. Dies ist in vergleichbar zu einer einstufigen Auswertung mit einer hohen Restkorrelation $F_\infty \approx 0.2$. Für die beiden größeren Poren ergeben sich für die schnellere Komponente auch etwas

höhere $\beta_k = 0.3 - 0.7$, was sich den Werten der Bulklösung annähert. Dies deutet ebenfalls darauf hin, das in diesen Poren eine deutlich mobilere Komponente vorhanden ist. Die Korrelationszeiten τ_p aus dieser STE-Analyse werden in Abschnitt 6.9 vorgestellt.

6.8 Langreichweitige Dynamik in den Confinement-Systemen

Zur Analyse der langreichweitigen Dynamik wurden ^{1}H- und ^{7}Li-SFG-Experimente durchgeführt, um Selbstdiffusionskoeffizienten D zu extrahieren. Typische Kurvenverläufe für beide Kerne sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Die ^{7}Li-SFG-Daten $S(t_m)$ in Abbildung 6.11

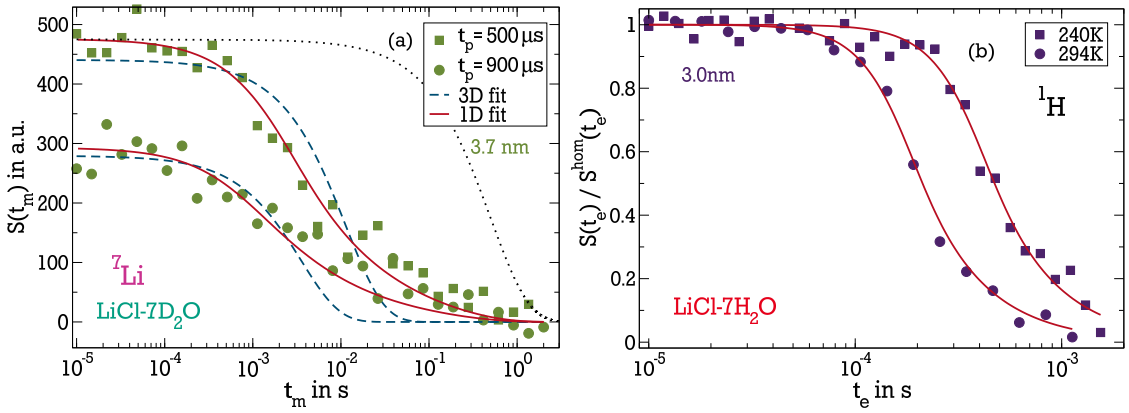

Abbildung 6.11: (a) ^{7}Li SFG-STE-Abfälle $S(t_m)$ beispielhaft für das Confinement mit $d = 3.7$ nm bei 240 K und angegebenen Evolutionszeiten t_e. SGR ist als gepunktete Linie eingezeichnet. (b) zeigt normierte ^{1}H SFG HE-Abfälle $S(t_e)$ exemplarisch für $d = 3.0$ nm bei 240 K und 294 K. Die ^{1}H SFG-Daten wurden durch analoge HE-Festfelddaten $S^{hom}(t_e)$ in einem homogenen Magnetfeld vergleichbarer Stärke geteilt. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien sind globale Fits entsprechend 1D- (Gleichung (3.66)) bzw. 3D-Diffusion (Gleichung (3.64)).

(a) der $d = 3.7$ nm-Probe zerfallen bei 240 K schneller, wenn die Evolutionszeit t_e erhöht und damit die Längenskala des Experiments verringert wird, wie es für eine diffusive Bewegung erwartet wird. Die Form der Abfälle weicht deutlich von der Exponentialform ab, die mit freier 3D-Diffusion assoziiert wird, entspricht aber den Erwartungen für anisotrope 1D-Diffusion.
Leider zeigen die ^{7}Li-SFG-Untersuchungen für die Confinementproben ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis und benötigen lange Messzeiten, die typischerweise mehr als einen Tag pro Probe und Temperatur betragen. Dies wird dadurch bedingt, dass im SFG nur eine dünne Schicht der Probe angeregt wird und die gesamte ^{7}Li-Dichte bereits durch das Vorhandensein des Silicamaterials im Vergleich zum Bulk deutlich reduziert ist. Trotzdem beschreiben globale Fits des 1D-Diffusionsmodells, siehe Gleichung (3.66), sowohl die Verschiebung als auch die Form der Abfälle ausreichend gut. Analog wird auch für die Protonendynamik in den ^{1}H-SFG-Messungen eindimensionale Diffusion gefunden, wie die in Abbildung 6.11 (b) exemplarisch gezeigten Kurven $S(t_e)$ von LiCl-7H_2O in Poren mit $d = 3.0$ nm zeigen. Vergleichbare Beobachtungen treten auch bei anderen Temperaturen und Porendurchmessern auf. Insbesondere erlauben die SFG-Daten den Schluss, dass auf der Zeit- (∼1 ms) und

Längenskala (∼1 μm) dieser Messungen in den abgedeckten experimentellen Parameterbereichen keine signifikante Anteile an immobilen Lithiumionen oder Wassermolekülen existieren. Daher ist das Modell der 1D-Diffusion für die Analyse aller SFG-Daten als globaler Fit von ^{1}H und ^{7}Li passend. Die 1-dimensionale Diffusion legt nahe, dass diese lediglich entlang der Porenachse stattfindet, aber während der Messdauer das Poreninnere nicht verlässt, was globale Fits möglich macht.

In Abbildung 6.12 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten D, die sich aus dieser Analyse für

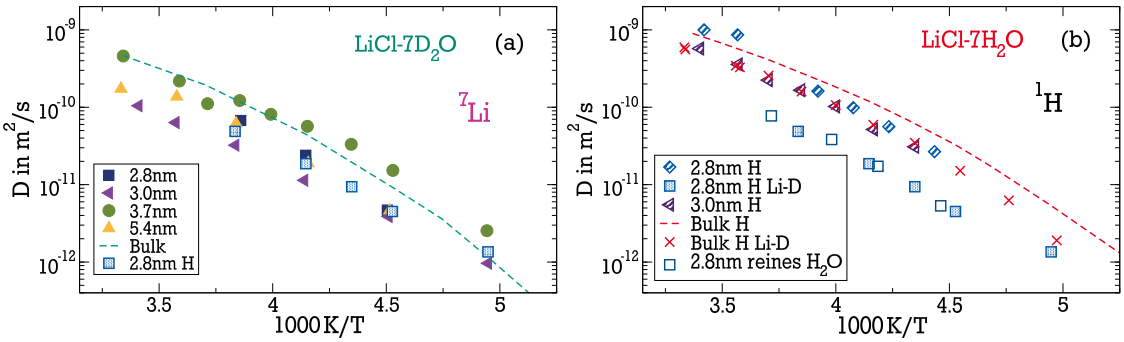

Abbildung 6.12: (a) ^{7}Li Diffusionskoeffizienten für LiCl-7D_2O im Bulk und in Confinement mit den angegebenen Porendurchmessern. Zum Vergleich hinsichtlich des Isotopeneffekts ist auch $R_H = 7$ in Poren mit $d = 2.8$ nm eingezeichnet. (b) ^{1}H- and ^{7}Li-Diffusionskoeffizienten für $R_H = 7$ in Bulk und Confinement bei gegebenen Porendurchmessern. ^{1}H-Diffusionskoeffizienten von Weigler et al. [189] in reinem H_2O in den $d = 2.8$ nm-Poren sind als offene Symbole eingezeichnet.

LiCl-7H_2O und LiCl-7D_2O in Confinement mit verschiedenen Durchmessern ergeben, mit den Ergebnissen im Bulk gemeinsam dargestellt. Vergleicht man die ^{7}Li-Selbstdiffusionskoeffizienten für die H_2O- und D_2O-haltigen Proben am Beispiel der kleinsten Pore $d = 2.8$ nm, so stellt man weder im Bulk (siehe Kapitel 5.8) noch in den Confinements einen signifikanten Unterschied fest, was darauf hinweist, dass der Isotopeneffekt auch für die Diffusion gering ist. Er zeigt sich auch in den Confinementdiffusionsmessungen lediglich über eine Temperaturverschiebung, in diesem Fall um 4K hin zu niedrigerer Temperatur bei Deuterierung. Dieser Effekt ist in Abbildung 6.13 dargestellt, wo der entsprechende Quotient am Beispiel der 2.8 nm-Probe $\frac{D_{\mathrm{Li,D}}(T+4\,\mathrm{K})}{D_{\mathrm{Li,H}}(T)} \approx 1$ beträgt.

Für $R_D = 7$ zeigen die ^{7}Li-SFG-Studien, dass die geometrische Einschränkung durch die Silicaporen die Diffusion der Lithiumionen um weniger als eine Größenordnung verlangsamt. Das geringe Signal-Rausch-Verhältnis der ^{7}Li-SFG-Messungen erschwert jedoch genauere Aussagen über die Größen- und Temperaturabhängigkeit dieser Verlangsamung, sodass kein porenabhängiger Trend festgestellt werden kann. Dies könnte eventuell auch darauf hindeuten, dass in diesem Temperaturbereich die in Abschnitt 6.5 genannte Mittelung zu vergleichbaren Diffusionskoeffizienten in allen Poren führt. Für $R_H = 7$ kann ausgenutzt werden, dass ^{1}H- und ^{7}Li-SFG-Untersuchungen es ermöglichen, die Selbstdiffusionskoeffizienten D der verschiedenen Bestandteile der Mischung getrennt zu messen. In Abbildung 6.12 (b) zeigt sich hierbei, dass die Wasserdiffusion in Poren mit einem Durchmesser von 2.8 nm wesentlich höher als die Lithiumdiffusion ist, wobei dieser Unterschied größer ist als im Bulk, wie in Abbildung 6.13 als Quotient $\frac{D_H}{D_{Li}}$ zu sehen ist. Im Bulk liegt in etwa ein Fakor

2 vor, in der 2.8 nm-Pore ist die Protonendiffusion um etwa einen Faktor 4 schneller. Dies könnte daran liegen, dass wie im Bulk eine grundsätzlich schnellere Wasserdiffusion vorliegt und die Lithiumionen die Confinementeffekte stärker spüren. Daher scheint der Einfluss des Confinements auf die Diffusion der Lithiumionen stärker als auf die Wassermoleküle zu sein. Da es in allen Poren zu einer bulkähnlichen Wasserkomponente in der Porenmitte kommt, in der schnelle Wasserdynamik möglich ist, und in der 2.8 nm-Pore die wandnahen Lithiumionen dominieren, ist die Verstärkung dieses Effektes wahrscheinlich. Vergleicht man die Wasserdiffusivität in Confinement mit der in der Bulklösung, so ergibt sich in etwa eine Verringerung um einen Faktor 2. Zudem ist die Wasserdiffusion der $R_H = 7$-Lösungen in Confinement etwa um einen Faktor ∼3 schneller als von reinem H_2O in identischen Silicaporen [189].

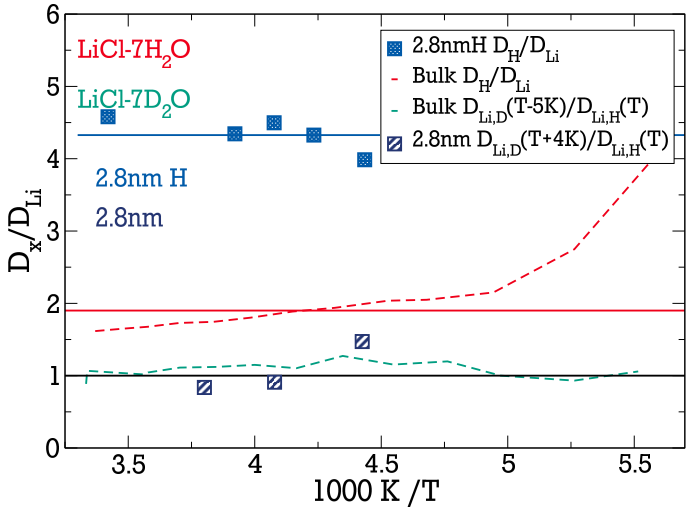

Abbildung 6.13: Die Abbildung zeigt die Verhältnisse der Protonen- zur Lithiumdiffusion für die 2.8 nm-Probe sowie den Isotopeneffekt für die Lithiumdiffusion, wobei sich dieser durch eine Temperaturverschiebung um 4 K bemerkbar macht. Die Linien sind konstante Anpassungen an die Daten oberhalb 220 K für $\frac{D_H}{D_{Li}}$ sowie für die Untersuchung des Isotopeneffektes gilt $\frac{D_{Li,D}(T+4K)}{D_{Li,H}(T)} \approx 1$.

6.9 Temperaturabhängige Korrelationszeiten der Ionen- und Wasserdynamik in Confinement

Um die lokale und langreichweitige Dynamik über den gesamten Temperaturbereich zu vergleichen, werden alle ermittelten Korrelationszeiten gemeinsam aufgetragen. Der Übersicht halber geschieht dies für die Ionen- und Wasserdynamik getrennt.

6.9.1 ^{7}Li Korrelationszeiten

Abbildung 6.14 zeigt die Peakkorrelationszeiten τ_p der Lithiumionendynamik in Bulk und Confinement aus ^{7}Li SGR-, LSA-, STE- und Diffusionsmessungen. In Kapitel 5 Abschnitt 5.7 zeigte sich für Bulk eine VFT-Temperaturabhängigkeit (siehe Gleichung (2.2)) bis zu ∼145 K, was mit Literaturdaten für die Scherviskosität [95] und dielektrische Relaxation

[98] ähnlicher LiCl-Lösungen und einer Glasübergangstemperatur von $T_g \approx 140\,\mathrm{K}$ für $R_D = 7$ übereinstimmt. Die Confinementproben folgen einer ähnlichen Temperaturabhängigkeit

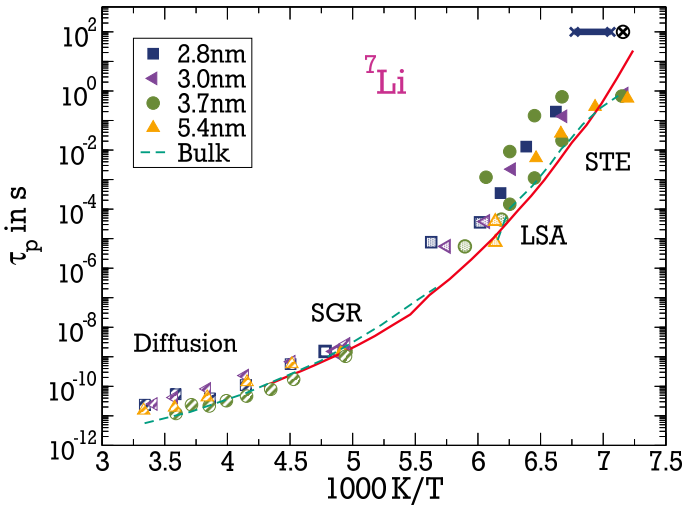

Abbildung 6.14: Korrelationszeiten τ_p der Lithiumionendynamik im Bulk und Confinement bei gegebenen Durchmessern aus ^{7}Li SGR-, LSA-, STE- und Diffusionsmessungen. Die offenen und gepunkteten Symbole sind SGR bzw. LSA-Ergebnisse. Die ausgefüllten Symbole entsprechen den Ergebnissen der STE-Experimente. Die gestreiften Symbole sind mittels SED Gleichung (3.71) aus Selbstdiffusionskoeffizienten D berechnete Korrelationszeiten bei einem hydrodynamischen Radius von $R_H = 1.09\,\text{Å}$, wie er für das Bulk ermittelt wurde. Der gekreuzte Kreis zeigt die Korrelationszeit $\tau_p = 100\,\mathrm{s}$ am Glasübergang im Bulk LiCl-7D_2O und der Balken den Bereich der Confinements $2.8/3.7\,\mathrm{nm}$, die vom Bulkwert abweichen. Die durchgezogene Linie zeigt Korrelationszeiten für Bulk LiCl-7.3H_2O aus DS [98].

und weisen eine porengrößenabhängige Verlangsamung auf. Wie im Bulk liefern also auch im Confinement die verschiedenen Lithiummethoden konsistente Ergebnisse. Die Lithiumionendynamik in den engen Poren ($d \leq 3.0\,\mathrm{nm}$) ist bei Raumtemperatur geringfügig langsamer als im Bulk, der Unterschied nimmt aber bei Abkühlung auf ~150 K auf etwa eine Größenordnung zu. Für die breiteren Poren $d \geq 3.7\,\mathrm{nm}$ deutet sich an, dass die kürzeren Korrelationszeiten der bimodalen STE-Abfälle mit denen der Bulklösung übereinstimmen, was hieße, dass Lithiumionen in der Porenmitte bei größeren Poren eine bulkähnliche Dynamik zeigen. Zudem scheint es, dass die längeren Korrelationszeiten denen in den engen Poren zumindest für $d = 3.7\,\mathrm{nm}$ ähneln, während diese Werte für $d = 5.4\,\mathrm{nm}$ nicht zugänglich waren. Es bleibt hierzu anzumerken, dass eine mögliche weniger mobile Randschicht für $d = 5.4\,\mathrm{nm}$ nicht auszuschließen ist, auch wenn die Korrelationszeiten dieser langsamen Lithiumionenkomponente in diesen großen Poren zu lang waren, um über ^{7}Li STE-Messungen bestimmt zu werden.
Dies wird durch die gemessene hohe Restkorrelation $F_\infty = 0.2$ im Gegensatz zu $F_\infty = 0$ für die anderen Poren bestärkt. Die beobachtete Ähnlichkeit zwischen der langsamen Komponente in den großen und kleinsten Poren deutet darauf hin, dass der langsame STE-Abfall auf Lithiumionen an den Porenwänden zurückzuführen ist, die in allen Poren auftreten und eine verlangsamte Dynamik aufweisen. Zusammengenommen bedeuten diese Ergebnisse,

dass Porendurchmesser $d > 3\,\mathrm{nm}$ erforderlich sind, um eine bulkähnliche Lithiumionendynamik in der Porenmitte zu ermöglichen. Darüber hinaus zeigt die Feststellung, dass selbst in der Nähe von T_g die von der Grenzfläche dominierte Lithiumionendynamik um nicht viel mehr als eine Größenordnung für $d \leq 3.7\,\mathrm{nm}$ verlangsamt wird, dass es in diesen Poren keine wirklich statische Stern-Schicht gibt.

6.9.2 ^{2}H Korrelationszeiten

Abbildung 6.15 zeigt die Korrelationszeiten τ_p der Wasserreorientierung in Bulk und Confinement aus ^{2}H-SGR-, STE- und ^{1}H-Diffusionsstudien. In Übereinstimmung mit den obigen ^{7}Li-Ergebnissen zeigt sich, dass die Bulk- und Confinementlösungen eine VFT-Temperaturabhängigkeit aufweisen und dass die geometrischen Einschränkungen insbesondere in engen Poren und bei niedrigen Temperaturen zu einer Verlangsamung der Wasserreorientierung führen. Eine detailliertere Analyse wird jedoch dadurch erschwert, dass es in den ^{2}H-STE-Studien nicht möglich war, die Beiträge der potenziell schnellen Bulkwasserdynamik in den Porenzentren und der langsamen Grenzflächendynamik an den Porenwänden bezüglich ihrer Korrelationszeiten zu trennen. Durch Modellierung der langsamen Komponente als konstanten Beitrag c können die erhaltenen Korrelationszeiten τ_p eher dem schnelleren Prozess zugeordnet werden, der bulkähnliches Verhalten zeigt. Zum Vergleich sind auch die Rotationskorrelationszeiten τ_p von reinem D_2O in den identischen Cofinements $d = 2.8, 5.4\,\mathrm{nm}$ enthalten [138, 164, 166]. Offensichtlich ist die Wasserreorientierungsdynamik in LiCl-7D_2O und reinem D_2O in Confinement im Temperaturbereich von 150-250 K sehr unterschiedlich. Insbesondere wird der kontrovers diskutierte fragil-stark-Übergang von Wasser in Confinement [26, 28, 54, 209] für LiCl-Lösungen in diesen Nanoporen nicht beobachtet. Um bzw. unterhalb von T_g deutet sich jedoch eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit an. So zeigt sich auch für die Salzlösungen in Confinement, dass die Korrelationszeiten abknicken und einem gemeinsamen Prozess folgen, welcher dem ν-Prozess zugeordnet werden kann und als universeller Wasserprozess gilt (siehe Abschnitte 2.1 zur Theorie und Kapitel 5). Leider konnte der Temperaturbereich unterhalb von T_g in Confinement nicht weiter untersucht werden, da SGR die Abfälle zunehmend dominierte und keine Korrelationszeiten mehr extrahiert werden konnten. Der zusätzliche Vergleich mit eHDA [211], 32mol% EG-d_4+H_2O [210], DMSO-D_2O [207] und H_2O in 2.1 nm MCM-41 [209] deutet jedoch ebenfalls an, dass im Mittel eine vergleichbare Dynamik stattfindet, obwohl die Systeme unterschiedlich sind und und als Bulk und Confinementproben vorliegen. Es ist durchaus bemerkenswert, dass sich in dieser Arbeit auch in Confinement der gemeinsame Wasserprozess bei tiefen Temperaturen andeutet und die Korrelationszeiten hier abknicken und nicht mehr der Strukturrelaxation folgen, da dies in anderen Mischungen wie EG-Wasser in Confinement bei so tiefen Temperaturen nicht mehr sichtbar war [52]. Die Tatsache, dass sich in diesem Temperaturbereich keine Porengrößenabhängigkeit mehr feststellen lässt verstärkt die Idee eines lokalen universellen Wasserprozesses, der hier von der Wasserkomponente in der Porenmitte dominiert wird.

Vergleich von Peak- und mittleren Korrelationszeiten

Um eine von der gewählten Spektraldichte unabhängige Auswertung der Wasserdynamik bezüglich der Poreneigenschaften durchzuführen, werden die Peakkorrelationszeiten mit Hilfe von Gleichung (3.40) mit mittleren Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ aus den SGR-Ergebnissen bei

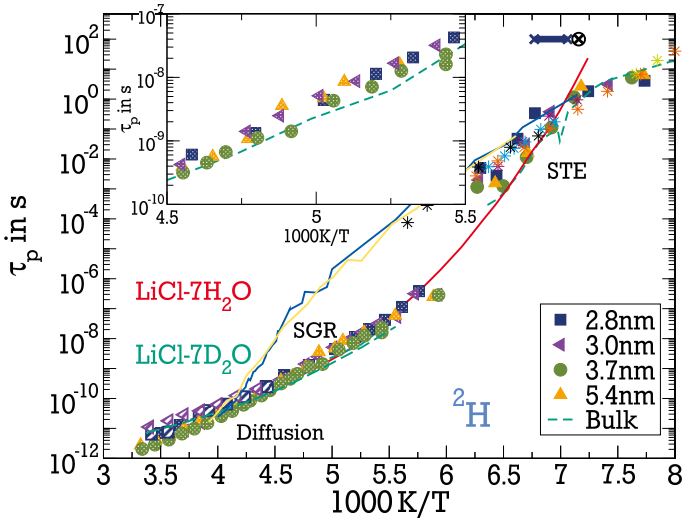

Abbildung 6.15: Korrelationszeiten τ_p der Wasserreorientierung in Bulk und Confinement mit gegebenen Porendurchmessern aus ^{2}H SGR-, STE und ^{1}H-Diffusions-Messungen. Die gestreiften Symbole sind mittels SED-Gleichung (3.71) aus Selbstdiffusionskoeffizienten D berechnete Korrelationszeiten bei einem hydrodynamischen Radius von $R_H = 1.70$ Å, wie er für Bulk in dieser Arbeit ermittelt wurde. Der gekreuzte Kreis zeigt die Korrelationszeit $\tau_p = 100$ s am Glasübergang im Bulk LiCl-7D_2O und der Balken den Bereich der Confinements 2.8/3.7 nm, die vom Bulkwert abweichen. Die rote Linie zeigt Korrelationszeiten für Bulk LiCl-7.3H_2O aus DS [98]. Die lila Sterne zeigen Korrelationszeiten des ν-Prozesses für 32mol% EG-d_4+H_2O [210], die hellgrünen Sterne sind τ für deuteriertes HDA-Eis [211]. Als Linien sind ebenfalls Korrelationszeiten τ_p für reines D_2O in den Poren mit $d = 2.8$ nm (dunkelblau) und $d = 5.4$ nm (gelb) eingezeichnet [138, 164, 166]. Die orangenen Sterne sind DS-Daten für H_2O [209] und die schwarzen Sterne NMR-Daten für D_2O [163] in je 2.1 nm MCM-41. Hellblaue Sterne sind Korrelationszeiten für 2:1 DMSO/D_2O [207]. Der Inset ist ein Zoom in die Region um das T_1-Minimum.

hohen Temperaturen verglichen. Es zeigt sich in Abbildung 6.16, dass die $\langle\tau\rangle$-Ergebnisse für die Confinementproben grundsätzlich dem gleichen porenabhängigen Trend wie τ_p folgen. In den reinen 3.0-5.4 nm-Poren ist die mittlere Korrelationszeit kürzer als für die 2.8 nm-Pore und in der Bulklösung treten die kürzesten Zeiten auf. Insgesamt unterscheiden sich die mittleren Korrelationszeiten um einen Faktor ∼5 zwischen den Confinementproben und der Bulkprobe. Es ist deutlich sichtbar, dass sich die mittleren von den Peakkorrelationszeiten erwartungsgemäß unterscheiden. Dieser Unterschied wird vom Grad der Heterogenität in den untersuchten Systemen dominiert. Es zeigen sich zudem etwas größere Unterschiede zwischen den mittleren Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ innerhalb der Confinements sowie zur Bulk-LiCl-7D_2O-Lösung als für die Peakkorrelationszeiten. Diese scheinbare Diskrepanz lässt sich erklären, wenn man die größere Heterogenität in Confinement berücksichtigt, die sich über eine bulkartige Dynamik im Porenzentrum und eine verlangsamte Wasserdynamik an der Porenwand ergibt. Insbesondere stört der schnelle Austausch bei höheren Temperaturen eine Unterscheidung beider Spezies in der SGR-Analyse und daher spiegelt $\langle\tau\rangle$ einen Durch-

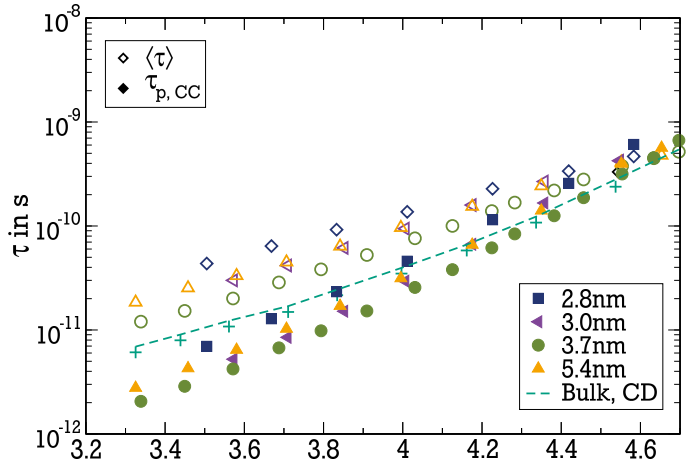

Abbildung 6.16: Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ (offene Symbole) und τ_p (volle Symbole) der Wasserreorientierung in Bulk und Confinement mit gegebenen Porendurchmessern aus ^{2}H SGR-Messungen.

schnitt über die jeweilige Dynamik wider. Langsame Anteile der Korrelationszeitenverteilung beeinflussen die mittleren Korrelationszeiten im Normalfall stärker als Peakkorrelationszeiten [227]. Im Gegensatz dazu sind die Wasserkomponenten bei niedrigeren Temperaturen unterscheidbar, sodass sich die τ_p-Werte aus der SGR-Analyse der schnelleren, bulkartigen Spezies im Porenzentrum ergeben und nur geringe Beiträge von der langsameren Komponente enthalten. Dadurch werden die Peakkorrelationszeiten von der Spezies dominiert, die auch in den anderen Messungen keine wesentliche Porengrößenabhängigkeit vorweist, und liegen deshalb für die verschiedenen Durchmesser näher beieinander. Es zeigt sich hier, dass die mittlere und Peakkorrelationszeit für Bulk eng beieinander liegen und Bulk in diesem Fall nicht dem porenabhängigen Trend folgt. Dies liegt daran, dass die langsame Dynamik an den Porenwänden sich in einer Verbreiterung auf der Niederfrequenzflanke des Suszeptibilitätspeaks äußert, sodass die Bulkdaten mittels der CD-Spektraldichte berechnet wurden, während dies für die Porensysteme eine CC-Spektraldichte ist. Die Unterschiede werden bei hohen Temperaturen deutlich, wobei sich die mittleren und CD-Korrelationszeiten weniger unterscheiden.

