

Dynamik von Wasser in nanoporösen Festkörpern und nanostrukturierten Flüssigkeitsmischungen

Dynamics of Water in Nanoporous Solids and Nanostructured Liquid Mixtures

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Genehmigte Dissertation von Elisa Johanna Steinrücken aus Offenbach am Main

Tag der Einreichung: 13. Mai 2024, Tag der Prüfung: 5. Juni 2024

1. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel

2. Gutachten: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Physik
kondensierter Materie
AG Vogel

Dynamik von Wasser in nanoporösen Festkörpern und nanostrukturierten Flüssigkeitsmischungen
Dynamics of Water in Nanoporous Solids and Nanostructured Liquid Mixtures

Genehmigte Dissertation von Elisa Johanna Steinrücken

Tag der Einreichung: 13. Mai 2024

Tag der Prüfung: 5. Juni 2024

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-275152

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/27515>

Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2024

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 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Kurzzusammenfassung

Trotz seiner einfachen chemischen Struktur weist Wasser eine Vielzahl an Anomalien auf, deren Ursprung bis heute noch nicht vollständig verstanden ist. Zur Erklärung der Anomalien wurde vorgeschlagen, dass Wasser einen zweiten kritischen Punkt besitzt, der im stark unterkühlten Temperaturbereich liegt und die Phasengrenzlinie eines Phasenübergangs zweier flüssiger Wasserphasen unterschiedlicher Dichte terminiert. Experimentell unterbindet allerdings Kristallisation die Untersuchung von unterkühltem Wasser im Bereich zwischen 150 K und 230 K, dem sogenannten *no-man's land*, in welchem der postulierte zweite kritische Punkt verortet wurde. Um diesen Bereich zugänglich zu machen, kann Wasser in stark eingeschränkten Geometrien, sogenannten Confinements, oder in Mischungen betrachtet werden, in welchen die Kristallisation teilweise oder vollständig unterdrückt werden kann. Derartige Systeme sind jedoch auch aufgrund ihrer enormen Bedeutung in Natur und Technologie von großem Interesse. Um mögliche Einflüsse von verschiedenen Confinements zu untersuchen, wird in dieser Arbeit Wasser zum einen in verschiedenen Silikaconfinements und zum anderen in Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten studiert. Für die umfassende Charakterisierung der langreichweitigen Translations- und lokalen Rotationsdynamik in einem großen dynamischen Bereich kommen verschiedene Kernspinresonanz-Methoden sowie dielektrische Spektroskopie zum Einsatz. Dabei können durch die Isotopensensitivität der Kernspinresonanz einzelne Komponenten getrennt voneinander untersucht werden. In den Untersuchungen werden insbesondere die Größe von hartem Confinement sowie die Beschaffenheit seiner inneren Oberfläche systematisch variiert und es werden Ergebnisse für harte und weiche Confinements gegenübergestellt. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich vor allem auf eine Analyse der temperaturabhängigen Dynamik von Wasser, die als Sonde für strukturelle Veränderungen in Folge eines Flüssig-Flüssig-Phasenübergangs angesehen wird.

In den kleinsten untersuchten Silikaporen mit einem Durchmesser von 2,1 nm wird die Kristallisation von Wasser vollständig unterdrückt. So kann die Dynamik der Flüssigkeit von Raumtemperatur bis zum Glasübergang ermittelt werden. Ein breiter Übergangsbereich trennt die Nicht-Arrhenius-Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten bei $T > 215$ K von einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit bei $T < 160$ K. Der kontinuierliche Übergang in der Temperaturabhängigkeit wird begleitet von einem graduellen Wechsel von einer asymmetrischen Hochtemperaturform der dynamischen Suszeptibilität zu einer symmetrischen Tieftemperaturform. Im Tieftemperaturbereich zeigt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A \approx 0,5$ eV und die Reorientierung des Wassers erfolgt in quasi-isotropen Großwinkelsprüngen. Diese Ergebnisse können durch einen Übergang von einer bulkartigen Dynamik zu einer grenzflächenbeeinflussten, nicht-kooperativen Relaxation erklärt werden. Somit bestehen Zweifel, dass die Ergebnisse eindeutige Hinweise auf die Eigenschaften von Wasser im Bulk liefern.

In größeren Silikaporen mit Durchmessern von 2,8 nm bzw. 5,4 nm kommt es, wie in vielen biolo-

gisch, geologisch und technologisch relevanten Fällen, zu einer partiellen Kristallisation, die zur Koexistenz einer flüssigen Wasserschicht an der Porenwand und einer Eisphase in der Porenmitte führt. Die Dynamik der flüssigen Randschicht wird dabei stark durch die Wechselwirkung mit der statischen Energielandschaft der Silika- und Eisgrenzflächen verändert, was sich insbesondere in einer ausgeprägten dynamischen Heterogenität zeigt. Die Dynamik des internen Eises ähnelt dem Verhalten, das für Eis in verschiedenen anderen Confinements und Mischungen gefunden wurde. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass sich in all diesen Fällen eine Eisphase mit ähnlicher Struktur und Dynamik bildet, wobei in der Literatur Kristalle mit hexagonal-kubischer Stapelfehlordnung diskutiert werden.

Um die Abhängigkeit der Wasserdynamik von der Oberflächenbeschaffenheit der Silikaconfinements zu untersuchen, werden mit basischem Lysin, neutralem Alanin oder saurer Glutaminsäure funktionalisierte Silikaporen studiert. Während der qualitative Verlauf der Korrelationszeiten des Wassers dem in nativem Silikaconfinement ähnelt, kommt es zu erheblichen Unterschieden in den Absolutwerten der Korrelationszeiten durch die Aminosäuremodifikationen, die bis zu zwei Größenordnungen an Verlangsamung umfassen. Dabei ist die Reorientierungsdynamik der Wasser-randschicht am stärksten verlangsamt für die Lysin-Funktionalisierung, gefolgt von Alanin und Glutaminsäure. Diese Beobachtung impliziert für biologische und biomimetische Systeme, dass die Mobilität von Wasser entlang von Proteinoberflächen stark variiert.

Um unterkühltes Wasser zudem in einem weichen Confinement zu untersuchen, wird Wasser in Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten betrachtet, bei denen sich in Abhängigkeit der Konzentration nanoskalige Wassercluster ausbilden. Bereits reine ionische Flüssigkeiten weisen bei geeigneter Zusammensetzung polare und unpolare Domänen auf, für welche anhand von gezielter Variation des Ausmaßes dieser strukturellen Heterogenitäten gezeigt wird, dass sie zu einer Entkopplung von Rotations- und Translationsdynamik der Kationen führen. Dagegen tritt im Fall der Wassercluster in den Mischungen unter Variation der Wasserkonzentration keine dynamische Signatur dieser strukturellen Heterogenitäten auf. Anders als in den harten Confinements wird für die unterkühlte Wasserdynamik in den ionischen Flüssigkeiten im untersuchten Temperaturbereich bis zu 200 K kein dynamischer Übergang in der Temperaturabhängigkeit beobachtet. Dies ist vermutlich der Kopplung der Wasserdynamik an die mobile Matrix geschuldet, was den starken Einfluss der Härte des Confinements zeigt.

Abstract

Despite its simple chemical structure, water exhibits a large number of anomalies, the origin of which is still not fully understood. To explain the anomalies, it has been suggested that water has a second critical point, which lies in the strongly supercooled temperature range and terminates the phase boundary line of a phase transition between two liquid water phases of different densities. Experimentally, however, crystallization prevents the investigation of supercooled water in the range between 150 K and 230 K, the so-called *no-man's land*, where the postulated second critical point was located. In order to make this range accessible, water can be examined in highly restricted geometries, so-called confinements, or in mixtures in which crystallization can be partially or completely suppressed. Owing to their enormous relevance in nature and technology, these systems also are of large interest by themselves. In order to investigate possible influences of different confinements, water is studied in different silica confinements as well as in mixtures with ionic liquids. Various nuclear magnetic resonance methods and dielectric spectroscopy are used for the comprehensive characterization of the long-range translational and local rotational dynamics in a large dynamic range, whereby individual components can be investigated separately due to the isotope sensitivity of nuclear magnetic resonance. In particular, the size of the confinements and the nature of their inner surface are systematically varied and results for hard and soft confinements are compared. In the present work, the focus is on the analysis of the temperature-dependent dynamics of water, which is regarded as a probe for structural changes resulting from a liquid-liquid phase transition.

The crystallization of water is completely suppressed in the smallest studied silica pores with a diameter of 2.1 nm. This allows the determination of the liquid's dynamics from room temperature to the glass transition. A wide transition range separates the non-Arrhenius temperature dependence of the correlation times at $T > 215$ K from an Arrhenius temperature dependence at $T < 160$ K. The continuous transition in the temperature dependence is accompanied by a gradual change from an asymmetrical dynamic susceptibility at high temperatures to a symmetrical dynamic susceptibility at low temperatures. In the low temperature range, an activation energy of $E_A \approx 0.5$ eV is observed and the reorientation of the water takes place in quasi-isotropic large-angle jumps. These results can be explained by a transition from bulk-like dynamics to an interface-influenced, non-cooperative relaxation. Thus, there are doubts that the results provide clear indications of the properties of water in bulk.

In larger silica pores with diameters of 2.8 nm or 5.4 nm, like in many biologically, geologically, and technologically relevant cases, partial crystallization occurs, which leads to the coexistence of a liquid water layer at the pore wall and an ice phase in the middle of the pore. The dynamics of the liquid water layer are strongly influenced by the static energy landscape, imposed by the interaction with silica and ice interfaces, which, in particular, leads to a pronounced dynamic

heterogeneity. The dynamics of internal ice are similar to the behavior found for ice in various other confinements and mixtures. This suggests that an ice phase with similar structure and dynamics forms in all these cases, where crystals with hexagonal-cubic stacking disorder are discussed in the literature.

Silica pores functionalized with basic lysine, neutral alanine, or acidic glutamic acid are studied to investigate the dependence of water dynamics on the surface properties of silica confinements. While the temperature dependence of the correlation times is qualitatively similar to that in native silica confinement, the absolute values of the correlation times differ substantially due to the amino acid modifications, yielding an increase by up to two orders of magnitude. The reorientational dynamics of the water surface layer are slowed down the most for lysine functionalization, followed by alanine and glutamic acid. This observation implies for biological and biomimetic systems that the mobility of water along protein surfaces varies greatly.

In order to also investigate supercooled water in a soft confinement, water is examined in mixtures with ionic liquids, in which nanoscale water clusters emerge depending on concentration. However, even pure ionic liquids with a suitable composition have polar and non-polar domains, for which it is shown by systematic variation of their extent that these structural heterogeneities lead to a decoupling of the rotational and translational dynamics of the cations. By contrast, in the case of water clusters in the mixtures, no dynamic signature of these structural heterogeneities occurs when varying the water concentration. Unlike in the hard confinements, no dynamic transition in the temperature dependence is observed for the supercooled water in the ionic liquids down to 200 K. This is probably due to the coupling of the water dynamics to the mobile matrix, which shows the strong influence of the hardness of the confinement.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Unterkühlte Flüssigkeiten, Wasser und wässrige Systeme	5
2.1	Glasbildende Flüssigkeiten	5
2.2	Eigenschaften von unterkühltem Wasser	8
2.3	Wasser in Confinement	12
2.4	Ionische Flüssigkeiten und deren Mischungen mit Wasser	15
3	Methodische Grundlagen	19
3.1	Korrelationsfunktion, spektrale Dichte und Suszeptibilität	19
3.2	Diffusion	24
3.3	Zusammenhang zwischen lokaler und langreichweitiger Dynamik	25
3.4	Magnetische Kernspinresonanz	26
3.4.1	Zeeman-Wechselwirkung	26
3.4.2	Radiofrequenzpulse	27
3.4.3	Lokale Wechselwirkungen	29
3.4.4	Relaxationsmechanismen	32
3.4.5	Einfluss von Austausch auf Relaxationszeiten	35
3.4.6	Linienformanalyse	37
3.4.7	Field-Cycling-Relaxometrie	40
3.4.8	² H-Stimuliertes Echo	42
3.4.9	Diffusionsmessungen im statischen Feldgradienten	46
3.5	Dielektrische Spektroskopie	48
3.5.1	Isochrone DS-Messungen	49
4	Experimentelle Details der verwendeten Messmethoden	51
4.1	NMR-Messungen im Festfeld	51
4.2	NMR-Messungen im statischen Feldgradienten	52
4.3	Field-Cycling-NMR	55
4.4	Dielektrische Spektroskopie	56
4.5	Auswertung der Messdaten	56
5	Wasser in Silikaconfinement	57
5.1	Eigenschaften von Wasser in nativem Silikaconfinement	59
5.1.1	Charakterisierung des nativen Silikamaterials	59
5.1.2	Probenpräparation	60
5.1.3	Phasenverhalten von Wasser in nativem Silikaconfinement	61

5.2	Dynamik von unterkühltem Wasser in Silikaconfinement	64
5.2.1	DS-Messungen	64
5.2.2	² H-STE-Messungen	67
5.2.3	Vergleich der Korrelationszeiten	68
5.2.4	Zusammenfassung	70
5.3	Einfluss von partieller Kristallisation auf Wasserdynamik in Silikaconfinement	72
5.3.1	DS-Messungen	72
5.3.2	² H-STE-Messungen	76
5.3.3	Vergleich der Korrelationszeiten	78
5.3.4	Zusammenfassung	80
5.4	Eigenschaften von Wasser in oberflächenmodifiziertem Silikaconfinement	82
5.4.1	Charakterisierung des oberflächenmodifizierten Silikamaterials	82
5.4.2	Phasenverhalten von Wasser in oberflächenmodifiziertem Silikaconfinement	85
5.4.3	pH-Wert von Wasser in oberflächenmodifiziertem Silikaconfinement	86
5.5	Einfluss des pH-Werts auf die Rotationsdynamik von Wasser in Silikaporen	89
5.6	Wasserdynamik in oberflächenmodifiziertem Silikaconfinement	95
5.6.1	² H-Linienformanalyse	95
5.6.2	² H-SGR-Messungen	99
5.6.3	DS-Messungen	110
5.6.4	Vergleich der Korrelationszeiten	113
5.6.5	Zusammenfassung	115
5.7	Fazit zur Dynamik von Wasser in Silikaconfinement	118
6	Ionische Flüssigkeiten und deren Mischungen mit Wasser	123
6.1	Dynamik von ionischen Flüssigkeiten	125
6.1.1	Eigenschaften der Probensysteme	125
6.1.2	Langreichweitige Dynamik	127
6.1.3	Lokale Dynamik	128
6.1.4	Entkopplung der lokalen und langreichweitigen Dynamik	140
6.1.5	Zusammenfassung	142
6.2	Wasser in Mischungen mit einer ionischen Flüssigkeit	144
6.2.1	Eigenschaften der Probensysteme	144
6.2.2	Langreichweitige Dynamik	146
6.2.3	Lokale Dynamik	150
6.2.4	Vergleich der lokalen und langreichweitigen Dynamik	162
6.2.5	Zusammenfassung	165
6.3	Fazit zur Dynamik von IL und IL-Wasser-Mischungen	167
7	Zusammenfassung	169
A	Untersuchungen an Bulk-D₂O	173
A.1	Diffusion von Bulk-D ₂ O	173
A.2	Field-Cycling-Messungen an Bulk-D ₂ O	175
B	Einfluss von externem Eis auf DS-Messungen an Wasser in Confinement	177

Literaturverzeichnis	179
Abkürzungsverzeichnis	200
Abbildungsverzeichnis	203
Tabellenverzeichnis	208
Wissenschaftlicher Werdegang	209
Publikationen und Konferenzbeiträge	211

1 Einleitung

Trotz seiner einfachen chemischen Struktur weist Wasser eine Vielzahl an Anomalien auf, deren Ursprung und Folgen bis heute noch nicht vollständig verstanden sind. Sie stellen daher ein hochaktuelles Forschungsthema dar [1, 2]. Die Anomalien treten verstärkt im unterkühlten Temperaturbereich von Wasser auf, welcher experimentell allerdings nur bedingt zugänglich ist. Insbesondere zwischen 150 K und 230 K, im sogenannten *no-man's land*, unterbindet schnelle Kristallisation die Untersuchung von unterkühltem Bulkwasser. Dieser Temperaturbereich ist nicht zuletzt deshalb von besonderem Interesse, da dort ein zweiter kritischer Punkt von Wasser verortet wurde, der häufig als Ursache der Anomalien angesehen wird. Laut dieser Hypothese terminiert der postulierte zweite kritische Punkt dabei die Phasengrenzlinie zwischen zwei flüssigen Wasserphasen höherer und niedrigerer Dichte [3–5].

Um Kristallisation zu unterdrücken und somit einen Zugang zum *no-man's land* zu ermöglichen, kann Wasser beispielsweise in geeigneten Mischungen [6, 7] oder in nanoskaligen geometrischen Einschränkungen, sogenannten Confinements, untersucht werden [8–10]. Allerdings steht dabei die Frage im Raum, ob das so beobachtete Verhalten von Wasser weiterhin das der Bulkflüssigkeit widerspiegelt und somit Information über die mögliche Existenz eines zweiten kritischen Punktes liefert.

Das Verhalten von Wasser in Confinements und Mischungen ist aber auch per se von sehr großer Bedeutung, da die Flüssigkeit in der Natur und Technologie sehr häufig in eingeschränkten Geometrien vorliegt. Daher ist ein detailliertes Wissen über die Struktur, Dynamik und Thermodynamik von Wasser in solchen Umgebungen der Schlüssel zum Verständnis vieler biologischer Funktionen oder geologischer und technologischer Prozesse [11, 12]. Durch die inneren Grenzflächen in diesen Systemen wird das Wasserstoffbrückennetzwerk von Wasser aufgebrochen [13]. Infolgedessen reduziert sich nicht nur die Kristallisationsneigung [14, 15], sondern es verändern sich auch die lokale Dichte und Ordnung [14, 16] sowie die strukturelle Relaxation, einschließlich der Glasübergangstemperatur [17]. In der Dynamik von unterkühltem Wasser in Confinements und Mischungen kommt es häufig zu einem Übergang in der Temperaturabhängigkeit von einem fragilen Verhalten, d. h. einem Nicht-Arrhenius-Verhalten, bei hohen Temperaturen zu einem Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0,5 eV bei tiefen Temperaturen. In der Literatur wird deshalb intensiv und kontrovers diskutiert, ob dieser dynamische Übergang auf den eingangs erwähnten Flüssig-Flüssig-Phasenübergang zurückzuführen ist und somit als Hinweis für dessen Existenz gedeutet werden kann [18–20]. Andere Erklärungsansätze beruhen z.B. auf *finite-size*-Effekten [21–24], Teilkristallisation [25] oder einem Übergang von struktureller α -Relaxation zu sekundärer β -Relaxation [26–29].

Um mögliche Einflüsse von verschiedenen Umgebungen zu untersuchen, wird in dieser Arbeit Wasser zum einem in verschiedenen nanoporösen Silikamaterialien untersucht und zum anderen

in Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten, in denen sich sogenannte *water pockets* ausbilden können, sodass sich ein weiches Confinement mit mobiler Matrix ergibt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Reorientierungsdynamik von Wasser in Silikaconfinements mit verschiedenen Porendurchmessern und -oberflächen mit einer Kombination mehrerer Kernspinresonanz (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR)-Methoden und dielektrischer Spektroskopie (DS) charakterisiert.

Bei diesen Studien in harten Confinements liegt ein besonderes Augenmerk auf dem dynamischen Übergang und wie sich dynamische Signaturen, insbesondere die zugrunde liegende Korrelationszeitenverteilung, infolgedessen ändern. Darauf aufbauend soll näher untersucht werden, ob es sich beim Tieftemperaturprozess von Wasser in Confinement weiterhin um eine strukturelle Relaxation handelt oder ob ein Übergang zu einer sekundären Relaxation stattfindet und ob diese Terminologie zur Beschreibung einfacher glasbildender Systeme hier überhaupt angewendet werden kann. Es werden sowohl Porensysteme mit Durchmessern, bei denen Kristallisation komplett unterdrückt wird, als auch mit Durchmessern, für die partielle Kristallisation unterschiedlich stark ausgeprägt ist, verwendet. Anhand dessen soll der Einfluss der partiellen Kristallisation auf die dynamischen Eigenschaften untersucht werden sollen. Zudem weist die kristalline Eisphase im Inneren der Poren vermutlich eine von Bulkeisphasen abweichende hexagonal-kubische Stapelfehlordnung auf [30]. Deren dynamische Eigenschaften sollen anhand der verwendeten Silikaconfinements untersucht und mit jenen anderer Systeme mit partiell gefrorenem Wasser verglichen werden.

Zusätzlich wird die Oberflächenbeschaffenheit der Confinements variiert, indem Wasser in mit Aminosäuren funktionalisierten mesoporösen Silikaporen untersucht wird. Dabei werden im Einzelnen mit Alanin, Glutaminsäure oder Lysin modifizierte Poren verwendet, welche biomimetische Confinements bilden, die sich hinsichtlich der Ladung der inneren Oberfläche und in der Flexibilität der funktionellen Gruppen stark unterscheiden. Vor dem Hintergrund biologischer Funktionen sollen so die Veränderungen in der Wasserdynamik durch die Wechselwirkung mit spezifischen Aminosäuren unter Confinementbedingung charakterisiert werden.

Um Wasser in einer mobilen Matrix, d. h. in weichem Confinement, zu untersuchen, werden im zweiten Teil dieser Arbeit Mischungen von Wasser mit hydrophilen ionischen Flüssigkeiten untersucht, in welchen bei bestimmten Konzentrationen nanoskalige Wassercluster entstehen [31–37]. Auch hier wird die Dynamik von unterkühltem Wasser im Temperaturbereich des *no-man's lands* studiert, wobei im Gegensatz zu den harten Confinements hier auch die Matrix aus Ionen eine eigene Dynamik auf einer vergleichbaren Zeitskala aufweist.

Ionische Flüssigkeiten sind für diese Untersuchungen ideale Mischungspartner, da sie nicht nur ein breites Anwendungsfeld, z.B. als Lösungsmittel, Elektrolyte und Katalysatoren [38–42], besitzen, sondern aufgrund der großen Vielfalt an möglichen Kombinationen von Kationen und Anionen in ihrer Struktur und Dynamik in hohem Maße einstellbar sind. Vor der Betrachtung der Mischungen ist es deshalb angebracht, zunächst die dynamischen Eigenschaften von reinen ionischen Flüssigkeiten zu charakterisieren. Diese Untersuchungen erfolgen an ionischen Flüssigkeiten, die 1-Alkyl-3-Methylimidazolium als Kation enthalten und in Abhängigkeit der Länge der Alkylketten eine nanoskalige Phasentrennung in polare und unpolare Domänen aufweisen [43–46]. Die Bedeutung dieser mikroheterogenen Strukturen für die molekulare Dynamik auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen sowie die Auswirkungen auf Bewegungsmechanismen ist bisher noch ungeklärt. Hier

wird mit Hilfe isotopenspezifischer NMR die Dynamik der Kationen und Anionen unter gezielter Variation der strukturellen Heterogenität getrennt voneinander umfassend untersucht.

Bei diesen Studien der ionischen Flüssigkeiten und ihren Mischungen mit Wasser wird insbesondere näher beleuchtet, wie sich die strukturelle Heterogenität, die mit der Ausbildung von Kationen- und Wasserclustern einhergeht, auf die dynamischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten auswirkt.

Diese Arbeit liefert damit Erkenntnisse, wie der dynamische Übergang des Wassers in Confinement durch die Variation verschiedener Confinementparameter, wie Größe, Oberflächenchemie und Härte, beeinflusst wird. Diese Informationen tragen zu einer umfassenden Charakterisierung des Wassers bei, insbesondere im Kontext eines zweiten kritischen Punkts im *no-man's land*, und damit zur Beantwortung der Frage nach der Ursache der Einzigartigkeit von Wasser.

2 Unterkühlte Flüssigkeiten, Wasser und wässrige Systeme

Im folgenden Kapitel wird der Stand der Forschung zu den in dieser Arbeit untersuchten Systemen, wie Wasser im Confinement und in der Mischung mit IL, dargelegt. Hierauf bauen die vorliegenden Untersuchungen und Ergebnisse auf. Zuvor wird auf Begrifflichkeiten und Phänomene der Dynamik von glasbildenden Flüssigkeiten und Bulkwasser eingegangen.

2.1 Glasbildende Flüssigkeiten

Flüssigkeiten weisen im Gegensatz zu Gasen eine molekulare Nahordnung auf, jedoch keine Fernordnung wie sie in kristallinen Medien auftritt. Kühlt man eine Flüssigkeit ab, so kommt es in der Regel beim Schmelzpunkt T_m zu einem thermodynamischen Phasenübergang erster Ordnung in eine kristalline Struktur. Ein solcher Phasenübergang ist durch Unstetigkeiten in thermodynamischen Größen wie dem spezifischen Volumen oder der Entropie gekennzeichnet.

Viele Flüssigkeiten lassen sich allerdings auch unterkühlen, was bedeutet, dass sie auch bei isobarer Abkühlung unterhalb von T_m in einem flüssigen, aber metastabilen Zustand verbleiben. Bei hinreichender Abkühlung erstarrt die Flüssigkeit und liegt als amorpher Festkörper ohne Fernordnung vor, als sogenanntes Glas. Der Glasübergang zeigt im Gegensatz zur Kristallisation eine kontinuierliche Veränderung in thermodynamischen Größen. Insbesondere unterscheiden sich der kristalline und amorphe Zustand in ihrer Entropie, was in Abb. 2.1 (a) schematisch dargestellt ist. Der Glasübergang kann sich über einen nennenswerten Temperaturbereich erstrecken und seine Position ist zudem abhängig von Kühl- bzw. Heizrate. Die Glasübergangstemperatur T_g wird als die Temperatur definiert, bei der die Korrelationszeit $\tau \approx 100$ s oder die Viskosität einen Wert von 10^{12} Pa s erreicht hat. Unterhalb von T_g ist das System auf experimenteller Zeitskala nicht mehr ergodisch.

Im Weiteren wird insbesondere auf die dynamischen Charakteristiken von Glasbildnern eingegangen, welche unterschiedliche dynamische Prozesse auf verschiedenen Zeitskalen aufweisen. Die α -Relaxation beschreibt die strukturelle Reorganisation der Moleküle, welche sowohl Rotations- als auch Translationsbewegungen umfasst und an die Viskosität des Gesamtsystems gekoppelt ist. In der Regel findet man für die α -Relaxation eine Verteilung von Korrelationszeiten, welche die Unordnung der unterkühlten Flüssigkeit widerspiegelt und zu einem gestreckten Abfall der zugehörigen Korrelationsfunktion führt. Es liegt demnach eine dynamische Heterogenität vor. Häufig lässt sich die Korrelationszeitenverteilung des α -Prozesses in Glasbildnern durch eine Cole-Davidson (CD)-Funktion gut beschreiben, welche in doppelt logarithmischer Auftragung gegenüber

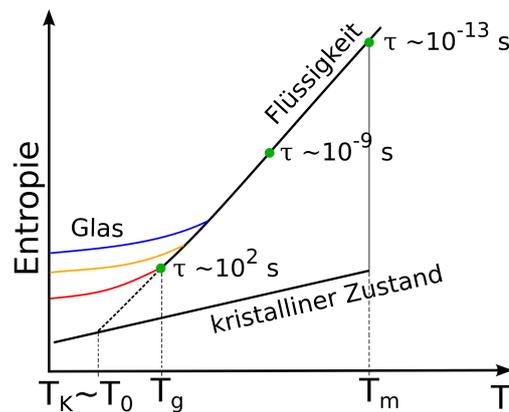


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Entropie als Funktion der Temperatur in einer Flüssigkeit von Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts bis in den Temperaturbereich starker Unterkühlung. Die bunten Linien zeigen die Abhängigkeit des Glasübergangs von der Kühlrate an, wobei die höchste Kühlrate in Blau und die niedrigste in Rot dargestellt ist. T_K bezeichnet die Kauzmann-Temperatur, bei der die Extrapolation der Flüssigkeitsentropie auf die Kristallentropie trifft, diese entspricht etwa der Temperatur T_0 , bei welcher die VFT-Anpassung an Korrelationszeiten divergiert. Die Abbildung wurde aus [47] entnommen.

einem Debye-Prozess asymmetrisch verbreitert ist, vgl. Kap. 3.1. In den meisten Fällen gilt für die Verteilung von Korrelationszeiten des α -Prozesses zudem die sogenannte Frequenz-Temperatur-Superposition (FTS), was bedeutet, dass sich die Form der Verteilung mit der Temperatur nicht verändert, sondern sie sich nur in der Frequenz verschiebt.

Die Temperaturabhängigkeit der Dynamik der Strukturrelaxation kann über verschiedene Modelle beschrieben werden, wie durch die Arrhenius-Funktion

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

mit der Aktivierungsenergie E_A , der Boltzmann-Konstante k_B und τ_0 dem Grenzwert für $T \rightarrow \infty$. Für diese Temperaturabhängigkeit zeigt sich in der Arrhenius-Darstellung ($\log(\tau)$ über $1/T$) eine konstante Steigung, die durch die Aktivierungsenergie E_A bestimmt ist. Für viele glasbildende Systeme weicht die Temperaturabhängigkeit von einer Arrhenius-Funktion ab. Stattdessen zeigt sich ein Super-Arrhenius-Verhalten mit einer temperaturabhängigen Aktivierungsenergie, welche bei Abkühlung ansteigt. Der resultierende gekrümmte Verlauf der Korrelationszeiten in der Arrhenius-Auftragung kann häufig durch eine Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Funktion beschrieben werden

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (2.2)$$

wobei T_0 die VFT-Temperatur beschreibt, bei der die Funktion divergiert. Die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten wird dabei durch die sogenannte Fragilität m , welche die Steigung bei T_g

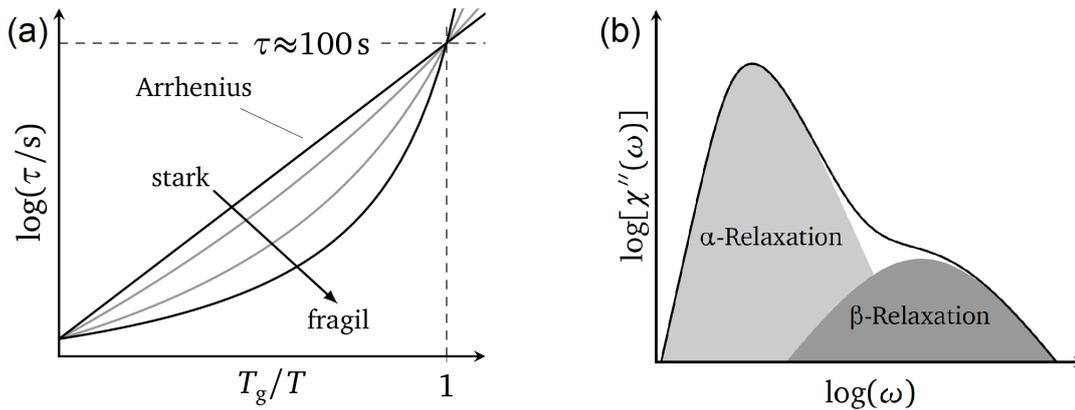


Abb. 2.2: (a) Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten von Systemen verschiedener Fragilität in einem Angell-Plot [48]. (b) Schematische Darstellung von α - und β -Relaxation als Suszeptibilität in der Frequenzdomäne. Entnommen aus [49].

darstellt, quantifiziert [50]:

$$m = \left[\frac{d \ln(\tau(T))}{d(T/T_g)} \right]_{T=T_g} = \frac{BT_g}{(T_g - T_0)^2}. \quad (2.3)$$

So wird zwischen starken Glasbildnern mit einem Arrhenius-artigen Verhalten und fragilen Glasbildnern mit einem VFT-Verhalten unterschieden, was schematisch in Abb. 2.2 in einem Angell-Plot dargestellt ist. Die mikroskopische Ursache des Anstiegs von Energiebarrieren ΔE mit sinkender Temperatur bei fragilen Glasbildnern kann z. B. im Rahmen der Adam-Gibbs-Theorie durch eine kooperative Bewegung der Moleküle erklärt werden [51]: Für die Reorientierung eines Moleküls ist eine Umordnung der Moleküle in der Umgebung des ersteren notwendig. Hierbei kann eine sogenannte Korrelationslänge definiert werden, welche die Längenskala darstellt, auf der nur kooperative Reorientierung möglich ist. Diese wächst mit sinkender Temperatur, sodass die Zahl der an der kooperativen Bewegung beteiligten Moleküle steigt und somit ΔE erhöht wird.

Allerdings sind die Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten und der Glasübergang bis heute nicht vollständig verstanden. Umfassende Übersichten über dieses breite Themengebiet finden sich hierzu beispielsweise in den Quellen [52–56]. Entsprechend wurden zahlreiche theoretische Modelle entwickelt, um den Glasübergang zu erklären, wie z. B. die Adam-Gibbs- [51], die Modenkopplungs-Theorie [57], das Coupling-Modell [58, 59] oder die Random-First-Order-Transition-Theorie [60], auf welche hier aber nicht näher eingegangen wird.

Zusätzlich zur Strukturrelaxation können Sekundär- bzw. β -Relaxationsprozesse mit verschiedenen Ursachen auftreten. Diese finden auf kürzerer Zeitskala bzw. bei höheren Frequenzen als die α -Relaxation statt, wie in Abb. 2.2 (b) in der Suszeptibilitätsdarstellung exemplarisch gezeigt ist. Zudem findet die β -Relaxation auch noch unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g statt. Meist weisen diese Prozesse eine sehr breite und auf doppelt logarithmischer Skala symmetrische Korrelationszeitenverteilung auf, welche z. B. durch eine Cole-Cole (CC)-Funktion beschrieben werden kann, wobei die Breite der Verteilung häufig mit sinkender Temperatur zunimmt. Die Tem-

peraturabhängigkeit folgt bei $T < T_g$ dem Arrhenius-Verlauf eines thermisch aktivierten Prozesses. Neben Sekundärrelaxationen aufgrund von intramolekularen Bewegungen, wie beispielsweise die Rotation einer Methylgruppe oder die Bewegung einer Seitenkette, ist an dieser Stelle vor allem der Johari-Goldstein (JG)- β -Prozess zu benennen [61]. Dieser kann auch für kleine rigide Moleküle ohne interne Freiheitsgrade beobachtet werden und ist vermutlich auf kleinwinklige lokale Bewegungen nahezu aller Moleküle zurückzuführen [62]. Glasbildner wurden in solche von Typ A, welche keinen JG- β -Prozess aufweisen, und von Typ B mit JG- β -Prozess eingeteilt [63]. Andererseits wurde argumentiert, dass der JG- β -Prozess eine Eigenschaft aller Glasbildner ist, er aber vom α -Prozess verdeckt sein kann [29].

Glasbildner weisen in der Regel auch einen sogenannten *Excess Wing* (EW) auf, der als zusätzlicher Beitrag auf der Hochfrequenzflanke des α -Prozesses, jedoch anders als der β -Prozess nicht als eigenständiger Prozess zu beobachten ist. Die mikroskopischen Ursprünge des *Excess Wings* sind bisher nicht eindeutig geklärt [64, 65].

2.2 Eigenschaften von unterkühltem Wasser

Wasser ist die auf der Erde am häufigsten vorkommende Flüssigkeit und gilt als eine Voraussetzung für die Existenz von Leben [66]. Trotzdem sind seine Eigenschaften und der Ursprung seiner Anomalien noch nicht vollständig verstanden und somit ein wichtiger Gegenstand der aktuellen Forschung [2, 67]. Dabei ist Wasser ein simples Molekül, bestehend aus zwei Wasserstoffatomen, kovalent gebunden an ein Sauerstoffatom. Der HOH-Öffnungswinkel beträgt $104,5^\circ$ und entspricht somit annähernd einem Tetraederwinkel [66]. Wassermoleküle wechselwirken insbesondere über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander. Im flüssigen Zustand bildet ein Wassermolekül Wasserstoffbrückenbindungen idealerweise mit vier benachbarten Molekülen aus, wodurch eine Art Tetraedernetzwerk aus Bindungen gebildet wird. Da die Lebensdauer dieser Bindungen endlich ist, ist das Netzwerk nicht stationär und es bildet sich keine Fernordnung aus [68].

Für die meisten der zahlreichen Anomalien von Wasser wird angenommen, dass die Bildung des Wasserstoffbrückennetzwerks dafür verantwortlich ist [1, 66]. Die wohl bekannteste Wasseranomalie ist das Dichtemaximum bei 277,15 K, welches dafür sorgt, dass Wasser in der kristallinen Phase eine geringere Dichte aufweist als in der flüssigen [69]. Zudem weist Wasser in seiner kristallinen Phase einen ausgeprägten Polymorphismus auf mit aktuell 20 verschiedenen bekannten Phasen von Eis auf [70, 71]. Die isotherme Kompressibilität κ_T und die isobare Wärmekapazität c_p zeigen für Wasser Minima bei 319,15 K bzw. 308,15 K, während diese thermodynamischen Größen in Flüssigkeiten im Normalfall monoton mit der Temperatur abnehmen [1]. Insbesondere nimmt dieses anomale Verhalten bei Unterkühlung von Wasser zu und verschiedene Eigenschaften scheinen bei Extrapolation zu 228 K zu divergieren [72]. Diese postulierte Singularität in den thermodynamischen Eigenschaften liegt im stark unterkühlten Regime von Wasser, weshalb experimentell verschiedene Ansätze verfolgt werden, um in diesen Temperaturbereich vorzustoßen

Um Wasser möglichst weit zu unterkühlen, kann hochreines Wasser, mit dem heterogene Nukleation vermieden werden soll, verwendet werden. Dabei liegt die tiefste Temperatur, die auf diese Weise erreicht werden kann, bei 235 K, der homogenen Nukleationstemperatur T_H . Durch Verdunstungskühlung von Tröpfchen in einer Vakuumkammer konnte T_H sogar auf bis zu 228 K reduziert werden [73]. Andererseits können unter Anwendung von hohen Kühlraten $> 10^5$ K/s amorphe

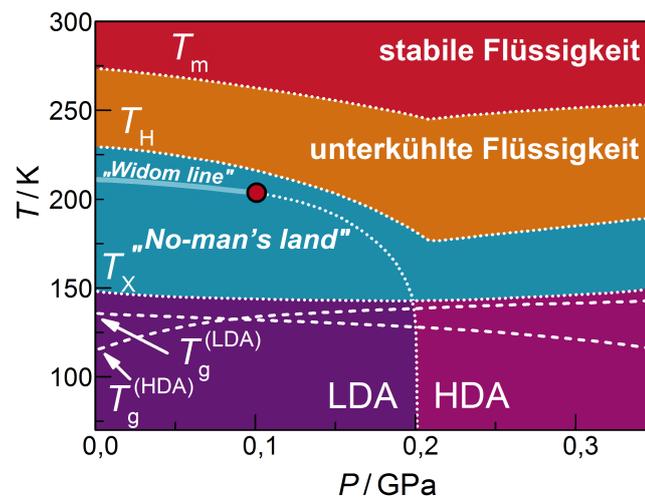


Abb. 2.3: Phasendiagramm von amorphem Wasser. Entnommen aus [82].

Festkörper von Wasser (auch amorphes Eis genannt) erzeugt werden, da die Flüssigkeit in diesem Fall nicht genug Zeit für die Ausbildung von Kristallisationskeimen hat. So kann sogenanntes *hyperquenched* glasartiges Wasser erzeugt werden [74]. Des Weiteren kann durch Aufdampfung von Wasser auf ein gekühltes Substrat amorphes festes Wasser hergestellt werden [75]. Um von diesen glasartigen Wasserphasen in den Bereich von unterkühltem Wasser zu gelangen, können diese aufgeheizt werden, allerdings tritt bereits bei einer Temperatur von $T_X \approx 150$ K Kristallisation auf. Somit ist der Bereich zwischen 150 K und 230 K bislang, mit vereinzelt Ausnahmen [76], experimentell nicht zugänglich und wird daher als *no-man’s land* betitelt.

Um zu erklären, worin die Anomalien von Wasser, insbesondere die Divergenz der thermodynamischen Größen bei 228 K, ihren Ursprung haben und wie sich Wasser im *no-man’s land* verhält, wurden verschiedene Szenarien entwickelt. Speedy schlug vor, dass die Divergenz bei 228 K in verschiedenen thermodynamischen Größen dadurch entsteht, dass die Flüssigkeit das Limit ihrer Metastabilität erreicht [77]. Allerdings wurde dieser Ansatz durch experimentelle Ergebnisse widerlegt [68]. Ein anderer Ansatz ist das singularitätsfreie Szenario von Sastry et al., in welchem Anomalien wie das Dichtemaximum ohne die Existenz einer Singularität im unterkühlten Bereich von Wasser erklärt werden [78]. Vor etwa 30 Jahren postulierten Poole et al., dass Wasser zwei verschiedene flüssige Phasen und insbesondere einen Flüssig-Flüssig-Phasenübergang (engl. *liquid-liquid phase transition*, LLPT) hat, welcher in einem zweitem kritischen Punkt endet [3]. Insbesondere wird dieses Szenario durch zahlreiche Simulationsstudien unterstützt [4, 5, 79, 80]. Alternativ wurde ein Modell vorgeschlagen, welches ebenfalls einen LLPT annimmt, aber keinen kritischen Punkt aufweist [81]. Da das *second-critical-point*-Szenario in neueren Forschungsarbeiten als Erklärungsmodell bevorzugt wird, wird darauf im Folgenden anhand des Phasendiagramms von amorphem Wasser näher eingegangen.

In Abb. 2.3 ist das p - T -Phasendiagramm von amorphem Wasser aufgetragen. Bei hohen Temperaturen ist der Bereich der stabilen Flüssigkeit zu sehen, welcher durch die Phasenlinie von T_m vom Regime der unterkühlten Flüssigkeit getrennt ist. Die Zugänglichkeit der unterkühlten Flüssigkeit ist dabei wiederum durch die homogene Nukleation bei T_H begrenzt. Bei tiefen Temperaturen unterhalb des *no-man’s lands* finden sich zwei verschiedene amorphe Phasen, die sich in ihrer

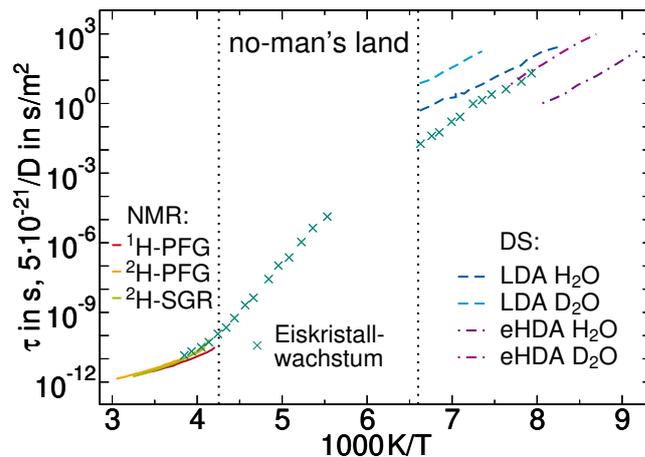


Abb. 2.4: Literaturergebnisse der temperaturabhängigen Wasserdynamik aus verschiedenen experimentellen Methoden. Die vertikalen gepunkteten Linien stellen dabei die Grenzen des *no-man's lands* dar. Bei hohen Temperaturen sind Ergebnisse aus NMR-Messungen gezeigt: Inverse Diffusionskoeffizienten von H₂O und D₂O aus ¹H- bzw. ²H-gepulster-Feldgradienten (PFG)-Messungen, welche jeweils um den selben Faktor von 5·10⁻²¹ reskaliert wurden [86]. Korrelationszeiten τ von D₂O aus ²H-Spin-Gitter-Relaxations-Messungen [87]. Bei tiefen Temperaturen sind die DS-Korrelationszeiten von LDA und eHDA für H₂O und D₂O aus [88] aufgetragen. Zum Vergleich sind zusätzlich inverse, reskalierte Diffusionskoeffizienten aus Eiskristallwachstum als grüne Kreuze aufgetragen [89].

Dichte voneinander unterscheiden. Bei niedrigen Drücken bildet sich niederdichtes amorphes Eis (engl. *low-density amorphous ice*, LDA). Die LDA-Phase ist durch Wassermoleküle in Tetraederanordnung analog zur Flüssigkeit gekennzeichnet. Unter Erhöhung des Druckes erhält man hochdichtes amorphes Eis (engl. *high-density amorphous ice*, HDA), welches in uHDA (*unannealed*) und eHDA (*equilibrated* oder *expanded*) unterschieden werden kann [83]. HDA unterscheidet sich in der Struktur von LDA durch ein zusätzliches Wassermolekül zwischen der ersten und zweiten Koordinationsschale. Sowohl für LDA als auch für HDA gibt es experimentelle Hinweise auf Glasübergänge [1]. Im *second-critical-point*-Szenario weist Wasser auch oberhalb der Glasübergangstemperatur Polyamorphismus auf und liegt als hochdichte Flüssigkeit (engl. *high-density liquid*, HDL) bzw. niederdichte Flüssigkeit (engl. *low-density liquid*, LDL) vor, was für reine Flüssigkeiten aus kleinen Molekülen ungewöhnlich ist [84]. Bei weiterem Aufheizen wird die Temperatur T_x erreicht, ab welcher kalte Kristallisation auftritt und das *no-man's land* beginnt. Zwischen LDA und HDA wurde in Experimenten ein druckinduzierter Phasenübergang beobachtet [85]. Diese Phasengrenze kann über T_x hinaus ins *no-man's land* fortgesetzt werden und endet im kritischen Punkt. Die Phasenübergangslinie wird jenseits des kritischen Punkts durch die sogenannte *Widom line* fortgeführt. Im Rahmen dieser Theorie liegt Wasser bei hohen Temperaturen und ambientem Druck also als Flüssigkeit mit fluktuierender Struktur vor. Diese Fluktuationen werden beim Kreuzen der *Widom line* maximal, was mit Extrema der thermodynamischen Größen einhergeht, welche beim kritischen Punkt und der Phasenübergangslinie divergieren würden. Die Dynamik von Wasser oberhalb des *no-man's lands* wurde bereits mittels diverser experimentel-

ler Methoden, wie beispielsweise Neutronenstreuung [90], Viskositätsmessungen [91], NMR [86, 87] und DS [92], untersucht. Dabei zeigt die Dynamik im Hochtemperaturbereich oberhalb von $T_H = 235\text{ K}$ in allen Fällen ein fragiles Verhalten, welches durch VFT-Funktionen beschrieben werden kann. Insbesondere gilt Wasser als eine der fragilsten Flüssigkeiten [93]. In Abb. 2.4 sind hierzu Datensätze aus verschiedenen NMR-Messungen im Hochtemperaturbereich aufgetragen: Zum einen inverse reskalierte Diffusionskoeffizienten von H_2O und D_2O aus ^1H - bzw. ^2H -Messungen [86] und zum anderen Korrelationszeiten von D_2O aus ^2H -Spin-Gitter-Relaxations-Messungen [87]. Hier fällt auf, dass es nur einen geringen Isotopenshift gibt.

Zusätzlich sind die durch DS-Messungen erhaltenen Korrelationszeiten von LDA und eHDA von H_2O und D_2O bei Umgebungsdruck unterhalb von T_x aufgetragen [88]. Dabei zeigt LDA/LDL jeweils ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,35\text{ eV}$, was LDL zu der Flüssigkeit mit der geringsten Fragilität macht [88]. Die Dynamik von eHDA/HDL ist dagegen jeweils um etwa zwei Größenordnungen schneller und weist eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,4\text{ eV}$ auf. Es ergibt sich zudem ein ungewöhnlich großer Isotopenshift, welcher allerdings durch Quanteneffekte erklärt werden konnte [94].

Um die Hoch- und Tieftemperaturdynamik miteinander zu verbinden, wurde ein Fragil-zu-stark-Übergang (engl. *fragile-to-strong transition*, FST) vorgeschlagen [95], der mit dem Überqueren der *Widom line* in Zusammenhang gebracht wird. Allerdings ist das Verhalten von unterkühltem Wasser durch das *no-man's land* nicht zugänglich. Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus Eiskristallwachstumsraten nach der Lasererwärmung von Eis kann die Lücke teilweise schließen und stimmt mit anderen Messungen der Dynamik von Bulkwasser überein [89]. Es ist jedoch fraglich, ob sie das Verhalten von flüssigem Wasser in diesem Temperaturbereich widerspiegeln. In kalorimetrischen Experimenten an *hyperquenched* glasartigem Wasser wurde bei 136 K ein Anstieg in der spezifischen Wärme beobachtet, welcher als Glasübergang interpretiert wurde [74]. Diese Übergangstemperatur stimmt mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen überein [96, 97], wird allerdings kontrovers diskutiert [21, 81, 98–100]. Über die Definition, dass bei T_g für die Korrelationszeit $\tau = 100\text{ s}$ gilt, können anhand der in Abb. 2.4 dargestellten DS-Daten von H_2O die Glasübergangstemperaturen von LDL zu 126 K und von HDL zu 110 K bestimmt werden [88]. Für eHDA wurde zudem in dynamischer Differenzkalometrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC)-Messungen der gleichen Studie $T_g = 116\text{ K}$ gefunden [88], wobei die Diskrepanz zwischen DS- und DSC-Ergebnissen in diesem Fall möglicherweise auf unterschiedliche Heizraten zurückzuführen ist. Andere Studien führen die kalorimetrische Signatur bei 136 K nicht auf das Einfrieren von Translationsbewegungen der strukturellen Relaxation, sondern auf das von molekularen Rotationsfreiheitsgraden zurück, was somit nur einen Orientierungsglasübergang darstellen würde [101]. Vor diesem Hintergrund kann angezweifelt werden, ob hier eine strukturelle Relaxation vorliegt. Tatsächlich sind experimentelle Nachweise von Translationsdynamik im tief unterkühlten Bereich rar, aber es konnten in Röntgen-Photonskorrelationspektroskopiemessungen während des HDL-LDL-Übergangs für Diffusion charakteristisches Verhalten festgestellt [102] und Diffusion zwischen mit H_2^{16}O und H_2^{18}O dotierten Schichten beobachtet werden [103]. Des Weiteren wurde vorgeschlagen, dass der Glasübergang von Wasser bei einer höheren Temperatur von $\sim 165\text{ K}$ im *no-man's land* liegt [98]. Dies würde eine einfachere Erklärung des dynamischen Verhaltens von Wasser ohne Polyamorphismus und FTS zulassen, in welcher das fragile Verhalten oberhalb des *no-man's lands* zu T_g divergieren würde und unterhalb von T_g nur sekundäre Relaxationsprozesse beobachtet würden.

Zusammenfassend ist das dynamische Verhalten von unterkühltem Wasser bis heute nicht vollständig verstanden. Um anderweitig einen Zugang zum *no-man's land* zu finden, wurde Wasser z. B. in der eutektischen Mischung mit Salzen [6, 7] oder in nanoskaligem Confinements untersucht [8–10]. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass durch diese Ansätze das Verhalten von Wasser nicht mehr das der Bulkflüssigkeit widerspiegelt. Ergebnisse aus diesen Ansätzen werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt und diskutiert.

2.3 Wasser in Confinement

In vielen natürlichen und technologischen Umgebungen existiert Wasser unter geometrischer Einschränkung in sogenanntem Confinement. Daher ist ein detailliertes Wissen über die Eigenschaften von Wasser in Confinement wie Struktur, Dynamik oder Thermodynamik der Schlüssel zum Verständnis vieler biologischer Funktionen oder geologischer und technologischer Prozesse [11, 12]. Es wird zwischen verschiedenen Arten von Confinement unterschieden: Hartes Confinement, wie z. B. nanoporöses Silikamaterial oder *metal-organic framework* (MOF), weist eine starre Struktur auf, während in weichem Confinement eine Matrix vorliegt, welche zwar beweglich ist, deren Dynamik allerdings auf deutlich längerer Zeitskala abläuft als die der eingeschlossenen Flüssigkeit. Zu weichen Confinements gehören beispielsweise Proteinmatrizen oder Lipid-Mesophasen, aber auch Mischungen mit anderen Flüssigkeiten können als sehr weiches Confinement betrachtet werden.

Durch das Einbringen von Wasser in Confinement oder in eine Mischung kann die Kristallisation häufig teilweise oder gar vollständig unterdrückt werden, was die Untersuchung der Wasserdynamik im Bereich des *no-man's lands* ermöglicht. Allerdings ist umstritten, inwieweit sich die Eigenschaften von eingeschlossenem Wasser von jenen in der Bulkflüssigkeit unterscheiden, da das Confinement zu einigen Eigenschaften führt, welche im Bulk nicht vorkommen: So wird beispielsweise durch die Einbringung von Grenzflächen das Wasserstoffbrückennetzwerk von Wasser aufgebrochen [13]. Zudem weist die Dynamik an der Grenzfläche häufig eine stärkere Heterogenität auf. Dies konnte durch Molekulardynamiksimulationen (MDS) bestätigt werden, in denen in der Mitte von Poren bulkartige Wasserdynamik gefunden wurde, während zum Rand der Pore hin eine Verlangsamung einhergehend mit steigender dynamischer Heterogenität festgestellt werden konnte [104]. Aufgrund des eingeschränkten Volumens durch das Confinement ist zudem möglicherweise nicht die gleiche Anordnung wie in der Bulkflüssigkeit möglich, sodass das freie Volumen steigt, was wiederum mit einer erhöhten Beweglichkeit der Moleküle einhergeht [105]. Des Weiteren kann es sich auf die Dynamik eingeschlossener Flüssigkeiten auswirken, wenn die kooperative Längenskala bei sinkender Temperatur die Confinementgröße erreicht. Wie genau sich dieser *finite-size*-Effekt auf die Dynamik auswirkt, ist unklar: Es kann vermutet werden, dass die Dynamik dadurch gegenüber dem Bulk-Verhalten beschleunigt wird, wenn die kooperative Länge nicht weiter ansteigen kann [106, 107]. Andererseits wird vorgeschlagen, dass dadurch, dass sich die Moleküle an den Confinementwänden und in der Confinementmitte nicht mehr unabhängig voneinander bewegen können, die langsame Dynamik an den Grenzflächen dominiert und es zu einer Verlangsamung kommt [108]. In anderen Studien wird wiederum vermutet, dass in einem solchen Fall keine Strukturrelaxation, sondern lediglich lokale Sekundärrelaxationen stattfinden können [8, 109].

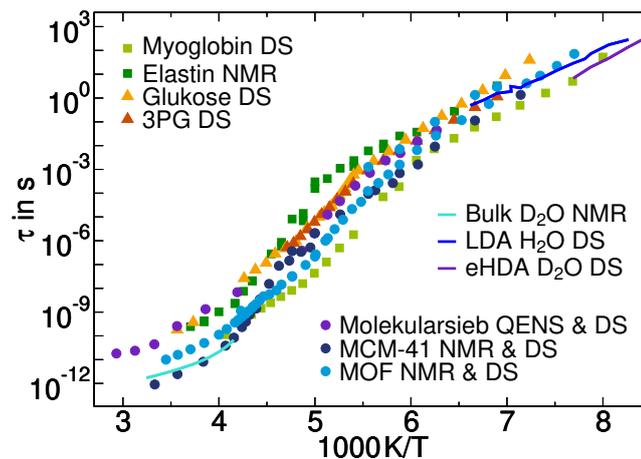


Abb. 2.5: Literaturergebnisse der temperaturabhängigen Wasserdynamik in diversen Systemen und aus verschiedenen experimentellen Methoden. Es sind Korrelationszeiten von Wasser in den Proteinmatrizen Myoglobin mit $c_{\text{Wasser}}=33$ wt.% aus DS-Messungen [110] und Elastin mit $c_{\text{Wasser}}=20$ wt.% bis 30 wt.% aus NMR-Messungen [111], in der Mischung mit Glukose mit $c_{\text{Wasser}}=38$ wt.% aus DS-Messungen [29] und mit 3-Propylenglykol (3PG) mit $c_{\text{Wasser}}=50$ wt.% aus DS-Messungen [112], sowie in den harten Confinements: Molekularsiebe aus QENS- und DS-Messungen [113, 114], MCM-41 aus NMR- und DS-Messungen [115] und MOF aus NMR- und DS-Messungen [116] aufgetragen. Zum Vergleich sind zudem NMR-Ergebnisse von Bulk-D₂O [87] und DS-Ergebnisse von LDA von H₂O und eHDA von D₂O [88] aufgetragen.

Vergleicht man die Dynamik von Wasser in verschiedenen Confinementsystemen, so können trotz Unterschieden, beispielsweise in Hydrophilität, Confinementgröße oder Oberflächenbeschaffenheit, Gemeinsamkeiten festgestellt werden. Hierzu sind in Abb. 2.5 Literaturdaten von Wasserdynamik verschiedener Systeme aufgetragen.¹ Im Detail sind Daten von Wasser in den harten Confinements, Molekularsieben [113, 114], *mobile composition of matter no. 41* (MCM-41) [115] und MOF [116], in den Proteinmatrizen, Myoglobin [110] und Elastin [111] als Beispiele weichen Confinements, sowie in Glukose-Wasser- [29] und 3-Propylenglykol-Wasser-Mischungen [112] gezeigt. Bei hohen Temperaturen oberhalb von 225 K ist für alle betrachteten Systeme ein fragiles Verhalten für Wasser zu beobachten, während unterhalb von 160 K jeweils ein starkes Verhalten vorliegt, welches durch Arrhenius-Funktionen mit einer Aktivierungsenergie von $E_A \approx 0,5$ eV beschrieben werden kann. Die im Bereich des *no-man's lands* beobachteten Übergänge in den temperaturabhängigen Korrelationszeiten von Wasser unterscheiden sich allerdings in Übergangstemperaturen und den vorgeschlagenen Erklärungen dieses Befundes grundlegend:

Anhand von Ergebnissen aus quasielastischer Neutronenstreuung (QENS) wurde ein dynamischer Übergang von Wasser in hartem Confinement bei ~ 220 K auf einen FST, der mit einer LLPT in Verbindung gebracht wird, zurückgeführt [18–20]. In anderen Arbeiten wurde dieser Interpretation jedoch widersprochen [26, 111, 117, 118]. In DS-Studien verschiedener Confinementsysteme

¹Hier sind für einige Systeme mittlere Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle$ gezeigt, während für andere Peakkorrelationszeiten τ_p aufgetragen sind. Dieser Unterschied führt insbesondere zu verschiedenen absoluten Zeitskalen.

wurde ein dynamischer Übergang bei tiefen Temperaturen im Bereich zwischen 180 K und 200 K gefunden, welcher in Zusammenhang mit *finite-size*-Effekten gebracht wurde [21–24], die auftreten, wenn die charakteristische Längenskala der Wasserdynamik durch Abkühlen in die Größenordnung des Confinements kommt [22, 119, 120]. In anderen Studien wurde vermutet, dass bei ausreichend tiefen Temperaturen nicht mehr die strukturelle α -Relaxation, sondern eine sekundäre β -Relaxation detektiert wird [26–29]. Diese Vermutung wird z. B. durch die Beobachtung, dass die Peaks des dielektrischen Verlusts bei tiefen Temperaturen keine für α -Prozesse typische, asymmetrische CD-Form, sondern eine häufig für β -Prozesse gefundene, symmetrische CC-Form aufweisen, unterstützt. In diesem Sinne wurde ein FST vermutet, der entsteht, wenn die α -Relaxation in eine JG- β -Relaxation übergeht [109]. In diesem Zusammenhang stellt sich in der Debatte rund um den Glasübergang von Wasser bei $T_g = 136$ K daher die Frage, ob der zugrunde liegende Prozess der strukturellen α -Relaxation oder einer lokalen Sekundärrelaxation entspricht [8, 121]. Im Falle einer β -Relaxation könnte eine Änderung der Temperaturabhängigkeit auch aus dem Überschreiten eines confinement-bedingten Glasübergangs von Wasser resultieren, der deutlich oberhalb von 136 K auftritt [25, 122, 123]. Dagegen sprechen Ergebnisse zum Bewegungsmechanismus, die anhand von ^2H -NMR-Messungen zeigen, dass der Tieftemperaturwasserprozess mit quasi-isotropen Großwinkelsprüngen vonstatten geht [111, 116, 124], was ungewöhnlich für lokale Sekundärrelaxationen ist. Allerdings weist die Temperaturabhängigkeit des Wasserprozesses in Confinement bei tiefen Temperaturen eine starke Ähnlichkeit mit einem sekundären Prozess in wässrigen Mischungen, dem sogenannten ν -Prozess, der sich im unterkühlten Bereich von der α -Relaxation trennt und einen Knick in der Temperaturabhängigkeit bei T_g des Gemisches zeigt [29, 125–127], auf. Dieser ist in Abb. 2.5 für zwei Mischungen dargestellt.

Darüber hinaus können die räumlich heterogenen Eigenschaften von eingeschlossenem Wasser für das Verständnis seines dynamischen Verhaltens wichtig sein, insbesondere unterschiedliche lokale Dichte [16], tetraedrische Ordnung [14], Kristallisationstendenz [14, 15] und Glasübergang [17] von Subensembles in der Porenmitte und an den Porenwänden. Es wurde beispielsweise vorgeschlagen, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Dynamik als Reaktion auf die Teilkristallisation von Wasser in Confinement ändert [25, 115]. Somit wurden dynamische Übergänge von Wasser in Confinement auf grundlegend unterschiedliche Weise erklärt, z. B. als Ergebnis eines LLPT, von *finite-size*-Effekten, als α - β -Aufspaltung bzw. Übergang sowie durch den Glasübergang oder Teilkristallisation.

In dieser Arbeit stehen mesoporöse Silikamaterialien als Confinement von Wasser im Vordergrund. Die Bezeichnung mesoporös wird für Confinementgrößen zwischen 2 nm und 50 nm verwendet [128]. Im Detail kommen MCM-41 und *Santa Barbara Amorphous-15* (SBA-15) zum Einsatz, welche wohldefinierte zylindrische, hexagonal angeordnete Poren mit einstellbaren Durchmessern im Nanometerbereich, einer großen Oberfläche und einer guten thermischen Stabilität aufweisen [129, 130]. Die vorhandene Kontrolle über die Porengeometrie ermöglichte Einblicke in die Abhängigkeit der Wasserdynamik von der Einschlussgröße [18, 131–137]. Darüber hinaus können die inneren Oberflächen von MCM-41 und SBA-15 und damit ihre Wasserstoffbrückenbindungseigenschaften durch kontrollierte chemische Funktionalisierung modifiziert werden [138]. Die Möglichkeit der Oberflächenmodifikation liefert Informationen über die Rolle der Wechselwirkungen zwischen Wasser und Confinementoberfläche [15, 139–143]. In Poren mit Durchmessern $d \leq 2,2$ nm kann die Kristallisation vollständig unterdrückt werden [144], da Kristallisationskeime nicht die notwendige kritische Größe erreichen können [56]. Größeres nanoskaliges Confinement

führt zu einer Reduktion der Temperatur für stabile Kristallisation. Diese kann für zylindrische Poren durch ein modifiziertes Gibbs-Thomson-Modell beschrieben werden [9, 145]. Trotz der Bildung eines Eiskerns im Confinement bleibt allerdings eine dünne Wasserschicht an der Porenoberfläche mobil und gefriert nicht [105, 146, 147]. Das interne Eis bildet eine gestörte Eisphase, die aus Schichten von kubischem und hexagonalem Eis besteht, auch als *stacking-disorder* bezeichnet [30, 148–150], und es wurde über Unterschiede in der Dynamik zu Bulkeisphasen berichtet [15, 135, 151, 152].

Die partielle Kristallisation kann wie oben erwähnt auch zu einer Veränderung in der Dynamik der nicht gefrierenden Wasserrandschicht führen [25, 153]. Durch das Entstehen von Eis wird das für Wasser verfügbare Einschlussvolumen weiter verringert, was zu deutlich verstärkten *finite-size*-Effekten führen kann, und es gibt eine weitere Grenzfläche anderer Beschaffenheit als die Porenwand, mit welcher die Wasserrandschicht wechselwirken kann. Zudem wurde beobachtet, dass die Moleküle der Wasserrandschicht und der internen Eisphasen auf relativ kurzen Zeitskalen austauschen können [154]. Die Bildung von internem Eis in den Poren führt somit zu komplexen Phänomenen in der Dynamik der koexistierenden Wasser- und Eisphasen, für welche ein detailliertes Verständnis noch fehlt.