6.9.3 Kopplung lokaler und langreichweitiger Dynamik in Confinement

Um die lokale und langreichweitige Dynamik in Confinement genauer zu vergleichen, wurde auch hier die SED-Gleichung (3.71) verwendet, in der R_H der hydrodynamische Radius ist. Dieser Ansatz macht sich zu Nutze, dass NMR-Korrelationsfunktionen das zweite Legendre-Polynom messen, d.h. es wird $\tau_p \equiv \tau_2$ verwendet. Er berücksichtigt aber nicht, dass möglicherweise Verteilungen von Korrelationszeiten und Diffusionskoeffizienten in den untersuchten Systemen existieren.
Für die Proben in Confinement ergibt sich aus der SED-Gleichung für $D_H\tau_{2H}$ ein hydrodynamischer Radius $R_H \approx 1.7$ Å für die 2.8 nm-Probe und $R_H \approx 2.0$ Å für die 3.0 nm-Pore, was in Abbildung 6.17 (a) dargestellt ist. Diese Werte stimmen in etwa mit Bulk und den im Rahmen einer Abschlussarbeit entstandenen Ergebnissen für das wässrige System NAGMA in Wasser und reines D_2O überein [215], was darauf hindeutet, dass ein komplexer

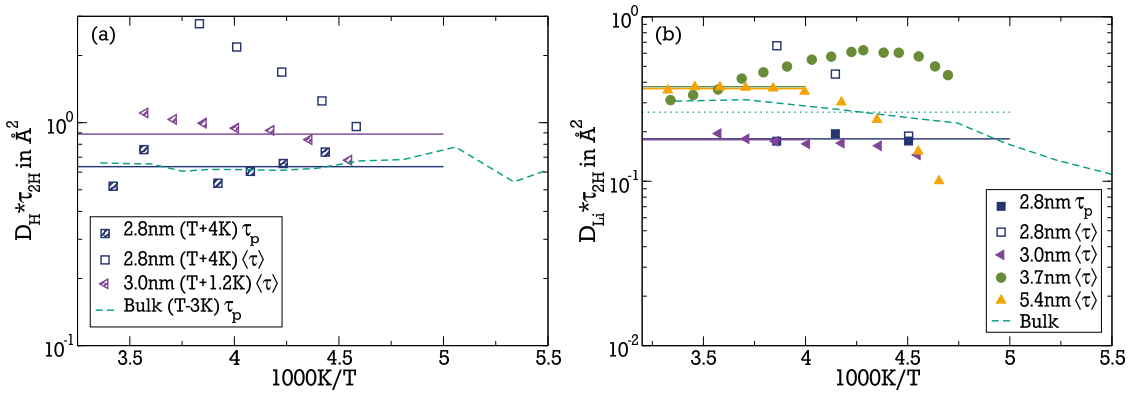

Abbildung 6.17: (a) $D_H\tau_{2H}$ für Bulk, d=2.8 nm und d=3.0 nm, für die D_H vorliegen. Für die 3.0 nm-Pore wurde $\langle\tau\rangle$ verwendet, sonst τ_p. Die Temperaturverschiebungen berücksichtigen den jeweiligen Isotopeneffekt. (b) $D_{Li}\tau_{2H}$ für alle unmodifizierten Confinementproben und Bulk, wobei für die mittleren und großen Durchmesser $\langle\tau\rangle$ verwendet wurde, andernfalls τ_p. Fits für $\langle\tau\rangle$ sind nur bis 250 K ausgewertet, da Gleichung (3.40) bei tieferen Temperaturen nicht mehr gültig ist. Für die 2.8 nm-Probe wurde exemplarisch auch $D_H\langle\tau\rangle_{p,2H}$ eingezeichnet.

Transportmechanismus zu einer leichten Verlangsamung der langreichweitigen Diffusion im Vergleich zur Rotationsbewegung führt. Zum Beispiel gaben Reuhl et al. hydrodynamische Radien für Ethylenglykol von $R_H \approx 1.9$ Å in 32 und 57% und $R_H \approx 2.1$ Å in 10% EG-d_4+H_2O an [210]. Erstaunlich ist, dass eine gültige SED-Beziehung durch Verwendung unterschiedlicher Korrelationszeiten für die Porensysteme erreicht wird. In der 2.8 nm-Pore ist dies über die Peakkorrelationszeit gegeben, während für 3.0 nm die mittlere Korrelationszeit eine gültige SED-Beziehung zeigt. Für die 2.8 nm ist hierzu explizit gezeigt, dass die Verwendung der mittleren Korrelationszeit zu einer Verletzung der SED-Gleichung führt. Dies kann unter anderem mit den vorab genannten Unterschieden der beiden Korrelationszeiten zusammenhängen, siehe Abschnitt 6.9.2. Langsame Komponenten beeinflussen die mittlere Korrelationszeit, während die Peakkorrelationszeit primär der schnelleren Wasserkomponente zugeordnet werden kann. In den kleinen Poren werden vermutlich alle Porenbereiche vom Confinement ähnlich stark beeinflusst, sodass Diffusion und lokale Dynamik gekoppelt sind. Für die mittleren und großen Poren liegen deutlich unterschiedliche Bereiche vor, sodass eine Mittelung eine bessere Vergleichbarkeit herstellen kann.

Für die Lithiumdynamik können auf Grund der fehlenden Hochtemperaturkorrelationszeiten $\tau_{p,Li}$ in diesem Bereich keine hydrodynamischen Radien berechnet werden. Um die Kopplung der langreichweitigen Lithium- mit der lokalen Wasserdynamik zu untersuchen, wurden $D_{Li}\tau_{p,2H}$ berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.17 (b) dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass das $\langle\tau\rangle$ für Temperaturen unterhalb 250 K nicht mehr verlässlich ist, da es nur für ausreichend hohe Temperaturen definiert ist. Daher wurde zur Analyse der Validität der SED-Gleichung unter Zuhilfenahme der mittleren Korrelationszeit nur Werte bis 250 K berücksichtigt. Erneut folgt die kleinste Pore 2.8 nm der SED-Gleichung bei Verwendung der Peakkorrelationszeit, während dies für die großen unmodifizierten Poren nicht möglich war, da auch im Falle der Lithiumbewegung Heterogenitäten nicht berücksichtigt werden und unterschiedliche Mittelung über die verschiedenen Dynamiken eine wichtige Rolle spielt. Die

3.7 nm-Probe zeigt keine klare SED-Verletzung. Dies könnte mit den Diffusionskoeffizienten zusammenhängen, die teilweise auch schneller als die des Bulks sind und sich bei den sonstigen Confinementeffekten der Lithiumdiffusion am schlechtesten einordnen lassen, weshalb diese Probe in der Betrachtung nicht näher analysiert wird.
Generell soll angemerkt werden, dass diese Auswertung durch mehrere vernachlässigte Effekte nur eine Tendenz widerspiegeln kann. Verstärkte Heterogenitäten und unterschiedliche Mittelung über die verschiedenen dynamischen Spezies, die unterschiedlich stark in den langreichweitigen Transport und in die lokalen Bewegungen eingehen können und die Kopplung beeinflussen, werden nicht abgebildet, sodass die hydrodynamischen Radien nicht als Absolutwerte berücksichtigt und diskutiert werden können. Trotzdem können unter Verwendung der obigen Werte für R_H mittels Gleichung (3.71) Korrelationszeiten τ aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten D berechnet werden, um mit den restlichen dynamischen Größen verglichen werden zu können. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.14 und 6.15 enthalten, wobei für die Wasser- und für die Lithiumdynamik jeweils der hydrodynamische Radius $R_{H,2H} \approx 1.70$ Å bzw. $R_{H,7Li} \approx 1.09$ Å als die Werte der Bulklösung verwendet wurde, da für dieses System in der SED-Gleichung vernachlässigte Heterogenitäten sowie mögliche Einflüsse durch die gewählte Korrelationszeit $\langle\tau\rangle$ oder τ_p weniger ins Gewicht fallen. Diese wurden für den konstanten Bereich ermittelt und werden in Kapitel 5 in Abschnitt 5.9 im Detail beschrieben. Sowohl für Lithiumionen als auch für Wassermoleküle zeigt sich, dass die Ergebnisse der SFG-Diffusometrie mit denen der SGR-Analyse übereinstimmen, insbesondere steht die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten im Einklang mit dem VFT-Verhalten der Reorientierungsdynamik. Es findet sich also kein Hinweis auf einen Zusammenbruch der SED-Beziehung für die LiCl-Lösungen in Confinement bei den untersuchten Temperaturen. Ein solcher Zusammenbruch wurde für reines Wasser in den gleichen Nanoporen berichtet [189], während Ethylenglykol [228] und wässrige Dimethylsulfoxid-Lösungen [229] in Silicamatrizen die SED-Relation ebenfalls erfüllten. Für ^{1}H bedeutet die Übereinstimmung von Rotationskorrelationszeiten und Selbstdiffusionskoeffizienten, dass der Protonentransport, der unabhängig vom Wassertransport auftritt, z.B. im Grotthuss-ähnlichen Mechanismus, von geringer Bedeutung ist und daher die ^{1}H-SFG-Ergebnisse von der Diffusion der Wassermoleküle dominiert werden. Für ^{7}Li wiederum deutet diese Übereinstimmung darauf hin, dass die Veränderungen in den lokalen Umgebungen der Lithiumionen, die mit den ^{7}Li-SGR-, LSA- und STE-Methoden untersucht wurden, die elementaren translativen Schritte ihres langreichweitigen Transports enthalten.

6.10 Zusammenfassung Dynamik in Silica-Nanoporen

^{1}H-, ^{2}H- und ^{7}Li-NMR erlauben die Untersuchung der lokalen und langreichweitigen Dynamik von LiCl-7H_2O- und LiCl-7D_2O-Lösungen in MCM-41- und SBA-15-Silicaconfinement bei variablen Durchmessern im Bereich von 2.8 nm bis 5.4 nm. Vor allem können aus diesen Messungen zum einen Korrelationszeiten bestimmt werden, die Auskunft über die lokale Dynamik der Wassermoleküle und der Lithiumionen geben, zum anderen können Diffusionsmessungen Aufschluss darüber geben, wie die langreichweitige Dynamik entlang der Porenachsen in den untersuchten Systemen stattfindet. Alle Ergebnisse zeigen übereinstimmend, dass sich sowohl die lokale als auch die langreichweitige Dynamik der LiCl-Lösungen im Durchschnitt um weniger als eine Größenordnung verlangsamen, wenn der Porendurchmesser d verringert wird.

Bei Temperaturen über 200 K untersuchten die SGR- und SFG-Studien die durchschnittliche Dynamik, die sich ergibt, wenn die Wassermoleküle und die Lithiumionen viele verschiedene Porenregionen erkunden und daher auf der experimentellen Zeitskala diverse Mobilität erfahren. Insbesondere erbrachten die Daten keine Hinweise auf die Existenz vollständig immobiler Wasser- und Lithiumkomponenten. Auf der Grundlage der Peakkorrelationszeiten τ_p und der Selbstdiffusionskoeffizienten D zeigte sich, dass die durchschnittliche Dynamik in den engeren Poren mit $d \leq 3.0\,\mathrm{nm}$ um einen Faktor von ca. 2 bis 3 verlangsamt wird, während der Effekt in den größeren Nanoporen mit $d > 3.0\,\mathrm{nm}$ schwächer oder gar nicht vorhanden ist. Bei niedrigeren Temperaturen ∼140-155 K ermöglichten STE-Studien einen direkten Zugang zu den Korrelationsfunktionen der lokalen Dynamik. Bei den engeren Poren ergeben sich sehr gestreckte Korrelationsabfälle und eine Verlangsamung um etwa eine Größenordnung. In den breiteren Poren wurde eine Bimodalität für die Dynamik der Lithiumionen beobachtet, während es nicht möglich war, mögliche Beiträge von Wasseranteilen mit unterschiedlicher Dynamik zu trennen. Eine mögliche Bimodalität wurde auch für die Wasserdynamik über einen konstanten Beitrag zum STE-Abfall berücksichtigt, welcher bei der engsten Pore am größten ausfiel und die langsame Wasserspezies berücksichtigt. Wichtig zu beachten ist, dass die beobachtete Bimodalität darauf zurückzuführen ist, dass zwei dynamisch unterscheidbare Komponenten existieren, die jeweils eine Verteilung von Korrelationszeiten aufweisen.
Die beiden bimodalen Komponenten in den größeren Poren lassen sich einem bulkartigen schnelleren Verhalten in den Porenmitten bzw. einer grenzflächendominierten langsameren Dynamik an den Porenwänden zuordnen. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, dass die jeweiligen Korrelationszeiten denen in der Bulklösung bzw. dem kleinsten Confinement ähnlich sind. Aus der beobachteten Abhängigkeit der Bimodalität von der Porengröße lässt sich ableiten, dass die Silicaoberflächen die Lithiumionendynamik bis zu einem Abstand von ∼1.5 nm beeinflussen, so dass das Bulkverhalten nur im Zentrum ausreichend breiter Nanoporen mit $d > 3.0\,\mathrm{nm}$ wiederhergestellt wird. Vermutlich hängt die deutliche Verlangsamung der Lithiumionendynamik an der inneren Porenoberfläche mit der Bildung einer Stern-Schicht zusammen. Die Stern-Schicht, falls vorhanden, ist jedoch zumindest in Poren mit Durchmessern bis zu 3.7 nm nicht wirklich statisch, da sich die Korrelationszeiten an der Porenwand und in der Porenmitte um weniger als zwei Größenordnungen unterscheiden. Leider bietet die STE-Methode aufgrund des begrenzten Zeitfensters keinen Zugang zu den Korrelationszeiten der Lithiumionen an den Porenwänden für $d = 5.4\,\mathrm{nm}$. Die SGR- und SFG-Studien unterstützen ebenfalls die These, dass auch in diesem großen Confinement zumindest oberhalb von 200 K kein Anteil immobiler Lithiumionen existiert. Die Tatsache, dass auch die Wasserdynamik bei tiefen Temperaturen neben einer schnellen Komponente, deren Korrelationszeiten sich in allen Porengrößen ähneln und für die eine Tendenz zu Verlangsamung in kleineren Poren sichtbar ist, zusätzlich einen immobilen Beitrag aufweist, ergänzt das Bild um eine Wasserspezies in Porenwandnähe. Dass der Anteil in engen Poren ansteigt entspricht hierbei den Erwartungen, da in diesen relativ an der Gesamtmenge deutlich mehr Wassermoleküle die Porenwand spüren.
In allen Poren zeigt sich eine Kopplung von lokaler zu langreichweitiger Dynamik, die mit der SED-Beziehung übereinstimmt. In früheren Studien wurde berichtet, dass die SED-Beziehung auch bei anderen wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten in Confinement erhalten bleibt [210, 228, 229], wobei Wasser hier eine erwähnenswerte Ausnahme darstellt [189]. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen der Salzlösung und reinem Wasser betrifft die Temperaturabhängigkeit der Wasserreorientierung. Während LiCl-7D_2O in Con-

finement Rotationskorrelationszeiten zeigt, die im Wesentlichen dem VFT-Verhalten der Bulklösung im gesamten Temperaturbereich und in allen untersuchten Poren folgen, berichteten frühere Arbeiten über reines D_2O in identischen Poren von Zeitkonstanten, die im Temperaturbereich von 150-250 K viel größer sind und einen kontrovers diskutierten dynamischen Übergang von Nicht-Arrhenius zu Arrhenius-Verhalten beim Abkühlen über ~220 K zeigen, was in den Systemen dieser Arbeit nicht der Fall ist. Es liegt also die Vermutung nahe, dass LiCl-Wasser-Mischungen in Confinement keine geeignete Möglichkeit darstellen, um die Dynamik von Wasser in diesem Temperaturbereich zu untersuchen.
Der Einfluss des Confinements auf die Dynamik zeigt also eine Porengrößenabhängigkeit in Form einer Verlangsamung der Ionen- und Wasserdynamik an den Porenwänden sowie eine bulkartige Wasserspezies in der Porenmitte, die von der Confinementcharakteristik größtenteils unabhängig ist und bei tiefen Temperaturen dem universellen ν-Prozess zugeordnet werden kann. Für große Poren zeigt sich auch für die Lithiumdynamik eine bulkähnliche Komponente, die sich in den engsten Poren vermutlich nicht ausbilden kann. Möglicherweise handelt es sich bei der Randschicht um eine nichtstatische Stern-Schicht, wobei diese bei der verwendeten hohen Salzkonzentration nur sehr dünn ausfallen kann [224].
Die Glasübergangstemperaturen T_g zeigen keine systematischen Confinementeffekte und folgen bis auf die 2.8 nm und 3.7 nm Pore dem Bulkwert. Kristallisationseffekte über kaltes Gefrieren sind bei etwa 200 K im Heizdurchgang mit 5 K/min-Rate nur in der größten unmodifizierten Pore mit $d = 5.4$ nm sichtbar und in der Amplitude so gering, dass sie auf die Dynamik keinen signifikanten Einfluss nehmen.
Die gemessenen pH-Werte folgen einem porengrößenabhängigen Trend, wobei die größten Abweichungen zum Bulk in den kleinsten Poren und bei kleinstem Füllgrad sichtbar sind. Ersteres lässt sich über die spezifische Oberfläche erklären, welche systematisch mit kleinerem Porendurchmesser größer wird und dadurch mehr Silanolgruppen einbringt, die den pH-Wert senken, zweiteres folgt der gleichen Argumentation nicht über die Oberfläche, sondern über die Erhöhung der Silanolgruppenanzahl durch mehr Porenmaterial.
Auf die Frage, inwiefern der pH-Wert einen Einfluss auf die Dynamik in Confinement nimmt, wird zusammenfassend im Nachgang an das folgende Kapitel zu funktionalisiertem Confinement eingegangen, siehe Abschnitt 7.8.

7 Dynamik von LiCl-Lösungen in funktionalisierten Silica-Nanoporen

Im abschließenden Ergebniskapitel werden nun die Poreneigenschaften hin zu funktionalisierten Silicananoporen erweitert, um den Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Dynamik der LiCl-Lösungen zu untersuchen. Im Sinne der Übersichtlichkeit werden in diesem Kapitel nur noch ausgewählte Daten aus den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, wenn sie dem Verständnis der Dateninterpretation dienen. Für die Funktionalisierung wurde die 5.4 nm Pore als vergleichbares Basismaterial zunächst mit der APTES-Linkergruppe funktionalisiert, um den grundsätzlichen Einfluss von Funktionalisierung zu untersuchen. Hierbei handelt es sich um ein Molekül, das über seine NH_2-Endgruppe basisch wirkt. Der APTES-Linker erlaubt dann die weitere Funktionalisierung mit dem hier verwendeten thiazolbasierten ratiometrischen Farbstoff 5-Methoxy-Pyridylthialzol, welcher pH-sensitiv ist und über UV-VIS- oder Fluoreszenzmessungen den pH-Wert in den Poren zugänglich macht. Auch er wirkt über den Pyridinring basisch. In beiden Fällen sollte die Beladungsdichte ausreichend hoch sein, um mögliche Effekte detektieren zu können. Aus sprachlichen Gründen werden in dieser Arbeit funktionalisierte Systeme auch modifizierte Systeme genannt.

Die nachfolgenden Ergebnisse und entsprechende Passagen in der Kurzzusammenfassung, Einleitung und Kapitel 2 zu den funktionalisierten Systemen sind eng an das im Mai 2022 eingereichte Manuskript „Local and diffusive dynamics of LiCl aqueous solutions in pristine and modified silica nanopores“ , S. Schneider, M. Brodrecht, H. Breitzke, T. Wissel, G. Buntkowsky, H.S. Varol, R. Brilmayer, A. Andrieu-Brunsen und M. Vogel, *J. Chem. Phys.*, **2022**, 157, 034503 angelehnt.

7.1 DSC-Messungen

Analog zu 6.3 zeigt sich auch für die funktionalisierten Poren mit größerem Durchmesser eine deutlichere Glasstufe in Abbildung 7.1 (a) im Vergleich zu kleinerem Confinement. Die Glasübergangstemperaturen T_g entsprechen dem Bulkwert ≈140 K und sind damit unabhängig von der Funktionalisierung. Bei ca. 203-204 K kommt es in beiden funktionalisierten Poren zu kaltem Gefrieren, welches mit dem nachfolgenden Schmelzen im gleichen Temperaturbereich 180-220 K wie für die unfunktionalisierte 5.4 nm-Probe stattfindet, siehe Abbildung 7.1 (b). Die Amplitude der Peaks ist in etwa vergleichbar. Es gilt auch für die untersuchten Systeme mit Funktionalisierung, dass der gefrierende Anteil im Vergleich zu reinem H_2O in 5.4 nm SBA-15 so gering ist, dass ein Einfluss auf die Untersuchung der Dynamik unwahrscheinlich ist. Die Glasübergangstemperaturen und Schmelztemperaturen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Abschließend lässt sich festhalten, dass die Funktionalisierung keinen wesentlichen Einfluss auf die kalorimetrischen Eigenschaften der

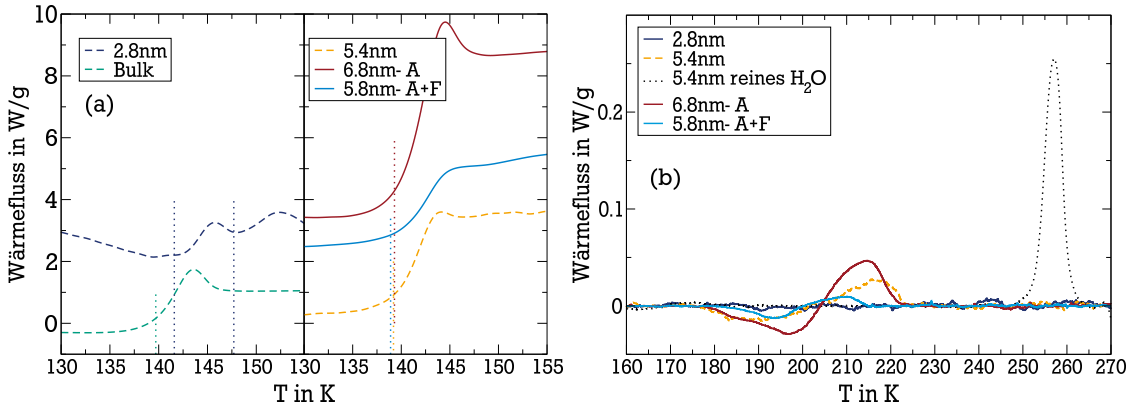

Abbildung 7.1: DSC-Thermogramme, die (a) die Glasübergangstemperaturen T_g bei 10 K/min Heizrate und (b) den Schmelzpunkt T_m für $R_D = 7$ in funktionalisiertem Confinement bei Heizkurven mit Rate 5 K/min zeigen. Alle größeren SBA-Poren mit und ohne Funktionalisierung zeigen Kristallisation im Sinne von kaltem Gefrieren, jedoch minimal im Vergleich zu reinem H_2O in gleichem Confinement [164]. Die gepunkteten vertikalen Linien zeigen die Glasübergänge an. Alle Kurven wurden einer Baselinekorrektur unterzogen.

LiCl-7D_2O-Mischung in Confinement nimmt und der geringe Anteil an kaltem Gefrieren eher durch die großen Durchmesser bestimmt wird.

Tabelle 7.1: Glasübergangstemperaturen T_g und Schmelzpunkt T_m für $R_D = 7$ in funktionalisiertem Confinement aus Heizkurven mit Raten von 10 K/min bzw. 5 K/min.

Probe	T_g in K	T_m in K
2.8nm	141.6 / 147.7	—
5.4nm	139.2	204.1
6.8nm A	139.3	203.7
5.8nm A+F	138.9	203.3
Bulk	139.7	—

Kühlraten der DSC-Messungen

Da die Glasübergangstemperatur T_g über die Heizkurven ermittelt wird, muss vorher sichergestellt sein, dass beim Abkühlen keine Kristallisation stattgefunden hat. Die Kühlraten wurden ohne weitere Auswertung betrachtet, da eine Kristallisation auch in den Rohdaten schon sichtbar wäre. Abbildung 7.2 zeigt keine Kristallisation bei Abkühlung.

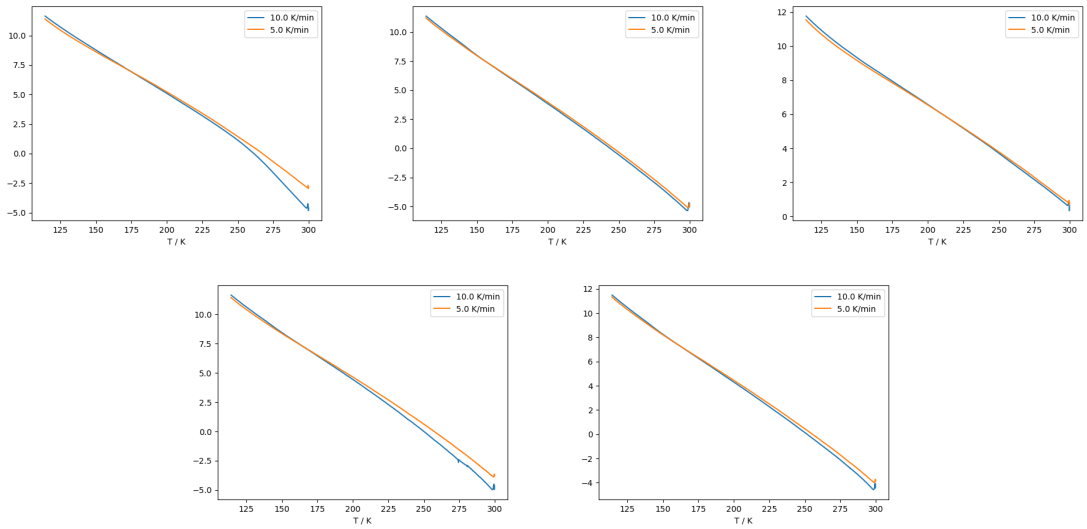

Abbildung 7.2: DSC-Thermogramme bei 10 K/min (blau) und 5 K/min (orange) Kühlrate für alle $R_D = 7$ Confinementporen mit $d = 2.8 - 5.4$ nm sowie $R_H = 7$ für 5.4 nm. Die Kühlraten werden nur als Rohdaten betrachtet, da eine Kristallisation auch hier bereits sichtbar wäre.

7.2 pH-Wert-Bestimmung

Wie in Kapitel 6.4 wird der pH-Wert mittels pH-Meter auch in den funktionalisierten Systemen untersucht. Es zeigt sich, dass der pH-Wert in den funktionalisierten Poren über alle Konzentrationen hinweg basischer wird, siehe Abbildung 7.3 (a). Dies liegt daran, dass in diesen Poren zum einen noch kleinere spezifische Oberflächen vorhanden sind, zum anderen die Funktionalisierung basische APTES-Gruppen sowie über den Farbstoff einen ebenfalls basisch wirkenden Pyridinring einbringt. Es tragen also weniger saure Silanolgruppen zum pH-Wert bei, bzw. sie werden durch die basischen Endgruppen ausgeglichen. Sowohl die Füllgradabhängigkeit als auch der Einfluss der Wartezeit nach der Probenpräparation folgen dem Trend der anderen Confinementsysteme: Die Wartezeit hat keinen wesentlichen Einfluss und je größer die Überfüllung/der Füllgrad, desto näher liegt der pH-Wert am Bulkwert.

Um den Unterschied zwischen den pH-Werten der überschüssigen Lösung außerhalb der Poren und dem tatsächlichen pH-Wert der Lösung in den Poren zu untersuchen, wurde die Farbstofffunktionalisierung in Fluoreszenzmessungen untersucht, die Aufschluss über die jeweiligen pK_s-Werte geben können. Die pH-Messungen mit pH-Meter zeigen zwar, dass die pH-Werte der überschüssigen Lösungen außerhalb der Poren von der Art des mesoporösen Materials abhängen, sie liefern aber keine direkten Informationen über den pH-Wert im Inneren der Nanoporen. Diese Information kann durch die Verwendung der Farbstoffmoleküle, die kovalent an die Silicaoberfläche im 5.8nm-A+F-Material gebunden sind, gewonnen werden, was, wie bereits erwähnt, einer der Gründe für die Wahl dieser Funktionalisierung für die folgenden Untersuchungen des dynamischen Verhaltens innerhalb funktionalisierter Confinements ist. Der Ansatz macht sich zunutze, dass die Fluoreszenzsignale der protonierten und deprotonierten Zustände des Farbstoffmoleküls

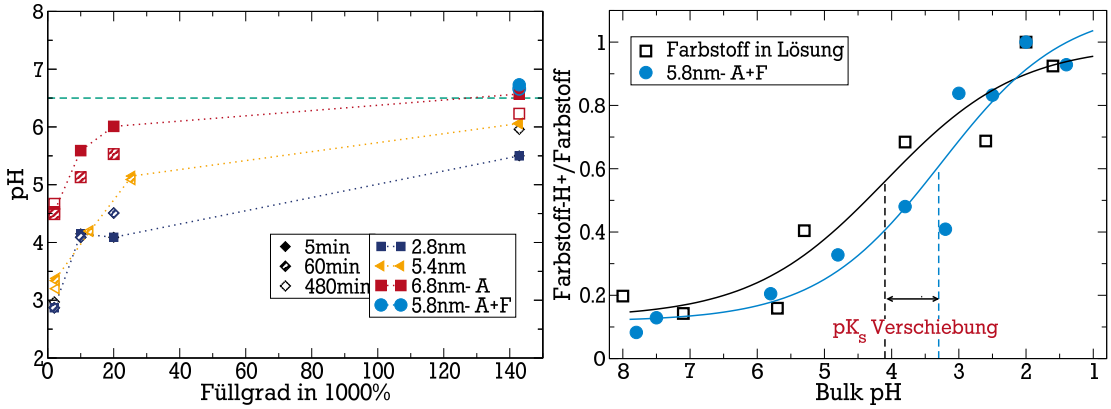

Abbildung 7.3: (a) pH-Werte von $R_D = 7$ als Funktion des Füllgrades in den untersuchten Systemen. Gefüllte/gestreifte/offene Symbole zeigen jeweils die Ergebnisse des pH-Meters nach 5/60/480min nach Probenpräparation. Der Füllgrad ist über das Porenvolumen, angegeben in Tabelle 4.1, definiert, wobei eine Füllung entsprechend dem Porenvolumen dem Füllgrad 100% entspricht.
(b) Verhältnis der Signalintensitäten des protonierten und unprotonierten Zustandes des Farbstoffmoleküls als Funktion des pH-Wertes. Geschlossene Symbole zeigen die Ergebnisse für die Farbstofffunktionalisierte Pore, während die offenen Symbole den gelösten Farbstoff in Bulklösung zeigen. Als Lösungsmittel wurde D_2O verwendet. Die Linien sind Fits einer Sigmoidalfunktion und ergeben $pK_s = 3.3$ in Confinement und $pK_s = 4.1$ im Bulk.

im Spektrum aufgelöst werden können. Das Verhältnis der Signalintensitäten ergibt somit den relativen Beitrag dieser Zustände, sodass in Abhängigkeit des pH-Wertes der Lösung der direkte Zugang zum pK_s-Wert von farbstofffunktionalisierten Silicaporen möglich ist [31]. In Abb. 7.3 (b) ist das pH-abhängige Verhältnis der Farbstoffmoleküle im protonierten und deprotonierten Zustand, wenn sie an die mit Lösung gefüllte Silicamatrix gebunden bzw. in einer Bulklösung gelöst sind, dargestellt. Man sieht, dass die Kurve zu niedrigeren pH-Werten hin verschoben ist, wenn die Farbstoffe an die Porenoberfläche gebunden sind. In Anlehnung an eine vorangegangene Studie [31] und bei Anpassung einer sigmoidalen Funktion findet sich eine Änderung des pK_s-Wertes von $pK_s = 4.1$ für den freien Farbstoff in einer Bulklösung zu $pK_s = 3.3$ für den gebundenen Farbstoff in dem 5.8nm-A+F-Material. Mit diesem Farbstoff wurde auch für eine andere Lösung eine Verschiebung um ca. eine pH-Einheit beobachtet [31]. Da dieser Trend auch hier bestätigt wurde, ist auch für die weiteren Silicamatrizen zu erwarten, dass die pH-Werte der Lösungen innerhalb der Nanoporen um etwa eine Einheit kleiner sind als die der Lösungen außerhalb, siehe Tab. 7.2. Unter den gegebenen Bedingungen sind die verfügbaren Silanol- und Aminogruppen weitgehend ionisiert. So sind die inneren Oberflächen der reinen Silicamatrix negativ geladen, während die Porenwände der funktionalisierten Silicapore eine ungleichmäßige Ladungsverteilung von z.B. $Si\text{-}O^-$- und NH_3^+- Gruppen aufweisen [230, 231].

[1] *Für die 5.4 nm Pore ist aufgrund eines Ablesefehlers bei der Berechnung der tatsächliche Füllgrad in den Messungen jeweils 27.58 % höher, entsprechend 10 000 % → 12 758 % etc.

Tabelle 7.2: pH-Werte bei verschiedenen Konzentrationen für funktionalisiertes Confinement. Die „Wartezeit“ beschreibt die Zeit zwischen Probenpräparation und Messung. Der „Füllgrad“ beschreibt die Füllung der entsprechenden Poren anhand ihres Porenvolumens. [1] Die wichtigsten Trends für stark verdünnte Lösungen sind fett abgebildet, die Ergebnisse konzentrierter Proben in kursiv jeweils nach 6h Wartezeit, da so eine Äquilibrierungszeit in jedem Fall gegeben war.

		Füllgrad			
		verdünnt			***konzentriert***
Probe	Wartezeit	Füllgrad=142,857%	20,000%*	10,000%*	2,000%*
2.8nm	5 min	5.50± 0.07	4.09± 0.01	4.15± 0.01	2.87± 0.01
	60 min	—	4.51± 0.04	4.09± 0.03	2.87±0.003
	480 min	**5.96± 0.02**	—	—	***2.97±0.003***
5.4nm*	5 min	6.06±0.03	5.15±0.04	4.19±0.05	3.38±0.01
	60 min	—	5.09±0.05	4.20±0.17	3.34±0.03
	480 min	**6.06±0.03**	—	—	***3.20±0.11***
5.8nm-A+F	5 min	6.73±0.04	—	—	—
	60 min	—	—	—	—
	480 min	**6.66±0.30**	—	—	—
6.8nm-A	5 min	6.57±0.07	6.01±0.03	5.59±0.05	*4.53±0.02*
	60 min	—	5.53±0.04	5.13±0.32	*4.49±0.06*
	480 min	**6.23±0.05**	—	—	***4.67±0.02***
Bulk		**6.50±0.08**			

7.3 Lokale Dynamik: SGR-Ergebnisse

Um die lokale Dynamik der LiCl-7D_2O-Lösung in den modifizierten Silicaporen zu bestimmen, werden zunächst ^{2}H- und ^{7}Li-SGR-Ergebnisse analysiert. Abbildung 7.4 zeigt den normierten Aufbau der ^{2}H- und ^{7}Li-Magnetisierung für verschiedene Porendurchmesser und charakteristische Temperaturen. Für ^{2}**H** zeigt sich in Abbildung 7.4 (a) eine einzelne SGR-Stufe bei hohen und niedrigen Temperaturen, aber ein bimodaler Aufbau bei mittleren Temperaturen im Bereich von 150-200 K. Die Bimodalität ist wie für die engste Pore (2.8nm) für die funktionalisierten Poren 6.8 nm-A und 5.8 nm-A+F stark ausgeprägt und weist auch in Confinement mit Funktionalisierung darauf hin, dass zwei Wasserspezies mit unterschiedlicher Rotationsdynamik auf der Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus von Millisekunden unterschieden werden können. Analog zu den SGR-Ergebnissen in unmodifiziertem Confinement werden die experimentellen Daten bei hohen und niedrigen Temperaturen mit einer einzigen SGR-Stufe und bei mittleren Temperaturen mit einer Überlagerung von zwei SGR-Stufen gefittet. Die letztgenannten Anpassungen ergeben die Zeitkonstanten $T_{1,\mathrm{s}}$ und $T_{1,\mathrm{l}}$ sowie die Streckungsparameter $\beta_{1,\mathrm{s}}$ und $\beta_{1,\mathrm{l}}$ für die schnellen bzw. langsamen SGR-Komponenten. Für ^{7}**Li** gilt ebenfalls analog zum unmodifizierten Confinement, dass ein einstufiger Fit für beide funktionalisierten Proben im gesamten Temperaturbereich ausreichend ist. Das einfache exponentielle Verhalten bei hohen Temperaturen geht jedoch beim Abkühlen in ein vom Porendurchmesser abhängiges, gestrecktes exponentielles Verhalten über. Um die Abhängigkeit der lokalen Dynamik vom Porendurchmesser und der Funktionalisierung genauer zu analysieren, werden die Fitparameter aus den ^{2}H- und ^{7}Li-SGR-Analysen

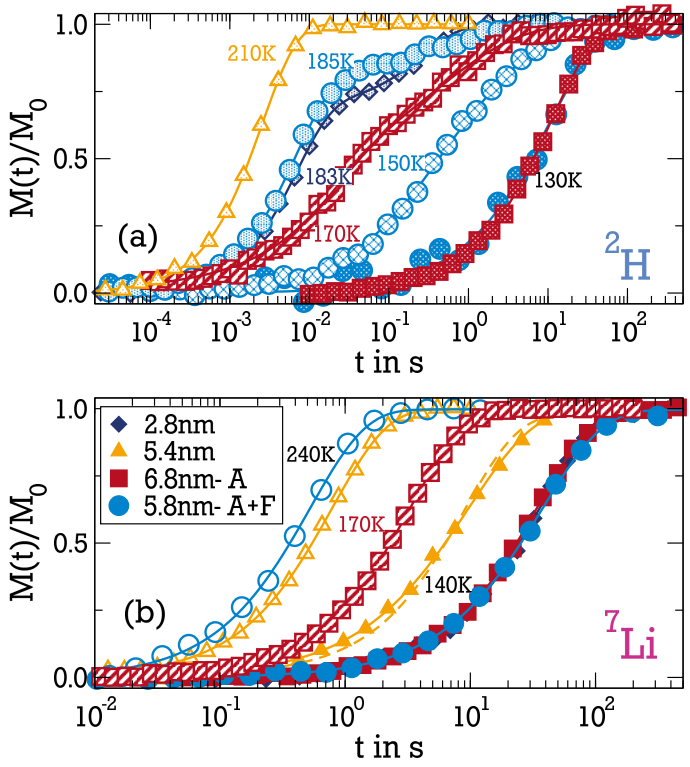

Abbildung 7.4: Normierte Magnetisierungsaufbaukurven $M(t)/M_0$ für LiCl-7D_2O in den untersuchten modifizierten Confinements: (a) ^{2}H und (b) ^{7}Li bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien sind Fits nach Gleichung (3.26), im gestrichelten Fall mit $\beta \stackrel{!}{=} 1$. Für ^{2}H wurde bei hohen und tiefen Temperaturen ein einstufiger Fit verwendet, während bei mittleren Temperaturen ein zweistufiger Fit passend ist. Für ^{7}Li ist ein einstufiger Fit für alle Temperaturen in den funktionalisierten Confinements ausreichend.

verglichen. Die SGR-Zeiten $T_{1,\mathrm{n}}$ sind in Abbildung 7.5 und die Streckungsparameter $\beta_{1,\mathrm{n}}$ in Abbildung 7.6 dargestellt.

^{2}H-Relaxationszeiten in funktionalisiertem Confinement

Für ^{2}H ist in Abbildung 7.5 (a) zu sehen, dass die SGR-Zeiten für die modifizierten Poren bei hohen Temperaturen vergleichbar sind und der engsten Pore 2.8 nm ähneln, jedoch kürzer als die der unmodifizierten Poren mit einem vergleichbaren Durchmesser $d = 5.4\,\mathrm{nm}$ auftreten. Bei mittleren Temperaturen von $\sim 150 - 200\,\mathrm{K}$ gibt es eine klare Bimodalität der ^{2}H-SGR. Während $T_{1,\mathrm{s}}$ das Verhalten bei hohen Temperaturen fortsetzt und ein Minimum aufweist, ist $T_{1,\mathrm{l}}$ etwa zwei Größenordnungen langsamer und steigt beim Abkühlen monoton an. Trotz Streuung lässt sich ein leichter Trend erkennen, wonach auch die langsame Komponente in den modifizierten Poren und in der kleinsten unmodifizierten Pore etwas langsamer ist als in der größeren unmodifizierten Pore. In der Nähe von T_g nähert sich $T_{1,\mathrm{s}}$ rasch an $T_{1,\mathrm{l}}$ an, so dass beide Komponenten bei noch niedrigeren Temperaturen nicht mehr unterschieden werden können. Der Inset konzentriert sich auf den Minimumbereich, in dem die Korrelationszeiten in der Größenordnung von 1 ns liegen. Es zeigt sich, dass

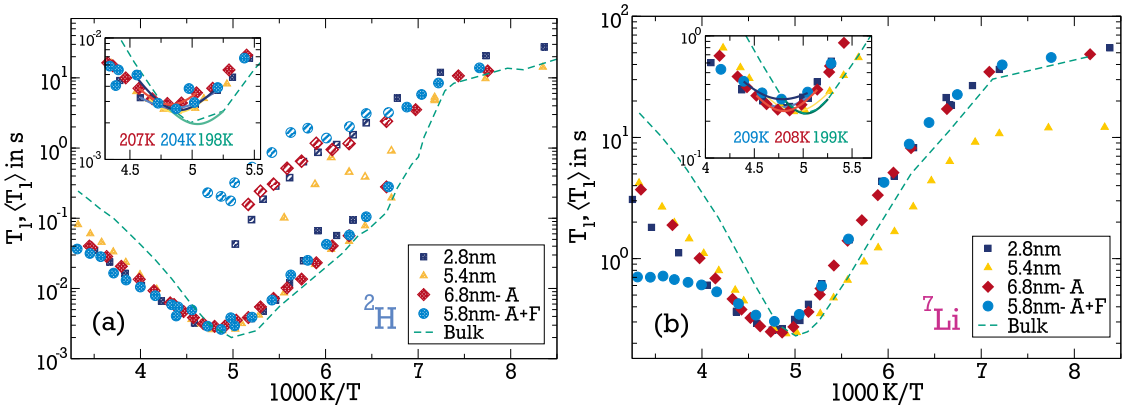

Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten für LiCl-7D_2O im Bulk und in funktionalisiertem Confinement (a) ^{2}H und (b) ^{7}Li. Im Falle der ^{2}H-Zeiten kann zwischen schneller ($\langle T_{1,s}\rangle$) und langsamer ($\langle T_{1,l}\rangle$) SGR bei mittleren Temperaturen unterschieden werden, was als volle und gestreifte Symbole dargestellt wird. Der Inset zeigt in beiden Fällen den Ausschnitt um das T_1-Minimum. Hier gilt $\langle T_{1,n}\rangle \equiv T_1$, wie in Abbildung 7.6 zu sehen ist. Die durchgezogenen Linien zeigen Parabelfits an die Minimumregion, die Zahlen zeigen eine Auswahl an Minimumtemperaturen.

das $T_{1,s}$-Minimum in den funktionalisierten und engsten 2.8 nm-Poren bei etwas höheren Temperaturen und Werten liegt, was darauf hindeutet, dass der Wasseranteil, der die schnelle ^{2}H-SGR-Stufe verursacht, eine etwas langsamere und heterogenere Reorientierung in diesen Confinements aufweist. Im Vergleich zum Bulk ist dies noch deutlicher ausgeprägt. Die Werte sind auch in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Abbildung 7.6 (a) bestätigt, dass die ^{2}H-SGR bis zu ca. 200 K einfach exponentiell ist ($\beta_1 = 1$). Im mittleren Temperaturbereich zeigt sich, dass die schnelle SGR-Stufe bis ∼180 K exponentiell ist, d.h. $\beta_{1,s} \approx 1$, und der Streckungsparameter bei tieferen Temperaturen zu sinken beginnt. Die langsame SGR-Komponente ist im gesamten messbaren Bereich nichtexponentiell ($\beta_{1,l} \approx 0.6$), durch die kleine Stufenamplitude analog zum unmodifizierten Confinement jedoch einer gewissen Streuung um diesen Wert ausgesetzt. Unterhalb von ca. 150 K lassen sich auch die Daten der funktionalisierten Proben mit einer einzigen nichtexponentiellen SGR-Stufe beschreiben, die für alle Proben durch $\beta_1 \sim 0.7-0.8$ charakterisiert werden kann. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass auch mit Funktionalisierung zwei Wasserspezies mit unterschiedlichen Reorientierungsdynamiken existieren und bimodale SGR bei mittleren Temperaturen verursachen, während Austauschprozesse zwischen diesen Komponenten auf der längeren Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus auftreten und das unterschiedliche SGR-Verhalten bei hohen und niedrigen Temperaturen ausmitteln. Vermutlich kann eine ausreichend schnelle Wasserdiffusion durch das Porenvolumen die Ergodizität oberhalb von ca. 200 K wiederherstellen, während die Spindiffusion zu einem Austausch zwischen verschiedenen Magnetisierungskomponenten unterhalb von ca. 150 K führt. Im mittleren Temperaturbereich deutet die Exponentialität der schnellen SGR-Komponente auf ein bulkähnliches Verhalten des zugehörigen Wasseranteils hin und ermöglicht eine quantitative SGR-Analyse hin zu Korrelationszeiten (siehe Abschnitt 7.7), während die Nichtexponentialität der langsamen SGR-Stufe impliziert, dass der beitragende Wasseranteil keine signifikante Anzahl verschiedener lokaler Umgebungen auf der Zeitskala des

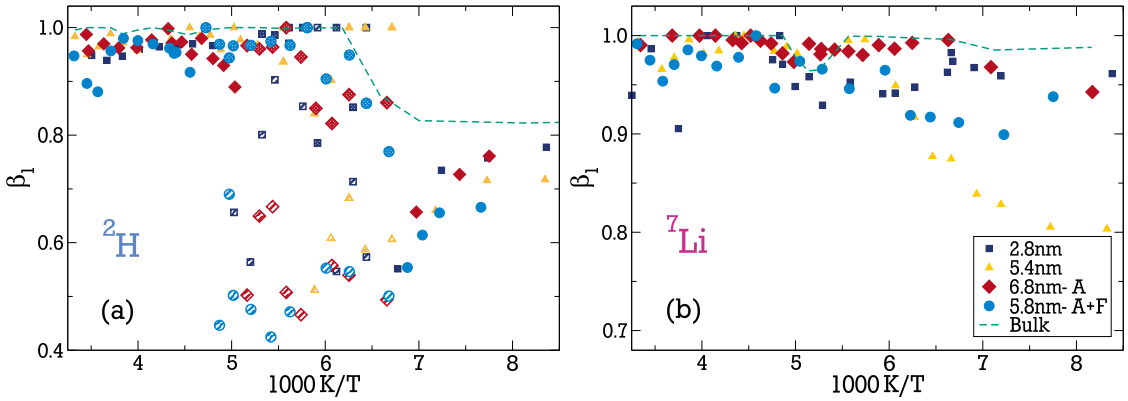

Abbildung 7.6: Temperaturabhängige Streckungsparameter β_1 für (a) ^{2}H und (b) ^{7}Li SGR-Stufen von $R_D = 7$ in Bulk [169] und Confinement bei verschiedenen Porendurchmessern. Sie ergeben sich aus Fits der ^{2}H and ^{7}Li NMR Aufbaukurven $M(t)$ ermittelt aus Gleichung (3.26). Für die bimodale ^{2}H SGR im mittleren Temperaturbereich sind die verschiedenen Streckungsparameter der schnellen ($\beta_{1,s}$) und langsamen ($\beta_{1,l}$) Komponente mit vollen und gestreiften Symbolen dargestellt.

Magnetisierungsaufbaus durchläuft.

^{7}Li-Relaxationszeiten in funktionalisiertem Confinement

Für ^{7}Li in Abbildung 7.5 (b) nimmt T_1 mit abnehmendem Porendurchmesser für die unmodifizierten Poren bei hohen Temperaturen ab, was auf eine Verlangsamung der lokalen Dynamik hindeutet, wie in Kapitel 6 bereits diskutiert wurde. Im Gegensatz dazu zeigen die funktionalisierten Proben in diesem Temperaturbereich kein einheitliches Bild, insbesondere sind die relativ kurzen und kaum temperaturabhängigen T_1-Zeiten der 5.8nm-A+F-Probe bei Raumtemperatur unerwartet und eine mögliche Erklärung unklar. Eine deutliche Verlangsamung der funktionalisierten Proben im Vergleich zu Bulk ist in jedem Fall sichtbar. Unterhalb von 250 K lassen sich zwei Gruppen von Proben unterscheiden. Das T_1-Minimum liegt in den funktionalisierten und engen 2.8 nm-Poren bei höheren Temperaturen und Werten als in den breiteren unmodifizierten Poren, was darauf hindeutet, dass sich die Umgebungen der Lithiumionen in den erstgenannten Poren langsamer und heterogener verändern. Insbesondere betragen bei den angegebenen Temperaturen der jeweiligen T_1-Minima die Korrelationszeiten $\tau = \frac{0.6}{\omega} = 1.5$ ns. Die Minimadaten sind auch in Tabelle 7.3 dargestellt. Darüber hinaus weist die erste Gruppe von Proben mit modifizierten/engsten Poren bei niedrigen Temperaturen längere SGR-Zeiten auf als die zweite Gruppe mit breiteren unmodifizierten Poren. In Abbildung 7.6 (b) zeigt sich, dass die ^{7}Li-SGR für die modifizierten Poren und die 2.8 nm Poren im gesamten Temperaturbereich im Wesentlichen exponentiell verläuft. Bei den großen Poren (hier 5.4 nm) bleibt $\beta_1 \approx 1$ bis zu ~170 K erhalten, während der Streckungsparameter bei weiterer Abkühlung abnimmt.

Ein Vergleich der ^{2}H- und ^{7}Li-SGR-Ergebnisse für Bulk und funktionalisiertes Confinement ermöglicht weitere Einblicke. Für ^{2}H zeigt sich, dass $T_{1,s}$ und $\beta_{1,s}$ den Bulkdaten ähnlich sind, während $T_{1,l}$ und $\beta_{1,l}$ sehr unterschiedlich sind. Daher lässt sich die schnelle

Tabelle 7.3: ^{7}Li- und ^{2}H T_1-Minimum der modifizierten Confinementproben, ermittelt über Parabelfits an die Daten um das Minimum.

Probe	T in K	^{7}Li T_1-Min in s	Probe	T in K	^{2}H T_1-Min in ms
2.8nm	209±1	0.26±0.01	2.8nm	206±1	2.6±0.1
5.4nm	203±1	0.24±0.01	5.4nm	205±1	2.4±0.1
6.8nm-A	208±1	0.24±0.01	6.8nm-A	207±1	2.8±0.1
5.8nm- A+F	209±1	0.30±0.01	5.8nm- A+F	204±1	2.5±0.1
Bulk	199±1	0.23±0.01	Bulk	198±1	2.0±0.1

SGR-Stufe auch in den funktionalisierten Confinements auf Wassermoleküle in den Porenzentren zurückführen, die eine bulkähnliche strukturelle (α) Relaxation zeigen, und die langsame SGR-Komponente auf Wassermoleküle in der Nähe der Porenwände, die eine verzögerte Dynamik aufweisen. Für beide Wasserspezies hängen die Ergebnisse schwach von der Art des Confinements ab, sodass die Funktionalisierung hier bis auf leichte Tendenzen zur größeren Verlangsamung der zweiten Komponente keinen weitergehenden Einfluss einnimmt. Wie bereits erwähnt, ist der chemische Austausch zwischen den Wasserspezies auf der Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus unterhalb von ∼200 K langsam, so dass es möglich ist, zwei ^{2}H SGR-Stufen zu unterscheiden, während die T_1-Werte bei höheren Temperaturen ein Mittel über die verschiedenen Wasserdynamiken in allen Porenregionen widerspiegeln. Daher scheint es schlüssig zu argumentieren, dass der Unterschied zwischen den Hochtemperaturwerten von T_1 der Confinement- und der Bulkproben weitgehend aus den Beiträgen der verlangsamten Dynamik in der Nähe der Porenwände zu dem beobachteten Durchschnitt führt. In den kleinsten Poren sowie durch die Funktionalisierung ist der relative Anteil an Molekülen, die die Porenwände oder auch die Funktionalisierung spüren, höher. Die Spindiffusion ist für ^{7}Li schneller als für ^{2}H, weil das gyromagnetische Verhältnis höher ist und daher die dipolare Kopplung für Lithium stärker ist als für Deuteronen. Dies bewirkt vermutlich, dass bimodale SGR für ^{7}Li nicht beobachtet wird, da zusätzlich zur Ionendiffusion die Spindiffusion zu einem effektiven Austausch der Magnetisierung führt. Die kleinen ^{7}Li-Streckungsparameter $\beta_1 \sim 0.75$ in den großen unmodifizierten Poren unter ∼160 K, die weder in den anderen Poren noch im Bulk zu finden sind, deuten jedoch darauf hin, dass die Effizienz dieser Austauschmechanismen nicht ausreicht, um die Ergodizität vollständig wiederherzustellen, was auf eine besonders signifikante Inhomogenität der Lithiumionendynamik in diesen größeren Confinements hindeutet.
Insgesamt sind die ^{2}H- und ^{7}Li-SGR von LiCl-7D_2O in beiden funktionalisierten Poren sehr ähnlich. Wäre die Größe des Confinements der entscheidende Faktor, müssten die Ergebnisse für die modifizierten Poren am ehesten mit denen für die weitesten ursprünglichen Poren mit einem Durchmesser von 5.4 nm übereinstimmen. Dies stimmt jedoch nicht mit den Ergebnissen in dieser Arbeit überein. Explizit stimmen die ^{2}H- und ^{7}Li-Daten für die funktionalisierten Proben weitgehend mit denen für die engsten unmodifizierten Nanoporen mit einem Porendurchmesser von 2.8 nm überein, während sie sich von denen für die größeren ursprünglichen Nanoporen mit $d = 5.4$ nm (und auch $d = 3.7$ nm) unterscheiden. Die SGR-Ergebnisse deuten also darauf hin, dass die Oberflächenchemie die Dynamik in den Poren erheblich beeinflusst. Die sterische Hinderung und die positiven Ladungen, die mit den funktionellen Gruppen verbunden sind, führen zu einer deutlichen Verlangsamung des Ionen- und Molekültransportes in den funktionalisierten Confinements.

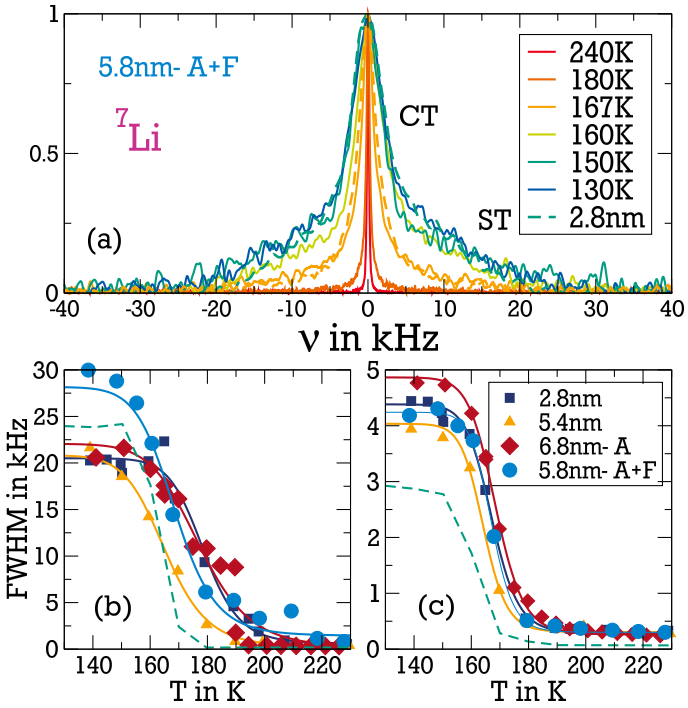

Abbildung 7.7: (a) ^{7}Li-NMR Spektren von LiCl-7D_2O in modifiziertem Confinement 5.8nm-A+F und als Vergleich im Confinement mit Durchmesser $d = 2.8$ nm (gestrichelte Linien) bei verschiedenen Temperaturen. Die temperaturabhängigen FWHM, wie sie aus den Fits nach Gleichungen 3.52,3.53 ermittelt wurden, sind für (b) die ST- und (c) den CT-Linien für Bulk (gestrichelte Linie) und Confinement (durchgezogene Linien) bei verschiedenen Durchmessern aufgetragen. Die Fitlinien dienen der Orientierung.