2.4 Ionische Flüssigkeiten und deren Mischungen mit Wasser

Ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, IL) sind Salze mit einem niedrigen Schmelzpunkt, meist unterhalb von 100 °C, und in der Regel gute Glasbildner, deren komplexe Dynamik in weiten Temperaturbereichen von der schnellen Flüssigkeitsbewegung bis hin zu einem glasartigen Erstarren zugänglich ist. Die Eigenschaften von IL wie Viskosität, Hydrophobie oder Hydrophilie und katalytische Aktivität lassen sich aufgrund der großen Vielfalt geeigneter Kationen und Anionen in hohem Maße einstellen. Diese und andere Eigenschaften einschließlich niedrigem Dampfdruck, hoher thermischer und elektrochemischer Stabilität wie beispielsweise Nichtentflammbarkeit bieten vielfältige Vorteile gegenüber anderen Lösungsmitteln und eröffnen eine breite Palette von vielseitigen Anwendungen, z. B. als Lösungsmittel, Elektrolyte und Katalysatoren [38–42]. Darüber hinaus ermöglicht die systematische Variation der Kationen- und Anionenspezies ein grundlegendes Verständnis der Abhängigkeit der molekularen Dynamik von der Flüssigkeitszusammensetzung, was für Anwendungen von entscheidender Bedeutung ist.

Dementsprechend wurden IL in vielen Studien als Modellsysteme verwendet, um beispielsweise den Ladungstransport [155–157] oder die Glasbildung zu untersuchen [158–165]. Ein charakteristisches Merkmal vieler IL ist die nanoskalige Phasentrennung in polare und unpolare Domänen. Diese mikroheterogenen Strukturen wurden durch Molekulardynamiksimulationen [45, 46, 166–170], Röntgenstreuung [43, 44, 171], Neutronenstreuung [172–174], und dynamische Lichtstreuung (DLS) [175] ermittelt. In den meisten dieser Studien wurde ein prominenter Prepeak im statischen Strukturfaktor beobachtet, dessen Position und Höhe von der molekularen Struktur der Bestandteile abhängt. Insbesondere wurde ein Zusammenhang mit der Länge der Alkylketten der untersuchten imidazoliumbasierten Kationen der Form 1-Alkyl-3-Methylimidazolium² gefunden. Dies wurde als Indikator für das Auftreten von Kationenclustern mit typischen Größen von 15–30 Å

²Kationen der Form 1-Alkyl-3-Methylimidazolium mit einer Alkylkettenlänge n werden im Folgenden als C_n bezeichnet.

angesehen [43, 44, 172], aber auch andere Interpretationen wurden vorgeschlagen [171]. Des Weiteren zeigen IL ein reichhaltiges dynamisches Verhalten, das strukturelle α - und sekundäre β -Relaxationen umfasst [137, 159, 160, 174, 176–184]. Dabei wurde argumentiert, dass ionische und nichtionische glasbildende Flüssigkeiten ähnliche Relaxationsprozesse bzw. -mechanismen zeigen [159, 160, 179, 180]. Dennoch ist die Verknüpfung struktureller und dynamischer Eigenschaften von IL, insbesondere das Verständnis der Bedeutung der mikroheterogenen Strukturen für die molekulare Dynamik auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen sowie die Auswirkungen auf Bewegungsmechanismen für IL unklar.

Neben der α -Relaxation zeigen IL häufig eine oder mehrere zusätzliche schnellere β -Relaxationen, die unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g bestehen bleiben. Im Laufe der Jahre wurden einige dieser sekundären Relaxationen als spezifische intramolekulare Bewegungen von Kationeneinheiten oder als lokale Rotations sprünge symmetrischer Anionen identifiziert [174, 176–178, 181–184]. Es wurden aber auch Hinweise auf die Existenz einer JG- β -Relaxation gefunden [159, 160, 179, 180]. Der Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieser Relaxation und den Eigenschaften des Anions, beispielsweise der Symmetrie [159, 160], ist bisher aber noch nicht abschließend geklärt. Da viele IL hygroskopisch sind, kommt es in Anwendungen häufig zu einer Kontamination mit geringen Mengen an Wasser [185], weshalb es wichtig ist die Effekte der Zugabe von Wasser zu IL zu studieren. So kommt es z. B. zu Veränderungen in der Viskosität [185], der Glasübergangstemperatur T_g [186] oder im Kristallisationsverhalten [187]. Insbesondere konnte eine erhöhte Leitfähigkeit in IL-Wasser-Mischungen festgestellt werden [188], was für Anwendungen dieser Systeme von großer Bedeutung ist.

Wie hydrophil und dadurch mischbar mit Wasser eine IL ist, hängt dabei von der Größe eines möglichen unpolaren Teils des Kations, wie einer Alkylkette, sowie von der Wahl des Anions [189, 190] ab. Die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Wasser insbesondere zu hydrophilen IL [191] führt zu verschiedenen nanoskopischen Strukturen, was beispielsweise anhand einer konzentrationsabhängigen MDS-Studie an Mischungen der IL C2:EtSO₄ mit Wasser näher untersucht wurde [192]: Hier liegen für Konzentrationen unter 50 mol% an Wasser³ einzelne Wassermoleküle eingebettet in eine IL-Matrix vor. Im Bereich zwischen 50 mol% und 80 mol% an Wasser wurde ein Netzwerk aus Wassermolekülen gefunden, bis bei ~ 80 mol% das Perkolationslimit für Wasser in der Mischung überschritten wird und zwischen 80 mol% und 95 mol% eine bikontinuierliche Phase vorliegt. Oberhalb von 95 mol% Wasser finden sich isolierte Ionen oder Ionenpaare in der Wasserphase. Diese Beobachtungen wurden ebenfalls in MDS-Studien mit anderen IL-Wasser-Mischungen gemacht [32–34], bei denen für bestimmte Konzentrationen Wassernanostrukturen beobachtet wurden.

Tatsächlich konnten auch in experimentellen Studien von Abe et al. nanoskopische Wasserstrukturen in Mischungen mit der IL C4:NO₃ anhand von Kleinwinkelneutronenstreuung (engl. *small-angle neutron scattering*, SANS), Kleinwinkelröntgenstreuung und Raman-Messungen festgestellt werden [35–37], welche durch andere Forschende bestätigt wurden [193]. Diese sogenannten *water pockets* wurden bei Wasserkonzentrationen zwischen 70 mol% und 94 mol% beobachtet und haben eine Größe von ~ 3 nm. Ähnliche Strukturen konnten beispielsweise auch für C4:BF₄ mit 60 mol% bis 70 mol% Wasser gefunden werden [194–196]. Die Existenz von solchen *water pockets* würde

³Die Angaben der Wasserkonzentration in der Mischung mit IL beziehen sich in dieser Arbeit stets auf die Zahl der Wassermoleküle zu der Zahl an Ionenpaaren der IL.

die Untersuchung von Wasser in einem weichen Confinement auf Nanometerskala ermöglichen, allerdings widersprechen andere Studien diesem Konzept und vermuten hinter der Struktur keine *water pockets* in der IL, sondern vielmehr ein Netzwerk aus Wasser, welches sich durch die Probe erstreckt [197]. Aufgrund des Zusammenspiels zwischen Coulomb-Kräften und Wasserstoffbrückenbindungen, die für die Bildung dieser Wasserstrukturen erforderlich sind, ist es interessant, die Dynamik von Wasser in diesen Strukturen eingebettet in die IL zu untersuchen.

Dabei beschränken sich viele der Untersuchungen der Dynamik von IL-Wasser-Mischungen auf hohe Temperaturen oberhalb von 0 °C [196–199]. Allerdings gibt es auch einige Ausnahmen, in welchen Mischungen bis zu ihrem Glasübergang mittels DS-Messungen dynamisch charakterisiert wurden [186, 200]. Hierbei konnte der ν -Prozess von Wasser, welcher typisch für Wassermischungen ist, bei Temperaturen knapp oberhalb von T_g und bei tieferen Temperaturen beobachtet werden.

3 Methodische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die methodischen Grundlagen für die Untersuchungen in dieser Arbeit dargelegt. Dabei wird zunächst auf allgemeine Grundlagen zu Korrelationsfunktionen, spektralen Dichten, Suszeptibilitäten und Diffusion eingegangen, bevor eine Einführung in die verwendeten Methoden magnetische Kernspinresonanz (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) und dielektrische Spektroskopie (DS) erfolgt.

3.1 Korrelationsfunktion, spektrale Dichte und Suszeptibilität

Molekulare Reorientierungsdynamik basiert auf thermisch getriebenen, stochastischen Bewegungsprozessen. Um diese zu untersuchen, kann die Autokorrelationsfunktion einer geeigneten sich zeitlich verändernden, stochastischen Variablen betrachtet werden

$$F(t) = \frac{\langle f(0)f(t) \rangle}{\langle f^2(0) \rangle}, \quad (3.1)$$

wobei die spitzen Klammern das Ensemblemittel darstellen. Die Korrelationsfunktion fällt dabei mit einer charakteristischen Zeitkonstante, der Korrelationszeit τ , ab.

Verschiedene experimentelle Methoden, wie QENS, DLS, DS und NMR bieten einen Zugang zu Korrelationsfunktionen auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen. Um Reorientierungsdynamik zu charakterisieren, kommen in dieser Arbeit DS und NMR zum Einsatz. Beide Methoden sind sensitiv auf molekulare Reorientierung in Bezug auf eine ausgezeichnete Achse. Die Orientierungsabhängigkeit kann dabei durch ein Legendre-Polynom $P_l(\cos \theta)$ der Ordnung l beschrieben werden, sodass sich die folgende Autokorrelationsfunktion ergibt:

$$F_l(t) = \frac{\langle P_l[\cos \theta(0)]P_l[\cos \theta(t)] \rangle}{\langle P_l[\cos \theta(0)]^2 \rangle}. \quad (3.2)$$

Die NMR ist auf die zeitlichen Fluktuationen lokaler Felder sensitiv, welche wiederum von der Orientierung der Moleküle bezüglich des angelegten, externen magnetischen Feldes abhängen und durch das Legendre-Polynom zweiter Ordnung $P_2(\cos \theta)$ ausgedrückt werden können.

In der DS wird dagegen die Antwort auf die Störung des Gleichgewichts der elektrischen Dipole durch das Anlegen eines elektrischen Feldes gemessen, welche durch das Legendre-Polynom erster Ordnung $P_1(\cos \theta)$ beschreiben werden kann.

Die molekulare Reorientierungsdynamik wird häufig idealisiert als eine Sequenz von instantanen elementaren Rotationsprüngen beschrieben. Die für die Legendre-Polynome erster und zweiter Ordnung resultierenden Korrelationszeiten sind für einen Bewegungsmechanismus mit Großwinkelsprüngen identisch, wohingegen für Kleinwinkelsprünge $\tau(l=1)/\tau(l=2) = 3 \cos^2(\varphi/2)$ mit dem

Sprungwinkel φ gilt [55]. Für den Grenzfall von $\varphi \rightarrow 0$ ergibt sich somit $\tau(l=1)/\tau(l=2) = 3$. Dies muss bei Vergleich von Korrelationszeiten aus NMR und DS beachtet werden.

Während in manchen Methoden Korrelationsfunktionen $F_l(t)$ in der Zeitdomäne detektiert werden, finden andere Experimente in der Frequenzdomäne statt. In diesen Fällen wird die Dynamik meist über die Spektraldichte $J_l(\omega)$ oder die Suszeptibilität $\chi_l(\omega)$ charakterisiert. Um $J_l(\omega)$ zu erhalten, wird eine Fourier-Transformation (FT) auf die Korrelationsfunktion angewendet:

$$J_l(\omega) = \int_0^{\infty} F_l(t) e^{i\omega t} dt . \quad (3.3)$$

$J_l(\omega)$ ist wiederum gemäß dem Fluktations-Dissipations-Theorem (FDT) über Multiplikation mit ω mit dem Imaginärteil der komplexen, dynamischen Suszeptibilität $\chi_l(\omega)$ verknüpft:

$$\chi_l''(\omega) = \omega J_l(\omega) . \quad (3.4)$$

Modellbeschreibungen von Korrelationszeitenverteilungen

Im einfachsten Fall einer einzigen Korrelationszeit τ kann die Korrelationsfunktion durch einen monoexponentiellen Abfall beschrieben werden:

$$F_{l,\text{Debye}}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) . \quad (3.5)$$

Dies korrespondiert zu der sogenannten Debye-Spektraldichte und -Suszeptibilität:

$$J_{l,\text{Debye}}(\omega) = \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} , \quad (3.6)$$

$$\chi_{l,\text{Debye}}(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau} . \quad (3.7)$$

Diese sind in Abb.3.1 jeweils als blaue, durchgezogene Linien dargestellt. Im Verlustanteil der Suszeptibilität $\chi_{l,\text{Debye}}''(\omega)$ ergibt sich in der üblichen doppelt logarithmischen Auftragung für die Debye-Relaxation auf der Niederfrequenzflanke eine Steigung von ω^1 und auf der Hochfrequenzflanke ω^{-1} .

Der Fall eines Debye-Prozesses kommt im Experiment allerdings nur selten vor, da in vielen Fällen eine Verteilung von Korrelationszeiten $G(\ln \tau)$ vorliegt und die Dynamik somit heterogen ist. Korrelationsfunktion, Spektraldichte und Suszeptibilität können aus einer gewichteten Summe aus Debye-Beiträgen gebildet werden:

$$F_l(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\ln \tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau , \quad (3.8)$$

$$J_l(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\ln \tau) \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} d \ln \tau , \quad (3.9)$$

$$\chi_l(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\ln \tau) \frac{1}{1 + i\omega\tau} d \ln \tau . \quad (3.10)$$

Beispielsweise wird für Korrelationsfunktionen von molekularen Flüssigkeiten häufig eine gestreckte Exponentialfunktion, eine sogenannte Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)-Funktion, der folgenden Form gefunden:

$$F_{l,KWW}(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^{\beta_{KWW}} \right]. \quad (3.11)$$

Dabei ist der Streckungsparameter β_{KWW} ein Maß für die Breite der Korrelationszeitenverteilung bzw. die Heterogenität der Dynamik und kann Werte zwischen Null und Eins annehmen. Im Fall von $\beta_{KWW} = 1$ ergibt sich der Fall von Debye-Relaxation. In Abb. 3.1 (a)-(c) sind Beispiele von KWW-Funktionen in Zeit- und Frequenzdomäne für ausgewählte Streckungsparameter aufgetragen. Für χ''_{KWW} ergibt sich dabei auf der Niederfrequenzflanke eine Steigung von ω^1 und auf der Hochfrequenzflanke $\omega^{-\beta_{KWW}}$.

In dynamisch sehr heterogenen Systemen, wie beispielsweise Flüssigkeiten im Confinement, tritt häufig eine zusätzliche Verbreiterung der Niederfrequenzflanke der Suszeptibilität auf. Um diesen Fall zu beschreiben, kann die empirisch entwickelte Havriliak-Negami (HN)-Verteilung herangezogen werden, bei der $\chi''_l(\omega)$ auf der Niederfrequenzflanke einem Potenzgesetz mit $\omega^{\alpha_{HN}}$ und auf der Hochfrequenzflanke $\omega^{-\alpha_{HN}\beta_{HN}}$ folgt. Die zugehörige Spektraldichte und komplexe Suszeptibilität haben dabei folgende Form:

$$J_{l,HN}(\omega) = \frac{\sin \left(\beta_{HN} \cdot \arctan \left[\frac{(\omega \tau_{HN})^{\alpha_{HN}} \sin \left(\frac{\alpha_{HN} \pi}{2} \right)}{1 + (\omega \tau_{HN})^{\alpha_{HN}} \cos \left(\frac{\alpha_{HN} \pi}{2} \right)} \right] \right)}{\omega \left[1 + 2(\omega \tau_{HN})^{\alpha_{HN}} \cos \left(\frac{\alpha_{HN} \pi}{2} \right) + (\omega \tau_{HN})^{2\alpha_{HN}} \right]^{\beta_{HN}/2}}, \quad [201] \quad (3.12)$$

$$\chi_{l,HN} = \frac{1}{[1 + (i\omega \tau_{HN})^{\beta_{HN}}]^{\alpha_{HN}}}, \quad [202] \quad (3.13)$$

wobei $0 \leq \alpha_{HN} \leq 1$ und $0 \leq \alpha_{HN}\beta_{HN} \leq 1$ gelten. In Abb. 3.1 (j)-(l) sind verschiedene Beispiele von HN-Funktionen in Zeit- und Frequenzdomäne gezeigt.

Neben der Debye-Relaxation ergeben sich aus der HN-Verteilung weitere Spezialfälle. Zum einen erhält man für $\alpha_{HN} = 1$ und $\beta_{HN} \equiv \beta_{CD}$ die Cole-Davidson (CD)-Verteilung [203] mit:

$$J_{l,CD}(\omega) = \frac{\sin [\beta_{CD} \arctan(\omega \tau_{CD})]}{\omega [1 + (\omega \tau_{CD})^2]^{\beta_{CD}/2}}, \quad (3.14)$$

$$\chi_{l,CD} = \frac{1}{1 + (i\omega \tau_{CD})^{\beta_{CD}}}. \quad (3.15)$$

Ähnlich zum Fall einer KWW-Verteilung ergibt sich für $\chi_{l,CD}$ auf der Niederfrequenzflanke eine Steigung ω^1 und auf der Hochfrequenzflanke $\omega^{-\beta_{CD}}$. Vergleicht man die beiden Funktionen in Abb. 3.1, so ist erkennbar, dass der Peak der Suszeptibilität einer KWW-Verteilung stärker verbreitert ist als der einer CD-Verteilung.

Zum anderen erhält man für $\alpha_{HN} \equiv \alpha_{CC}$ und $\beta_{HN} = 1$ die Cole-Cole (CC)-Verteilung [204] mit

$$J_{l,CC}(\omega) = \frac{2 \sin \left(\frac{\pi}{2} \alpha_{CC} \right) (\omega \tau_{CC})^{\alpha_{CC}}}{\omega \left[1 + (\omega \tau_{CC})^{2\alpha_{CC}} + 2 \cos \left(\frac{\pi}{2} \alpha_{CC} \right) (\omega \tau_{CC})^{\alpha_{CC}} \right]}, \quad (3.16)$$

$$\chi_{l,CC} = \frac{1}{[1 + i\omega \tau_{CC}]^{\alpha_{CC}}}. \quad (3.17)$$

Dabei ergibt sich für $\chi''_{l,CC}$ eine symmetrische Verbreiterung der beiden Flanken, vgl. Abb. 3.1. Die Korrelationsfunktion der CC-Verteilung in der Zeitdomäne lässt sich schreiben als [205]

$$F_{l,CC}(t) = E_{\alpha_{CC}} \left[- \left(\frac{t}{\tau_{CC}} \right)^{\alpha_{CC}} \right] \quad (3.18)$$

mit der Mittag-Leffler (ML)-Funktion [206]

$$E_{\alpha_{CC}}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma(\alpha_{CC}k + 1)}, \quad (3.19)$$

wobei Γ die Gamma-Funktion $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} u^{x-1} e^{-u} du$ ist.

Im Fall einer Verteilung von Korrelationszeiten können neben den Funktionsparametern τ_{KWW} , τ_{CD} , τ_{CC} und τ_{HN} verschiedene mittlere Korrelationszeiten betrachtet werden. In dieser Arbeit werden das arithmetische Mittel der Korrelationszeitenverteilung $\langle \tau \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} G(\ln \tau) \tau d \ln \tau$ oder die Peakkorrelationszeit $\tau_p = 1/\omega_p$, welche anhand der Maximumposition des entsprechenden Imaginärteils der Suszeptibilität $\chi''_l(\omega)$ bestimmt wird, verwendet. Insbesondere die Umrechnung in Peakkorrelationszeiten kann vorteilhaft für den Vergleich verschiedener Methoden sein.

Für in doppelt logarithmischer Auftragung symmetrische Korrelationsverteilungen wie die CC-Verteilung gilt $\tau_{CC} = \tau_p$, während für letztere kein arithmetisches Mittel der Korrelationszeitenverteilung $\langle \tau \rangle$ bestimmt werden kann.

Für den Fall einer KWW-Verteilung gilt für die mittleren und Peakkorrelationszeiten:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau_{KWW}}{\beta_{KWW}} \Gamma \left(\frac{1}{\beta_{KWW}} \right), \quad [207] \quad (3.20)$$

$$\tau_p = \tau_{KWW} (1,7851 - 0,87052\beta_{KWW} - 0,028836\beta_{KWW}^2 + 0,11391\beta_{KWW}^3), \quad [208] \quad (3.21)$$

für den Fall einer CD-Verteilung:

$$\langle \tau \rangle = \beta_{CD} \tau_{CD}, \quad [207] \quad (3.22)$$

$$\tau_p = \tau_{CD} \left(\tan \left[\frac{\pi}{2(\beta_{CD} + 1)} \right] \right)^{-1} \quad [209] \quad (3.23)$$

Für den Fall einer HN-Verteilung kann keine mittlere Korrelationszeit bestimmt werden und für die Peakkorrelationszeit gilt:

$$\tau_p = \tau_{HN} \left(\sin \left[\frac{\pi \alpha_{HN} \beta_{HN}}{2(\beta_{HN} + 1)} \right] \right)^{1/\alpha_{HN}} \left(\sin \left[\frac{\pi \alpha_{HN}}{2(\beta_{HN} + 1)} \right] \right)^{-1/\alpha_{HN}}. \quad [209] \quad (3.24)$$

Im Fall schneller Reorientierungen, d. h. für $\omega \tau_p \ll 1$, kann die HN-Spektraldichte wie folgt genähert werden [201], was für die Auswertung von NMR-Messergebnissen von Nutzen sein kann:

$$J_{l,HN}(\omega) = \beta_{HN} \sin \left(\frac{\alpha_{HN} \pi}{2} \right) \tau_{HN}^{\alpha_{HN}} \omega^{-(1-\alpha_{HN})}. \quad (3.25)$$

Für die CD-Verteilung vereinfacht sich diese Näherung zu

$$J_{l,CD}(\omega) = \beta_{CD} \tau_{CD} = \langle \tau \rangle. \quad (3.26)$$

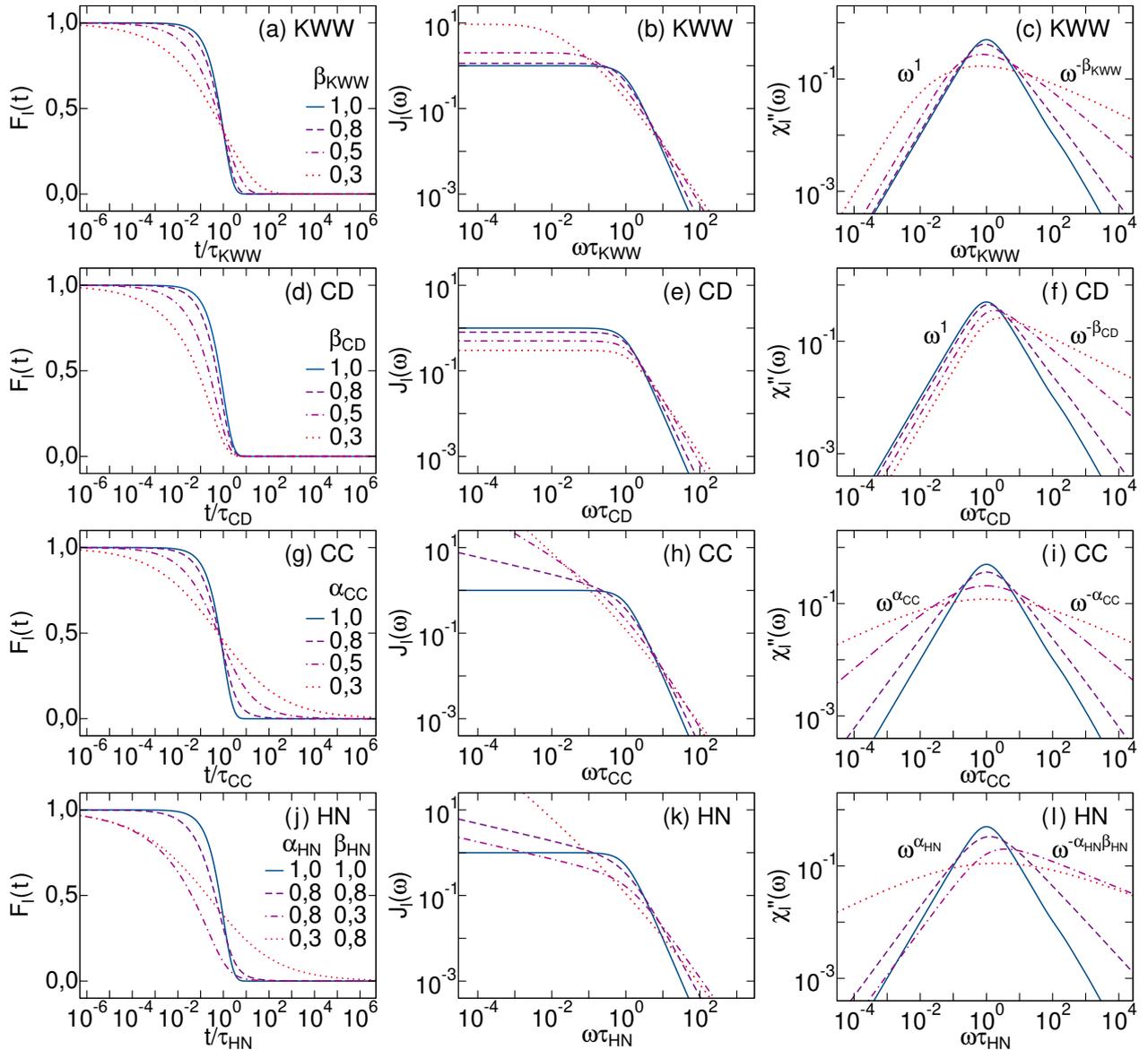


Abb. 3.1: Korrelationsabfall $F_I(t)$ (linke Spalte), Spektraldichte $J_I(\omega)$ (mittlere Spalte) und Verlustanteil der Suszeptibilität $\chi''(\omega)$ für KWW-, CD-, CC- und HN-Verteilungen mit verschiedenen Breitenparametern. Für Breitenparameter von Eins ergibt sich jeweils der Fall eines Debye-Prozesses (durchgezogene Linien), welcher als Referenz dient. Abbildung nach [49].

3.2 Diffusion

Translationsdynamik erfolgt auf molekularer Ebene durch ungeordnete, thermisch getriebene Bewegung. Um diese Selbstdiffusion zu beschreiben, hat Einstein das zweite Ficksche Gesetz [210], welches die Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten beschreibt, auf ein System ohne Konzentrationsgefälle mit Brownscher Bewegung angewendet [211]:

$$\frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \Delta P(\vec{r}, t), \quad (3.27)$$

wobei D den Selbstdiffusionskoeffizienten und Δ den Laplace-Operator bezeichnet, während $P(\vec{r}, t)$ die Wahrscheinlichkeit beschreibt ein Teilchen zum Zeitpunkt t am Ort \vec{r} zu finden. Eine Lösung dieser Differentialgleichung (DGL) ist der Gaußsche Propagator

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{[4\pi Dt]^{n/2}} \exp\left(-\frac{(\vec{r} - \vec{r}_0)^2}{4Dt}\right). \quad (3.28)$$

Hierbei gibt n die Dimension der Diffusion an. In einer Bulkflüssigkeit gilt $n = 3$, während die Diffusion beispielsweise in Confinement je nach Geometrie auch in einer oder zwei Dimensionen ($n = 1$ bzw. 2) stattfinden kann. Das mittlere Verschiebungsquadrat folgt der Gleichung:

$$\langle \vec{r} \rangle^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{r}^2 P(\vec{r}, t) d\vec{r} = 2nDt. \quad (3.29)$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat kann im Fall von freier 3D-Diffusion auch mikroskopisch über einen *random walk* der Teilchen, einen Spezialfall eines stochastischen Markov-Prozesses, hergeleitet werden, welcher diskrete Sprünge frei von Erinnerung an den vorangegangenen Schritt beschreibt.

Analog zur Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten, welche bereits in Kap. 2.1 vorgestellt wurde, kann auch die Veränderung des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur $D(T)$ z. B. durch ein Arrhenius-Gesetz für thermisch aktivierte Bewegungen

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (3.30)$$

oder durch eine VFT-Funktion beschrieben werden

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right). \quad (3.31)$$

In ionischen Systemen, welche häufig Anwendung als Elektrolytmaterialien finden, spielt der Selbstdiffusionskoeffizient auch vor dem Hintergrund von Ladungstransport eine wichtige Rolle. Dabei verknüpft die Nernst-Einstein (NE)-Gleichung die Leitfähigkeit σ mit den Diffusionskoeffizienten $D_{\sigma, \pm}$

$$\sigma = \frac{1}{k_B T} (n_+ q_+^2 D_{\sigma, +} + n_- q_-^2 D_{\sigma, -}), \quad (3.32)$$

wobei \pm den Beitrag der Kationen bzw. Anionen anzeigt, n_{\pm} die Konzentration der mobilen Ladungsträger und q_{\pm} ihre Ladung angibt. Aufgrund von Korrelationen in der Ionenbewegung treten jedoch häufig Abweichungen von der NE-Gleichung auf, sodass die $D_{\sigma,\pm}$ -Werte von den Selbstdiffusionskoeffizienten D abweichen. Diese Abweichung wird über das Haven-Verhältnis (engl. *Haven ratio*) quantifiziert [212]:

$$H_R = \frac{D}{D_{\sigma}} . \quad (3.33)$$

3.3 Zusammenhang zwischen lokaler und langreichweitiger Dynamik

Lokale und langreichweitige Dynamik können auf Grundlage der Stokesschen Gesetze verknüpft werden. Diese beschreiben die Reibung, welche ein sphärisches Teilchen mit Radius r in einer viskosen Flüssigkeit erfährt [213]. Anhand dessen ergeben sich die Stokes-Einstein- und Stokes-Debye-Gleichung [214], welche Translationsdiffusionskoeffizienten den $D_t(T)$ bzw. Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_r(T)$ jeweils mit der Viskosität $\eta(T)$ verknüpfen

$$D_t(T) = \frac{k_B T}{6\pi\eta(T)r} , \quad (3.34)$$

$$D_r(T) = \frac{k_B T}{8\pi\eta(T)r^3} . \quad (3.35)$$

Die Rotationskorrelationszeit $\tau(T)$ ist über folgende Relation mit dem Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_r(T)$ verknüpft

$$\tau(T) = \frac{1}{l(l+1)D_r(T)} , \quad (3.36)$$

wobei l die Ordnung des Legendre-Polynoms der verwendeten Untersuchungsmethode ist. In Kombination mit Gl. (3.35) ergibt sich somit

$$\tau(T) = \frac{8\pi r^3}{l(l+1)k_B T} \eta(T) . \quad (3.37)$$

In molekularen Flüssigkeiten sind die diffundierenden Teilchen zwar in der Regel nicht sphärisch, dennoch wird das effektive Volumen, das ein Teilchen einnimmt, mit einer Kugel des Radius R_h genähert. R_h bezeichnet dabei den hydrodynamischen Radius und im Folgenden wird $r = R_h$ gesetzt. Die Stokes-Einstein-Debye (SED)-Relation ergibt sich aus dem Produkt von $\tau(T)$ und $D_t(T)$

$$D_t(T) \cdot \tau(T) = \frac{4}{3l(l+1)} R_h^2 . \quad (3.38)$$

Sind Rotationsbewegung und Translationsbewegung gekoppelt und haben somit die gleiche Temperaturabhängigkeit, ist dieses Produkt in der Temperatur konstant. Weicht es von einem konstanten Wert ab, so spricht man von einem *Breakdown* der SED-Relation.

In vielen molekularen Glasbildnern tritt ein solcher Breakdown in der Nähe des Glasübergangs bei

$T \approx 1,2T_g$ auf [215], wo das Produkt $D(T)\tau(T)$ mit sinkender Temperatur ansteigt. Dies kann auf eine gegenüber der Rotation beschleunigte Diffusion zurückgeführt werden, welche z. B. dadurch auftreten kann, dass der mittlere Diffusionskoeffizient, als Ratenmittel, von den schnellen Teilen der dynamischen Verteilung dominiert ist, während die Korrelationszeit, als Zeitmittel, von den langsameren Beiträgen dominiert wird. Dies führt für breite dynamische Verteilungen nahe T_g zu einer gegenüber der Rotation beschleunigte Translationsbewegung.

Andererseits kann ein SED-Breakdown z. B. auch durch strukturelle Heterogenitäten des betrachteten Mediums verursacht werden. Somit kann man die Betrachtung der SED-Relation nutzen, um die dynamische Signatur von strukturellen Heterogenitäten zu detektieren.

3.4 Magnetische Kernspinresonanz

Die magnetische Kernspinresonanz (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) ist die am meisten verwendete Methode dieser Arbeit und beruht auf der Untersuchung von Atomkernen mit Spin $I \neq 0$ und daher einem magnetischen Moment in einem externem Magnetfeld. Das magnetische Moment ist über $\hat{\mu} = \gamma\hbar\hat{I}$ mit dem Spin verknüpft, wobei γ das isotopenspezifische gyromagnetische Verhältnis darstellt. In der vorliegenden Thesis werden ^1H -Kerne mit $I = 1/2$ und $\gamma_{^1\text{H}} = 26,752 \cdot 10^{-8} (\text{Ts})^{-1}$, ^{19}F -Kerne mit $I = 1/2$ und $\gamma_{^{19}\text{F}} = 25,181 \cdot 10^{-8} (\text{Ts})^{-1}$, ^2H -Kerne mit $I = 1$ und $\gamma_{^2\text{H}} = 4,107 \cdot 10^{-8} (\text{Ts})^{-1}$ sowie ^{17}O -Kerne mit $I = 5/2$ und $\gamma_{^{17}\text{O}} = -3,628 \cdot 10^{-8} (\text{Ts})^{-1}$ untersucht. Bei NMR-Untersuchungen müssen verschiedene Wechselwirkungen berücksichtigt werden: Der Einfluss des externen Magnetfelds und die Wechselwirkungen mit Radiofrequenzpulsen sowie internen magnetischen und elektrischen Feldern. Diese können in einem Hamilton-Operator zusammengefasst werden $\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{RF}} + \hat{H}_{\text{lokal}}$. Durch die Wechselwirkung der Kerne mit ihrer Umgebung, sind mit verschiedenen Methoden der NMR Informationen über Struktur und Dynamik von Molekülen zugänglich, deren Grundlagen im Folgenden dargelegt werden und zum großen Teil auf den Lehrbüchern [216–219] basieren.

3.4.1 Zeeman-Wechselwirkung

Bringt man einen Kern mit Spin $I \neq 0$ in ein externes statisches Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0\vec{e}_z$, so kommt es zur sogenannten Zeeman-Wechselwirkung. Diese kann durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_Z = -\gamma\hbar\vec{B}_0\hat{I} = -\gamma\hbar B_0\hat{I}_z \quad (3.39)$$

beschrieben werden. Die Zeeman-Wechselwirkung führt zu einer Aufspaltung in $2I + 1$ Energieniveaus E_m des Spins, wobei m die magnetische Quantenzahl ist und der Abstand zweier benachbarter Niveaus

$$\Delta E_{i,i+1} = -\gamma\hbar B_0 = \hbar\omega_L \quad (3.40)$$

beträgt. Hierbei bezeichnet ω_L die sogenannte Larmor-Frequenz, welche in der klassischen Betrachtung der Präzessionsfrequenz der mit den Kernspins verknüpften magnetischen Momente im externen Magnetfeld entspricht.

Betrachtet man ein Ensemble aus vielen Kernen, so ergibt sich aus der Vektorsumme der N einzelnen magnetischen Momente $\vec{\mu}_i$ der Kerne im Volumen V eine Magnetisierung $\vec{M} = \frac{N}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$ des

Systems. In der quantenmechanischen Betrachtung bietet sich der Dichtematrixformalismus zur Beschreibung eines großen Spinsensembles an. Der Dichtematrixoperator $\hat{\rho}$ ist gegeben durch

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| . \quad (3.41)$$

Dabei ist p_n die Wahrscheinlichkeit, dass das System in einem Zustand Ψ_n vorliegt. Der Erwartungswert einer Observablen $\langle \hat{A} \rangle$ kann über

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Spur} [\hat{\rho} \hat{A}] . \quad (3.42)$$

definiert werden. Die Zeitentwicklung der Dichtematrix bestimmt damit über die von-Neumann-Gleichung auch die der NMR-Observablen:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] . \quad (3.43)$$

Diese DGL kann bei einem zeitunabhängigen Hamilton-Operator unter Zuhilfenahme des Zeitpropagators

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \quad (3.44)$$

und gegebenem Anfangszustand $\hat{\rho}_0$ gelöst werden:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t) \hat{\rho}_0 \hat{U}^{-1}(t) . \quad (3.45)$$

Im thermischen Gleichgewicht liegt eine Boltzmann-Verteilung vor, sodass gilt:

$$\hat{\rho}_\infty = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\hat{H}_Z}{k_B T}\right) \quad \text{mit } Z = \text{Spur} \left[\exp\left(-\frac{\hat{H}_Z}{k_B T}\right) \right] \quad (3.46)$$

und der Boltzmann-Konstante k_B . Die thermische Energie $k_B T$ ist dabei deutlich größer als die Energien E_m des Spinsystems, weshalb sich die Besetzungen der jeweiligen Energieniveaus nur wenig unterscheiden. Für Temperaturen oberhalb von 1 K kann der Gleichgewichtszustand durch

$$\hat{\rho}_\infty \approx \frac{\hat{1} + \gamma \hbar B_0 \hat{I}_z / k_B T}{2I + 1} \quad (3.47)$$

genähert werden. Hieraus ergibt sich das Curie-Gesetz für die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht

$$\vec{M}_\infty = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \vec{B}_0}{3V k_B T} . \quad (3.48)$$

3.4.2 Radiofrequenzpulse

Um die Magnetisierung aus der Gleichgewichtslage auszulenken, wird ein zusätzliches magnetisches Wechselfeld \vec{B}_1 in Form eines Radiofrequenz (RF)-Pulses eingestrahlt. Zur Erzeugung von \vec{B}_1 wird eine Wechselspannung an eine Solenoidspule angelegt, in welcher sich die Probe befindet

und die senkrecht zum externen Magnetfeld \vec{B}_0 ausgerichtet ist. Der Einfluss des Radiofrequenzpulses kann dabei über den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{\text{RF}}(t) = -\hbar\gamma\hat{I} \cdot \vec{B}_1(t) \quad (3.49)$$

ausgedrückt werden. Das \vec{B}_1 -Feld wird als in x -Richtung linear polarisiert angenommen und kann im Laborsystem als

$$\vec{B}_1(t) = [2B_1 \cos(\omega_{\text{RF}}t), 0, 0]^T \quad (3.50)$$

geschrieben werden, wobei ω_{RF} die Oszillationsfrequenz ist. Während der Einstrahldauer des RF-Pulses kann der gesamte Hamilton-Operator unter Vernachlässigung der lokalen Wechselwirkungen durch

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{RF}}(t) = \hbar\omega_L\hat{I}_z - \hbar 2B_1\gamma \cos(\omega_{\text{RF}}t)\hat{I}_x = \hbar\omega_L\hat{I}_z - \hbar B_1\gamma e^{-i\omega_{\text{RF}}t\hat{I}_z}\hat{I}_x e^{i\omega_{\text{RF}}t\hat{I}_z} \quad (3.51)$$

ausgedrückt werden. An dieser Stelle bietet sich der Wechsel in ein rotierendes Koordinatensystem (RKS) an, welches mit ω_{RF} um die z -Achse rotiert. Die entsprechende Transformation kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\hat{H}^{\text{RKS}} = e^{i\omega_{\text{RF}}t\hat{I}_z}\hat{H}e^{-i\omega_{\text{RF}}t\hat{I}_z} - \hbar\omega_{\text{RF}}\hat{I}_z \quad (3.52)$$

$$= \hbar(\omega_L - \omega_{\text{RF}})\hat{I}_z - \hbar\gamma B_1\hat{I}_x. \quad (3.53)$$

Bei Übereinstimmung von ω_{RF} mit ω_L , d. h. in Resonanz, ergibt sich somit im RKS eine Präzession der Magnetisierung um die x -Achse mit der Frequenz $\omega_1 = -\gamma B_1$. Durch die Länge der Einstrahldauer t_{RF} des RF-Pulses kann dabei gesteuert werden, wie groß der Drehwinkel der Magnetisierung ist:

$$\alpha_{\text{RF}} = \gamma B_1 t_{\text{RF}}. \quad (3.54)$$

Durch einen 90° -Puls kann die Magnetisierung in die x - y -Ebene ausgelenkt werden, in welcher sie um \vec{B}_0 präzediert. Dies induziert eine Spannung in der Solenoidspule, über welche die Detektion des NMR-Signals erfolgt. Dabei nimmt die Magnetisierung und damit das detektierte Signal durch Dephasierung der Spins ab und ein sogenannter freier Induktionszerfall (engl. *free induction decay*) (FID) findet statt, was in Abb. 3.2 (a) dargestellt ist.

Experimentell bedingt kann die Detektion des Signals erst nach einer gewissen Totzeit nach dem

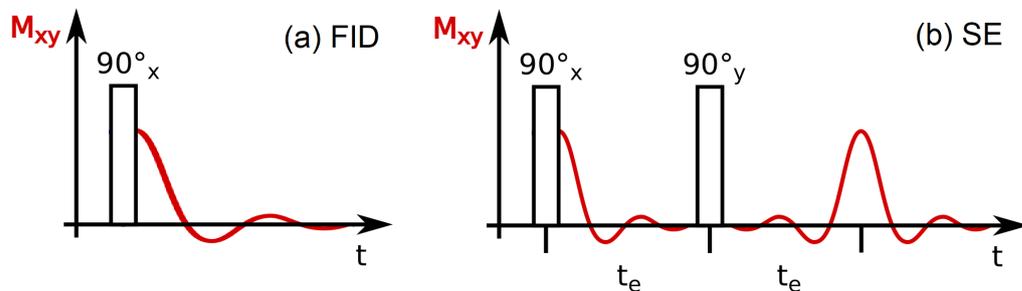


Abb. 3.2: FID- und SE-Detektion, modifiziert aus [220].

letzten Puls einer Pulsfolge begonnen werden, da es im Schwingkreis des Probenkopfs zu einem Nachschwingen des eingestrahlten RF-Pulses kommt. Fällt ein NMR-Signal also bereits während der Totzeit stark ab, muss eine geeignete Echo-Pulsfolge verwendet werden, um ein von der Totzeit unbeeinträchtigt Signal zu erhalten. Hier kommt es während der ersten Echozeit t_e zur Dephasierung des Signals, welches durch einen zweiten Puls nach einer Zeit t_e wieder rephasiert wird. Im Fall von Kernen, welche durch Quadrupol-Wechselwirkung dominiert werden, wird das sogenannte Solid-Echo (SE) verwendet, welches einen zusätzlichen 90° -phasenverschobenen 90° -Puls nach der Echozeit t_e aufweist und in Abb. 3.2 (b) gezeigt ist. Für Spinsysteme, welche durch anisotrope chemische Verschiebung oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominiert sind, kommt das sogenannte Hahn-Echo (HE) zum Einsatz, bei welchem der zusätzliche 90° -Puls des SE durch einen 180° -Puls ersetzt wird.

3.4.3 Lokale Wechselwirkungen

Die durch die Zeeman-Wechselwirkung aufgespaltenen Energieniveaus werden durch lokale Wechselwirkungen zusätzlich verschoben. Tatsächlich ermöglichen die lokalen Wechselwirkungen überhaupt erst einen Zugang zu dynamischen und strukturellen Eigenschaften der Moleküle. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten lokalen Wechselwirkungen vorgestellt. Dabei basieren die Grundlagen für die Quadrupol-Wechselwirkung auf [221], während die für Dipol-Dipol-Wechselwirkung und chemische Verschiebung [219] entnommen sind.

Quadrupol-Wechselwirkung

Ein Kern mit Spin $I > \frac{1}{2}$ weist keine kugelsymmetrische Ladungsverteilung auf und besitzt somit ein elektrisches Quadrupolmoment Q . Durch eine asymmetrische Ladungsverteilung in der Umgebung, z. B. aufgrund chemischer Bindungen, entsteht ein elektrischer Feldgradient (EFG) am Ort des Kerns. Die resultierende Quadrupol-Wechselwirkung (QW) zwischen Q und EFG ist beispielsweise für ^2H - und ^{17}O -Kerne die stärkste der lokalen Wechselwirkungen.

Mit dem EFG-Tensor V ergibt sich für den Hamilton-Operator der QW:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \hat{I} \cdot \mathbf{V} \cdot \hat{I}, \quad (3.55)$$

wobei e die Elementarladung bezeichnet. Im Hauptachsensystem der Wechselwirkung hat der Tensor die Form:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.56)$$

Hierbei wird $V_{zz} = eq$ eingeführt und es lässt sich der Asymmetrieparameter η über

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.57)$$

definieren, welcher die Abweichung von einem uniaxialen EFG-Tensor angibt.

Im Fall von ^2H -Kernen mit $I = 1$ ist eine Betrachtung der QW durch Störungstheorie erster Ordnung

ausreichend. Für diese ergibt sich \hat{H}_Q nach Übergang ins Laborsystem zu:

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \frac{e^2 q Q}{8I(2I-1)} [3 \cos^2(\theta) - 1 - \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi)] (3I_z^2 - I(I+1)) . \quad (3.58)$$

Dabei bezeichnen θ und ϕ die Orientierung des EFG-Tensors bezüglich des externen Magnetfeldes \vec{B}_0 . Für ^2H -Kerne ist die größte Hauptachse entlang der chemischen Bindung des Deuterons ausgerichtet. Daher repräsentiert θ den Winkel zwischen dem \vec{B}_0 -Feld und dem Bindungsvektor, während ϕ der Azimutwinkel ist. Die QW führt in diesem Fall zu einer Änderung der Energieniveaus um eine Frequenz $\pm\omega_Q$:

$$\omega_Q = \frac{\delta_Q}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1 - \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi)) . \quad (3.59)$$

Dabei ist δ_Q der Anisotropieparameter, welcher wie folgt definiert ist:

$$\delta_Q = \frac{3}{2} \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} . \quad (3.60)$$

Zusätzlich lässt sich für die QW die Kopplungskonstante C_Q definieren, die neben dem Anisotropieparameter bei der Beschreibung der Kopplungsstärke Verwendung findet:

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (3.61)$$

Im Fall von ^{17}O -Kernen mit einem Spin $I = 5/2$ ist eine Betrachtung der QW durch Störungstheorie zweiter Ordnung notwendig, weil die Wechselwirkungsstärke im Vergleich zu ^2H -Kernen deutlich größer ist. Hierbei ergibt sich der folgende Störterm für den Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q^{(2)} = & -\frac{1}{\omega_L} \left[\frac{eQ}{4I(2I-1)\hbar} \right]^2 \\ & \times \left[2V_1 V_{-1} \hat{I}_z (4I[I+1] - 8\hat{I}_z^2 - 1) + 2V_2 V_{-2} \hat{I}_z (2I[I+1] - 2\hat{I}_z^2 - 1) \right] . \end{aligned} \quad (3.62)$$

Dabei ergeben sich die Elemente $V_{\pm 1} = \mp(V_{zx} \pm V_{zy})$ und $V_{\pm 2} = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy}$ aus den Einträgen des EFG-Tensors V , die Informationen über die Orientierungsabhängigkeit sowie eq und η enthalten. Im Rahmen dieser Arbeit ist allerdings nur der Zentrallinienübergang von ^{17}O relevant. Für die Übergangsfrequenz zwischen den Energieniveaus $m = 1/2$ und $m = -1/2$ ergibt sich eine Verschiebung um

$$\begin{aligned} \omega_c = & -\frac{1}{6\omega_L} \left[\frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \right]^2 \cdot \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \\ & \times [A(\phi, \eta) \cos^4(\theta) + B(\phi, \eta) \cos^2(\theta) + C(\phi, \eta)] \end{aligned} \quad (3.63)$$

mit den Koeffizienten

$$A(\phi, \eta) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8} [\eta \cos(2\phi)]^2 , \quad (3.64)$$

$$B(\phi, \eta) = -\frac{30}{8} - \frac{1}{2}\eta^2 - 2\eta \cos(2\phi) + \frac{3}{4} [\eta \cos(2\phi)]^2 , \quad (3.65)$$

$$C(\phi, \eta) = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 - \frac{1}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8} [\eta \cos(2\phi)]^2 . \quad (3.66)$$

Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Besitzt ein Kern einen Spin $I \neq 0$ und somit ein magnetisches Moment, so erzeugt dieser ein Dipolfeld. Wird ein zweiter Kern mit Spin $S \neq 0$ in das Dipolfeld des ersten Kerns gebracht, wechselwirken die beiden Kerne über ihre Dipolfelder. Die Wechselwirkung ist dabei abhängig vom Kerntyp, d.h. von den jeweiligen gyromagnetischen Verhältnissen γ_I und γ_S , den Spins I und S sowie vom Abstand und der Orientierung der Kernspins zueinander. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DW) zweier Spins kann mit Hilfe des dipolaren Kopplungstensors \mathbf{D} über den folgenden Hamilton-Operator beschrieben werden

$$\hat{H}_D = \hbar \hat{\mathbf{I}} \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}} = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{4\pi r_{IS}^3} \cdot \left[\hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{S}} - 3 \frac{(\hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{r}}_{IS})(\hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{r}}_{IS})}{r_{IS}^2} \right]. \quad (3.67)$$

Hier ist $\hat{\mathbf{r}}_{IS}$ der Verbindungsvektor zwischen den beiden Kernen. Der Vorfaktor der Gleichung wird auch als dipolare Kopplungskonstante

$$C_{D,IS} = \frac{\mu_0 \hbar \gamma_I \gamma_S}{4\pi r_{IS}^3} \quad (3.68)$$

bezeichnet. Da die Stärke von $C_{D,IS}$ kubisch mit dem Abstand der Kerne abnimmt, wird die DW in den meisten Fällen durch die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn dominiert.

Für zwei unterschiedliche Isotope mit Spins $\hat{\mathbf{I}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ kommt es zu heteronuklearer DW und nach säkularer Näherung gilt

$$\hat{H}_{D,IS} = \hbar C_{D,IS} (1 - 3 \cos^2 \theta_{IS}) \hat{I}_z \hat{S}_z. \quad (3.69)$$

Hierbei ist θ_{IS} der Winkel, welchen $\hat{\mathbf{r}}_{IS}$ und das externe Magnetfeld \vec{B}_0 einschließen. Im Fall von zwei Spin-1/2-Teilchen kann die Verschiebung der Larmor-Frequenz durch ihre DW wie folgt ausgedrückt werden:

$$\omega_{D,IS} = \pm C_{D,IS} (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1). \quad (3.70)$$

Für zwei gleiche Isotope mit Spins $\hat{\mathbf{I}}_j$ und $\hat{\mathbf{I}}_k$ kommt es zu homonuklearer DW und nach säkularer Näherung gilt

$$\hat{H}_{D,II} = \hbar C_{D,II} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}}{2} \left[3 \hat{I}_{z,j} \hat{I}_{z,k} - \hat{\mathbf{I}}_j \cdot \hat{\mathbf{I}}_k \right]. \quad (3.71)$$

Im Fall von Spin-1/2-Teilchen kann die Verschiebung der Larmor-Frequenz durch ihre DW wie folgt ausgedrückt werden:

$$\omega_{D,II} = \pm \frac{3}{2} C_{D,II} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1). \quad (3.72)$$

Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung (engl. *chemical shift*, CS) resultiert aus dem Einfluss der Elektronenhüllen, welche den Kern umgeben. Durch das externe Magnetfeld \vec{B}_0 werden in den Elektronenhüllen Ströme induziert, welche wiederum ein Magnetfeld $\vec{B}_{\text{ind}} = -\sigma \cdot \vec{B}_0$ generieren, welches das äußere abschirmt. Somit ergibt sich am Ort eines Kernspins das lokale Magnetfeld

$\vec{B}_{\text{lokal}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{ind}} = \vec{B}_0 - \sigma \cdot \vec{B}_0$. Dabei ist σ der CS-Tensor, welcher die Elektronendichte um den Kern widerspiegelt.

Die Änderung der Frequenz durch CS lässt sich durch folgenden Hamilton-Operator beschreiben

$$\hat{H}_{\text{CS}} = \hbar \gamma \hat{I} \sigma \vec{B}_0 . \quad (3.73)$$

Im Laborsystem lässt sich \hat{H}_{CS} wie folgt nähern

$$\hat{H}_{\text{CS}} \approx \hbar \gamma I_z \sigma_{zz} B_0 . \quad (3.74)$$

Dabei lässt sich die CS in einen isotropen und einen anisotropen Anteil aufteilen $\sigma_{zz} = \sigma_{\text{iso}} + \sigma_{\text{aniso}}$, wodurch sich die Frequenzverschiebung gegenüber der Larmorfrequenz durch CS wie folgt ausdrücken lässt

$$\omega_{\text{CS}} = -\sigma_{\text{iso}} - \frac{1}{2} \sigma_{\text{aniso}} \left[3 \cos^2(\theta) - 1 - \eta_{\text{CS}} \sin^2(\theta) \cos(2\phi) \right] . \quad (3.75)$$

Im Hauptachsensystem des CS-Tensors entspricht $\sigma_{\text{iso}} = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$, $\sigma_{\text{aniso}} = \sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}$ und der Asymmetrieparameter $\eta_{\text{CS}} = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{\text{aniso}}}$.

In der vorliegende Arbeit ist allerdings nur der isotrope Anteil der CS relevant, da der anisotrope Anteil bei Raumtemperatur in den untersuchten Systemen durch schnelle Dynamik ausgemittelt wird, während bei tiefen Temperaturen und langsamer Dynamik andere Wechselwirkungen dominieren. Da die CS von der chemischen Struktur abhängt, variiert diese an verschiedenen Positionen im Molekül und kann so zur Strukturuntersuchung genutzt werden. Dabei wird die Verschiebung meist bezüglich einer standardisierten Referenz als

$$\delta_{\text{CS}} = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \quad (3.76)$$

angegeben [222], wobei Tetramethylsilan als Referenz für $^1\text{H-NMR}$ verwendet wird. Dies ermöglicht den Vergleich der CS unabhängig von der verwendeten B_0 -Feldstärke. δ_{CS} wird dabei in parts per million (ppm) angegeben, da die relative Verschiebung zur Referenz typischerweise im Bereich einiger Hertz liegt, während ν_{Referenz} einige zehn oder hundert Megahertz beträgt.

3.4.4 Relaxationsmechanismen

Nach Auslenkung der Magnetisierung aus dem thermischen Gleichgewicht treten Relaxationsprozesse auf, welche eine Rückkehr in den Ausgangszustand ermöglichen. Diese laufen über thermisch bedingte lokale Fluktuationen der internen Wechselwirkungen. Dabei wird zwischen der sogenannten longitudinalen und transversalen Relaxation unterschieden.

Die transversale Relaxation, auch Spin-Spin-Relaxation (SSR) genannt, beeinflusst die x - und y -Komponenten der Magnetisierung und beschreibt den Kohärenzverlust während der Präzession um \vec{B}_0 . Somit nimmt die makroskopische Quermagnetisierung ab. Dieser Prozess ist irreversibel, führt zu einer Erhöhung der Entropie und kann durch die Relaxationszeit T_2 charakterisiert werden. Die longitudinale Relaxation, auch Spin-Gitter-Relaxation (SGR) genannt, beeinflusst die z -Komponente und sorgt für eine Rückkehr zurück zum Gleichgewichtswert M_∞ . Dabei findet ein Energietransfer zwischen dem Spinsystem und dem sogenannten umgebenden „Gitter“ statt.

Über die Messung der SGR-Zeit sind typischerweise Informationen über schnelle Dynamik mit $\tau < 10^{-6}$ s zugänglich. Insbesondere verknüpft die sogenannte Bloembergen-Purcell-Pound (BPP)-Relation T_1 mit der Spektraldichte $J_2(\omega)$ bei den Frequenzen ω_L und $2\omega_L$ [223]. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten ^1H -, ^{19}F -, ^2H - und ^{17}O -Kerne gilt

$$\left\langle \frac{1}{T_1} \right\rangle = K \cdot [J_2(\omega_L) + 4J_2(2\omega_L)] . \quad (3.77)$$

Dabei ist der Vorfaktor K abhängig von der dominierenden Wechselwirkung. Für QW ergibt sich [217]¹

$$K_Q = \frac{3}{200} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQqe}{\hbar} \right)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^2 . \quad (3.78)$$

Diese Gleichung vereinfacht sich für den Fall von ^2H -Kernen mit $I = 1$ unter Verwendung des Anisotropieparameters δ_Q , vgl. Gl. (3.60), zu

$$K_{Q,^2\text{H}} = \frac{2}{15} \delta_Q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) . \quad (3.79)$$

Im Fall von ^{17}O -Kernen mit $I = 5/2$ unter Verwendung der Quadrupolkopplungskonstante C_Q , vgl. Gl. (3.61),² ergibt sich

$$K_{Q,^{17}\text{O}} = \frac{12}{625} \pi^2 C_Q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) . \quad (3.80)$$

Die Temperaturabhängigkeit von T_1 ermöglicht Zugang zu Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Rotationsdynamik. Insbesondere durchlaufen die T_1 -Zeiten ein Minimum, bei dessen Temperatur $\omega_L \tau_p = 0,616$ gilt. Dabei ist der Verlauf der SGR-Zeiten nicht nur von der Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten abhängig, sondern auch von der zugrunde liegenden Spektraldichte. Dies ist in Abb. 3.3 dargestellt. Insbesondere liegt das T_1 -Minimum bei einer Verteilung von Korrelationszeiten höher als im Fall einer Debye-Spektraldichte. Wird die Form der zugrunde liegenden Spektraldichte lediglich durch einen Breitenparameter bestimmt, wie es beispielsweise für eine CD- oder CC-Funktion der Fall ist, kann dieser mit dem Wissen um K aus der Höhe des Minimums bestimmt werden.

Gilt $\omega_L \tau \ll 1$, was beispielsweise für eine CD-Spektraldichte bei Temperaturen oberhalb des T_1 -Minimums erfüllt ist, lässt sich die BPP-Relation zum Ausdruck

$$\left\langle \frac{1}{T_1} \right\rangle = 5K \langle \tau \rangle \quad (3.81)$$

vereinfachen, was einen direkten Zugang zu mittleren Korrelationszeiten ermöglicht.

Zur Bestimmung von SGR-Zeiten kann beispielsweise ein sogenanntes Saturation-Recovery-Experiment durchgeführt werden. Durch eine Sättigungspulsfolge aus mehreren 90° -Pulsen wird

¹Hier ist zu beachten, dass sich gegenüber den Gleichungen aus [217] ein zusätzlicher Faktor von 2 ergibt, da in der vorliegenden Arbeit $J_l(\omega)$ durch eine halbseitige Integration von $F_l(t)$ definiert ist, vgl. Gl. 3.3, während in [217] von $-\infty$ bis ∞ integriert wird.

²Während für ^2H -Kerne eine Verwendung von δ_Q aufgrund des Zusammenhangs mit der Form der Spektren im statischen Grenzfall, vgl. Kap. 3.4.6, sinnvoll ist, wird für ^{17}O -Kerne in dieser Arbeit C_Q als Maß der QW-Kopplungsstärke verwendet, wie es in der Literatur üblich ist.

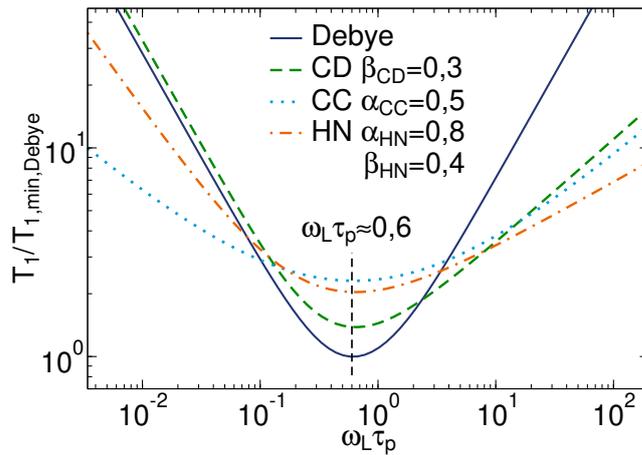


Abb. 3.3: Verlauf von T_1 aufgetragen über $\omega_L \tau_p$ mit verschiedenen zugrunde liegenden Spektraldichten, welche in der Legende angegeben sind. Die SGR-Zeiten sind dabei mit dem T_1 -Wert des Minimums für eine Debye-Spektraldichte skaliert. Abbildung nach [49].

zunächst die Magnetisierung zerstört. Während der Wartezeit t_d kehrt die Magnetisierung in ihren Gleichgewichtszustand M_∞ zurück. Zur Detektion kann neben dem FID auch eine Echopulsfolge verwendet werden, welche insbesondere bei schnellen Signalabfällen notwendig ist, um diesen aus der Totzeit des experimentellen Aufbaus heraus zu schieben. Im Falle von $^2\text{H-NMR}$ kommt beispielsweise ein SE zum Einsatz, was in Abb. 3.4 dargestellt ist.

Durch die Variation von t_d erhält man eine Magnetisierungsaufbaukurve, aus welcher durch Anpassung einer KWW-Funktion T_1 bestimmt werden kann:

$$M(t_d) = M_0 + \sum_i \Delta M_i \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t_d}{T_{1,i}} \right)^{\beta_{\text{SGR},i}} \right] \right). \quad (3.82)$$

Dabei steht die Summe über i für mögliche verschiedene SGR-Komponenten, welche durch eine mehrstufige Magnetisierungsaufbaukurve beschrieben werden können. Liegt eine Verteilung von SGR-Zeiten vor, kann ein gestreckter exponentieller Aufbau beobachtet werden, dessen Streckung

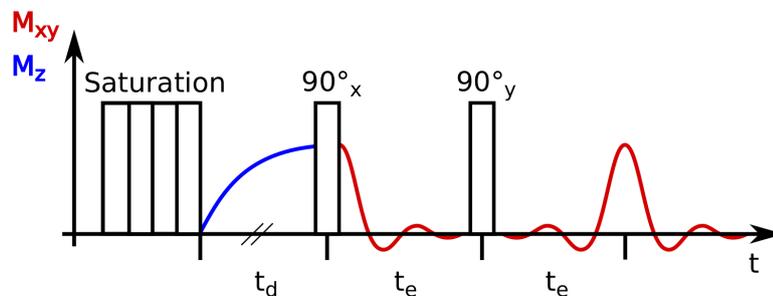


Abb. 3.4: Saturation-Recovery-Pulsfolge mit SE-Detektion, entnommen aus [220].

über β_{SGR} quantifiziert werden kann. In diesem Fall kann über

$$\langle T_1 \rangle = \frac{T_1}{\beta_{\text{SGR}}} \Gamma \left(\frac{1}{\beta_{\text{SGR}}} \right) \quad (3.83)$$

eine mittlere SGR-Zeit bestimmt werden.

3.4.5 Einfluss von Austausch auf Relaxationszeiten

Durch verschiedene Spezies eines Isotops in einer Probe mit unterschiedlicher Dynamik können mehrere T_1 -Komponenten auftreten. In einem solchen Fall muss geprüft werden, ob diese verschiedenen Spezies miteinander im Austausch stehen, da die Relaxationszeiten der einzelnen Spezies durch Austausch beeinflusst werden können. Dabei kommt es zu einer solchen Situation z. B. bei chemischem Austausch von einzelnen ^1H - oder ^2H -Kernen zwischen zwei Molekülen oder auch bei Wechsel von ganzen Molekülen zwischen zwei dynamisch unterschiedlichen Regionen einer Probe. Andererseits kann auch Kreuzrelaxation zu ähnlichen Effekten führen, wie es beispielsweise in Protein-Wasser-Mischungen vorkommt [224].