7.4 Lokale Dynamik: ^{7}Li-Spektrenanalyse

Auch ^{7}Li-LSA gibt Einblicke in die Dynamik der Lithiumionen. In Abbildung 7.7(a) sind exemplarisch die ^{7}Li-NMR-Spektren von LiCl-7D_2O in den 5.8nm-A+F-Poren aufgetragen. Obwohl die Daten aufgrund der begrenzten Probenmenge eine große Streuung aufweisen, ist dennoch zu erkennen, dass die modifizierte und die kleinste Pore in ihrem Verhalten wieder recht gut übereinstimmen. Die CT für die modifizierten und kleinsten Poren ist etwas breiter als das für die größeren Poren, wie es auch in Abbildung 7.7 (c) zu sehen ist. Die breiten Niedrigtemperaturspektren, die die charakteristische Überlagerung von Gaußlinien von CT und ST umfassen, gehen in schmale Lorentzlinien der Hochtemperaturspektren über, wenn die Temperatur von unter 140 K auf über 200 K erhöht wird. Diese Bewegungsverschmälerung deutet darauf hin, dass molekulare Dynamik in der Mischung die Mikrosekunden-Zeitskala des ^{7}Li LSA überschreitet. Die Ergebnisse für die anderen untersuchten Confinements sind qualitativ ähnlich. Insbesondere wurden zum Vergleich 150 K und 167 K der 2.8 nm-Probe in (a) dazu geplottet, die im Rahmen der Streuung vergleichbare Spektren liefert. So zeigt sich erneut, dass die farbstoffmodifizierte Pore sich analog zur kleinsten Pore verhält. Zur weiteren Analyse werden die Spektren mit einer gewichteten Überlagerung einer breiteren Gauß- und einer engeren Pseudo-Voigt-Funktion

angepasst, die es ermöglicht, die Entwicklung von der Gauß- zur Lorentzform zu verfolgen. Hierbei handelt es sich lediglich um eine Anpassung zur Ermittlung des Halbwertsbreite (engl: Full Width at Half Maximum) (FWHM) und es soll keiner Analyse der Spektrenform entsprechen. In Abbildung 7.7 (b) sind die temperaturabhängige Breite der ST-Linie dargestellt. Hier zeigt sich wie bereits in Abschnitt 6.6 im vorangegangenen Kapitel keinerlei Trend für die verschiedenen Porendurchmesser, auch nicht im Verhältnis zum Bulk. Dies könnte auch für die modifizierten Poren daran liegen, dass im Confinement im Gegensatz zum Bulk die CT und ST-Linien durch stärkere DD-Kopplung und damit breitere CT nicht klar getrennt werden können, was die schlechte Signalqualität noch verstärkt. In Abbildung 7.7 (c) ist die temperaturabhängige Breite der CT-Linie dargestellt. Der Linienformübergang tritt für beide funktionalisierten Poren bei ähnlichen Temperaturen wie für die 2.8 nm große unmodifizierte Pore ein, während er für die größeren Poren bei etwas niedrigeren Temperaturen und in der Bulkprobe bei deutlich niedrigeren Temperaturen eintritt. Diese Verschiebung deutet darauf hin, dass der Austausch der Lithiumionenumgebung in den erstgenannten Poren langsamer vonstatten geht als in den letztgenannten Poren, was mit den SGR-Ergebnissen aus Kapitel 7.3 übereinstimmt. Die Korrelationszeiten, die mit dieser ^{7}Li-LSA erhalten wurden, werden im Folgenden zusammen mit den Ergebnissen der anderen Methoden diskutiert.

7.5 Lokale Dynamik: STE-Experimente

Informationen über die langsame Dynamik sind auch in den funktionalisierten Nanoporen bei niedrigen Temperaturen durch STE-Messungen verfügbar.

7.5.1 ^{2}H-STE-Ergebnisse

Abbildungen 7.8 (a) und (b) zeigen beispielhafte ^{2}H STE-Daten. In Abbildung 7.8 (a) werden die Korrelationsfunktionen $F_2^{\mathrm{cc}}(t_{\mathrm{m}})$ der funktionalisierten Poren mit denen für Bulk, 2.8 nm und 5.4 nm bei ∼150 K verglichen. Es zeigt sich, dass die Korrelationsfunktionen auch in modifizierten Poren deutlich langsamer und gestreckter abfallen als in der Bulklösung. Eine klare Porengrößenabhängigkeit zeigt sich vor allem bei längeren Mischzeiten t_{m}, wobei sich Funktionalisierung und kleinster Porendurchmesser wieder sowohl in Verlangsamung als auch Streckung ähneln. Die stärkere Streckung deutet auf eine stärkere Heterogenität der Wasserreorientierung in diesen Confinements hin, was mit den obigen ^{2}H-SGR-Ergebnissen übereinstimmt. Die stärkere Streckung in den modifizierten Poren spiegelt sich auch in den Streckungsparametern β wider, die in Tabelle 7.4 aufgetragen sind.

In Abbildung 7.8 (b) ist die Temperaturabhängigkeit von $F_2^{\mathrm{cc}}(t_{\mathrm{m}})$ für die 5.8nm-A+F-Probe dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Korrelationsfunktionen bei Temperaturerhöhung hin zu kürzeren Zeiten verschieben. Die starke Streckung der Abfälle geht in eine Bimodalität über, wenn die Temperatur erhöht wird und die SGR-Dämpfung der STE-Abfälle weniger wirksam wird. Eine solche Bimodalität wird aufgrund des zweistufigen ^{2}H-Magnetisierungsaufbaus im relevanten Temperaturbereich erwartet, der auf das Nebeneinander von schnelleren Anteilen in der Nähe der Porenzentren und langsameren Wasseranteilen in der Nähe der Porenwände zurückführen ist. Eine genauere Analyse zeigt, dass der schnelle STE-Zerfall vor dem Einsetzen der SGR auftritt, während der langsame STE-Zerfall mit der langsamen SGR-Stufe übereinstimmt. Dies bedeutet, dass die Reorientierungsdynamik der schnellen Wasserspezies zugänglich ist, während die der langsamen

Tabelle 7.4: ^{2}H Fitparameter der modifizierten Confinementproben zur lokalen Dynamik. Die grauen Werte entstammen aus vorherigen Kapiteln, α_{CC} wurde aus der T_1-Analyse sowie Streckungsparameter β_{STE} und c aus der STE-Analyse ermittelt.

Probe / ^{2}H	α_{CC}	β_{STE}	c
2.8nm	0.646	0.18-0.31	0.3
5.4nm	0.694	0.25-0.40	0.19
6.8nm-A	0.614	0.20-0.38	0.2
5.8nm- A+F	0.654	0.17-0.33	0.26
Bulk	β_{CD}=0.543	0.26-0.65	0

Wasserspezies außerhalb des Zeitfensters des Experiments liegt. Dieses Verhalten ist analog zu den unmodifizierten Poren in Kapitel 6.7, sodass auch die modifizierten Poren mit Gleichung (3.48) gefittet werden, wobei ein globales c festgehalten wurde. Die Fitergebnisse sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst und zeigen bei den untersuchten Temperaturen, dass der Anteil des langsamen/immobilen Wassers in den funktionalisierten Poren und den 2.8 nm großen Poren ($c = 0.2 - 0.3$) größer ist als in den 3.7 nm und 5.4 nm großen Poren ($c = 0.1 - 0.2$). Dies stimmt mit der Erwartung überein, dass nicht nur kleinere Porendurchmesser einen höheren relativen Anteil an wandnahen und damit langsameren Wassermolekülen aufweisen, sondern auch die Funktionalisierung effektiv durch ihren Einfluss wie ein kleinerer Porendurchmesser wirkt bzw. selbst für eine verlangsamte Dynamik in ihrer Nähe sorgt. Die Korrelationszeiten für die schnellere Komponente sind gemeinsam mit den weiteren dynamischen Größen für die Wasserdynamik in Abbildung 7.13 dargestellt.

t_p-Abhängigkeit

Um einen Einblick in den Mechanismus der Wasserreorientierung in funktionalisiertem Confinement zu bekommen, wurde die t_p-Abhängigkeit exemplarisch für 6.8 nm-A bei 150 K exemplarisch gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Auch mit Funktionalisierung unterscheidet sich die t_p-Abhängigkeit nicht von den bisherigen Ergebnissen von $R_D = 7$ im Confinement. Es zeigt sich auch hier eine etwas schwächere t_p-Abhängigkeit als im Bulk, wobei die Ergebnisse wieder der 2.8 nm-Probe folgen. Der mittlere Springwinkel liegt bei $\langle\gamma\rangle \approx 28°$ und fügt sich in die anderen Confinementproben ein. Neben dem Confinementeffekt ist also keine weitere Abhängigkeit von der Porenbeschaffenheit erkennbar.

7.5.2 ^{7}Li-STE-Ergebnisse

In Abbildungen 7.8 (c) und (d) sind $F_2^{ss}(t_m)$-Korrelationsfunktionen der modifizierten Poren im Vergleich zu Bulk und unmodifiziertem Confinement aus ^{7}Li STE-Experimenten aufgetragen. Die Ergebnisse in Abbildung 7.8 (c) bestätigen, dass die modifizierten und 2.8 nm großen Poren eine stärkere Verlangsamung der Dynamik erfahren als die großen unmodifizierten Poren. Die Ergebnisse in Kapitel 6.7 zeigten monomodale ^{7}Li-STE-Zerfälle für $d = 2.8$ nm und deutlich bimodale in den 3.7 nm und 5.4 nm Poren. Die Ergebnisse wurden damit erklärt, dass sich an den Silicawänden aller Poren eine Stern-Schicht bildet, die eine langsame, aber bewegliche Spezies an Lithiumionen hervorruft, und in den breiten

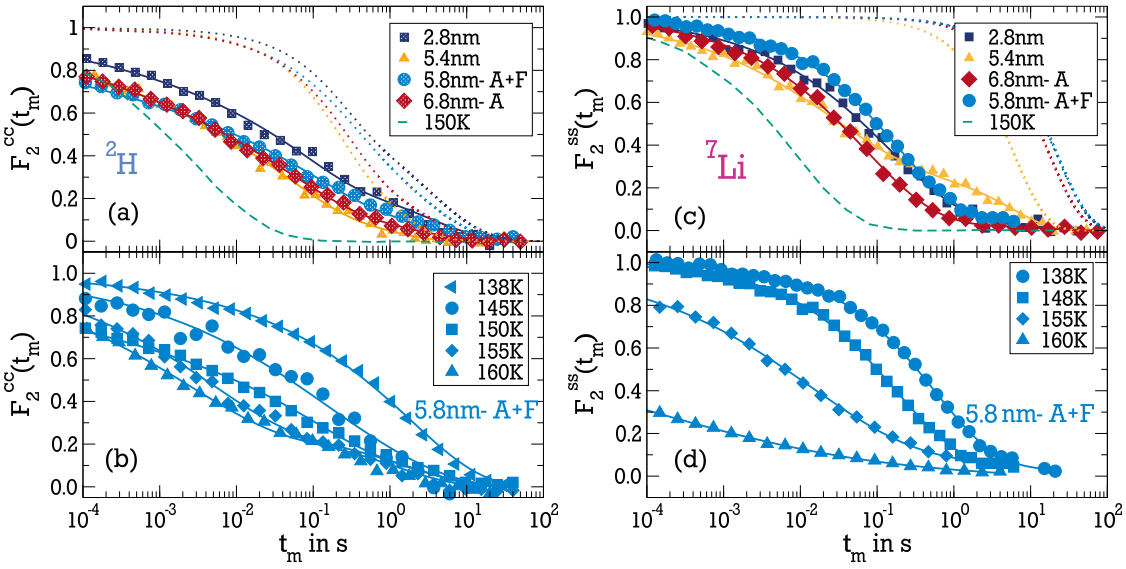

Abbildung 7.8: Korrelationsfunktionen $F_2^{\mathrm{cc}}(t_\mathrm{m})$ und $F_2^{\mathrm{ss}}(t_\mathrm{m})$ für $R_\mathrm{D} = 7$ in Bulk und verschiedenen Confinements aus ^{2}H und ^{7}Li STE-Experimenten: (a) + (c) Porengrößen- und Funktionalisierungsabhängigkeit und Vergleich zu Bulk (gestrichelte Linie) bei 150 K. (b) + (d) Temperaturabhängigkeit exemplarisch für den Porendurchmesser $d = 5.8$ nm- A+F. Die gepunkteten Linien zeigen den Abfall der SGR bei 150 K für die jeweilige Probe. Die durchgezogenen Linien sind Fits der STE-Abfälle mit Gleichung (3.48) für ^{2}H und Gleichung (3.44) für ^{7}Li.

Poren eine zusätzliche mobile bulkartige Komponente in den Porenmitten entsteht, was durch engeres Confinement unterdrückt wird. Zudem wurde festgestellt, dass die Korrelationszeiten des langsamen STE-Zerfalls für die 3.7 nm-Probe zugänglich sind, während die SGR bei der 5.4 nm-Probe den Abfall stört. In beiden funktionalisierten Silicaporen wird nur ein einzelner ^{7}Li-STE-Abfall beobachtet. Er wird durch den SGR-Abfall nicht beeinflusst, so dass eine Bestimmung der Korrelationszeiten problemlos möglich ist. In Abbildung 7.8 (d) zeigt sich im Detail, dass für die 5.8nm-A+F-Probe ein einzelner Abfall in einem breiteren Temperaturbereich vorliegt. Dies lässt vermuten, dass die Funktionalisierungen analog zu engem Confinement die Bildung einer bulkartigen Komponente in der Porenmitte unterdrücken, was höchstwahrscheinlich als Folge der sterischen Hinderung und der positiven Ladungen, die mit den funktionellen Gruppen eingebracht werden, auftritt. Die Korrelationszeiten für die lokale Lithiumdynamik im unterkühlten Bereich aus den STE-Messungen sind gemeinsam mit den weiteren dynamischen Größen in Abbildung 7.12 dargestellt.

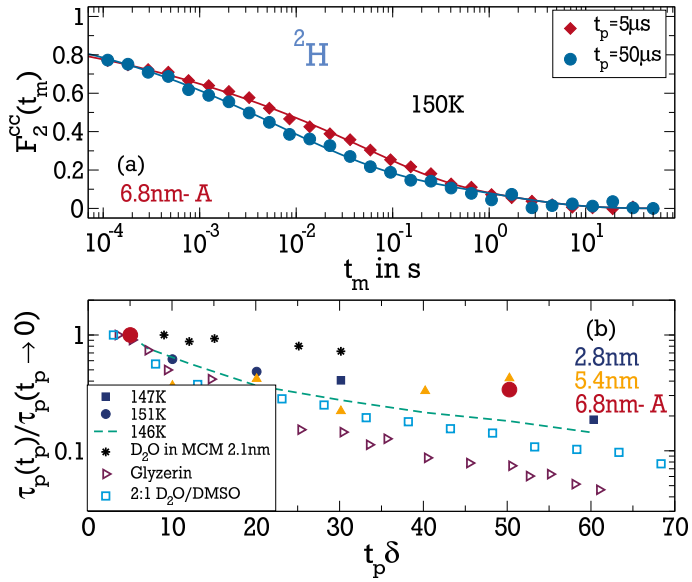

Abbildung 7.9: Evolutionszeitabhängige ^{2}H STE-Experimente in funktionalisiertem Confinement: (a) ^{2}H $F_2^{cc}(t_m)$ für die angegebenen t_p bei 150 K in 6.8 nm-A. (b) Korrelationszeiten $\tau(t_p)$ aus Fits (Gleichung (3.48)) an die Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$. Alle abgebildeten Daten wurden auf $\tau_p(t_p \to 0)$ normiert und gegebenenfalls auf τ_p umgerechnet, um Vergleichbarkeit der Literaturdaten von unterkühltem Glyzerin [154], D_2O in MCM-41 [163] und D_2O-DMSO Mischungen [207] herzustellen.

7.6 Langreichweitige Dynamik in den funktionalisierten Confinement-Systemen

Auch für die funktionalisierten Proben wird die langreichweitige Dynamik mittels Diffusionsmessungen untersucht. Abbildung 7.10 zeigt beispielhafte Abfallkurven für ^{7}Li- und ^{2}H-Diffusion. In Abbildung 7.10 (a) sind die ^{7}Li STE-Abfälle $S(t_m)$ für LiCl-7D_2O in den 5.8nm-A+F-Poren dargestellt. Das Signal nimmt bei längeren Mischzeiten t_m ab, wenn die Evolutionszeit t_p verlängert wird, was mit der Erwartung für diffusive Bewegung übereinstimmt. In Abbildung 7.10 (b) sind die ^{1}H-HE-Abfälle $S(t_e)$ für LiCl-7H_2O in den 6.8nm-A-Poren dargestellt. Der Abfall verschiebt sich zu längeren Zeiten, wenn die Temperatur gesenkt wird, was auf eine Verlangsamung der Wasserdiffusion, genau genommen der Protonendiffusion, hinweist. Da auch in den funktionalisierten Poren die Bewegung auf Diffusion entlang der Porenachse in den zylindrischen Poren beschränkt ist, gilt hier analog zu den unmodifizierten Systemen in dieser Arbeit aus Kapitel 6.8 sowie früheren SFG-Studien der Diffusion in reinem Silicamaterial [10, 189, 228, 232], dass ein Fit mit dem 1D-Diffusionsmodell an die ^{1}H- und ^{7}Li-SFG-Daten, siehe Gleichung (3.66), passend ist.

Die resultierenden Selbstdiffusionskoeffizienten D sind in Abbildung 7.11 aufgetragen. Die ^{7}Li-Diffusivität in den 6.8 nm-A- und 2.8 nm-Poren ist sehr ähnlich und nur um einen Faktor ∼2 niedriger als im Bulk. Im Gegensatz dazu ist die ^{7}Li-Diffusion in den 5.8 nm-A+F-Poren um etwa eine Größenordnung reduziert, während die bisherigen Beobachtungen diesen

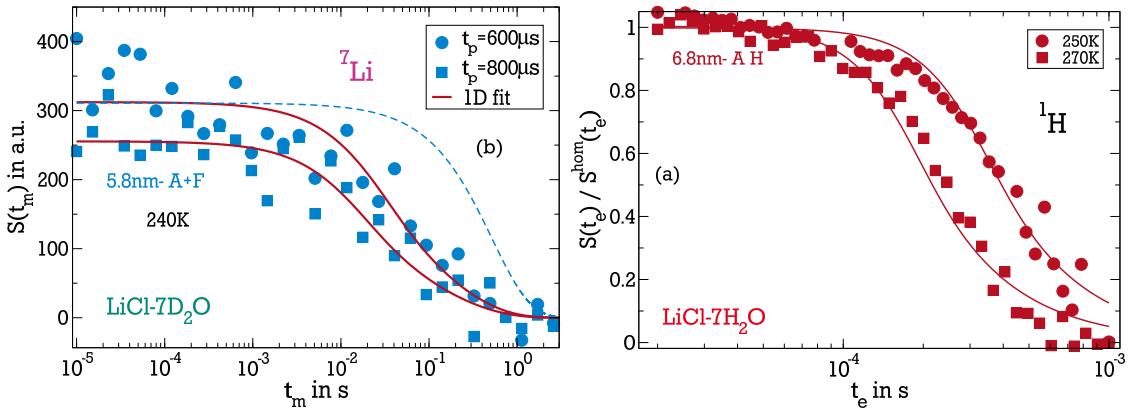

Abbildung 7.10: (a) ^{7}Li-SFG-STE-Abfälle $S(t_\mathrm{m})$ beispielhaft für funktionalisiertes Confinement 5.8nm- A+F bei 240 K und entsprechenden Evolutionszeiten t_p. SGR ist als gepunktete Linie eingezeichnet. (b) Normierte ^{1}H-SFG-HE-Abfälle $S(t_\mathrm{e})$ exemplarisch für 6.8nm- A bei 250 K und 270 K. Die ^{1}H-SFG-Daten wurden durch die entsprechenden HE-Festfelddaten $S^\mathrm{hom}(t_\mathrm{e})$ in einem homogenen Magnetfeld vergleichbarer Stärke geteilt. Die durchgezogenen Linien sind globale Fits einer 1D-Diffusion (Gleichung (3.66)).

Effekt auf die lokale Dynamik nicht zeigten. Ein ähnliches Verhalten wurde aber auch für die ^{7}Li-T_1 festgestellt, siehe Abbildung 7.5 in Abschnitt 7.3. Der Grund für diese starke Verlangsamung der Lithiumionendiffusion im farbstofffunktionalisierten Material ist unklar. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die sperrigen Farbstoffmoleküle in das Innere der Poren hineinragen und als Engpässe für die translative Bewegung der Lithiumionen wirken. Dieser Effekt könnte auch mit den kurzen ^{7}Li-T_1-Zeiten zusammenhängen, die für diese Probe bei hohen Temperaturen beobachtet wurden.

Wie die ^{7}Li-Diffusion ähneln auch die ^{1}H-Diffusionskoeffizienten in den modifizierten

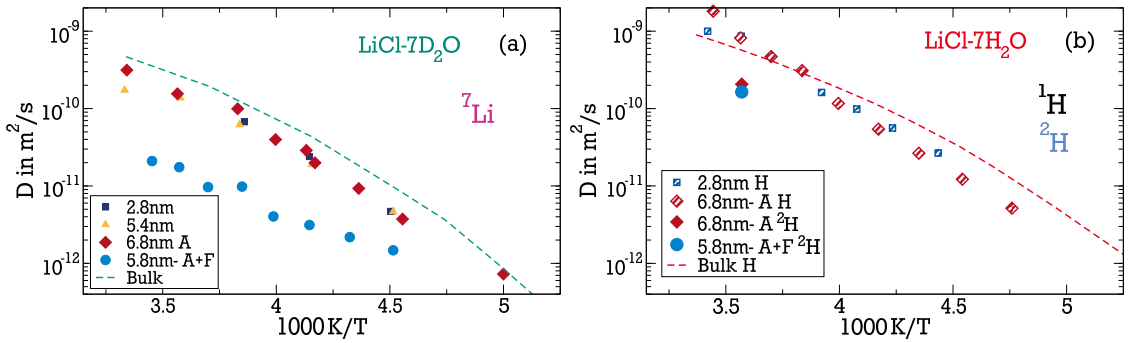

Abbildung 7.11: (a) ^{7}Li Diffusionskoeffizienten für LiCl-7D$_2$O im Bulk und in modifiziertem Confinement. (b) ^{1}H and ^{2}H Diffusionskoeffizienten für $R_H = 7$ bzw. $R_\mathrm{D} = 7$ in Bulk und modifiziertem Confinement bei gegebenen Porendurchmessern.

6.8 nm-A H-Poren denen in den ursprünglichen 2.8 nm H-Poren. Die Diffusionskoeffizienten in beiden Poren unterscheiden sich nur geringfügig von den Werten im Bulk. Da die begrenzte Menge des farbstofffunktionalisierten Materials ^{1}H-SFG-Messungen für dieses

Confinement nicht möglich machte, wurden an der 5.8 nm-A+F und 6.8 nm-A Probe zusätzliche ^{2}H-SFG-Messungen von Elisa Steinrücken durchgeführt. Es zeigt sich, dass die ^{2}H-Diffusivitäten in beiden funktionalisierten Poren bei 280 K ähnlich sind, aber niedriger als die ^{1}H-Diffusivitäten in den untersuchten Systemen. In Anbetracht der Tatsache, dass zumindest ein Teil des Unterschieds zwischen den ^{1}H- und ^{2}H-Diffusivitäten auch aus dem Isotopeneffekt resultiert, lässt sich argumentieren, dass auch das 5.8nm-A+F-Confinement keine signifikante Verlangsamung der Wasserdiffusion verursacht.

7.7 Temperaturabhängige Korrelationszeiten der Ionen- und Wasserdynamik in funktionalisiertem Confinement

7.7.1 ^{7}Li-Korrelationszeiten

In Abbildung 7.12 sind die Peakkorrelationszeiten τ_p der Lithiumionendynamik in den funktionalisierten Systemen im Vergleich zu Bulk und nichtfunktionalisiertem Confinement dargestellt. Die ^{7}Li-SGR- und LSA-Ergebnisse bestätigen, dass der Austausch der lokalen Lithiumionenumgebungen in den großen unveränderten Nanoporen schneller erfolgt als in der 2.8 nm-, 5.8 nm-A+F- und 6.8 nm-A-Probe. Bei niedrigen Temperaturen spiegeln die ^{7}Li STE-Ergebnisse in den funktionalisierten Systemen die in Abschnitt 6.9 diskutierte Lithiumionendynamik in den unmodifizierten Systemen wider. Die funktionalisierten Proben

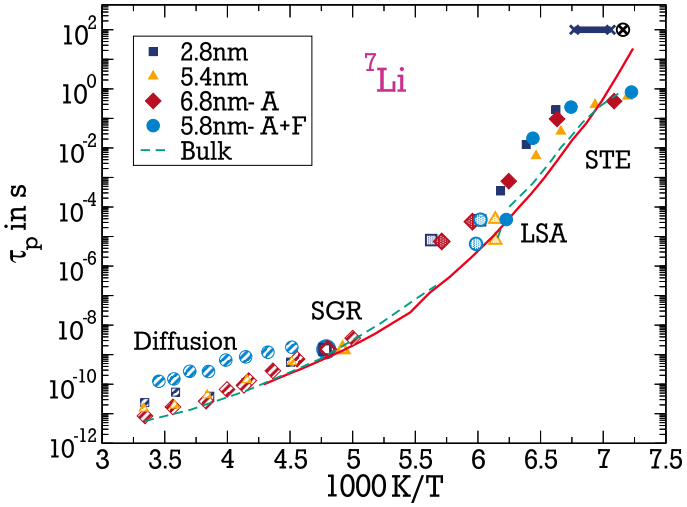

Abbildung 7.12: Korrelationszeiten τ_p der Lithiumionendynamik in verschiedenen funktionalisierten Confinements aus ^{7}Li-SGR-, LSA-, STE- und Diffusionsmessungen. Die offenen und gepunkteten Symbole sind SGR- bzw. LSA-Ergebnisse. Die ausgefüllten Symbole entsprechen den Ergebnissen der STE-Experimente. Die gestreiften Symbole sind mittels SED-Gleichung (3.71) aus Selbstdiffusionskoeffizienten D berechnete Korrelationszeiten bei einem hydrodynamischen Radius von $R_H = 1.09$ Å, wie er für das Bulk ermittelt wurde. Der gekreuzte Kreis zeigt die Korrelationszeit $\tau_p = 100$ s am Glasübergang im Bulk LiCl-7D_2O und der Balken den Bereich der kleinen Confinements 2.8/3.7 nm, die vom Bulkwert abweichen. Die durchgezogene Linie zeigt Korrelationszeiten für Bulk LiCl-7.3H_2O aus DS [98].

weisen erneut eine vergleichbare Dynamik zur 2.8 nm-Pore auf und entsprechend konnte keine klare Bimodalität beobachtet werden. Vielmehr weist der monomodale STE-Abfall Korrelationszeiten auf, die deutlich länger sind als die der Bulklösung, was mit der relativ langsamen Dynamik in den funktionalisierten und engen Poren, die auch in den anderen ^{2}H- und ^{7}Li-NMR-Studien beobachtet wurde, in Einklang steht. Daher scheint in den funktionalisierten Poren trotz des großen Porendurchmessers keine bulkähnliche Lithiumspezies aufzutreten. Dies deutet darauf hin, dass die Funktionalisierung einen erheblichen Einfluss auf die Dynamik der Lithiumionen nimmt. Für die 2.8 nm-Pore wurde argumentiert, dass der Anteil an wandnahen Ionen dominiert und die langsame und monomodale Dynamik bestimmt. Da der Porendurchmesser in den funktionalisierten Poren sogar größer ist als in der 5.4 nm-Pore, die Bimodalität andeutet, muss die Funktionalisierung selbst eine entscheidende Rolle spielen, was durch sterische Effekte oder durch die geladenen Gruppen passieren kann.

7.7.2 ^{2}H-Korrelationszeiten

Abbildung 7.13 zeigt die Peakkorrelationszeiten τ_{p} der Wasserreorientierung in den funktionalisierten Proben im Vergleich zu LiCl-7D_2O im Bulk und in reinem Confinement aus den ^{2}H-SGR-, STE- und ^{1}H-Diffusionsmessungen. Die Confinementeffekte sind auch mit Funktionalisierung über den gesamten Temperaturbereich hinweg moderat. Insbesondere sind die Korrelationszeiten aus den SGR- und STE-Methoden für die Lösungen ähnlich zu den α-Relaxationszeiten der Bulklösung aus DS-Messungen, die einer VFT-Temperaturabhängigkeit folgen [98]. Bei näherer Betrachtung der Peakkorrelationszeiten ergibt sich eine geringe Abhängigkeit der Wasserreorientierung von der Funktionalisierung und dem Durchmesser der Silicaporen. Um die Effekte detaillierter darzustellen, konzentriert sich der Inset von Abbildung 7.13 auf die τ_{p}-Ergebnisse aus der SGR-Analyse um das T_1-Minimum. Im Detail zeigt sich, dass die Wasserreorientierung in beiden funktionalisierten Poren ähnlich und etwas länger ist als im Bulk und ebenfalls eine ganz leichte Tendenz zu langsameren Zeiten gegenüber der größeren unmodifizierten Poren besteht. Bei niedrigen Temperaturen zeigen die ^{2}H STE-Korrelationszeiten eine überraschend schwache Temperatur- und Porenabhängigkeit, mit einer leichten Tendenz zu einer langsameren Dynamik für die 2.8 nm Probe. Da erwartet wird, dass die mobile Spezies den bulkähnlichen Bereich in den Porenzentren ausfüllt, ist dies nicht überraschend, da noch vergleichbar große Porenzentren für die 5.8 nm-A+F- und 6.8nm-A-Proben vorhanden sind, während dies in der 2.8 nm-Pore nur gering ausfällt. Dementsprechend werden auch die Wassermoleküle in der Porenmitte in diesen Systemen höchstwahrscheinlich von den Porenwänden auf der Zeitskala der Messungen leicht beeinflusst, so dass eine verlangsamte Dynamik auch für die schnellere Komponente in den STE-Ergebnissen sichtbar ist. In 5.8 nm-A+F und 6.8 nm-A zeigten die Ergebnisse ebenfalls einen sehr starken Beitrag der Confinementeffekte, was sich primär in den höheren Werten für die Konstante c in der Fitroutine widerspiegelt. Für den bulkähnlichen Anteil in der Porenmitte ist jedoch eine schnellere Dynamik möglich, die sich mit den bisherigen Ergebnissen für Bulk, unmodifiziertes Confinement und verschiedensten Literaturdaten deckt [207, 209–211]. Dies deutet erneut darauf hin, dass die ^{2}H-NMR auch in den funktionalisierten Poren eine sekundäre (ν)-Relaxation detektiert, welche typisch in wässrigen Systemen auftritt, wenn die α-Relaxation in der Nähe von T_g sehr langsam wird, was im Einklang mit den Ergebnissen für weitere Wassermischungen steht [54, 232, 233].

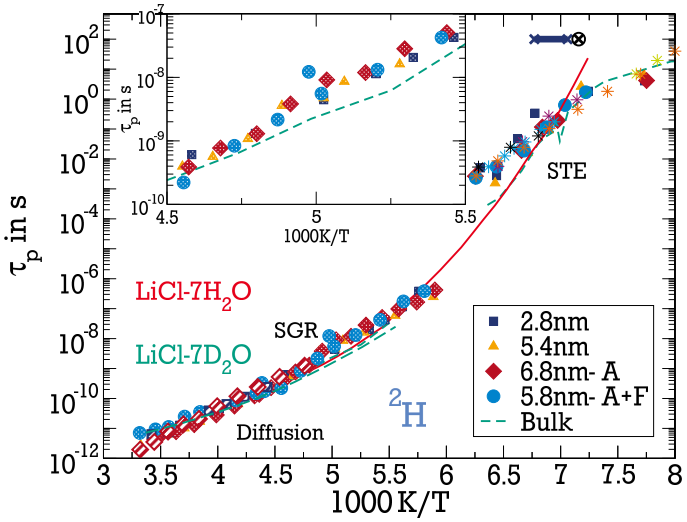

Abbildung 7.13: Korrelationszeiten τ_p der Wasserreorienterierung in funktionalisiertem Confinement bei gegebenen Porendurchmessern aus ^{2}H SGR-, STE und ^{1}H-Diffusions-Messungen. Die gestreiften Symbole sind mittels SED Gleichung (3.71) aus Selbstdiffusionskoeffizienten D berechnete Korrelationszeiten bei einem hydrodynamischen Radius von $R_H = 1.7$ Å, wie er für Bulk in dieser Arbeit ermittelt wurde. Der gekreuzte Kreis zeigt die Korrelationszeit $\tau_p = 100$ s am Glasübergang im Bulk LiCl-7D_2O und der Balken den Bereich der kleinen Confinements 2.8/3.7 nm, die vom Bulkwert abweichen. Die durchgezogene Linie zeigt Korrelationszeiten für Bulk LiCl-7.3H_2O aus DS [98]. Die lila Sterne zeigen Korrelationszeiten des ν-Prozesses für 32 mol% EG-d_4+H_2O [210], die hellgrünen Sterne sind τ für deuteriertes HDA-Eis [211]. Die orangenen Sterne sind DS-Daten für H_2O [209] und die schwarzen Sterne NMR-Daten für D_2O [163] in je 2.1 nm MCM-41. Hellblaue Sterne sind Korrelationszeiten für 2:1 DMSO/D_2O [207]. Der Inset vergrößert die Region um das T_1-Minimum.

Vergleich von Peak- und mittleren Korrelationszeiten

In funktionalisiertem Confinement lassen sich analog zu Abschnitt 6.9.2 für $R_D = 7$ mittlere Korrelationszeiten bestimmen. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse für die modifizierten Poren denen für die unmodifizierten 2.8 nm großen Poren ähneln, wie es auch in den anderen Messungen der Fall ist. Neben dem Porendurchmesser hat also auch die Chemie der Porenwände einen wichtigen Einfluss auf die mittleren Korrelationszeiten. Insgesamt unterscheiden sich die mittleren Korrelationszeiten zwischen den funktionalisierten und der Bulk-Probe um einen Faktor ∼5. Die Unterschiede innerhalb der verschiedenen Porensystemen bezüglich der mittleren Korrelationszeiten sind mit Funktionalisierung stärker, sodass sich die größere Heterogenität auch in diesen Systemen widerspiegelt, was bei Funktionalisierung und Einbringen zusätzlicher Gruppen zu erwarten ist. Die mittleren Korrelationszeiten zeigen also auch in den funktionalisierten Systemen eine andere Temperaturabhängigkeit als die Peakkorrelationszeiten, wobei sich hierzu eine detaillierte analog gültige Erklärung in Abschnitt 6.9.2 wiederfindet. Der Unterschied zwischen mittleren und Peakkorrelationszeiten wird durch die Heterogenität in den Systemen dominiert. Mittlere Korrelationszeiten werden

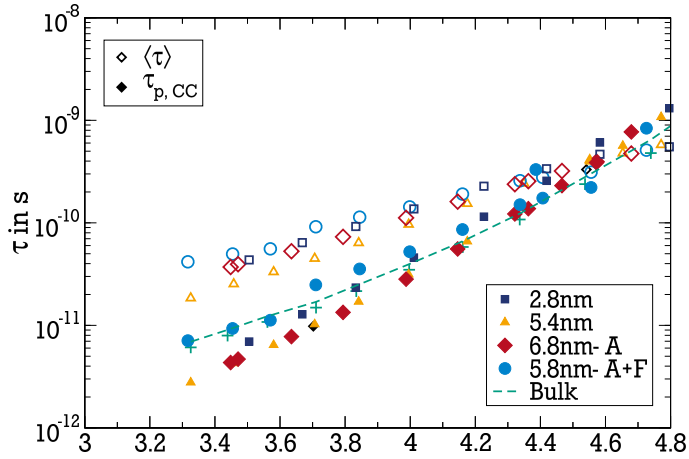

Abbildung 7.14: Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ (offene Symbole) und τ_p (volle Symbole) der Wasserreorientierung in Bulk und funktionalisiertem Confinement mit gegebenen Porendurchmessern aus ^{2}H-SGR-Messungen.

durch langsame Anteile stärker beeinflusst als die Peakkorrelationszeiten [227], welche primär die schnelleren Spezies widerspiegeln. Da es in den funktionalisierten Systemen auch zu einer Verlangsamung durch die bzw. an den funktionellen Gruppen kommt, ist ein deutlicher Unterschied zwischen mittleren und Peakkorrelationszeiten sichtbar.

7.7.3 Kopplung lokaler und langreichweitiger Dynamik in funktionalisiertem Confinement

Um die Ergebnisse für die lokale und diffusive Dynamik der funktionalisierten Porensysteme zu vergleichen, wird erneut die SED-Beziehung

$$D\tau_D = \frac{2}{9}R_H^2 \tag{7.1}$$

verwendet. Für die Proben in funktionalisiertem Confinement ergibt sich aus der SED-Gleichung für $D_H\tau_{2H}$ ein hydrodynamischer Radius $R_H \approx 1.86\,\text{Å}$ für die 6.8 nm-A-Probe, was in Abbildung 7.15 (a) dargestellt ist. Dieser Wert liegt im gleichen Bereich wie für das unmodifizierte Confinement, das Werte $R_H \approx 1.7 - 2.0\,\text{Å}$ ergab. Es zeigt sich, dass die SED-Beziehung in der 6.8 nm-A-Probe ebenfalls wie für die 2.8 nm-Pore über die Peakkorrelationszeit Gültigkeit hat und die Berechnung mit der mittleren Korrelationszeit klar zu einer SED-Verletzung führt, wie in Abbildung 7.15 ebenfalls dargestellt ist. In Kapitel 6.9.3 wurden mögliche Ursachen hierfür genannt, die auch für die Funktionalisierung Gültigkeit haben: Langsame Komponenten beeinflussen die mittlere Korrelationszeit, während die Peakkorrelationszeit primär der schnelleren Wasserkomponente zugeordnet werden kann. In den funktionalisierten Poren gibt es neben dem Einfluss der Porenwände auch signifikante Einflüsse durch die Funktionalisierung, wobei hier die sterischen Eigenschaften und die geladenen Gruppen eine Rolle spielen können. So werden vermutlich alle Porenbereiche vom Confinement ähnlich stark beeinflusst, sei es durch Wand und/oder Funktionalisierung, sodass Diffusion und lokale Dynamik gekoppelt sind. Für die mittleren und großen Poren liegen deutlich unterschiedliche Bereiche vor, sodass eine Mittelung eine bessere Vergleichbarkeit herstellen kann.

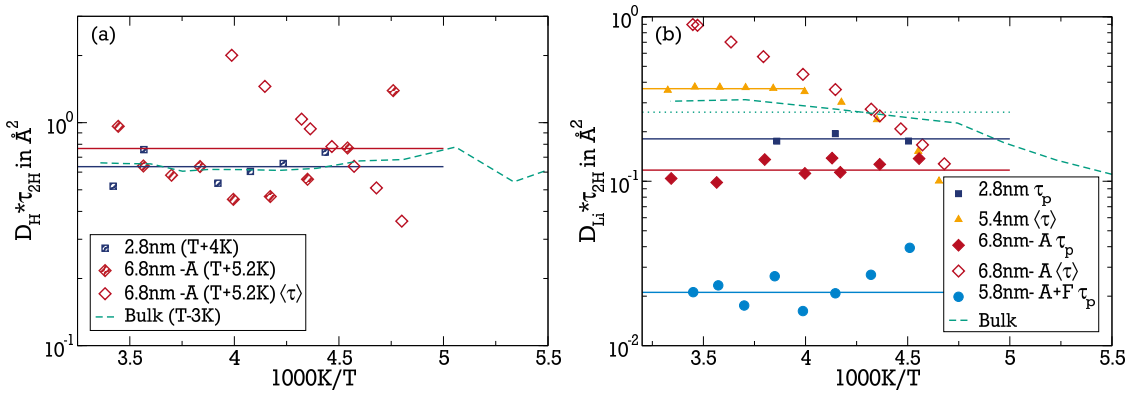

Abbildung 7.15: (a) $D_H \tau_{p,2H}$ für Bulk, d=2.8 nm und d=6.8 nm-A, für die D_H vorliegen. Die Temperaturverschiebungen berücksichtigen den jeweiligen Isotopeneffekt. (b) $D_{Li} \tau_{p,2H}$ für die (funktionalisierten) Confinementproben und Bulk, wobei für die 5.4 nm-Probe $\langle \tau \rangle$ verwendet wurde und für die funktionalisierten wie die kleinste Porengröße τ_p. Fits für $\langle \tau \rangle$ sind nur bis 250 K ausgewertet, da Gleichung (3.40) bei tieferen Temperaturen nicht mehr gültig ist. Für die 6.8 nm-A-Probe wurde exemplarisch auch $D_H \langle \tau \rangle_{p,2H}$ eingezeichnet.

Für die funktionalisierten Systeme können ebenfalls auf Grund der fehlenden Hochtemperaturkorrelationszeiten $\tau_{p,Li}$ keine hydrodynamischen Radien für die Lithiumdynamik berechnet werden. Um die Kopplung der langreichweitigen Lithium- mit der lokalen Wasserdynamik zu untersuchen, wurden $D_{Li} \tau_{p,2H}$ berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.15 (b) dargestellt. Erneut folgt die 6.8 nm-A-Pore der SED-Gleichung bei Verwendung der Peakkorrelationszeit, analog zur kleinsten Pore mit $d = 2.8$ nm. Sie verletzt zudem die SED-Gleichung unter Verwendung der mittleren Korrelationszeit, da auch im Falle der Lithiumbewegung in den funktionalisierten Poren Heterogenitäten nicht berücksichtigt werden und unterschiedliche Mittelung über die verschiedenen Dynamiken eine wichtige Rolle spielt. Bemerkenswerterweise erfüllt auch die farbstofffunktionalisierte Pore die SED-Beziehung, obwohl die Diffusionsdaten deutlich von den anderen abwichen. Die Temperaturabhängigkeit ist also auch für dieses System vergleichbar, sodass eine Kopplung der lokalen und langreichweitigen Dynamik vorliegt. Auch wenn die hydrodynamischen Radien nicht als Absolutwerte berücksichtigt werden können, da verstärkte Heterogenitäten und unterschiedliche Mittelung über die verschiedenen dynamischen Spezies, die unterschiedlich stark in den langreichweitigen Transport und in die lokalen Bewegungen eingehen können und die Kopplung beeinflussen, nicht abgebildet werden, erlaubt die Berechnung der „Diffusionskorrelationszeiten“ τ_D aus den gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten D den direkten Vergleich zu den Korrelationszeiten τ_p, die sich aus den SGR-, LSA- und STE-Analysen für die lokale Dynamik ergeben. Auch für die modifizierten Poren werden zum besseren Vergleich die aus den Bulkdaten ermittelten hydrodynamischen Radien $R_H = 1.09$ Å für die Lithiumionen und $R_H = 1.7$ Å für die Wassermoleküle verwendet. $\tau_{D,\,Li}$ ist gemeinsam mit den anderen ^{7}Li-Korrelationszeiten in Abbildung 7.12 dargestellt. Die Diffusionskorrelationszeiten τ_D stimmen mit den Peakkorrelationszeiten τ_p bis auf das farbstofffunktionalisierte System überein, wobei hier eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit besteht, die zu langsameren Zeiten hin verschoben ist. Die Diffusionsdaten erweitern so die Korrelationszeiten zu höheren Temperaturen und folgen der VFT-Temperaturabhängigkeit

der α-Relaxation in der Bulklösung. In den unmodifizierten Poren zeigte sich, dass lokale und diffusive Dynamik für die Lithiumionen gekoppelt sind. Für die 5.8nm-A+F-Poren ist τ_D etwa eine Größenordnung länger als von der Zeitskala der lokalen Dynamik erwartet. Wie bereits erwähnt, könnte diese Diskrepanz darauf hindeuten, dass die an die Porenwand gebundenen Farbstoffmoleküle in das Poreninnere ragen und Hindernisse für den langreichweitigen Transport der Lithiumionen bilden.
Auch die Rotationskorrelationszeiten von τ_p Wasser in $R_D = 7$ ähneln den Diffusionskorrelationszeiten $\tau_{D,\,2H}$. Insbesondere weisen beide Zeitkonstanten eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf, was darauf hindeutet, dass die Rotationsbewegung und die Translationsdiffusion der Wassermoleküle für die LiCl-7D_2O-Lösungen auch in den funktionalisierten Poren und damit allen Confinementsystemen gekoppelt sind und somit die SED-Beziehung erhalten bleibt.

7.8 Zusammenfassung Dynamik in funktionalisierten Nanoporen

Auch für die funktionalisierten Nanoporen wurden verschiedene ^{1}H-, ^{2}H- und ^{7}Li-NMR-Methoden kombiniert, um lokale und diffusive Bewegungen von wässrigen LiCl-Lösungen in diesen Systemen zu untersuchen. Als Funktionalisierung wurden APTES-Gruppen an die Silicawände gebunden. In einem nächsten Schritt wurde ein Teil dieses Materials zusätzlich durch einen Farbstoff auf Thiazolbasis weiter modifiziert. Im gesamten Bereich von Raumtemperatur bis hinunter zum Glasübergang zeigten sich mäßige, aber systematische Effekte durch das funktionalisierte Confinement auch bei großen Porendurchmessern. Während sich in Kapitel 6 zeigte, dass die Dynamik in kleineren Poren entsprechend langsamer ist, ergab sich durch Untersuchung der funktionalisierten Poren, dass neben der Porengröße auch die Eigenschaften der Porenwände den Ionen- und Molekültransport signifikant beeinflussen. In den beiden modifizierten Poren wurde trotz größerer Porendurchmesser größtenteils eine ähnliche Dynamik wie in den kleinsten Poren beobachtet, während unfunktionalisierte Poren mit ähnlichem Porendurchmesser andere und schnellere Dynamik aufwiesen.
Im Einzelnen gaben ^{1}H- und ^{2}H-NMR-Studien bei hohen Temperaturen Aufschluss über die durchschnittliche Dynamik der Wassermoleküle in den LiCl-7H_2O- bzw. LiCl-7D_2O-Lösungen. Insbesondere lieferte die SGR-Analyse Peakkorrelationszeiten und der SFG-Ansatz Selbstdiffusionskoeffizienten. Ein Vergleich der Daten ergab, dass die enge Beziehung zwischen lokaler und diffusiver Bewegung, die durch die SED-Relation vorhergesagt wird, in den funktionalisierten Confinements erhalten bleibt. Dieser Befund steht in Einklang mit den vorangegangenen Ergebnissen für LiCl-Lösungen in den unmodifizierten Poren. Bemerkenswert ist, dass diese Beziehung durch verschiedene Korrelationszeiten bestätigt werden kann, was sich durch unterschiedliche Heterogenitäten und Confinementeffekte, die durch die Peak- bzw. mittlere Korrelationszeit unterschiedlich berücksichtigt werden, erklären lässt.
Bei niedrigeren Temperaturen zeigten die ^{2}H-SGR- und STE-Experimente eine Bimodalität der Wasserdynamik sowohl in den reinen als auch in den modifizierten Poren. Für die schnellere Wasserspezies gilt, dass die Reorientierung in allen untersuchten Confinements geringfügig verlangsamt und heterogener, insgesamt aber immer noch bulkartig ist. Dies lässt vermuten, dass es sich bei dieser schwach beeinflussten Wasserspezies um einen Anteil im Porenzentrum handelt, der den Einfluss der Porencharakteristika kaum spürt. Die pH-Wert-Analyse mithilfe sowohl überschüssiger Lösung außerhalb der Poren als auch innerhalb der Poren mittels Fluoreszenzspektroskopie deutet darauf hin, dass in den modifizierten

Poren durch die Art der Funktionalisierung weniger saure Bedingungen als in den unbehandelten Poren vorherrschen. Der insgesamt trotzdem schwache Confinementeffekt für diese Komponente impliziert, dass die Wasserreorientierung im untersuchten Temperatur- und Porencharakteristikabereich kaum vom pH-Wert abhängt. Für die langsamere Wasserspezies war eine quantitative Analyse der Dynamik leider nicht möglich, da die relevanten Parameter außerhalb des zugänglichen Messfensters lagen. Es konnte aber gezeigt werden, dass der Anteil der langsamen Komponente für die kleinste und die funktionalisierten Poren am größten ist. Auch unter Berücksichtigung früherer Studien [10, 234] vergleichbarer Systeme liegt die Vermutung nahe, dass sich diese Wasserspezies an den Porenwänden befindet, wobei detaillierte Strukturinformationen nicht verfügbar sind. Es könnte mit einer EDL an der Silicaoberfläche zusammenhängen, allerdings wird die Bimodalität von der Funktionalisierung nicht beeinflusst, sodass es eher für eine grundsätzlich verlangsamte Spezies an den Grenzflächen spricht.
Die ^{7}Li-SGR- und LSA-Studien erbrachten keine Hinweise auf eine Bimodalität der Lithiumionendynamik bei ausreichend hohen Temperaturen in den funktionalisierten Poren. Dies deutet darauf hin, dass ein ständiger Austausch von Lithiumionen zwischen allen Bereichen im Poreninneren stattfindet und daher eine Stern-Schicht, falls vorhanden, nicht wirklich statisch ist. Außerdem zeigten die ^{7}Li-SGR- und LSA-Daten, dass der Austausch der Lithiumionenumgebungen in den funktionalisierten Poren etwas langsamer erfolgt als in den unmodifizierten Confinements und in den Bulklösungen. Die entsprechende Temperaturverschiebung beträgt bis zu 10 K. Analog zu den Ergebnissen für die Wasserdynamik bei hohen Temperaturen zeigen auch die ^{7}Li-Daten, dass die lokale Lithiumionenbewegung in den funktionalisierten Poren mit der in reinen Poren mit kleinen (2.8 nm) Durchmessern übereinstimmt, was auf eine bedeutende Rolle der Oberflächenchemie hindeutet, da nur anhand der Porendurchmesser eine höhere Ähnlichkeit zu 5.4 nm zu erwarten gewesen wäre. Die ^{7}Li-SFG-Diffusometrie zeigte einen besonders starken Effekt der Funktionalisierung. Insbesondere sind die Diffusionskoeffizienten der Lithiumionen in den mit Farbstoff funktionalisierten Poren ca. eine Größenordnung niedriger, was darauf schließen lässt, dass diese größeren funktionellen Gruppen in das Innere der Poren hineinragen und Hindernisse für die langreichweitige Bewegung der Ionen darstellen. Die APTES-Funktionalisierung besteht aus kleineren und kürzeren Molekülen und weist einen größeren Porendurchmesser auf, sodass sich dies hier nicht bemerkbar macht. All diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass unterschiedliche Porenparameter und -oberflächen die lokale und diffusive Dynamik der LiCl-Lösungen bestimmen.
In Kapitel 6 wurde eine mögliche Bimodalität der Lithiumionendynamik bei niedrigeren Temperaturen in der Nähe des Glasübergangs festgestellt, die die Bildung einer Stern-Schicht mit reduzierter Mobilität bedeuten kann. Explizit wurde eine Bimodalität in den 3.7 nm und 5.4 nm großen unmodifizierten Poren beobachtet, nicht aber in den kleineren 2.8 nm Poren. In den funktionalisierten Poren zeigten sich ebenfalls nur monomodale ^{7}Li STE-Abfälle. Dies legt die Vermutung nahe, dass neben einer starken geometrischen Einschränkung auch eine Funktionalisierung der Silicaoberflächen die Lithiumdynamik und die Bildung einer Stern-Schicht wesentlich beeinflusst. Konkret bedeutet das, dass die gebundenen APTES-Gruppen die Bildung einer definierten Oberflächenschicht aus Lithiumionen sowie eine schnellere bulkartige Dynamik vor allem aus zwei Gründen behindern kann: Erstens stellen sie sterische Hindernisse dar, die die Oberflächenrauigkeit erhöhen und vermutlich das Porenzentrum stören, zweitens werden ihre Aminogruppen bei den relevanten pH-Werten ionisiert, so dass die weitgehend homogene negative Oberflächenladung des ursprünglichen

Silicas durch eine ungleichmäßige Ladungsverteilung aus SiO^-- und NH_3^+-Gruppen an den funktionalisierten Wänden ersetzt wird. Auch die Farbstofffunktionalisierung enthält über den Pyridinring pH-sensitive Endgruppen, die die Ladungsverteilung anders als in den reinen Confinements beeinflussen.
Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass Confinements vielfältige Auswirkungen auf die Dynamik von wässrigen Salzlösungen haben. Im Allgemeinen verursachen die Wechselwirkungen der Salzlösungen mit den Porenwänden und Funktionalisierungsmolekülen Konzentrations- und Mobilitätsgradienten. Daher hängt das durchschnittliche dynamische Verhalten der Poren vom Grad und der Reichweite dieser Inhomogenitäten ab. Die Größe der Poren bestimmt den relativen Anteil der wandbeeinflussten und bulkartigen Dynamik in den äußeren bzw. inneren Confinementregionen. Durch eine Funktionalisierung der Wände kann man die Struktur und Dynamik der eingeschlossenen Lösung verändern. Es konnte gezeigt werden, dass das Hinzufügen eines sterischen Hindernisses und damit die Erhöhung der Oberflächenrauigkeit sowie eine Variation der Oberflächenladung durch Funktionalisierung bemerkenswerte Auswirkungen haben. Auch wenn in einer früheren Studie vermutet wurde, dass der pH-Wert unter Confinementbedingungen eine Rolle spielen könnte [235], gibt es keine Literaturdaten, die einen direkten Zusammenhang von pH-Wert, Stern-Schicht und Dynamik in vergleichbaren Systemen erkennen lassen. Da sich die funktionalisierten Systeme bei gleichem Füllgrad von 2 000 % mit einem pH-Wert von pH $\approx$ 4.7 gegenüber der 2.8 nm-Pore mit pH $\approx$ 3.0 deutlich unterscheiden, die Dynamik jedoch in sämtlichen Messungen sowohl für die Lithiumionen als auch für die Wassermoleküle sehr ähnlich ist, kann der pH-Wert nicht die Dynamik dominieren. Ein weiteres Argument besteht darin, dass eine schnelle Wasser- und teilweise auch Lithiumspezies in den Poren existieren, die der Bulkdynamik ähneln, obwohl dieses einen neutralen pH-Wert aufweist und sich damit vor allem von der 2.8 nm-Pore deutlich unterscheidet.
Vielmehr scheinen also sterische Effekte und andere Eigenschaften, die eine Funktionalisierung einbringt, eine größere Rolle als der pH-Wert an sich zu spielen. Dazu scheint unter anderem das Vorhandensein basischer Gruppen zu gehören, die sowohl für APTES über die NH_2-Gruppe als auch für den Farbstoff, primär über den Pyridinring, in die Confinementsysteme eingebracht werden. So kann die Funktionalisierung selbst einen direkten Einfluss auf die Dynamik nehmen. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde für D_2O in der 5.4 nm-Pore mit Aminosäuren als Funktionalisierung gesehen [235]. Das Vorhandensein geladener Gruppen beeinflusst vor allem auch die Ionendynamik signifikant, wobei der Einfluss hier von der Ionenart abhängt. Im Falle der hier basischen Gruppen, die dann durch Protonenabgabe durch die Silanolgruppen protoniert vorliegen, werden die Lithiumionen aus der Nähe der Funktionalisierung verdrängt [236], sodass sich trotz großer Porendurchmesser weder Stern-Schicht noch Bulkdynamik sauber ausbilden können.