Im Fall von sehr langsamem Austausch mit der Rate k zwischen den Spezies i , d. h. $1/k \gg T_{1,i}$, sind die Relaxationszeiten der einzelnen Spezies $T_{1,i}$ von diesem unbeeinflusst, während im Fall von sehr schnellem Austausch mit $1/k \ll T_{1,i}$ nur eine durch den Austausch gemittelte Relaxationsrate gemessen wird, für welche gilt

$$\frac{1}{T_1} = \sum_i \frac{p_i}{T_{1,i}}, \quad (3.84)$$

wobei p_i die relativen Anteile der Spezies sind.

Um den Bereich zu beschreiben, in welchem der Austausch auf der gleichen Zeitskala wie die Relaxationszeiten $T_{1,i} = 1/R_{1,i}$ ist, können gekoppelte Bloch-McConnell-Gleichungen, die den Austausch berücksichtigen, betrachtet werden [225]. Im Folgenden wird der Fall von lediglich zwei austauschenden Spezies betrachtet:

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{dt} &= -R_{1,1}(M_1 - M_{1,0}) - k_{12}M_1 + k_{21}M_2, \\ \frac{dM_2}{dt} &= -R_{1,2}(M_2 - M_{2,0}) - k_{21}M_2 + k_{12}M_1. \end{aligned}$$

Dabei bezeichnen k_{12} und k_{21} die Austauschraten von Spezies 1 zu Spezies 2 bzw. umgekehrt und es gilt $k_{12} = p_2 \cdot k$ bzw. $k_{21} = p_1 \cdot k$.

Das System aus DGL kann durch folgende Gleichung gelöst werden [226], welche gleichzeitig die Magnetisierung darstellt, welche im Experiment mit Austausch detektiert wird:

$$M(t) = M_1(t) + M_2(t) = 1 - p_1^* \exp(-R_{1,1}^* t) - p_2^* \exp(-R_{1,2}^* t). \quad (3.85)$$

Dabei stellen $R_{1,1}^*$ und $R_{1,2}^*$ die von Austausch beeinflussten Relaxationsraten von Spezies 1 und 2 dar

$$R_{1,1}^* = \frac{1}{2}(R_{1,1} + k_{12} + R_{1,2} + k_{21}) + \frac{1}{2} \sqrt{(R_{1,1} + k_{12} - R_{1,2} - k_{21})^2 + 4k_{12}k_{21}}, \quad (3.86)$$

$$R_{1,2}^* = \frac{1}{2}(R_{1,1} + k_{12} + R_{1,2} + k_{21}) - \frac{1}{2} \sqrt{(R_{1,1} + k_{12} - R_{1,2} - k_{21})^2 + 4k_{12}k_{21}}, \quad (3.87)$$

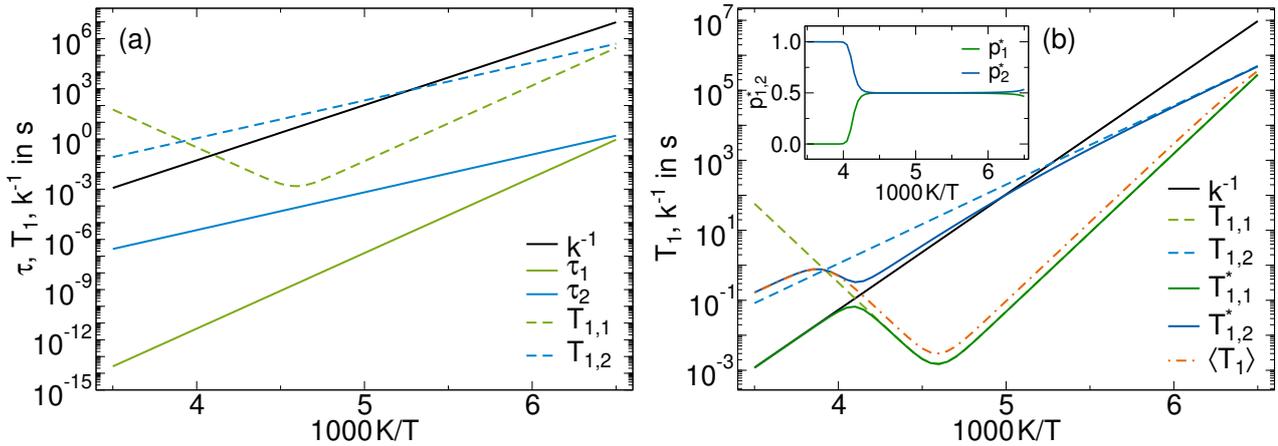


Abb. 3.5: (a) Zur Modellierung von Austausch zwischen zwei Spezies verwendete Korrelationszeiten, daraus resultierende T_1 -Zeiten sowie eine inverse Austauschrate k^{-1} , aufgetragen über die Temperatur. (b) Durch den Austausch beeinflusste SGR-Zeiten $T_{1,1}^*$ und $T_{1,2}^*$ zusammen mit den unbeeinflussten T_1 -Zeiten sowie deren Ratenmittel und der inversen Austauschrate. Der Inset zeigt die effektiven Anteile p_1^* und p_2^* der beiden Spezies.

und p_1^* und p_2^* die Anteile zur Gesamtmagnetisierung dieser Komponenten, mit

$$p_1^* = - \frac{R_{1,2}^* - (p_1 R_{1,1} + p_2 R_{1,2})}{R_{1,2}^* - R_{1,1}^*}, \quad (3.88)$$

$$p_2^* = + \frac{R_{1,1}^* - (p_1 R_{1,1} + p_2 R_{1,2})}{R_{1,2}^* - R_{1,1}^*}. \quad (3.89)$$

Im Folgenden wird visualisiert, wie sich Austausch auf die SGR-Zeiten von zwei dynamisch unterschiedlichen Spezies auswirkt. Hierzu wird das Beispiel von Austausch zwischen Eis- und flüssiger Wasserphase in Confinement herangezogen [154]. Aus Arrhenius-Anpassungen der temperaturabhängigen Korrelationszeiten für Wasser in einer Silikapore mit Durchmesser von 5,4 nm [227] werden über die BPP-Gleichung sowie die Annahme von Debye-Spektraldichten und $K_{Q,2H}$ für Deuteronen von Wasser SGR-Zeiten berechnet. Für τ_1 der flüssigen Wasserphase wurde dabei eine Arrhenius-Anpassung aus dem Temperaturbereich zwischen 258 K und 205 K mit einer Aktivierungsenergie von $E_A \approx 0,9$ eV verwendet und für τ_2 der Eisphase eine Arrhenius-Funktion mit $E_A \approx 0,45$ eV aus der Anpassung von Tieftemperaturdaten in den entsprechenden Temperaturbereich extrapoliert, vgl. Kap. 5.3. Sowohl die angenommenen Korrelationszeiten als auch die daraus berechneten SGR-Zeiten sind in Abb. 3.5 (a) zusammen mit einer inversen Austauschrate k^{-1} mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,65$ eV über die inverse Temperatur aufgetragen. Für die Anteile der beiden Spezies wurde dabei $p_1 = p_2 = 0,5$ angenommen.

In Abb. 3.5 (b) sind die durch den Austausch beeinflussten SGR-Zeiten $T_{1,1}^*$ und $T_{1,2}^*$ zusammen mit den unbeeinflussten T_1 -Zeiten und der inversen Austauschrate aufgetragen.³ Betrachtet man

³Die durch den Austausch beeinflussten Relaxationszeiten wurden mit einem von Dr. Dominik Demuth zur Verfügung gestellten Skript berechnet.

$T_{1,2}^*$, so ist zu erkennen, dass der Wert bei tiefen Temperaturen mit $T_{1,2}$ übereinstimmt. Im Temperaturbereich, in welchem die inverse Austauschrate auf die Zeitskala von $T_{1,2}$ kommt, beginnt $T_{1,2}^*$ von $T_{1,2}$ abzuweichen. $T_{1,2}^*$ weist dadurch in der Temperatur einen Knick auf, während die Anteile p_1^* und p_2^* zunächst nicht von 0,5 abweichen. Dagegen stimmen $T_{1,1}$ und $T_{1,1}^*$ in diesem Bereich überein. Im Bereich, wo k^{-1} und $T_{1,1}$ sich kreuzen, ändern sich die Anteile p_1^* und p_2^* drastisch, wobei p_1^* auf Null abfällt und p_2^* auf Eins ansteigt. Somit wird im Bereich mit $k^{-1} \ll T_{1,1}, T_{1,2}$ nur noch eine einzelne SGR-Zeit detektiert, welche dem gemittelten Wert $\langle T_1 \rangle^{-1} = p_1 R_{1,1} + p_2 R_{1,2}$ und somit Gl. (3.84) entspricht.

Das so modellierte Bild der durch Austausch beeinflussten Relaxationszeiten spiegelt zwar nicht eins-zu-eins die SGR-Messdaten eines solchen Systems wider, da in dieser Betrachtung sowohl die Korrelationszeiten als auch die Austauschrate keine Verteilung aufweisen, kann allerdings trotzdem die potentielle Veränderungen der gemessenen SGR-Zeiten durch Austausch aufzeigen.

3.4.6 Linienformanalyse

Auch anhand der Linienformanalyse (LFA) von NMR-Spektren können Aussagen über Struktur und Dynamik der untersuchten Probe getroffen werden. Ein Spektrum erhält man dabei aus der FT eines NMR-Zeitsignals. Da sich die Linienform abhängig von der Dynamik in der Probe verändert, können verschiedene Fälle betrachtet werden:

Unter der Annahme isotroper Bewegung werden im Grenzfall des *motional narrowing* lokale Wechselwirkungen durch schnelle Dynamik ausgemittelt. So entsteht eine schmale Lorentz-Linie, deren Breite auf halber Höhe $\Delta\omega$ durch den SSR-Abfall mit T_2 sowie die Dephasierung durch Inhomogenität des verwendeten Messaufbaus bestimmt ist. Bei letzterem handelt es sich um zeitlich konstante Unterschiede im lokalen Magnetfeld, durch welche die Larmor-Frequenz eine Ortsabhängigkeit aufweist, was im Zusammenspiel mit Dynamik zu einer zusätzlichen Dephasierung mit der Zeitkonstanten T_2^* führt. Bei ausreichend guter Spektrometerauflösung kann im Grenzfall schneller Dynamik die isotrope chemische Verschiebung von Kernen aufgrund von unterschiedlichen chemischen Umgebungen beobachtet werden, wodurch auf Informationen über die strukturellen Eigenschaften von Molekülen zugegriffen werden kann.

Findet auf experimenteller Zeitskala keine Dynamik statt, werden interne Wechselwirkungen nicht ausgemittelt und es liegt der statische Grenzfall vor. Hier ist die Form des Spektrums von der dominierenden Wechselwirkung sowie der Verteilung und Ausrichtung der Wechselwirkungstensenoren der Probe abhängig. Die Spezialfälle von statischen Spektren, welche sich für ^2H - und ^{17}O -Kerne ergeben, werden im weiteren Verlauf des Kapitels näher beleuchtet.

^2H -Spektren

Im Fall von ^2H -Kernen mit $I = 1$ ist die QW die dominierende Wechselwirkung, wobei hier eine Betrachtung von QW in Störungsrechnung erster Ordnung ausreichend ist, vgl. Kap. 3.4.3. Somit ergibt sich das in Abb. 3.6 (a) dargestellte Termschema mit den zwei möglichen Übergängen zwischen den Niveaus mit $m = 0$ und $m = \pm 1$ mit den Übergangsfrequenzen $\omega_L \pm \omega_Q$.

Im Fall von viskosen Flüssigkeiten oder Gläsern sind die Moleküle und damit auch ihre Deuteronenbindungen isotrop ausgerichtet, daher kann die Form des statischen ^2H -Spektrums durch

ein Pulvermittel über alle ω_Q bestimmt werden. Die charakteristische Form der resultierenden Pake-Spektren ist in Abb. 3.6 (b) über die reduzierte Frequenzskala $(\omega - \omega_L)/\delta_Q$ aufgetragen. Dabei ergibt sich eine Gesamtbreite von $\Delta\omega_{\text{fw}} = 2\delta_Q$ und ein Abstand der Singularitäten bzw. Pake-Hörnern von $\Delta\omega_{\text{sing}} = \delta_Q(1 - \eta)$.

Um ^2H -Spektren zu detektieren, wird eine SE-Detektion eingesetzt, vgl. Kap 3.4.2. Im Temperaturbereich, in welchem die Reorientierungsdynamik auf der Zeitskala des inversen Anisotropieparameters ist, $\tau_p \approx \delta_Q^{-1}$, findet der Linienformübergang (engl. *line-shape transition*) (LST) statt und das Spektrum geht vom statischen Pake-Spektrum bei tieferen Temperaturen und langsamer Dynamik zu einer Lorentz-Linie bei höheren Temperaturen und schneller, isotroper Dynamik über. Liegt eine breite Verteilung von Korrelationszeiten in der untersuchten Probe vor, so ergibt sich in diesem Bereich eine Überlagerung von Pake-Spektrum und Lorentz-Linie. Des Weiteren ist die Refokussierung der Spins von Molekülen mit Dynamik auf der Zeitskala von δ_Q^{-1} mit dem SE nicht möglich, sodass es zu einem Minimum in der Solid-Echo-Intensität (SEI) bei dieser Temperatur kommt. Dieses wird auch als sogenanntes „ T_2 -Loch“ bezeichnet und ist umso tiefer und schmaler, je schmaler die Korrelationszeitenverteilung ist.

Für ^2H -Kerne wird zudem der Fall von anisotroper Reorientierung bei schneller Dynamik $\tau_p \ll \delta_Q^{-1}$ betrachtet, welcher beispielsweise für die Rotation einer Methylgruppe CD_3 auftritt. Hier kommt es zu Sprüngen der C–D-Bindungen auf dem Rand eines Konus mit dem Winkel ϑ zwischen Konusrand und Rotationsachse, was dem halben Öffnungswinkel des Konus entspricht. Durch die räumlich eingeschränkte anisotrope Bewegung wird die QW-Kopplung nicht vollständig gemittelt und es ergibt sich ein bewegungsverschmälertes Pake-Spektrum mit einem reduzierten Anisotropieparameter:

$$\delta_Q^* = \left| \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right| \delta_Q . \tag{3.90}$$

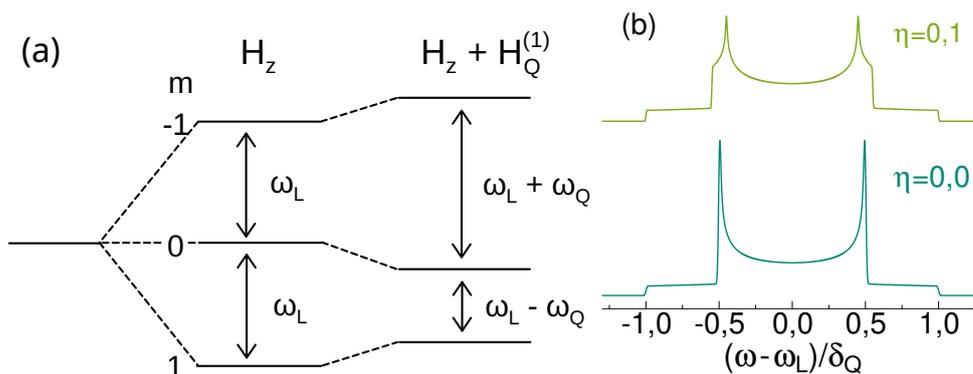


Abb. 3.6: (a) Termschema eines $I=1$ -Kerns mit Zeeman-Aufspaltung sowie zusätzlicher Verschiebung der Energieniveaus durch QW in Störungsrechnung erster Ordnung. (b) Statische Pake-Spektren von einem Spin-1-System für verschiedene Asymmetrieparameter η , dargestellt auf einer reduzierten Frequenzskala $(\omega - \omega_L)/\delta_Q$.

¹⁷O-Spektren

Aufgrund der großen QW von ¹⁷O-Kernen, deren Stärke in der Größenordnung einiger Megahertz liegt, müssen Terme bis zweiter Ordnung Störungsrechnung berücksichtigt werden. Zudem ist es nicht möglich das gesamte Spektrum mit Hilfe eines RF-Pulses anzuregen. Daher wird eine selektive Anregung des Zentrallinienübergangs vorgenommen. Somit ergibt sich das in Abb. 3.7 (a) dargestellte Termschema mit dem Zentrallinienübergang mit einer Übergangsfrequenz von $\omega_L + \omega_c$. In dem so aufgespannten Spin-1/2-Unterraum der Zentrallinie werden Spektren mit Hilfe eines HE detektiert. Dabei ist die Nutationsfrequenz um den sogenannten Rabi-Faktor auf $\omega_1/(I + 1/2)$ reduziert. Zusätzlich wird durch die selektive Anregung auch die Signalintensität der Zentrallinie um den Rabi-Faktor reduziert. Daher kann über selektive Zentrallinienanregung lediglich eine maximale Signalintensität von 8,6 % der Intensität bei Anregung des gesamten Spektrums erreicht werden.⁴

Des Weiteren sind in Abb. 3.7 (b) Pulverspektren der Zentrallinienanregung für verschiedene Asymmetrieparameter η über eine reduzierte Frequenzskala ω_c/ξ aufgetragen. Dabei ist ξ wie folgt definiert

$$\xi = \frac{2I + 3}{256I^2(2I - 1)} \cdot \frac{C_Q^2}{\omega_L}. \quad (3.91)$$

Sowohl Breite als auch der Abstand der Singularitäten im Spektrum ist abhängig von η , wobei die Singularitäten für $\eta = 1$ zusammenfallen und die Breite maximal wird, während sich ihr Abstand für $\eta = 0$ maximiert und sich die Gesamtbreite minimiert. Zusätzlich sind die Abstände im Spektrum auch von der QW-Kopplungskonstante C_Q , dem Spin I sowie der betrachteten Larmor-Frequenz abhängig. Explizit wird für $\eta > 0,3$ die volle Breite des Spektrums $\Delta\omega_{c, fw}$ und der Abstand der Singularitäten $\Delta\omega_{c, sing}$ durch

$$\Delta\omega_{c, fw} = \xi (\eta^2 + 22\eta + 25) \quad (3.92)$$

$$\Delta\omega_{c, sing} = \xi (-8\eta^2 - 16\eta + 24) \quad (3.93)$$

bestimmt [229].

⁴Im nicht-selektiv angeregten Spektrum macht der Zentrallinienübergang 25,7 % des Gesamtsignals aus, wie anhand von Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden kann [219].

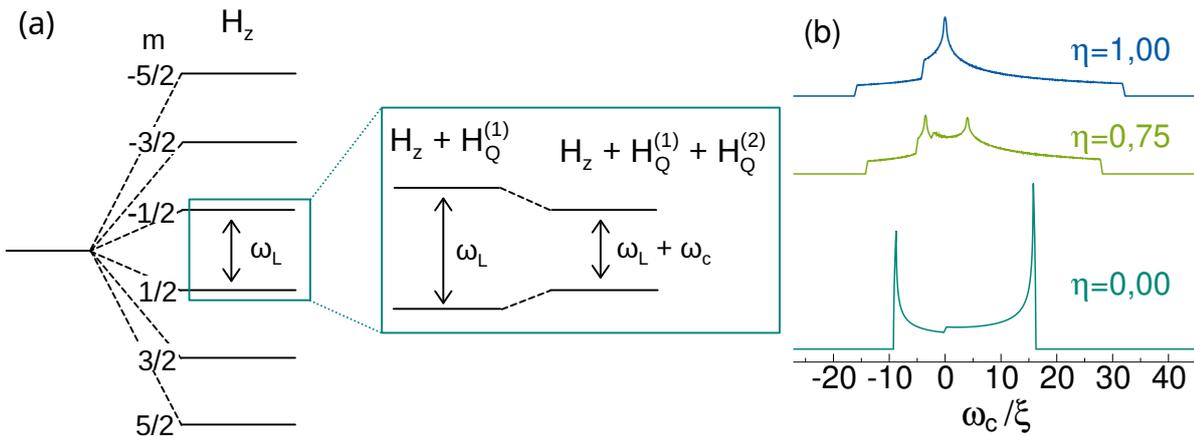


Abb. 3.7: (a) Termschema eines $I=5/2$ -Kerns mit Zeeman-Aufspaltung mit Zoom auf den Zentrallinienübergang und dessen zusätzliche Verschiebung der Energieeiveaus durch QW in Störungsrechnung erster und zweiter Ordnung. (b) Zentrallinien-Pulverspektren eines Spin-5/2-Systems für verschiedene Asymmetrieparameter η , dargestellt auf einer reduzierten Frequenzskala ω_c/ξ . Abbildung nach [228].

3.4.7 Field-Cycling-Relaxometrie

In der Field-Cycling-Relaxometrie (FCR) wird die Larmor-Frequenz ω_L kontinuierlich variiert, wodurch $1/T_1(\omega_L)$ über einen breiten Frequenzbereich gemessen werden kann. Über die Verknüpfung von $1/T_1$ mit der Spektraldichte über die BPP-Relation, Gl. (3.77), ergibt sich somit ein Zugang zur Form von $J_2(\omega) \equiv J_2(\omega_L)$. Diese Möglichkeit macht Modellannahmen über die Form der Spektraldichte obsolet und ermöglicht unter anderem die direkte Bestimmung von Korrelationszeiten. Hierbei ist es nützlich eine NMR-Suszeptibilität $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ zu definieren [230]

$$\frac{\omega}{T_1(\omega)} = K [\chi''(\omega) + 2\chi''(2\omega)] \equiv \chi''_{\text{NMR}}(\omega). \quad (3.94)$$

Die Darstellung in Suszeptibilitätsform birgt dabei den Vorteil, dass leicht mit anderen Methoden wie DS oder DLS verglichen werden kann. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass Positionen ω_p der resultierenden Suszeptibilitätspeaks Korrelationszeiten $\tau_p = 0,616/\omega_p$ entsprechen.

Da der Suszeptibilitätspeak der untersuchten dynamischen Prozesse in der Regel nicht bei allen Temperaturen im Frequenzfenster liegt, kann unter Voraussetzung von FTS, d. h. für eine temperaturunabhängige Form der Suszeptibilität, auf die Konstruktion einer sogenannten Masterkurve zurückgegriffen werden. Für diese werden die Suszeptibilitäten bei verschiedenen Temperaturen in der Frequenz so reskaliert, dass sie in einer gemeinsamen Suszeptibilitätskurve kollabieren. Dabei spiegeln die resultierenden Reskalierungsfaktoren die Temperaturabhängigkeit der Peakkorrelationszeiten wider.

Im Fall von ^2H -FCR ist mit der QW eine Einteilchenwechselwirkung dominierend, und die NMR-Suszeptibilität charakterisiert fast ausschließlich die Rotationsdynamik, welche durch in Kap. 3.1 aufgeführte Modelle beschrieben werden kann.

Im Fall von ^1H - oder ^{19}F -FCR dominiert die homonukleare DW, welche eine Mehrteilchenwechselwirkung darstellt. Dadurch ergibt sich neben dem intramolekularen Beitrag der Reorientierungsdynamik auch ein intermolekularer Beitrag zur Spektraldichte bzw. Suszeptibilität, welcher

durch die Translationsdynamik der Moleküle hervorgerufen wird. Dabei tritt dieser Beitrag bei langen Zeiten bzw. kleinen Frequenzen auf. Er kann meist gut durch das FFHS-Modell beschrieben werden, welches die Moleküle als harte Kugeln mit Durchmesser d modelliert. Die normalisierte Spektraldichte des FFHS-Modells sieht wie folgt aus [230]:

$$J_{\text{FFHS}}(\omega) = \frac{54}{\pi} \int_0^\infty \frac{x^2}{81 + 9x^2 - 2x^4 + x^6} \frac{x^2 \tau_{\text{trans}}}{x^4 + \omega^2 \tau_{\text{trans}}^2} dx . \quad (3.95)$$

Die Zeitkonstante τ_{trans} ist dabei über $\tau_{\text{trans}} = \frac{d^2}{2D}$ mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft. Um SGR-Zeiten bei verschiedenen äußeren Feldern zu messen, wird durch einen Elektromagneten das äußere Magnetfeld variiert. Der entsprechende Feldzyklus ist in Abb. 3.8 schematisch dargestellt.

Hier wird zunächst in das Polarisationsfeld B_{pol} geschaltet, in welchem die Magnetisierung relaxiert bis sie ihren Gleichgewichtswert $M_\infty(B_{\text{pol}})$ erreicht hat. Anschließend wird in das (niedrigere) Evolutionsfeld geschaltet, in welchem die Magnetisierung zu einem neuen Gleichgewichtswert $M_\infty(B_{\text{evo}})$ relaxiert. Dies geschieht mit der für das entsprechende Feld charakteristischen Relaxationszeit $T_1(B_{\text{evo}})$. Abschließend wird in das Detektionsfeld B_{det} geschaltet, in welchem die Magnetisierung durch einen 90° -Puls als FID ausgelesen wird. Um den Relaxationsvorgang im Feld B_{evo} zu charakterisieren, wird das Experiment mit variiertter Evolutionszeit t_{evo} wiederholt. Alle Schaltzeiten werden dabei möglichst kurz gehalten, sodass möglichst keine Relaxation der Kernspins währenddessen auftritt. Das Detektionsfeld wird möglichst groß gewählt, da die Signalstärke des FIDs zu diesem proportional ist. Um T_1 -Zeiten bei verschiedenen Feldern und somit Larmor-Frequenzen zu messen, wird das Experiment mit unterschiedlichen B_{evo} wiederholt. Um den Kontrast zwischen den Gleichgewichtsmagnetisierung von B_{pol} und B_{evo} stets zu maximieren, wird bei großen B_{evo} -Feldern (bei $B_{\text{evo}} \approx B_{\text{pol}}$) auf eine Vorpolarisation verzichtet und der Relaxationsvorgang aus dem Nullfeld in den Gleichgewichtszustand von B_{evo} betrachtet. In der Praxis

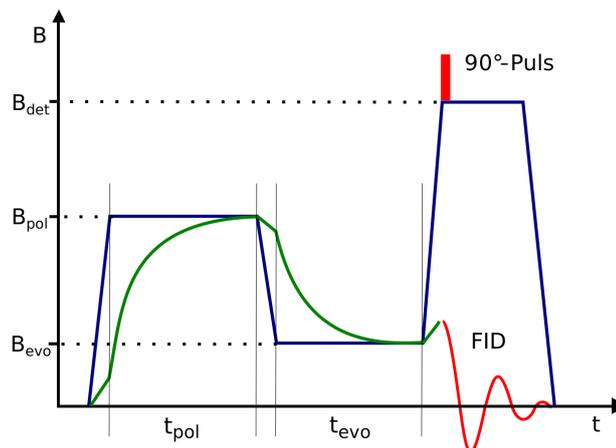


Abb. 3.8: Schaltzyklus eines FCR-Experiments mit Vorpolarisation. In Blau ist der Verlauf des durch den Elektromagneten erzeugten Magnetfeldes und in Grün der der Magnetisierung dargestellt. Das FID-Signal nach dem 90° -Puls ist in Rot zu sehen. Entnommen aus [220].

wird bei etwa der Hälfte des maximalen Evolutionsfeldes von einem unpolarisierten zu einem vorpolarisierten Feldzyklus gewechselt, während $B_{\text{pol}} = B_{\text{evo,max}}$ gewählt wird.

3.4.8 ^2H -Stimuliertes Echo

In der ^2H -NMR, in welcher die QW dominiert, ist die Korrelationsfunktion der molekularen Reorientierung über stimulierte Echo (STE)-Experimente direkt zugänglich und es können Korrelationszeiten im Bereich von 10^{-4} s bis 10^2 s ermittelt werden [55]. In diesen Experimenten werden die Quadrupolfrequenzen ω_Q zu zwei verschiedenen Zeiten miteinander korreliert, welche vom jeweiligen Winkel des EFG-Tensors zum äußeren Magnetfeld und somit von der Orientierung der Bindung des Deuterons zu seinem Bindungspartner abhängen.

Man unterscheidet bei STE-Experimenten zwischen Zeeman- und Spin-Alignment-Experiment, wobei es sich bei beiden Experimenten um Dreipulsfolgen der Form $90^\circ_x - t_e - \text{P2} - t_m - \text{P3} - t_e$ mit zwei Evolutionszeiten t_e und einer Mischzeit t_m handelt. Während der erste Puls die Magnetisierung in beiden Fällen um 90° dreht, unterscheiden sich zweiter und dritter Puls in ihrer Phase und Länge für die beiden Experimente: Im Fall des Zeeman-Experiments handelt es sich hier um 90°_x -Pulse und für das Spin-Alignment-Experiment um 45°_y -Pulse, um jeweils verschiedene Zustände heraufzupräparieren. Die jeweiligen Pulsfolgen sind in Abb. 3.9 graphisch dargestellt. Während der ersten Evolutionszeit dephasieren die Spins mit ihren jeweiligen Quadrupolfrequenzen. Dieser dephasierter Zustand wird während t_m je nach Phase und Pulslänge im Zeeman-Zustand (\hat{I}_z -Operator) oder im Spin-Alignment-Zustand (\hat{T}_{20} -Operator) des Systems gespeichert. Kommt es in der Mischzeit aufgrund von molekularer Reorientierung zu Änderungen der Quadrupolfrequenzen, können solche Spins mit verändertem ω_Q in der zweiten Evolutionszeit nicht refokussiert werden. Durch Detektion des Echos nach der zweiten Evolutionszeit sind die folgenden zwei Korrelationsfunktionen zugänglich [55, 231]:

$$\text{Spin-Alignment-Experiment: } F_2^{\text{ss}}(t_e, t_m) = \langle \sin[\omega_Q(0)t_e] \cdot \sin[\omega_Q(t_m)t_e] \rangle, \quad (3.96)$$

$$\text{Zeeman-Experiment: } F_2^{\text{cc}}(t_e, t_m) = \langle \cos[\omega_Q(0)t_e] \cdot \cos[\omega_Q(t_m)t_e] \rangle. \quad (3.97)$$

Hierbei ist angenommen, dass $t_e \ll \tau \ll t_m$ gilt. Für kleine $\omega_Q t_e$ gilt $\sin(\omega_Q t_e) \approx \omega_Q t_e$, wodurch sich nach Gl. (3.59) mit $\eta \approx 0$ für ersteren Fall eine direkte Proportionalität zu $F_2(t)$, vgl. Gl. (3.2), ergibt.

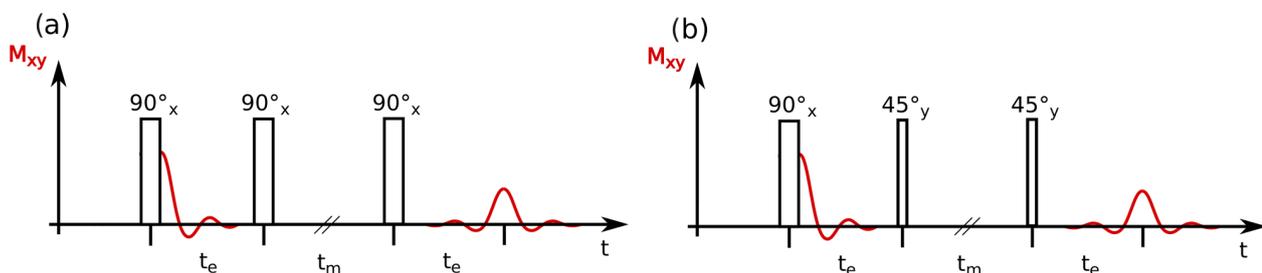


Abb. 3.9: STE-Pulsfolge für (a) das Zeeman-Experiment und (b) das Spin-Alignment-Experiment. Modifiziert aus [220].

Um die zuvor beschriebene Dreipulsfolge auf einen definierten Ausgangszustand der Magnetisierung anzuwenden, kann dieser entweder eine Saturierungs-Pulsfolge aus mehreren 90° -Pulsen oder eine Inversion-Recovery-Pulsfolge aus einem 180° -Puls und einer anschließenden Wartezeit t_d für den Magnetisierungsaufbau vorgelagert werden. Des Weiteren ist es mit der Dreipulsfolge nicht möglich Korrelationsabfälle bei sehr kurzen t_e aufzunehmen, da hier das Echomaximum in der Totzeit auftritt. Durch das Hinzufügen eines vierten um 90° phasenverschobenen 90° -Pulses zur Zeit Δ nach dem dritten Puls kann das Signal in einem weiteren Echo refokussiert werden, welches bei $\Delta + t_e$ auftritt und bei geeigneter Wahl der Echozeiten außerhalb der Totzeit liegt [55, 216].⁵

Das in Abhängigkeit der Mischzeit t_m gemessene Signal kann durch einen Korrelationsabfall auf ein Plateau F_∞ , welches die Restkorrelation darstellt, beschrieben werden, wobei dieser Abfall zusätzlich durch T_1 -Relaxation während der Mischzeit gedämpft wird. Der Korrelationsabfall kann in den meisten Fällen durch eine KWW-Funktion beschrieben werden oder im Fall von einer CC-Verteilung durch eine ML-Funktion, vgl. Gl. (3.18). Somit ergeben sich die folgenden Fitfunktionen:

$$\text{KWW: } F_2(t_m, t_e) = \left[(1 - F_\infty) \exp \left[- \left(\frac{t_m}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right] + F_\infty \right] \cdot \exp \left[- \left(\frac{t_m}{T_1} \right)^{\beta_{\text{SGR}}} \right], \quad (3.98)$$

$$\text{ML: } F_2(t_m, t_e) = \left[(1 - F_\infty) E_{\alpha_{\text{CC}}} \left[- \left(\frac{t_m}{\tau_{\text{CC}}} \right)^{\alpha_{\text{CC}}} \right] + F_\infty \right] \cdot \exp \left[- \left(\frac{t_m}{T_1} \right)^{\beta_{\text{SGR}}} \right]. \quad (3.99)$$

Während die Relaxationsparameter für das Zeeman-Experiment identisch zu jenen aus T_1 -Messungen sind und somit nach vorheriger unabhängiger Bestimmung beim Anpassen der Fitfunktion festgehalten werden können, weichen diese Werte im Spin-Alignment-Experiment davon ab. Stattdessen zerfällt der Spin-Alignment-Zustand mit der Zeitkonstanten $T_{1,Q}$, für die $\left\langle \frac{1}{T_{1,Q}} \right\rangle = 3KJ_2(\omega)$ gilt, und dem Streckungsparameter $\beta_{1,Q}$ [232]. Daher müssen für das Spin-Alignment-Experiment $T_{1,Q}$ und $\beta_{1,Q}$ frei gefittet werden. Beide Werte liegen allerdings in der gleichen Größenordnung wie T_1 und β_{SGR} .

Die resultierende Korrelationszeit τ , der entsprechende Streckungsparameter β_{KWW} bzw. α_{CC} sowie die Restkorrelation F_∞ sind zudem von der Evolutionszeit t_e abhängig [234]. Die Evolutionszeit t_e fungiert als geometrischer Filter der Reorientierungen: Für kurze t_e ist das STE-Experiment nur sensitiv auf größere Änderungen in ω_Q , welche beispielsweise durch Großwinkelsprünge induziert werden. Um Phasenveränderung durch kleine Winkelsprünge zu detektieren, müssen sich mehrere Kleinwinkelsprünge aufakkumulieren, sodass diese Reorientierungen erst bei längeren t_m zum Korrelationsabfall führen. Für hinreichend lange Evolutionszeiten führt dahingegen jeder einzelne Kleinwinkelsprung zum Korrelationsverlust. Im Fall von isotroper Reorientierung und einem einzigen wohldefinierten Winkelsprung φ gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{\tau(t_e \rightarrow \infty)}{\tau(t_e \rightarrow 0)} = \frac{3}{2} \sin^2(\varphi). \quad (3.100)$$

In Abb. 3.10 (a) ist die Evolutionszeitabhängigkeit der Korrelationszeit für verschiedene Sprungwinkel aufgetragen: Während der Verlauf für Tetraedersprünge annähernd konstant ist, zeigt sich

⁵Durch den vierten Puls erfolgt zusätzlich zu dem Echo bei $\Delta + t_e$ ein weiteres Echo bei $\Delta - t_e$. Bei sehr kurzen Evolutionszeiten $t_e \leq 2\mu\text{s}$ kann es passieren, dass beide Echos sich teilweise überlagern.

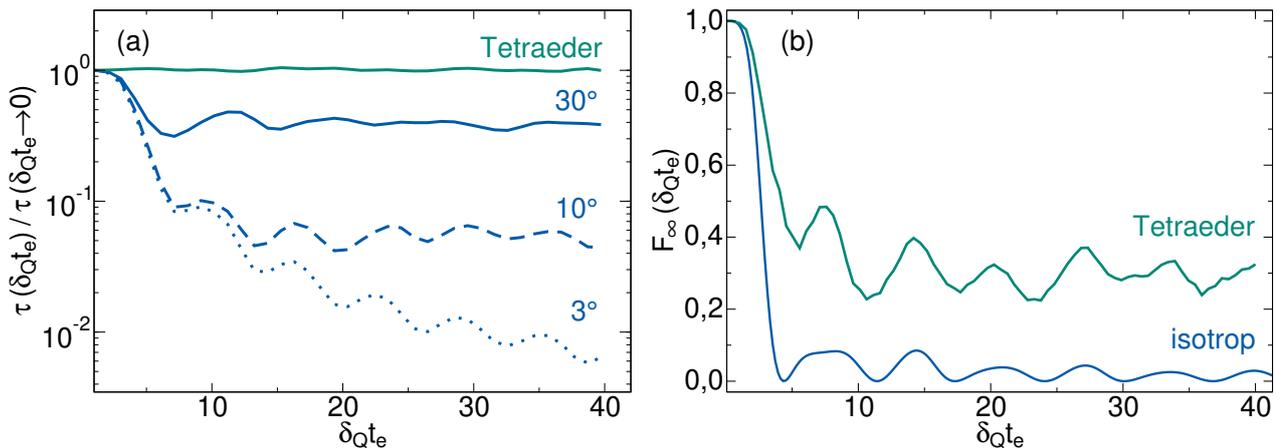


Abb. 3.10: Evolutionszeitabhängige (a) Korrelationszeiten und (b) Restkorrelationen F_∞ aufgetragen über $\delta_Q t_e$. In (a) sind Verläufe von $\tau(t_e)$ für verschiedene Sprungwinkel aufgetragen, normiert auf τ im Grenzfalle von $t_e \rightarrow 0$, die Daten sind entnommen aus [49]. In (b) sind Verläufe von $F_\infty(t_e)$ für isotrope Reorientierung und Tetraedersprünge für das Zeeman-Experiment aufgetragen. Der Verlauf für isotrope Reorientierung wurde dabei über eine Random-Walk-Simulation mit einem Skript, welches von Prof. Dr. Michael Vogel zur Verfügung gestellt wurde, berechnet und der Verlauf für Tetraedersprünge wurde aus [233] entnommen.

für kleinere Sprungwinkel ein Absinken auf verschiedene Plateauhöhen, welche mit abnehmendem φ kleiner werden.

Der Verlauf von $F_\infty(t_e)$ ist dagegen charakteristisch für die Gesamtgeometrie der molekularen Reorientierung. Für lange Evolutionszeiten läuft die Restmagnetisierung auf einen Wert von $F_\infty(t_e \rightarrow \infty) = 1/n$, wobei n die Zahl der möglichen nicht-äquivalenten Orientierungen ist, zwischen denen es Winkelsprünge gibt [235]. In Abb. 3.10 (b) ist F_∞ über $\delta_Q t_e$ beispielhaft für isotrope Reorientierung sowie für Tetraedersprünge aufgetragen. Für isotrope Winkelsprünge und entsprechend für eine isotrope Verteilung von Orientierungen fällt $F_\infty(t_e)$ auf 0 ab, während die Restkorrelation für Tetraedersprünge auf einen Wert von $1/4$ laufen.

Anhand der Variation der Evolutionszeit können somit Aussagen über den vorliegenden Bewegungsmechanismus getroffen werden.

Fourier-Transformation von $^2\text{H-STE}$

Um die Ergebnisse aus STE-Messungen mit anderen Methoden wie FCR oder DS zu vergleichen, können die detektierten Korrelationsabfälle über eine FT auch als Spektraldichte oder Suszeptibilität dargestellt werden. Da die STE-Kurven in der Zeitdomäne mit logarithmisch gewählten Abständen abgetastet werden, ist die Transformation mit dem Fast-Fouriertransformation-Algorithmus nicht möglich. Stattdessen wird der Filon-Algorithmus angewendet [236, 237].

Um Vor- und Nachteile der Suszeptibilitätsdarstellung von STE aufzuzeigen, werden im Folgenden Beispiele der FT von STE-Kurven anhand von Musterdaten, welche aus Gl. (3.98) und systematisch variierten Parametern generiert wurden, diskutiert.

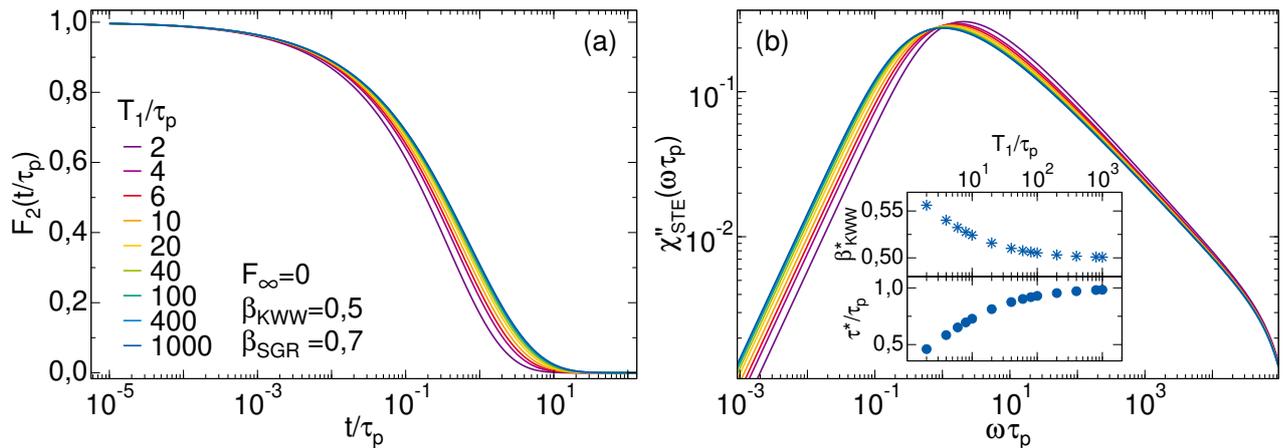


Abb. 3.11: (a) STE-Kurven dargestellt auf einer reduzierten Zeitskala t/τ_p mit den angegebenen Verhältnissen von T_1/τ_p , $F_\infty=0$ und KWW-Streckungsparametern von $\beta_{KWW}=0,5$ für den Korrelationsabfall und $\beta_{SGR}=0,7$ für die Relaxation mit T_1 . (b) Dieselben STE-Daten in Suszeptibilitätsdarstellung χ''_{STE} . Der Inset zeigt die Peakposition τ_p^* normiert auf τ_p und die Breitenparameter β_{KWW}^* der Suszeptibilitäten aufgetragen gegen T_1/τ_p .

Für die Analyse des Einflusses der Dämpfung des Korrelationsabfalls durch SGR sind in Abb. 3.11 (a) STE-Kurven mit verschiedenen Verhältnissen von T_1 zu τ_p über eine reduzierte Zeitskala t/τ_p aufgetragen. Dabei wurden Streckungsparameter von $\beta_{KWW} = 0,5$ und $\beta_{SGR} = 0,7$ gewählt, welche ähnlich zu üblichen experimentellen Werten sind, wobei in diesem Beispiel für die Restkorrelation $F_\infty = 0$ gilt. Bei $T_1 \gg \tau_p$ zeigen die STE-Kurven ausschließlich den Korrelationsabfall, während der Abfall mit abnehmendem Verhältnis T_1/τ_p zu kürzeren Zeiten schiebt.

In Abb. 3.11 (b) sind dieselben Daten via FT und Multiplikation mit ω in Suszeptibilitätsdarstellung gebracht. Da die STE-Abfälle in der Zeitdomäne bei $t/\tau_p = 10^{-5}$ starten, entsteht durch die FT eine Unstetigkeit, welche die Daten im Bereich $\omega\tau_p > 10^4$ verzerrt. Dieser Effekt muss auch im Umgang mit experimentellen Daten berücksichtigt werden. Der Peak der Suszeptibilitäten schiebt mit abnehmendem T_1/τ_p , d. h. mit verstärktem Einfluss der T_1 -Relaxation, zu größeren Frequenzen und ändert sich in seiner Form. Dies kann mit Hilfe der Anpassung von KWW-Funktionen an die Suszeptibilitäten quantifiziert werden. Die resultierenden Peakkorrelationszeiten τ_p^* und Breitenparameter β_{KWW}^* sind im Inset von Abb. 3.11 (b) gegen T_1/τ_p aufgetragen. Sowohl der Wert von τ_p^* als auch von β_{KWW}^* nähern sich mit steigendem T_1/τ_p den tatsächlichen Werten der Korrelationsabfälle. Diese Kurve ändert sich selbstverständlich für andere Werte von β_{KWW} und β_{SGR} . Aufgrund dessen sollte bei der Anwendung dieser Auswertung auf Messdaten vorab betrachtet werden, wie stark die Spektraldichten bzw. Suszeptibilitäten durch T_1 verzerrt werden.

Anhand von Abb. 3.12 soll zudem die Auswirkung von einer Restkorrelation ungleich Null erörtert werden. Hier sind STE-Abfälle in der Zeitdomäne und die zugehörigen Suszeptibilitäten bei $T_1/\tau_p = 20$, $\beta_{KWW} = 0,5$ und $\beta_{SGR} = 0,7$ mit verschiedenen Restkorrelationen $0,0 \leq F_\infty \leq 0,5$ aufgetragen. In der Zeitdomäne äußert sich dies als zusätzliche Stufe, welche mit T_1 abfällt, während sich in der Frequenzdomäne ein zusätzlicher Peak bei $\omega/\tau_p \approx 1/T_1$ ergibt. Die Stufenhöhe in der Zeitdomäne entspricht in der Frequenzdomäne der Fläche unter den Peaks, sodass die Höhe des

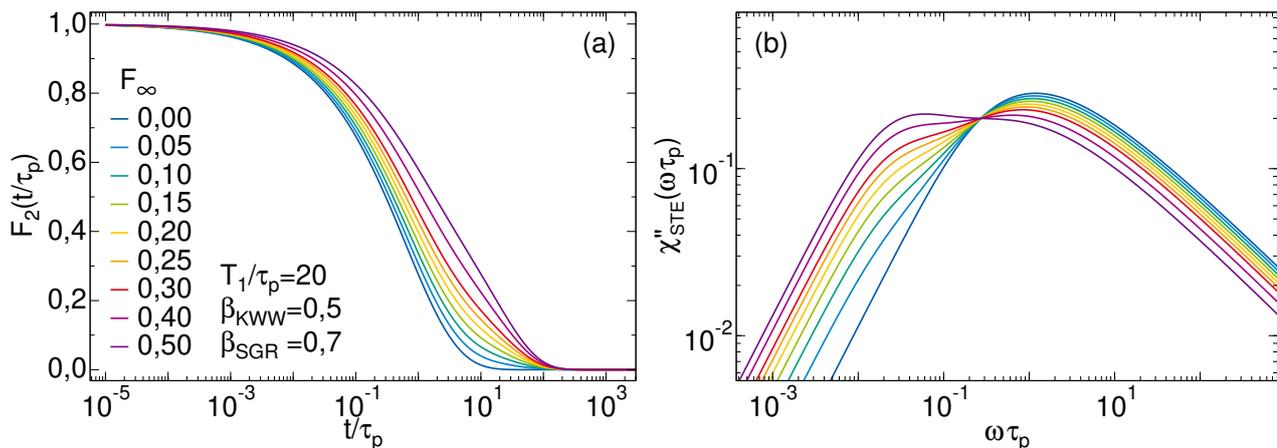


Abb. 3.12: (a) STE-Kurven dargestellt auf einer reduzierten Zeitskala t/τ_p mit den angegebenen Restkorrelationen F_∞ , $T_1/\tau_p=20$ und KWW-Streckungsparametern von $\beta_{\text{KWW}}=0,5$ für den Korrelationsabfall und $\beta_{\text{SGR}}=0,7$ für die Relaxation mit T_1 . (b) Dieselben STE-Daten in Suszeptibilitätsdarstellung χ''_{STE} .

Peaks bei τ_p mit steigendem F_∞ abnimmt. Während die Form des Peaks, welcher zu τ_p gehört, für kleine $F_\infty \leq 0,1$ rund um das Maximum nur wenig beeinflusst wird, führt die Superposition der beiden Beiträge bei größerer Restkorrelation zur Verzerrung der Form und Position. Idealerweise sollten für die FT von STE also Messdaten mit $F_\infty = 0$ oder zumindest $F_\infty \leq 0,1$ verwendet werden.

Was im Vergleich von Abb. 3.12 (a) und (b) zudem auffällt, ist, dass die Stufe der Restkorrelation in der Zeitdomäne nur schwer erkennbar ist, während der zusätzliche Peak in der Frequenz deutlich offensichtlicher ist. Ähnliches gilt auch für den Fall einer Überlagerung von mehreren Korrelationsabfällen, sodass die Darstellung der FT STE als Suszeptibilität einen Vorteil bei der Auswertung dieser bringen kann. Allerdings kann der Einfluss von T_1 in der Zeitdomäne besser durch den Fit berücksichtigt werden, sodass Korrelationszeiten weiterhin aus der Auswertung dieser gewonnen werden sollten.

Die FT von STE-Kurven lässt somit einen direkten Vergleich der Daten zu anderen Methoden, wie DS, FCR oder DLS zu, in welchen häufig Suszeptibilitäten betrachtet werden. Im Falle von vorliegenden ^2H -FCR-Suszeptibilitäten kann somit überprüft werden, ob FTS zwischen den Temperaturbereichen beider Methoden vorliegt, worauf in Kap. 6.1 anhand des Beispiels von IL eingegangen wird. Einen weiteren Vorteil könnte diese Analyse der STE in Falle von mehrkomponentigen Korrelationsabfällen bieten, da diese in der Suszeptibilitätsdarstellung möglicherweise besser visualisiert werden können als in der Zeitdomäne. Auf diesen Aspekt wird bei der Vorstellung von STE-Messergebnissen in Kap. 5.3 näher eingegangen.

3.4.9 Diffusionsmessungen im statischen Feldgradienten

Um mittels NMR Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, kommt ein statischer Feldgradient (SFG) zum Einsatz. Der Gradient \vec{g} wird dabei in z -Richtung angelegt, sodass für die z -Komponente des äußeren Magnetfeldes $B(z) = B_0 + zg(z)$ gilt. Da somit auch die Larmorfrequenz von Kernspins

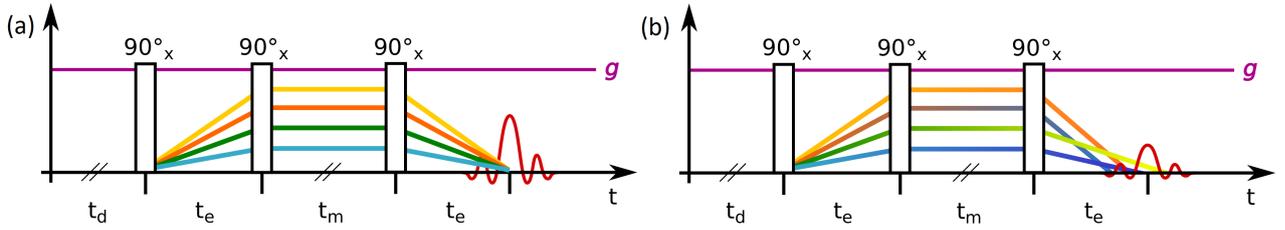


Abb. 3.13: STE-Pulsfolge im SFG die bunten Linien stellen dabei die ortsabhängigen Larmorfrequenzen $\omega_L(z)$ dar. In (a) ist ein Fall ohne Diffusion während t_m dargestellt. (b) zeigt einen Fall mit Diffusion. Die Ortsänderung der Larmor-Frequenz ist dabei als Farbverlauf dargestellt. Entnommen aus nach [220].

im SFG durch ihre Position in Bezug auf den angelegten Gradienten bestimmt wird, ist über $\omega_L(z) = -\gamma B(z)$ die Ortsinformation der Spins zugänglich. Die molekulare Diffusion macht die Larmorfrequenz $\omega_L(z(t))$ dementsprechend zeitabhängig. Um dies zu beobachten, werden Larmorfrequenzen des Spinensembles zu zwei verschiedenen Zeitpunkten miteinander korreliert. Hierzu wird eine STE-Dreipulsfolge mit $90^\circ - t_e - 90^\circ - t_m - 90^\circ - t_e$ verwendet, welche in Abb. 3.13 dargestellt ist.

Während der ersten Evolutionszeit t_e kommt es zur Dephasierung mit den jeweiligen $\omega_L(z)$. Ändert sich wie in Abb. 3.13 (a) während der Mischzeit der Ort der Spins nicht, können alle Spins in der zweiten Evolutionszeit zu einem Echo refokussiert werden. Kommt es zur Diffusion während der Mischzeit, so ist $\omega_L(z)$ in der zweiten Evolutionszeit verändert und entsprechende Spins können nicht refokussiert werden. Das STE-Signal zerfällt aufgrund von freier Diffusion und Relaxationseffekten gemäß

$$M(t_e, t_m) = M_0 \exp\left[-(\gamma g t_e)^2 \cdot D \left(\frac{2}{3} t_e + t_m\right)\right] \exp\left[-\left(\frac{t_m}{T_1}\right)^{\beta_{\text{SGR}}}\right] \exp\left[-\left(\frac{2t_e}{T_2}\right)^{\beta_{\text{SSR}}}\right]. \quad (3.101)$$

Der Faktor $\gamma g t_e = q$ kann als generalisierter Streuvektor q betrachtet werden, der die inverse Längenskala des Experiments bestimmt. Typischerweise liegen die Längenskalen bei der SFG-Diffusometrie je nach betrachtetem Kern, Evolutionszeit und Gradient in der Größenordnung von $q^{-1} \approx 0,1 - 3 \mu\text{m}$.

Neben der Diffusion dämpfen auch SGR und SSR das SFG-STE-Signal. Da es möglich ist, die entsprechenden Relaxationsparameter sowie den Gradienten in unabhängigen Messungen zu bestimmen, können die STE-Abfälle mit nur einem freien Parameter, dem Selbstdiffusionskoeffizienten D , angepasst werden. Bei Beobachtung langsamer Diffusion bei tiefen Temperaturen stört die zusätzliche Dämpfung durch SGR und SSR und begrenzt daher den zugänglichen dynamischen Bereich auf $D \gtrsim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

Durch die Variation von t_e und somit von q kann zudem überprüft werden, ob freie isotrope Diffusion vorherrscht oder ob geometrische Effekte eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der betrachteten Längenskala hervorrufen. Im Fall freier Diffusion kann die Unsicherheit der erhaltenen Diffusionskoeffizienten verringert werden, indem mehrere STE-Abfälle gemessen bei verschiedenen t_e mit einem globalen Diffusionskoeffizienten angepasst werden.

Für alle in dieser Arbeit mittels SFG-NMR-Messungen untersuchten Probensysteme ist die Beschreibung mit dem hier ausgeführten Modell der freien Diffusion ausreichend, sodass an dieser Stelle

keine anderen Diffusionsmodelle vorgestellt werden.

Ein umfassender Überblick über NMR-Messungen im SFG findet sich in [238].

3.5 Dielektrische Spektroskopie

Im Folgenden werden die Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie (DS) vorgestellt, wobei diese dem Buch von Kremer und Schönhals folgen [239], in welchem detaillierte Informationen zu dieser Methode zu finden sind.

Mit der DS kann Reorientierungsdynamik in einem breiten Frequenz- und Temperaturbereich analysiert werden. Hierzu wird meist ein zeitlich veränderliches Wechselfeld $\vec{E}(t)$ an eine Probe angelegt und dessen dielektrische Antwort gemessen. Ohne ein externes Feld sind die elektrischen Dipolmomente \vec{p}_i der Probe im thermischen Gleichgewicht zufällig ausgerichtet. Durch das Anlegen von $\vec{E}(t)$ richten sich die elektrischen Dipolmomente nach diesem aus und es kommt zu einer Polarisation $\vec{P}(t)$ des Materials, welche sich aus der Summe der mikroskopischen Dipolmomente \vec{p}_i im Volumen V zusammensetzt:

$$\vec{P}(t) = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i(t) = (\varepsilon^*(t) - 1) \varepsilon_0 \vec{E}(t). \quad (3.102)$$

Hier ist ε_0 die Permeabilität des Vakuums und $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ die komplexe Permeabilität mit Realteil ε' und Imaginärteil ε'' .

Die Dipolmomente \vec{p}_i können in induzierte und permanente Dipolmomente unterteilt werden, welche eine Verschiebungs- bzw. Orientierungspolarisation verursachen. Hier ist die Reorientierung der letzteren, die auch als $\vec{\mu}_i$ bezeichnet werden, im Wechselfeld $\vec{E}(t)$ von Interesse. Ihr Relaxationsprozess von einer Auslenkung zurück ins thermische Gleichgewicht findet aufgrund von molekularen Fluktuationen statt und kann im Fall einer linearen Antwort durch folgende Korrelationsfunktion beschrieben werden:

$$F(t) = \frac{\sum_{ij} \langle \mu_i(0) \mu_j(t) \rangle}{\sum_{ij} \langle \mu_i(0) \mu_j(0) \rangle}. \quad (3.103)$$

Unter Vernachlässigung der Kreuzterme mit $i \neq j$ ergibt sich

$$F(t) = \frac{1}{N\mu^2} \sum_i \frac{\langle \mu \cos[\theta_i(0)] \mu \cos[\theta_i(t)] \rangle}{\langle \cos^2[\theta_i(0)] \rangle} = \frac{\langle \cos[\theta(0)] \cos[\theta(t)] \rangle}{\langle \cos^2[\theta(0)] \rangle}, \quad (3.104)$$

wobei θ der Winkel zwischen der Orientierung des Dipolmoments und dem externen elektrischen Feld ist. Dies entspricht einer Korrelationsfunktion $F_1(t)$ des ersten Legendre-Polynoms $P_1(\cos \theta) = \cos \theta$. In komplexen Systemen wie dynamisch asymmetrischen Mischungen kann es allerdings notwendig sein, auch den Einfluss von Kreuztermen zu berücksichtigen [240].

Anhand des FDT können dynamische Prozesse wie die Strukturrelaxation oder Sekundärrelaxationen einer Flüssigkeit mittels DS-Messungen charakterisiert werden. Neben diesen können verschiedene andere für diese Methode spezifische Prozesse in DS-Spektren auftreten, z. B. der sogenannte Debye-Prozess, der die Relaxation transienter supramolekulare Strukturen beschreibt [241,

242] oder Polarisation durch das Anlagern von Ladungsträgern an Grenzflächen. Bei Letzterem unterscheidet man zwischen der Ladungshäufung an der Grenzfläche zwischen Elektroden und Probenmaterial, der sogenannten Elektrodenpolarisation, und an Grenzflächen innerhalb der Probe, sogenannten Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)-Prozessen. Letztere treten in inhomogenen Materialien wie beispielsweise in Silikaporen auf und können unter Umständen in höheren Signalbeiträgen als jenen der Strukturrelaxation resultieren. Zudem wird auch die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} in der DS beobachtet. Insbesondere für Flüssigkeiten in Confinement ergeben sich somit komplexe DS-Spektren, aus welchen es meist schwierig und manchmal unmöglich ist, die Dynamik der eingeschlossenen Flüssigkeit zu extrahieren [243].

Allgemein können DS-Spektren durch eine Kombination aus Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} und unter Umständen mehreren HN-Funktionen beschrieben werden, wobei diese über die Wahl der Breitenparameter auch zu Debye-, CD- oder CC-Funktionen vereinfacht werden können, vgl. Kap. 3.1. So ergibt sich folgende Fitfunktion für die komplexe Permeabilität

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{i\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega} + \sum_n \frac{\Delta\varepsilon_n}{\left[1 + (i\omega\tau_{HN,n})^{\beta_{HN,n}}\right]^{\alpha_{HN,n}}}. \quad (3.105)$$

Hier ist ε_∞ das Hochfrequenzlimit, welches durch die Verschiebungspolarisation der Elektronenhüllen gegenüber der Atomkerne entsteht, was auf einer Zeit von $\sim 10^{-11}$ s abläuft und somit gegenüber der relevanten experimentellen Zeitskala instantan erfolgt. $\Delta\varepsilon$ beschreibt die dielektrische Stärke der jeweiligen Prozesse und folgt für einfache Prozesse einem Curie-Gesetz.

Häufig wird der Imaginär- bzw. Verlustteil des DS-Spektrums $\varepsilon''(\omega)$ analysiert, in welchem die verschiedenen Prozesse als Peaks auftreten. Allerdings liefert hier im Gegensatz zum Realteil $\varepsilon'(\omega)$ die Leitfähigkeit einen Beitrag, welcher die zu untersuchenden Prozesse unter Umständen überlagert. Um dies zu umgehen, kann anstelle von $\varepsilon''(\omega)$ auch die leitfähigkeitsfreie Ableitung des Realteils analysiert werden

$$\varepsilon'_{der}(\omega) = -\frac{\pi}{2} \frac{d\varepsilon'(\omega)}{d \ln(\omega)}. \quad (3.106)$$

Näherungsweise entspricht diese Darstellung den Verlustspektren $\varepsilon''(\omega)$, wobei die Leitfähigkeit unterdrückt wird und somit langsame Relaxationsprozesse besser analysiert werden können. Für die Anpassungen von ε'_{der} wird die Ableitung der für die entsprechenden Fitfunktion berücksichtigt.

3.5.1 Isochrone DS-Messungen

Neben der Charakterisierung von dynamischen Prozessen kann die dielektrische Spektroskopie auch dazu verwendet werden, Phasenübergänge zu detektieren. Zu diesem Zweck werden isochrone Messungen der dielektrischen Konstante $\varepsilon'(T)$ bei einer festen Frequenz ω_{iso} und einer geeigneten Abkühl- und Aufheizrate durchgeführt. Diese Methode wurde bereits erfolgreich angewandt, um Phasenübergänge in verschiedenen Systemen wie Tensiden [244], Flüssigkristallen [245, 246] und Wasser in Confinement [151, 152] zu untersuchen. Zur Bestimmung von Schmelzprozessen macht man sich zunutze, dass ein Phasenübergang zu einem Sprung in $\varepsilon'(T)$ in isochronen Messungen bei einer geeigneten Frequenz ω_{iso} führt, da sich die Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon'(\omega_{iso})$ in der flüssigen und der kristallinen Phase aufgrund ihrer verschiedenen Reorientierungsdynamik und effektiven Dipolmomenten unterscheiden. Genauer gesagt erfordert die Analyse, dass im flüssigen Zustand

$1/\tau(T) \gg \omega_{\text{iso}}$ und im Kristall $1/\tau(T) \ll \omega_{\text{iso}}$ gilt. Zusätzliche Stufen in $\varepsilon'(T)$ treten auf, wenn dynamische Prozesse durch das Zeitfenster des Experiments schieben, d. h. wenn $1/\tau(T) = \omega_{\text{iso}}$ zutrifft.

4 Experimentelle Details der verwendeten Messmethoden

Im folgenden Kapitel werden Aufbau und experimentelle Details der verwendeten Messmethoden dargelegt. Im Speziellen wird auf NMR-Messungen in Festfeld-, SFG- und FCR-Spektrometern sowie DS eingegangen.

4.1 NMR-Messungen im Festfeld

Für NMR-Messungen im homogenen Magnetfeld wurden verschiedene Spektrometer mit Magnetfeldstärken zwischen 2,1 T und 7,1 T verwendet, deren Magnetfeld B_0 jeweils durch eine supraleitende Spule erzeugt wird. Zusätzlich zur supraleitenden Spule gibt es in manchen der für diese Arbeit verwendeten NMR-Versuchsaufbauten weitere Spulen im Inneren der B_0 -Spule. Diese sogenannten Shim-Spulen können bei richtiger Einstellung etwaige Magnetfeldinhomogenitäten der B_0 -Spule ausgleichen.

Zum Temperieren der Proben wird bei den meisten der verwendeten Festfeldspektrometern ein Kryostat in die Bohrung des Magneten eingebracht, in welchem der Probenraum entweder passiv über einen sekundären Kühlkreislauf oder mittels direkten Durchflusses von Gas gekühlt oder erwärmt wird. Hierzu wird kaltes Stickstoffgas oder Raumluft durch eine Heizspirale temperiert, wobei die Heizleistung durch einen PID-Regler gesteuert wird. Der auf diese Weise zugängliche Temperaturbereich liegt zwischen 90 K und 380 K, wobei sich die Temperatur auf eine relative Genauigkeit von $\pm 0,2$ K und eine absolute Genauigkeit von 1 K einstellen ließ. Die Temperatur der Probe lässt sich mittels eines PT100 Platin-Temperatursensors mit Vierpunktmessung, der nahe der Probe angebracht ist, überprüfen.

Die Messelektronik, welche zur Erzeugung von RF-Pulsen und zur Detektion von NMR-Signalen verwendet wird, ist an allen verwendeten Spektrometern ähnlich aufgebaut und wurde über die Software *Darmstadt Magnetic Resonance Instrument(ation) Software* (DAMARIS) gesteuert.

Typische instrumentelle Parameter

Im Folgenden werden die typischen instrumentellen Werte der verschiedenen NMR-Messungen im Festfeld aufgeteilt nach untersuchten Kernen aufgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ ^1H -Messungen im Festfeld wurden im Spektrometer *Hans-Martin* bei einer ^1H -Larmor-Frequenz von $\omega_L = 2\pi \cdot 91,18$ MHz durchgeführt. Dabei wurden mittels Saturation-Recovery-Pulsfolge mit FID-Detektion bei schneller Dynamik und mit HE-Detektion bei langsamer Dynamik

SGR-Zeiten und Spektren bestimmt, wobei die 90°-Puls­längen etwa 1 μs betru­gen. Des Weiteren wurden im Spektrometer *R2-D2* mittels FID-Detek­tion hochauflö­sende ^1H -Spek­tren bei Raumtempe­ratur auf­ge­nom­men. Das Spektrometer besitzt eine ^1H -Resonanz­fre­quenz von $\omega_L = 2\pi \cdot 200,04 \text{ MHz}$ und ermög­licht eine Auflö­sung von etwa 4-9 Hz Linienbreite bei 90°-Puls­längen von 10 μs .

^{19}F -NMR Analog zu den ^1H -Festfeldmessungen wurden auch ^{19}F -Messungen im Festfeld im Spektrometer *Hans-Martin* durch­ge­führt, wobei sich ledig­lich die Fre­quenz zu $\omega_L = 2\pi \cdot 85,79 \text{ MHz}$ ändert.

^2H -NMR ^2H -Messungen im Festfeld wurden zum Großteil in zwei vergleichbaren Spektrometern *Schering* und *Mathilda* mit ^2H -Fre­quenzen von $\omega_L = 2\pi \cdot 46,70 \text{ MHz}$ bzw. $\omega_L = 2\pi \cdot 46,14 \text{ MHz}$ durch­ge­führt. Dabei wurden mittels Saturation-Recovery-Pulsfolge mit SE-Detek­tion SGR-Zeiten sowie ^2H -Spek­tren bestimmt und bei STE-Studien die STE-Puls­sequenz mit zusätzlicher SE-Detek­tion verwendet. Die 90°-Puls­längen bewegten sich zwischen 1,5 μs und 3,5 μs , wobei bei tiefen Tempe­raturen die 90°-Puls­längen immer unter 2,5 μs gehalten wurden, um eine Anregungs­breite zu gewähr­leis­ten, welche für die statischen ^2H -Spek­tren geeignet ist. Die SE-Zeiten betru­gen 15-20 μs . Zudem wurden in *Berta* und *Hans-Martin* bei ^2H -Larmor-Fre­quenzen von $\omega_L = 2\pi \cdot 24,86 \text{ MHz}$ bzw. $\omega_L = 2\pi \cdot 14,00 \text{ MHz}$ SGR-Messungen mit Puls­längen von $\approx 2,5 \mu\text{s}$ bzw. $\approx 4 \mu\text{s}$ durch­ge­führt sowie in *R2-D2* bei Raumtemperatur und einer Larmor-Fre­quenz von $\omega_L = 2\pi \cdot 30,71 \text{ MHz}$ mit Puls­längen von $\approx 30 \mu\text{s}$ Spek­tren auf­ge­nom­men.

^{17}O -NMR ^{17}O -Festfeldmessungen wurden analog zu ^2H -Messungen in den Spektrometern *Sche­ring* und *Mathilda* durch­ge­führt, welche ^{17}O -Larmor-Fre­quenzen von $\omega_L = 2\pi \cdot 41,25 \text{ MHz}$ bzw. $\omega_L = 2\pi \cdot 40,75 \text{ MHz}$ auf­wei­sen. Dabei wurden mittels Saturation-Recovery-Pulsfolge mit HE-Detek­tion SGR-Zeiten sowie ^{17}O -Spek­tren bestimmt, wobei die 90°-Puls­länge etwa 2,8 μs betrug. Bei Tempe­raturen knapp unterhalb des T_1 -Minimums wurde mit denselben Puls­folgen ledig­lich die Zentrallinie selektiv angeregt, wofür die Leistung des Pulssignals um etwa zwei Größenordnungen abgeschwächt wurde.

4.2 NMR-Messungen im statischen Feldgradienten

Um NMR-Messungen im SFG vorzunehmen, kann die Probe ins Streufeld eines supra­leitenden Festfeldmagneten gebracht werden. Um größere Gradienten zu erzeugen, können zwei supra­lei­tende Spulen in Anti-Helmholz-Konfiguration angeordnet werden: Zwischen den zwei gegenläufig strom­durch­flossenen Spulen entsteht so ein Bereich mit starken Gradienten bis zu 180 T/m. Eine solche Anordnung liegt in den zwei baugleichen SFG-Spektrometern, *Oxford* und *Magnex*, vor. Die Probe kann hier mit Hilfe eines Schrittmotors in Schritten von 0,83 μm bzw. 1 μm positioniert werden.

In Abb. 4.1 (a) sind das Feldprofil und der zugehörige Gradient von *Magnex* gegen die Position im Magneten aufgetragen. Um das Feldprofil zu erhalten, wurde dieses mit einer Hallsonde abge­fah­ren. Das Gradientenprofil lässt sich durch numerisches Ableiten des Feldprofils berechnen. Für jeden Wert der magnetischen Flussdichte und somit für jede Anregungs­fre­quenz gibt es jeweils zwei

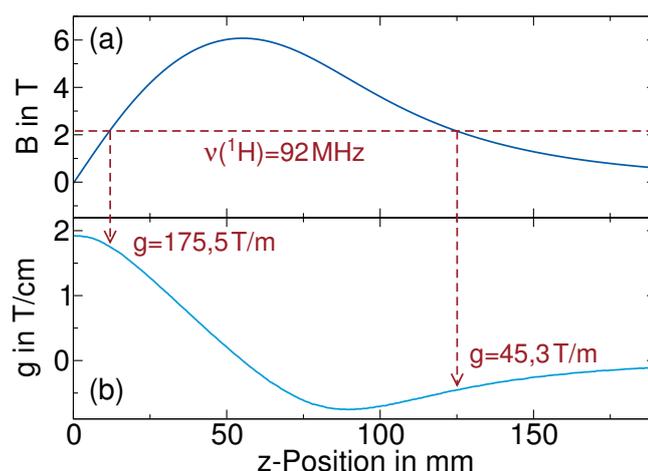


Abb. 4.1: (a) Magnetfeld- und (b) Gradientenprofil von *Magnex* aufgetragen über die z -Position im Spektrometer. Das Profil ist um die 0-Position punktsymmetrisch. Die rote horizontale Linie markiert die Feldstärke einer ^1H -Larmor-Frequenz von $\omega_L = 2\pi \cdot 92 \text{ MHz}$, die beiden vertikalen Linien die beiden zugehörigen z -Positionen mit großem Gradienten $g = 175,5 \text{ T/m}$ und kleinem Gradienten $g = 45,3 \text{ T/m}$.

Positionen im Feldprofil, welche unterschiedlich starke Gradienten aufweisen. Dies ist beispielhaft für eine ^1H -Resonanzfrequenz von 92 MHz eingezeichnet. Die beiden zugehörigen z -Positionen werden dabei als großer und kleiner Gradient bezeichnet. Um den Gradienten an bestimmten Positionen möglichst genau zu bestimmen, wurden alle Positionen regelmäßig mit Bulk- H_2O oder $-\text{D}_2\text{O}$ kalibriert, für welche der Diffusionskoeffizient sehr genau bekannt ist [247].

Um die Probe an die richtige Position für Anregungen bei einer bestimmten Frequenz zu bringen, wurde jeweils eine Positionsmessung vorgenommen. Die Probe wird mit Hilfe des Schrittmotors durch das Feldprofil gefahren und die gemessenen Signalamplituden gegen die Position aufgetragen. Da manche Proben Isotope enthalten, deren gyromagnetische Verhältnisse sehr ähnlich sind, kann es im Gradienten passieren, dass nicht nur eine Sorte von Isotopen angeregt wird. Daher wird anhand der Positionsmessung sichergestellt, dass an einer Position nur der gewünschte Kern zum Signal beiträgt. Eine solche Messung ist beispielhaft in Abb. 4.2 für eine Probe, welche sowohl ^1H - als auch ^{19}F -Kerne beinhaltet, bei einer Anregungsfrequenz von 92 MHz zu sehen. Hier wurde Signal von beiden Kernen detektiert und es kommt zu einer Überlagerung der beiden Anregungsbereiche, welche jeweils der Probendicke von 4 mm entsprechen. Um einen Überlapp der Signalbeiträge zu vermeiden, wurde in solchen Fällen stets an Positionen am Rand der Anregungsbereiche von ^1H - und ^{19}F -Signal gemessen.

Typische instrumentelle Parameter

Im Folgenden werden die typischen instrumentellen Werte der verschiedenen NMR-Messungen im SFG für die untersuchten Kerne aufgeführt.

^1H -NMR ^1H -Diffusionsmessungen im SFG wurden in den Spektrometern *Oxford*, *Magnex* und *Hans-Martin* durchgeführt. Die ersten beiden Spektrometer weisen wie oben beschrieben ei-

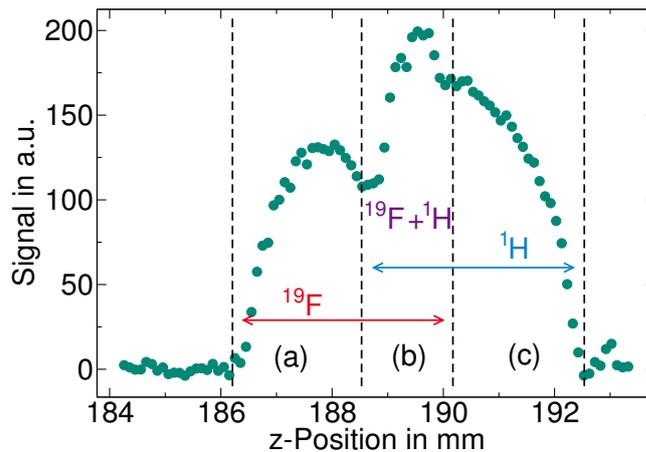


Abb. 4.2: Signalstärke einer Probe, welche sowohl ^1H - als auch ^{19}F -Kerne beinhaltet, im SFG von *Oxford* bei einer Resonanzfrequenz von $\omega_L = 2\pi \cdot 92$ MHz in Abhängigkeit der z-Position der Probe. Die Probe enthält sowohl ^1H - als auch ^{19}F -Kerne, sodass Signal beider Kerne detektiert wird. Von links nach rechts gibt es zunächst Bereich (a), in dem lediglich ^{19}F -Signal detektiert wird, Bereich (b), in welchem sich ^{19}F - und ^1H -Signal überlagern, und abschließend Bereich (c), in welchem nur ^1H -Signal beiträgt. Die Bereiche von ^{19}F - und ^1H -Signal (dargestellt durch die Pfeile) stimmen dabei in der Breite mit dem Innendurchmesser der NMR-Röhrchen von 4 mm überein.

ne Anti-Helmholz-Anordnung der Spulen auf, wodurch besonders starke Gradienten entstehen, während bei *Hans-Martin* im Streufeld des homogenen Feldes mit schwächeren Gradienten gearbeitet wurde. In *Oxford* wurde bei einer ^1H -Larmor-Frequenz von $\omega_L = 2\pi \cdot 92,00$ MHz in Gradienten zwischen $g = 54,3$ T/m und $52,4$ T/m sowie $179,0$ T/m gemessen, in *Magnex* ebenfalls bei $\omega_L = 2\pi \cdot 92,00$ MHz aber in einem Gradienten von $175,5$ T/m und in *Hans-Martin* bei $\omega_L = 2\pi \cdot 78,75$ MHz in einem Gradienten von $9,6$ T/m. Dabei wurde die STE-Pulsfolge verwendet mit 90° -Pulsängen zwischen $0,5 \mu\text{s}$ und $1,5 \mu\text{s}$.

^{19}F -NMR Analog zu den ^1H -Diffusionsmessungen im SFG wurden auch die ^{19}F -Diffusionsmessungen in den Spektrometern *Oxford* und *Hans-Martin* durchgeführt. In *Oxford* wurde bei einer ^{19}F -Larmor-Frequenz von ebenfalls $\omega_L = 2\pi \cdot 92,00$ MHz in Gradienten zwischen $g = 57,5$ T/m und $55,9$ T/m gemessen und in *Hans-Martin* bei $\omega_L = 2\pi \cdot 74,08$ MHz ebenfalls in einem Gradienten von $9,6$ T/m. Dabei wurde die STE-Pulsfolge verwendet mit 90° -Pulsängen zwischen $0,5 \mu\text{s}$ und $1,5 \mu\text{s}$.

^2H -NMR ^2H -Diffusionsmessungen im SFG wurden im Spektrometer *Magnex* bei einer ^2H -Larmor-Frequenz von $\omega_L = 2\pi \cdot 23,00$ MHz in einem Gradienten von $g = 148,1$ T/m durchgeführt oder bei $2\pi \cdot 24,87$ MHz in einem Gradienten von $140,3$ T/m. Dabei wurde die STE-Pulsfolge verwendet mit 90° -Pulsängen von etwa $1,5 \mu\text{s}$.

^{17}O -NMR ^{17}O -Diffusionsmessungen im SFG wurden im Spektrometer *Magnex* bei einer ^{17}O -Larmor-Frequenz von $\omega_L = 2\pi \cdot 21,95 \text{ MHz}$ in einem Gradienten von $g = 72,8 \text{ T/m}$ durchgeführt. Dabei wurde die STE-Pulsfolge verwendet mit 90° -Pulslängen von etwa $1,5 \mu\text{s}$.

4.3 Field-Cycling-NMR

Ein FCR-Spektrometer besitzt im Gegensatz zu den oben beschriebenen Festfeldmagneten keine supraleitende Spule, sondern besteht aus einem Elektromagneten. Durch das Regeln des Stromflusses durch die Hauptspule kann das Magnetfeld über mehrere Größenordnungen variiert werden. Das verwendete FCR-Spektrometer *FC1* wurde im Rahmen von mehreren Abschlussarbeiten bzw. Promotionen aufgebaut und maßgeblich erweitert [220, 248–251].

Die Schwierigkeit dabei einen großen Frequenzbereich mit FCR abzudecken, besteht darin, ein Setup zu kreieren, welches sowohl sehr kleine als auch sehr große Magnetfelder zuverlässig produzieren kann sowie schnell zwischen diesen schalten kann. Die Schaltzeiten liegen im vorliegenden Fall bei etwa 1 ms, wodurch Messungen auf SGR-Zeiten beschränkt sind, welche einige Millisekunden oder länger sind.

Der zugängliche Bereich an Magnetfeldern ist dabei durch eine endliche Kühlleistung für die Hauptspule nach oben auf maximal 0,7 T für das Evolutions- bzw. Vorpolarisationsfeld begrenzt, was einer ^1H -Frequenz von $\nu = 30 \text{ MHz}$ entspricht. Zu kleinen Feldern hin ist der zugängliche Bereich zum einen durch die eingesetzte Stromquelle beschränkt, zum anderen muss viel Aufwand betrieben werden, um etwaige Störungen auszugleichen. Hierzu ist der Aufbau von weiteren sogenannten Kompensationsspulen umgeben. Diese sorgen bei richtiger Einstellung für die Kompensation etwaiger störender Magnetfelder wie dem Erdmagnetfeld.

Zur Erzeugung des Detektionsfeldes, welches für ein möglichst großes Signal bei der Detektion sorgen soll, wird die Hauptspule mit der jeweiligen Maximalleistung der Stromquelle verwendet. Da das Detektionsfeld in der Regel nur vergleichsweise kurz eingestrahlt wird, kann dieses auch größer als 0,7 T sein, ohne die Hauptspule zu überhitzen.

FC1 kann mit zwei verschiedenen Stromquellen betrieben werden: Zum einen gibt es eine selbst entwickelte Stromquelle, welche selbst relativ kleine Magnetfelder stabil produzieren kann, sodass sie insbesondere für kleine Feldstärken zum Einsatz kommt. Insbesondere können durch eine aktive Feldregelung mit diesem Setup sogar Felder mit ^1H -Frequenzen zwischen 1 kHz und 3 Hz angesteuert werden [252].

Zum anderen kommt eine getaktete Stromquelle von *Siemens Healthcare* zum Einsatz, welche ursprünglich für medizinische Anwendungen im Bereich der Magnetischen-Resonanz-Tomographie (MRT) entwickelt wurde. Mit dieser Stromquelle können besonders große Magnetfelder produziert werden und als Detektionsfeld eingesetzt werden. Dies ist besonders vorteilhaft für die Detektion bei kleinem Signal, etwa durch wenig Probenmaterial oder der Betrachtung von Kernen mit geringem gyromagnetischem Verhältnis γ , wie z. B. ^2H -Kernen.

Der verwendete Probenkopf ist ein Durchflussprobenkopf, welcher für Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur bis zu 420 K mit beheizter Druckluft und für Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur mit temperiertem Stickstoffgas betrieben wird.

Typische instrumentelle Parameter

Im Folgenden werden die typischen instrumentellen Werte der verschiedenen NMR-Messungen im *FC1*-Spektrometer aufgeführt. Für die Stärke der Evolutions- und Detektionsfelder muss dabei zwischen den beiden Stromquellen unterschieden werden, wobei die Magnetfeldstärken im Folgenden jeweils in ^1H -Frequenzen angegeben werden.

Die Bandbreite an Magnetfeldern, welche mit der selbst entwickelten Stromquelle in dieser Arbeit genutzt wurden, geht von 30 MHz bis 1 kHz, wobei ein Detektionsfeld von bis zu 41 MHz zum Einsatz kam. Die in dieser Arbeit verwendeten Evolutionsfelder für die *Siemens*-Stromquelle bewegen sich zwischen 30 MHz und 10 kHz, während ein Detektionsfeld von 80 MHz verwendet wurde. Die Pulslängen unterscheiden sich für die Betrachtung verschiedener Kerne bei entsprechend unterschiedlichen Detektionsfeldern und betragen $\approx 1,0 \mu\text{s}$ für ^1H - und ^{19}F - und $\approx 3,0 \mu\text{s}$ für ^2H -Kerne.

4.4 Dielektrische Spektroskopie

Für DS-Messungen wird ein elektrisches Wechselfeld an die Probe angelegt und die Antwort auf diese Störung gemessen. Hierzu wird ein hochauflösendes Spektrometer *Alpha-N high resolution dielectric analyzer* des Herstellers *Novocontrol* verwendet. Dabei wurde ein Frequenzbereich zwischen 10^{-2} Hz und 10^7 Hz angesteuert, wofür die Software *WinDETA* ebenfalls von *Novocontrol* genutzt wurde.

Das Probenmaterial befindet sich in der Probenzelle, bestehend aus einem Plattenkondensator. Die verwendeten Probenzellen weisen kreisförmige Platten eines Durchmessers von $d = 18$ mm und Plattenabstände zwischen 0,25 mm und 0,44 mm auf. Zum Temperieren der Probe befindet sich der Probenkopf in einen Kryostaten, in welchem die Temperaturregelung durch einen temperierten Strom von Stickstoffgas erfolgt, was eine Genauigkeit von $\pm 0,5$ K ermöglicht. Die Messungen wurde bei Temperaturen zwischen 130 K und 300 K durchgeführt, wobei die Messreihen in der Regel von kalten zu warmen Temperaturen erfolgten.

4.5 Auswertung der Messdaten

Alle NMR- und DS-Messungen wurden mit Hilfe des von Dr. Dominik Demuth entwickelten Auswerteprogramm *nmreval* ausgewertet [49]. Zur Darstellung der Daten wurde *Xmgrace* verwendet.

5 Wasser in Silikaconfinement

Wie in Kap. 2.3 erörtert, weist Wasser in Confinement eine Vielzahl interessanter dynamischer Eigenschaften auf, welche allerdings noch nicht vollständig verstanden sind. Insbesondere die Natur des Übergangs in der Temperaturabhängigkeit der Wasserdynamik von einem fragilen Verhalten bei hohen Temperaturen zu einem Arrhenius-Verhalten mit Aktivierungsenergie von 0,5 eV bei tiefen Temperaturen ist in der Literatur intensiv diskutiert [10, 18, 29, 109]. Dieser findet im Temperaturbereich des *no-man's lands* von Bulkwasser statt, in welchem auch für die Bulkflüssigkeit ein FST postuliert wurde [3]. Daher stellt sich die Frage, inwiefern die Eigenschaften von Wasser in Confinement jene von Bulkwasser widerspiegeln und somit Rückschlüsse auf das Verhalten im *no-man's lands* zulassen.

Hier wird die Dynamik von Wasser zunächst im Silikaconfinement MCM-41 mit Porendurchmesser von 2,1 nm untersucht, in welchem die Kristallisation vollständig unterdrückt ist. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf dem Übergang in der Temperaturabhängigkeit und wie sich die dynamischen Signaturen insbesondere die zugrunde liegende Korrelationszeitenverteilung infolgedessen ändern. Darauf aufbauend soll näher untersucht werden, ob es sich beim Tieftemperaturprozess von Wasser in Confinement um eine strukturelle Relaxation oder einen lokalen Sekundärprozess handelt und ob diese Terminologie hier überhaupt angewendet werden kann.

Im nächsten Schritt wird Wasser in größeren Silikaporen mit Durchmessern von 2,8 nm und 5,4 nm untersucht, in welchen es zu partieller Kristallisation kommt und somit flüssiges Wasser am Porenrand und kristallines in der Porenmitte koexistieren. Dabei sind durch die beiden unterschiedlichen Porengrößen die Eisanteile sowie die Absenkung des Schmelzpunktes T_m verschieden. Die Eisphase, die sich innerhalb der Poren bildet, ist vermutlich eine gestörte Eisphase mit Schichten aus hexagonalem und kubischem Eis [30, 148]. Anhand der beiden Proben soll sowohl der Einfluss der partiellen Kristallisation auf die dynamischen Eigenschaften der verbleibenden flüssigen Wasserrandschicht als auch die Dynamik der gestörten Eisphase untersucht werden.

Schließlich wird Wasser in Silikamaterial mit Oberflächenmodifizierung untersucht, wobei die Ergebnisse der nativen Silikaporen zum Vergleich herangezogen werden, um den Einfluss der Modifizierungen zu isolieren. Hierzu werden mesoporöse Silikaporen mit Aminosäuren funktionalisiert, um gut definierte biomimetische Confinements zu erzeugen. Im Einzelnen werden Alanin, Glutaminsäure oder Lysin an die inneren Silika-Oberflächen gebunden. Dabei dient 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) als Linker zwischen den Silanolgruppen und den Aminosäuren. Die Auswahl der Funktionalisierungen variiert sowohl in den Beiträgen zur Ladung der inneren Oberfläche als auch in der Flexibilität der Seitenkette, da Alanin eine neutrale Methylgruppe als Rest hat, während Glutaminsäure und Lysin Reste mit Ketten aus drei bzw. vier Kohlenstoffatomen mit einer sauren bzw. basischen Endgruppe aufweisen. Zum Vergleich wird die Wasserdynamik auch in Silikaporen, die nur durch APTES-Linker modifiziert wurden, untersucht. Trotz der unterschiedlichen funktionellen Gruppen weisen alle untersuchten Materialien ähnliche Porendurchmesser von

~6 nm auf. Daher sind diese Materialien gut geeignet, um Veränderungen in der Wasserdynamik, die durch die Wechselwirkung mit spezifischen Aminosäuren entstehen, zu untersuchen. Da das Einbringen zusätzlicher Modifizierungen der Oberfläche den pH-Wert des Wassers im Confinement verändern kann, werden die Proben dahingehend charakterisiert. Um mögliche Änderungen aufgrund des pH-Wertes von anderen Effekten der Oberflächenmodifikationen zu trennen, wird daher der Einfluss des pH-Wertes auf die Reorientierungsdynamik von eingeschlossenem Wasser untersucht, indem der pH-Wert von Wasser in nativen Poren systematisch variiert wird.

Die Wasserdynamik in den verschiedenen Proben soll in einem möglichst großen Temperaturbereich charakterisiert werden. Allerdings ist keine einzelne Methode in der Lage, die Dynamik von Wasser in Confinement von Raumtemperatur bis zu tiefen Temperaturen des stark unterkühlten Zustands zu verfolgen. Zudem ist es schwierig, die Formen von Korrelationsfunktionen oder dynamischen Suszeptibilitäten von Wasser in Confinement zu bestimmen. So wird beispielsweise die niederfrequente Flanke des dielektrischen Verlustpeaks häufig durch zusätzliche Prozesse verdeckt, die z. B. mit der heterogenen Struktur von Confinementproben zusammenhängen [120, 134].

Um die Wasserdynamik in den nativen Silikaconfinements verschiedener Größe sowie den mit Aminosäuren oberflächenmodifizierten Poren umfassend zu charakterisieren, wird deshalb eine Kombination aus NMR- und DS-Methoden angewendet. Über ^2H -NMR-Relaxationszeitmessungen ist dabei die Reorientierungsdynamik auf Zeitskalen zwischen 10^{-12} s und 10^{-6} s zugänglich, insbesondere können durch frequenzabhängige FCR-Messungen zusätzlich Informationen über die zugrunde liegende Verteilung von Korrelationszeiten gewonnen werden. Darüber hinaus bieten ^2H -STE-Messungen einen direkten Zugang zu Korrelationsfunktionen der langsameren Dynamik bei tieferen Temperaturen auf der Zeitskala von 10^{-5} s bis ~ 10 s sowie zu Informationen über den zugrunde liegenden Bewegungsmechanismus. Mit dem verwendeten DS-Equipment sind Korrelationszeiten im Bereich von 10^{-5} s bis 10 s sowie Informationen über die Form der Suszeptibilitäten zugänglich. Somit kann durch die Kombination dieser Methoden ein umfassendes Bild der dynamischen Eigenschaften von Wasser in Confinement mit Korrelationszeiten über zwölf Größenordnungen gewonnen werden.

5.1 Eigenschaften von Wasser in nativem Silikaconfinement

Im Folgenden werden die verwendeten Proben mit unmodifiziertem Silikamaterial vorgestellt. Hierbei wird in Kürze auf den Herstellungsprozess und die Charakterisierung der Materialien eingegangen und deren Eigenschaften werden dargestellt. Anschließend wird die Probenpräparation dargelegt und abschließend das Phasenverhalten von Wasser in den Silikaporen diskutiert.

5.1.1 Charakterisierung des nativen Silikamaterials

Das reine, unmodifizierte Silikapulver bestehend aus SiO_2 mit Silanolgruppen an der Oberfläche wird im Folgenden auch als natives Silikamaterial bezeichnet. In dieser Arbeit wird natives Silikaconfinement aus zwei verschiedenen Syntheseverfahren verwendet: *mobile composition of matter no. 41* (MCM-41) und *Santa Barbara Amorphous-15* (SBA-15). Beide Materialien stellen ein hartes Confinement mit starren Wänden dar, bei denen zylindrische Poren mit Durchmessern im Nanometerbereich in einer hexagonalen Struktur angeordnet sind, vgl. Abb. 5.1. Dabei weisen MCM-41-Poren mit Durchmessern zwischen 2 nm und 6,5 nm in der Regel kleinere Confinementgrößen auf als SBA-15-Poren mit Durchmessern zwischen 4 nm und 15 nm. Die Porenwandstärke ist mit 3,1 nm bis 6,4 nm bei SBA-15 deutlich größer, was diese Materialien beständiger gegenüber hydrothermischen und mechanischen Einflüssen macht [130]. Allerdings können die Wände von SBA-15 eine Mikroporosität aufweisen [253].

Die verwendeten MCM-41-Materialien wurden vom Arbeitskreis von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky, *Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie, TU Darmstadt*, zur Verfügung gestellt und von Dr. Martin Brodrecht synthetisiert. Das grundlegende Herstellungsverfahren ist in [255] beschrieben, während die Synthesedetails der Materialien in [135] dargelegt sind. Zur Herstellung der Silikaporenstrukturen wird das durch Selbstorganisation zylindrisch angeordnete Templatmaterial (Alkyltrimethylammoniumbromid) verwendet, um welches das Silikamaterial gegeben wird. Anschließend wird das Templat mittels Kalzinierung herausgebrannt, sodass lediglich die Silikaporenstrukturen zurückbleiben. Dies wird anhand von ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-*magic angle spinning* (MAS)-Spektren überprüft. Der resultierende Durchmesser der Poren kann durch Anpassung des Templatmaterials eingestellt werden. Hier wird die Anzahl an Kohlenstoffatomen der Alkylkette variiert: Für die in dieser Arbeit untersuchten MCM-41-Materialien wurden dabei zehn und vierzehn Kohlenstoffatome verwendet, was in Porendurchmessern von 2,1 nm bzw.

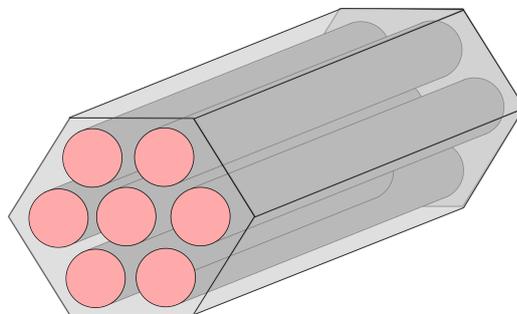


Abb. 5.1: Schematische Darstellung von hexagonal angeordneten zylindrischen Silikaporen. Entnommen aus [254].

Tab. 5.1: Porenvolumen, -durchmesser sowie Schmelztemperatur von internem Eis der verwendeten nativen Silikaporen MCM-2,1 nm, MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm [135].

Probe	Porenvolumen V_p in cm^3g^{-1}	Porendurchmesser d in nm	Schmelztemperatur T_m in K
MCM-2,1 nm	0,34	2,1	–
MCM-2,8 nm	0,70	2,8	219
SBA-5,4 nm	0,58	5,4	258

2,8 nm resultiert. Im Folgenden werden die beiden verwendeten Materialien als MCM-2,1 nm und MCM-2,8 nm bezeichnet. Da die tatsächliche Porengröße auch bei gleichem Ausgangsmaterial von Charge zu Charge leicht variieren kann, werden alle Proben des gleichen Typs aus derselben Charge hergestellt. Zusätzlich wurde ein SBA-15-Material untersucht, welches bei *Sigma-Aldrich* erworben wurde und im Folgenden als SBA-5,4 nm bezeichnet wird.

Die Charakterisierung aller verwendeten Silikamaterialien wurde von Dr. Martin Brodrecht vorgenommen, nähere Details hierzu können in [82, 135, 136, 256] nachgelesen werden. Hierbei wurden verschiedene Eigenschaften der Silikamaterialien untersucht: Anhand von Rasterelektronenmikroskopie wurden die Partikelgrößen von MCM-2,1 nm und MCM-2,8 nm auf $1\ \mu\text{m}$ bzw. $400\ \text{nm}$ abgeschätzt. Dies bestimmt die Länge der vorliegenden Poren, welche aber aufgrund der sphärischen Form der Partikel eine Verteilung aufweist. Bei Stickstoffabsorptionsmessungen werden N_2 -Absorptions- bzw. -desorptionsisotherme aufgenommen, aus welchen sich über verschiedene Methoden Eigenschaften der Poren bestimmen lassen. Mittels der Gurvich-Methode werden massenbezogene spezifische Porenvolumina und mit Hilfe der Barrett-Joyner-Halenda- sowie der nichtlokale Dichtefunktionaltheorie-Analyse Porendurchmesser berechnet. Allerdings ergeben sich aus den letzteren beiden Methoden Ungenauigkeiten in den Porendurchmessern, da sie diese jeweils unter- bzw. überschätzen. Deshalb wurde für die Durchmesser je ein Mittelwert beider Methoden gebildet [136]. Die resultierenden spezifischen Porenvolumina V_p und -durchmesser d der hier untersuchten nativen Silikaporen sind in Tab. 5.1 dargestellt. Hier ist anzumerken, dass der ermittelte Porendurchmesser der Neucharakterisierung der SBA-15-Pore sich mit $5,4\ \text{nm}$ leicht von dem vom Hersteller angegebenen Wert $d = 6,0\ \text{nm}$ unterscheidet. Anhand von Partikelgröße, welche die Länge der Poren bestimmt, und Porendurchmessern wird klar, dass die Länge der Poren den Durchmesser um mehrere Größenordnungen übersteigt.

5.1.2 Probenpräparation

Zur Untersuchung der Wasserdynamik in Silikaconfinement werden Proben für NMR- sowie DS-Messungen hergestellt. Das Vorgehen bei der Präparation wird im Folgenden beschrieben.

NMR-Proben

Zur Präparation der Proben für NMR-Messungen wurden etwa $40\text{-}50\ \text{mg}$ der jeweiligen Silikapulver in NMR-Röhrchen aus Borosilikatglas mit einem Durchmesser von $5\ \text{mm}$ der Firma *Wilmad* gefüllt. Diese wurden mit Hilfe eines Elektrolysebrenners verjüngt. Die verjüngten Röhrchen mit

Probenmaterial wurden anschließend für mindestens vier Tage bei 10^{-5} mbar getrocknet, sodass ein wohldefiniertes Ausgangsgewicht des trockenen Silikamaterials für die Befüllung mit Wasser bestimmt werden konnte. Ein ähnlicher Trocknungsprozess wurde bereits in vorangegangenen Studien verwendet und empfohlen [47, 82, 254]. Direkt nach der Trocknung wurden die Silikaporen, entsprechend des ermittelten Porenvolumens, zu 80 % bis 90 % mit D_2O befüllt. Von einer Befüllung zu 100 % wurde abgesehen, um überschüssiges Wasser außerhalb der Poren zu vermeiden. Dieses ändert nachweislich [135] zwar nichts an der Rotationsdynamik des Wassers im Poreninneren, erschwert allerdings die Auswertung der Messdaten. Tatsächlich konnte trotz einer Befüllung zu lediglich 90% bei mehreren Proben externes Wasser nachgewiesen werden. Das verwendete D_2O mit einer Reinheit von 99,9% wurde bei *Sigma Aldrich* erworben. Im Anschluss wurden die Probenröhrchen ohne Zeitverzögerung luftdicht abgeschmolzen, wobei das Probenmaterial währenddessen mittels eines Bades aus flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Zur Equilibrierung der Wasserverteilung in den Poren wurde vor Beginn der Messungen mindestens drei Tage gewartet.

Über den gesamten Zeitraum der Messreihen wurden die abgeschmolzenen Proben regelmäßig gewogen, um zu überprüfen, ob diese Undichtigkeiten aufweisen.

DS-Proben

Zur Präparation der DS-Proben wurde das Silikapulver zunächst analog zur Präparation NMR-Proben bei 10^{-5} mbar getrocknet. Anschließend wurden die Poren entsprechend ihres Porenvolumens zu 90 % mit D_2O befüllt und für mindestens eine Woche in einem luftdichten Gefäß gelagert, um eine equilibrierte Wasserverteilung innerhalb der Poren sicherzustellen. Danach wurde das befeuchtete Pulver in eine DS-Messzelle gefüllt, welche mit einem Dichtungsring von der Umgebungsluft abgeschlossen ist.

5.1.3 Phasenverhalten von Wasser in nativem Silikaconfinement

Um das Phasenverhalten von D_2O in den nativen Silikaporen mit verschiedenen Durchmessern zu betrachten, wurden isochrone DS-Messungen durchgeführt. Bei den Messungen wurde eine Frequenz von $\omega_{iso} = 2\pi \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ verwendet und die Proben wurden von 300 K auf 170-130 K abgekühlt, bevor sie mit einer Rate von 5 K/min wieder auf 300 K aufgeheizt wurden. Abbildung 5.2 (a) zeigt die Dielektrizitätskonstanten $\epsilon'(T)$ von D_2O in nativen Silikaporen mit Durchmessern von 2,1 nm, 2,8 nm und 5,4 nm, die während des Heizvorgangs gemessen wurden, während in Abb. 5.2 (b) die entsprechenden Ableitungen nach der Temperatur $d\epsilon'(T)/dT$ zu sehen sind. Hier zeigen sich die Stufen in $\epsilon'(T)$ als Peaks, was zu einer besseren Visualisierung dieser führt. Zunächst werden die Ergebnisse für Wasser in SBA-5,4 nm betrachtet, in denen bekanntermaßen ein Phasenübergang stattfindet: DSC-Messungen weisen für diese Probe einen Schmelzpeak von internem Eis bei 258 K auf [135]. Dementsprechend zeigt die isochrone Messung einen deutlichen Sprung in $\epsilon'(T)$ und einen Peak in $d\epsilon'(T)/dT$ bei 258 K. Darüber hinaus gibt es eine kleine Stufe/einen kleinen Peak im Temperaturbereich um 220 K, in dem die Wasserdynamik auf experimenteller Zeitskala ist. Diese Signatur ist allerdings über einen breiten Temperaturbereich verschmiert, da sie Beiträge von mehreren dynamischen Prozessen beinhaltet, welche von der koexistierenden flüssigen und kristallinen Phase in den Poren stammen [115, 151].

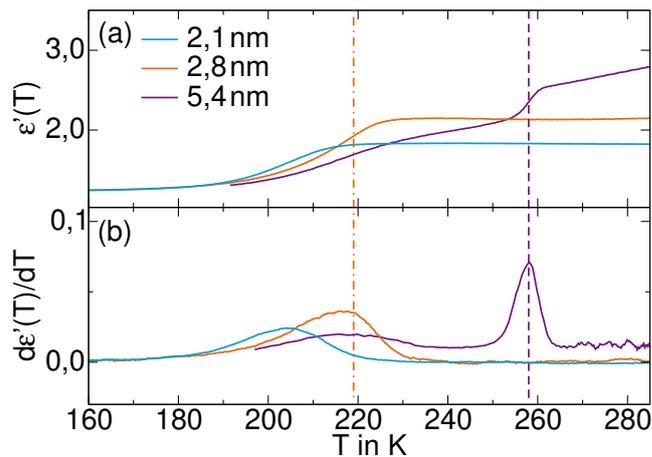


Abb. 5.2: Ergebnisse isochroner DS-Messungen bei einer Frequenz von $\omega_{\text{iso}} = 2\pi \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ an D_2O in nativen Silikaporen mit Durchmessern von 2,1 nm, 2,8 nm bzw. 5,4 nm, aufgenommen bei einer Heizrate von 5 K/min: (a) Dielektrizitätskonstante $\epsilon'(T)$ und (b) Ableitung der Permittivität nach der Temperatur $d\epsilon'(T)/dT$. Die gestrichelte und die Strichpunktlinie zeigen die mittels DSC bestimmten Schmelztemperaturen $T_{\text{m, int. Eis}} = 258 \text{ K}$ und 219 K von Eis in den Silikaporen mit Durchmessern von 5,4 nm bzw. 2,8 nm [135].

Für D_2O in MCM-2,8 nm wird eine Stufe bzw. ein Peak bei 219 K beobachtet, welcher durch das Schmelzen von internem Eis entsteht und in seiner Position mit Ergebnissen aus DSC-Messungen übereinstimmt [135]. Diese Stufe bzw. dieser Peak ist allerdings zusätzlich überlagert von Beiträgen, die daher rühren, dass bei $T > 200 \text{ K}$ auch dynamische Prozesse die Zeitskala der isochronen Messung kreuzen.

In MCM-2,1 nm wird nur eine kleine Stufe in $\epsilon'(T)$ bei $T \approx 205 \text{ K}$ beobachtet und dementsprechend zeigt $d\epsilon'(T)/dT$ einen einzelnen Peak. Diese Effekte sind zu erwarten, da der mit der Wasserreorientierung verbundene dielektrische Hauptprozess $P1$ bei dieser Temperatur ω_{iso} kreuzt, vgl. Abb. 5.3 in Kap. 5.2. Ein weiterer Peak, der auf einen Phasenübergang zurückzuführen ist, wird in dieser Probe nicht beobachtet. Ein gefrierender Wasseranteil würde nur dann unentdeckt bleiben, wenn er klein wäre und sein Schmelzen in der Nähe von 205 K stattfände, so dass die entsprechende Stufe und der Peak unter den Signaturen verborgen wären, die durch die Reorientierung des Wassers bei diesen Temperaturen hervorgerufen werden. In einer früheren DSC-Studie wurde jedoch kein Gefrieren/Schmelzen von Wasser in den 2,1 nm großen Poren beobachtet [135]. Somit zeigen die dielektrischen und kalorimetrischen Messungen durchweg, dass die Kristallisation in den Silikaporen mit einem Durchmesser von 2,1 nm effektiv unterdrückt wird.

Die Schmelztemperaturen des internen Eises in den größeren Poren sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Die porengrößenabhängige Schmelzpunktabenkung von Wasser in Silikaconfinement kann mit Hilfe einer modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben werden, welche berücksichtigt, dass eine Grenzschicht an der Silikawand nicht gefriert [9, 145].

In den isochronen Messungen aller drei nativen Silikaconfinements wurde bei 273 K kein zusätzlicher Schmelzpeak festgestellt. So kann sichergestellt werden, dass sich in den DS-Proben kein externes Eis befindet, welches zusätzliche Beiträge zu den dielektrischen Spektren liefert. Die

Auswirkungen, welche die Existenz von externem bulkartigem Eis auf die DS-Ergebnisse von Wasser in Confinement hat, werden im Anhang in Kap. B näher beleuchtet.

5.2 Dynamik von unterkühltem Wasser in Silikaconfinement

Im Folgenden wird die Dynamik von unterkühltem Wasser in Confinement im System von MCM-2,1 nm untersucht, in welchem die Kristallisation von Wasser vollständig unterdrückt werden kann. So können die Effekte des Confinements zunächst unabhängig von partieller Kristallisation, welche das System noch komplexer macht, untersucht werden. Ein Augenmerk liegt hierbei auf dem in Kap. 2.3 vorgestellten Übergang in der Temperaturabhängigkeit von Wasser in Confinement und den damit einhergehenden Charakteristika wie der Form der Korrelationszeitenverteilung. Hierzu wurden im Rahmen der Thesis DS- und ^2H -STE-Messungen von D_2O in MCM-2,1 nm durchgeführt und gemeinsam mit Ergebnissen aus FCR-Studien von Dr. Max Weigler analysiert. Durch die Kombination der DS-, STE- und FCR-Studien kann die Dynamik des unterkühlten Wassers über einen weiten Temperaturbereich verfolgt werden und insbesondere die Form der zugrunde liegenden Suszeptibilität analysiert werden. Die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse wurden zum Großteil bereits in [257] veröffentlicht.

5.2.1 DS-Messungen

In Abb. 5.3 (a) sind die dielektrischen Verlustspektren $\epsilon''(\omega)$ von D_2O in MCM-2,1 nm aufgetragen, welche mehrere Relaxationsprozesse zeigen. Der schnellste Prozess *P1* weist einen gut aufgelösten Peak auf, dessen Position ω_{max} sich beim Abkühlen zu niedrigeren Frequenzen verschiebt, während seine Höhe ϵ''_{max} geringfügig abnimmt. Der langsamste Prozess *P3* erscheint im gezeigten Temperaturbereich lediglich als Niederfrequenzflanke.

In Anlehnung an frühere DS-Studien [134, 258, 259] wird dieser als MWS-Prozess identifiziert. Der Prozess *P2* kann zwischen 170 K und 190 K als schwacher Relaxationspeak beobachtet werden, während er bei tiefen Temperaturen den zugänglichen Frequenzbereich verlässt und bei höheren Temperaturen eine Schulter des niederfrequenten Prozesses darstellt. Zusätzlich zu *P1-P3* gibt es

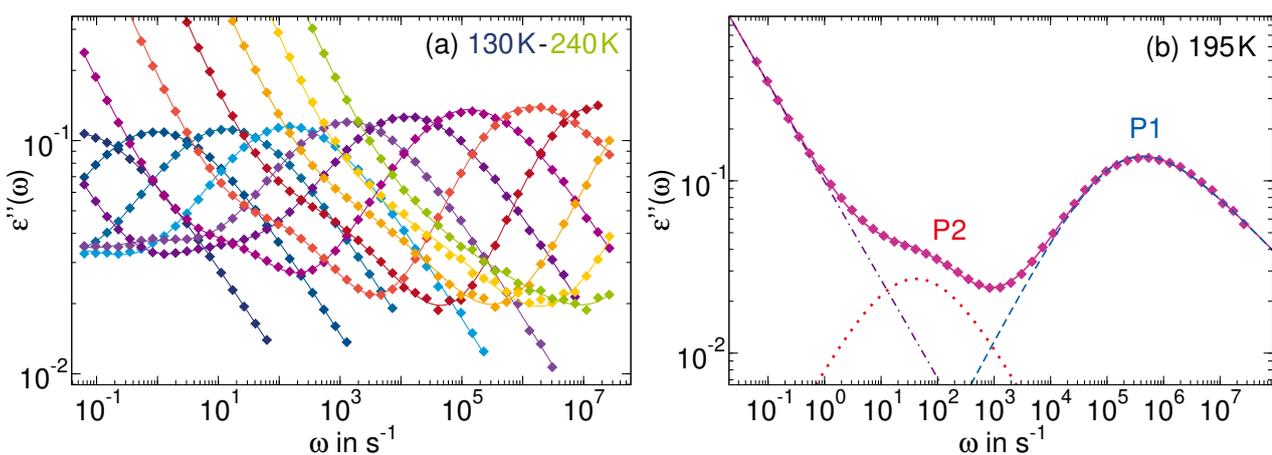


Abb. 5.3: Dielektrischer Verlust $\epsilon''(\omega)$ von D_2O in MCM-2,1 nm (a) bei Temperaturen zwischen 130 K und 240 K, dargestellt in 10 K-Schritten und (b) bei 195 K. Die Linien sind Anpassungen an die Daten, welche im Text näher beschrieben werden.

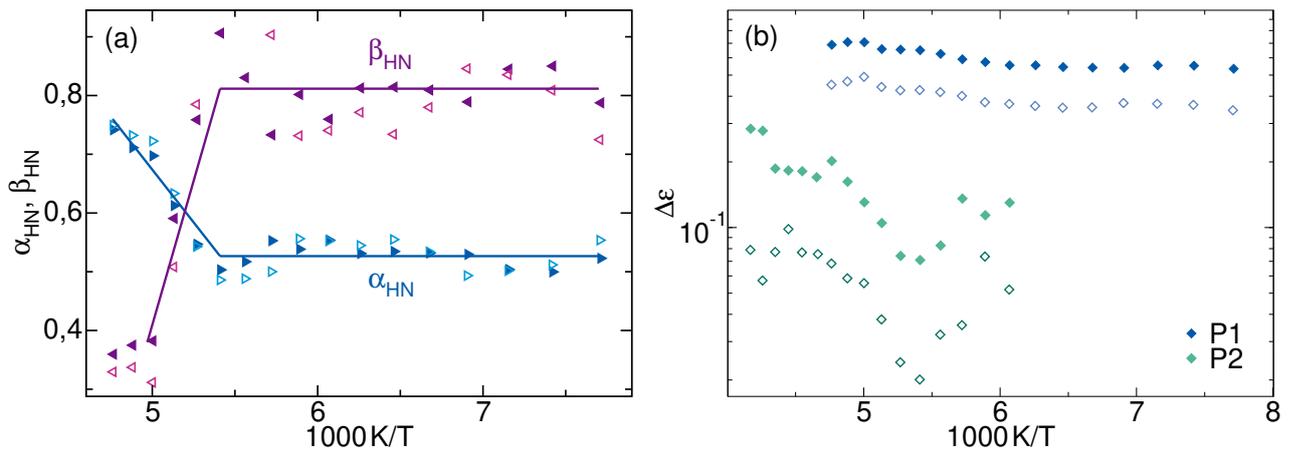


Abb. 5.4: HN-Fitparameter der Anpassungen aus Abb. 5.3 (gefüllte Symbole) sowie aus einer zweiten, von der ersten unabhängigen DS-Messung (offene Symbole): (a) Breitenparameter α_{HN} und β_{HN} von $P1$. Die Linien dienen der Blickführung. (b) Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ von $P1$ und $P2$.

bei tiefen Temperaturen einen hochfrequenten Beitrag in Form eines EW, der, wie anhand der identischen Temperaturabhängigkeit zu urteilen, vermutlich mit $P1$ zusammenhängt, obwohl dieser in früheren DS-Arbeiten als separater, schwacher und schneller Relaxationsprozess identifiziert wurde [109]. Für die Analyse der dielektrischen Spektren werden diese zum einen gefittet und zum anderen reskaliert.

Die dielektrischen Spektren lassen sich mit einer Überlagerung eines Gleichstrom-Leitfähigkeitsbeitrags, einer HN-Funktion für $P1$ und CC-Funktionen für $P2$ und $P3$ anpassen, deren Summen in Abb. 5.3 (a) als Linien dargestellt sind. In Abb. 5.3 (b) sind beispielhaft die Beiträge von $P1$ und $P2$ bei 195 K dargestellt. Sowohl für $P2$ als auch für $P3$ ist die Niederfrequenzflanke nicht zugänglich, was eine Analyse der Form dieser Beiträge erschwert.

In Abb. 5.4 (a) sind die HN-Breitenparameter von $P1$ dargestellt. Sie sind für $T \leq 190$ K temperaturunabhängig mit $\alpha_{\text{HN}} \approx 0,53$ und $\beta_{\text{HN}} \approx 0,80$, was annähernd einer symmetrischen CC-artigen Form entspricht, während α_{HN} oberhalb dieser Temperatur zunimmt und β_{HN} abnimmt, wodurch sich $P1$ einer asymmetrischen CD-artigen Form annähert.

Der CC-Breitenparameter von $P2$ schwankt im betrachteten Temperaturbereich um 0,5, während für $P3$ $\alpha_{\text{CC}} \approx 0,57$ gilt. In Abb. 5.4 (b) sind die Relaxationsstärken $\Delta\varepsilon$ von $P1$ und $P2$ aufgetragen. In der linearen Auftragung vom Inset in Abb. 5.5 ist zu erkennen, dass $\Delta\varepsilon$ von $P1$ bei Temperaturen bis zu 160 K konstant ist und anschließend mit steigender Temperatur leicht zunimmt. Ein solches Verhalten von $\Delta\varepsilon(T)$ wird auch für den JG- β -Prozess von Glasbildnern bei T_g beobachtet [29, 260]. Die Relaxationsstärke von $P2$ ist dagegen deutlich schwächer und unterliegt Schwankungen in der Temperatur, da dieser Prozess sich durch die Überlagerung von $P1$ und $P3$ nur schwer zuverlässig parametrisieren lässt.

In Abb. 5.4 sind zusätzlich Ergebnisse aus einer zweiten DS-Messreihe gezeigt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Hierzu wurde separat eine zweite Probe präpariert. Für die Präparationen wurden die in Kap. 5.1.2 beschriebenen Trocknungs- und Füllprotokolle angewendet und D_2O und MCM-41 aus identischen Chargen verwendet. Auch die Temperaturprotokolle der DS-Messreihe

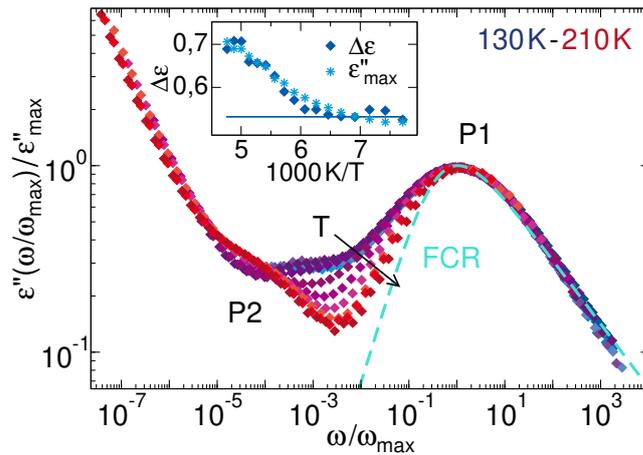


Abb. 5.5: Dielektrischer Verlust $\varepsilon''(\omega)$ von Wasser in MCM-2,1 nm bei Temperaturen zwischen 130 K und 210 K, reskaliert auf das Peakmaximum von $P1$, dessen Position durch $\omega_{\max} = 1/\tau_p$ und ε_{\max} charakterisiert ist. Zum Vergleich ist zudem die Suszeptibilität, welche aus ^2H -FCR-Messungen [257] ermittelt wurde, auf die Peakposition von $P1$ reskaliert als gestrichelte Linie dargestellt. Der Inset zeigt einen Zoom auf $\Delta\varepsilon$ von $P1$ zusammen mit dem Skalierungsfaktor ε''_{\max} .

waren identisch: Die Probe wurde schnell abgekühlt und die Datensätze von tiefen zu hohen Temperaturen gemessen. Ein analoges Fitprozedere führte zu den resultierenden Fitparametern in Abb. 5.4 und 5.7 (a) (unausgefüllte Symbole) und zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der ersten Messreihe. Insbesondere die Korrelationszeiten und Breitenparameter von $P1$ stimmen für beide Messreihen sehr gut überein. Für alle Relaxationsprozesse $P1$ - $P3$ ist $\Delta\varepsilon$ in der ersten Messreihe hingegen größer als in der zweiten Messreihe. Diese Diskrepanz ist auf eine etwas unterschiedliche Probenfüllung der dielektrischen Messzellen zurückzuführen.

Alternativ können die dielektrischen Spektren mittels einer Reskalierung von ω auf $\omega_{\max} = 1/\tau_p$ und von ε'' auf ε''_{\max} von $P1$ analysiert werden, welche zu einer Masterkurve mit Überlagerung der Peakpositionen von $P1$ führt, siehe Abb. 5.5 (a). Die hierzu verwendeten Peakkorrelationszeiten sind in Abb. 5.7 dargestellt und werden später diskutiert, während die aus der Reskalierung erhaltenen Werte ε''_{\max} im Inset von Abb. 5.4 (b) gut mit $\Delta\varepsilon$ von $P1$ übereinstimmen. Die Masterkurve $\varepsilon''(\omega/\omega_{\max})/\varepsilon''_{\max}$ zeigt, wie anhand der HN-Breitenparameter erwartet, dass $P1$ unterhalb von ~ 190 K eine temperaturunabhängige und nahezu symmetrische Form hat. Im Bereich $T \leq 160$ K, in welchem zusätzlich die Höhe des Peaks konstant ist, gilt für $P1$ somit FTS. Auch im Temperaturbereich oberhalb von ~ 190 K bleibt die Steigung auf der Hochfrequenzflanke von $P1$ weiterhin konstant bei $\alpha_{\text{HN}} \cdot \beta_{\text{HN}} \approx 0,27$, sodass die Steigung dieser für Temperaturen oberhalb von 200 K fixiert wird. Allerdings verschmälert sich die Suszeptibilität auf der Niederfrequenzflanke ab ~ 190 K mit zunehmender Temperatur, was sich im steigenden Breitenparameter α_{HN} widerspiegelt. Etwas oberhalb von 200 K scheint die Steigung der Niederfrequenzflanke sich allerdings einem Plateau anzunähern. Diese Beobachtungen sind mit Ergebnissen aus FCR-Studien konsistent: Hier zeigte die Hochfrequenzflanke sowohl in ^1H - als auch in ^2H -Messungen für die Temperaturen $T > 210$ K, bei denen sie im Messfenster ist, eine Steigung von $\alpha_{\text{HN}} = 0,85$ bzw. 0,86. Bei Temperaturen, bei denen die Niederfrequenzflanke im Messfenster ist, weist diese eine Steigung

von $\alpha_{\text{HN}} \cdot \beta_{\text{HN}} \approx 0,34$ bzw. 0,4 auf. Wie in Abb. 5.5 (a) zu erkennen ist, passt diese Form der FCR-Suszeptibilität annähernd zur Form des DS-Peaks von *P1* bei 210 K. Die geringen Differenzen zwischen der spektralen Form in NMR und DS könnte auf den unterschiedlichen Einfluss von Kreuzkorrelationen in diesen Experimenten zurückzuführen sein [261, 262]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Suszeptibilität von unterkühltem Wasser in Confinement somit von einer annähernd symmetrischen (CC-artigen) Tieftemperaturform zu einer stark asymmetrischen (CD-artigen) Hochtemperaturform entwickelt.

5.2.2 ^2H -STE-Messungen

Um die Verteilung der Korrelationszeiten und die Form der Suszeptibilität von D_2O in MCM-2,1 nm auch bei tiefen Temperaturen mit ^2H -NMR zu untersuchen, wurden ^2H -STE-Messungen bei 155 K und 160 K durchgeführt. Dabei kam das Zeeman-Experiment zum Einsatz, worüber ein direkter Zugang zur Autokorrelationsfunktion $F_2^{\text{cc}}(t_m)$ der Reorientierung der O–D-Bindungen der Wassermoleküle möglich ist. Als Evolutionszeit wurde $t_e = 5 \mu\text{s}$ verwendet. Die so gewonnenen Korrelationsabfälle sind in Abb. 5.6 (a) über die Mischzeit t_m aufgetragen.

Die STE-Abfälle lassen sich dabei sowohl durch die Verwendung von KWW-, vgl. Gl. (3.98), als auch von ML-Funktionen, vgl. Gl. (3.99), beschreiben, wobei sich jeweils eine geringe Restkorrelation von $F_\infty \approx 0,1$ zeigt. Die Anpassungen durch KWW-Funktionen ergeben Breitenparameter von $\beta_{\text{KWW}} = 0,4$. Die KWW-Funktionen wurden bereits in früheren STE-Studien an Wasser in Silikaconfinement verwendet [122, 135] und entsprechen in der Frequenzdomäne asymmetrisch verbreiterten Suszeptibilitäten. Dagegen wurde in den DS-Messungen bei diesen Temperaturen eine symmetrisch verbreiterte CC-artige HN-Funktion für den dynamischen Prozess des Was-

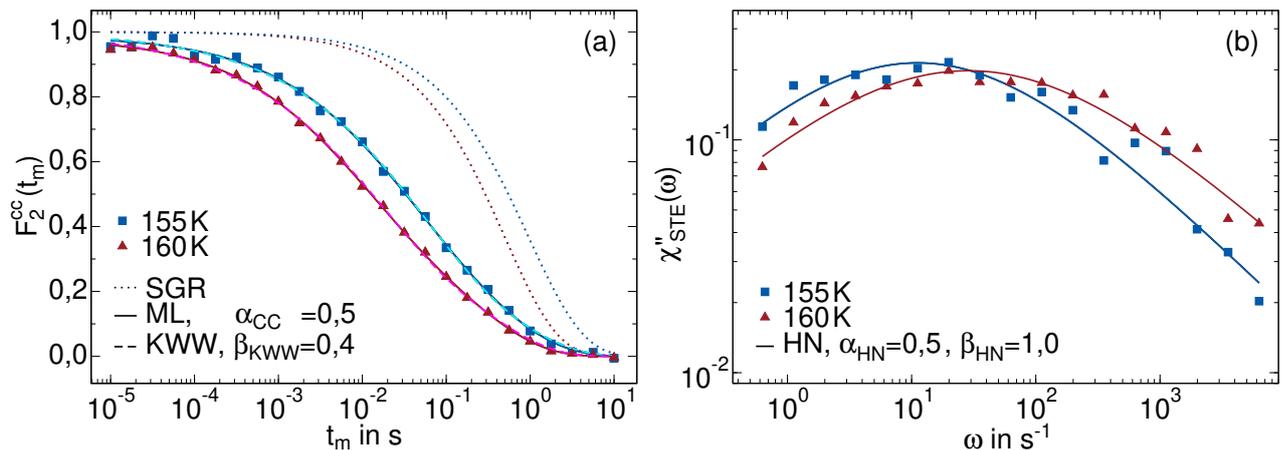


Abb. 5.6: (a) ^2H -STE-Messungen von D_2O in MCM-2,1 nm bei 155 K und 160 K in der Zeitdomäne. Die gepunkteten Linien stellen die SGR-Abfälle bei den entsprechenden Temperaturen dar, während die gestrichelten Anpassungen mit KWW-Funktionen und die durchgezogenen mit ML-Funktionen sind. Die ^2H -STE-Messungen wurden jeweils mit $t_e = 5 \mu\text{s}$ durchgeführt. (b) Die STE-Daten in der Suszeptibilitätsdarstellung χ''_{STE} . Die Linien sind Fits mit HN-Funktionen.

sers beobachtet, vgl. Abb. 5.5. Anhand dessen scheint die ML-Funktion, welche die zu einer CC-Suszeptibilität zugehörige Korrelationsfunktion darstellt, die geeignetere Wahl für die Anpassung der STE-Abfälle zu sein. Mit dieser ergeben sich Breitenparameter von $\alpha_{CC} = 0,5$. Die resultierenden Peakkorrelationszeiten aus beiden Fitmodellen, welche im nächsten Abschnitt in Abb. 5.7 (a) aufgetragen sind, stimmen allerdings sehr gut überein, sodass beide Verfahren zur Bestimmung der Peakkorrelationszeiten geeignet sind.

Die STE-Daten können über eine FT zudem in die Suszeptibilitätsdarstellung $\chi''_{STE}(\omega)$ gebracht werden. Um eine unverfälschte Form des dynamischen Prozesses in der Frequenzdomäne zu erhalten, muss die Dämpfung durch SGR weit genug vom Korrelationsabfall getrennt sein. Für die vorliegenden Messungen ist dies gegeben, wie anhand der eingezeichneten SGR-Dämpfung in Abb. 5.6 (a) visualisiert wird. Die resultierenden Daten sind in Abb. 5.6 (b) aufgetragen und wurden mit HN-Funktionen angepasst. Dabei ergeben sich jeweils Breitenparameter von $\alpha_{HN} = 0,5$ und $\beta_{HN} = 1,0$, was einer symmetrisch verbreiterten CC-Suszeptibilität entspricht, während die resultierenden Peakkorrelationszeiten mit jenen aus den ML-Anpassungen in der Zeitdomäne zusammenfallen. Insbesondere stimmen auch die HN-Breitenparameter der Suszeptibilitätsanpassung in der Frequenzdomäne mit jenen aus der ML-Anpassung des Korrelationsabfalls in der Zeitdomäne überein. Somit zeigen sich in DS und NMR auch für den Tieftemperaturwasserprozess unterhalb von 160 K ähnliche Formen in der Suszeptibilität.