8 Zusammenfassung

Da wässrige Salzlösungen im Bulk und unter geometrischer Einschränkung in biologischen Systemen und technischen Anwendungen eine große Rolle spielen, sind Kenntnisse über die strukturellen und dynamischen Eigenschaften dieser Systeme von großer Wichtigkeit. Sowohl die Mischung mit Salzen als auch Confinement kann die Kristallisation des Wassers unterdrücken bzw. erschweren, sodass die Dynamik in dieser Arbeit über zwölf Dekaden von Raumtemperatur bis in den tief unterkühlten Bereich knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g untersucht werden konnte. Als Lösungen wurden primär LiCl-7H_2O- und LiCl-7D_2O gewählt, was in diesem Mischungsverhältnis der eutektischen Mischung entspricht und somit Kristallisation am besten verhindert. Verschiedene ^{1}H-, ^{2}H- und ^{7}Li-NMR-Methoden ermöglichten die isotopenselektive Untersuchung der lokalen und diffusiven Dynamik der Wassermoleküle bzw. der Lithiumionen im Bulk und in Confinement, sodass durch einen Vergleich mit der Bulkdynamik die Confinementeffekte herausgearbeitet werden konnten. Um die Confinementeffekte systematisch zu analysieren, wurden wohldefinierte zylindrische MCM-41- und SBA-15-Nanoporen mit Durchmessern $d = 2.8 - 6.8\,\mathrm{nm}$ verwendet. Um festzustellen, welchen Einfluss die physikalischen und chemischen Eigenschaften der inneren Oberflächen auf die Dynamik in den wässrigen LiCl-Lösungen nehmen können, erfolgte in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen Prof. Dr. Buntkowsky und Prof. Dr. Andrieu-Brunsen am Fachbereich Chemie der TU Darmstadt zusätzlich eine APTES- und eine Farbstofffunktionalisierung bei den größeren Durchmessern $d = 5.8 - 6.8\,\mathrm{nm}$.
Zunächst wurde die Bulklösung untersucht. Da diese eine wässrige, gut glasbildende Flüssigkeit aus wenigen Komponenten darstellt, lassen sich hier zum einen Erkenntnisse über die molekulare Dynamik beim Glasübergang im tief unterkühlten Bereich gewinnen, zum anderen wurde postuliert, dass die Eigenschaften von LiCl-Lösungen denen von Wasser ähneln, welche im Temperaturbereich zwischen 150 K und 235 K nicht zugänglich sind. Es zeigte sich, dass es in sämtlichen Messungen keine Hinweise auf einen Fragil-Stark-Übergang gibt, wie er für reines Wasser vorgeschlagen wurde [102]. Stattdessen folgt die beobachtete Dynamik über den gesamten Bereich einer fragilen Temperaturabhängigkeit und bis knapp über T_g der Strukturrelaxation, wie sie aus Scherviskositäts- und DS-Messungen aus der Literatur bekannt ist [95, 98]. Bei tieferen Temperaturen nahe T_g entkoppeln die NMR-Korrelationszeiten und knicken auf einen deutlich schnelleren Prozess mit einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit ab, der eine Aktivierungsenergie von etwa 0.45 eV aufweist. Interessanterweise stimmt dieser Prozess mit Daten anderer Wassermischungen oder einer hochdichten Wasserphase (HDL/HDA) in diesem Temperaturbereich überein, was sich als universeller Sekundärprozess, dem sogenannten ν-Prozess, zusammenführen lässt. Im schwach unterkühlten Bereich sind lokale und langreichweitige Dynamik gekoppelt, was sich in der Gültigkeit der SED-Gleichung zeigt. Die Wasserdynamik ist im schwach unterkühlten Bereich auch mit der der Lithiumionen gekoppelt, was sich über die Bewegung eines Großteils der Wassermoleküle in den Hydrathüllen der Ionen erklären lässt.
In Confinement zeigte sich eine Verlangsamung der lokalen und langreichweitigen Dynamik gegenüber dem Bulkverhalten, welche für den kleinsten Porendurchmesser am stärksten

ausfällt. In allen untersuchten Nanoporen fanden sich, wenn der Austausch zwischen verschiedenen Confinementbereichen bei niedrigeren Temperaturen ausreichend langsam ist, zwei Wasserspezies, wobei die eine den Wassermolekülen in der Porenmitte und die andere einem langsameren Anteil an den Porenwänden zugeordnet werden konnte. Für Poren mit ausreichend großem Porendurchmesser ($d > 3.0\,\mathrm{nm}$) gibt es auch zwei Lithiumspezies, die ebenfalls einer bulkartigen Dynamik in den Porenzentren und einer deutlich verlangsamten Dynamik an den Porenwänden entsprechen. In den engen Poren kann sich eine bulkartige Komponente im Porenzentrum vermutlich nicht ausbilden. Die Zuordnung ergibt sich aus der Tatsache, dass die schnellere Komponente der Bulklösung ähnelt, während die langsame Komponente auch für größere Porendurchmesser mit der kleinsten Pore übereinstimmt, in der der Anteil wandnaher und damit verlangsamter Wassermoleküle bzw. Ionen am höchsten ist. Bei der verlangsamten Dynamik an den Porenwänden kann es sich um eine Stern-Schicht handeln. Die Ergebnisse schließen jedoch aus, dass eine statische Stern-Schicht aus vollständig immobilen Wasser- und Lithiumkomponenten vorliegt. Durch die hohe Salzkonzentration kann es sich auch nur um eine dünne Stern-Schicht handeln [224]. Bis in den schwach unterkühlten Temperaturbereich sind die lokale und langreichweitige Dynamik auch im Confinement gekoppelt, wie die Gültigkeit der SED-Beziehung mit ermittelten hydrodynamischen Radien $R_\mathrm{H} \approx 1.7 - 2.0\,\text{Å}$ bestätigt. Die Temperaturabhängigkeit der Dynamik im Confinement ähnelt der im Bulk, mit einem fragilen Verhalten bis zu Temperaturen knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur, wo erneut die universelle sekundäre ν-Relaxation die Beobachtungen zu dominieren beginnt. Die Glasübergangstemperaturen zeigten keine systematischen Confinementeffekte und liegen im Bereich zwischen 140 K und 148 K. Der pH-Wert ändert sich hin zu weniger sauren Werten für größere Porendurchmesser, was sich auf die geringere spezifische Oberfläche und damit die verringerte Anzahl an Silanolgruppen zurückführen lässt.

Um den Einfluss weiterer Porencharakteristika auf die Dynamik der LiCl-Wasser-Mischung zu untersuchen, wurden von den Arbeitsgruppen Prof. Dr. Buntkowsky und Prof. Dr. Andrieu-Brunsen SBA-15 Poren zunächst mit APTES und in einem nachfolgenden Schritt mit einem Farbstoff funktionalisiert. Dies ermöglichte Vergleiche zwischen der Dynamik in unmodifizierten und funktionalisierten Poren sowie zwischen Poren mit verschiedenen Funktionalisierungen. Beide funktionalisierten Proben zeigten systematisch stärkere Confinementeffekte als die unmodifizierten Proben mit ähnlichen Porendurchmessern. Daher spielen neben dem Porendurchmesser auch die Eigenschaften der Porenwände eine wichtige Rolle für den Ionen- und Molekültransport. Tatsächlich zeigte sich in sämtlichen Messungen für die funktionalisierten Poren eine ähnliche, langsame Dynamik wie in den kleinsten untersuchten Poren mit einem Durchmesser von 2.8 nm. Wie in den unmodifizierten Poren war auch in den funktionalisierten Systemen eine Bimodalität in den ^{2}H-Messungen bei niedrigeren Temperaturen sichtbar, die sich im Verlauf nicht von den unmodifizierten Systemen oder dem Bulk unterscheiden. Die schnellere Spezies ist im Vergleich zum Bulk zwar etwas verlangsamt, jedoch immer noch bulkartig. Daher handelt es sich auch in den funktionalisierten Systemen um eine vom Confinement und der Funktionalisierung wenig beeinflusste Komponente in den Porenzentren. Sie folgt der gleichen Temperaturabhängigkeit wie im Bulk und unmodifizierten Confinement. Die Korrelationszeiten der langsame Komponente konnten zwar nicht extrahiert werden, da die SGR diese in den STE-Messungen überlagerte, sie konnten aber über einen konstanten Anteil in den Abfallkurven berücksichtigt werden. Für die Lithiumionendynamik zeigte sich keine Bimodalität und eine größtenteils vergleichbare Dynamik zur $d = 2.8\,\mathrm{nm}$-Pore. Die Funktionalisierung nimmt also auch auf die Lithiumio-

nendynamik einen großen Einfluss. Dies kann über zwei Mechanismen erfolgen: Erstens ragen die Funktionalisierungen ins Poreninnere und ändern die Oberflächenstruktur, sodass sie als sterische Hindernisse wirken. Zweitens bringen die Funktionalisierungen geladene Gruppen an die inneren Oberflächen, die bei den relevanten pH-Werten ionisiert vorliegen und damit die Dynamik der gelösten Ionen beeinflussen. Besonders stark wirkt die Farbstofffunktionalisierung auf die Diffusionskoeffizienten, die eine deutlichere Verlangsamung anzeigten. Auch wenn es zur verlangsamten Grenzflächendynamik in den funktionalisierten Poren kommt, deutete keine Messung auf eine echt statische Stern-Schicht hin, vielmehr fanden sich Hinweise darauf, dass die Funktionalisierung die Ausbildung einer homogenen Stern-Schicht behindert.
Eine grundsätzliche Frage bestand darin, welchen Einfluss der pH-Wert auf die Dynamik nimmt. Hierfür diente die Farbstofffunktionalisierung, die es über Fluoreszenzmessungen erlaubte, den pH-Wert in den Poren zu messen. In Übereinstimmung mit der Literatur, in der die Messung ähnlicher Systeme dargestellt wird [31], zeigte sich, dass dieser innerhalb der Poren um etwa eine Größenordnung niedriger ist als außerhalb. Zudem zeigten die pH-Meter-Messungen, dass in den funktionalisierten Poren weniger saure Bedingungen herrschen, was ebenfalls für die größeren Poren gilt. Da die Dynamik trotzdem der der kleinsten Pore ähnelt, die im Vergleich aber die sauersten Bedingungen aufweist, kann der pH-Wert allein keinen signifikanten Einfluss nehmen. Dies wird durch die Tatsache verstärkt, dass die schnelle Wasser- und Lithiumkomponente generell confinementunabhängig auftreten und darin enthaltenen Wassermoleküle und Ionen keine pH-Effekte spüren, sondern der Bulkdynamik ähneln, wobei die Bulklösung einen neutralen pH-Wert aufweist.
Den stärksten Einfluss auf die Dynamik in Confinement haben also neben dem Porendurchmesser auch Funktionalisierungen über das Einbringen sterischer Hindernisse und über die spezifischen chemischen Eigenschaften ihrer funktionellen Gruppen. Sind diese ionisiert, ändern sie die Ladung der inneren Oberflächen und beeinflussen die Dynamik, was im Falle von Ionen wie Lithium verstärkt auftreten kann.
Durch die deutlich sichtbaren Confinementeffekte, speziell mittels Funktionalisierung, zeigte sich, dass der Ionen- und Molekültransport in nanoporösen Systemen signifikant beeinflusst wird. Da die verwendeten Silicamaterialien robust sind und eine große spezifische Oberfläche besitzen, die zielgerichtet funktionalisiert werden kann, lässt sich der Ionen- und Molekültransport auch systematisch steuern. Mittels geeigneter Funktionalisierung könnte so langfristig ein selektiver Ionentransport hin zu verschiedensten technischen Anwendungen z.B. in sensorischen Elementen ermöglicht werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Schema der Entropie unterkühlter Systeme . . . 12
2.2 Starke und fragile Glasbildner . . . 14
2.3 Phasendiagramm von LiCl-RH_2O . . . 17
2.4 Generische Struktur der Hydrathüllen in der LiCl-Wassermischung, angelehnt an [87]. . . . 18
2.5 Darstellung der glasbildenden Konzentrationen von LiCl-RH_2O [8]. . . . 19

3.1 Aufspaltung der Energieniveaus durch den Zeemaneffekt für Spin $\frac{1}{2}$. . . . 24
3.2 FID-Detektion . . . 26
3.3 SE-Detektion . . . 27
3.4 Hauptachsensystem und B_0 . . . 28
3.5 Verschiebung der Zeemanniveaus $\omega_0 \equiv \gamma B_0$ durch die QP-WW . . . 31
3.6 SatRec-Pulsfolge . . . 32
3.7 Magnetisierungsaufbaukurven . . . 33
3.8 Zeeman-Experiment (STE) . . . 37
3.9 Spin Alignment Experiment (STE) . . . 38
3.10 Theoretischer Wert für F_{infty} . . . 39
3.11 Größenordnung Korrelationszeiten . . . 40
3.12 ^{7}Li Spektren mit Linienformübergang . . . 42
3.13 ^{7}Li Linienformübergang im FWHM . . . 43
3.14 Dephasierung im SFG . . . 45
3.15 SFG-Magentfeldprofil . . . 46
3.16 HE-Pulssequenz im SFG-Magnet . . . 47
3.17 STE-Pulssequenz im SFG-Magnet . . . 48
3.18 STE-Pulssequenz im PFG-Magnet . . . 49
3.19 Freie Diffusion . . . 49
3.20 1D versus 3D . . . 50

4.1 Struktur der porösen Materialien . . . 56
4.2 REM-Aufnahmen einiger MCM-41 Partikel . . . 57
4.3 Aufbau eines NMR-Magneten . . . 59
4.4 Typischer Kurvenverlauf einer DSC-Kurve bei 10 K/min Heizrate . . . 62

5.1 DSC Messungen der Bulkproben $R_D = 7$ und $R_H = 7$ . . . 65
5.2 Einfluss des FPT-Verfahrens auf die Bulk-Dynamik . . . 67
5.3 ^{7}Li T_1 im Bulk . . . 69
5.4 ^{1}H- und ^{2}H-T_1 im Bulk . . . 70
5.5 ^{7}Li Spektren im Bulk . . . 72
5.6 STE-Kurven in LiCl-7D_2O . . . 73
5.7 ^{7}Li STE-Kurven in LiCl-7H_2O und LiCl-18H_2O . . . 74

5.8 t_p-Abhängigkeit in LiCl-7D_2O STE-Messungen 76
5.9 τ_p in $R_H = 7,18$ und $R_D = 7$ mit Literaturdaten 78
5.10 ^{7}Li SFG STE-Abfälle für (a) $R_H = 18$ bei 210 K, (b) $R_H = 7$ bei 250 K und (c) $R_D = 7$ bei 300 K für verschiedene Evolutionszeiten t_p 79
5.11 ^{1}H- und ^{7}Li-Diffusionskoeffizienten der Bulk-Proben 80
5.12 Temperaturabhängiges Verhältnis der ^{1}H und ^{7}Li Diffusionskoeffizienten . . . 82
5.13 Stokes-Einstein-Debye Verhalten in $R = 7, R_D = 7$ 84

6.1 Einfluss des FPT-Verfahrens auf die Confinement-Dynamik 90
6.2 Einfluss des Isotopeneffektes auf die Confinement-Dynamik 91
6.3 DSC-Messungen der Confinementproben für $R_D = 7$ und einmalig $R_H = 7$ . . 92
6.4 pH-Werte von $R_D = 7$ als Funktion des Füllgrades in den untersuchten Systemen 94
6.5 Normierte Magnetisierungsaufbaukurven $M(t)/M_0$ für LiCl-7D_2O in unmodifiziertem Confinement bei verschiedenen Durchmessern d 96
6.6 Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten für LiCl-7D_2O im Bulk und in Confinement bei verschiedenen Porendurchmessern 97
6.7 Temperaturabhängige Streckungsparameter β_1 für (a) ^{2}H und (b) ^{7}Li SGR-Stufen von $R_D = 7$ in Bulk [169] und Confinement bei verschiedenen Porendurchmessern 99
6.8 ^{7}Li Spektren im Confinement 101
6.9 Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ und $F_2^{ss}(t_m)$ für $R_D = 7$ im Bulk und Confinement aus ^{2}H und ^{7}Li STE-Experimenten 103
6.10 t_p-Abhängigkeit in LiCl-7D_2O STE in Confinement 104
6.11 ^{7}Li SFG-STE-Abfälle $S(t_m)$ beispielhaft für das Confinement mit $d = 3.7$ nm und normierte ^{1}H SFG HE-Abfälle $S(t_e)$ exemplarisch für $d = 3.0$ nm 105
6.12 ^{7}Li-Diffusionskoeffizienten für LiCl-7D_2O im Bulk und in Confinement sowie ^{1}H and ^{7}Li Diffusionskoeffizienten für $R_H = 7$ in Bulk und Confinement 106
6.13 Temperaturabhängiges Verhältnis der ^{1}H und ^{7}Li Diffusionskoeffizienten in der 2.8 nm-Probe 107
6.14 Korrelationszeiten τ_p der Lithiumionendynamik im Bulk und Confinement aus ^{7}Li SGR-, LSA-, STE- und Diffusionsmessungen 108
6.15 Korrelationszeiten τ_p der Wasserreorientierung in Bulk und Confinement mit gegebenen Porendurchmessern aus ^{2}H SGR-, STE und ^{1}H-Diffusions-Messungen 110
6.16 Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ und τ_p der Wasserreorientierung in Bulk und Confinement mit gegebenen Porendurchmessern aus ^{2}H SGR-Messungen 111
6.17 SED-Beziehung für LiCl-7D_2O im Bulk und in Confinement 112

7.1 DSC-Messungen der funktionalisierten Systeme für $R_D = 7$ 118
7.2 DSC-Messungen der Confinementproben für $R_D = 7$ und einmalig $R_H = 7$ . . 119
7.3 (a) pH-Werte von $R_D = 7$ als Funktion des Füllgrades in den untersuchten Systemen. (b) Verhältnis der Signalintensitäten des protonierten und unprotonierten Zustandes des Farbstoffmoleküls als Funktion des pH-Wertes 120
7.4 Normierte ^{2}H und ^{7}Li Magnetisierungsaufbaukurven $M(t)/M_0$ für LiCl-7D_2O in den untersuchten modifizierten Confinements 122
7.5 Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten für LiCl-7D_2O im Bulk und in funktionalisiertem Confinement 123

7.6 Temperaturabhängige Streckungsparameter β_1 für (a) ^{2}H und (b) ^{7}Li SGR-Stufen von $R_D = 7$ in Bulk [169] und Confinement bei verschiedenen Porendurchmessern 124
7.7 ^{7}Li Spektren von modifizierten Confinement 126
7.8 Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ und $F_2^{ss}(t_m)$ für $R_D = 7$ in modifiziertem Confinement aus ^{2}H und ^{7}Li STE-Experimenten 129
7.9 t_p-Abhängigkeit in LiCl-7D_2O STE in funktionalisiertem Confinement 130
7.10 ^{7}Li-SFG-STE-Abfälle $S(t_m)$ beispielhaft für funktionalisiertes Confinement 5.8nm- A+F und normierte ^{1}H-SFG-HE-Abfälle $S(t_e)$ exemplarisch für 6.8nm-A 131
7.11 ^{7}Li Diffusionskoeffizienten für $R_D = 7$ im Bulk und in modifiziertem Confinement sowie ^{1}H and ^{2}H Diffusionskoeffizienten für $R_H = 7$ bzw. $R_D = 7$ in Bulk und modifiziertem Confinement 131
7.12 Korrelationszeiten τ_p der Lithiumionendynamik im funktionalisierten Confinement aus ^{7}Li-SGR-, LSA-, STE- und Diffusionsmessungen 132
7.13 Korrelationszeiten τ_p der Wasserreorienterierung in funktionalisiertem Confinement bei gegebenen Porendurchmessern aus ^{2}H SGR-, STE und ^{1}H-Diffusions-Messungen 134
7.14 Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ und τ_p der Wasserreorientierung in Bulk und funktionalisiertem Confinement mit gegebenen Porendurchmessern aus ^{2}H SGR-Messungen 135
7.15 SED-Beziehung für LiCl-7D_2O im Bulk und in funktionalisiertem Confinement 136

Tabellenverzeichnis

4.1 Porendurchmesser und -volumen der verwendeten reinen und modifizierten MCM-41 und SBA-15 Materialien 56

5.1 ^{2}H Fitparameter zur lokalen Dynamik in modifiziertem Confinement 66
5.2 ^{7}Li-T_1-Minimum im Bulk 68
5.3 ^{2}H für $R_D = 7$ und ^{1}H für $R = 7,18$ T_1-Minimum im Bulk 71
5.4 VFT-Fitparameter der Bulkselbstdiffusionskoeffizienten ^{7}Li und ^{1}H 81

6.1 Glasübergangstemperaturen T_g und Schmelzpunkt T_m für $R_D = 7$ in Confinement 93
6.2 pH-Werte bei verschiedenen Konzentrationen an Silicapartikeln 95
6.3 ^{7}Li und ^{2}H-T_1-Minimum im Confinement 98
6.4 ^{2}H-Fitparameter zur lokalen Dynamik in Confinement 100

7.1 Glasübergangstemperaturen T_g und Schmelzpunkt T_m für $R_D = 7$ in funktionalisiertem Confinement 118
7.2 pH-Werte bei verschiedenen Konzentrationen für funktionalisiertes Confinement 121
7.3 ^{7}Li und ^{2}H T_1-Minimum im modifizierten Confinement 125
7.4 ^{2}H Fitparameter zur lokalen Dynamik in modifiziertem Confinement 128

Literatur

1. Bakker, H. J. Structural Dynamics of Aqueous Salt Solutions. *Chem. Rev.* **108,** 1456–1473 (2008) (siehe S. 7, 17, 18).
2. Angell, C. A. Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions. *Chem. Rev.* **102,** 2627–2650 (2002) (siehe S. 7, 11, 13, 81).
3. Debenedetti, P. G. Supercooled and glassy water. *J. Phys. - Condens. Mat.* **15,** R1669–R1726 (2003) (siehe S. 7).
4. Mishima, O. & Stanley, H. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature* **396** (1998) (siehe S. 7, 18, 19).
5. Angell, C. A. Insights into Phases of Liquid Water from Study of Its Unusual Glass-Forming Properties. *Science* **319,** 582–587 (2008) (siehe S. 7).
6. Poole, P. H., Sciortino, F., Essmann, U. & Stanley, H. E. Phase behaviour of metastable water. *Nature* **360,** 324–328 (1992) (siehe S. 7).
7. Turton, D. A., Corsaro, C., Martin, D. F., Mallamace, F. & Wynne, K. The Dynamic Crossover in Water Does Not Require Bulk Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14,** 8067–8073 (2012) (siehe S. 7, 18, 19).
8. Kobayashi, M. & Tanaka, H. Possible Link of the V-Shaped Phase Diagram to the Glass-Forming Ability and Fragility in a Water-Salt Mixture. *Phys. Rev. Lett.* **106,** 125703 (12 2011) (siehe S. 7, 9, 18, 19, 54, 65, 69, 70, 87).
9. Monnin, C., Dubois, M., Papaiconomou, N. & Simonin, J. P. Thermodynamics of the LiCl+H2O system. **47,** 1331–1336 (2002) (siehe S. 7, 9, 17, 54, 68–70, 80).
10. Schneider, S., Säckel, C., Brodrecht, M., Breitzke, H., Buntkowsky, G. & Vogel, M. NMR studies on the influence of silica confinements on local and diffusive dynamics in LiCl aqueous solutions approaching their glass transitions. *J. Chem. Phys.* **153,** 244501 (2020) (siehe S. 7, 53, 55–57, 64, 130, 138).
11. Mamontov, E., Cole, D. R., Dai, S., Pawel, M. D., Liang, C. D., Jenkins, T., Gasparovic, G. & Kintzel, E. Dynamics of water in LiCl and CaCl2 aqueous solutions confined in silica matrices: A backscattering neutron spectroscopy study. *Chem. Phys.* **352,** 117–124 (2008) (siehe S. 7, 20).
12. Beckert, S., Gratz, M., Kullmann, J., Enke, D. & Stallmach, F. Concentration-Dependent Self-Diffusion of Water in Aqueous Solutions of Lithium Chloride Confined to Porous Glasses. *Appl. Magn. Reson.* **44,** 827–836 (2013) (siehe S. 7, 20).
13. Martinez Casillas, D. C., Longinotti, M. P., Bruno, M. M., Vaca Chavez, F., Acosta, R. H. & Corti, H. R. Diffusion of water and electrolytes in mesoporous silica with a wide range of pore sizes. *J. Phys. Chem. C* **122,** 3638–3647 (2018) (siehe S. 7, 20).

14. Longinotti, M. P., Fuentes-Landete, V., Loerting, T. & Corti, H. R. Glass transition of LiCl aqueous solutions confined in mesoporous silica. *J. Chem. Phys.* **151,** 064509 (2019) (siehe S. 7, 17, 21, 93).

15. Siria, A., Poncharal, P., Biance, A.-L., Fulcrand, R., Blase, X., Purcell, S. T. & Bocquet, L. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature* **494,** 455–458 (2013) (siehe S. 8).

16. Thomas, M., Corry, B. & Hilder, T. A. What Have We Learnt About the Mechanisms of Rapid Water Transport, Ion Rejection and Selectivity in Nanopores from Molecular Simulation? *Small* **10,** 1453–1465 (2014) (siehe S. 8).

17. Esfandiar, A., Radha, B., Wang, F. C., Yang, Q., Hu, S., Garaj, S., Nair, R. R., Geim, A. K. & Gopinadhan, K. Size Effect in Ion Transport through Angstrom-Scale Slits. *Science* **358,** 511–513 (2017) (siehe S. 8).

18. Gao, Y., Li, M., Zhanga, Y., Lu, W. & Xu, B. Spontaneous outflow efficiency of confined liquid in hydrophobic nanopores. *P. Natl. A. Sci. USA* **117,** 25246–25253 (2020) (siehe S. 8).

19. Wang, M., Shen, W., Ding, S., Wang, X., Wang, Z., Wang, Y. & Liu, F. A Coupled Effect of Dehydration and Electrostatic Interactions on Selective Ion Transport through Charged Nanochannels. *Nanoscale* **10,** 18821–18828 (2018) (siehe S. 8).

20. Hummer, G., Rasaiah, J. C. & Noworyta, J. P. Water Conduction through the Hydrophobic Channel of a Carbon Nanotube. *Nature* **414,** 188–190 (2001) (siehe S. 8).

21. Li1, Y., Li, Z., Aydin3, F., Quan, J., Chen, X., Yao, Y.-C., Zhan, C., Chen, Y., Pham, T. A. & Noy, A. Water-Ion Permselectivity of Narrow-Diameter Carbon Nanotubes. *Sci. Adv.* **6,** eaba9966 (2020) (siehe S. 8).

22. Hille, B. *Ion channels of excitable membranes* (Sinauer Associates, Inc.: Sunderland, Massachusetts, 2001) (siehe S. 8).

23. Brodrecht, M. *Synthese und Charakterisierung hochgeordneter peptidmodifizierter Silicananoporen als Modellsysteme für biologische Hybridmaterialien* Dissertation (Technische Universität, Darmstadt, 2019) (siehe S. 8, 9, 55, 56).

24. Soler-Illia, G. J. A. A. & Azzaroni, O. Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.* **40,** 1107–1150 (2 2011) (siehe S. 8).

25. Buntkowsky, G. & Vogel, M. Small Molecules, Non-Covalent Interactions, and Confinement. *Molecules* **25** (2020) (siehe S. 8, 15).

26. Liu, L., Chen, S.-H., Faraone, A., Yen, C.-W. & Mou, C.-Y. Pressure Dependence of Fragile-to-Strong Transition and a Possible Second Critical Point in Supercooled Confined Water. *Phys. Rev. Lett.* **95,** 117802 (2005) (siehe S. 8, 109).

27. Kremer, F. *Dynamics in geometrical confinement* (Springer, 2014) (siehe S. 8, 15).

28. Cerveny, S., Mallamace, F., Swenson, J., Vogel, M. & Xu, L. Confined Water as Model of Supercooled Water. *Chem. Rev.* **116,** 7608–7625 (2016) (siehe S. 8, 78, 86, 109).

29. Hedström, J., Swenson, J., Bergman, R., Jansson, H. & Kittaka, S. Does Confined Water Exhibit a Fragile-to-Strong Transition? *Eur. Phys. J.- Spec. Top.* **141,** 53–56 (2007) (siehe S. 8, 100).