5.2.3 Vergleich der Korrelationszeiten

Abbildung 5.7 (a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Peakkorrelationszeiten τ_p , die für Wasser in Silikaporen mit einem Durchmesser von 2,1 nm aus verschiedenen NMR- und DS-Studien gewonnen wurden. Die Ergebnisse der unterschiedlichen experimentellen Methoden stimmen sehr gut überein: Für H_2O gibt es einen Überlapp zwischen den Korrelationszeiten aus der 1H -FCR-Analyse [257] und einer DS-Studie [109] und auch für D_2O stimmen die Daten aus 2H -FCR, -SGR und -STE [135, 257] mit den DS-Ergebnissen für *P1* überein. Die Unterschiede zwischen H_2O und D_2O in absoluten Werten sowie Temperaturabhängigkeit sind dabei gering. Auf den ersten Blick scheinen die Korrelationszeiten einen FST bei ~ 180 K aufzuweisen, wie er auch in anderen Studien [21–24] gefunden wurde. Eine genauere Analyse zeigt jedoch, dass Hochtemperatur ($T \geq 215$ K) und Tieftemperaturbereich ($T \leq 160$ K) durch einen breiten Übergangsbereich getrennt sind und es somit zwei Übergangstemperaturen $T_{c,1} = 215$ K und $T_{c,2} = 160$ K gibt. Oberhalb von 215 K lassen sich die Korrelationszeiten von D_2O durch eine VFT-Parametrisierung mit $\tau_0 = 5,6 \cdot 10^{-14}$ s, $B = 626$ K und $T_0 = 164$ K beschreiben, während sie unterhalb von 160 K einem Arrhenius-Gesetz mit $\tau_\infty = 5,2 \cdot 10^{-18}$ s und einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,48$ eV folgen. Die beiden Übergangstemperaturen sind besonders deutlich in Abb. 5.7 (b) zu erkennen, welche die D_2O -Korrelationszeiten in der auf einer Ableitung nach der inversen Temperatur basierenden Darstellung $[d(\log \tau_p)/d(1000 K/T)]^{-1/2}$ zeigt, in der VFT-Funktionen linear und Arrhenius-Funktionen konstant sind [263]. Bei hohen Temperaturen zeigt sich, dem VFT-Verhalten entsprechend, ein linearer Verlauf, während es bei 215 K einen deutlichen Knick in der Temperaturabhängigkeit gibt und unterhalb von 160 K ein konstanter Verlauf, entsprechend des Arrhenius-Verhaltens, beobachtet werden kann. Die DS-Zeitkonstanten von *P2* lassen sich durch ein Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,53$ eV und $\tau_\infty = 3,3 \cdot 10^{-16}$ s beschreiben.

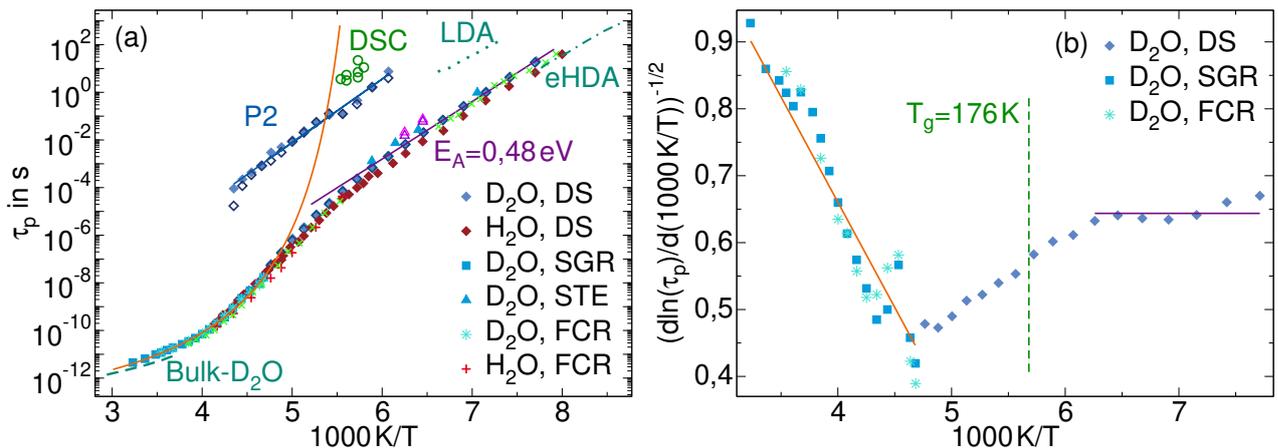


Abb. 5.7: (a) Peak-Korrelationszeiten τ_p von Wasser in MCM-2,1 nm: DS-Zeitkonstanten von D_2O von $P1$ und $P2$ aus zwei unabhängigen Messreihen (blaue gefüllte und unausgefüllte Rauten), 1H - und 2H -FCR-Daten von H_2O bzw. D_2O [257] sowie Korrelationszeiten aus 2H -SGR- [257] und 2H -STE-Messungen, wobei die blauen ausgefüllten Dreiecke Literaturdaten sind [135], während die offenen pinken bzw. lila Dreiecke aus den KWW- bzw. ML-Anpassungen der STE-Abfälle in Abb. 5.6 resultieren. Zusätzlich sind DS-Literaturdaten von H_2O in einer MCM-41-Pore mit gleichem Durchmesser, aber anderem Hersteller, dargestellt [109]. An die 2H -SGR- und -FCR-Daten bei $T \geq 215$ K ist eine VFT-Funktion (orange Linie) und an die DS-Daten von D_2O von $P1$ bei $T \leq 160$ K und von $P2$ jeweils eine Arrhenius-Funktion (lila und blaue Linien) angepasst. Die grünen Kreise zeigen Korrelationszeiten, ermittelt aus DSC-Messungen [264]. Die grünen Linien stellen Literaturdaten von Bulk- D_2O aus 2H -SGR-Messungen (gestrichelt) [87] sowie von D_2O -LDA (gepunktet) und equilibriertem HDA (gestrichelt-gepunktet) aus DS-Messungen [265] dar, während die grünen Kreuze skalierte, inverse Diffusionskoeffizienten, ermittelt aus temperaturabhängigen Wachstumsraten von kristallinem Eis sind [89]. (b) Die gleichen 2H -FCR- und -SGR- sowie DS- $P1$ -Ergebnisse zusammen mit ihren VFT- und Arrhenius-Anpassungen in der Darstellung $[d(\log \tau)/d(1000 \text{ K/T})]^{-1/2}$ nach [263].

In einer kalorimetrischen Studie von Wasser in MCM-2,1 nm wurde das System zudem auf den Glasübergang untersucht [264]. Hier konnte die Glasübergangstemperatur von Wasser in Confinement zu $T_g = 176$ K bestimmt werden, dieser Wert liegt in der Mitte des Übergangsbereichs zwischen VFT- und Arrhenius-Temperaturabhängigkeit, wie in Abb. 5.7 (b) zu erkennen ist. Allerdings ist hierbei unklar, ob alle oder nur ein Teil der Wassermoleküle an diesem Glasübergang beteiligt sind. Zudem wurden die in Abb. 5.7 (a) dargestellten Korrelationszeiten aus DSC-Messungen gewonnen, diese liegen nahe der Extrapolation der VFT-Anpassung an die Hochtemperaturdaten aus der NMR, welche zu $T(\tau_p = 100 \text{ s}) = T_g = 181$ K läuft. Des Weiteren liegt $P2$ in ähnlicher Größenordnung zu diesen Korrelationszeiten, was darauf hindeuten könnte, dass dieser den α -Prozess von Wasser im Confinement darstellen könnte. Dass $P2$ allerdings auch im Hochtemperaturbereich gefunden wird, impliziert, dass es sich hierbei nicht um die α -Relaxation von Wasser handelt.

Es ist aufschlussreich, die vorliegenden Korrelationszeiten mit Literaturdaten für Bulk-Wasser

zu vergleichen. Oberhalb des *no-man's lands* ist τ_p im vorliegenden Confinement etwa um den Faktor Drei langsamer als im Bulk [87]. Bei tiefen Temperaturen sind die Korrelationszeiten ähnlich zu jenen von equilibriertem HDA von D_2O , während sie kürzer sind als die von LDA von D_2O [265]. Im gesamten Temperaturbereich sind die vorliegenden Korrelationszeiten im Einklang mit den skalierten inversen Diffusionskoeffizienten, die aus temperaturabhängigen Wachstumsraten von kristallinem Eis erhalten werden [89]. Vergleicht man die Korrelationszeiten mit Wasser in MOF-Confinement [116], in welchem ebenfalls keine Kristallisation auftritt, findet man eine gute Übereinstimmung im gesamten Temperaturbereich. Während in manchen Werken gegen die Existenz eines strukturellen Glasübergangs von Wasser argumentiert wurde [266], wurden in kalorimetrischen Studien an Wasser in Gelen zwei Glasübergänge beobachtet, welche Wasseranteilen an Grenzflächen und Anteilen im Inneren des Confinements zugeschrieben wurden [17, 267]. Die niedrigeren T_g -Werte stimmen mit den Korrelationszeiten von *P1* überein. Die höheren T_g -Werte fallen in etwa mit der unteren Übergangstemperatur in der Dynamik $T_{c,2} = 160\text{ K}$ zusammen. Dies könnte darauf hindeuten, dass ein geringer Wasseranteil in einigen Bereichen der Poren in der Nähe von 160 K einen Glasübergang durchläuft, der auch die Dynamik des Wassers in anderen Bereichen beeinflusst. Eine solche langsame Strukturrelaxation, die mit dem Glasübergang bei 160 K verbunden ist, wird in den vorliegenden DS-Experimenten nicht direkt beobachtet, sie könnte aber unter den Prozessen *P2* und *P3* in den dielektrischen Spektren verborgen sein. Im Tieftemperaturbereich wurden von Verena Schiller zudem 2D- ^2H -NMR-Spektren an D_2O in MCM-2,1 nm [257] aufgenommen, um den Reorientierungsmechanismus näher zu charakterisieren. Die resultierenden 2D-Spektren weisen eine Signatur auf, welche typisch für isotrope Reorientierung ist. Dies deutet darauf hin, dass die Reorientierung des Wassers über den Übergangsbereich hinweg quasi-isotrop bleibt.

5.2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich die Reorientierungsdynamik von unterkühltem Wasser in MCM-41 mit einem Durchmesser von 2,1 nm mit einer Kombination von NMR- und DS-Messungen umfassend charakterisieren. Alle NMR- und DS-Ergebnisse zeigen, dass ein Hochtemperaturbereich mit VFT-Verhalten und einer CD-ähnlichen Suszeptibilität von einem Tieftemperaturbereich mit Arrhenius-Verhalten und einer CC-ähnlichen Suszeptibilität durch eine breite Übergangszone (160 K–215 K) getrennt ist. Oberhalb von $T_{c,1} = 215\text{ K}$ weist die VFT-Temperaturabhängigkeit zusammen mit der stark asymmetrischen und temperaturunabhängigen Form der NMR-Suszeptibilität darauf hin, dass die α -Relaxation beobachtet wird. Beim Abkühlen unter $T_{c,1} = 215\text{ K}$ wird die Temperaturabhängigkeit schwächer und der DS-Prozess *P1*, der das Hochtemperaturverhalten fortsetzt, verbreitert seine Form zunehmend von einer stark asymmetrischen zu einer fast symmetrischen. Dies lässt die Vermutung zu, dass eine stärker kooperative α -Relaxation in eine weniger kooperative übergeht. Unterhalb von 160 K wird ein Arrhenius-Gesetz mit $E_A = 0,48\text{ eV}$ und eine CC-ähnliche *P1*-Relaxation mit einer temperaturunabhängigen Breite beobachtet. Derartige Wasserdynamik konnte durch ^2H -STE-Suszeptibilitäten bestätigt werden. Zudem nimmt die Relaxationsstärke von *P1* in der Übergangsregion kontinuierlich ab, ein Merkmal, das auch für die JG- β -Relaxation in unterkühlten Flüssigkeiten gefunden wurde [268]. Unterhalb $T_{c,2} = 160\text{ K}$ nehmen die Temperaturabhängigkeit (also die scheinbare Aktivierungsenergie) und die *P1*-Relaxationsstärke nicht weiter ab. Trotz einiger Ähnlichkeiten gibt es deutliche Unterschiede zwischen der Dynamik von

Wasser in Confinement bei tiefen Temperaturen und der JG- β -Relaxation von Glasbildnern im Bulk: Anstatt einer stark eingeschränkten Reorientierung [269, 270] ist die Dynamik von Wasser bei tiefen Temperaturen eine quasi-isotrope Reorientierung. Weiterhin hat der damit verbundene Suszeptibilitätspeak eine temperaturunabhängige, relativ schmale Form, d.h. er zeigt nicht die Verbreiterung, die bei einer β -ähnlichen, thermisch aktivierten Bewegung mit einer statischen Energiebarrierenverteilung erwartet wird [268]. Daher kann vermutet werden, dass die Wasserdynamik bei tiefen Temperaturen keine lokalisierte Bewegung ist, sondern mit delokalisierten Bewegungen verknüpft ist, welche aufgrund geometrischer Einschränkungen nur begrenzt kooperativ sind, aber einen Austausch zwischen verschiedenen Umgebungen in der Pore ermöglichen.

Auch die räumlich heterogenen Eigenschaften von Wasser in Confinement müssen berücksichtigt werden, um das dynamische Verhalten zu verstehen. Für MCM-2,1 nm ist zu erwarten, dass aufgrund von Wechselwirkungen mit den Porenwänden ein geringer Wasseranteil in der Mitte der Poren eine höhere tetraedrische Ordnung aufweist als der Großteil des Wasser an den Grenzflächen [14]. Aufgrund dieser Verzerrungen des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks könnte sich das Wasser im Poreninneren im Übergangsbereich stärker verlangsamen als Wasser an den Porenwänden, z. B. weil es sich einem Glasübergang bei ~ 160 K nähert [17, 267] oder allmählich zu eisartigen Strukturen übergeht [271], die stark gestört sind und daher kalorimetrisch und dynamisch schwer zu erkennen sind. Da das Auftreten von einem kleinen Anteil von weniger mobilem Wasser im Poreninneren für eine noch stärkere geometrische Einschränkung sorgen würde, würden kooperative α -artige Umordnungen in der Wasserrandschicht mehr unterdrückt werden, während weniger kooperative translatorische Sprünge noch möglich sein sollten, insbesondere wenn man die kleine Größe der Wassermoleküle berücksichtigt. Man kann sich also eine Situation vorstellen, welche in gewissem Maße der in dynamisch asymmetrischen Wassermischungen ähnelt, in der größere und langsamere Moleküle einen Glasübergang durchlaufen und dann statische Grenzflächen für den ν -Prozess der kleineren und schnelleren Wassermolekülen darstellen [29, 125–127]. Der in diesen Fällen gefundene ν -Prozess folgt zudem ebenfalls einem Arrhenius-Gesetz mit derselben Aktivierungsenergie $E_A = 0,5$ eV. Des Weiteren weist das vorgeschlagene Szenario Ähnlichkeiten mit dem der Eiskristallwachstumsraten im Bulk auf [89], die durch die Translationsprünge von Wassermolekülen in der Nähe von Eisoberflächen bestimmt wurden. Dies liefert eine Erklärung für die ähnliche Temperaturabhängigkeit im vorliegenden Confinement und der Kristallisationsstudie. Diese Koinzidenz zusammen mit der Übereinstimmung der Korrelationszeiten von eingeschlossenem und flüssigem Wasser oberhalb und unterhalb des *no-man's land* impliziert, dass diese Ergebnisse bis zu einem gewissen Grad intrinsische Wassereigenschaften widerspiegeln. Insgesamt kann der Hochtemperaturübergang von Wasser in Confinement bei $T_{c,1} = 215$ K als eine Folge des Wechsels von bulkartigem zu grenzflächenbeeinflusstem Wasser betrachtet werden, welches nicht-kooperative Rotations- und Translationsdynamik aufweist, während der Tieftemperaturübergang bei $T_{c,2} = 160$ K eine Veränderung in Folge einer Erstarrung eines kleineren Teil des Wassers im Poreninneren ist.

5.3 Einfluss von partieller Kristallisation auf Wasserdynamik in Silikaconfinement

Häufig kommt Wasser in Confinements vor, welche im Durchmesser größer als 2,1 nm sind. In solchen Confinements wird die Kristallisation von Wasser nicht vollständig unterdrückt und es kommt zu einer partiellen Kristallisation in der Porenmitte, während eine dünne Wasserschicht zwischen der Porenoberfläche und dem Eiskern mobil bleibt. Das interne Eis, welches sich in der Pore bildet, ist dabei vermutlich eine gestörte Eisphase, die aus Schichten von kubischem und hexagonalem Eis gebildet wird [30, 148–150]. Im Folgenden soll untersucht werden, welche Auswirkung die Teilkristallisation auf die Dynamik der verbleibenden flüssigen Wasserrandschicht hat, und die Dynamik des internen Eises charakterisiert werden. Diese Studie bildet im späteren Teil des Kapitel, welcher sich mit Wasser in oberflächenmodifiziertem Confinement beschäftigt, die notwendige Grundlage für die Differenzierung zwischen Effekten des Confinements, der partiellen Kristallisation und der Modifizierungen.

Im Detail wird D_2O in zwei nativen Silikaporen verschiedener Größe MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm mit DS- und STE-Messungen untersucht und mit Ergebnissen aus SGR- und FCR-Messungen von Dr. Max Weigler verglichen, um ein umfassendes Bild der Dynamik über einen großen Temperaturbereich zu gewinnen. Es werden zwei verschiedene Porengrößen betrachtet, um den Einfluss unterschiedlicher Mengen an internem Eis sowie unterschiedlicher Gefrier- bzw. Schmelztemperaturen zu untersuchen. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind in [227] veröffentlicht.

5.3.1 DS-Messungen

Zunächst werden die Ergebnisse aus DS-Messungen vorgestellt. Wie bereits in Kap. 5.1.3 dargelegt, konnten die mittels DSC an H_2O bestimmten Schmelzpunkte des internen Eises für MCM-2,8 nm bei $T_m = 219$ K und für SBA-5,4 nm bei $T_m = 258$ K [135] durch isochrone DS-Messungen für D_2O in den Confinements bestätigt werden. Alle weiteren Analysen von DS-Spektren erfolgten unterhalb dieser Schmelztemperaturen im partiell kristallisierten Zustand.

Abbildung 5.8 (a) zeigt DS-Messdaten von D_2O in MCM-2,8 nm bei $T = 190$ K. Im Detail sind sowohl $\epsilon''(\omega)$ als auch die leitfähigkeitsfreie Näherung $\epsilon'_{\text{der}}(\omega)$ aufgetragen. Im Vergleich wird klar, dass die Peaks der Prozesse, insbesondere bei niedrigen Frequenzen, in der Darstellung von $\epsilon'_{\text{der}}(\omega)$ deutlicher zu erkennen sind, während sich die Position und Form der Peaks erwartungsgemäß nicht nennenswert ändert. Deshalb erfolgt die quantitative Analyse der Daten anhand von $\epsilon'_{\text{der}}(\omega)$. Die Kurve bei 190 K kann durch ein Potenzgesetz und drei CC-Prozesse beschrieben werden, die im Weiteren als $P1$, $P2$ und $P3$ bezeichnet werden, wobei $P1$ der schnellste und $P3$ der langsamste ist. Da die CC-Funktionen eine zufriedenstellende Anpassung liefern, wird für diese Probe auf den Einsatz von HN-Funktionen und eine damit einhergehende Erhöhung der Anzahl von Fitparametern verzichtet. Abbildung 5.8 (b) zeigt, wie sich die Relaxationsprozesse für MCM-2,8 nm mit der Temperatur verschieben.

In Abb. 5.8 (c) und (d) sind analog zu MCM-2,8 nm die DS-Kurven von SBA-5,4 nm bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. In Teilbild (c) ist ein Vergleich von $\epsilon''(\omega)$ und $\epsilon'_{\text{der}}(\omega)$ bei 190 K dargestellt, der zeigt, dass durch die leitfähigkeitsfreie Ableitungsdarstellung $P2$ und $P1$ deutlicher voneinander getrennt sind und $P3$ nicht von der Leitfähigkeit überdeckt wird. Wie in MCM-2,8 nm

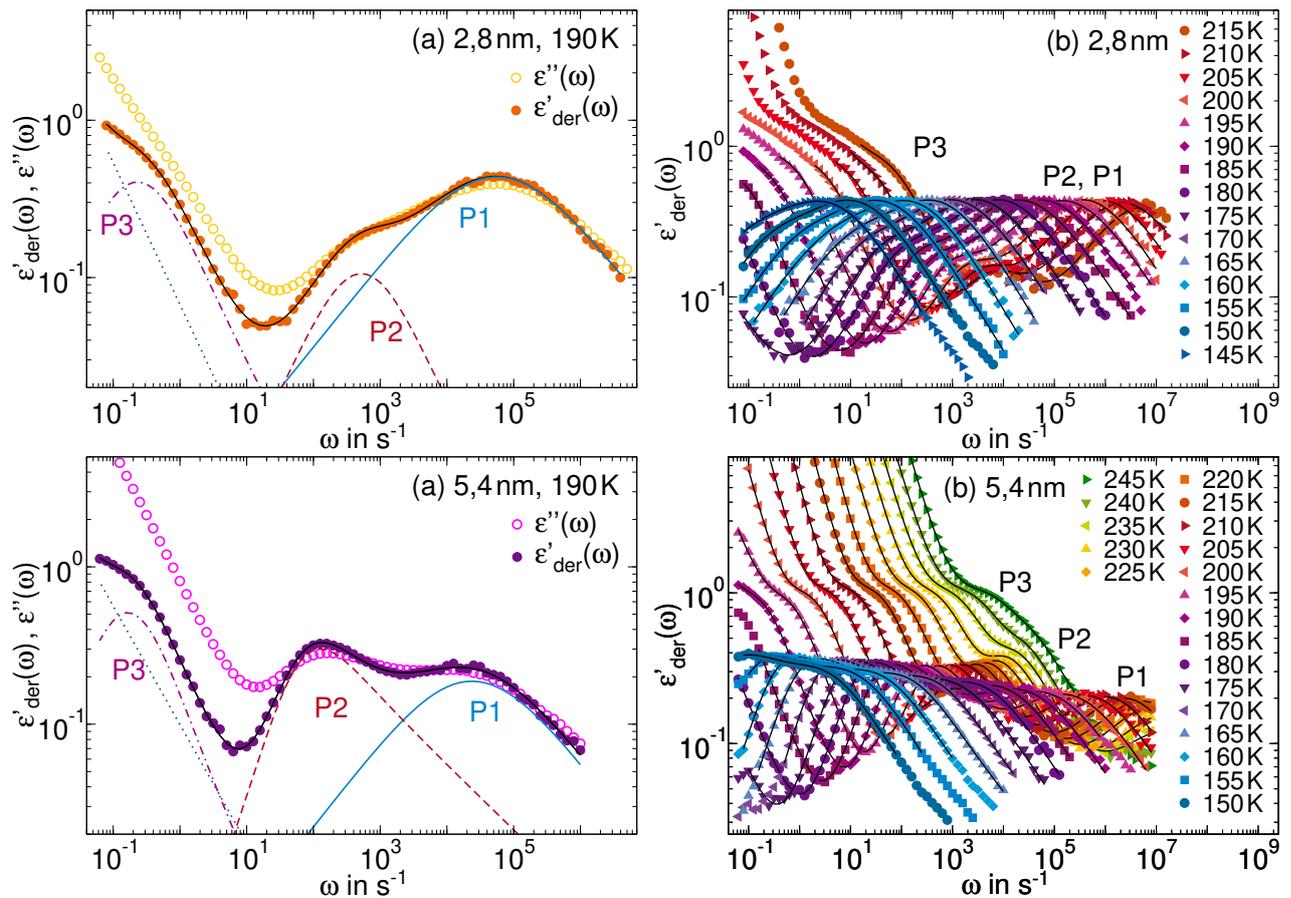


Abb. 5.8: Ableitung des Realteils der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in MCM-2,8 nm (a) bei 190 K und (b) bei Temperaturen zwischen 145 K und 215 K sowie in SBA-5,4 nm (c) bei 190 K und (d) bei Temperaturen zwischen 150 K und 245 K. In (a) und (c) ist zudem $\varepsilon''(\omega)$ bei der gleichen Temperatur aufgetragen. Die Linien sind Anpassungen an die Daten, welche im Text näher beschrieben werden.

können auch hier drei Prozesse unterschieden werden. Dabei reicht für $P1$ und $P3$ eine Anpassung durch CC-Funktionen aus, während an $P2$ eine HN-Funktion gefittet wird, um die DS-Spektren von SBA-5,4 nm ausreichend gut zu beschreiben.

Um eine Zuordnung der verschiedenen Relaxationsprozesse vorzunehmen, werden in Abb. 5.9 (a) die DS-Peakkorrelationszeiten von MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm mit partiell kristallisiertem Wasser mit jenen von Wasser in MCM-2,1 nm, das vollständig flüssig bleibt, verglichen. Hierbei fällt auf, dass $P1$ von MCM-2,1 nm und MCM-2,8 nm bei tiefen Temperaturen genau übereinstimmen, während $P1$ von SBA-5,4 nm parallel verläuft, aber um etwas weniger als eine Größenordnung zu längeren Zeiten verschoben ist. Insbesondere sind die Aktivierungsenergien, die aus Arrhenius-Anpassungen bei tiefen Temperaturen resultieren, alle ähnlich mit etwa $E_A \approx 0,50$ eV, während die Temperaturabhängigkeit oberhalb von ~ 175 K zunimmt. Anhand dessen wird $P1$ in MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm der Dynamik der nicht gefrierenden Wasserrandschicht in den Poren zugeordnet. Der Prozess $P2$ in den beiden partiell gefrorenen Systemen weist Aktivierungsenergien von 0,41 eV

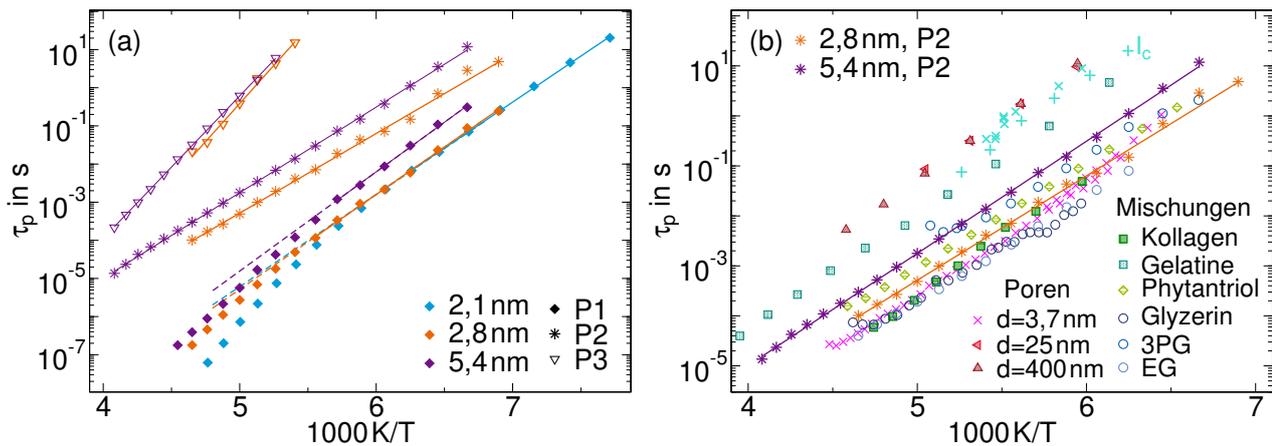


Abb. 5.9: (a) Peakkorrelationszeiten τ_p von D_2O in MCM-2,1 nm, MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm aus DS-Messungen. Die Linien sind Anpassungen mit Arrhenius-Funktionen, deren Parameter in Tab. 5.2 aufgeführt sind. (b) Korrelationszeiten des Prozesses P_2 in MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm, der dem internen Eis zugeordnet wird, im Vergleich mit kubischem Bulkeis I_c aus [88] (türkisene Plus) und aus [272] (türkisene Kreuze) sowie dem Eis in diversen Systemen mit partieller Kristallisation von Wasser: In MCM-41 mit Porendurchmesser von 3,7 nm [15], in Aluminiumoxidporen mit Durchmessern von 25 nm und 400 nm [152], in Lipidmesophasen, welche durch Phytantriol gebildet werden [273], in der Mischung mit Kollagen [274], mit Gelatine [275], mit Glycerin [276], mit 3-Propylenglykol (3PG) [277] und Ethylenglykol (EG) [278].

bzw. 0,45 eV auf. Da frühere DS-Studien ähnliche Korrelationszeiten und Aktivierungsenergien für Eis in hartem Confinement zeigten [15, 115, 135, 151, 152], wird P_2 der molekularen Reorientierung im Eiskern zugeordnet. Für einen direkten Vergleich mit Literaturergebnissen werden die Korrelationszeiten des internen Eises in Abb. 5.9 (b) mit verschiedenen wässrigen Systemen verglichen, welche partielle Kristallisation von Wasser aufweisen. Die Korrelationszeiten von Eis in anderem Silikaconfinement ähnlicher Größe [15] zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von MCM-2,8 nm, während die Eisprozesse in größeren Aluminiumporen mit Durchmessern zwischen 25 nm und 400 nm [152] zwar die gleiche Aktivierungsenergie aufweisen, aber deutlich langsamer sind und in der gleichen Größenordnung wie kubisches Bulkeis [88, 272] liegen. Dies deutet darauf hin, dass die molekulare Reorientierung in der Eisphase von der Poren- und damit von der Eiskristallgröße abhängt, z. B. weil die Defektkonzentration geringer ist, wenn der Durchmesser des Eiskerns größer ist.

Auch in weichem Confinement, wie beispielsweise durch Lipidmesophasen aus Phytantriol [273] oder Proteine wie Kollagen [274] und Gelatine [275] weisen die Eisphasen Korrelationszeiten in der gleichen Größenordnung und mit gleicher Aktivierungsenergie zu MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm auf. Darüber hinaus gilt ähnliches für Eis in partiell gefrorenen Mischungen mit molekularen Flüssigkeiten wie Glycerin [276], 3-Propylenglykol [277] oder Ethylenglykol [278]. Dieses Verhalten scheint somit universal für gestörte Eisphasen in partiell kristallisierten wässrigen Systemen zu sein.

Prozess P_3 weist eine stärkere Temperaturabhängigkeit auf als P_1 und P_2 . Außerdem hängen

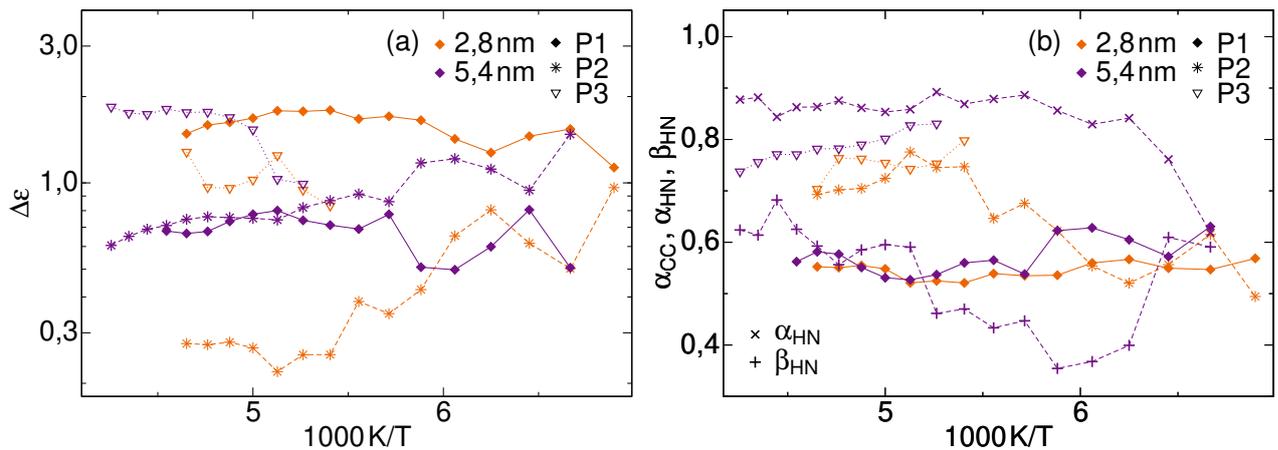


Abb. 5.10: CC-Fitparameter der Anpassungen von $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm: (a) Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ und (b) Breitenparameter α_{CC} von $P1$ - $P3$. Im Fall von $P2$ von SBA-5,4 nm sind die HN-Breitenparameter α_{HN} und β_{HN} aufgetragen.

die Korrelationszeiten von $P3$ kaum von der Porengröße ab. Der Prozess verlässt das Zeitfenster des Experiments bei ~ 175 K, wo $\tau_p = 100$ s gilt. In der Nähe dieser Temperatur beginnt $P1$ vom Tieftemperatur-Arrhenius-Gesetz abzuweichen, was auf eine mögliche Beziehung zwischen $P1$ und $P3$ hindeuten könnte. So kann argumentiert werden, dass $P3$ einen Teil des Wassers repräsentiert, welcher bei ~ 175 K glasartig erstarrt, während $P1$ im Zusammenhang mit einem solchen Glasübergang eine Veränderung in der Temperaturabhängigkeit zeigt, ähnlich zur Situation, die auch in Kap. 5.2 für MCM-2,1 nm diskutiert wurde. Hingegen wird dieser Prozess in anderen Silikaconfinements auch gefunden, aber als MWS-Prozess interpretiert [15]. Somit bleibt der Ursprung von $P3$ unklar.

In Abb. 5.10 sind die dielektrischen Stärken sowie die Breitenparameter der beobachteten Prozesse zusammengetragen. Bei der Betrachtung der relativen dielektrische Stärken $\Delta\varepsilon$ von $P1$ zu $P2$ für MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm fällt auf, dass die vorgenommene Zuordnung der Prozesse auch vor diesem Hintergrund Sinn ergibt: So hat $P2$ in MCM-2,8 nm eine geringere Intensität als $P1$, während die Prozesse in SBA-5,4 nm etwa gleich stark sind, was dazu passt, dass der Eiskern im größeren Confinement, bei einer ähnlichen Dicke der nicht gefrierenden Wasserrandschicht, größer sein sollte. Dies spiegelt sich entsprechend auch in der Höhe des Schmelzpeaks des internen Eises der isochronen DS-Messungen wider, vgl. Kap. 5.1.3.

Was die Breitenparameter betrifft, so stimmen die Werte von $\alpha_{\text{CC}} \approx 0,5$ für $P1$ mit früheren Ergebnissen für den üblichen Tieftemperatur-DS-Prozess von Wasser in Confinement überein [15, 21–24,

Tab. 5.2: Arrhenius-Fitparameter aus Anpassungen an die DS-Prozesse von teilgefrorenem Wasser in MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm.

	MCM-2,8 nm			SBA-5,4 nm		
	$P1$ ($T < 180$ K)	$P2$	$P3$	$P1$ ($T < 175$ K)	$P2$	$P3$
τ_0 in s	$1,9 \cdot 10^{-18}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$4,2 \cdot 10^{-21}$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$	$1,3 \cdot 10^{-19}$
E_A in eV	0,49	0,41	0,79	0,52	0,45	0,74

257]. Die Breitenparameter von $P2$ weisen auf eine erhebliche dynamische Heterogenität hin, die mit einer deutlich gestörten Struktur des Eises im Confinement vereinbar ist. Die Tatsache, dass $P2$ für MCM-2,8 nm mit einer CC-Funktion und für SBA-5,4 nm mit einer HN-Funktion angepasst wurde, sollte nicht als Hinweis für eine vom Porendurchmesser abhängige Peakform gewertet werden. Vielmehr ist $P2$ in MCM-2,8 nm schwach und zeigt sich lediglich als eine Schulter von $P1$ (siehe Abb. 5.8), was eine zuverlässige Analyse der Peakform behindert.

5.3.2 ^2H -STE-Messungen

Um die langsame Dynamik der zwei Phasen des teilgefrorenen Wassers in den beiden nativen Silikaporen bei tiefen Temperaturen näher zu untersuchen, werden ^2H -STE-Studien an MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm durchgeführt, wobei das Zeeman-Experiment angewendet wurde. Die Insets von Abb. 5.11 zeigen die Korrelationsfunktionen $F_2^{\text{cc}}(t_m)$ von MCM-2,8 nm bei 165 K und SBA-5,4 nm bei 170 K gemessen mit einer Evolutionszeit von $t_e = 5 \mu\text{s}$.

In beiden Fällen zeigt sich ein bimodaler Abfall, welcher auf die Korrelationsabfälle der viskosen und kristallinen Wasserspezies zurückzuführen ist. Für die größeren Poren von SBA-5,4 nm ist die Zweistufigkeit etwas deutlicher erkennbar als für MCM-2,8 nm. Dementsprechend lassen sich die Daten durch gewichtete Überlagerungen zweier KWW-Funktionen gut beschreiben. Eine solche Anpassung wurde bereits in früheren STE-Studien von teilkristallinem Wasser in Confinement erfolgreich angewendet [122, 135]. Beide Korrelationsabfälle sind mit Streckungsparametern von $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,6$ für die viskose Wasserphase und $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,4$ für die kristalline Wasserphase sehr gestreckt. Andererseits können zur Beschreibung von $F_2^{\text{cc}}(t_m)$ auch zwei ML-Funktionen verwendet werden, welche die zu CC-Suszeptibilitäten zugehörigen Korrelationsfunktionen darstellen, die in

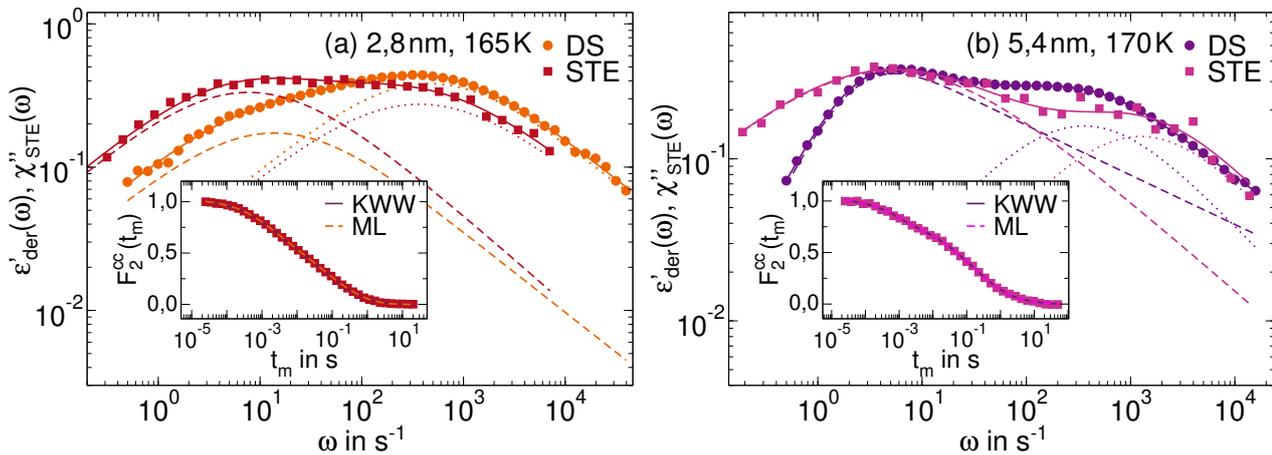


Abb. 5.11: Vergleich von ϵ'_{der} mit der Suszeptibilität χ''_{STE} gewonnen aus der FT von ^2H -STE-Abfällen von MCM-2,8 nm bei 165 K und von SBA-5,4 nm bei 170 K. Die Anpassungen der Daten ist im Text näher beschrieben. Die beiden Insets zeigen jeweils die ^2H -STE-Messungen in der Zeitdomäne, wobei hier jeweils sowohl eine KWW- als auch ein ML-Funktion an F_2^{cc} angepasst wurde. Die ^2H -STE-Messungen wurden jeweils mit $t_e = 5 \mu\text{s}$ durchgeführt.

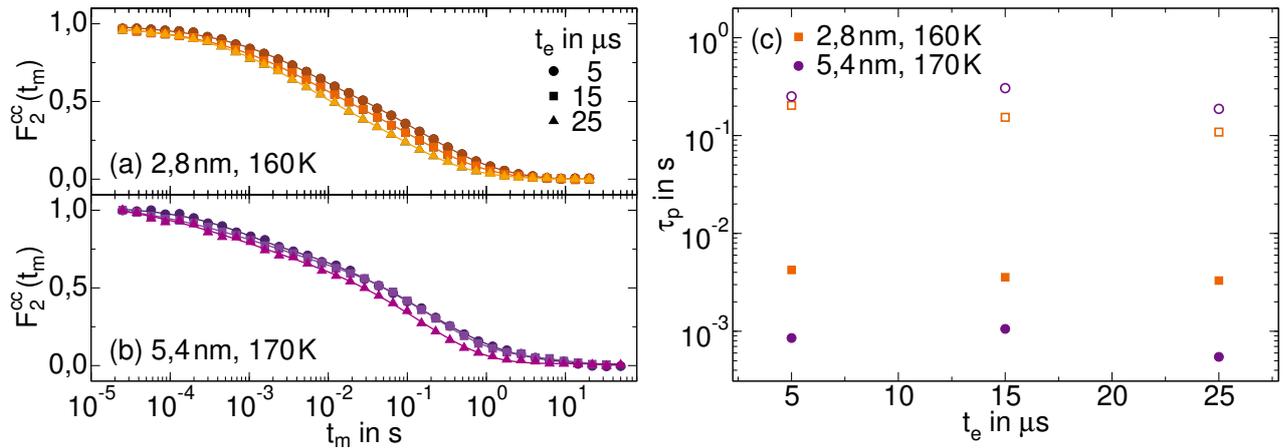


Abb. 5.12: Evolutionszeitabhängige ^2H -STE-Messungen von (a) MCM-2,8 nm bei 160 K und (b) SBA-5,4 nm bei 170 K bei den in der Legende angegebenen t_e . (c) Resultierende τ_p aufgetragen über t_e . Ausgefüllte Symbole zeigen die Korrelationszeiten der Wasserrandschicht, offene die des internen Eises.

der DS- zur Beschreibung der Peaks der beiden Wasserspezies genutzt wurden. Die Anpassung mit ML-Funktionen passt ebenfalls sehr gut an die Messdaten, vgl. Insets von Abb. 5.11, und ergibt Streckungsparameter von $\alpha_{CC} \approx 0,65$ für die viskose Wasserphase und $\alpha_{CC} \approx 0,5$ für das interne Eis. Die resultierenden Peakkorrelationszeiten aus beiden Fitmethoden sind in Abb. 5.13 aufgetragen und sind in sehr guter Übereinstimmung. Die Bestimmung von möglichen Restkorrelationen ist durch die starke Überlagerung beider Komponenten, insbesondere für den schnelleren Korrelationsabfall, nicht zuverlässig möglich. Daher wurde F_∞ für diese Komponente auf Null gesetzt¹, während sich für den Korrelationsabfall des internen Eises eine geringe Restkorrelation von $F_\infty \approx 0,1$ ergibt.

Um einen direkten Vergleich der STE-Daten mit den Ergebnissen aus DS zu ermöglichen, werden die STE-Kurven wie auch schon für MCM-2,1 nm, vgl. Kap. 5.2.2, fouriertransformiert und in eine Suszeptibilitätsdarstellung $\chi''_{STE}(\omega)$ gebracht, welche in Abb. 5.11 für beide Proben dargestellt sind. Beim Übergang von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne wird die Bimodalität der Daten viel deutlicher. Insbesondere zeigt $\chi''_{STE}(\omega)$ zwei Peaks, welche jeweils durch eine CC-Funktion beschrieben werden können, dargestellt als gestrichelte bzw. gepunktete Linien. Zum Vergleich sind zudem die DS-Spektren von $\epsilon'_{der}(\omega)$ bei gleicher Temperatur mit den zugehörigen Fitfunktionen von $P1$ und $P2$ dargestellt. In MCM-2,8 nm stimmen die Peakpositionen von $P1$ und $P2$ näherungsweise mit den jeweiligen Positionen der beiden Peaks der STE-Daten überein. Dies bestätigt die oben vorgenommene Zuordnung der Prozesse $P1$ und $P2$ zur Dynamik der viskosen Wasserrandschicht bzw. des internen Eises. In SBA-5,4 nm liefern beide Methoden eine konsistente Position des langsameren Prozesses, der mit dem internen Eis verbunden ist, wohingegen der schnellere Prozess der Wasserrandschicht in der STE-Studie bei höheren Frequenzen auftritt als in der DS-Studie.

¹Für eine isotrope Reorientierung würde für die Quadrupolkopplungsstärke von O-D-Bindungen und eine Evolutionszeit von $5 \mu\text{s}$ $F_\infty \approx 0$ gelten. Da für unterkühltes Wasser in Confinement bereits Hinweise auf einen quasi-isotropen Bewegungsmechanismus gefunden wurden [116], scheint diese Annahme plausibel.

Um des Weiteren den Bewegungsmechanismus der Reorientierung in der viskosen und kristallinen Wasserphase zu charakterisieren, werden evolutionszeitabhängige STE-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.12 (a) zeigt Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ von MCM-2,8 nm bei 160 K und SBA-5,4 nm bei 170 K bei t_e zwischen $5 \mu\text{s}$ und $25 \mu\text{s}$. Die Variation der Evolutionszeit ändert die Form der Kurven für beide Proben bei den gewählten Temperaturen nur minimal. Insbesondere sind die Peakkorrelationszeiten für verschiedene Evolutionszeiten für beide Wasserspezies im Rahmen der Fehler konstant, vgl. Abb. 5.12 (b). Die Reorientierung beider Wasserphasen ist daher durch Großwinkelsprünge geprägt. Dies steht im Einklang mit früheren Befunden zu Wasser in der Hydrathülle von Proteinen [111] sowie in Silikaporen [25]. Entsprechend sind Unterschiede zwischen den Korrelationsfunktionen $F_1(t)$ und $F_2(t)$, die in DS bzw. NMR detektiert werden, vernachlässigbar und Diskrepanzen in den Korrelationszeiten können nicht hierauf zurückgeführt werden. Auf eine Analyse von evolutionszeitabhängigen Restkorrelationen wird an dieser Stelle verzichtet, da diese insbesondere für den schnelleren Korrelationsabfall nicht zuverlässig bestimmt werden können.

5.3.3 Vergleich der Korrelationszeiten

In Abb. 5.13 sind die Peakkorrelationszeiten aus den vorliegenden DS- und ^2H -STE-Messungen von Wasser in MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm zusammen mit Ergebnissen aus [135, 227] von ^1H - und ^2H -FCR- sowie ^2H -SGR- und ^2H -STE-Messungen aufgetragen. Die Kombination der verschiedenen Methoden liefert Korrelationszeiten in einen Bereich von über zwölf Größenordnungen.

Zunächst werden die Korrelationszeiten bei höheren Temperaturen betrachtet: Die Ergebnisse aus ^1H -FCR für H_2O in Confinement stimmen mit denen von D_2O in Confinement aus ^2H -FCR und -SGR für beide Porengrößen überein, wie auch für MCM-2,1 nm in Kap. 5.2. Für MCM-2,1 nm, in welchem das Wasser im gesamten Temperaturbereich vollständig flüssig bleibt, wurde im Bereich von 300 K bis etwa 215 K eine VFT-Temperaturabhängigkeit gefunden. Ähnlich dazu lässt sich auch Wasser in MCM-2,8 nm oberhalb von $T_m = 219 \text{ K}$ durch eine VFT-Funktion mit $\tau_0 = 9,4 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, $B = 443 \text{ K}$ und $T_0 = 183 \text{ K}$ beschreiben. Dagegen zeigt sich für SBA-5,4 nm eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit mit einer hohen Aktivierungsenergie von $E_A = 0,94 \text{ eV}$ und $\tau_0 = 4,1 \cdot 10^{-30} \text{ s}$ unterhalb von $T_m = 258 \text{ K}$. Oberhalb von T_m können für SBA-5,4 nm aus ^2H -Relaxationsmessungen zwar keine Korrelationszeiten bestimmt werden, allerdings ergibt sich anhand von Reskalierungsfaktoren von ^2H -FCR-Suszeptibilitäten, welche die Temperaturabhängigkeit widerspiegeln, eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,33 \text{ eV}$ im Temperaturbereich zwischen 300 K und 260 K. Somit führt die Teilkristallisation im Allgemeinen zu einem Übergang zu einer stärkeren Temperaturabhängigkeit in den Korrelationszeiten des nicht gefrierenden Wassers in Confinement. Für MCM-2,8 nm ist dieser dynamische Übergang jedoch aus zwei Gründen nur schwach ausgeprägt: Zum einen ist der Anteil des internen Eises gering, so dass sich das für das nicht gefrierende Wasser verfügbare Porenvolumen durch die Teilkristallisation nur geringfügig verändert. Zum anderen ist die apparente Aktivierungsenergie der VFT-Temperaturabhängigkeit knapp oberhalb von $T_m = 219 \text{ K}$ sehr ähnlich zur Aktivierungsenergie von $E_A = 0,94 \text{ eV}$, welche für die Wasserrandschicht im teilgefrorenen System von SBA-5,4 nm im gleichen Temperaturbereich

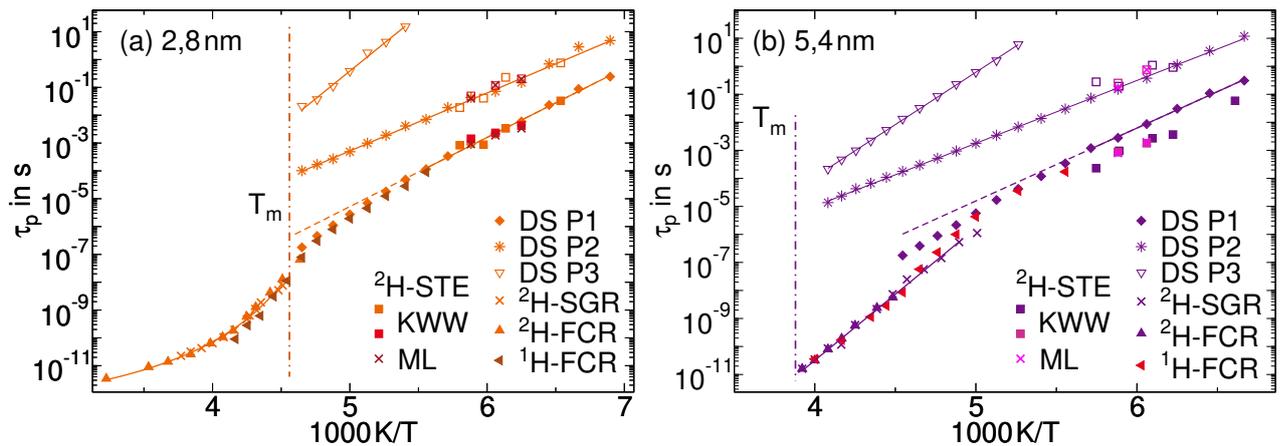


Abb. 5.13: Peak-Korrelationszeiten τ_p von D_2O in MCM-2,8 nm (a) und SBA-5,4 nm (b) aus DS-Messungen im Vergleich mit Ergebnissen aus diversen NMR-Messmethoden: Die 2H -STE-Ergebnisse für viskoses Wasser (ausgefüllte Symbole) und internes Eis (offene Symbole) enthalten Daten aus einer früheren Studie [135], in welcher KWW-Anpassungen vorgenommen wurden, (orange und lila Quadrate) sowie Messergebnisse der vorliegenden Arbeit aus KWW- (rote und pinke Quadrate) und ML-Anpassungen (Kreuze). Die 1H - und 2H -FCR-Daten stammen aus [135, 227]. Die durchgezogenen Linien sind Arrhenius- und VFT-Fits, deren Fitparameter in Tab. 5.2 oder im Text zu finden sind, wobei die gestrichelten Linien Extrapolationen der Arrhenius-Anpassungen der jeweiligen $P1$ -Prozesse sind. Die vertikalen Punkt-Strich-Linien kennzeichnen die jeweilige Schmelztemperatur des internen Eises.

gefunden wurde².

Für MCM-2,8 nm stimmen die Korrelationszeiten aus 1H -FCR- und DS-Messungen unterhalb von T_m überein und es gibt einen Übergang von einer stärkeren Temperaturabhängigkeit zu einer schwächeren mit sinkender Temperatur, bis bei Temperaturen unterhalb von ca. 180 K das Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,5$ eV zu sehen ist. Dass dieser Übergang, welcher typisch für Wasser in verschiedenen geometrischen Einschränkungen ist, knapp unterhalb von T_m einsetzt, ist ein weiterer Grund dafür, dass Veränderungen in der Temperaturabhängigkeit aufgrund von partieller Kristallisation kaum erkennbar sind.

Für die nicht gefrierende Wasserschicht in SBA-5,4 nm stimmen die Korrelationszeiten aus FCR- und SGR-Analysen dagegen nicht mit den DS-Daten für diese Komponente überein, wie es bereits für die STE-Ergebnisse der Fall war. Die Korrelationszeiten des DS-Prozesses $P1$ sind dabei hin zu längeren Zeiten verschoben, wobei die Ursache für diese Diskrepanz unklar ist. Allerdings ist auch für diese Probe eine klare Veränderung von der Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit bei $T \geq 200$ K mit $E_A = 0,94$ eV zu einer schwächeren Arrhenius-Temperaturabhängigkeit mit 0,5 eV bei $T \leq 175$ K zu erkennen.

Die Ergebnisse aus FCR-Messungen haben zudem Aufschluss über die Form der Suszeptibilität bei Temperaturen oberhalb des Übergangs in der Temperaturabhängigkeit bei $T \approx 200$ K gegeben.

²Insbesondere ergibt sich für die 2H -NMR-Korrelationszeiten von MCM-2,8 nm im Temperaturbereich von 240 K bis 219 K eine apparente Aktivierungsenergie von $E_A = 0,91$ eV [227].

Hier zeigt sich, dass die Suszeptibilität des vollständig flüssigen Wassers in MCM-2,8 nm oberhalb von T_m ähnlich zu den Ergebnissen von MCM-2,1 nm eine stark asymmetrische HN-Form mit $\alpha_{HN} \approx 0,85$ und $\beta_{HN} \approx 0,40$ aufweist. Dagegen ergibt sich für die Wasserrandschicht von SBA-5,4 nm im teilgefrorenen Zustand, die zwischen Porenwand und Eiskern eingeschlossen ist, eine symmetrische stark verbreiterte CC-Form mit $\alpha_{CC} \approx 0,35$. Neben einer Änderung in der Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten ruft die partielle Kristallisation offenbar zudem eine Änderung in der Verteilung der Korrelationszeiten hervor. Dieses Verhalten konnte durch eine MDS-Studie von Sebastian Kloth bestätigt werden, in welcher verschieden dicke Wasserrandschichten von partiell kristallisiertem Wasser in Silikaporen untersucht wurden [227].

5.3.4 Zusammenfassung

Die partielle Kristallisation von Wasser in Silikaconfinement hat vielfältige Auswirkungen auf die molekulare Dynamik. Um diese zu charakterisieren, wurden DS- und NMR-Studien des dynamischen Verhaltens unterhalb dieses Phasenübergangs durchgeführt und mit dem Verhalten oberhalb des Phasenübergangs verglichen. Explizit wurden diese Untersuchungen an zwei Silikaconfinements verschiedener Größe, MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm, durchgeführt, welche somit unterschiedliche Mengen an internem Eis und verschiedene Gefrier- und Schmelztemperaturen aufweisen. Die Schmelztemperaturen, welche mittels DSC für H_2O zu $T_m = 219\text{ K}$ im Fall von MCM-2,8 nm und $T_m = 258\text{ K}$ im Fall von SBA-5,4 nm bestimmt wurden [135], konnten mittels isochroner DS-Messungen auch für D_2O im Confinement bestätigt werden. Zudem konnten die Ergebnisse von MCM-2,1 nm aus Kap. 5.2, wo Wasser vollständig flüssig bleibt, zum Vergleich herangezogen werden, um den Einfluss der partiellen Kristallisation zu isolieren.

Im vollständig flüssigen Zustand oberhalb des Phasenübergangs zeigen 1H - und 2H -FCR, dass die Wasserdynamik durch stark asymmetrische dynamische Suszeptibilitäten und eine VFT-Temperaturabhängigkeit gekennzeichnet ist. Im partiell gefrorenen Zustand ist die Dynamik des internen Eises und der nicht gefrierenden Wasserphase in DS-, FCR- und STE-Analysen unterscheidbar, wobei sowohl die Form der Suszeptibilität als auch die Temperaturabhängigkeit für die beiden koexistierenden Phasen untersucht wurden.

Die molekulare Reorientierung des internen Eises kann durch ein Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenergie von $E_A \approx 0,43\text{ eV}$ beschrieben werden, unabhängig von der Porengröße. Dennoch sind die Korrelationszeiten für MCM-2,8 nm um eine Größenordnung kürzer als für SBA-5,4 nm. Dieser Unterschied kann durch die Annahme, dass Eisphasen in den kleineren Poren eine höhere Konzentration von Defekten und eine stärkere Unordnung in ihrer Struktur aufweisen, erklärt werden. In Übereinstimmung mit der Erwartung einer stark gestörten Eisphase im Confinement zeigen die zugehörigen Suszeptibilitäten eine signifikante Verbreiterung mit $\alpha_{CC} < 0,7$.

Die nicht-gefrierende Wasserrandschicht zeigt kein triviales Verhalten in der Temperaturabhängigkeit ihrer Reorientierungsdynamik. Unterhalb von $\sim 175\text{ K}$ folgen die Korrelationszeiten jeweils Arrhenius-Gesetzen mit Aktivierungsenergien von $E_A \approx 0,5\text{ eV}$. Oberhalb dieses Tieftemperaturbereichs nimmt die Temperaturabhängigkeit bei Erwärmung zu. Für SBA-5,4 nm zeigt sich dabei von $\sim 200\text{ K}$ bis zu $T_m = 258\text{ K}$ ein anderes Arrhenius-Gesetz mit einer höheren Aktivierungsenergie von $E_A = 0,9\text{ eV}$. Für MCM-2,8 nm wurde ein solches Arrhenius-Gesetz nicht beobachtet, da hier der Schmelzpunkt bereits bei einer deutlich tieferen Temperatur von 219 K auftritt. Die DS- und STE-Suszeptibilitäten der Wasserrandschicht wiesen dabei sehr breite und symmetrische CC-Form

mit $\alpha_{CC} \approx 0,5$ auf.

Zusammengenommen zeigten die DS- und NMR-Ergebnisse durchweg, dass die Teilkristallisation einen Übergang von einer VFT- zu einer Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit sowie von einer stark asymmetrischen (CD-ähnlichen) zu einer nahezu symmetrischen (CC-ähnlichen) Suszeptibilitätsform verursacht.

Diese Effekte könnten einen Übergang von einer (Bulk-)flüssigkeitsähnlichen zu einer grenzflächen-dominierten Dynamik widerspiegeln. In einem solchen Szenario wäre die Dynamik der Wasserrandschicht bei $T < T_m$ durch Energiebarrieren, die sich aus der Wechselwirkung mit den angrenzenden festen Silika- und Eisgrenzflächen ergeben, bestimmt. Eine solche statische Energielandschaft unterdrückt kooperative Wasserbewegungen und führt zu thermisch aktivierten Sprüngen. Darüber hinaus können die Unordnung der amorphen Silikagrenzfläche sowie der gestörten Struktur des Eiskerns zu einer Gauß-ähnlichen Verteilung der Energiebarrieren führen, die einer nahezu symmetrischen Suszeptibilitätsform entspricht.

Die in [227] durchgeführten MDS-Studien unterstützen dieses Szenario. Sie zeigen insbesondere, dass sich die Form der Suszeptibilität von CD-artig zu CC-artig entwickelt, wenn die Dicke der Wasserschicht reduziert wird und somit die Wechselwirkungen mit den angrenzenden Silika- und Eisgrenzflächen an Bedeutung gewinnen, sowie, dass die kooperative Flüssigkeitsdynamik in dickeren Wasserschichten durch Sprungbewegungen in dünneren Schichten ersetzt wird.

5.4 Eigenschaften von Wasser in oberflächenmodifiziertem Silikaconfinement

Um den Einfluss der Beschaffenheit der Porenwände auf die Wasserdynamik zu analysieren, wird Wasser in oberflächenmodifiziertem Silikaconfinement untersucht. Hierbei werden an die Oberflächen der Porenwände verschiedene Aminosäuren angebracht. So kann zudem der spezifische Einfluss der ausgewählten Aminosäuren betrachtet werden, was auch vor dem Hintergrund von Wasser an biologischen Grenzflächen, wie z. B. an Proteinen, wichtige Erkenntnisse liefert.

In diesem Kapitel wird zunächst in Kürze auf die Synthese der modifizierten Silikaporen eingegangen, anschließend auf deren Charakterisierung. Danach wird das Phasenverhalten von Wasser in den Poren charakterisiert und der pH-Wert von Wasser im modifizierten Confinement diskutiert.

5.4.1 Charakterisierung des oberflächenmodifizierten Silikamaterials

Im Folgenden werden Herstellung und Charakterisierung der oberflächenmodifizierten Silikamaterialien beschrieben. Die Oberflächenmodifizierung sowie die Charakterisierung der resultierenden Materialien wurde von Till Wissel und Dr. Martin Brodrecht aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky, *Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie, TU Darmstadt*, vorgenommen. Details hierzu können in [279] nachgelesen werden.

Als Ausgangsmaterial zur Anbindung von Aminosäuren dient sogenanntes SBA-APT, welches schematisch in Abb. 5.14 (a) dargestellt ist. Die Herstellung und Charakterisierung des verwendeten Materials ist in [281] im Detail beschrieben, während das grundlegende Syntheseverfahren in [282] zu finden ist. Hierbei werden die APTES-Linker bereits während der Porenbildung mittels Co-Kondensation in das SBA-15-Material eingebracht. Nach der Synthese werden zum einen durch Stickstoffabsorptionsmessungen, wie bereits für das native Silikamaterial beschrieben, vgl. Kap. 5.1.1, die spezifische Oberfläche, das spezifische Volumen und der effektive Porendurchmesser bestimmt. Die resultierenden Werte sind in Tab. 5.3 aufgeführt. Zum anderen wird die Modifizierung mittels ^{13}C -MAS-NMR-Spektren und einer Elementaranalyse überprüft sowie die Dichte der Linker an der Oberfläche bestimmt.

In den ^{13}C -MAS-Spektren [279] können die einzelnen Peaks anhand ihrer chemischen Verschiebung den strukturell verschiedenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, vgl. Abb. 5.14 (a). Zusätzlich zu den für APTES erwarteten Peaks (dargestellt in Rot) treten zwei weitere Peaks bei 19 ppm und 59 ppm auf (dargestellt in Lila). Diese stammen von zusätzlichen Ethoxy-Gruppen, welche in Abb. 5.14 als R (Rest) dargestellt sind. Anhand der Flächen dieser Peaks ist erkennbar, dass dieser Rest nicht an jedem Linker auftritt. Um die Anteile der APTES-Linker relativ zur Materialmenge zu quantifizieren, wurde eine Elementaranalyse vorgenommen, in welcher Probenmaterial unter Sauerstoffatmosphäre verbrannt wird und anschließend die Gewichtsanteile von Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Siliziumoxid bestimmt werden. Anhand des Stickstoffanteils kann die massenbezogene Zahl der APTES-Linker zu 2,1 mmol pro Gramm bestimmt werden. Mit dieser Information und der spezifischen Oberfläche kann die Oberflächendichte zu 2,3 Linkern pro Quadratnanometer berechnet werden. Dagegen finden sich für die Dichte der Silanolgruppen an Oberflächen von nativem Silikamaterial Werte zwischen 4 nm^{-2} und $4,6\text{ nm}^{-2}$ [283–285]. Somit befinden sich neben den APTES-Linkern an der Oberfläche von SBA-APT weiterhin Silanolgruppen.