30. Brilmayer, R. A. P. *Untersuchungen zum Ladungsaufbau und pH-Wert in Silicamesoporen* de. Dissertation (Technische Universität, Darmstadt, 2020) (siehe S. 9, 16).
31. Brilmayer, R., Brodrecht, M., Kaiser, C., Breitzke, H., Kumari, B., Wachtveitl, J., Buntkowsky, G. & Andrieu-Brunsen, A. The Interplay of Nanoconfinement and pH from the Perspective of a Dye-Reporter Molecule. *ChemNanoMat* **6,** 1843–1853 (2020) (siehe S. 9, 16, 53, 56, 57, 63, 120, 143).
32. Vinu, A., Hossain, K. Z. & Ariga, K. Recent Advances in Functionalization of Mesoporous Silica. *J. Nanosci. Nanotechno.* **5,** 347–371 (2005) (siehe S. 9).
33. Buntkowsky, G., Vogel, M. & Winter, R. Properties of Hydrogen-Bonded Liquids at Interfaces. *Z. Phys. Chem.* **232,** 937–972 (2018) (siehe S. 9).
34. Buntkowsky, G. & Vogel, M. Small Molecules, Non-Covalent Interactions, and Confinement. *Molecules* **25,** 3311 (2020) (siehe S. 9).
35. Angell, C. A. Relaxation in complex systems. *Wright, National Technical Center* (1992) (siehe S. 11, 13).
36. Cavagna, A. Supercooled liquids for pedestrians. *Phys. Rep.* **476,** 51–124 (2009) (siehe S. 11–13).
37. Angell, C. A., Ngai, K. L., McKenna, G. B., McMillan, P. F. & Martin, S. W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *J. Appl. Phys.* **88,** 3113–3157 (2000) (siehe S. 11).
38. Ediger, M. D., Angell, C. A. & Nagel, S. R. Supercooled Liquids and Glasses. *J. Phys. Chem.* **100,** 13200–13212 (1996) (siehe S. 11, 13).
39. Matthias, S. *Dynamics of water and aqueous solutions in geometrical confinement* Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2016) (siehe S. 12).
40. Boehmer, R., Ngai, K. L., Angell, C. A. & Plazek, D. J. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *J. Chem. Phys.* **99,** 4201–4209 (1993) (siehe S. 13).
41. Adam, G. & Gibbs, J. H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* **43,** 139–146 (1965) (siehe S. 13).
42. Vogel, H. Das Temperaturabhaengigkeitsgesetz der Viskositaet von Fluessigkeiten. *Phys. Z.* **22,** 645–646 (1921) (siehe S. 13).
43. Fulcher, G. S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **8,** 339–355 (1925) (siehe S. 13).
44. Böhmer, R. & Angell, C. A. Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids. *Phys. Rev. B* **45,** 10091–10094 (17 1992) (siehe S. 13).
45. Weigler, M. *Untersuchung der lokalen und langreichweitigen Wasserdynamik in eingeschränkten Geometrien* Dissertation (TU Darmstadt, 2019) (siehe S. 14, 57).
46. Moynihan, C. T., Macedo, P. B., Montrose, C. J., Montrose, C. J., Gupta, P. K., DeBolt, M. A., Dill, J. F., Dom, B. E., Drake, P. W., Easteal, A. J., Elterman, P. B., Moeller, R. P., Sasabe, H. & Wilder, J. A. Structural relaxation in vitreous materials. *Ann. Ny. Acad. Sci.* **279,** 15–35 (1976) (siehe S. 13).
47. Gainaru, C., Kahlau, R., Rössler, E. A. & Böhmer, R. Evolution of excess wing and β-process in simple glass formers. *J. Chem. Phys.* **131,** 184510 (2009) (siehe S. 13, 14).

48. Demuth, D. *Experimentelle Untersuchungen zur Dynamik in Protein-Lösungsmittel-Systemen* Dissertation (TU Darmstadt, 2019) (siehe S. 13, 34, 53, 60).

49. Johari, G. P. & Goldstein, M. Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules. *J. Chem. Phys.* **53,** 2372–2388 (1970) (siehe S. 14).

50. Vogel, M. & Rössler, E. Slow β process in simple organic glass formers studied by one- and two-dimensional 2H nuclear magnetic resonance. I. *J. Chem. Phys.* **114,** 5802–5815 (2001) (siehe S. 14).

51. Shinyashiki, N, Sudo, S, Yagihara, S, Spanoudaki, A, Kyritsis, A & Pissis, P. Relaxation processes of water in the liquid to glassy states of water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Phys. - Condens. Mat.* **19,** 205113 (2007) (siehe S. 14).

52. Reuhl, M. *Untersuchung der Dynamik wasserstoffbrückenbildender Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien* de. Diss. (Technische Universität, Darmstadt, 2022), 192 Seiten (siehe S. 14, 77, 85, 109).

53. Capaccioli, S., Ngai, K. L. & Shinyashiki, N. The Johari-Goldstein β-Relaxation of Water. *J. Phys. Chem. B* **111,** 8197–8209 (2007) (siehe S. 14, 77, 78).

54. Capaccioli, S, Ngai, K., Ancherbak, S, Bertoldo, M, Ciampalini, G, Thayyil, M. S. & Wang, L.-M. The JG β-relaxation in water and impact on the dynamics of aqueous mixtures and hydrated biomolecules. *J. Chem. Phys.* **151,** 034504 (2019) (siehe S. 14, 77, 109, 133).

55. Schneider, U., Brand, R., Lunkenheimer, P. & Loidl, A. Excess wing in the Dielectric Loss of Glass Formers: A Johari-Goldstein β Relaxation? *Phys. Rev. Lett.* **84,** 5560–5563 (2000) (siehe S. 14, 86).

56. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces* (Academic press, 2011) (siehe S. 15).

57. Butt, H.-J., Graf, K. & Kappl, M. *Physics and chemistry of interfaces* (John Wiley & Sons, 2013) (siehe S. 15).

58. Horstmann, R., Hecht, L., Kloth, S. & Vogel, M. Structural and Dynamical Properties of Liquids in Confinements: A Review of Molecular Dynamics Simulation Studies. *Langmuir* **0,** null (0000) (siehe S. 15).

59. Richert, R. Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids. *Annu. Rev. Phys, Chem.* **62,** 65–84 (2011) (siehe S. 15).

60. Klameth, F. & Vogel, M. Structure and dynamics of supercooled water in neutral confinements. *J. Chem. Phys.* **138,** 134503 (2013) (siehe S. 15).

61. Guo, X.-Y., Watermann, T. & Sebastiani, D. Local Microphase Separation of a Binary Liquid under Nanoscale Confinement. *J. Phys. Chem. B* **118,** 10207–10213 (2014) (siehe S. 15).

62. Muthulakshmi, T, Dutta, D, Maheshwari, P. & Pujari, P. K. Evidence for confinement induced phase separation in ethanol–water mixture: a positron annihilation study. *J. Phys. - Condens. Mat.* **30,** 025001 (2017) (siehe S. 15).

63. Harrach, M. F., Drossel, B., Winschel, W., Gutmann, T. & Buntkowsky, G. Mixtures of Isobutyric Acid and Water Confined in Cylindrical Silica Nanopores Revisited: A Combined Solid-State NMR and Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **119,** 28961–28969 (2015) (siehe S. 15).

64. Alcoutlabi, M. & McKenna, G. B. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *J. Phys. - Condens. Mat.* **17,** R461–R524 (2005) (siehe S. 15).

65. in. *Surface and Interfacial Forces* 93–125 (John Wiley & Sons, Ltd, 2010) (siehe S. 15, 16).

66. O'Reilly, J. P., Butts, C. P., I'Anso, I. A. & Shaw, A. M. Interfacial pH at an Isolated Silica-Water Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **127,** 1632–1633 (2005) (siehe S. 15).

67. Gouy, G. Sur la constitution de la charge electrique a la surface d'un electrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* **9,** 457–458 (1910) (siehe S. 16).

68. Chapman, D. L. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science* **25,** 475–481 (1913) (siehe S. 16).

69. Stern, O. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Electrochem.* **30,** 508–516 (1924) (siehe S. 16).

70. Lovering, K. A., Bertram, A. K. & Chou, K. C. New Information on the Ion-Identity-Dependent Structure of Stern Layer Revealed by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy. *Sci. Adv.* **6,** eaba9966 (2020) (siehe S. 16).

71. Qiu, Y., Ma, J. & Chen, Y. Ionic behavior in highly concentrated aqueous solutions nanoconfined between discretely charged silicon surfaces. *Langmuir* **32,** 4806–4814 (2016) (siehe S. 16, 20).

72. Gmür, T. A., Goel, A. & Brown, M. A. Quantifying Specific Ion Effects on the Surface Potential and Charge Density at Silica Nanoparticle-Aqueous Electrolyte Interfaces. *J. Phys. Chem. C* **120,** 16617–16625 (2016) (siehe S. 16).

73. Darlington, A. M., Jarisz, T. A., DeWalt-Kerian, E. L., Roy, S., Kim, S., Azam, M. S., Hore, D. K. & Gibbs, J. M. Separating the pH-Dependent Behavior of Water in the Stern and Diffuse Layers with Varying Salt Concentration. *J. Phys. Chem. C* **121,** 20229–20241 (2017) (siehe S. 16).

74. Waegele, M. M., Gunathunge, C. M., Li, J. & Li, X. How cations affect the electric double layer and the rates and selectivity of electrocatalytic processes. *J. Chem. Phys.* **151,** 160902 (2019) (siehe S. 16).

75. Kuo, T.-C., Sloan, L. A., Sweedler, J. V. & Bohn, P. W. Manipulating Molecular Transport through Nanoporous Membranes by Control of Electrokinetic Flow: Effect of Surface Charge Density and Debye Length. *Langmuir* **17,** 6298–6303 (2001) (siehe S. 16).

76. Bottenus, D., Oh, Y.-J., Han, S. M. & Ivory, C. F. Experimentally and theoretically observed native pH shifts in a nanochannel array. *Lab Chip* **9,** 219–231 (2 2009) (siehe S. 16).

77. Gilles, F. M., Tagliazucchi, M., Azzaroni, O. & Szleifer, I. Ionic Conductance of Polyelectrolyte-Modified Nanochannels: Nanoconfinement Effects on the Coupled Protonation Equilibria of Polyprotic Brushes. *J. Phys. Chem. C* **120,** 4789–4798 (2016) (siehe S. 16).

78. Perrin, D. D., Dempsey, B. & Serjeant, E. P. in *pKa Prediction for Organic Acids and Bases* 1–11 (Springer Netherlands, Dordrecht, 1981) (siehe S. 16).

79. Roget, S. A., Carter-Fenk, K. A. & Fayer, M. D. Water Dynamics and Structure of Highly Concentrated LiCl Solutions Investigated Using Ultrafast Infrared Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **144,** 4233–4243 (2022) (siehe S. 17).

80. Yamanaka K.and Yamagami, M., Takamuku, T., Yamaguchi, T. & Wakita, H. X-ray diffraction study on aqueous lithium chloride solution in the temperature range 138-373 K. *J. Phys. Chem.* **97,** 10835–10839 (1993) (siehe S. 17, 18, 85).

81. Narten, A. H., Vaslow, F. & Levy, H. A. Diffraction pattern and structure of aqueous lithium chloride solutions. *J. Chem. Phys.* **58,** 5017–5023 (1973) (siehe S. 17).

82. Collins, K. Charge density-dependent strength of hydration and biological structure. *Biophys. J.* **72,** 65–76 (1997) (siehe S. 17).

83. Stroh, K. *In Silica Untersuchung des Ionentransports in Peptidfunktionalisierten Nanoporen* Masterarbeit (TU Darmstadt, 2017) (siehe S. 17).

84. Wachter, W., Fernandez, S., Buchner, R. & Hefter, G. Ion Association and Hydration in Aqueous Solutions of LiCl and Li2SO4 by Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **111,** 9010–9017 (2007) (siehe S. 17).

85. Turton, D. A., Corsaro, C., Candelaresi, M., Brownlie, A., Seddon, K. R., Mallamace, F. & Wynne, K. The structure and terahertz dynamics of water confined in nanoscale pools in salt solutions. *Faraday Discuss.* **150,** 493–504 (2011) (siehe S. 18, 20, 87).

86. Corsaro, C., Mallamace, D., Cicero, N., Vasi, S., Dugo, G. & Mallamace, F. Dynamics of water clusters in solution with LiCl. *Physica A* **442,** 261–267 (2016) (siehe S. 18, 20, 85).

87. Lacour, J. & Moraleda, D. Chiral anion-mediated asymmetric ion pairing chemistry. *Chem. Commun.,* 7073–7089 (46 2009) (siehe S. 18).

88. Angell, C. A., Sare, E. J., Donnella, J. & MacFarlane, D. R. Homogeneous nucleation and glass transition temperatures in solutions of lithium salts in water-d2 and water. Doubly unstable glass regions. *J. Phys. Chem* **85,** 1461–1464 (1981) (siehe S. 18, 65, 87).

89. Angell, C. A. & Sare, E. J. Glass-Forming Composition Regions and Glass Transition Temperatures for Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Chem. Phys.* **52,** 1058–1068 (1970) (siehe S. 18, 65, 68, 87).

90. Hitoshi, K., Ichimin, S. & Shigeru, M. Isotope Effect of the Glass Transition Temperature of Aqueous Solution. LiCl and ZnCl2 Solutions in Water and D2O. *B. Chem. Soc. Jpn.* **53,** 2079–2080 (1980) (siehe S. 18, 65, 87).

91. MacFarlane, D. R., Scheirer, J. & Smedley, S. I. Pressure coefficients of conductance and of glass transition temperatures in concentrated aqueous lithium chloride, lithium iodide, and aluminum chloride solutions. *J. Phys. Chem.* **90,** 2168–2173 (1986) (siehe S. 18, 65, 81, 83, 87).

92. Prevel, B., Dupuy-Philon, J., Jal, J. F., Legrand, J. F. & Chieux, P. Structural relaxation in supercooled glass-forming solutions: a neutron spin-echo study of LiCl, 6D2O. *J. Phys. - Condens. Mat.* **6,** 1279–1290 (1994) (siehe S. 18, 65, 87).

93. Kobayashi, M. & Tanaka, H. Relationship between the Phase Diagram, the Glass-Forming Ability, and the Fragility of a Water/Salt Mixture. *J. Phys. Chem. B* **115,** 14077–14090 (2011) (siehe S. 18, 65, 87).

94. Suzuki, Y. & Mishima, O. Sudden switchover between the polyamorphic phase separation and the glass-to-liquid transition in glassy LiCl aqueous solutions. *J. Chem. Phys.* **138,** 084507 (2013) (siehe S. 18, 19, 65, 87).

95. Moynihan, C. T., Balitactac, N., Boone, L. & A., L. T. Comparison of Shear and Conductivity Relaxation Times for Concentrated Lithium Chloride Solutions. *J. Chem. Phys.* **55,** 3013–3019 (1971) (siehe S. 18, 19, 70, 77, 78, 85, 87, 107, 141).

96. Taborek, P., Kleiman, R. N. & Bishop, D. J. Power-law behavior in the viscosity of supercooled liquids. *Phys. Rev. B* **34,** 1835–1840 (1986) (siehe S. 18).

97. Cramer, C., Funke, K., Buscher, M., Happe, A., Saatkamp, T. & Wilmer, D. Ion dynamics in glass-forming systems: II. Conductivity spectra above the glass transformation temperature. *Philos. Mag. B* **71,** 713–719 (1995) (siehe S. 18).

98. Nakanishi, M., Griffin, P., Mamontov, E. & Sokolov, A. P. No fragile-to-strong crossover in LiCl-H2O solution. *J. Chem. Phys.* **136,** 124512 (2012) (siehe S. 18, 19, 40, 70, 77–79, 81–87, 108, 110, 132–134, 141).

99. Halalay, I. C. & Nelson, K. A. ime-resolved spectroscopy and scaling behavior in LiCl/H 2 O near the liquid-glass transition. *Phys. Rev. Lett.* **69,** 636–639 (1992) (siehe S. 18).

100. Mamontov, E. & Ohl, M. Slow dynamics of water molecules in an aqueous solution of lithium chloride probed by neutron spin-echo. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15,** 10732–10739 (2013) (siehe S. 18, 19).

101. Mamontov, E. Diffusion Dynamics of Water Molecules in a LiCl Solution: A Low-Temperature Crossover. *J. Phys. Chem. B* **113,** 14073–14078 (2009) (siehe S. 18, 79, 87).

102. Ito, K., Moynihan, C. T. & Angell, C. A. Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water. *Nature* **398,** 492–495 (1999) (siehe S. 19, 141).

103. Starr, F. W., Angell, C. A. & Stanley, H. E. Prediction of entropy and dynamic properties of water below the homogeneous nucleation temperature. *Physica A* **323,** 51–66 (2003) (siehe S. 19).

104. Mamontov, E., Faraone, A., Hagaman, E. W., Han, K. S. & Fratini, E. A Low-Temperature Crossover in Water Dynamics in an Aqueous LiCl Solution: Diffusion Probed by Neutron Spin-Echo and Nuclear Magnetic Resonance. *J. Phys. Chem. B* **114.** PMID: 21117619, 16737–16743 (2010) (siehe S. 19, 20, 79, 83).

105. Gallina, M. E., Bove, L., Dreyfus, C., Polian, A., Bonello, B., Cucini, R., Taschin, A., Torre, R. & Pick, R. M. The low frequency phonons dynamics in supercooled LiCl, 6H2O. *J. Chem. Phys.* **131,** 124504 (2009) (siehe S. 19, 87).

106. Santucci, S. C., Comez, L., Scarponi, F., Monaco, G., Verbeni, R., Legrand, J.-F., Masciovecchio, C., Gessini, A. & Fioretto, D. Onset of the α-relaxation in the glass-forming solution LiCl-6H2O revealed by Brillouin scattering techniques. *J. Chem. Phys.* **131,** 154507 (2009) (siehe S. 19, 87).

107. Lang, E. W. & Prielmeier, F. X. Multinuclear Spin-Lattice Relaxation Time Studies of Supercooled Aqueous LiCl-Solutions. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **92,** 717–724 (1988) (siehe S. 19, 20, 60, 81, 83).

108. Feiweier, T., Isfort O.and Geil, B., Fujara, F. & Weingärtner, H. Decoupling of lithium and proton self-diffusion in supercooled LiCI:7H2O: A nuclear magnetic resonance study using ultrahigh magnetic field gradients. *J. Chem. Phys.* **105,** 5737–5744 (1996) (siehe S. 19, 20, 30, 53, 54, 60, 80–83, 87).

109. Mishima, O. Phase separation in dilute LiCl-H2O solution related to the polyamorphism of liquid water. *J. Chem. Phys.* **126,** 244507 (2007) (siehe S. 19, 60).

110. Hagemeyer, A., Kanert, O., Balzer-Jöllenbeck, G. & Jain, H. Deuterium NMR study of D_2O dynamics in glassy and liquid LiCl:D_2O. *Phys. Rev. B* **39,** 15–22 (1 1989) (siehe S. 20, 30, 60, 65, 70, 85).

111. Baimpos, T., Shrestha, B. R., Raman, S. & Valtiner, M. Effect of interfacial ion structuring on range and magnitude of electric double layer, hydration, and adhesive interactions between mica surfaces in 0.05-3 M Li+ and Cs+ electrolyte solutions. *Langmuir* **30,** 4322–4332 (2014) (siehe S. 20).

112. Schaefer, J., Gonella, G., Bonn, M. & Backus, E. H. G. Surface-specific vibrational spectroscopy of the water/silica interface: screening and interference. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19,** 16875–16880 (2017) (siehe S. 20).

113. Pfeiffer-Laplaud, M. & Gaigeot, M.-P. Adsorption of singly charged ions at the hydroxylated (0001) α-quartz/water interface. *J. Phys. Chem. C* **120,** 4866–4880 (2016) (siehe S. 20).

114. Pfeiffer-Laplaud, M., Gaigeot, M.-P. & Sulpizi, M. pK_a at Quartz/Electrolyte Interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **7,** 3229–3234 (2016) (siehe S. 20).

115. Hocine, S., Hartkamp, R., Siboulet, B., Duvail, M., Coasne, B., Turq, P. & Dufrêche, J.-F. How ion condensation occurs at a charged surface: A molecular dynamics investigation of the stern layer for water-silica interfaces. *J. Phys. Chem. C* **120,** 963–973 (2016) (siehe S. 20).

116. Chen, S.-H. & Singer, S. J. Molecular Dynamics Study of the Electric Double Layer and Nonlinear Spectroscopy at the Amorphous Silica-Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **123,** 6364–6384 (2019) (siehe S. 20).

117. Zukoski, C. F. & Saville, D. A. The Interpretation of Electrokinetic Measurements Using a Dynamic Model of the Stern Layer: I. Dynamic Model. *J. Colloid Interf. Sci.* **114,** 32–44 (1986) (siehe S. 20).

118. Dukhin, S. S., Kretzchmar, G. & Miller, B. *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces* (Elsevier, 1995) (siehe S. 20, 21).

119. Lyklema, J. Surface Conduction. *J. Phys. - Condens. Mat.* **13,** 5027–5034 (2001) (siehe S. 20, 21).

120. Van der Heyden, F. H. J., Bonthuis, D. W., Meyer, C. & Dekker, C. Power Generation by Pressure-Driven Transport of Ions in Nanofluidic Channels. *Nano Lett.* **7,** 1022–1025 (2007) (siehe S. 20, 21).

121. Zhang, H., Hassanali, A. A., Shin, Y. K., Knight, C. & Singer, S. J. The water-amorphous silica interface: Analysis of the Stern layer and surface conduction. *J. Chem. Phys.* **134,** 024705 (2011) (siehe S. 20, 21).

122. Hartkamp, R., Siboulet, B., Dufrêche, J.-F. & Coasne, B. Ion-specific adsorption and electroosmosis in charged amorphous porous silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17,** 24683–24695 (2015) (siehe S. 20, 21).

123. Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T. & Nishida, H. Effect of Pore Size on the Liquid-Phase Pore Diffusion of Niquel Nitrate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4,** 3800–3805 (2002) (siehe S. 21).

124. Kunetz, J. & Hench, L. Restricted Diffusion of Chromium Nitrate Salt Solutions into Porous Sol-Gel Silica Monoliths. *J. Am. Ceram. Soc.* **81,** 877–884 (1998) (siehe S. 21).

125. Stein, D., Kruithof, M. & Dekker, C. Surface-Charge-Governed Ion Transport in Nanofluidic Channels. *Phys. Rev. Lett.* **93,** 035901 (2004) (siehe S. 21).

126. Duan, C. & Majumdar, A. Anomalous Ion Transport in 3-nm Hydrophilic Nanochannels. *Nat. Nanotechnol.* **5,** 848–852 (2010) (siehe S. 21).

127. Peng, J., Cao, D., He, Z., Guo, J., Hapala, P., Ma, R., Cheng, B., Chen, J., Xie, W. J., Li, X.-Z., Jelinek, P., Xu, L.-M., Gao, Y. Q., Wang, E.-G. & Jiang, Y. The Effect of Hydration Number on the Interfacial Transport of Sodium Ions. *Nature* **557,** 701–707 (2018) (siehe S. 21).

128. Schneider, S. *Understanding the relationship between the structure and the luminescence properties of small molecules - a NMR study* Masterarbeit (Universidade de Aveiro, TU Darmstadt, 2015) (siehe S. 23).

129. Duer, M. J. *Introduction to solid-state NMR spectroscopy* (Blackwell Oxford, 2004) (siehe S. 23, 27).

130. Keeler, J. *Understanding NMR spectroscopy* (John Wiley & Sons, 2011) (siehe S. 23, 31, 34, 54).

131. Levitt, M. H. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance* (John Wiley & Sons, 2001) (siehe S. 23).

132. Kimmich, R. *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry* (Springer Science & Business Media, 1997) (siehe S. 23, 43).

133. Fukushima E.and Roeder, S. *Experimental pulse NMR: A nuts and bolts approach* 1–539 (Westview Press, 1981) (siehe S. 23, 27, 54).

134. Hahn, E. L. Spin echoes. *Phys. Rev.* **80,** 580 (1950) (siehe S. 27, 47).

135. Powles, J. G. & Mansfield, P. Double-pulse nuclear-resonance transients in solids. *Phys. Lett.* **2,** 58–59 (1962) (siehe S. 27).

136. Powles, J. G. & Strange, J. H. Zero time resolution nuclear magnetic resonance transient in solids. *P. Phys. Soc. (1958-1967)* **82,** 6 (1963) (siehe S. 27).

137. Mehring, M. & Kanert, O. Line Shape Analysis of Spin Echo Signals in Cubic Solids. *Z. Naturforsch. A* **24,** 768–774 (1969) (siehe S. 27).

138. Sattig, M., Reutter, S., Fujara, F., Werner, M., Buntkowsky, G. & Vogel, M. NMR studies on the temperature-dependent dynamics of confined water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16,** 19229–19240 (2014) (siehe S. 30, 40, 42, 60, 76, 84, 100, 109, 110).

139. Bloembergen, N., Purcell, E. M. & Pound, R. V. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.* **73,** 679–712 (7 1948) (siehe S. 31, 32, 35).

140. Lindsey, C. P. & Patterson, G. D. Detailed comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson functions. *J. Chem. Phys.* **73,** 3348–3357 (1980) (siehe S. 34, 36).

141. Beckmann, P. A., Hill, A. I., Kohler, E. B & Yu, H. Nuclear-spin relaxation in molecular solids with reorienting methyl and t-butyl groups: The spectral density and the state of the solid. *Phys. Rev. B* **38,** 11098 (1988) (siehe S. 34, 35).

142. Böhmer, R., Diezemann, G., G., H. & Rössler, E. Dynamics of supercooled liquids and glassy solids. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **39,** 191 –267 (2001) (siehe S. 35–37, 39, 40, 60, 70, 76, 99).

143. Beckmann, P. A. Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids. *Phys. Rep.* **171,** 85 (1988) (siehe S. 35, 36).

144. Davidson, D. W. & Cole, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *J. Chem. Phys.* **19,** 1484–1490 (1951) (siehe S. 35).

145. Cole, K. & Cole, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.* **9,** 341–351 (1941) (siehe S. 35).

146. Demuth, D., Sattig, M., Steinrücken, E., Weigler, M. & Vogel, M. 2H NMR studies on the dynamics of pure and mixed hydrogen-bonded liquids in confinement. *Z. Phys. Chem.* **232,** 1059–1087 (2018) (siehe S. 35, 36, 40, 84, 86).

147. Diaz-Calleja, R. Comment on the maximum in the loss permittivity for the Havriliak-Negami equation. *Macromolecules* **33,** 8924–8924 (2000) (siehe S. 36).

148. Weigler, M., Brodrecht, M., Breitzke, H., Dietrich, F., Sattig, M., Buntkowsky, G. & Vogel, M. 2H NMR Studies on Water Dynamics in Functionalized Mesoporous Silica. *Z. Phys. Chem.* **232,** 1041–1058 (2018) (siehe S. 36, 40).

149. Schmidt-Rohr, K., Schmidt-Rohr, K. & Spiess, H. W. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (Academic Press, 1994) (siehe S. 36, 37, 39, 60).

150. Böhmer, R., Jeffrey, K. & Vogel, M. Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **50,** 87 –174 (2007) (siehe S. 36, 41, 60, 73, 99).

151. Böhmer, R., Storek, M. & Vogel, M. in *Modern Magnetic Resonance* (Hrsg. Webb, G. A.) 1–20 (Springer International Publishing, Cham, 2017) (siehe S. 36, 40, 60).

152. Jeener, J. & Broekaert, P. Nuclear Magnetic Resonance in Solids: Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses. *Phys. Rev.* **157,** 232–240 (2 1967) (siehe S. 37).

153. Callaghan, P. T. *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy* (Oxford University Press on Demand, 1993) (siehe S. 37, 43, 49, 50).

154. Böhmer, R. & Hinze, G. Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuteron nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **109,** 241–248 (1998) (siehe S. 37, 39, 76, 103, 104, 130).

155. Hinze, G., Böhmer, R., Diezemann, G. & Sillescu, H. Experimental Determination of Four-Time Stimulated Echoes in Liquids, Colloidal Suspensions, and Crystals. *J. Magn. Reson.* **131,** 218–223 (1998) (siehe S. 37).