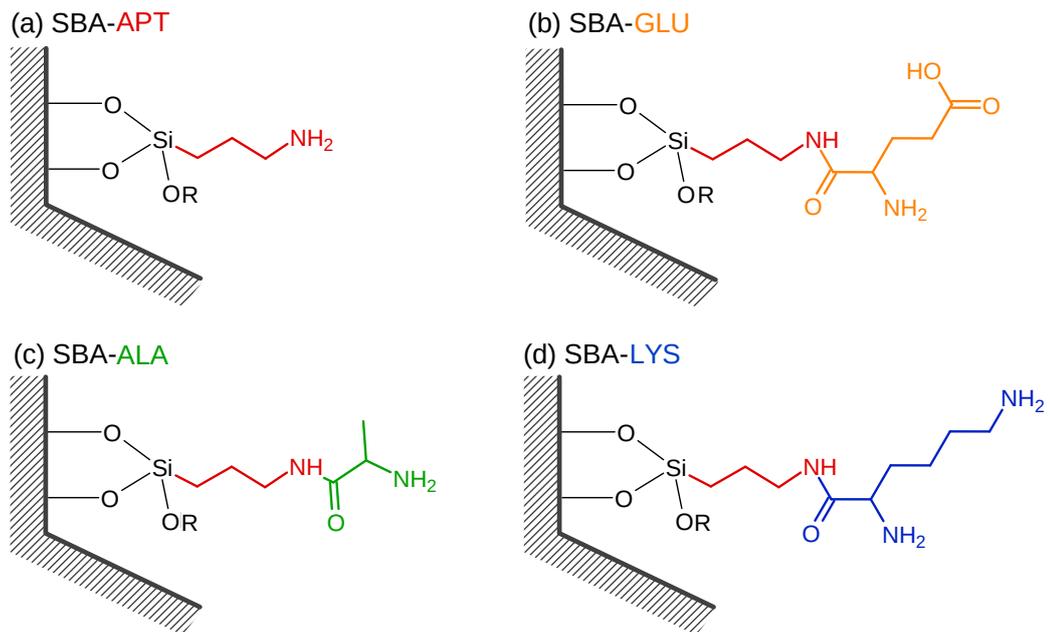


Abb. 5.14: Molekülstruktur der Oberflächenmodifizierungen in SBA-15. Teilbild (a) zeigt die Modifizierung mit APTES-Linkern, welche als Ausgangspunkt für die weitere Modifizierung mit den folgenden Aminosäuren dient: (b) Glutaminsäure (GLU), (c) Alanin (ALA) und (d) Lysin (LYS). Erstellt mit ChemSketch [280].

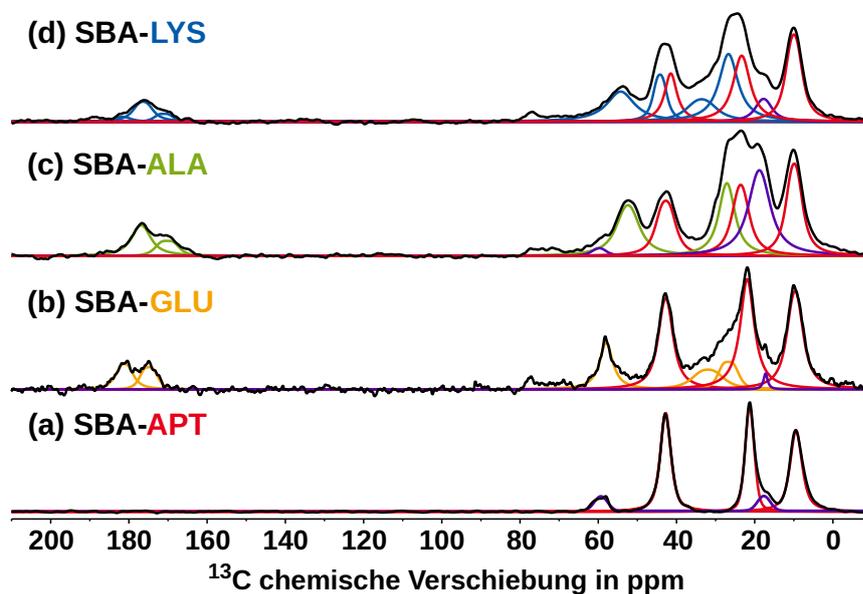


Abb. 5.15: ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der oberflächenmodifizierten Silikaporen: (a) SBA-APT, (b) SBA-GLU, (c) SBA-ALA und (d) SBA-LYS. Die Spektren sind mit einer Überlagerung von Lorentz-Peaks angepasst, welche farblich entsprechend der Modifizierungen eingefärbt sind: APTES in Rot, Ethoxy-Restgruppen in Lila, Glutaminsäure in Gelb, Alanin in Grün und Lysin in Blau. Entnommen und modifiziert aus [279].

Tab. 5.3: Spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, Porendurchmesser, massenbezogene Zahl der funktionellen Gruppen und besetzten Linker sowie die Oberflächendichte der funktionellen Gruppen von SBA-APT, SBA-GLU, SBA-ALA und SBA-LYS, wobei der Index a für APTES-Linker und b für Aminosäuren steht.

Probe	Spezifische Oberfläche in m^2g^{-1}	Porenvolumen in cm^3g^{-1}	Porendurchmesser in nm	Anzahl von funk. Gruppen in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Besetzte Linker in %	Oberflächendichte in nm^{-2}
SBA-APT	545	0,74	6,8	2,10 ^a	-	2,3 ^a
SBA-GLU	339	0,52	5,6	0,35 ^b	17	0,4 ^b
SBA-ALA	410	0,57	5,9	0,46 ^b	22	0,5 ^b
SBA-LYS	389	0,55	5,8	0,40 ^b	19	0,4 ^b

An die APTES-Gruppen der Porenoberfläche können verschiedene andere Moleküle gekoppelt werden. Das Verfahren für die Ankopplung von Aminosäuren ist in [282] zu finden. In diesem werden die Aminosäuren mit der COOH-Gruppe der Peptidbindung an die APTES-Linker gekoppelt. Es wurden Modifizierungen mit neutralem Alanin, saurer Glutaminsäure und basischem Lysin vorgenommen, deren chemische Struktur in Abb. 5.14 (b) bis (d) schematisch dargestellt ist. Die resultierenden modifizierten SBA-15-Materialien werden als SBA-GLU, SBA-ALA und SBA-LYS bezeichnet. Die drei Aminosäuren wurden wegen ihrer Restgruppen ausgewählt: Während Alanin lediglich eine Methylgruppe als Rest aufweist, liegen im Fall von Glutaminsäure und Lysin zum einen längere Kohlenstoffketten vor, was potentiell zu größerer sterischer Hinderung der Wassermoleküle führt. Zum anderen besitzen diese Aminosäuren zusätzlich zu den NH- und NH₂-Gruppen der Peptidbindung eine OH- bzw. NH₂-Gruppe, welche deprotoniert bzw. protoniert werden kann. Daher führt die Glutaminsäure-Funktionalisierung zu einer negativeren Oberflächenladung als die Lysin-Funktionalisierung, während Alanin-Funktionalisierung dazwischen liegt.

Die Porengeometrie der modifizierten Poren wird ebenfalls mittels Stickstoffabsorptionmessungen charakterisiert. Dabei ergeben sich für alle aminosäure-modifizierten Poren ähnliche spezifische Oberflächen, Volumina sowie effektive Porendurchmesser zwischen 5,6 nm und 5,9 nm, vgl. Tab. 5.3. Somit kann die bereits in vorangegangenen Kapiteln diskutierte SBA-15-Pore mit 5,4 nm Durchmesser bei der Untersuchung der Eigenschaften und Dynamik von Wasser im modifizierten Confinements als Vergleichsprobe herangezogen werden. Dieses Material wird im Folgenden abweichend vom vorherigen Kapitel als natives SBA-15 bezeichnet.

Um zu überprüfen, ob die Anbindung der Aminosäuren erfolgreich verlaufen ist, wurden ¹³C-MAS-NMR-Spektren der Proben aufgenommen [279]. Diese sind in Abb. 5.15 (b) bis (d) dargestellt und zeigen neben den Peaks der APTES-Modifizierung die jeweils für die Aminosäuren erwarteten Beiträge, was eine erfolgreiche Anbindung impliziert. Anhand einer Elementaranalyse wurde zudem die Dichte der Aminosäuren im Monolayer bestimmt [279]. Anhand des Stickstoffanteils der jeweiligen Proben lässt sich die massenbezogene Anzahl an Aminosäuren berechnen, welche jeweils zwischen 0,35 mmol/g und 0,46 mmol/g liegen. Zusammen mit der Zahl der APTES-Linker zeigt sich, dass bei SBA-GLU 17 %, bei SBA-ALA 22 % und bei SBA-LYS 19 % der Linker mit Aminosäuren besetzt sind. Das entspricht Oberflächendichten zwischen 0,4 und 0,5 Aminosäuren pro Kubiknanometer, vgl. Tab. 5.3. Zusammenfassend entsteht somit eine heterogene Porenoberflächen

mit Silanolgruppen und APTES-Linkern, wobei an etwa einem Fünftel der Linker Aminosäuren angebunden sind.

Für die Interpretation der ^2H -NMR-Ergebnisse ist es zudem wichtig, die Deuteronenverteilungen in den untersuchten Proben genau zu betrachten. Durch chemischen Austausch kommt es in den mit D_2O gefüllten modifizierten Poren zu einer ständigen Umverteilung der Deuteronen zwischen Wassermolekülen, Linkern und Aminosäuren der Modifizierungen. Aus dem Wassergehalt der untersuchten Proben und der Oberflächendichte der funktionellen Gruppen, vgl. Tab. 5.3, lassen sich die Anteile der verschiedenen Deuteronenspezies unter der Annahme, dass sich Protonen und Deuteronen statistisch verteilen, berechnen. So ergibt sich, dass etwa 90 % der Deuteronen an den O–D-Bindungen der Wassermoleküle verortet sind, während sich die restlichen ^2H -Kerne an den N–D-Bindungen der Oberflächengruppen befinden. In der Erwartung, dass die Amid-, Amino- und Carboxylgruppen ionisiert werden, sollten sich je nach Oberflächenmodifizierung etwa 1 % Deuteronen in den Peptidbindungen zwischen Linker-Einheiten und Aminosäuren sowie etwa 8 % bis 13 % der Deuteronen in den weitgehend protonierten Amingruppen (ND_3^+) der funktionellen Gruppen befinden.

Probenpräparation

Die Präparation der NMR- und DS-Proben mit D_2O im modifizierten Silikaconfinement erfolgte analog zum in Kap. 5.1.2 beschriebenen Verfahren. Allerdings musste beim Verjüngen der NMR-Probenröhrchen mit modifiziertem Silikamaterial sichergestellt werden, dass dieses nicht erhitzt wird, da die organische Oberflächenmodifizierung bereits bei Temperaturen zwischen $150\text{ }^\circ\text{C}$ und $200\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt sich zu zersetzen. Hierzu wurde vor dem Verjüngen der Glasröhrchen Wasser auf die Probe getropft, welches im Bad aus flüssigem Stickstoff während des Verjüngungsvorgangs eine schützende Eisschicht bildete. Das Wasser wurde nach dem Verjüngen vollständig herausgetrocknet bevor die Poren mit einer definierten Menge an Wasser befüllt wurden.

5.4.2 Phasenverhalten von Wasser in oberflächenmodifiziertem Silikaconfinement

Analog zu den Untersuchungen des Phasenverhaltens in nativem Silikamaterial wurden auch für Wasser in den oberflächenmodifizierten Silikamaterialien isochrone DS-Messungen durchgeführt. In Abb. 5.16 sind die Ergebnisse dieser für SBA-GLU, SBA-ALA und SBA-LYS im Vergleich mit nativem SBA-15 einer Porengröße von $5,4\text{ nm}$ gezeigt. Da die Menge an Material in der DS-Probenzelle für die untersuchten Proben unterschiedlich war, wurden die Kurven von $\varepsilon'(T)$ zur besseren Vergleichbarkeit auf ihren Wert am Wendepunkt der Stufe im Temperaturbereich um 255 K normiert. Für alle der untersuchten Proben ist bei etwa dieser Temperatur eine Stufe in $\varepsilon'(T)$ zu sehen und ein korrespondierender Peak in der Ableitung $d\varepsilon'(T)/dT$ in Abb. 5.16 (b). Anhand der Position der Peakmaxima können die Schmelztemperaturen von internem Eis in den verschiedenen Poren bestimmt werden. Diese liegen für alle drei untersuchten modifizierten Poren bei ähnlichen Temperaturen (SBA-GLU: $T_m = 254\text{ K}$, SBA-ALA: $T_m = 257\text{ K}$, SBA-LYS: $T_m = 256\text{ K}$) und insbesondere nah an der Schmelztemperatur des internen Eises im nativen SBA-15 $T_m = 258\text{ K}$. Dies ist anhand der ähnlichen Porengrößen zwischen $5,9\text{ nm}$ und $5,4\text{ nm}$ erwartbar. Zusätzlich zum Schmelzpeak des internen Eises ist bei höheren Temperaturen für manche der Proben ein

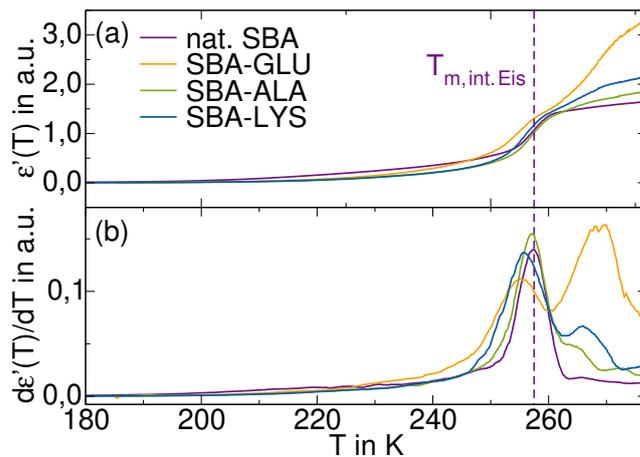


Abb. 5.16: Ergebnisse isochroner DS-Messungen bei $\omega_{\text{iso}} = 2\pi \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ an D_2O in SBA-15-Silikaporen mit verschiedenen Oberflächenmodifizierungen (natives SBA-15, SBA-GLU, SBA-ALA, SBA-LYS), aufgenommen bei einer Heizrate von 5 K/min: (a) Permittivität $\varepsilon'(T)$ und (b) Ableitung der Permittivität nach der Temperatur $d\varepsilon'(T)/dT$. Die vertikale gestrichelte Linie markiert die Schmelztemperatur von internem Eis in den nativen SBA-15-Poren $T_m = 258 \text{ K}$ detektiert mittels DSC [135].

weiterer Peak bei etwa 273 K zu sehen, welcher durch das Schmelzen von externem Eis außerhalb des Silikaconfinements verursacht wird. Des Weiteren gibt es bei Temperaturen unterhalb der Schmelzpunktes des internen Eises zusätzliche Beiträge durch dynamische Prozesse. Wie für Wasser im nativen SBA-15 sind diese Signaturen auch für Wasser in modifiziertem Confinement verschmiert, da mehrere dynamische Prozesse beitragen. Zusätzlich sind diese für Wasser in modifiziertem Confinement hin zu höheren Temperaturen verschoben, da die Modifizierungen die Wasserdynamik verlangsamen, vgl. Kap. 5.6.2.

5.4.3 pH-Wert von Wasser in oberflächenmodifiziertem Silikaconfinement

Die native Oberfläche von Silikaconfinement besitzt aufgrund der Silanolgruppen eine gewisse Pufferkapazität, welche den pH-Wert von Wasser in Confinement beeinflusst [286]. Der pH-Wert ist dabei ein Maß für die Zahl an Ladungsträgern in Wasser oder wässrigen Lösungen. Explizit ist der pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration an H^+ -Ionen in Mol pro Liter definiert. Niedrige pH-Werte spiegeln dabei saure und hohe basische Systeme wider, während in einem neutralen System $\text{pH}=7$ gilt.

Da durch die Oberflächenmodifizierungen der Silikaporen zusätzliche NH -, NH_2 - und OH -Gruppen in das Confinement eingebracht werden, welche ionisiert werden können, wird im folgenden Abschnitt der pH-Wert in den verschiedenen Porensystemen näher beleuchtet.

Um die Auswirkungen der Modifizierungen auf den pH-Wert zu untersuchen, wurden verschiedene Mengen der nativen und aminosäurefunktionalisierten Silikapartikel in D_2O dispergiert und der pH-Wert der verbleibenden überschüssigen Lösung außerhalb der Silikaporen mit einem pH-Meter gemessen. Die Messungen wurden dabei von Dr. Samet Varol aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen, *Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, TU*

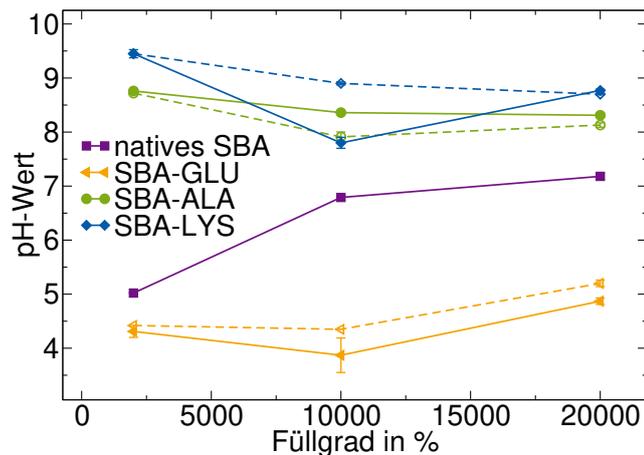


Abb. 5.17: pH-Werte von D_2O im nativen und den aminosäurefunktionalisierten Silikamaterialien mit Füllgraden zwischen 2000 und 20.000 %. Die pH-Messungen wurden 5 min (gefüllte Symbole und durchgezogene Linien) und 60 min (offene Symbole und gestrichelte Linien) nach der Probenpräparation durchgeführt.

Darmstadt, durchgeführt. Diese Methode wurde bereits in [287] eingesetzt, um den Einfluss von Silikapartikel auf den pH-Wert von $LiCl-D_2O$ -Lösung zu untersuchen. Die resultierenden pH-Werte für die verschiedenen Silikamaterialien und Füllgrade sind in Abb. 5.17 dargestellt. Um das pH-Meter verwenden zu können, muss eine ausreichende Menge an überschüssigem Wasser vorhanden sein. Daher wurden nur pH-Werte von sehr großen Füllgraden zwischen 2000 % und 20000 % untersucht, was Massenanteilen von in Wasser gelöstem Silikamaterial zwischen 7,5 wt.% und 0,8 wt.% entspricht. Bei diesen Befüllungsgraden liegt das Volumen der Lösung zwischen dem 1430-fachen und dem 20-fachen des gesamten Porenvolumens. Aufgrund dieser Überfüllung der Silikaporen spiegeln die gemessenen pH-Werte nicht die der zu 90 % gefüllten Poren wider, sondern geben lediglich einen Hinweis auf den pH-Wert im Inneren des Confinements.

Die Zugabe von nativen Silikapartikeln senkt den pH-Wert der Lösungen aufgrund der Anwesenheit der sauren Silanolgruppen auf den inneren Oberflächen (siehe Abb. 5.17). Dieser Effekt ist bei kleineren Füllgraden der Silikapartikel stärker als bei hohen Füllgraden, was bei gleichbleibender Gesamtkontaktfläche zwischen der Lösung und den inneren Oberflächen auf die Zunahme des Flüssigkeitsvolumens zurückzuführen ist. Bei einem gegebenen Füllgrad variieren die pH-Werte für die verschiedenen Modifikationen der Silikaporen: Die SBA-ALA- und SBA-LYS-Proben weisen einen deutlich höheren pH-Wert auf als das native SBA-15. Das lässt sich dadurch erklären, dass die sauren Silanolgruppen teilweise durch funktionelle Gruppen ersetzt werden, genauer gesagt durch APTES-Linker und daran gebundene Aminosäuren, die zusätzliche basische Amino- und Amidgruppen aufweisen. Zudem ist der pH-Wert von SBA-LYS (in fast allen Fällen) höher als der von SBA-ALA, was damit zusammenhängt, dass Lysin eine basische Restgruppe hat, während Alanin eine neutrale Restgruppe aufweist. SBA-GLU hingegen verursacht einen niedrigeren pH-Wert, da Glutamin eine saure Carboxylgruppe enthält.

Vor dem Hintergrund dieser Variation im pH-Wert stellt sich die Frage, ob die Unterschiede in der Zahl der Hydroniumionen (H_3O^+) und Hydroxiumionen (OH^-) die Wasserdynamik in Confinement beeinflusst. Insbesondere stellt sich die Frage, ob Effekte durch einen veränderten pH-Wert von

weiteren Einflüssen der Oberflächenmodifizierungen unterschieden werden können. Der Einfluss eines veränderten pH-Werts auf Rotationsdynamik von Wasser im Confinement wird deshalb im nächsten Kapitel näher untersucht.

5.5 Einfluss des pH-Werts auf die Rotationsdynamik von Wasser in Silikaporen

Die Wechselwirkung von durch pH-Änderungen zusätzlich vorhandener Hydronium- oder Hydroxidionen mit der geladenen Oberfläche des Confinements könnte die Dynamik des eingeschlossenen Wassers verändern. Der potenzielle Einfluss des pH-Werts auf die Reorientierungsdynamik von Wasser wird deshalb anhand von ^2H -NMR-Messungen untersucht.

Für diese Messungen wurde natives SBA-15 zu 90 % mit D_2O mit pH-Werten von 3, 7 und 10 gefüllt und wie in Kap. 5.1.2 beschrieben entsprechende NMR-Proben präpariert. Das D_2O mit $\text{pH} = 10$ wurde durch Mischen von neutralem Wasser mit deuteriertem Natriumhydroxid (NaOD) und das D_2O mit $\text{pH} = 3$ durch Mischen mit deuterierter Salzsäure (DCl) jeweils mit Unterstützung durch Till Wissel (Arbeitskreis von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky) im Rahmen der Bachelorthesis von Lukas Diehl hergestellt, während das neutrale D_2O ($\text{pH} \approx 7$), wie vom Hersteller *Sigma Aldrich* erhalten, verwendet wurde. Die pH-Werte dieser Bulkwassermengen wurden jeweils mit einem pH-Meter bestimmt. Um eine noch stärkere pH-Änderung innerhalb der Poren zu untersuchen, wurde eine zusätzliche NMR-Probe mit nativem SBA-15 hergestellt, die etwa zu 500 % mit D_2O mit $\text{pH} = 1$ überfüllt wurde, sodass sich der pH-Wert zwischen Poreninnerem und -äußerem equilibrieren kann. Das D_2O mit $\text{pH} = 1$ wurde mit Unterstützung durch Alexandra Striegel (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Regine von Klitzing) ebenfalls durch Mischen von neutralem Wasser mit deuterierter Salzsäure hergestellt. Diese Proben werden wie folgt bezeichnet: SBA-pH1, SBA-pH3, SBA-pH7 und SBA-pH10.

Obwohl die resultierenden pH-Werte des Wassers im Inneren der Poren nicht bestimmt werden können, wird durch die Befüllung mit nicht-neutralem Wasser der pH-Wert im Poreninneren verändert, sodass der Einfluss des pH-Werts auf die Wasserdynamik qualitativ analysiert werden kann. Die ^2H -NMR-Messungen an D_2O mit pH-Werten von 3 und 10 in nativem SBA-15 wurden im Rahmen der Bachelorthesis von Lukas Diehl [288] durchgeführt.

Um ^2H -SGR-Zeiten zu ermitteln, werden Saturation-Recovery-Experimente mit SE-Detektion durchgeführt. Abbildung 5.18 zeigt ausgewählte resultierende Magnetisierungsaufbaukurven dieser Experimente. Anhand der Kurven bei den dargestellten Temperaturen wird deutlich, dass es oberhalb von $T_m = 258\text{ K}$ lediglich eine T_1 -Stufe gibt, wohingegen unterhalb zwei-komponentige Aufbaukurven detektiert werden. Dabei wird die längere Zeitkonstante $T_{1,k}$ der kristallinen Wasserphase des internen Eises zugeordnet und die kürzere $T_{1,f}$ dem flüssigen Wasseranteil. Während die zwei Komponenten bei 180 K deutlich zu erkennen sind, lassen sich diese bei 230 K weniger gut trennen. Allerdings lässt sich die Aufbaukurve mit einer einkomponentigen Parametrisierung (gestrichelte Kurve) nicht zufriedenstellend beschreiben, sodass auch hier eine zweikomponentige Anpassung verwendet wird.

Zusätzlich ist in Abb. 5.18 eine beispielhafte Magnetisierungsaufbaukurve von SBA-pH1 bei 180 K aufgetragen. Hier gibt es aufgrund der starken Überfüllung der Poren eine zusätzliche SGR-Komponente, welche externes Eis außerhalb des Confinements darstellt und rund 80 % des Signals der Probe ausmacht. In [135] wurde bereits gezeigt, dass die Existenz von externem Eis die Reorientierungsdynamik von Wasser innerhalb der Poren nicht verändert. Jedoch erschwert der zusätzliche Beitrag die Separation und zuverlässige Auswertung der beiden anderen SGR-Komponenten. Auf die Resultate des externen Eises in SBA-pH1 wird im Folgenden nicht näher eingegangen.

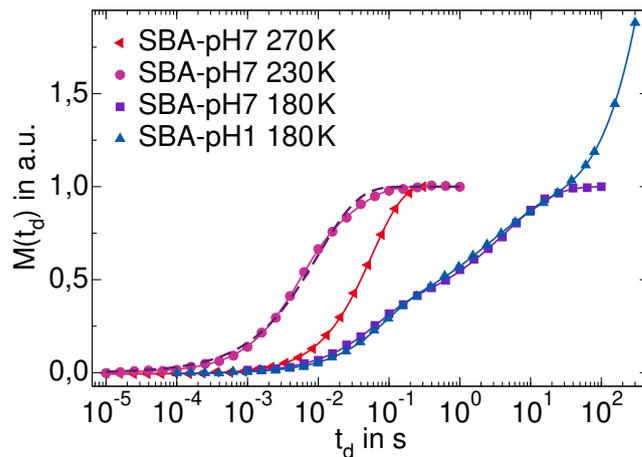


Abb. 5.18: Normierte ^2H -NMR-Magnetisierungsaufbaukurven von SBA-pH7 und SBA-pH1 bei ausgewählten Temperaturen. Die Linien sind Anpassungen mit Gl. (3.82). Für 230 K von SBA-pH7 sind eine einstufige (gestrichelte Linie) und eine zweistufige Parametrisierung (durchgezogene Linie) gezeigt. Die Daten von SBA-pH1 bei 180 K sind dreistufig parametrisiert und auf das Plateau der mittleren Stufe normiert.

Die beiden eingeschlossenen Wasserkomponenten finden sich auch in den ^2H -Spektren wieder, welche in Abb. 5.19 (a) und (b) exemplarisch für SBA-pH3 für ausgewählte Temperaturen dargestellt sind. Bei den tiefsten Temperaturen befinden sich beide Komponenten im statischen Grenzfall, $\tau_p \gg \delta_Q^{-1}$, und zeigen ein Pake-Spektrum. Dieses lässt sich mit einem Anisotropieparameter von $\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$ sowie einem Asymmetrieparameter von $\eta = 0,1$ beschreiben, was übliche Werte für die O–D-Bindungen in Wasser und Eis sind [135]. Mit der Erhöhung der Temperatur bildet sich in der Mitte des Spektrums ab 190 K eine zusätzliche Lorentz-Komponente aus. Dies kann mit dem LST der schnellen $T_{1,f}$ -Komponente im Temperaturbereich um 200 K erklärt werden, deren Reorientierungskorrelationszeit sich hier bei ca. $\tau_p \approx \delta_Q^{-1} \approx 1 \mu\text{s}$ befindet. Durch den zusätzlichen Beitrag des internen Eises, das auch bei höheren Temperaturen noch ein Pake-Spektrum mit gleicher Kopplungskonstante zeigt, lässt sich allerdings nicht zuverlässig bestimmen, bei welcher Temperatur der LST des flüssigen Wassers abgeschlossen ist. Vergleicht man den Hergang des LST für die Proben mit verschiedenen pH-Werten, so ergeben sich fast identische Bilder, was in Abb. 5.19 (c) beispielhaft anhand der Spektren bei einer Temperatur von 200 K gezeigt ist, welche sich mitten im Linienformübergang der flüssigen Wasserphase befindet. Dies ist ein erster Hinweis dafür, dass die Dynamik dieser Komponente durch die pH-Änderung kaum beeinflusst ist.

Auch das vom internen Eis herrührende Pake-Spektrum, welches bis zu Temperaturen von 250 K noch sichtbar ist, verliert mit steigender Temperatur langsam an Intensität. Eine mögliche Ursache kann sein, dass sich auch die Reorientierungsdynamik der Eisphase mit steigender Temperatur beschleunigt. Explizit kommt die Dynamik im Temperaturbereich um 250 K auf die Zeitskala von $\tau_p \approx \delta_Q^{-1} \approx 1 \mu\text{s}$, vgl. DS-Ergebnisse von SBA-5,4 nm in Abb. 5.13 (b), was auch für diese Komponente zu einem LST von Pake- zu Lorentz-Spektrum führen könnte. Tatsächlich wurde auch in einer ^2H -Linienformanalyse von hexagonalem Bulkeis aus der Literatur zwischen 250 K und 267 K ein LST gefunden [289].

Die Anteile der beiden Komponenten können zudem anhand ihrer SEI diskutiert werden, welche

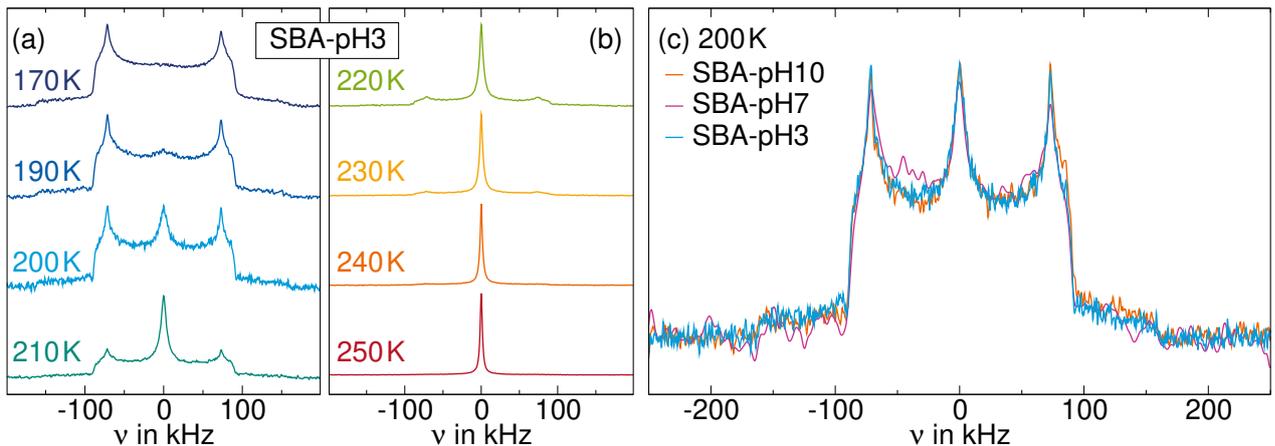


Abb. 5.19: Vollrelaxierte ^2H -NMR-Spektren von (a), (b) SBA-pH3 bei ausgewählten Temperaturen sowie (c) bei 200 K von SBA-pH10, SBA-pH7 und SBA-pH3, jeweils normiert auf die maximale Intensität.

für die SBA-15-Proben mit verschiedenen pH-Werten in Abb. 5.20 dargestellt sind. Die Signalamplituden sind dabei entsprechend des Curie-Gesetzes, vgl. Gl. (3.48), um die triviale Temperatur korrigiert und auf den Plateauwert bei Temperaturen oberhalb von T_m normiert. Im teilgefrorenen System fällt der Signalanteil des flüssigen Wassers bei 200 K auf ein Minimum, welches das sogenannte „ T_2 -Loch“ darstellt. Hier ist die Dynamik, wie bereits anhand des LST ersichtlich, auf der Zeitskala der inversen Kopplungskonstante und somit im Mikrosekundenbereich, wodurch ein großer Teil des Signals durch das SE nicht refokussiert werden kann. Die Form des „ T_2 -Lochs“ ist hier vergleichsweise breit und nicht besonders tief, was für eine breite Verteilung an Korrelationszeiten und somit eine heterogene Dynamik der mobilen Wasserschicht spricht.

Das interne Eis kann unterhalb von etwa 250 K aufgelöst und spektral oder in der Magnetisierungsaufbaukurven von der zweiten Wasserkomponente getrennt werden. Der Signalanteil des Eises steigt kontinuierlich mit sinkender Temperatur an. Dies kann wie erörtert ein Effekt des „ T_2 -Loch“ sein.

In Abb. 5.21 (a) sind die mittleren ^2H -SGR-Zeiten³ für Wasser mit unterschiedlichem pH-Wert in der nativen SBA-15-Pore zusammen mit denen für neutrales D_2O im gleichen Confinement aus einer früheren Arbeit [135] dargestellt. Oberhalb von T_m wird eine einzige T_1 -Komponente beobachtet, deren Aufbau durch eine monoexponentielle KWW-Fitfunktion mit $\beta_{\text{SGR}} = 1$ beschrieben werden kann, vgl. Abb. 5.21 (b). Wie bereits anhand von Abb. 5.18 beobachtet, gibt es bei tiefen Temperaturen zwei gut unterscheidbare SGR-Zeiten $\langle T_{1,f} \rangle$ und $\langle T_{1,k} \rangle$ der flüssigen bzw. kristallinen Wasserkomponenten. Zunächst werden die Ergebnisse von $\langle T_{1,f} \rangle$ betrachtet: Für alle Proben tritt bei etwa 239 K ein $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minimum auf, was auf Korrelationszeiten von $\tau_p = 0,6/\omega_L \approx 2$ ns hinweist. Des Weiteren können mit Hilfe der Position des T_1 -Minimums aus den SGR-Zeiten rund um das Minimum und der Annahme einer Form für die Spektraldichte Korrelationszeiten bestimmt werden. Wie bereits in Kap. 5.3 diskutiert, liegt für die mobile Wasserphase in teilgefrorenen Confinementsystemen eine CC-Spektraldichte vor, wobei sich anhand der Minimapositionen Brei-

³Die Verwendung der mittleren SGR-Zeit $\langle T_1 \rangle$ in diesem Kapitel liegt in der Vergleichbarkeit mit Ergebnissen früherer Studien begründet, in welchen diese Auftragung zum Einsatz kam [135].

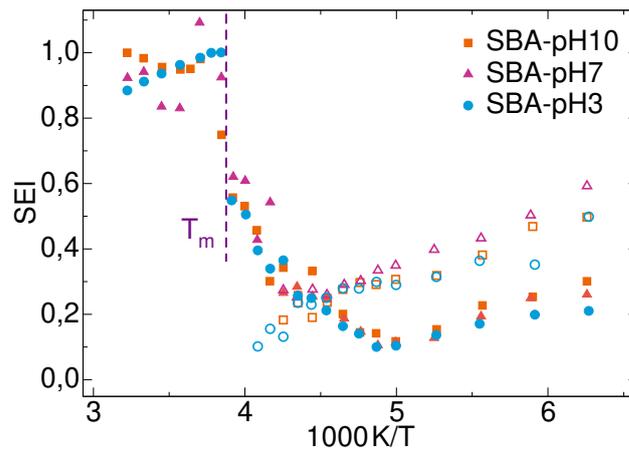


Abb. 5.20: Temperaturabhängige normierte SEI von D_2O in SBA-15 mit den angegebenen pH-Werten aus 2H -SGR-Messungen. Unterhalb von T_m (gestrichelte Linie) liegt ein teilkristallines System vor, in welchem eine flüssige Wasserphase (gefüllte Symbole) und eine kristalline Wasserphase (offene Symbole) koexistieren.

tenparameter von α_{CC} zwischen 0,35 und 0,38 ergeben. Die aus dieser SGR-Analyse gewonnenen Korrelationszeiten werden am Ende des Abschnitts diskutiert.

Die Streckungsparameter β_{SGR} der mobilen Wasserkomponente, die in Abb. 5.21 (b) für die Proben mit verschiedenen pH-Werten dargestellt sind, weichen knapp unterhalb von T_m leicht von Eins ab. Diese Streckung der Magnetisierungsaufbaukurven kann darauf zurückgeführt werden, dass die T_1 -Werte der beiden Wasserkomponenten in diesem Temperaturbereich nicht aufgelöst werden können, da ihr Unterschied zu klein ist und das Signal des internen Eises aufgrund seines „ T_2 -Lochs“ zu gering ist. Sobald beide Komponenten zuverlässig getrennt angepasst werden können, kehrt β_{SGR} der schnellen SGR-Komponente auf Eins zurück. Unterhalb des LST sinkt β_{SGR} der flüssigen Komponente ab, hier scheint das System auf der T_1 -Zeitskala nicht mehr ergodisch zu sein. Dagegen sind die SGR-Streckungsparameter des internen Eises im gesamten zugänglichen Temperaturbereich kleiner als Eins.

Die SGR-Ergebnisse für alle pH-Werte stimmen über den gesamten Temperaturbereich gut überein. Ein geringfügiger Unterschied besteht darin, dass die Literaturergebnisse von $\langle T_{1,f} \rangle$ aus der früheren Studie [135] zu etwas tieferen Temperaturen verschoben sind, was auf eine leichte Beschleunigung der Wasserreorientierung im Vergleich zu den neu hergestellten Proben hinweist. Dies ist höchstwahrscheinlich auf Unterschiede bei der Präparation der Proben zurückzuführen. Insgesamt zeigen sich somit keine Auswirkungen der unterschiedlichen pH-Werte auf die Wasserreorientierung der mobilen Wasserkomponente.

Die Ergebnisse für den kristalline Wasseranteil im Inneren der Poren zeigen, dass die $\langle T_{1,k} \rangle$ -Zeiten ebenfalls im Wesentlichen unabhängig von den pH-Werten sind. Sie stimmen mit denen überein, die für das interne Eis in der nativen Pore aus der vorherigen Studie berichtet wurden. Allerdings liegen die SGR-Zeiten deutlich unter jenen von externem Eis, welches beispielsweise bei 200 K ein T_1 von etwa 1000 s aufweist. Sie sind zudem auch viel kürzer als Werte von hexagonalem und kubischem Bulkeis [290, 291]. Dies deutet auf eine stark gestörte interne Eisphase hin. Des Weiteren zeigt $\langle T_{1,k} \rangle$ für alle untersuchten Proben einen Knick bei 190 K, welcher vermutlich im

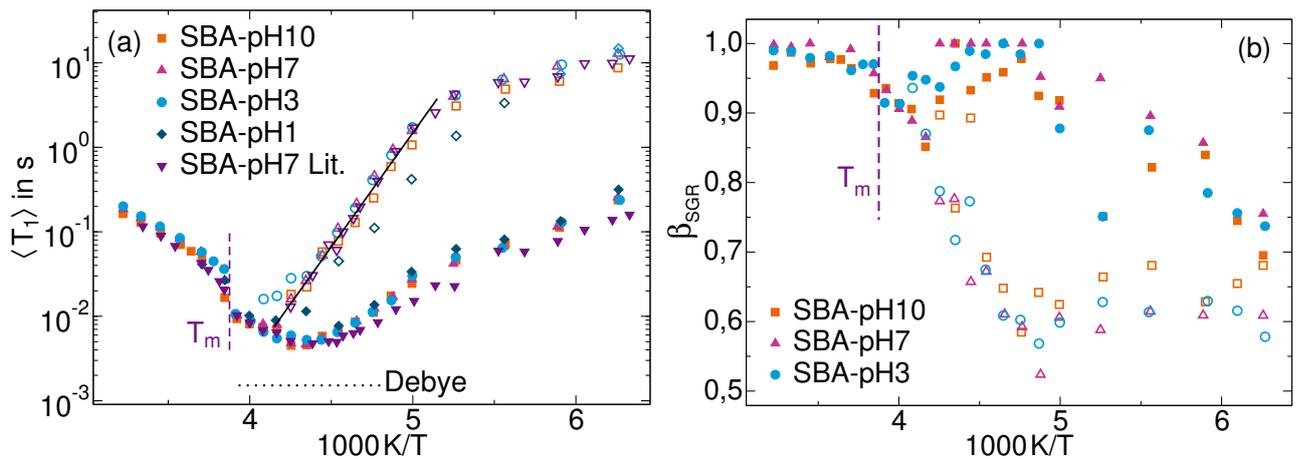


Abb. 5.21: Temperaturabhängige mittlere ^2H -SGR-Zeiten $\langle T_1 \rangle$ von D_2O in SBA-15 mit den angegebenen pH-Werten. Gefüllte Symbole zeigen die $\langle T_{1,f} \rangle$ -Zeiten der flüssigen Wasserphase, während offene Symbole die $\langle T_{1,k} \rangle$ -Zeiten des internen Eises in den Poren darstellen. Zum Vergleich sind zudem die SGR-Zeiten des nativen SBA-15 mit neutralem Wasser aus [135] gezeigt. Die horizontale schwarze gepunktete Linie zeigt die Höhe des Minimums für den Fall einer Debye-Spektraldichte mit $\omega_L = 2\pi \cdot 46,1 \text{ MHz}$ und $\delta = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$. Die vertikale gestrichelte Linie markiert den Schmelzpunkt $T_m = 258 \text{ K}$ des internen Eises [135]. Die schwarze Linie zeigt eine Arrhenius-Anpassung an $\langle T_{1,k} \rangle$ der Proben mit $E_A = 0,54 \text{ eV}$. Teilbild (b) zeigt die Streckungsparameter β_{SGR} der KWW-Fitfunktionen an ^2H -SGR-Messungen.

Rahmen des Austauschs zwischen den beiden T_1 -Spezies erklärt werden kann. Wie in Kap. 3.4.5 erörtert, weist die langsamere Relaxationszeit im Temperaturbereich, in dem sie die inverse Austauschrate kreuzt, einen Knick auf und verläuft bei höheren Temperaturen ähnlich zur inversen Austauschrate. Um diesen Verlauf zu charakterisieren wurde in Abb. 5.21 (a) in diesem Temperaturbereich eine Arrhenius-Anpassung an die langsamere T_1 -Spezies vorgenommen, welche durch $\tau_0 = 4,7 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ und eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,54 \text{ eV}$ beschrieben werden kann. Wie anhand von Abb. 3.5 (b) in Kap. 3.4.5 deutlich wird, ist die Temperaturabhängigkeit der inversen Austauschrate etwas stärker und hat somit eine etwas höhere Aktivierungsenergie. Diese könnte ähnlich zu jener des chemischen Austausches zwischen Wasser und verschiedenen Zuckermolekülen sein, welche bei $E_A = 0,65 \text{ eV}$ liegt [292]. Geht man von diesem Szenario aus, so findet der Austausch bei 190 K auf der Zeitskala von einigen Sekunden statt, während er bei etwa 245 K auf der Zeitskala von einigen Millisekunden abläuft. Diese Werte passen allerdings nicht mit der Zeitskala von 5,7 ms bei 220 K des über 2D-NMR-Spektren bestimmten Austausches zusammen. Dessen ungeachtet scheint der Austausch unabhängig vom pH-Wert des Wassers zu sein. Dies deutet darauf hin, dass es sich nicht nur um einen chemischen Austausch einzelner ^2H -Kerne durch den stark pH-Wert-abhängigen Grotthuß-Mechanismus handelt, sondern ganze Moleküle zwischen den zwei Wasserphasen wechseln.

Andererseits weichen die $\langle T_{1,k} \rangle$ -Werte für SBA-pH1 leicht von denen anderer Proben ab. Diese Abweichungen sind jedoch darauf zurückzuführen, dass aufgrund der starken Überfüllung der Poren zusätzliches externes Eis existierte, wodurch der Magnetisierungsaufbau des internen Eises

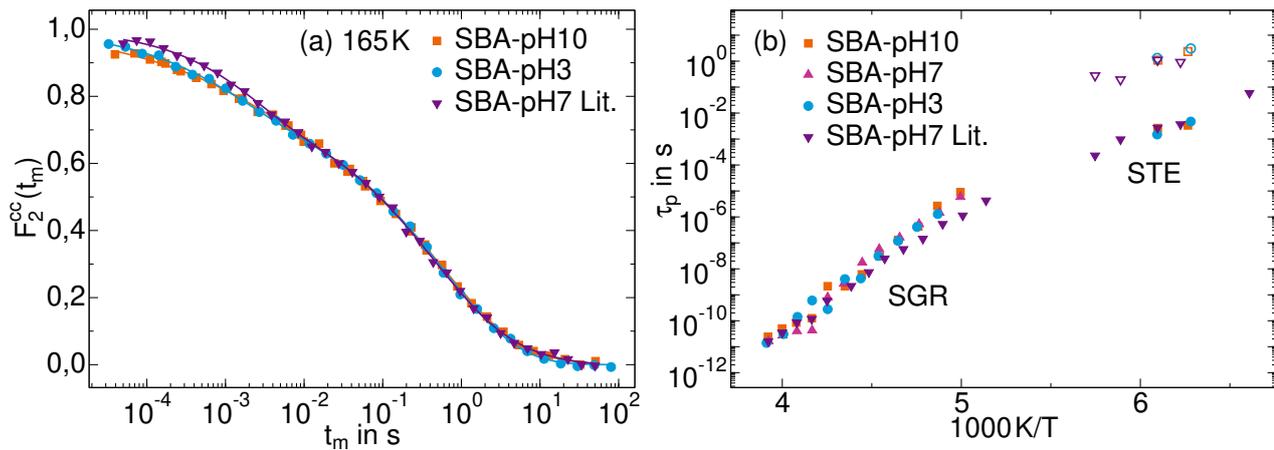


Abb. 5.22: (a) ^2H -STE-Kurven $F_2^{cc}(t_m)$ von D_2O in SBA-15 mit den angegebenen pH-Werten bei 165 K gemessen mit einer Evolutionszeit von $t_e=5\ \mu\text{s}$. (b) Peakkorrelationszeiten von D_2O verschiedener pH-Werte in nativem SBA-15 gewonnen aus der Analyse von SGR- sowie aus STE-Messungen. Gefüllte Symbole kennzeichnen hierbei die mobile Wasserspezies und offene Symbole das interne Eis. Die Daten von SBA-pH7 stammen aus [82].

überlagert wurde. Daher sind die resultierenden Fitparameter mit einem größeren Fehler behaftet. Des Weiteren wurden an SBA-pH3 und SBA-pH10 STE-Messungen vorgenommen, um den Einfluss des pH-Werts auf die Reorientierungsdynamik auch bei tiefen Temperaturen quantifizieren zu können. Die durch das STE-Experiment direkt zugänglichen Korrelationsabfälle bei 165 K sind in Abb. 5.22 für beide Proben gemeinsam mit Literaturdaten aus [82] aufgetragen. Dabei sind, wie bereits im vorangegangenen Kap. 5.3 für partiell gefrorenes Wasser in Confinement diskutiert, zwei Korrelationsabfälle erkennbar, welche der flüssigen und kristallinen Wasserkomponente zugeordnet werden können. Die Auswertung der Kurven erfolgte analog zu jener in Kap. 5.3 sowie zu [135, 227] mit einer Summe aus zwei KWW-Funktionen, jeweils zusätzlich gedämpft durch die vorab bestimmte SGR. Bereits beim Betrachten der Kurven lassen sich nur marginale Unterschiede feststellen und auch die resultierenden Fitparameter stimmen jeweils sehr gut überein.

Die aus den STE-Messungen gewonnenen Korrelationszeiten werden nach Gl. (3.21) in τ_p umgerechnet und gemeinsam mit τ_p aus der SGR-Analyse in Abb. 5.22 aufgetragen. Die Werte sind für alle Proben in sehr guter Übereinstimmung. Sie zeigen dieselbe Temperaturabhängigkeit, die für SBA-5,4 nm bereits in Kap. 5.3 erörtert wurde. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es in ^2H -NMR-Messungen von Wasser im Silikaconfinement aufgrund von Änderungen des pH-Werts keine Unterschiede gibt und somit kein Einfluss auf die Reorientierungsdynamik durch den pH-Wert festgestellt werden konnte.

5.6 Wasserdynamik in oberflächenmodifiziertem Silikaconfinement

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Oberflächenmodifizierungen von Silikaconfinement mit den verschiedenen Aminosäuren, Glutaminsäure, Alanin und Lysin, auf die Dynamik des eingeschlossenen Wassers untersucht. Die Untersuchung ist insbesondere vor dem Hintergrund biologischer Systeme von Bedeutung, da mit Hilfe dieser speziell modifizierten Materialien der Einfluss einzelner Aminosäuren auf Wasser unter Confinementbedingungen identifiziert werden kann. Dabei werden die Erkenntnisse zur Dynamik von vollständig unterkühltem Wasser in MCM-2,1 nm aus Kap. 5.2 sowie von partiell kristallisiertem Wasser in den größeren Confinements MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm aus Kap. 5.3 herangezogen, um den Einfluss der Modifikationen von anderen Effekten des Confinements und der partiellen Kristallisation trennen zu können. Insbesondere werden die Ergebnisse von SBA-5,4 nm wegen des ähnlichen Porendurchmessers für direkte Vergleiche verwendet, wobei diese Probe im Folgenden als natives SBA-15 bezeichnet wird.

Für die Charakterisierung der Wasserdynamik wird eine Kombination verschiedener Methoden angewendet: Zunächst wird eine ^2H -NMR-Linienformanalyse durchgeführt und anschließend wird die Reorientierungsdynamik mittels ^2H -SGR-Messungen charakterisiert. Diese Charakterisierung wird durch DS-Messungen zu tieferen Temperaturen erweitert. Abschließend werden die Ergebnisse der verschiedenen Methoden verglichen und in die Literatur eingeordnet. Die vorliegenden Resultate sind zum Teil in [279] veröffentlicht. Zudem wurde ein Großteil der ^2H -NMR-Messungen an SBA-ALA und SBA-LYS im Rahmen der Bachelorthesis von Julia Regentin [293] durchgeführt. Bevor die Ergebnisse aus ^2H -NMR-Messungen diskutiert werden, wird darauf hingewiesen, dass anhand von ^2H -NMR-Signalen geringe Mengen an überschüssigem Wasser beim Abkühlen von SBA-GLU und SBA-APT in Form von externem Eis beobachtet wurden, während SBA-ALA und SBA-LYS kein gefrierbares Wasser außerhalb der Silikapartikel aufwiesen. Allerdings haben frühere Studien von Wasser in Silikaporen gezeigt, dass die Existenz von Eis außerhalb der Poren die Analyse der Dynamik des Wassers in den Poren nicht beeinträchtigt, da das Signal der externen und internen Wasserphasen sich leicht anhand der stark unterschiedlichen SGR-Zeiten unterscheiden lässt [122, 135]. Daher wird im Folgenden nicht auf Aspekte eingegangen, die mit den geringen Mengen an externem Eis im Zusammenhang stehen.

5.6.1 ^2H -Linienformanalyse

Um das dynamische Verhalten der verschiedenen Deuteronenspezies zu untersuchen, wird zunächst eine ^2H -LFA durchgeführt. Aus isochronen DS-Messungen geht hervor, dass unterhalb von $T \approx 258\text{ K}$ ein teilkristallines System vorliegt. Analog zur Situation in den zuvor in Kap. 5.3 beschriebenen SBA-5,4 nm-Poren koexistieren eine flüssige Wasserschicht an den Confinementwänden und eine kristalline Wasserphase in der Porenmitte. Die Amid-Deuteronen der Peptidbindungen sollten erwartungsgemäß starr sein, während die Deuteronen in den ionisierten Amingruppen einer uniaxialen Rotation dieser Gruppen um die entsprechenden C-N-Bindungen unterliegen [294, 295]. Dementsprechend weisen die verschiedenen Deuteronenspezies in den modifizierten Confinements abhängig von der Temperatur unterschiedliche Linienformen auf. Dies ist in Abb. 5.23

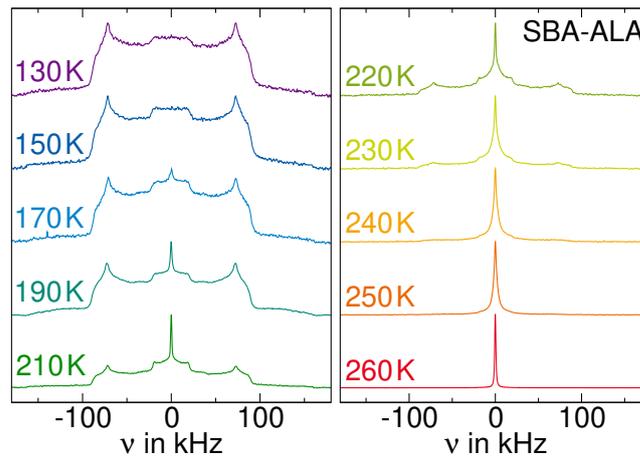


Abb. 5.23: ^2H -NMR SE-Spektren von D_2O in SBA-ALA bei Temperaturen zwischen 130 K und 260 K, wobei alle Spektren auf ihre maximale Signalintensität skaliert und für eine bessere Sichtbarkeit in der Höhe verschoben sind.

am Beispiel von SBA-ALA dargestellt.

Bei Temperaturen zwischen 130 K und 150 K überlagern sich ein breites und schmales Pake-Spektrum. Zur breiten Pake-Komponente tragen Deuteronen bei, welche auf experimenteller Zeitskala eine statische chemische Umgebung haben. Dieses Spektrum kann durch einen Anisotropieparameter von $\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$ und einen Asymmetrieparameter von $\eta = 0,1$ beschrieben werden, welche typisch für die O–D-Bindungen in Wasser sind [25]. Das breite Pake-Spektrum resultiert dementsprechend aus den glasigen, oder zumindest hochviskosen, und kristallinen Anteilen von Wasser. Zusätzlich könnte das breite Pake-Spektrum Beiträge von statischen N–D-Bindungen der funktionellen Gruppen der Oberflächenmodifizierungen enthalten. Ob dies der Fall ist, kann jedoch nicht eindeutig festgestellt werden, da die Amid-Deuteronen nur etwa 1% des ^2H -Signals ausmachen und ähnliche Anisotropie- und Asymmetrieparameter von $\delta_Q = 2\pi \cdot 147 \text{ kHz}$ und $\eta = 0,17$ aufweisen [296]. Das schmale Pake-Spektrum kann mit einem Anisotropieparameter von $\delta_Q \approx 2\pi \cdot 40 \text{ kHz}$ beschrieben werden, was auf eine schnelle, anisotrope Reorientierung der zugehörigen Deuteronenspezies hindeutet. Daher kann es den ND_2 - bzw. ND_3^+ -Gruppen zugeordnet werden, die schnell um die zugehörigen C–N-Bindungen rotieren können [139, 296]. Der Öffnungswinkel ϑ des entsprechenden Rotationskonus kann mit Hilfe von Gl. (3.90) sowie des Breitenverhältnisses zwischen bewegungsverschmälertem und statischem Pake der N–D-Bindungen⁴ berechnet werden. Als mögliche Lösungen ergeben sich dabei $\vartheta = 44,2^\circ$ und $\vartheta = 67,1^\circ$. Bei idealer tetraedrischen Anordnung der ND_3^+ -Gruppen ergibt sich ein Öffnungswinkel von $\vartheta = 70,9^\circ$. Dieser Wert ist sehr ähnlich zu der zweiten Lösung, sodass die andere Lösung verworfen wird.

Zusätzlich tritt für SBA-ALA bei 170 K eine sehr schmale Lorentzlinie auf. Sie deutet auf eine Deuteronenspezies mit hoher Mobilität aber geringen Anteils hin. Sie liegt im gesamten Temperaturbereich oberhalb von $T = 170 \text{ K}$ vor, allerdings kann keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden. Für die folgenden Betrachtungen der Spektren wird diese Komponente außen vor gelassen. Bei höheren Temperaturen zwischen 220 K und 260 K geht das breite Pake-Spektrum der Wasser-

⁴Für das statische Pakespektrum von N–D-Bindungen wird ein Anisotropieparameter von $\delta_Q = 2\pi \cdot 147 \text{ kHz}$ angenommen, welcher für N–D-Bindungen in einer ϵ -L-Polylysin-Wasser-Mischung gefunden wurde [296].

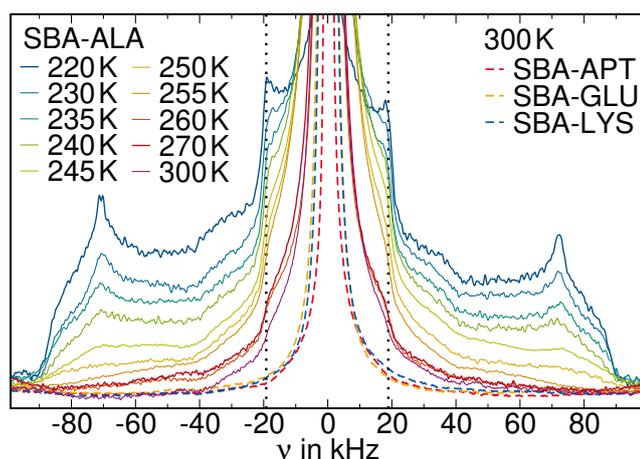


Abb. 5.24: ^2H -NMR-SE-Spektren von D_2O in oberflächenmodifizierten Silikaporen: Ergebnisse für SBA-ALA bei den angegebenen Temperaturen sowie für SBA-APT, SBA-GLU und SBA-15 bei 300 K. Um die Hörner der breiten und schmalen Pake-Spektren genauer zu betrachten, ist ein eingeschränkter Bildausschnitt gezeigt. Die Positionen der Pake-Hörner bei $\nu \approx \pm 20$ kHz des bewegungsverschmälerten Pake-Spektrums sind durch vertikale gepunktete Linien gekennzeichnet.

deuteronen allmählich in eine Lorentz-Linie über, was darauf hindeutet, dass die Korrelationszeiten der molekularen Reorientierung in beiden Wasserphasen kürzer als die Zeitskala des Experiments, $\tau = 1/\delta_Q \approx 1 \mu\text{s}$, wird. Dies stimmt mit den Befunden für Wasser in nativem SBA-15 aus Kap. 5.3 sowie vorangegangenen ^2H -NMR-Studien an Wasser in Silikaconfinement überein [115, 122, 135]. Hier wurde bereits gezeigt, dass die Verlangsamung der flüssigen Wasserphase in Silikaporen durch Korrelationszeiten von $\tau \approx 1 \mu\text{s}$ in der Nähe von 200 K gekennzeichnet ist. Jedoch zeigen, wie zuvor in Kap. 5.5, auch die Wassermoleküle des internen Eises eine Veränderung in ihrer Linienform. Dies ist in Abb. 5.24, wo ein Ausschnitt der nicht normierten Spektren dargestellt ist, genau zu beobachten: Das breite Pake-Spektrum der O–D-Bindungen von Wasser in SBA-ALA weist für $T \leq 220$ K sehr scharfe Pake-Hörner auf, die im Bereich von 220 K bis 255 K zunächst abgerundet werden und dann abflachen, während die Komponente an Intensität verliert. Oberhalb der Schmelztemperatur des internen Eises von 258 K wird diese Komponente wie erwartet nicht mehr detektiert. Wären die Wassermoleküle in der internen Eis-Phase auf experimenteller Zeitskala statisch, würden sie zu einer breiten Pake-Komponente konstanter Intensität beitragen. Der stattdessen beobachtete Intensitätsverlust des breiten Pake-Spektrums kann darauf hindeuten, dass das interne Eis im Temperaturbereich knapp unterhalb von T_m seinen Linienformübergang durchläuft.

Bei der temperaturabhängigen Betrachtung des bewegungsverschmälerten Pake-Spektrums in Abb. 5.23 sieht man, dass diese Komponente bei 130 K eine geringere Intensität aufweist als bei höheren Temperaturen. Dies deutet darauf hin, dass die uniaxiale Rotation sich der Mikrosekunden-Zeitskala nähert. Ein Linienformübergang des bewegungsverschmälerten Pake-Spektrums zu einer Lorentz-Linie bei hohen Temperaturen ergibt sich, wenn zusätzlich zur schnellen, uniaxialen Rotation die Rotationsachsen selbst, d. h. die C–N-Bindungen, auf der Mikrosekunden-Zeitskala beweglich werden. Die Betrachtung von Abb. 5.23 legt nahe, dass das schmale Pake-Spektrum bei

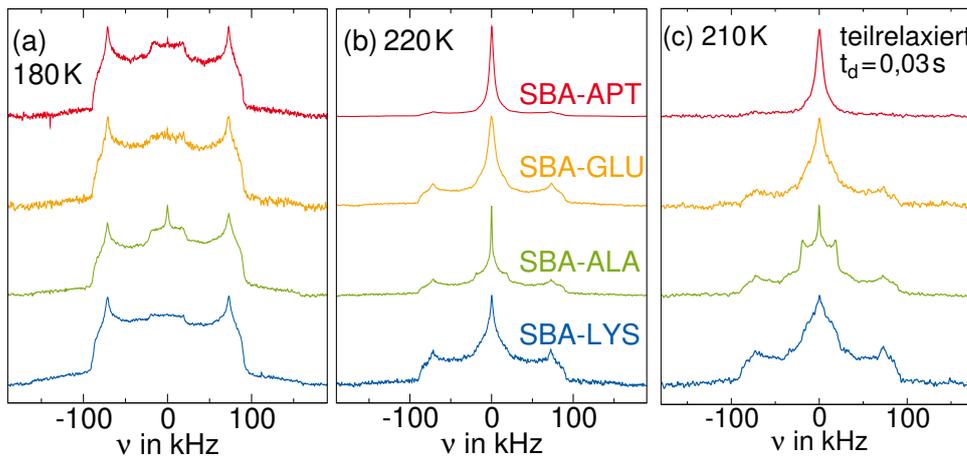


Abb. 5.25: Vollrelaxierte ^2H -NMR-SE-Spektren von D_2O in oberflächenmodifizierten Silikaporen SBA-APT, SBA-GLU, SBA-ALA und SBA-LYS bei (a) 180 K und (b) 220 K. (c) Teilrelaxierte Spektren der selben Proben bei 210 K. Alle Spektren sind auf ihre maximale Signalintensität skaliert.

Temperaturen oberhalb von 240 K ebenfalls verschwindet. Eine genauere Analyse in Abb. 5.24 zeigt, dass dies für die anderen untersuchten Modifikationen tatsächlich zutrifft, während der erste Eindruck für SBA-ALA irreführend ist. Hier existiert die schmale Pake-Komponente bereits bei Raumtemperatur. Diese Beobachtungen stimmen mit der Erwartung überein, dass die längeren Restgruppen von Glutaminsäure und Lysin eine höhere Mobilität als der Methylgruppe von Alanin aufweisen. Allerdings weist SBA-APT ohne zusätzliche Aminosäuremodifikation und somit mit geringer Mobilität diese Komponente nicht auf, was gegen diese Argumentation spricht. Alternativ verschwindet das schmale Pake-Spektrum auch, wenn die Rate des Deuteronenaustauschs zwischen den funktionellen Gruppen und Wasser die Zeitskala des SE-Experiments beim Aufheizen erreicht und überschreitet. Unterschiedliche Deuteronenaustauschraten in den modifizierten Proben könnten eventuell mit verschiedenen pH-Werten im Zusammenhang stehen. Allerdings ist der Ursprung der bewegungsverschmälerten Pake-Komponente in SBA-ALA bei hohen Temperaturen weiterhin ungeklärt. Umgekehrt zeigen die bei $T < 240\text{ K}$ deutlich unterscheidbaren Signale von ND_3^+ -Gruppen und Wasser, dass der Deuteronenaustausch hier auf experimenteller Zeitskala langsam ist, was die spektrale SGR-Analyse dieser Komponente in Kap. 5.6.2 ermöglicht.

In Abb. 5.25 (a) und (b) sind die ^2H -NMR-Spektren von D_2O in allen untersuchten, modifizierten Poren bei 180 K und 220 K dargestellt. Bei 180 K sind die Spektren weitestgehend unabhängig von der Art der Modifikation. Sie umfassen je ein breites Pake-Spektrum, zu welchem die Deuteronen der Randschicht und kristallinen Wasserphase beitragen, sowie ein schmales Pake-Spektrum der $\text{ND}_2/\text{ND}_3^+$ -Gruppen. Eine Integration der jeweiligen spektralen Intensitäten zeigt, dass das schmale Pake-Spektrum etwa 3 % bis 5 % zur Gesamtintensität beiträgt. Dieser Beitrag ist etwas geringer als der anhand der Abschätzung in Kap. 5.4.1 erwartete Deuteronenanteil von 8 % bis 13 %, liegt aber in der selben Größenordnung. Anders als in den anderen modifizierten Confinements gibt es bei SBA-ALA eine kleine, schmale Lorentz-Linie, wie bereits anhand von Abb. 5.23 erörtert.