156. Vogel, M. & Rössler, E. Effects of Various Types of Molecular Dynamics on 1D and 2D 2H NMR Studied by Random Walk Simulations. *J. Magn. Reson.* **147,** 43–58 (2000) (siehe S. 37, 39).

157. Spiess, H. W. Deuteron spin alignment: A probe for studying ultraslow motions in solids and solid polymers. *J. Chem. Phys.* **72,** 6755–6762 (1980) (siehe S. 37).

158. Qi, F., Diezemann, G., Böhm, H., Lambert, J. & Böhmer, R. Simple modeling of dipolar coupled 7Li spins and stimulated-echo spectroscopy of single-crystalline β-eucryptite. *J. Magn. Reson.* **169,** 225–239 (2004) (siehe S. 37, 38).

159. Vogel, M. *2 H-NMR-Untersuchung der Sekundärrelaxation in organischen Glasbildnern* Diss. (ARRAY(0x5580959ec468), 2000) (siehe S. 39).

160. Fujara, F., Petry, W., Schnauss, W. & Sillescu, H. Reorientation of benzene in its crystalline state: A model case for the analogy between nuclear magnetic resonance spin alignment and quasielastic incoherent neutron scattering. *J. Chem. Phys.* **89,** 1801–1806 (1988) (siehe S. 39).

161. Vogel, M. & Rössler, E. Slow beta process in simple organic glass formers studied by one- and two-dimensional 2H nuclear magnetic resonance. II. *J. Chem. Phys.* **115,** 10883–10891 (2001) (siehe S. 39).

162. Anderson, J. E. Environmental fluctuations and rotational processes in liquids. *Faraday Symp. Chem. S.* **6,** 82–88 (0 1972) (siehe S. 39).

163. Sattig, M. & Vogel, M. Dynamic crossovers and stepwise solidification of confined water: a 2H NMR study. *J. Phys. Chem. Lett.* **5,** 174–178 (2014) (siehe S. 40, 73, 75–78, 84, 86, 100, 103, 104, 110, 130, 134).

164. Weigler, M., Brodrecht, M., Buntkowsky, G. & Vogel, M. Reorientation of Deeply Cooled Water in Mesoporous Silica: NMR Studies of the Pore-Size Dependence. *J. Phys. Chem. B* **123,** 2123–2134 (2019) (siehe S. 40, 53, 55–57, 92, 100, 109, 110, 118).

165. Swenson, J., Jansson, H. & Bergman, R. Relaxation processes in supercooled confined water and implications for protein dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **96,** 247802 (2006) (siehe S. 40).

166. Lederle, C., Sattig, M. & Vogel, M. Effects of Partial Crystallization on the Dynamics of Water in Mesoporous Silica. *J. Phys. Chem. C* **122,** 15427–15434 (2018) (siehe S. 40, 100, 109, 110).

167. Rosenstihl, M., Kämpf, K., Klameth, F., Sattig, M. & Vogel, M. Dynamics of interfacial water. *J. Non-Cryst. Solids* **407,** 449–458 (2015) (siehe S. 40).

168. Sjöström, J., Swenson, J., Bergman, R. & Kittaka, S. Investigating hydration dependence of dynamics of confined water: Monolayer, hydration water and Maxwell-Wagner processes. *J. Chem. Phys.* **128,** 154503 (2008) (siehe S. 40).

169. Schneider, S. & Vogel, M. NMR studies on the coupling of ion and water dynamics on various time and length scales in glass-forming LiCl aqueous solutions. *J. Chem. Phys.* **149** (2018) (siehe S. 40, 53, 64, 97, 99, 124).

170. Kruk, D. & Florek-Wojciechowska, M. in (Hrsg. Webb, G. A.) 119–184 (Academic Press, 2020) (siehe S. 40).

171. Storek, M. *Kernmagnetische 7Li-, 23Na- und 17O-Resonanz-Untersuchungen zu atomaren Austauschprozessen in Festkörpern* Dissertation (Technische Universität Dortmund, 2016) (siehe S. 41, 71).

172. Czjzek, G., Fink, J., Götz, F., Schmidt, H., Coey, J. M. D., Rebouillat, J.-P. & Liénard, A. Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids. *Phys. Rev. B* **23,** 2513–2530 (6 1981) (siehe S. 41, 71).

173. Le Caër, G. & Brand, R. A. General models for the distributions of electric field gradients in disordered solids. *J. Phys. - Condens. Mat.* **10,** 10715–10774 (1998) (siehe S. 41, 71).

174. Hendrickson, J. & Bray, P. A phenomenological equation for NMR motional narrowing in solids. *J. Magn. Reson. (1969)* **9,** 341–357 (1973) (siehe S. 42).

175. Schmidt, C., Kuhn, K. J. & Spiess, H. W. *Distribution of correlation times in glassy polymers from pulsed deuteron NMR* 71–76 (Springer, 1985) (siehe S. 42).

176. Vogel, M. Origins of apparent fragile-to-strong transitions of protein hydration waters. *Phys. Rev. Lett.* **101,** 225701 (2008) (siehe S. 42, 84).

177. Callaghan, P. T. *Translational dynamics and magnetic resonance: principles of pulsed gradient spin echo NMR* (Oxford University Press, 2011) (siehe S. 43).

178. Geil, B. Measurement of translational molecular diffusion using ultrahigh magnetic field gradient NMR. *Concept Magnetic Res.: An Educational Journal* **10,** 299–321 (1998) (siehe S. 43, 46).

179. Rosenstihl, M. *Untersuchung der Translationsdynamik von Wasser in Proteinmatrizen mit Hilfe von Feldgradienten-NMR* Dissertation (TU Darmstadt, 2012) (siehe S. 43, 45).

180. Fleischer, G. & Fujara, F. in *Solid-State NMR I Methods* 159–207 (Springer, 1994) (siehe S. 45).

181. Galvosas, P. *PFG NMR-Diffusionsuntersuchungen mit ultra-hohen gepulsten magnetischen feldgradienten an mikroporösen materialien* Diss. (2003) (siehe S. 48).

182. Valiullin, R. *Diffusion NMR of Confined Systems: Fluid Transport in Porous Solids and Heterogeneous Materials* (2017) (siehe S. 50).

183. Kawasaki, T. & Kim, K. Spurious violation of the Stokes–Einstein–Debye relation in supercooled water. *Sci. Rep.* **9** (2019) (siehe S. 51).

184. Schneider, S., Säckel, C., Brodrecht, M., Breitzke, H., Buntkowsky, G., Brilmayer, R., Varol, S., Andrieu-Brunsen, A. & Vogel, M. Effects of native and modified silica confinements on local and diffusive dynamics of LiCl aqueous solutions. *J. Chem. Phys.* **tba,** tba (2022 - eingereicht) (siehe S. 53, 62, 64).

185. Nitzsche, R. *Diffusions- und Relaxationsmessungen an Lithiumchlorid-Wasser Lösungen von Bulk und in Confinement mit 7Li NMR* Bachelorarbeit (TU Darmstadt, 2016) (siehe S. 53).

186. Säckel, C. *Dynamik von 7Li in Lithiumchlorid-Lösungen als Bulk und in Nanoporen* Bachelorarbeit (TU Darmstadt, 2017) (siehe S. 53).

187. Säckel, C. *Lokale Dynamik von Lithium-Chlorid-Lösungen in MCM-41 Nanoporen* Masterarbeit (TU Darmstadt, 2019) (siehe S. 53).

188. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. *Solvent Degassing by Freeze-Thaw* `https://www.epfl.ch/labs/lcso/wp-content/uploads/2018/06/Freeze-thaw.pdf` (siehe S. 54).

189. Weigler M.and Winter, E., Kresse, B., Brodrecht, M., Buntkowsky, G. & Vogel, M. Static Field Gradient NMR Studies of Water Diffusion in Mesoporous Silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22,** 13989–13998 (25 2020) (siehe S. 55–57, 106, 107, 113, 114, 130).

190. Si, Z., Hu, S., Qin, P. & Xu, Q. Performance enhancement of a polydimethylsiloxane membrane for effective n -butanol pervaporation by bonding multi-silyl-functional MCM-41. *RSC Adv.* **8,** 5127–5135 (2018) (siehe S. 56).

191. Brodrecht, M., Breitzke, H., Gutmann, T. & Buntkowsky, G. Biofunctionalization of Nano Channels by Direct In-Pore Solid-Phase Peptide Synthesis. *Chem. Eur. J.* **24,** 17814–17822 (2018) (siehe S. 56, 57).

192. Brodrecht, M., Klotz, E., Lederle, C., Breitzke, H., Stühn, B., Vogel, M. & Buntkowsky, G. A combined solid-state NMR, dielectric spectroscopy and calorimetric study of water in lowly hydrated MCM-41 samples. *Z. Phys. Chem.* **232,** 1003–1015 (2018) (siehe S. 58).

193. Petrov, O. *3.22. NMR-Spektroskopie* Vorbereitungsunterlagen Physikalisches Praktikum für Fortgeschritte FB Physik TU Darmstadt (TU Darmstadt, 2015) (siehe S. 59).

194. Scheuermann, M., Gädke, A., Lusceac, S. A., Geil, B. & Fujara, F. *Magnetische Kernspinresonanz zum Studium der molekularen Dynamik* Vorbereitungsunterlagen Physikalisches Praktikum für Fortgeschritte FB Physik TU Darmstadt (TU Darmstadt, 2009) (siehe S. 59).

195. Gädke, A., Schmitt, C., Stork, H. & Nestle, N. DAMARIS — a flexible and open software platform for NMR spectrometer control. *Magn. Reson. Imaging* **25.** Proceedings of the Eighth International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media, 576 (2007) (siehe S. 60).

196. Gädke, A. *Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen* de. Diss. (Technische Universität, Darmstadt, 2009) (siehe S. 60).

197. Lusceac, S. A. & Vogel, M. ^{2}H NMR Study of the Water Dynamics in Hydrated Myoglobin. *J. Phys. Chem. B* **114,** 10209–10216 (2010) (siehe S. 60).

198. Herbers, C. R., Sauer, D. & M., V. 2H NMR studies of glycerol dynamics in protein matrices. *J. Chem. Phys.* **136,** 124511 (2012) (siehe S. 60).

199. Hürlimann, M. D. & Venkataramanan, L. Quantitative measurement of two-dimensional distribution functions of diffusion and relaxation in grossly inhomogeneous fields. *J. Magn. Reson.* **157,** 31–42 (2002) (siehe S. 61).

200. Haines, P. J., Reading, M. & Wilburn, F. W. in *Handbook of thermal analysis and calorimetry* 279–361 (Elsevier, 1998) (siehe S. 62).

201. Laye, P. G. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. *Principles of thermal analysis and calorimetry* **52** (2002) (siehe S. 62).

202. Rubinson, K. A. Practical corrections for p(H,D) measurements in mixed H2O/D2O biological buffers. *Anal. Methods* **9,** 2744–2750 (18 2017) (siehe S. 66).

203. Haaks, M. *Ion dynamics in solid-state batteries - A 7Li NMR study* (Technische Universität, Darmstadt, 2018) (siehe S. 71).

204. Olsen, N. B., Christensen, T. & Dyre, J. C. Time-Temperature Superposition in Viscous Liquids. *Phys. Rev. Lett.* **86,** 1271–1274 (7 2001) (siehe S. 73).

205. Faske, S., Eckert, H. & Vogel, M. 6Li and 7L NMR line-shape and stimulated-echo studies of lithium ionic hopping in LiPO3 glass. *Phys. Rev. B* **77,** 104301 (2008) (siehe S. 73).

206. Brinkmann, C., Faske, S., Koch, B. & Vogel, M. NMR Multi-Time Correlation Functions of Ion Dynamics in Solids. *Z. Phys. Chem.* **224,** 1535–1553 (2010) (siehe S. 73).

207. Lusceac, S. A., Gainaru, C., Ratzke, D. A., Graf, M. F. & Vogel, M. Secondary Water Relaxation in a Water/Dimethyl Sulfoxide Mixture Revealed by Deuteron Nuclear Magnetic Resonance and Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **115,** 11588–11596 (2011) (siehe S. 76–78, 86, 103, 104, 109, 110, 130, 133, 134).

208. Becher, M., Lichtinger, A., Minikejew, R., Vogel, M. & Rössler, E. A. NMR Relaxometry Accessing the Relaxation Spectrum in Molecular Glass Formers. *Int. J. Mol. Sci.* **23** (2022) (siehe S. 78, 86).

209. Swenson, J. & Cerveny, S. Dynamics of deeply supercooled interfacial water. *J. Phys. - Condens. Mat.* **27,** 033102 (2015) (siehe S. 78, 109, 110, 133, 134).

210. Reuhl, M., Monnard, P. & Vogel, M. Effects of partial crystallization on the glassy slowdown of aqueous ethylene glycol solutions. *J. Chem. Phys.* **155,** 224501 (2021) (siehe S. 77, 78, 109, 110, 112, 114, 133, 134).

211. Lemke, S., Handle, P. H., Plaga, L. J., Stern, J. N., Seidl, M., Fuentes-Landete, V., Amann-Winkel, K., Köster, K. W., Gainaru, C., Loerting, T. & Böhmer, R. Relaxation dynamics and transformation kinetics of deeply supercooled water: Temperature, pressure, doping, and proton/deuteron isotope effects. *J. Chem. Phys.* **147,** 034506 (2017) (siehe S. 77, 78, 85, 109, 110, 133, 134).

212. Bernal, J. D. & Fowler, R. H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *J. Chem. Phys.* **1,** 515–548 (1933) (siehe S. 81, 83, 87).

213. Shi, Z., Debenedetti, P. G. & Stillinger, F. H. Relaxation processes in liquids: Variations on a theme by Stokes and Einstein. *J. Chem. Phys.* **138,** 12A526 (2013) (siehe S. 83).

214. Ediger, M. D. Spatially Heterogeneous Dynamics in Supercooled Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51,** 99–128 (2000) (siehe S. 83).

215. Krüger, S. *Untersuchung der Molekulardynamik in Wasser-Dipeptid-Mischungen* Proposal zur Masterarbeit (TU Darmstadt, 2022) (siehe S. 83, 111).

216. Yamagami, M., Yamaguchi, T., Wakita, H. & Misawa, M. Pulsed neutron diffraction study on lithium (I) hydration in supercooled aqueous chloride solutions. *J. Chem. Phys.* **100,** 3122–3126 (1994) (siehe S. 85).

217. Jal, J., Soper, A., Carmona, P. & Dupuy, J. Microscopic structure of LiCl-6D2O in glassy and liquid phases. *J. Phys. - Condens. Mat.* **3,** 551 (1991) (siehe S. 85).

218. Prevel, B., Jal, J. F., Dupuy-Philon, J. & Soper, A. K. Medium and long range correlations in the electrolyte LiCl-4H2O: Transition to the glass regime. *J. Chem. Phys.* **103,** 1897–1903 (1995) (siehe S. 85).

219. Prével, B., Jal, J. F., Dupuy-Philon, J. & Soper, A. K. Structural characterization of an electrolytic aqueous solution, LiCl-6H2O, in the glass, supercooled liquid, and liquid states. *J. Chem. Phys.* **103,** 1886–1896 (1995) (siehe S. 85).

220. Kanno, H. & Hiraishi, J. Raman spectroscopic study of aqueous LiX and CaX2 solutions (X = Cl, Br, and I) in the glassy state. *J. Phys. Chem.* **87,** 3664–3670 (1983) (siehe S. 85).

221. Dupuy, J., Jal, J., Chieux, P. & Dianoux, A. H-bond dynamics in well-characterized supercooled and glassy aqueous solutions. *J. Mol. Struct.* **250,** 315–328 (1991) (siehe S. 85).

222. Le, L. & Molinero, V. Nanophase Segregation in Supercooled Aqueous Solutions and Their Glasses Driven by the Polyamorphism of Water. *J. Phys. Chem. A* **115.** PMID: 21166394, 5900–5907 (2011) (siehe S. 85).

223. D'Agostino, C., Bräuer, P., Charoen-Rajapark, P., Crouch, M. D. & Gladden, L. F. Effect of paramagnetic species on T1, T2 and T1/T2 NMR relaxation times of liquids in porous CuSO4/Al2O3. *RSC Adv.* **7,** 36163–36167 (57 2017) (siehe S. 89).

224. Brown, M. A., Goel, A. & Abbas, Z. Effect of electrolyte concentration on the stern layer thickness at a charged interface. *Angew. Chem. Int. Edit.* **55,** 3790–3794 (2016) (siehe S. 100, 115, 142).

225. Kurzweil-Segev, K., Greenbaum, A., Popov, I., Golodnitsky, D. & Feldman, Y. The Role of the Confined Water in the Dynamic Crossover of Hydrated Lysozyme Powders. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18,** 10992–10999 (2016) (siehe S. 100).

226. Fischer, J., Sippel, P., Denysenko, D., Lunkenheimer, P., Volkmer, D. & Loidl, A. Supercooled Water Confined in a Metal-Organic Framework. *Commun. Phys.* **3,** 95 (2020) (siehe S. 100).

227. Vogel, M., Brinkmann, C., Eckert, H. & Heuer, A. Silver Dynamics in Silver Iodide/Silver Phosphate Glasses Studied by Multi-Dimensional ^{109}Ag NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4,** 3237–3245 (2002) (siehe S. 111, 135).

228. Reuhl, M., Weigler, M., Brodrecht, M., Buntkowsky, G. & Vogel, M. Nuclear Magnetic Resonance and Broadband Dielectric Spectroscopy Studies on the Dynamics of Ethylene Glycol in Mesoporous Silica. *Molecules* **124,** 20998–21012 (2020) (siehe S. 113, 114, 130).

229. Demuth, D., Reuhl, M., Hopfenmüller, M., Karabas, N., Schoner, S. & Vogel, M. Confinement Effects on Glass-Forming Aqueous Dimethyl Sulfoxide Solutions. *Molecules* **25,** 4127 (2020) (siehe S. 113, 114).

230. Rosenholm, J. M. & Linden, M. Towards Establishing Structure-Activity Relationships for Mesoporous Silica in Drug Delivery Applications. *J.Control. Release* **128,** 157–164 (2008) (siehe S. 120).

231. Walcarius, A., Etienne, M. & Lebeau, B. Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 2. Ordered Mesoporous Silicas Grafted with Amine or Thiol Groups. *Chem. Mater.* **15,** 2161–2173 (2003) (siehe S. 120).

232. Reuhl, M., Monnard, P. & Vogel, M. Confinement effects on glass-forming mixtures: Insights from a combined experimental approach to aqueous ethylene glycol solutions in silica pores. *J. Chem. Phys.* **156,** 084506 (2022) (siehe S. 130, 133).

233. Sudo, S., Tsubotani, S., Shimomura, M., Shinyashiki, N. & Yagihara, S. Dielectric Study of the α and β Processes in Supercooled Ethylene Glycol Oligomer–Water Mixtures. *J. Chem. Phys.* **121,** 7332–7340 (2004) (siehe S. 133).

234. Yao, Y., Fella, V., Huang, W., Zhang, K. A. I., Landfester, K., Butt, H.-J., Vogel, M. & Floudas, G. Crystallization and Dynamics of Water Confined in Model Mesoporous Silica Particles: Two Ice Nuclei and Two Fractions of Water. *Langmuir* **35,** 5890–5901 (2019) (siehe S. 138).

235. Steinrücken, E., Wissel, T., Brodrecht, M., Breitzke, H., Regentin, J., Buntkowsky, G. & Vogel, M. 2H NMR Study on Temperature-Dependent Water Dynamics in Amino-Acid Functionalized Silica Nanopores. *J. Chem. Phys.* **154,** 114702 (2021) (siehe S. 139).

236. Leung, K., Rempe, S. B. & Lorenz, C. D. Salt Permeation and Exclusion in Hydroxylated and Functionalized Silica Pores. *Phys. Rev. Lett.* **96,** 095504 (9 2006) (siehe S. 139).

Publikationen und Vorträge

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in drei Publikationen veröffentlicht sowie auf verschiedenen Konferenzen als Vortrag oder Poster vorgestellt.

Publikationen

- „Local and diffusive dynamics of LiCl aqueous solutions in pristine and modified silica nanopores“, S. Schneider, M. Brodrecht, H. Breitzke, T. Wissel, G. Buntkowsky, H.S. Varol, R. Brilmayer, A. Andrieu-Brunsen und M. Vogel, *J. Chem. Phys.*, **2022**, 157, 034503

- „NMR studies on the influence of silica confinements on local and diffusive dynamics in LiCl aqueous solutions approaching their glass transitions“, S. Schneider, C. Säckel, M. Brodrecht, H. Breitzke, G. Buntkowsky und M. Vogel, *J. Chem. Phys.*, **2020**, 153, 244501

- „NMR studies on the coupling of ion and water dynamics on various time and length scales in glass-forming LiCl aqueous solutions“, S. Schneider und M. Vogel, *J. Chem. Phys.*, **2018**, 149, 104501

Vorträge

- S. Schneider, C. Säckel, M. Vogel, **Ion and Molecule Transport in aqueous salt solutions in bulk and nanopores - a NMR study**, *Spinus 16th international School-Conference „Magnetic resonance and its applications“*, Sankt Petersburg Russland, 03/2019
  Gewinnerin des Vortragspreises

- S. Schneider, M. Vogel, **Ion and Molecule Transport in Surface Modified Nanopores - a NMR study**, *DPG Spring Meeting 2018*, Berlin Deutschland, 03/2018

- S. Schneider, M. Vogel, **Ion and Molecule Transport in Surface Modified Nanopores - a NMR study**, *DPG Spring Meeting 2017*, Dresden Deutschland, 03/2017

- S. Schneider, M. Vogel, **Tutorial Talk: NMR Diffusometry**, *AK Treffen 2017*, 03/2017

- jährlicher iNAPO Retreat 2016-2019

Poster

- S. Schneider, M. Vogel, **Ion and Molecule Transport in Surface Functionalized Nanopores - a NMR study**, *8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems*, Wisla Polen, 07/2017
- S. Schneider, M. Vogel, **Ion and Molecule Transport in Surface Functionalized Nanopores - a NMR study**, *648. Wilhelm and Else Heraeus-Seminar on Transport Mechanisms in Biological and Synthetic Nanopores and - channels*, Bremen Deutschland, 07/2017
- S. Schneider, M. Vogel, **Ion and Molecule Transport in Surface Functionalized Nanopores - a NMR study**, *iNAPO Workshop*, Darmstadt Deutschland, 06/2017
- S. Schneider, M. Vogel, **Ion and Molecule Transport in Surface Modified Nanopores**, *EMN meeting on Mesoporous Materials*, Prag Tschechische Republik, 06/2016

Danksagung

Ich habe mich tatsächlich schon jahrelang darauf gefreut, endlich, wenn alles fertig ist, eine Danksagung ans Ende dieses Dokumentes zu schreiben. Nun, da es soweit ist, lässt es mich tatsächlich sprachlos zurück, wenn ich darüber nachdenke, wie viel Dank meinerseits an so viele Menschen tatsächlich in dieser Arbeit steckt. Besonderer Dank gilt:
Michael Vogel, bei dem ich mich als Pseudoersti (auf Empfehlung!) schon in die Mentorengruppe geschmuggelt hatte und der im Anschluss für sämtliche meiner verrückten Ideen im In- und Ausland während des Studiums Geduld aufbrachte und mich unterstützte. Das fand seinen Höhepunkt darin, mir die Möglichkeit zur Promotion in einem interdisziplinären, spannenden Projekt zu geben. Vielen vielen Dank für alles!
Gerd Buntkowsky nicht nur für seine Tätigkeit als Zweitgutachter, aber auch für die nette Kooperation und den produktiven Austausch zum Thema Confinement durch das gemeinsame Projekt.
Raoul und **Christoph** für ihre fleißige Unterstützung im Rahmen ihrer Bachelor- und Masterarbeiten. Ich werte es mal als gutes Zeichen, dass sich Christoph nach seiner Zeit bei mir trotzdem weiterhin der NMR verschrieben hat.
Den weiteren Mitgliedern der **Arbeitsgruppe**, ohne die eine Promotion keine Promotion wäre. Vielen Dank liebe Vögel für die tolle Zeit und vor allem die riesige Unterstützung in jeglicher Hinsicht, die einem jederzeit sicher ist. Ich darf hier Alexei und Markus besonders nennen für ihre technische Unterstützung und Elisa und Verena dafür, dass sie die Dauer meiner Promotion durch tolle Gespräche und gemeinsam verbrachte Zeit verschönerten, was sich auch auf Flo und Jan (als mein längster Weggefährte am Institut) aus der Nachbar-AG erweitern lässt.
Allen Beteiligten des **iNAPO Projektes**, für die schöne, produktive und informative Zeit in und um Grasellenbach! Ich werde den Stammtisch auch nach Abgabe nicht einschlafen lassen, versprochen. Besonderer Dank gilt an dieser Stelle Annette, Martin, Robert, Samet und Till für ihre fachliche und materielle Unterstützung und die allzeit netten Gespräche und dem harten Kern der Stammtischgänger um Lena, Mario, Mathias, Tobi und Wadim für die schönen Abende.
Meinem Chef **Manfred Efinger** für die Unterstützung und das Bemühen, den Workload in Grenzen zu halten. Ohne Sie wäre der Abschluss neben der Berufstätgigkeit sicher nicht ohne weiteres möglich gewesen!
Meinen **Kolleg*innen im 6. Stock** für das schöne alltägliche Miteinander, wobei ich hier besonders Anja u.a. für die riesige Unterstützung und Julia, Anne, Melanie (vielen Dank für die Speedkorrektur) und Susann für die vielen netten und lustigen Gespräche in und außerhalb der Arbeitsthematiken danke.
Dem **Chor** und seinen lieben Menschen. Durch Lage, Uhrzeit und tolle Gesellschaft ermöglichte mir die Probe, das Zeitfenster des Messunganstellens deutlich zu verlängern und hat damit zumindest in dieser Hinsicht signifikant zum Abschließen dieser Arbeit beigetragen. Gleiches gilt den Chorradlern und der Chorurlaubsgang für den sportlichen und entspannten Ausgleich in den letzten Jahren.

My **friends from Stockholm times** Anna, Attilio, Deborah, Dominik, Jean-Philippe, Laura, Petr and Sarah for being around up until now, creating more great memories after our time abroad together and still continuing.
The person somehow also „responsible“ for me chosing to do a PhD: Thanks a lot **Luis**, for introducing me to NMR and transmitting some of your immense passion for this technique to me and putting me on the way to write this thesis. Obviously, there where things besides NMR to do in **Portugal** as well, and those would not have been half as great without Tomaz and our shared interest in Tripas de Aveiro and Daniel, his parents and the dolphin gang for all the other time well spent.
Annika und **Stefan** für die kurzfristigen Korrekturen, die die ganze Sache abgerundet haben und vor allem vielen lieben Dank an dich **Dominik**, dass du dich mit unendlicher Geduld mit mir, den Korrekturen dieser Arbeit und dem Abgabeprozess beschäftigt hast und auch für all die Jahre davor, in denen du immer ein offenes Ohr für mich hattest.
Dem harten Kern der **Pallaswiesengang** Felix, Julia, Kersti, Matthi und Tobi und den anderen Chaoten, dich mich zum Glück nicht ausreichend vom Lernen während des Studiums abgehalten haben, aber doch genug, um mit viel Spaß und unvergesslichen Erlebnissen die Studienzeit genießen zu können.
Den **Darmstadt Gefährten** Annika, Benni, Edda, Ellen, Jana, Hannah, Katrin, Natalie, Melanie und vor allem Simon für die tolle Zeit in und um Darmstadt, für die Unterstützung und das Zuhören in sämtlichen Lebenslagen.
Meinen **Mädels** Becki, Nina und Steffi für den bisher gefühlt lebenslangen Support, ihr seid einfach die Besten!
Meinen großartigen **Eltern** und meiner kleinen aber natürlich auch großartigen Schwester **Anne** für die wirklich lebenslange Unterstützung. Danke für die regelmäßige Versorgung u.a. mit Essen auch über meinen lang verjährten Auszug hinaus, die immer tolle Zeit zusammen und das Interesse und den Versuch, das Thema meiner Arbeit zu verstehen :)
Ja und dann ist da **Nils**, bei dem ich ausnahmsweise sprachlos bin, wie ich meinen unendlichen Dank für alles in Worte fassen soll. DANKE :-*