Die Spektren der verschiedenen Proben bei 220 K in Abb. 5.25 (b) zeigen, dass sich die Wasserrandschicht im Confinement jeweils im Linienformübergang befindet, welcher durch die Überschreitung

der Mikrosekundenzeitskala der Rotationskorrelationszeiten hervorgerufen wird. Ein Vergleich der Spektren legt allerdings nahe, dass der Linienformübergang verschieden weit fortgeschritten ist: Während der Lorentz-Anteil im Spektrum von SBA-LYS noch relativ klein und verbreitert ist, zeigt sich für SBA-APT bereits eine schmalere, deutlich größere Linie. Hieraus kann geschlossen werden, dass der Linienformübergang in SBA-LYS bei den höchsten Temperaturen und SBA-APT den tiefsten Temperaturen auftritt, während SBA-ALA und SBA-GLU zu einer intermediären Verhaltensweisen führen.

Diese Unterschiede zwischen den Spektren der modifizierten Confinements lassen sich besser anhand von teilrelaxierten Spektren erkennen, da sich die Linienformbeiträge der beiden Wasserkomponenten in den ^2H -NMR-Spektren, die nach vollständiger Relaxation der Magnetisierung aufgenommen wurden, überlagern. Hierbei kann ausgenutzt werden, dass der Aufbau der Magnetisierung für das flüssige Wasser deutlich schneller erfolgt als für das kristalline Wasser (vgl. Kap. 5.6.2), um ihre Signale mit Hilfe von partieller Relaxation zu trennen. Hierzu wird die Magnetisierungsaufbauzeit t_d zwischen der Saturierung und Detektion so gewählt, dass die Magnetisierung von Deuteronen der Randschicht fast vollständig relaxiert ist, während die der kristallinen Komponente sich noch kaum wieder aufgebaut hat. Diese teilrelaxierten ^2H -NMR-Spektren zeigen die Linienform der flüssigen Wasserphase, überlagert durch die Beiträge der Deuteronen der Oberflächengruppen, während die Eissignale unterdrückt werden. In Abb. 5.25 (c) werden die teilrelaxierten Spektren der verschiedenen Proben, gemessen bei 210 K und einer Wartezeit t_d von 30 ms, verglichen. Für alle Proben befindet sich die flüssige Wasserphase im Linienformübergang, welcher allerdings verschieden weit fortgeschritten ist: Für SBA-LYS ergibt sich ein stark ausgeprägtes breites Pake-Spektrum, während für SBA-APT die flüssige Wasserkomponente fast ausschließlich als schmale Lorentzlinie vorliegt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Zeitskala der Reorientierung von Wasser in der flüssigen Phase deutlich von der Art der Oberflächenmodifizierung abhängt. Insbesondere ist die Dynamik des flüssigen Wassers in SBA-APT am schnellsten, gefolgt von SBA-GLU und SBA-ALA, während sie in SBA-LYS am langsamsten ist.

5.6.2 ^2H -SGR-Messungen

Um weitere Einblicke in die Reorientierungsdynamik der verschiedenen Deuteronenspezies zu erhalten, werden im Folgenden die Ergebnisse aus ^2H -SGR-Messungen vorgestellt. Abbildung 5.26 (a) zeigt den Aufbau der Magnetisierung für D_2O in SBA-GLU bei ausgewählten Temperaturen. Die Auswertung der Gesamtsignalintensität im FID zeigt oberhalb von T_m , wie beispielsweise bei 270 K einen monoexponentiellen Magnetisierungsaufbau. Im Gegensatz dazu erfolgt die Relaxation ins thermische Gleichgewicht bei 185 K in zwei Stufen, was wie in den nativen Poren auf die Koexistenz von zwei Wasserphasen bei tiefen Temperaturen hinweist. Hierbei werden die Relaxationszeiten der flüssigen Randschicht im Folgenden als $T_{1,f}$ und die des internen Eises als $T_{1,k}$ bezeichnet. Weitere Magnetisierungsaufbaustufen von den Deuteronen der Oberflächenmodifizierungen werden in der Analyse der Gesamtsignalintensität nicht aufgelöst, obwohl ihre Signalbeiträge in den Spektren beobachtet werden konnten.

Da die Linienformbeiträge der verschiedenen Deuteronenspezies bei tiefen Temperaturen klar trennbar sind, wird eine spektral aufgelöste SGR-Analyse durchgeführt: Hierbei werden Aufbaukurven der Hörner des schmalen und des breiten Pake-Spektrums mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 40$ kHz bzw.

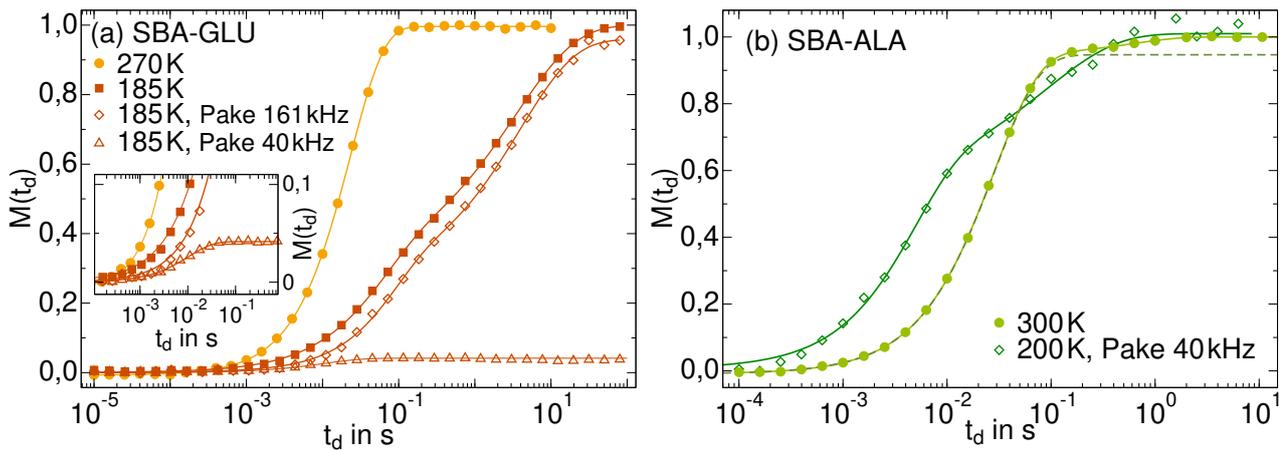


Abb. 5.26: (a) Aufbau der normierten ^2H -Magnetisierung $M(t_d)$ für D_2O in SBA-GLU bei 185 K und 270 K. Zusätzlich zum Aufbau der Gesamtsignalintensität (ausgefüllte Symbole) sind die Ergebnisse einer spektral aufgelösten Analyse für 185 K dargestellt (offene Symbole). Im Einzelnen sind die Aufbaukurven der Hörner des schmalen und des breiten Pake-Spektrums mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 40 \text{ kHz}$ bzw. $\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$ dargestellt. Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen spektralen Intensitäten dieser Linienformkomponenten, sind beide Kurven auf ihren jeweiligen Anteil zum gesamten Spektrum skaliert. Der Inset zeigt eine vergrößerte Ansicht auf die Aufbaukurve der schmalen Pake-Komponente. (b) Aufbau der normierten ^2H -Magnetisierung $M(t_d)$ für D_2O in SBA-ALA bei 300 K zusammen mit einer bimodalen Anpassung sowie spektral aufgelöste Analyse des schmalen Pake-Spektrums mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 40 \text{ kHz}$ von SBA-ALA bei 200 K aufgetragen. Alle Linien sind Anpassungen an Gl. (3.82).

$\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$ gewonnen.⁵ Für eine quantitative Analyse werden die Kurven $M(t_d)$ der spektralen Auswertungen im Tieftemperaturbereich mit Gl. (3.82) angepasst. Die resultierenden SGR-Zeiten sind in Abb. 5.27 gegen die inverse Temperatur aufgetragen.

Die Fitergebnisse der Aufbaukurven des breiten Pake-Spektrums stimmen mit denen aus der Auswertung des Zeitsignals innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dies geht zum einen aus dem Vergleich der entsprechenden Magnetisierungsaufbaukurven von SBA-GLU bei 180 K in Abb. 5.26 (a) hervor und zum anderen wird es angesichts der Auftragung von $\langle T_{1,f} \rangle$ und $\langle T_{1,k} \rangle$ aus beiden Auswertungen am Beispiel von SBA-GLU in Abb. 5.27 klar. Daher ist es ausreichend, in der folgenden Analyse die Werte $\langle T_{1,f} \rangle$ und $\langle T_{1,k} \rangle$ aus der Auswertung der Gesamtintensität der Zeitsignale zu extrahieren.

Die mit dem schmalen Pake-Spektrum verbundenen SGR-Zeiten spiegeln die Rotationsdynamik der schnellen ND_3^+ -Gruppen wieder. Eine exemplarische Magnetisierungsaufbaukurve dieser Komponente für SBA-GLU bei 180 K ist in Abb. 5.26 (a) gezeigt. Dabei zeigt diese Komponente

⁵Zur Bestimmung der Aufbaukurve des schmalen Pake-Spektrums wurde dabei in der Region der Pake-Hörner abgegriffen und die Intensität des überlagernden breiten Pake-Spektrums dieses Frequenzbereichs im Spektrum abgezogen. Die spektrale Auswertung dieser Komponente konnte nur bei Temperaturen unterhalb von 200 K durchgeführt werden, da das schmale Pake-Spektrum bei höheren Temperaturen zu stark von der Lorentz-Linie von D_2O überlagert wurde.

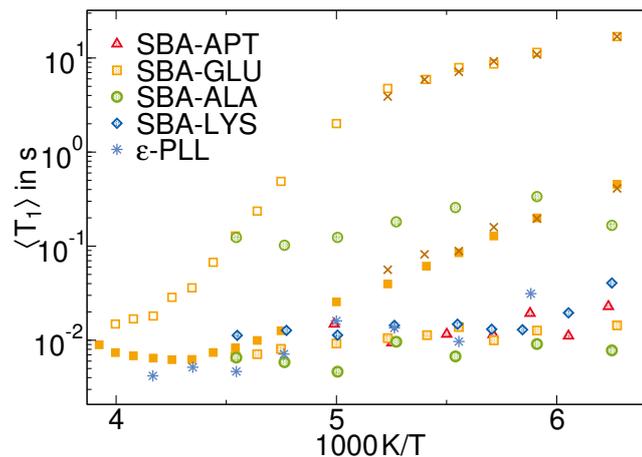


Abb. 5.27: Temperaturabhängige mittlere ^2H -SGR-Zeiten $\langle T_1 \rangle$ von D_2O in SBA-15 mit den angegebenen Modifikationen aus den spektralen Auswertungen. Die Kreuze sind die SGR-Zeiten, die für SBA-GLU aus dem Aufbau des Pake-Spektrums mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$ ermittelt wurden. Zum Vergleich sind die aus der Auswertung der Zeitsignale bestimmten SGR-Zeiten von dieser Probe als ausgefüllte und offene Symbole dargestellt. Die gepunkteten Symbole sind die SGR-Zeiten, die aus dem Aufbau des Pake-Spektrums mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 40 \text{ kHz}$ extrahiert wurden. Die blauen Sterne sind SGR-Zeiten von ND_3^+ -Gruppen von ϵ -L-Polylysin in der Mischung mit Wasser [296].

einen gestreckten Magnetisierungsaufbau, was darauf hinweist, dass eine Verteilung von Korrelationszeiten $G(\log \tau)$ die uniaxiale Rotation der Seitengruppen bestimmt. Die resultierenden Relaxationszeiten sind für alle funktionellen Gruppen sehr ähnlich, vgl. Abb. 5.27, und bei ausreichend tiefen Temperaturen deutlich kürzer als $\langle T_{1,f} \rangle$ und $\langle T_{1,k} \rangle$. Die Temperaturabhängigkeit der SGR-Zeiten ist sehr schwach, was ebenfalls auf eine breite Verteilung von Korrelationszeiten hinweist. Zur Einordnung sind in Abb. 5.27 zudem T_1 -Zeiten von ND_3^+ -Gruppen von ϵ -L-Polylysin in der Mischung mit Wasser [296] aufgetragen, welche eine sehr gute Übereinstimmung mit den hier detektierten Zeiten aufweisen. Somit wird in beiden Fällen die gleiche Dynamik detektiert. Für SBA-ALA zeigt die Aufbaukurve des bewegungsverschmälerten Pake-Spektrums eine zusätzliche langsamere SGR-Komponente, deren Ursprung unbekannt ist. Eine entsprechende zweikomponentige Magnetisierungsaufbaukurve der spektralaufgelösten Analyse ist in Abb. 5.26 (b) gezeigt. Auch bei Raumtemperatur tritt für diese Probe in der Auswertung des Zeitsignals eine zusätzliche SGR-Komponente auf, welche auf eine außergewöhnlich schnelle Deuteronenspezies hinweist. Die Aufbaukurve in Abb. 5.26 (b) zeigt, dass die zusätzliche Stufe etwa 5 % des Signals ausmacht. Die resultierenden $\langle T_1 \rangle$ -Zeiten dieser Komponente sind in Abb. 5.28 aufgetragen. Außerdem zeigt eine Spektralanalyse, dass der zusätzliche Beitrag eine Lorentz-Form hat. Es ist deshalb naheliegend, dass diese SGR-Komponente bei hohen Temperaturen und die schmale Lorentz-Linie, die bis zu 170 K vorhanden ist (vgl. Abb. 5.23), den selben Ursprung haben. Dies klärt zwar nicht die Natur der schnellen Deuteronenspezies, allerdings sind die Auswirkungen auf die Analyse der Wasserdynamik wegen des geringen Beitrags dieser Komponente zum Gesamtsignal vernachlässigbar. In Abb. 5.28 sind die mittleren ^2H -SGR-Zeiten des Wassers in den modifizierten Silikaporen

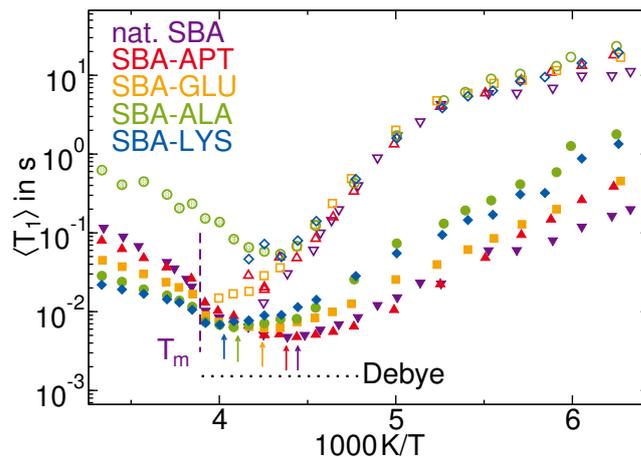


Abb. 5.28: Temperaturabhängige mittlere ^2H -SGR-Zeiten $\langle T_1 \rangle$ von D_2O in SBA-15 mit den angegebenen Modifikationen. Gefüllte Symbole zeigen die $\langle T_{1,f} \rangle$ -Zeiten der flüssigen Wasserphase, während offene Symbole die $\langle T_{1,k} \rangle$ -Zeiten des internen Eises in den Poren darstellen. Die gepunkteten Symbole zeigen eine weitere SGR-Komponente für SBA-ALA. Zum Vergleich sind zudem die SGR-Zeiten des nativen SBA-15 aus [135] gezeigt. Die Pfeile markieren die Positionen der $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minima. Die horizontale schwarze gepunktete Linie zeigt die Höhe des Minimums für den Fall einer Debye-Spektraldichte mit $\omega_L = 2\pi \cdot 46,1$ MHz und $\delta_Q = 2\pi \cdot 161$ kHz. Die vertikale gestrichelte Linie markiert den Schmelzpunkt $T_m = 258$ K des internen Eises im nativen SBA-15 [135].

zusammen mit denen der nativen SBA-15-Poren mit einem ähnlichen Durchmesser von 5,4 nm dargestellt [135]. Mit Ausnahme von SBA-ALA liegt für alle Proben oberhalb von 260 K eine monoexponentielle SGR mit einer einzigen T_1 -Zeit vor, während sich bei ausreichend tiefen Temperaturen unterhalb von T_m die $\langle T_{1,f} \rangle$ - und $\langle T_{1,k} \rangle$ -Zeiten der flüssigen bzw. kristallinen Wasserphasen deutlich unterscheiden. Im Folgenden werden zunächst die $\langle T_{1,f} \rangle$ -Zeiten näher betrachtet. Für alle Proben kann im Bereich von 225 K bis 250 K ein $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minimum beobachtet werden, in welchem für die Korrelationszeit $\tau_p = 0,6/\omega_L \approx 2$ ns gilt. Die SGR-Ergebnisse für SBA-APT stimmen über den gesamten Temperaturbereich weitgehend mit denen für natives SBA-15 überein. Allerdings tritt das $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minimum bei einer etwas tieferen Temperatur auf, was eine leichte Beschleunigung der Wasserreorientierung gegenüber nativem SBA-15 impliziert. Im Gegensatz dazu sind die $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minima in den mit Aminosäuren modifizierten Poren zu höheren Temperaturen verschoben, was eine Verlangsamung der Wasserdynamik anzeigt. Die größte Verschiebung und stärkste Verlangsamung wird für die mit Lysin modifizierte Poren beobachtet, gefolgt von Alanin und Glutaminsäure. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen aus der LFA überein, vgl. Abb. 5.25.

Die Ergebnisse für den kristallinen Wasseranteil im Inneren der Poren zeigen, dass die $\langle T_{1,k} \rangle$ -Zeiten im Wesentlichen unabhängig von der Art der Funktionalisierung sind. Sie stimmen mit jenen überein, die für das interne Eis in der nativen Pore gefunden wurden, während sie viel kürzer sind als SGR-Zeiten für externes Eis außerhalb des Confinements, welche bei 200 K etwa 1000 s betragen [135], und auch viel kürzer als die von hexagonalem und kubischem Eis im Bulk [290, 291]. Diese Diskrepanzen zeigen, dass das interne Eis in den ^2H -SGR-Analysen eindeutig von externen

und Bulk-Eisphasen unterschieden werden kann. Die Reorientierung der Moleküle im internen Eis ist somit schneller als in hexagonalem oder kubischem Bulkis, möglicherweise als Folge einer gestörten Eisstruktur unter der geometrischen Einschränkung. Im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit von $\langle T_{1,k} \rangle$ zeigt sich, dass eine steilere Steigung durch eine flachere bei Abkühlung unterhalb von 200 K abgelöst wird. Einen Erklärungsansatz liefert der Deuteronenaustausch zwischen internem Eis und Wasserrandschicht [154], welcher mit sinkender Temperatur langsamer wird. Der Knick in $\langle T_{1,k} \rangle$ könnte also im Zusammenhang damit stehen, dass die Austauschrate die Relaxationszeit des internen Eises kreuzt, vgl. Kap. 3.4.5. Der Austausch verzerrt insbesondere den Verlauf von T_1 im Bereich, in welchem die Auswertung von zwei getrennten T_1 -Spezies nicht mehr möglich ist, d. h. knapp oberhalb der T_1 -Minima. Dies ist unglücklicherweise auch der Bereich, in welchem die Relaxation des internen Eises im „ T_2 -Loch“ ist, was eine genaue Bestimmung dieses Punktes erschwert. Daher ist die Ermittlung von Korrelationszeiten aus Relaxationszeiten am Ende des Abschnitts unter Vorbehalt zu betrachten.

In Abb. 5.28 ist zu erkennen, dass die bimodale SGR in der Nähe von $T_m = 258$ K, dem Schmelzpunkt des internen Eises in den nativen Poren, auftritt, was mit der Annahme einer partiellen Kristallisation übereinstimmt. Zwei weitere Beobachtungen im Zusammenhang mit diesem Phänomen sind bemerkenswert: Zum einen zeigt $\langle T_{1,f} \rangle$ der flüssigen Phase bei dieser Temperatur einen leichten Sprung. Während die Wassermoleküle oberhalb von T_m eine flüssige Phase über das gesamte Porenvolumen bilden, ist das flüssige Wasser bei Temperaturen unterhalb zwischen den Porenwänden und dem Eiskern eingeschlossen. Daher kann die leichte Abnahme von $\langle T_{1,f} \rangle$ bei T_m auf einen gewissen Rückgang der durchschnittlichen Wassermobilität zurückgeführt werden, der durch die Verringerung des zugänglichen Porenvolumens auf eine schmale Randschicht verursacht wird. Zum anderen ist zu beobachten, dass die $\langle T_{1,k} \rangle$ -Stufe des internen Eises außer bei SBA-GLU nicht genau bei T_m einsetzt, sondern bei einer etwas tieferen Temperatur. Dies liegt vermutlich im „ T_2 -Loch“ des internen Eises begründet, welches im Temperaturbereich zwischen 250 K und 260 K vermutet werden kann [289].

Des Weiteren muss überprüft werden inwieweit chemischer Austausch die vorliegende SGR-Analyse verzerrt. In den vorliegenden Confinements tauschen die Deuteronen des flüssigen Wassers zum einen mit denen der Oberflächengruppen aus und zum anderen kommt es zu Molekülaustausch zwischen internem Eis und der flüssigen Randschicht. Zunächst wird der chemische Austausch mit den funktionalen Gruppen betrachtet: Anders als beispielsweise in der Untersuchung von wässriger ϵ -L-Polylysinslösung [296], in welcher es ebenfalls zu chemischem Deuteronenaustausch kommt, überwiegen in den modifizierten Confinements die Deuteronen der Flüssigkeit deutlich gegenüber denen der Matrix. Zudem unterscheiden sich die SGR-Raten dieser beiden Spezies in der Nähe des $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minimums kaum. Folglich wird anhand von Gl. (3.84) erwartet, dass oberhalb von 230 K, wo lediglich ein gemeinsamer, gemittelter T_1 -Wert beobachtet wird, dieser durch die Wasserrandschicht dominiert wird und der Deuteronenaustausch mit den funktionellen Gruppen die $\langle T_{1,f} \rangle$ -Werte in der Nähe des Minimums nur geringfügig beeinflusst.

Zum anderen kann der Austausch mit dem internen Eis die Relaxationszeit $\langle T_{1,f} \rangle$ beeinflussen. Trotzdem sollte, wie bereits in Kap. 5.5 erörtert, die Temperaturabhängigkeit von $\langle T_{1,f} \rangle$ in der Temperatur nicht stark verfälscht sein und insbesondere die Position der $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minima in der Temperatur weiterhin die Zeitskala der Wasserdynamik widerspiegeln. Dagegen kann die Höhe der $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minima durch die Beiträge der Matrix- oder Eiskomponente verändert sein.

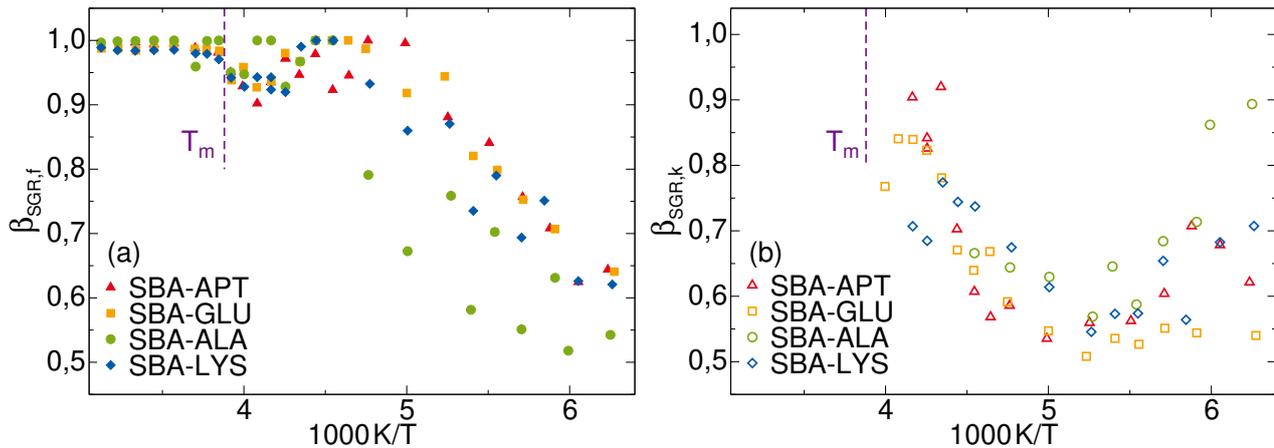


Abb. 5.29: Temperaturabhängige Streckungsparameter β_{SGR} aus den KWW-Fitfunktionen an ^2H -SGR-Messungen von D_2O in SBA-15 mit den angegebenen Modifizierungen: (a) $\beta_{\text{SGR},f}$ der flüssigen Wasserphase und (b) $\beta_{\text{SGR},k}$ der kristallinen Wasserphase. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren die Schmelztemperatur in nativem SBA-15.

Für die Streckungsparameter β_{SGR} der modifizierten Proben, dargestellt in Abb. 5.29, zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die Untersuchungen von Wasser in nativem Silikaconfinement in Kap. 5.5. Knapp unterhalb von T_m weichen die Streckungsparameter der $\langle T_{1,f} \rangle$ -Relaxation von Eins ab, da hier Randschicht und internes Eis nicht separiert werden konnten. Unterhalb des Linienformübergangs bei ca. 200 K fällt $\beta_{\text{SGR},f}$ im untersuchten Temperaturbereich bis zu einem Wert von 0,6 ab, da das System auf der SGR-Zeitskala nicht mehr ergodisch ist. Der Magnetisierungsaufbau des internen Eises ist dagegen bereits ab den Einsetzen dieser Komponente knapp unterhalb von T_m gestreckt.

Bei der Betrachtung der Beiträge der flüssigen und der kristallinen Wasserphase zur Gesamtsignalintensität der SGR-Messungen können die geringen Beiträge der Deuteronen an den Oberflächenmodifizierungen von $\sim 5\%$ vernachlässigt werden. Da die Signale mit SE-Pulsfolge gemessen wurden, hängen sie nicht nur von der Menge, sondern auch von der Dynamik der Deuteronenspezies ab. Insbesondere ist der Signalbeitrag einer Deuteronenspezies abgeschwächt, wenn sie eine Reorientierungsdynamik im Mikrosekundenbereich aufweist und sich somit im „ T_2 -Loch“ befindet, vgl. Kap. 3.4.6.

Abbildung 5.30 zeigt die SEI der beiden Wasserphasen in allen oberflächenmodifizierten SBA-15 außer SBA-ALA. Die Ergebnisse dieser Probe werden an dieser Stelle nicht diskutiert, da die zusätzliche SGR-Komponente dieser Probe die Analyse der SEI der Wasserphasen beeinträchtigt. In der Temperaturabhängigkeit der SEI ist am Schmelzpunkt des internen Eises eine Diskontinuität zu sehen. Bei Temperaturen unterhalb von T_m nimmt die Intensität der flüssigen Phase zunächst schnell ab, bevor sie wieder leicht ansteigt. Das führt zu einem breiten Minimum in der Nähe von 200 K, welches auf eine Dynamik im Mikrosekundenbereich der flüssigen Komponente bei diesen Temperaturen hindeutet. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass das Minimum für SBA-LYS bei einer höheren Temperatur auftritt als für SBA-GLU und SBA-APT. Dies impliziert, dass die Wasserdynamik in SBA-LYS langsamer ist als in den anderen untersuchten Poren und bestätigt

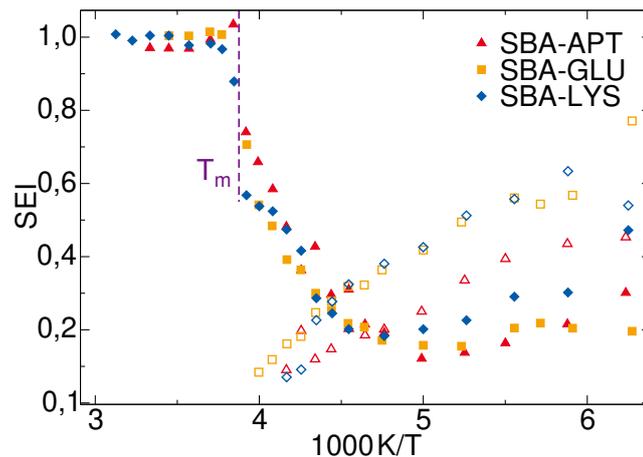


Abb. 5.30: Temperaturabhängige SEI von D_2O in SBA-APT, SBA-GLU und SBA-LYS. Die Werte sind auf ihr jeweiliges Hochtemperaturplateau normiert und dem Curie-Gesetz entsprechend um die triviale Temperaturabhängigkeit korrigiert. Die Beiträge der flüssigen (gefüllte Symbole) und kristallinen Wasserphasen (offene Symbole) wurden durch Anpassung eines zweistufigen Magnetisierungsaufbaus gewonnen, siehe Gl. (3.82). Die gestrichelte Linie markiert den Schmelzpunkt $T_m = 258$ K von D_2O in nativem SBA-15.

somit die Befunde aus den 2H -NMR-Spektren und den Positionen der $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minima.

Die Intensität der kristallinen Phase ist in der Nähe von T_m sehr gering und nimmt hin zu tieferen Temperaturen kontinuierlich zu. Auf den ersten Blick scheint diese Beobachtung darauf hinzudeuten, dass die kristalline Phase mit sinkender Temperatur wächst. Ein ausgedehnter Kristallisations- bzw. Schmelzvorgang wurde jedoch mit anderen experimentellen Methoden nicht nachgewiesen. Alternativ lassen sich die Ergebnisse mit der Annahme erklären, dass die Rotationsbewegung in der Nähe von T_m auf der Mikrosekundenskala stattfindet und sich somit im „ T_2 -Loch“ des SE-Experiments befindet. Bei tieferen Temperaturen verlangsamt sich die Reorientierungsdynamik, sodass ein immer größerer Signalanteil durch das SE refokussiert werden kann. Dieses Szenario zeigt sich auch in Linienformänderungen, vgl. Abb. 5.24 in Kap 5.6.1, und ist zudem konsistent mit den Zeitskalen der Reorientierung von Wasser in gestörten Eisphasen die in DS-Studien [115, 227, 274] beobachtet wurden, vgl. Kap. 5.6.3.

Die BPP-Gleichung ermöglicht die Bestimmung von Rotationskorrelationszeiten für einzelne SGR-Komponenten, die einen exponentiellen Magnetisierungsaufbau zeigen, deren Kopplungskonstante bekannt ist und welche im untersuchten Temperaturbereich ein Minimum zeigen. Wie im vorhergehenden Unterkapitel anhand von Abb. 5.29 erörtert, gilt dies für die flüssige Wasserphase bis zu Temperaturen von 200 K, während für die kristalline Wasserphase im gesamten Temperaturbereich $\beta_{SGR,k} < 1$ gilt und kein Minimum sichtbar ist. Daher kann eine quantitative SGR-Analyse nur für die flüssige Wasserrandschicht durchgeführt werden. Hierbei muss zwischen der flüssigen Phase oberhalb der Schmelztemperatur und der flüssigen Randschicht unterhalb unterschieden werden, da sich hier vermutlich die Form der Spektraldichte ändert, wie bereits für natives SBA-15 gezeigt wurde [227].

Unterhalb der Schmelztemperatur zeigt die flüssige Randschicht ein Minimum in $\langle T_{1,f} \rangle$, anhand des-

sen Rotationskorrelationszeiten ermittelt werden können. Eine erneute Betrachtung von Abb. 5.28 zeigt, dass die Minimumwerte von $\langle T_{1,f} \rangle$ nicht mit dem Wert, der für eine Debye-Spektraldichte mit der entsprechenden Kopplungskonstante erwartet wird, übereinstimmen. Daher liegen für die flüssige Randschichten der Proben verbreiterte Spektraldichten vor. Sowohl in vorangegangenen FCR- [227] als auch DS-Messungen an teilgefrorenem Wasser in nativem SBA-15, vgl. Kap. 5.3, konnte die Spektraldichte der flüssigen Randschicht durch eine CC-Funktion beschrieben werden. Deshalb werden auch für die modifizierten Confinements CC-Spektraldichten verwendet, um die dynamische Heterogenität zu berücksichtigen. Aus der Höhe des $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minimums lassen sich die CC-Breitenparameter α_{CC} zu folgenden Werten bestimmen: 0,37 für natives SBA-15, 0,38 für SBA-APT, 0,30 für SBA-GLU, 0,28 für SBA-ALA und 0,25 für SBA-LYS. Die α_{CC} -Werte sind vergleichsweise klein, was anzeigt, dass die Reorientierungsdynamik der flüssigen Wasserrandschicht stark heterogen ist.

Unter Verwendung der so erhaltenen spektralen Dichten $J_{2,CC}(\omega)$ und des aus den Spektren ermittelten Anisotropieparameters werden aus den $\langle T_{1,f} \rangle$ -Daten Peakkorrelationszeiten τ_p berechnet, wobei der zugängliche Temperaturbereich zu hohen Temperaturen durch die partielle Kristallisation und zu tiefen Temperaturen durch Einsetzen nicht-exponentieller SGR begrenzt ist. Die auf diese Weise erhaltenen Korrelationszeiten werden in Kap. 5.6.4 dargestellt und diskutiert.

Wie bereits erwähnt, kann die Höhe der $T_{1,f}$ -Minima durch Austausch mit den Matrix- oder Eiskomponenten verfälscht sein. Dies würde sich auf die extrahierten CC-Breitenparameter α_{CC} auswirken und somit zu einer verfälschten Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten führen. Insgesamt kann gesagt werden, dass die beobachtete Verlangsamung der Wasserdynamik abhängig von der Oberflächenmodifizierung ein belastbarer Befund ist, während die erhaltene Temperaturabhängigkeit mit Vorsicht zu interpretieren ist. Jedoch weisen die Ergebnisse eine angemessene Übereinstimmung mit Korrelationszeiten an ähnlichen Systemen [296, 297] auf, vgl. Kap. 5.6.4, was darauf hindeutet, dass die Unzulänglichkeiten tolerierbar sind.

Oberhalb der Schmelztemperatur zeigt T_1 kein Minimum, sodass hier zur Bestimmung von Korrelationszeiten auf die Hochtemperaturnäherung zurückgegriffen werden müsste, welche aber wiederum voraussetzt, dass $\tau_p \cdot \omega \ll 1$ gilt. Dies ist für Wasser in Poren allerdings nicht gegeben, wie bereits in mehreren Porensystemen wie MOF [116] und auch dem nativen Silikaporen [227, 257] gezeigt wurde und wird im folgenden Abschnitt näher beleuchtet.

Heterogenität der Wasserdynamik oberhalb von T_m

Zur Untersuchung der Heterogenität der Dynamik können zudem ^2H -FCR-Messungen durchgeführt werden, um Informationen über die Form der Suszeptibilität und somit über die zugrunde liegende Verteilung der Korrelationszeiten zu erhalten. Dieser Ansatz hat sich bereits für Wasser in nativen Silikamaterialien als nützlich erwiesen [227, 257]. Der zugängliche Temperaturbereich für FCR-Messungen an den modifizierten Poren ist auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur T_m des internen Eises beschränkt. Daher wurden frequenzabhängige $T_1(\omega)$ bei 300 K für Wasser in den verschiedenen modifizierten Silikamaterialien durchgeführt und mit Ergebnissen für natives SBA-15 verglichen. Die Daten wurden dabei mit Hilfe des FC-Spektrometers aufgenommen, wobei Daten bei hohen Frequenzen durch Messungen in den Festfeldspektrometern *Hans-Martin*, *Berta* und *Schering* bzw. *Mathilda* ergänzt wurden. Die Daten sind in Abb. 5.31 (a) aufgetragen. Hier wird ersichtlich, dass im Gegensatz zu Ergebnissen von Bulkwasser, bei denen $T_1(\omega)$ bei

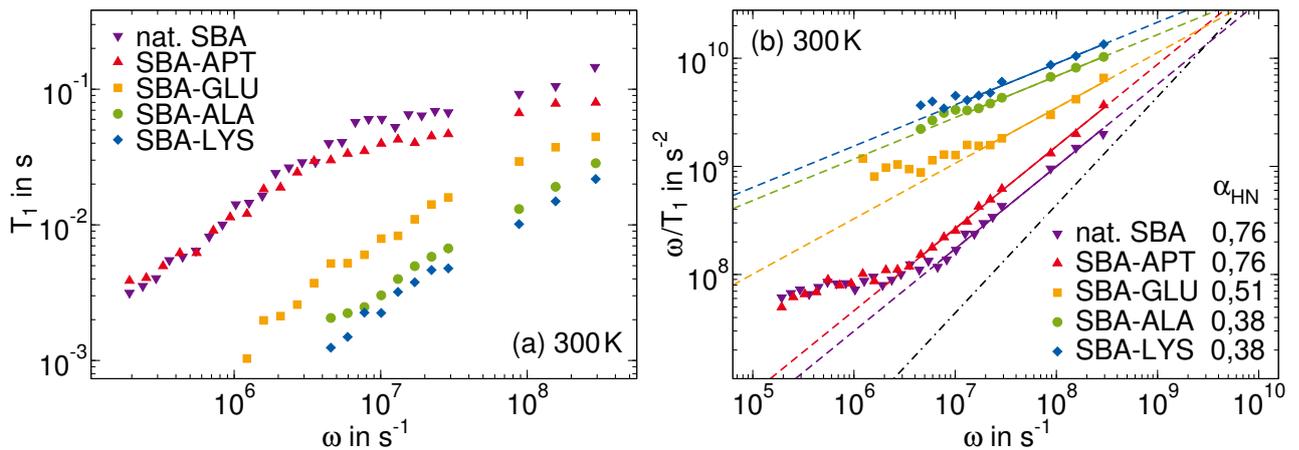


Abb. 5.31: Frequenzabhängige ^2H -SGR-Zeiten (a) und Suszeptibilität (b) von D_2O in den angegebenen modifizierten SBA-15-Materialien aus FCR-Messungen bei 300 K. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Potenzgesetzen $\omega^{\alpha_{\text{HN}}}$ an die Suszeptibilitäten, während die gestrichelten Linien Extrapolationen dieser anzeigen. Die resultierenden Werte von α_{HN} sind in der Legende angegeben. Die Punkt-Strich-Linie zeigt eine Steigung ω^1 .

Raumtemperatur konstant ist, vgl. Kap. A.3, die frequenzabhängigen SGR-Zeiten von Wasser im Confinement eine starke Dispersion aufweisen. Ferner ist der zugängliche Frequenzbereich nach unten hin dadurch beschränkt, dass T_1 kürzer als eine Millisekunde wird und die Relaxation somit während der Schaltzeit des FC-Spektrometers stattfindet. Diese Einschränkung des Frequenzbereichs verschärft sich weiter bei noch tieferen Temperaturen, da T_1 hier noch kürzer wird. In Abb. 5.31 (b) sind die Daten in Suszeptibilitätsdarstellung aufgetragen. Es ist offenkundig, dass die Steigungen der Suszeptibilitäten von einem Potenzgesetz mit ω^1 (schwarze Punkt-Strich-Linie) abweichen. Darüber hinaus tritt bei Frequenzen kleiner als $\omega \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ein zusätzlicher Beitrag zur Suszeptibilität auf. Dieser wurde in vorangegangenen FCR-Studien für Wasser in Confinement auf verschiedene Grenzflächeneffekte zurückgeführt und eingehend untersucht [298–302] und findet sich ebenfalls für Wasser in nativen Silikaporen [227, 257]. Der zusätzliche Prozess führt vor Augen, warum der für FCR-Messungen zugängliche Temperaturbereich auch zu hohen Temperaturen hin beschränkt ist: So verschiebt sich der Prozess mit steigender Temperatur hin zu größeren Frequenzen und verdeckt die Niederfrequenzflanke des α -Prozesses von Wasser stärker. Da das Wasser im Inneren des Confinements bei diesen Temperaturen vollständig flüssig ist, ähnelt die Suszeptibilität in diesem Zustand vermutlich einer HN-Funktion, wie es auch für flüssiges, unterkühlbares Wasser in MCM-2,1 nm der Fall ist, vgl. Kap. 5.2 und [257]. Die Steigungen der Niederfrequenzflanken α_{HN} von Wassers in den (modifizierten) Silikaporen zeigen die gleiche Reihenfolge der Verbreiterung wie zuvor aus den T_1 -Minima ermittelten CC-Breitenparameter der Randschicht im teilgefrorenen System. Im Einzelnen findet sich $\alpha_{\text{HN}} = 0,76$ für natives SBA-15 sowie SBA-APT, $\alpha_{\text{HN}} = 0,51$ für SBA-GLU und $\alpha_{\text{HN}} = 0,38$ für SBA-ALA sowie SBA-LYS. Im Vergleich zu diesen Werten mit $0,38 > \alpha_{\text{CC}} > 0,25$ aus der SGR-Analyse ist die Verbreiterung der Niederfrequenzflanke der Suszeptibilität im vollständig flüssigen Zustand weniger stark ausgeprägt. Was zeigt, dass durch die partielle Kristallisation und die damit einhergehende zusätzliche

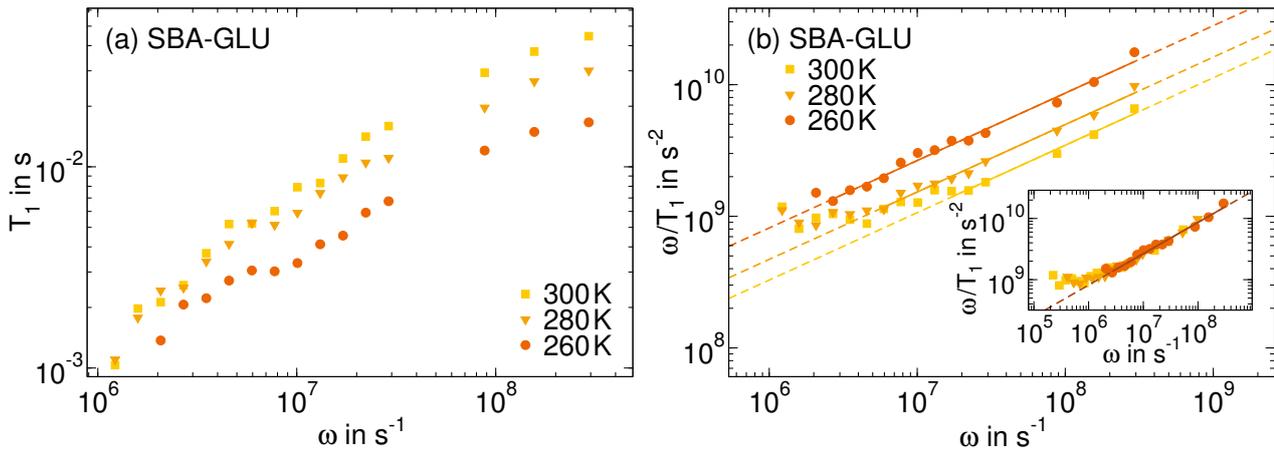


Abb. 5.32: Frequenzabhängige ^2H -SGR-Zeiten (a) und Suszeptibilität (b) von D_2O in SBA-GLU aus FCR-Messungen bei 260 K, 280 K und 300 K. Der Inset von (b) zeigt die Suszeptibilitäten auf eine Masterkurve verschoben, wobei die Daten bei 300 K als Referenz dienen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Potenzgesetzen $\omega^{\alpha_{\text{HN}}}$ an die Suszeptibilitäten, während die gestrichelten Linien Extrapolationen dieser anzeigen.

geometrische Einschränkung eine stärkere dynamische Heterogenität auftritt.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Wasser in den aminosäuremodifizierten Poren wird am Beispiel von SBA-GLU näher betrachtet. Für diese Probe wurden zusätzlich bei 280 K und 260 K frequenzabhängige SGR-Zeiten aufgenommen, welche in Abb. 5.32 (a) aufgetragen sind, während (b) die Daten in Suszeptibilitätsdarstellung zeigt. Diese Suszeptibilitäten sind lediglich in der Frequenz verschoben, weisen allerdings die gleiche Steigung von $\alpha_{\text{HN}} = 0,51$ auf. Dies wird im Inset von Abb. 5.32 (b), in dem die Daten auf eine Masterkurve geschoben sind, deutlich. Hierbei sind die Suszeptibilitäten der tiefen Temperaturen entlang der x -Achse auf die Daten bei 300 K verschoben. Die Daten kollabieren in einer einzigen Masterkurve, auf welche auch der zusätzliche Grenzflächenprozess mit einer ähnlichen Temperaturabhängigkeit zu schieben scheint. Eine analoge Situation findet sich für natives SBA-15 in [227].

Da anhand der frequenzabhängigen SGR-Zeiten lediglich die Steigung der Niederfrequenzflanke der HN-Suszeptibilitäten von vollständig flüssigem Wasser in den modifizierten Poren bestimmt werden kann, lässt sich die Reorientierungsdynamik oberhalb von T_m nicht quantifizieren. Dennoch kann mit Hilfe von $T_1(T)$ die Temperaturabhängigkeit der Reorientierungsdynamik ermittelt werden. Hierzu werden, wie in Abb. 5.33 (a) dargestellt, die temperaturabhängigen SGR-Zeiten bei $T \geq 270$ K mit Arrhenius-Funktionen angepasst und apparente Aktivierungsenergien $E_{\text{A,app}}$ bestimmt. In Systemen mit HN-Spektraldichten kann $T_1(T)$ bei hohen Temperaturen durch $T_1 \propto \tau^{-\alpha_{\text{HN}}}$ genähert werden, vgl. Gl. (3.25) [201]. Unter der Annahme einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit für $\tau(T)$ erhält man $T_1(T) \propto \exp(E_{\text{A,app.}}/k_B T)$ mit $E_{\text{A,app.}} = E_A \cdot \alpha_{\text{HN}}$. Die resultierenden Werte von $E_{\text{A,app.}}$ sind in Abb. 5.33 (b) für die modifizierten Poren sowie natives SBA-15 und MCM-2,1 nm dargestellt. Die unmodifizierten Silikamaterialien weisen ähnliche $E_{\text{A,app.}} \approx 0,25$ eV auf, während für die modifizierten Confinements kleinere Werte und damit schwächere apparente Temperaturabhängigkeiten gefunden werden. Um die tatsächlichen Ak-

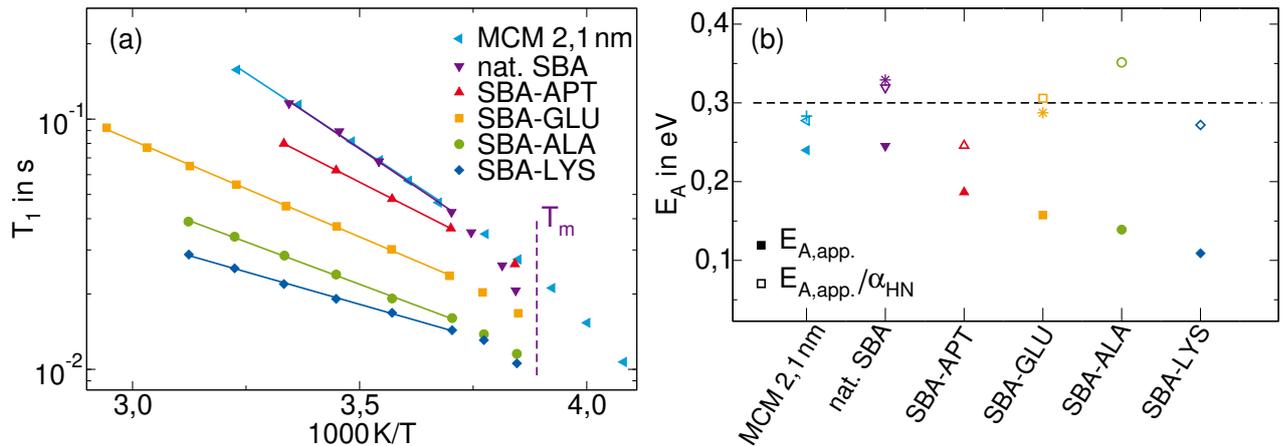


Abb. 5.33: (a) ^2H -SGR-Zeiten aus Festfeldmessungen von Wasser in den angegebenen Silikamaterialien, wobei die Daten für natives SBA mit $d=5,4$ nm und MCM mit $d=2,1$ nm aus [135] stammen. Die durchgezogenen Linien sind Arrhenius-Anpassungen an die Daten bei $T \geq 270$ K. Die gestrichelte Linie zeigt die Schmelztemperatur des internen Eises im nativen SBA-15. (b) Apparente Aktivierungsenergien $E_{A,app}$ aus den Arrhenius-Anpassungen in (a) zusammen mit den tatsächlichen Aktivierungsenergien, gewonnen aus $E_{A,app}/\alpha_{HN}$. Dabei ist α_{HN} die Steigung der ^2H -FCR-Daten auf der Niederfrequenzflanke, siehe Abb. 5.31. Für MCM-2,1 nm wurde dieser Wert [257] entnommen. Der gelbe Stern zeigt E_A für SBA-GLU ermittelt aus den Reskalierungsfaktoren der FCR-Masterkurve in Inset von Abb. 5.32 (b), während der lila Stern eine analoge Auswertung für natives SBA-15 zeigt [227]. Das hellblaue Kreuz zeigt E_A aus einer Arrhenius-Anpassung an τ_p von MCM-2,1 nm bei $T \geq 270$ K aus einer früheren Studie [257]. Die gestrichelte Linie dient der Blickführung.

tivierungsenergien der Reorientierungsdynamik von Wasser bei Raumtemperatur zu ermitteln, wird $E_{A,app}$ um die Steigung der Niederfrequenzflanke der HN-Suszeptibilitäten korrigiert. Die resultierenden Werte $E_A = E_{A,app}/\alpha_{HN}$ sind ebenfalls in Abb. 5.33 (b) dargestellt und zeigen für alle untersuchten Confinements ähnliche Werte von $E_A \approx 0,3$ eV. Um diese Methode zur Berechnung der tatsächlichen Aktivierungsenergien zu verifizieren, wird zusätzlich E_A aus einer Arrhenius-Anpassung der Korrelationszeiten von MCM-2,1 nm bei $T \geq 270$ K bestimmt, vgl. Kap. 5.2. Des Weiteren kann aus den Reskalierungsfaktoren der Masterkurve von SBA-GLU, welche die Temperaturabhängigkeit von τ_p widerspiegeln, ein weiterer Vergleichswert von E_A ermittelt werden. Eine analoge Bestimmung wurde auch für natives SBA-15 vorgenommen [227]. Diese unabhängig bestimmten Werte stimmen jeweils gut mit den entsprechenden Werten von $E_A = E_{A,app}/\alpha_{HN}$ überein, was diese Methode zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit validiert.

Zusammenfassend konnte anhand der ^2H -FCR-Messungen ein starker Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die Verbreiterung der Korrelationszeitenverteilung und somit auf die Heterogenität der Wasserdynamik in den Confinements festgestellt werden. Hierbei weisen SBA-LYS und SBA-ALA die am stärksten ausgeprägte Heterogenität auf gefolgt von SBA-GLU sowie nativem SBA-15 und SBA-APT. Die Temperaturabhängigkeit der Reorientierungsdynamik bei Raumtemperatur scheint dagegen unbeeinflusst von Modifizierungen zu sein. Dies spiegelt die Ergebnisse bezüglich der

flüssigen Wasserrandschicht im partiell gefrorenen Zustand wider, wie im folgenden Kap. 5.6.4 zum Vergleich der Korrelationszeiten gezeigt wird.

5.6.3 DS-Messungen

Um den Bereich der Korrelationszeiten von Wasser in den modifizierten Silikaporen zu tiefen Temperaturen zu erweitern, kommen DS-Messungen zum Einsatz. Im dadurch zugänglichen Temperaturbereich befindet sich das System im teilgefrorenen Zustand. Des Weiteren ließen die isochronen DS-Messungen erkennen, dass in manchen der Proben zusätzliches externes Eis vorhanden war, vgl. Kap. 5.4.2. Die Existenz des externen Eises verändert dabei Form und Position der anderen Verlustpeaks nicht, allerdings überlagern sich mehrere Prozesse, die in den dielektrischen

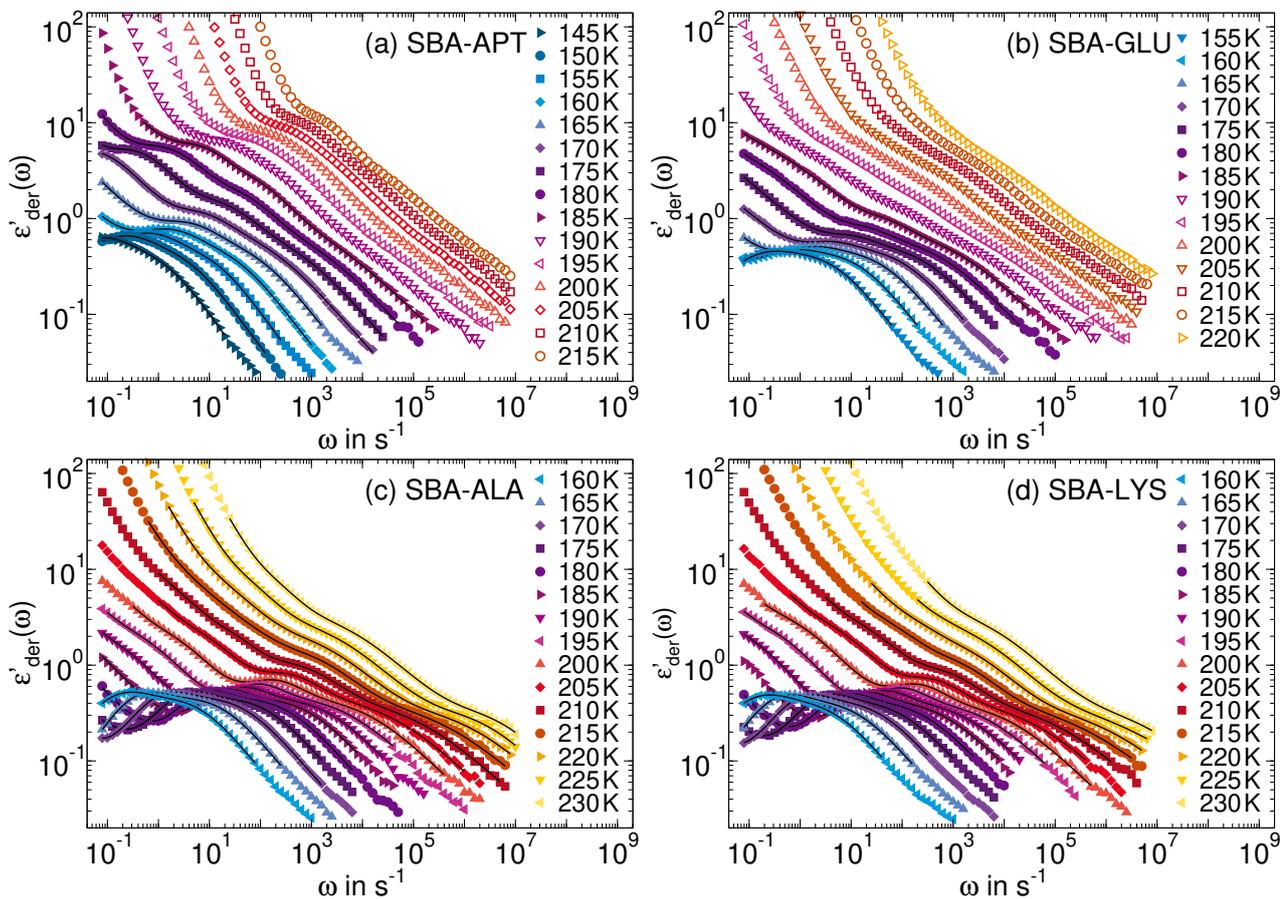


Abb. 5.34: Ableitung des des Realteils der Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O bei den angegebenen Temperaturen in (a) SBA-APT, (b) in SBA-GLU, (c) in SBA-ALA und (d) in SBA-LYS. Die Linien sind Anpassungen an die Daten, welche im Text näher beschrieben werden. Offene Symbole repräsentieren Daten, für welche keine Parametrisierung vorgenommen wurde.

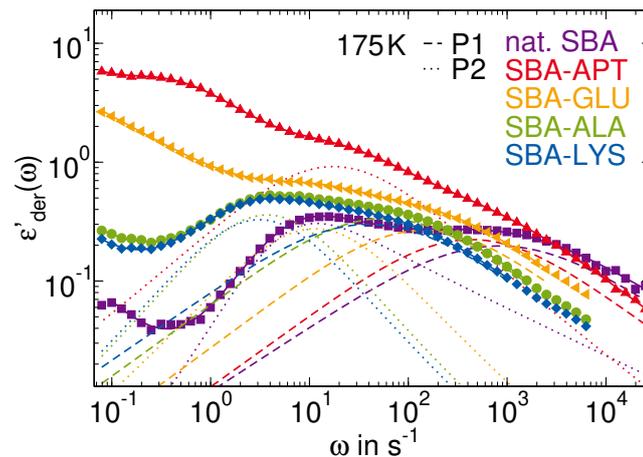


Abb. 5.35: Vergleich der Ableitung des dielektrischen Verlustes $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in den modifizierten Silikamaterialien sowie dem nativen SBA bei 175 K. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen an die Daten dar, welche im Text näher beschrieben werden. Die gestrichelten bzw. gepunkteten Linien sind CC-Funktionen, welche jeweils den Anteil von $P1$ bzw. $P2$ beschreiben.

Verlustspektren nicht gut getrennt sind.⁶ Daher wird analog zu den Untersuchungen teilgefrorenen Wassers in nativen Silikaporen in Kap. 5.3 die Ableitung des Realteils der komplexen dielektrischen Permittivität $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ analysiert.

Abbildung 5.34 zeigt $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in den modifizierten Poren im Temperaturbereich zwischen 145 K und 230 K. Diese temperaturabhängigen DS-Spektren werden zunächst am Beispiel von SBA-LYS in Teilbild (d) diskutiert, bei welchem die DS-Probe nur einen kleinen Teil an externem Eis aufwies. Bei den tiefsten Temperaturen werden Peaks von zwei Prozessen beobachtet, die als $P2$ (Prozess bei niedrigeren Frequenzen) und $P1$ (Prozess bei höheren Frequenzen) bezeichnet werden und dem internen Eis ($P2$) und der mobilen Wasserrandschicht ($P1$) zugeordnet werden können, analog zu den DS-Messungen von teilgefrorenem Wasser in nativen Silikaporen, vgl. Kap. 5.3. $P1$ zeigt einen EW, der hier nicht näher analysiert wird und bei der Anpassung nicht berücksichtigt wird. Bei $T \geq 190$ K tritt ein zusätzlicher Prozess $P3$ in das experimentelle Zeitfenster ein. Wie zuvor ist der Ursprung dieses Prozesses unklar. Alle Prozesse können durch CC-Funktionen zusammen mit einem Potenzgesetz für den niederfrequenten Beitrag beschrieben werden.

Für SBA-ALA gestaltet sich die Situation der temperaturabhängigen DS-Spektren ähnlich zu SBA-LYS, während eine etwas größere Menge an externem Eis in SBA-APT und SBA-GLU dazu führt, dass die Peaks von $P1$ - $P3$ ab $T \geq 190$ K nicht mehr getrennt werden können. Diese Daten sind in Abb. 5.34 als offene Symbole dargestellt und werden nicht durch Fitfunktionen parametrisiert. Um die DS-Daten der verschiedenen modifizierten Poren untereinander sowie mit dem nativen Silikamaterial SBA-5,4 nm zu vergleichen, ist in Abb. 5.35 $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ mit jeweiliger Anpassung bei 175 K für alle Proben aufgetragen. Darüber hinaus werden dort die partiellen Fitfunktionen von $P1$ und $P2$ gezeigt. Ein erster deutlicher Unterschied liegt in der Position und Stärke von Prozess $P3$, welcher in SBA-APT und SBA-GLU mit dem externen Eis im Zusammenhang steht. Während

⁶Der Einfluss von externem Eis auf DS-Spektren von Wasser in Confinement und deren Analyse wird im Anhang, Kap. B, anhand des Beispiels von MCM-2,8 nm diskutiert.

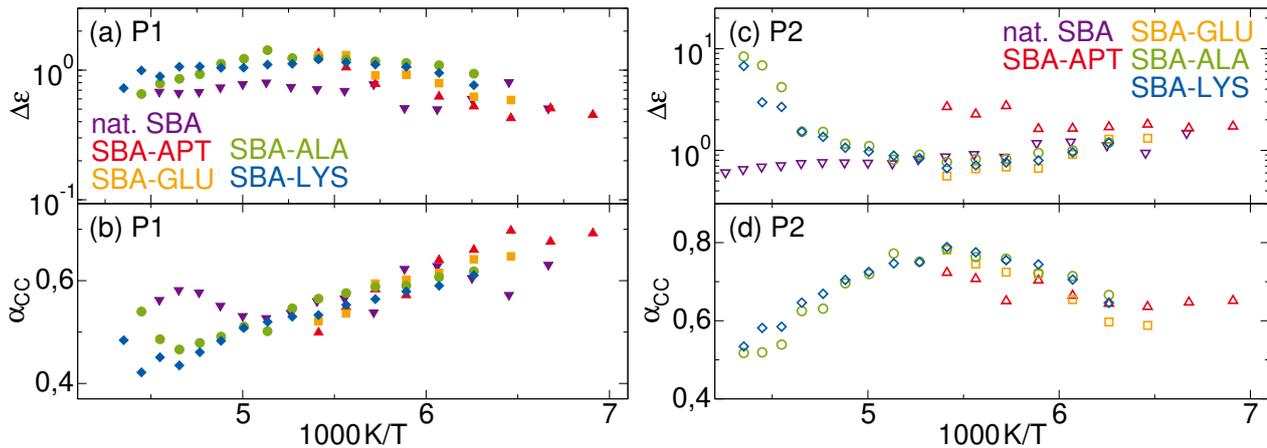


Abb. 5.36: CC-Fitparameter der Anpassungen von $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von Wasser in den modifizierten Silikaporen: Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ sowie Breitenparameter α_{CC} von *P1* (a), (b) und von *P2* (c), (d). Zum Vergleich sind die Daten von nativem SBA-15 inkludiert, wobei auf die Darstellung der Breitenparameter von *P2* verzichtet wurde, da dieser Prozess in nativem SBA-15 eine HN-Form aufwies.

P3 für SBA-ALA und SBA-LYS bei dieser Temperatur nicht im zugänglichen Frequenzbereich liegt, ist dieser bei den anderen Proben zu beobachten, wobei SBA-APT den stärksten Beitrag dieses Prozesses aufweist.

Als nächstes werden Position und Form von *P1* der verschiedenen Proben verglichen, welcher der Reorientierung des nicht gefrorenen Wasseranteils am Rand der Poren zugeordnet wird. Hinsichtlich der Form findet man bei 175 K für alle Proben ähnliche CC-Breitenparameter ($0,5 \leq \alpha_{\text{CC}} \leq 0,6$) und ähnliche Relaxationstärken. Dies gilt für den gesamten untersuchten Temperaturbereich, in dem sich $\Delta\varepsilon$ kaum verändert, während α_{CC} von *P1* mit steigender Temperatur kontinuierlich von $\sim 0,7$ auf $\sim 0,4$ abfällt, dargestellt in Abb. 5.36 (a) und (b). Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus ^2H -SGR-Messungen existiert nicht der gleiche Trend in der Heterogenität der Wasserdynamik in der viskosen Phase durch die Modifizierungen. Darüber hinaus sind die CC-Breitenparameter deutlich größer als die aus den ^2H -SGR-Minima. Bei der Analyse der Peakpositionen von *P1* in der Frequenz und somit der Korrelationszeiten $\tau_p = 1/\omega_{\text{peak}}$ findet sich allerdings die gleiche Verlangsamung aufgrund der Modifizierungen wie in den ^2H -NMR-Daten: Während die Dynamik von Wasser in nativem SBA-15 und SBA-APT ähnlich ist, ergibt sich eine Verlangsamung der Reorientierungsdynamik von Wasser in mit Aminosäuren modifizierten Poren um bis zu einer Größenordnung, welche für SBA-ALA und SBA-LYS am stärksten ist. Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten wird in Abb. 5.37 dargestellt und im nächsten Abschnitt diskutiert.

Bei der Betrachtung der Form und Position von Prozess *P2* bei 175 K, welcher der Reorientierung des internen Eises zugeordnet wird, zeigen sich ebenfalls ähnliche Breitenparameter ($0,65 \leq \alpha_{\text{CC}} \leq 0,75$) für alle Proben, allerdings unterscheidet sich die Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$. Unter Berücksichtigung der Porendurchmesser der oberflächenmodifizierten Confinements könnten die Unterschiede in $\Delta\varepsilon$ die Eismenge innerhalb der Poren widerspiegeln: SBA-GLU, SBA-LYS und SBA-ALA haben ähnliche Durchmesser mit 5,6 nm, 5,8 nm und 5,9 nm, und zeigen in der Relaxationsstärke die gleiche Reihenfolge, liegen jedoch nahe beieinander. Im Gegensatz dazu weist

SBA-APT mit einem Porendurchmesser von $d = 6,8$ nm auch einen deutlich stärkeren Prozess $P2$ des internen Eises auf. Die temperaturabhängigen Werte von $\Delta\varepsilon$ und α_{CC} finden sich in Abb. 5.36 (c) und (d).

5.6.4 Vergleich der Korrelationszeiten

Im Folgenden werden die gewonnenen Korrelationszeiten aus SGR- und DS-Analyse von Wasser in den funktionalisierten Silikaporen miteinander sowie mit den Ergebnissen für natives Silikamaterial verglichen und diskutiert. Die Korrelationszeiten sind in Abb. 5.37 aufgetragen. Dabei wird zunächst auf die Ergebnisse aus ^2H -SGR eingegangen. Beim Vergleich der verschiedenen Proben ist zu erkennen, dass die APTES-Modifikation zu einer leichten Beschleunigung der Wasserdynamik gegenüber nativem SBA-15 führt, während die Modifikationen mit Aminosäuren zu einer Verlangsamung um bis zu zwei Größenordnungen führen. Diese ist am stärksten für basisches Lysin, gefolgt von neutralem Alanin und saurer Glutaminsäure. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den in Kap. 5.6.1 beschriebenen Beobachtungen für den Linienformübergang in den Spektren sowie den Temperaturen der $\langle T_{1,f} \rangle$ -Minima.

Im dynamischen Bereich der vorliegenden ^2H -SGR-Analyse kann die Temperaturabhängigkeit von τ_p durch ein Arrhenius-Gesetz, Gl. (2.1), approximiert werden. Die resultierenden Fitparameter sind in Tab. 5.4 dargestellt, wobei sich für die Aktivierungsenergien Werte von $E_A \approx 0,97$ eV ergeben, die deutlich höher sind als die charakteristischen Aktivierungsenergien für das Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen [75]. Dieses Verhalten scheint typisch für eine flüssige Wasserphase in einem Confinemnetsystem mit partieller Kristallisation zu sein und wurde beispielsweise auch in teilgefrorenen Dipeptid-Wasser-Mischungen gefunden [303]⁷. Durch DS-Messungen werden die Korrelationszeiten aus ^2H -SGR zu tieferen Temperaturen hin erweitert. Auch in den DS-Korrelationszeiten der viskosen Wasserphase führt die APTES-Modifikation zu einer ähnlichen Wasserreorientierung im Vergleich zum nativen SBA-15, während die Aminosäurefunktionalisierungen zu einer Verlangsamung der Rotationsdynamik führen. Allerdings handelt es sich hier lediglich um eine Verlangsamung um bis zu einer Größenordnung, wohingegen zwischen den Korrelationszeiten aus der ^2H -SGR-Analyse bis zu zwei Größenordnungen liegen. Aber die Verlangsamung der Dynamik durch Modifikationen weist auch hier die gleiche Reihenfolge auf.

Bei der Analyse der Temperaturabhängigkeit von τ_p des flüssigen Wasseranteils über den gesamten Temperaturbereich ist abermals ein Übergang von einem Arrhenius-Verhalten mit $E_A \approx 0,97$ eV bei hohen Temperaturen zu dem für Wasser charakteristischen Arrhenius-Verhalten bei tiefen Temperaturen mit $E_A \approx 0,45$ eV zu erkennen. Die Aktivierungsenergien von $P1$ wurden mittels Anpassungen bei $T \leq 185$ K ermittelt und sind in Tab. 5.4 dargestellt. Für natives SBA-15, SBA-ALA und SBA-LYS ergibt sich zwischen den Ergebnisse aus DS- und ^2H -SGR-Messungen ein Überlapp in den Korrelationszeiten, wobei τ_p auch für SBA-ALA und SBA-LYS eine Diskrepanz auftritt, wie sie bereits in Kap. 5.3 für natives SBA-15 beobachtet wurde.

Der Prozess $P2$, welcher die Dynamik der gestörten Eisphase im Poreninneren zeigt, ist für alle untersuchten Proben etwa eine Größenordnung langsamer als $P1$. Die Temperaturabhängigkeit von $P2$ kann durch Arrhenius-Anpassungen mit Aktivierungsenergien zwischen 0,40 eV und 0,48 eV

⁷Die Dipeptid-Wasser-Mischungen wurden in Zusammenarbeit mit Sandra Krüger im Rahmen ihrer Masterthesis untersucht.

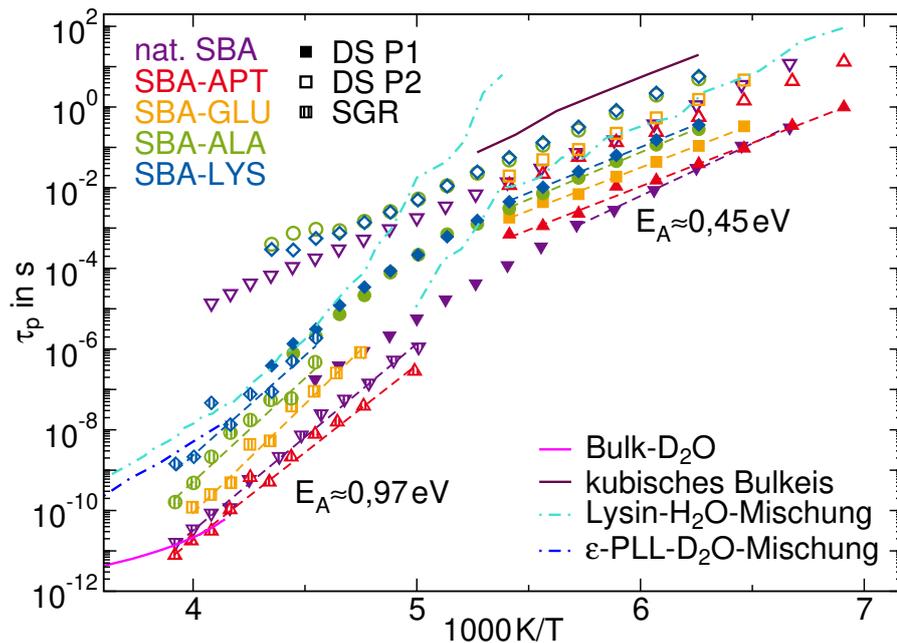


Abb. 5.37: Peakkorrelationszeiten τ_p von Wasser in den modifizierten Silikaporen aus ^2H -SGR und aus DS-Messungen sowie in nativem SBA-15, wobei die entsprechenden ^2H -SGR-Daten [135] entnommen wurden. Gestrichelte Linien sind Arrhenius-Anpassungen an die ^2H -SGR-Daten und an τ_p von P1 bei $T \leq 185$ K. Zudem sind ^2H -NMR-Ergebnisse von Bulk- D_2O [87], Literaturdaten von kubischem Bulkeis [88], von einem Gemisch aus D_2O mit ϵ -L-Polylysin (PLL) [296] sowie Rotationskorrelationszeiten von H_2O aus einer DS-Studie an einer wässrigen Lösung der Aminosäure L-Lysin mit $c_w = 40$ wt.% [297] aufgetragen.

beschrieben werden, und verläuft somit fast parallel zu P1 bei tiefen Temperaturen. Allerdings unterscheiden sich die Werte der Korrelationszeiten für verschiedene Modifikationen, was sich jedoch nicht in den ^2H -SGR-Zeiten des internen Eises widerspiegelt, vgl. Kap. 5.6.2. Der Vergleich mit kubischem Bulkeis [88] zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit, allerdings weisen die gestörten Eisphasen im Inneren der verschiedenen Poren eine schnellere Dynamik auf.

Um die Ergebnisse einzuordnen, sind in Abb. 5.37 zusätzlich Literaturdaten verschiedener Systeme dargestellt. Die Rotationsdynamik der flüssigen Randschicht in nativem SBA-15 und SBA-APT stimmt bei hohen Temperaturen mit ^2H -NMR-Rotationskorrelationszeiten von Bulkwasser überein [87]. Die SGR-Ergebnisse von SBA-LYS wiederum ähneln Befunden einer ^2H -SGR-Analyse von D_2O in einem dynamisch asymmetrischen Gemisch mit ϵ -L-Polylysin [296], obwohl für das Polypeptid-System aufgrund von ^2H -Austausch möglicherweise sowohl Wasser- als auch Peptiddynamik beobachtet wird. Darüber hinaus können die Korrelationszeiten des flüssigen Wasseranteils in SBA-LYS im gesamten Temperaturbereich mit den Literaturdaten von Wasser in einer Lysin-Wasser-Lösung mit $c_w = 40$ wt.% verglichen werden [297]. Sowohl in der modifizierten Pore als auch in der Lysin-Lösung bildet Lysin ein weiches Confinement für Wasser, wobei die Bewegung des Lysins jeweils eine deutlich langsamere Dynamik aufweist. In der DS-Studie kann dies direkt anhand der Korrelationszeiten von L-Lysin festgestellt werden, während im modifizierten Con-

Tab. 5.4: Arrhenius-Fitparameter τ_0 und E_A aus den Anpassungen der ^2H -SGR- sowie den DS-Korrelationszeiten in Abb. 5.37 für die flüssige Wasserphase in SBA-15 mit den angegebenen Modifikationen. Die SGR-Daten für D_2O in den nativen SBA-15-Poren stammen aus einer vorangegangenen Arbeit [135].

	^2H -SGR		DS, P1 bei $T \leq 185$ K	
	τ_0 in 10^{-30} s	E_A in eV	τ_0 in 10^{-15} s	E_A in eV
SBA-APT	81	0,86	1,27	0,43
SBA-GLU	0,024	1,07	4,96	0,42
SBA-ALA	1,6	1,02	0,79	0,46
SBA-LYS	40	0,98	2,76	0,45

finement Lysin an die Porenwand gebunden ist. In der Mischung werden zwei Wasserprozesse beobachtet, wobei der langsamere Prozess zu T_g der Mischung extrapoliert und daher als strukturelle α -Relaxation des Wassers identifiziert wird, während der schnellere Prozess, welcher bei tiefen Temperaturen im experimentellen Zeitfenster ist, einer sekundären Relaxation zugeordnet wird. Die SGR-Korrelationszeiten von Wasser in SBA-LYS bei hohen Temperaturen stimmen mit jenen der strukturellen Wasserrelaxation in der Lysin-Lösung überein. Dagegen ähneln die Korrelationszeiten bei tiefen Temperaturen jenen des sekundären Wasserprozesses in der Lösung. Dieser Befund wirft abermals die Frage auf, was für eine Art von Prozess für den nicht-gefrierenden Wasseranteil in Confinement beobachtet wird.

Somit findet sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine deutlich Abhängigkeit der Wasserdynamik von der Oberflächenmodifizierungen der Silikaconfinements, insbesondere findet sich die stärkste Verlangsamung für die Modifizierung mit basischem Lysin, gefolgt von neutralem Alanin und saurer Glutaminsäure.

5.6.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend ist es gelungen, die Wasserdynamik in den mit Aminosäuren modifizierten Confinements in Abhängigkeit von der Funktionalisierung und der Temperatur zu charakterisieren. Hierzu wurden ^2H -LFA- und -SGR- sowie DS-Studien durchgeführt. Während die ^2H -NMR einen einfacheren Zugang zu den Raten und Mechanismen der D_2O -Reorientierung in nativen Silikaporen ermöglicht, waren die Analysen für die vorliegenden funktionalisierten Confinements aufwändiger, da diese Proben mehr Deuteronenspezies aufweisen: Neben der partiellen Kristallisation, welche die Koexistenz von flüssigen und kristallinen D_2O -Anteilen zur Folge hat, führt chemischer Austausch dazu, dass Deuteronen nicht nur über die Wasserspezies, sondern auch über die Amid- und Amingruppen an den inneren Oberflächen der Poren verteilt sind. Daher war es notwendig, zunächst die ^2H -NMR-Signale der verschiedenen Deuteronenspezies auf der Grundlage ihrer unterschiedlichen SGR-Zeiten und Spektrallinienformen zu identifizieren. Bei dieser Analyse musste insbesondere der Einfluss des chemischen oder molekularen Austauschs auf die eindeutige Zuordnung dynamischen Verhaltens zu ^2H -Spezies berücksichtigt werden.

Trotz dieser Schwierigkeiten liefern ^2H -LFA- und -SGR-Untersuchungen Erkenntnisse über die Reorientierungsdynamik der flüssigen und kristallinen Wasseranteile, die innerhalb der aminosäu-

refunktionalisierten Confinements bei Temperaturen unterhalb von $T_m = 258$ K koexistieren. Die Linienformübergänge, T_1 -Minima und SEI zeigen ein konsistentes Bild für die Abhängigkeit der Wasserdynamik von der Oberflächenmodifizierung. Die Rotationsdynamik der nicht kristallisierten Wasserphase in dem lediglich durch APTES-Linker modifizierten Ausgangsmaterial unterscheidet sich kaum von derjenigen in den nativen Silikaporen. Dagegen gibt es starke Effekte durch die Modifizierungen mit Aminosäuren: Insbesondere ist die Reorientierung des flüssigen Wasseranteils an der Lysin-Oberfläche am langsamsten, gefolgt von Alanin und Glutaminsäure und schließlich den nativen Poren. Insgesamt erstreckt sich diese Verlangsamung der Wassermobilität in der ^2H -NMR über etwa zwei Größenordnungen und ist im Wesentlichen unabhängig von der Temperatur. Damit unterscheiden sich die vorliegenden Ergebnisse von denen für die schnelle Wasserdynamik bei Raumtemperatur an weichen Oberflächen, z. B. an Mizellen, die weitgehend unabhängig von der chemischen Beschaffenheit der Grenzfläche waren [304].

Anhand der Analyse der T_1 -Minima konnten zudem CC-Breitenparameter für den Reorientierungsprozess des flüssigen Wasseranteils als Maß für die Heterogenität der Dynamik bestimmt werden. Die Werte liegen dabei zwischen 0,25 und 0,38, was für eine stark heterogene Dynamik spricht, wobei die Abhängigkeit von der Oberflächenmodifikation im Zusammenhang mit der beobachteten Verlangsamung zu stehen scheint, da die Dynamik am stärksten heterogen ist für SBA-LYS, gefolgt von SBA-ALA sowie SBA-GLU, während das native Silikamaterial zusammen mit SBA-APT die am wenigsten heterogene Dynamik zeigt. Auch oberhalb des Schmelzpunktes von internem Eis, wo Wasser in den Poren vollständig im flüssigen Zustand vorliegt, wurde die Heterogenität der Dynamik untersucht. Hierzu kamen ^2H -FCR-Messungen zum Einsatz. Auch in diesen gibt es Anzeichen für eine deutliche Heterogenität der Rotationsdynamik, welche abermals in gleicher Reihenfolge von der Oberflächenmodifikation abhängig ist, wobei die Werte α_{HN} zwischen 0,38 für SBA-LYS sowie SBA-ALA und 0,76 für natives SBA-15 sowie SBA-APT liegen. Die weniger ausgeprägte Verbreiterung der Niederfrequenzflanke der Suszeptibilität oberhalb des Schmelzpunktes von internem Eis zeigt, dass die zusätzlichen geometrischen Einschränkungen durch das interne Eis zu einer stärkeren Heterogenität der Dynamik der flüssigen Wasserrandschicht führen. Anhand der ^2H -Relaxometriestudien oberhalb von T_m können aufgrund fehlender Informationen bezüglich der Form der spektralen Dichte auf der Hochfrequenzflanke zwar keine Korrelationszeiten bestimmt werden, aber trotzdem ist es möglich Aktivierungsenergien zu ermitteln, welche deren Temperaturabhängigkeit in dem vergleichsweise engen dynamischen Bereich beschreiben. Diese zeigen für alle Modifizierungen einen ähnlichen Wert von 0,3 eV.

Um den Bereich der zugänglichen Korrelationszeiten zu tieferen Temperaturen zu erweitern, wurden zudem DS-Messungen an Wasser in den modifizierten Silikaconfinements durchgeführt. Die erhaltenen DS-Spektren sind aufgrund der Überlagerung mehrerer dynamischer Prozesse schwierig zu analysieren. Allerdings konnte mit dem Vorwissen aus der Analyse von Wasser in nativen Silikaporen die Prozesse der mobilen Wasserrandschicht und des internen Eises identifiziert werden. Die Form dieser beiden Prozesse ist dabei für alle untersuchten Poren ähnlich und es konnte insbesondere im Gegensatz zu den Beobachtungen in der ^2H -NMR keine Abhängigkeit von den Modifizierungen in der dynamischen Heterogenität festgestellt werden. Im Temperaturbereich um etwa 200 K gibt es einen Übergang in der Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten der Wasserrandschicht von einem Arrhenius-Verhalten in $E_A \approx 0,9$ eV bei hohen Temperaturen zu einem Arrhenius-Verhalten mit $E_A \approx 0,45$ eV bei $T \leq 185$ K. Allerdings gibt es auch bei tiefen Temperaturen eine modifikationsabhängige Verlangsamung der Wasserdynamik analog zu jener

aus der SGR-Analyse, wobei die stärkste Verlangsamung von SBA-LYS zum nativen Silikamaterial nur eine Größenordnung beträgt. Dies impliziert, dass der Tieftemperaturprozess von Wasser abgesehen von den Absolutwerten der Korrelationszeiten universelle dynamische Signaturen in Form der Suszeptibilität und Temperaturabhängigkeit aufweist.

Die Dynamik von Wasser in den modifizierten Silikaporen weist somit im gesamten untersuchten Temperaturbereich jeweils einen parallelen Verlauf in der Temperaturabhängigkeit auf, während durch die Modifikationen die Absolutwerte der Korrelationszeiten verschoben werden. Zusätzlich weist die Rotationsdynamik der Wasserrandschicht bei Temperaturen oberhalb des Übergangs in der Temperaturabhängigkeit eine unterschiedlich stark ausgeprägte Heterogenität auf, welche abhängig von der Art der Modifikation ist. Dieser Trend setzt sich auch bei Temperaturen oberhalb von T_m fort.

Im Folgenden soll erörtert werden, welche Effekte zur modifizierungsabhängigen Verlangsamungen und Heterogenität der Dynamik führen könnten. Dass SBA-ALA mit der Aminosäure Alanin, welche unter den untersuchten Modifikationen die kleinste Restgruppe aufweist, eine Position zwischen SBA-LYS und SBA-GLU einnimmt, deutet darauf hin, dass die Größe der Oberflächengruppen nicht der entscheidende Parameter für die Reorientierungsraten der Wassermoleküle in der Randschicht ist. Vielmehr deutet die beobachtete Reihenfolge darauf hin, dass die Rotationsbewegung des Wassers in der Nähe von Aminosäuren mit basischer Restgruppe langsamer ist als von jenen mit sauren Restgruppen. Allerdings konnte mit Hilfe der Untersuchung von Wasser verschiedener pH-Werte in nativem Silikaconfinement, welche keine Auswirkung auf die Reorientierungsdynamik in $^2\text{H-NMR}$ hatten, sichergestellt werden, dass die Veränderung der Reorientierungsdynamik nicht auf die Veränderung des pH-Werts durch die unterschiedlichen Aminosäuren zurückgeführt werden kann. In früheren Studien zu wässrigen Aminosäurelösungen wurde berichtet, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen für Wasser in der Nähe von hydrophilen und hydrophoben Resten [305] und von Wasserstoffbrückenbindungs-Donor- und -Akzeptor-Gruppen unterschiedlich ist [306]. Simulationsstudien, welche auch die aminosäurespezifische Wasserdynamik an Proteinoberflächen einschließen [307], berichteten jedoch, dass positiv geladenes Lysin die Wasserdynamik weniger verlangsamt als negativ geladene Glutaminsäure, was im Widerspruch zu den vorliegenden Ergebnissen für aminosäurefunktionalisierten Silikaporen steht. Das Ergebnis, dass die APTES-Modifikation die Wasserreorientierung kaum beeinflusst, stimmt mit dem Ergebnis einer analogen Studie an ähnlich modifizierten Poren mit einem kleineren Durchmesser von ~ 2 nm im gleichen Temperaturbereich überein [139]. Für APTES wurde berichtet, dass sich die Aminogruppen an andere polare Oberflächeneinheiten, z. B. die Silanolgruppen, binden und dadurch sterische Hindernisse für die Wasserbewegung ausschließen und die Porenwände weniger hydrophil machen, wodurch die Wasser-Matrix-Wechselwirkungen verringert werden.

Durch die umfassenden Untersuchungen der Wasserdynamik in Silikamaterialien mit Oberflächenmodifizierungen durch Aminosäuren konnten somit die Einflüsse dieser individuellen Aminosäuren auf die Wasserdynamik unter Confinementbedingungen isoliert werden.

5.7 Fazit zur Dynamik von Wasser in Silikaconfinement

Mit einer Kombination von NMR- und DS-Messungen konnte die Dynamik von Wasser in verschiedenen Silikaconfinements von Raumtemperatur bis in den stark unterkühlten Bereich umfassend charakterisiert werden, um den Einfluss von partieller Kristallisation und von der Beschaffenheit der Confinementgrenzfläche zu bestimmen.

Hierbei wurde Wasser zunächst in einer MCM-41-Pore mit einem Porendurchmesser von 2,1 nm untersucht, in welcher aufgrund des geringen Porenvolumens keine Kristallisation auftritt. Die Rotationsdynamik des vollständig unterkühlten Wassers wurde über zwölf Größenordnungen bestimmt, wobei Ergebnisse aus verschiedenen NMR-Methoden und DS-Messungen eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen. Dabei wurde bei hohen Temperaturen ein fragiles Verhalten gefunden, das mit einer VFT-Funktion beschrieben werden kann. Bei $T \leq 215$ K treten Abweichungen von der VFT-Funktion auf und es kommt zu einem graduellen Übergang zu einem Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,48$ eV, welches bei Temperaturen $T \leq 160$ K auftritt.

Der Übergang in der Temperaturabhängigkeit wird von einer Veränderung in der Form der Suszeptibilität und damit in der Korrelationszeitenverteilung begleitet. Bei hohen Temperaturen konnte mit Hilfe von ^1H - und ^2H -FCR-Messungen die Form der Suszeptibilität zu einer stark asymmetrischen (CD-artigen) HN-Funktion bestimmt werden [257]. Somit gleichen die dynamischen Charakteristiken bei $T \geq 215$ K mit einer fragilen VFT-Temperaturabhängigkeit und einer CD-artigen Suszeptibilität jenen von struktureller Relaxation in unterkühlten Flüssigkeiten. Allerdings tritt die leichte Verbreiterung der Suszeptibilität auf der Niederfrequenzflanke für typische Glasbildner nicht auf und zeugt von der dynamischen Heterogenität, welche durch die Confinementbedingungen entsteht.

Mit Abkühlen erfolgt eine Verbreiterung der Niederfrequenzflanke der Suszeptibilität in den DS-Messungen, bis bei Temperaturen unterhalb von 180 K eine symmetrisch verbreiterte (CC-artige) HN-Form vorliegt, welche mit jener aus ^2H -STE-Messungen übereinstimmt. Somit ähnelt das dynamische Verhalten bei tiefen Temperaturen mit einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit und einer symmetrisch verbreiterten CC-artigen Suszeptibilität einer lokalen Sekundärrelaxation. Allerdings ist die Verbreiterung der Suszeptibilität mit $\alpha_{\text{HN}} \approx 0,5$ gegenüber Sekundärrelaxationen in anderen glasbildenden Flüssigkeiten [268] eher gering. Zusätzlich gibt es anhand von ^2H -STE- und ^2H -2D-Spektren Hinweise darauf, dass der Tieftemperaturprozess von Wasser quasi-isotrope Reorientierung mit Großwinkelsprüngen zeigt [111, 116, 124, 257], was für die lokale Reorientierung von Sekundärprozessen untypisch ist.

Der beobachtete Unterschied in den dynamischen Eigenschaften zwischen hohen und tiefen Temperaturen kann jedoch motiviert werden, wenn man berücksichtigt, dass es aufgrund der geometrischen Einschränkung und der Wechselwirkung mit den Porenwänden im Confinement in der Porenmitte zu einer höheren tetradedrigen Ordnung kommen kann [14]. Dies führt zu einer stärkeren Verlangsamung in der Porenmitte bis hin zur glasartigen Erstarrung [17, 267] und wird durch Ergebnisse von Cervený et al. aus DSC-Messungen gestützt, in welchen ein Glasübergang bei 176 K in MCM-2,1 nm beobachtet wurde [264]. Das Erstarren eines kleinen Wasseranteils in der Porenmitte würde für das Wasser am Rand der Pore zu einer noch stärkeren geometrischen Einschränkung führen, die eine weniger kooperative Dynamik hervorruft, in welcher jedoch translatorische Sprünge weiterhin möglich sein könnten. Insgesamt kann der Übergang der Temperaturabhängigkeit von Wasser in Confinement als ein Wechsel von bulk-artigem zu

grenzflächen-beeinflusstem Wasser, welches nicht-kooperative Rotations- und Translationsdynamik aufweist, beschrieben werden. Insgesamt ähnelt dieser Prozess in mancher Hinsicht einer strukturellen und anderen einer sekundären Relaxation. Dies stellt grundsätzlich in Frage, ob diese Begrifflichkeiten, welche aus dem Kontext einfacher molekularer Glasbildner stammen, für die Wasserdynamik bei tiefen Temperaturen anwendbar sind.

Im nächsten Schritt wurde Wasser in größeren Silikaconfinements mit Durchmessern von 2,8 nm und 5,4 nm untersucht. In diesen Poren kommt es zu partieller Kristallisation bei 219 K bzw. 258 K und porengrößenbedingt entstehen unterschiedliche Mengen an internem Eis. Somit koexistieren unterhalb von T_m eine flüssige Wasserrandschicht und eine gestörte Eisphase in der Porenmitte. Beide Wasserkomponenten können in der Analyse der ^2H -NMR- und DS-Ergebnisse identifiziert und in ihrer Dynamik charakterisiert werden.

Auf die Dynamik der flüssigen Wasserrandschicht hat das Auftreten der partiellen Kristallisation mehrere Auswirkungen: Beim Schmelzpunkt von SBA-5,4 nm erhöht sich die Aktivierungsenergie sprunghaft von $E_A = 0,3$ eV in der vollständig flüssigen Phase oberhalb von T_m zu $E_A \approx 0,95$ eV in der flüssigen Wasserrandschicht unterhalb von T_m . Zudem konnte für SBA-5,4 nm bei T_m eine sprunghafte Veränderung in der zugrunde liegenden Suszeptibilität von einer CD-artigen zu einer CC-Form in FCR-Messungen beobachtet werden [227]. Zwischen T_m und ~ 200 K verlaufen die Korrelationszeiten Arrhenius-artig mit dieser Aktivierungsenergie, bis es zu einem Übergang in der Temperaturabhängigkeit kommt, welcher in einem Arrhenius-Verhalten mit $E_A = 0,5$ eV unterhalb von 180 K endet. Für MCM-2,8 nm wurde bei T_m kein deutlicher Sprung in der Aktivierungsenergie beobachtet, da die Schmelztemperatur bei einer deutlich tieferen Temperatur von $T_m = 219$ K liegt, wo auch bei Abwesenheit partieller Kristallisation in MCM-2,1 nm eine Änderung in der Temperaturabhängigkeit auftritt.

Vergleicht man den Tieftemperaturprozess der Wasserrandschicht in den untersuchten Silikaconfinements scheint dieser unabhängig von der partiellen Kristallisation universelle Eigenschaften aufzuweisen: Sowohl DS- als auch STE-Suszeptibilitäten weisen eine breite und symmetrische CC-Form mit $\alpha_{CC} \approx 0,5$ auf. Zusätzlich zeigen evolutionszeitabhängige STE-Studien beider Proben, dass die Reorientierung über Großwinkelsprünge stattfindet. Zudem ergibt sich durch die Wechselwirkung mit den angrenzenden festen Silika- und Eisgrenzflächen eine statische Energielandschaft, die kooperative Wasserbewegungen unterdrückt und zu thermisch aktivierten Sprüngen führt, die sich in einem Arrhenius-Verhalten mit $E_A = 0,5$ eV ausdrücken. Darüber hinaus kann die Unordnung der amorphen Silikagrenzfläche sowie der gestörten Struktur des Eiskerns zu einer Gauß-ähnlichen Verteilung der Energiebarrieren führen, die einer nahezu symmetrischen Suszeptibilitätsform entspricht.

Die Reorientierungsdynamik des internen Eises kann unabhängig von der Porengröße durch ein Arrhenius-Gesetz mit $E_A \approx 0,43$ eV beschrieben werden. Die Korrelationszeiten sind in SBA-5,4 nm allerdings um etwa eine Größenordnung länger, was auf eine porengrößenabhängige Konzentration von Defekten hinweisen könnte. In Übereinstimmung mit der Erwartung einer stark gestörten Eisphase im Confinement zeigen die zugehörigen Suszeptibilitäten eine signifikante Verbreiterung mit $\alpha_{CC} < 0,7$. Die Temperaturabhängigkeit des internen Eises stimmt zudem mit jener von Eisphasen in diversen anderen Confinement- und Mischungs-Systemen, in denen Wasser partiell kristallisiert, sowie mit der von kubischem Eis überein [65, 88, 115, 152, 272, 273, 275–277], was ein Hinweis darauf ist, dass in diesen ähnliche Bewegungsmechanismen vorliegen.

Schließlich wurde Wasser in mit Aminosäuren funktionalisierten Silikaporen untersucht, um den Einfluss der chemischen Struktur der Oberfläche und insbesondere der individuellen Aminosäuren unter Confinementbedingung zu analysieren. Insbesondere wurden über APTES-Linker verschiedene Aminosäuren angeheftet, welche anhand ihrer Restgruppe ausgewählt wurden: Während Alanin lediglich eine Methylgruppe als Rest aufweist, liegen im Fall von Glutaminsäure und Lysin längere Kohlenstoffketten mit saurer COOH- bzw. basischer NH₂-Gruppe als Rest vor, was potentiell zu größerer sterischer Hinderung der Wassermoleküle führt. So ergibt sich eine heterogene Porenoberflächen aus Aminosäuren, APTES-Linkern und Silanolgruppen. Die resultierenden effektiven Porendurchmesser entsprechen in allen Fällen ~ 6 nm.

Durch Einbringen der verschiedenen Oberflächenmodifizierungen kommt es zudem zu einer Veränderung des pH-Werts des eingeschlossenen Wassers gegenüber der Situation in nativem Silikamaterial. Um auszuschließen, dass die durch Modifizierungen hervorgerufenen Änderungen in der Wasserdynamik mit der Änderung im pH-Wert zusammenhängen, wurde Wasser verschiedenen pH-Wertes in nativem Silikaconfinement mit ²H-NMR untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass der Unterschied in den pH-Werten im gesamten untersuchten Temperaturbereich keinen Einfluss auf die Dynamik der Wasserrandschicht oder die des internen Eises hat.

Die Wasserdynamik in den modifizierten Poren wurde mit Hilfe von DS- und ²H-NMR-Messungen charakterisiert. Dabei liegen die verschiedenen Probensysteme unterhalb von $T_m \approx 258$ K jeweils im partiell gefrorenen Zustand vor. Wie zuvor in den nativen Poren MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm ist in NMR und DS die Zuordnung von Beiträgen von flüssiger Wasserrandschicht und internem Eis möglich, wobei in ²H-NMR zudem Oberflächengruppen mit Wasser Deuteronen austauschen und einen zusätzlichen Beitrag mit geringer Signalintensität liefern, welcher in den Messungen identifiziert werden konnte.

Der qualitative Temperaturverlauf der Korrelationszeiten von Wasser in den modifizierten Confinements ist ähnlich zu dem in SBA-5,4 nm, allerdings gibt es erhebliche Unterschiede in den Absolutwerten der Korrelationszeiten. Wasser in den nur mit APTES modifizierten Poren weist ähnliche und z. T. sogar etwas schnellere Dynamik auf, während die zusätzliche Modifizierung mit Aminosäuren zur Verlangsamung der Wasserdynamik führt. Dabei ist die Dynamik für Lysin am langsamsten, gefolgt von Alanin und Glutaminsäure. In ²H-SGR-Ergebnissen liegt bei hohen Temperaturen eine Verlangsamung um bis zu zwei Größenordnungen gegenüber den nativen Silikaporen vor, während in DS bei tiefen Temperaturen nur eine Verlangsamung von etwa einer Größenordnung sowohl für die Wasserrandschicht als auch für das interne Eis beobachtet wird. Die Verlangsamung geht zudem mit einer verstärkten dynamischen Heterogenität einher, da die Dynamik für SBA-LYS am heterogensten ist, gefolgt von SBA-ALA sowie SBA-GLU, während das native Silikamaterial zusammen mit SBA-APT die am wenigsten heterogene Dynamik zeigt. Dies konnte ebenfalls oberhalb von T_m anhand von FCR-Ergebnissen beobachtet werden. Dagegen zeigt sich in den DS-Messungen keine solche Abhängigkeit der dynamischen Heterogenität von der Modifizierung.

Die Reihenfolgen in der Verlangsamung der Wasserdynamik und der zunehmenden dynamischen Heterogenität aufgrund der Modifizierungen, scheint dabei nicht von der Größe der Aminosäurerestgruppen abzuhängen. Vielmehr deutet sich an, dass Wassermoleküle in der Nähe basischer Restgruppen langsamer sind als in der Nähe von sauren Gruppen. Da dieses Ergebnis jedoch im Widerspruch zu Befunden aus der Literatur stehen [307], kann hier noch nicht endgültig gesagt

werden, was die entscheidenden Eigenschaften sind, die die Wasserdynamik beeinflussen.

Durch die umfassenden Untersuchungen der Wasserdynamik in Silikamaterialien konnten somit die Charakteristiken der Temperaturabhängigkeit analysiert werden, Effekte, die durch partielle Kristallisation eintreten, ergründet werden und die Einflüsse der Oberflächenmodifizierung durch individuelle Aminosäuren isoliert werden.

6 Ionische Flüssigkeiten und deren Mischungen mit Wasser

Ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, IL) weisen, wie in Kap. 2.4 erörtert, aufgrund der verschiedenen auftretenden Wechselwirkungen komplexe dynamische und strukturelle Eigenschaften auf und sind deshalb Fokus vieler Studien [42, 189, 308–310]. Um einen Beitrag zu diesem Forschungsbereich zu leisten, werden im Folgenden IL auf Imidazoliumbasis untersucht, wobei genutzt wird, dass der Grad ihrer strukturellen Mikroheterogenität systematisch variiert werden kann. Insbesondere ist es möglich, die Größe der Kationencluster in diesen IL durch Änderung der Länge der linearen Alkylketten einzustellen [43, 44, 46, 168], wobei Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI) als Anion verwendet wird. NMR hat sich dabei als sehr nützlich für die Charakterisierung des dynamischen Verhaltens von IL erwiesen [311–314] und bietet Zugang zur molekularen Dynamik über weite Bereiche von Zeit- und Längenskalen. Darüber hinaus ermöglicht die Isotopenselektivität der NMR die separate Bestimmung des dynamischen Verhaltens einzelner Bestandteile oder verschiedener molekularer Untereinheiten.

Im Einzelnen werden ^1H - und ^{19}F -NMR angewendet, um die Dynamik von Kationen bzw. Anionen voneinander getrennt zu untersuchen. Während SFG-NMR die Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten der ionischen Spezies ermöglicht, liefern FCR-NMR-Messungen Zugang zu spektralen Dichten der Bewegungsprozesse und damit zu den Rotationskorrelationszeiten der Komponenten. Schließlich werden die Ergebnisse für die langreichweitige Dynamik und die lokale Reorientierungsdynamik über die SED-Relation miteinander verglichen. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf möglichen dynamischen Signaturen, die mit der Bildung der Mikroheterogenitäten der Kationencluster einhergehen.

Darüber hinaus werden verschiedene ^2H -NMR-Experimente an Proben mit spezifisch deuterierten Kationen durchgeführt, um tiefere Einblicke in die Reorientierungsdynamik dieser ionischen Spezies zu gewinnen. Diese Methode bietet nicht nur Zugang zu den Korrelationszeiten, sondern auch zu den mikroskopischen Mechanismen der molekularen Reorientierung. Während zahlreiche ^2H -NMR-Studien an nichtionischen glasbildenden Flüssigkeiten detaillierte Einblicke in die Natur von α - und β -Relaxationen ermöglichten [216, 270, 315], sind Anwendungen auf IL immer noch selten [316, 317] und ihr großes Potenzial zur Charakterisierung der Dynamik viskoser Flüssigkeiten wurde für IL noch nicht voll ausgeschöpft. Hier werden ^2H -SGR, -LFA und -STE kombiniert, um die Reorientierung von Kationen über weite dynamische Bereiche im unterkühlten und glasigen Zustand zu verfolgen und detaillierte Einblicke in die Bewegungsmechanismen, wie beispielsweise die Sprungwinkel, von α - und β -Relaxationen zu gewinnen. Angesichts der oben erwähnten Abhängigkeit der Dynamik von der Zusammensetzung werden die ^2H -NMR-Untersuchungen für IL mit 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-Kationen unterschiedlicher Größe und mit dem großen asymmetrischen TFSI- oder kleinen symmetrischen Tetrafluorborat-Anion (BF_4) kombiniert.

Auch die Mischungen von IL mit Wasser weisen interessante Eigenschaften auf. So wurde in mehreren Mischungen mit hydrophilen IL und unterschiedlichen Methoden bei bestimmten Wasserkonzentration im Bereich von $\sim 60\%$ und $\sim 90\%$ die Ausbildung von nanoskaligen Wasserstrukturen, welche Wassernetzwerken oder gar sogenannten *water pockets* zugeschrieben werden, beobachtet [32, 35, 193–195]. Solche Strukturen wurden ebenfalls in der IL bestehend aus 1-Butyl-3-Methylimidazolium (C4) als Kation und Dicyanamid (DCA) als Anion in SANS und Raman-Experimenten für Wasserkonzentrationen zwischen 60 mol% und 88 mol% detektiert [31], wobei die Größe der Wassercluster aus den Streuexperimenten auf etwa 2 nm abgeschätzt wurde. Auch in einer begleitenden MDS-Studie wurde bei diesen Konzentrationen die Bildung eines Wassernetzwerkes beobachtet. Die IL fungiert in diesem Fall also als eine Art weiches Confinement für das Wasser. Eine vollständige Unterkühlung der IL-Wasser-Mischungen dieser Zusammensetzung ist bis zu einer Wasserkonzentration von 72 mol% möglich, welche im Regime der Wassercluster liegt. Somit lässt sich die Dynamik der unterkühlten Mischung und insbesondere unterkühltes Wasser in diesem weichen Confinement untersuchen.

Um die Dynamik der Mischung in einem weiten Temperaturbereich zu charakterisieren, wurden in [31] bereits DLS-, DS- und DSC-Messungen vorgenommen, welche allerdings lediglich einen Zugang zur Dynamik der Ionen oder gesamten Mischung liefern. Um die einzelnen Komponenten der Mischung getrennt voneinander zu untersuchen, werden in der vorliegenden Arbeit verschiedene NMR-Methoden eingesetzt. Diese liefern mit Hilfe von geeignet isotopengelabelten Proben Zugang zur translatorischen Diffusionsdynamik sowie zur lokalen Reorientierungsdynamik von Wasser und Kation. Im Detail kommen dabei ^1H -, ^2H -, sowie ^{17}O -NMR zum Einsatz.

Bei den Untersuchungen liegt ein Augenmerk darauf, wie sich die Bildung der nanoskaligen Wasserstruktur und die damit einhergehende strukturelle Heterogenität der Mischung auf die dynamischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten auswirkt. Daher werden Mischungen mit zwei verschiedenen Wasserkonzentrationen betrachtet: Zum einen die Mischung mit 50 mol% Wasser, in welcher laut Streuexperimenten sowie MDS-Studien keine Wassercluster vorhanden sind, und zum anderen die Mischung mit 72 mol%, in der Wassercluster in der Größe von einigen 100 Molekülen auftreten [31].

6.1 Dynamik von ionischen Flüssigkeiten

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der NMR-Messungen an IL vorgestellt. Dabei werden IL auf Imidazoliumbasis betrachtet, deren Grad an struktureller Mikroheterogenität systematisch variiert werden kann. Insbesondere ist es möglich, die Größe von sich ausbildenden Kationenclustern durch Änderung der Länge der linearen Alkylketten der Kationen zu variieren [43, 44, 46, 168]. Vor dem Hintergrund dieser strukturellen Heterogenität wird die NMR dazu verwendet, die Dynamik von Anionen und Kationen in einem breiten Temperaturbereich zu charakterisieren. Die Isotopenselektivität der NMR ermöglicht dabei die separate Bestimmung des dynamischen Verhaltens verschiedener Bestandteile und verschiedener molekularer Untereinheiten. Im Detail eröffnen ^1H - und ^{19}F -NMR einen getrennten Zugang zu den verwendeten Kationen und Anionen. Während die SFG-NMR die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten der ionischen Spezies ermöglicht, liefern FCR-Messungen die spektralen Dichten der Bewegungsprozesse und damit die Rotationskorrelationszeiten der Bestandteile. Darüber hinaus werden verschiedene ^2H -NMR-Experimente an Proben mit spezifisch deuterierten Kationen durchgeführt, um tiefere Einblicke in die Reorientierungsdynamik dieser ionischen Spezies zu gewinnen. Die Kombination von ^2H -SGR-, -STE-Experimenten und -SE-Spektren bietet nicht nur Zugang zu den Korrelationszeiten, sondern auch zu den mikroskopischen Mechanismen der molekularen Reorientierung von α - bzw. β -Relaxation. Angesichts der bereits erwähnten Abhängigkeit der Dynamik von der Zusammensetzung werden die ^2H -Messungen ebenfalls an IL mit Kationen unterschiedlicher Größe, aber auch mit verschiedenen Anionen durchgeführt. Schließlich werden die Ergebnisse der langreichweitigen Selbstdiffusion und der lokalen Rotationsdynamik über die SED-Relation miteinander in Beziehung gesetzt.

Ein Teil der Daten wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Manuel Becher [220] im Rahmen meiner Masterthesis [318] gemessen sowie ausgewertet.¹ Sie sind in drei Artikeln [230, 319, 320] veröffentlicht.

6.1.1 Eigenschaften der Probensysteme

Die verwendeten IL bestehen aus 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-Kationen und Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI)- oder Tetrafluoroborat (BF_4)-Anionen, welche schematisch in Abb. 6.1 dargestellt sind. BF_4 ist ein kleines anorganisches Ion mit tetraedrischer Symmetrie, während das größere organische TFSI mehr innere Freiheitsgrade aufweist. Es ist bekannt, dass sich diese Anionen auch hinsichtlich der Stärke ihrer Wechselwirkung mit imidazoliumbasierten Kationen unterscheiden, die für BF_4 größer ist als für TFSI [321]. Darüber hinaus werden unterschiedliche Alkylkettenlängen der Kationen verwendet, um ihre Größe der hydrophoben Bereiche und somit die strukturelle Heterogenität der Probe systematisch zu variieren. Die Kationen werden im Folgenden als C_n bezeichnet, wobei n die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette ist. Im Detail werden C1:TFSI, C3:TFSI, C4:TFSI, C6:TFSI, C8:TFSI, C12:TFSI, C4: BF_4 und C8: BF_4 untersucht. Alle IL wurden bei *IoLiTec, Inc.* gekauft und für mindestens fünf Tage in einem Vakuumofen bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von weniger als 1 mbar getrocknet, um eine Wasserkontamination zu vermeiden [322]. Für ^2H -NMR-Messungen wurden die Kationen selektiv am

¹Explizit wurden alle Messungen an den Proben C3:TFSI, C8:TFSI, C4: BF_4 und C8: BF_4 von mir durchgeführt und alle anderen von Dr. Manuel Becher.

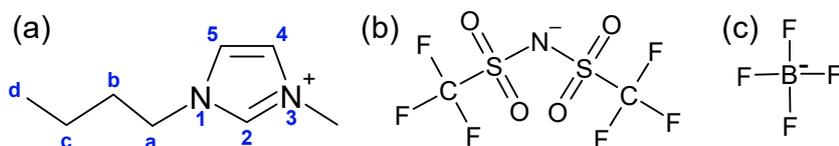


Abb. 6.1: Molekülstruktur der untersuchten Ionen: (a) Imidazoliumbasiertes Kation C4, (b) TFSI-Anion und (c) BF_4^- -Anion. Die Atompositionen des Kations im Imidazoliumring sind durchnummeriert, an der Alkylkette werden sie zusätzlich alphabetisch gekennzeichnet C(1a,1b,...). In der Darstellung wurde stellvertretend für das imidazolbasierte Kation Cn beispielhaft C4 verwendet. Erstellt mit ChemSketch [280].

C(2)-Atom des Imidazoliumrings deuteriert, vgl. Abb. 6.1 (a), wobei das Deuterierungsschema von Giernoth und Bankmann [323] verwendet wurde, das den Proton-Deuteron-Austausch nutzt. Als Austauschmittel wurde deuteriertes Methanol CH_3OD verwendet, welches von *Sigma-Aldrich* bezogen wurde. Das überschüssige Methanol wurde durch Trocknen in einer Vakuumpumpe für mindestens sieben Tage vollständig entfernt. Unmittelbar nach der Herstellung wurden alle IL in NMR-Röhrchen versiegelt.

Nach dem Trocknen wurde der Deuterierungsgrad der IL mit Hilfe von hochaufgelösten ^1H -NMR-Spektren bestimmt. Hierzu wurden Spektren von der protonierten und deuterierten IL aufgenommen und miteinander verglichen. Dies ist beispielhaft in Abb. 6.2 dargestellt. Um die Position der Peaks auf der ppm-Skala zu ermitteln, wurde Dimethylsulfoxid (DMSO) als externer Standard verwendet. Anhand von Literatur [324, 325] konnten die verschiedenen Peaks den ^1H -Positionen

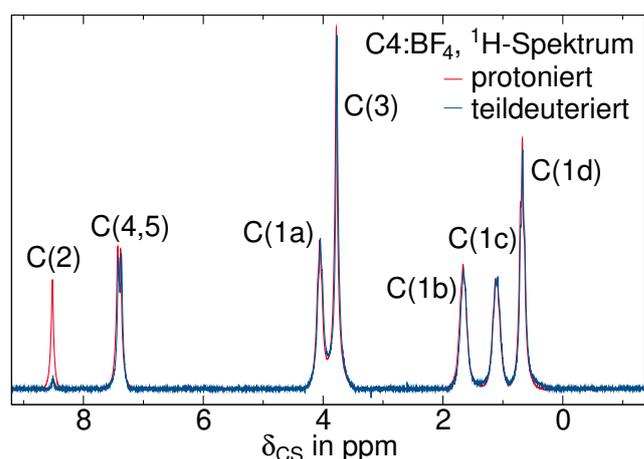


Abb. 6.2: ^1H -Spektren von protoniertem und teildeutertem C4:BF_4 . Die beobachteten Peaks wurden den verschiedenen Positionen der C-Atome im Kation zugeordnet, vgl. Abb. 6.1 (a). Es ist eine deutliche Abnahme des Peaks der C(2)-Position durch Teildeuterierung zu erkennen. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

im Kation zugeordnet werden. Es ist eine deutliche Abnahme des Peaks der C(2)-Position der teildeuterten IL gegenüber der protonierten zu erkennen. Dies lässt auf eine erfolgreiche Teildeuterierung schließen.

Durch Integration über den C(2)-Peak vor und nach der Deuterierung und Normalisierung durch das Protonensignal von C(3) kann die Deuterierungseffizienzen für C3:TFSI auf 83 %, für C8:TFSI auf 89 %, für C4:BF₄ auf 93 % und für C8:BF₄ auf 91 % geschätzt werden. Darüber hinaus bestätigen die ¹H-NMR-Spektren, dass Wasser und Methanol durch die angewandten Trocknungsverfahren erfolgreich entfernt wurden.

6.1.2 Langreichweitige Dynamik

Die langreichweitige Dynamik der Kationen und Anionen wird mittels ¹H- und ¹⁹F-SFG-NMR untersucht. Hierbei können alle durch STE-Experimente in SFG erhaltenen Diffusionsabfälle mit dem Modell freier Diffusion nach Gl. (3.101) angepasst werden und weisen keine Längenskalenabhängigkeit auf der Mikrometerskala des Experiments auf. Die aus dieser Analyse erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten D für C1-C12:TFSI sind in Abb. 6.3 dargestellt.

Die Diffusionskoeffizienten von sowohl Kationen als auch Anionen nehmen mit zunehmender Länge der Alkylketten ab. Die relative Mobilität der ionischen Spezies zueinander hängt jedoch von der Alkylkettenlänge n ab, was mit den Ergebnissen einer anderen NMR-Diffusionsstudie [326] übereinstimmt. Während die Kationen für kurze Alkylketten schneller diffundieren als die Anionen, ist für lange Alkylketten das Gegenteil der Fall. Der Übergang erfolgt bei C6:TFSI, für welches $D_{\text{Kation}} \approx D_{\text{Anion}}$ gilt. Die Temperaturabhängigkeit von D kann in allen Fällen durch eine VFT-Relation nach Gl. (3.31) beschrieben werden, was ein übliches Ergebnis für die strukturelle Relaxation von molekularen Glasbildnern ist. Für jedes Kation-Anion-Paar zeigen die Diffusionskoeffizienten der beiden ionischen Spezies in der Temperatur einen ähnlichen Verlauf.

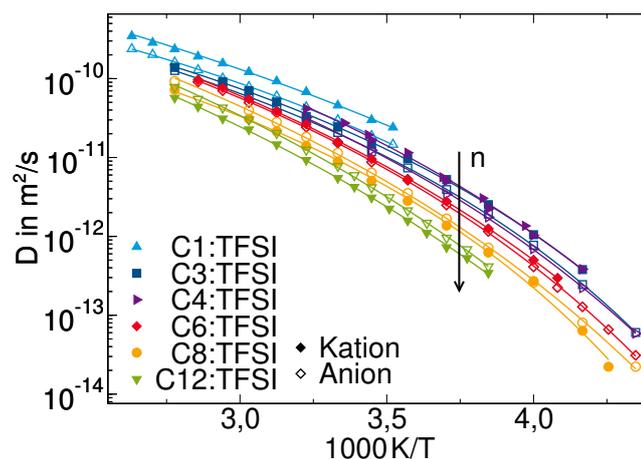


Abb. 6.3: Selbstdiffusionskoeffizienten D der untersuchten IL, erhalten aus ¹H- und ¹⁹F-SFG-NMR. Die Ergebnisse für die Kationen und Anionen werden als gefüllte bzw. offene Symbole angezeigt. Die durchgezogenen Linien sind VFT-Anpassungen.

6.1.3 Lokale Dynamik

Um im Folgenden die lokale Reorientierungsdynamik der IL zu untersuchen, kommen zunächst ^1H - und ^{19}F -FCR-Messungen an den IL mit TFSI als Anion zum Einsatz. Hierbei muss bedacht werden, dass neben der strukturellen α -Relaxation, welche die Reorientierung der gesamten Ionen beschreibt, auch schnellere intramolekulare Bewegungsprozesse auftreten, welche ^1H - und ^{19}F -SGR im viskosen Zustand bei tiefen Temperaturen dominieren [176]: Die CF_3 -Gruppen der TFSI-Anionen zeigen eine schnelle Rotation um ihre Symmetrieachsen, während sich die Situation für ^1H -Messungen an den imidazoliumbasierten Kationen sogar noch komplizierter gestaltet, da verschiedene Untereinheiten der Kationen wie Methylgruppen oder die Alkylkette weitere intramolekulare Bewegungen zeigen können.

Da verschiedene dynamische Prozesse im Frequenzbereich oft besser aufgelöst sind, werden FCR-Messungen in einem breiten Frequenzbereich bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um $T_1(\omega) \equiv T_1(\omega_L)$ zu detektieren. Die Daten werden nach Gl. (3.94) in die Suszeptibilitätsdarstellung gebracht, in welcher zwischen dynamischen Prozessen gut unterschieden und die entsprechenden Peakfrequenzen und Suszeptibilitätsformen bestimmt werden können.

Die resultierenden ^1H - und ^{19}F -Suszeptibilitäten $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ verschieben sich mit sinkender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen und schließlich wird bei Temperaturen unter 250 K ein Peak im experimentellen Fenster beobachtet. Dies ist im Inset von Abb. 6.4 (a) beispielhaft anhand der ^1H -Suszeptibilität des Kations von C8:TFSI bei 232 K dargestellt. Analoge Ergebnisse ergeben sich für die ^{19}F -Suszeptibilitäten.

Für eine quantitative Analyse der FCR-Suszeptibilitäten werden zwei Strategien kombiniert: Bei tieferen Temperaturen, wenn der Peak im zugänglichen Frequenzbereich liegt, kann die Peakposition und die entsprechende Korrelationszeit mit Hilfe einer geeigneten Anpassung ermittelt werden, was beispielhaft im Inset von Abb. 6.4 (a) dargestellt ist. Hier werden drei verschiedene Beiträge zur Suszeptibilität angepasst: Um den intermolekularen Anteil der DW entstehend durch Translationsbewegungen zu beschreiben, wird ein FFHS-Modell verwendet, wobei dieser Beitrag anders als in früheren FCR-Studien [313, 314] nicht genutzt wird, um Diffusionskoeffizienten aus $T_1(\omega)$ im Niederfrequenzbereich zu bestimmen. Der Rotationsanteil der strukturellen Relaxation, welcher den Peak der Suszeptibilität verursacht, wird mit einer CD-Funktion beschrieben, welche typisch für glasbildende Flüssigkeiten ist. Auf den CD-Parameter der asymmetrischen Verbreiterung wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da die Hochfrequenzflanke dieses Beitrages zur Suszeptibilität verdeckt wird. Bei höheren Frequenzen tritt ein weiterer Beitrag zur Suszeptibilität auf, welcher höchstwahrscheinlich mit den schnellen intramolekularen Bewegungen, wie z. B. der Methylgruppenrotation, im Zusammenhang steht. Dieser Prozess ist allerdings nur mit seiner Niederfrequenzflanke im experimentellen Zeitfenster, deren Steigung aus Messungen bei tiefen Temperaturen bestimmt wurde.

Bei hohen Temperaturen, wenn der Peak sich nicht im experimentellen Zeitfenster befindet, können Masterkurven konstruiert werden, indem FTS angenommen wird und die jeweiligen Suszeptibilitäten auf eine Referenzsuszeptibilität mit einem ausgeprägten Maximum verschoben werden. So können Korrelationszeiten aus den Reskalierungsfaktoren und der Peakkorrelationszeit der Referenzsuszeptibilität bestimmt werden [223, 327–329]. Abbildung 6.4 (a) zeigt die ^1H -NMR-Masterkurve von C8:TFSI. Die entsprechenden weiteren ^1H - und ^{19}F -FCR-Datensätze liefern ähnliche Ergebnisse. Bei hohen Frequenzen, $\omega\tau_p \gg 1$, existieren, wie bereits benannt,

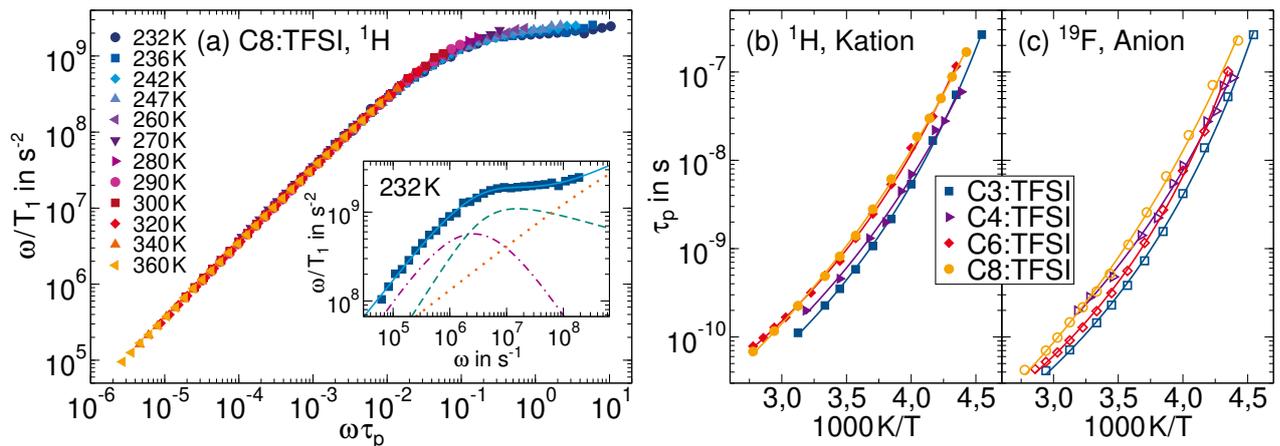


Abb. 6.4: (a) ^1H -FCR-Masterkurve von C8:TFSI mit Suszeptibilitäten der angegebenen Temperaturen. Der Inset zeigt die Suszeptibilität bei 232 K mit einer Anpassung bestehend aus einem FFHS-Modell (lila Linie), einer CD-Suszeptibilität (grüne Linie) und einem Power-Law (orange Linie). Temperaturabhängige Peakkorrelationszeiten τ_p der Kationen- (b) und Anionenreorientierung (c) der angegebenen IL aus ^1H - bzw. ^{19}F -FCR-Studien. Die durchgezogenen Linien sind VFT-Anpassungen.

Beiträge von zusätzlichen dynamischen Prozessen. Da diese Prozesse vermutlich eine andere Temperaturabhängigkeit aufweisen als die Strukturrelaxation, finden sich rund um das Peakmaximum leichte Abweichungen von der Masterkurve. Bei niedrigen Frequenzen $\omega\tau_p \ll 1$ weist die Suszeptibilitäts-Masterkurve in der doppelt logarithmischen Darstellung eine Steigung von Eins über mehrere Größenordnungen auf, was die Annahme einer CD-Suszeptibilität für den Rotationsbeitrag rechtfertigt. Dementsprechend gibt es keine Hinweise auf dynamische Prozesse, die langsamer sind als die strukturelle Relaxation. Insbesondere werden keine Suszeptibilitätsbeiträge aufgrund langsamer Umlagerungen von Aggregaten beobachtet, die mit der mikroheterogenen Struktur der IL verbunden sind.

Die aus den ^1H - und ^{19}F -FCR-Messungen resultierenden Korrelationszeiten τ_p für C3:TFSI, C4:TFSI, C6:TFSI und C8:TFSI sind in Abb. 6.4 (b) dargestellt. Bei IL mit Kationen mit kürzeren ($n < 3$) oder längeren Alkylketten ($n > 8$) beeinträchtigt die auftretende Kristallisation hingegen FCR-Untersuchungen in den interessanten Temperaturbereichen. Sowohl die Kationen- als auch die Anionen-Reorientierung werden mit längeren Alkylketten der Kationen tendenziell langsamer, allerdings ist die n -Abhängigkeit insgesamt moderat, sodass sich die Zeitkonstanten von C3:TFSI und C8:TFSI bei den untersuchten Temperaturen lediglich um die Faktoren Zwei bis Drei unterscheiden. Darüber hinaus folgen die Korrelationszeiten einer VFT-Beziehung, charakteristisch für die strukturelle Relaxation molekularer Glasbildner [52].

Im nächsten Schritt werden an den teildeuterten IL ^2H -Messungen durchgeführt, um die Rotationsdynamik näher und in einem größeren Temperaturbereich zu charakterisieren. Dabei ist das Kation an der C(2)-Position des Imidazoliumrings deuteriert, vgl. Kap. 6.1.1, sodass lediglich eine einzige ^2H -Spezies untersucht wird, welche die Rotation des starren Imidazoliumrings widerspiegelt. Da in ^2H -NMR die QW dominiert und nur eine schwache homonukleare DW auftritt, kann man sich hier zunutze machen, dass zum einen die quadrupolare Kopplungskonstante anhand

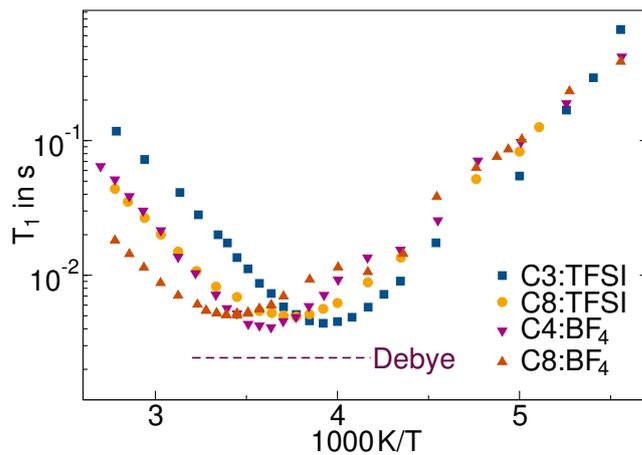


Abb. 6.5: ^2H -SGR-Zeiten T_1 der deuterierten Kationen in C3:TFSI, C8:TFSI, C4:BF₄ und C8:BF₄. Die gestrichelte Linie zeigt die Höhe des T_1 -Minimums einer Debye-Spektraldichte mit $\omega_L = 2\pi \cdot 46,1$ MHz und $\delta_Q = 2\pi \cdot 125$ kHz.

von statischen Tieftemperaturspektren bestimmt werden kann und zum anderen über ^2H -STE-Messungen ein direkter Zugang zur Rotationskorrelationsfunktion bei tiefen Temperaturen besteht. Die Messungen werden dabei an den IL C3:TFSI, C8:TFSI, C4:BF₄ und C8:BF₄ vorgenommen, um so nicht nur die Abhängigkeit der Kationendynamik von Alkylkettenlänge, sondern zudem den Einfluss verschiedener Anionen zu untersuchen.

Abbildung 6.5 zeigt temperaturabhängige ^2H -SGR-Daten der deuterierten IL. Für alle Proben wird ein ausgeprägtes $T_1(T)$ -Minimum mit einer Korrelationszeit von $\tau_p \approx 0,6/\omega_L \approx 2$ ns beobachtet. Unabhängig vom Anionentyp tritt das Minimum für C8 bei einer höheren Temperatur auf als für C3/C4, was zeigt, dass die Reorientierungsdynamik für größere Kationen langsamer ist. Dieser Befund stimmt mit den oben diskutierten Ergebnissen aus ^1H -FCR überein. Darüber hinaus zeigt der Vergleich von T_1 für IL mit denselben Kationen, aber unterschiedlichen Anionen, dass die Kationenreorientierung für BF₄- langsamer ist als für TFSI-Anionen, was wiederum mit Literaturergebnissen, z. B. Viskositätsdaten, übereinstimmt [189, 330–335].

Um Korrelationszeiten $\tau_p(T)$ aus den $T_1(T)$ -Daten zu erhalten, wird die BPP-Relation, Gl. (3.77), verwendet. Der Anisotropieparameter δ_Q und der Asymmetrieparameter η , welche Vorfaktoren in der BPP-Relation darstellen, können aus Tieftemperaturspektren bestimmt werden, vgl. Abb. 6.10. Die Anisotropieparameter ergeben sich dabei zu $\delta_Q \approx 2\pi \cdot 125$ kHz, für die exakten Werte vgl. Tab. 6.1, und für den Asymmetrieparameter findet sich $\eta \approx 0$, was den Erwartungen für C–D-Bindungen entspricht [216]. Zudem wird genutzt, dass die spektrale Dichte der α -Relaxation viskoser Flüssigkeiten [315] einschließlich IL [336] üblicherweise CD-Form hat.

Mit dieser Annahme kann der Breitenparameter β_{CD} der CD-Funktion aus der Höhe des T_1 -Minimums bestimmt werden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 6.1 zusammengestellt. Für C8:TFSI und C8:BF₄ ergeben sich kleinere β_{CD} -Werte als für C3:TFSI und C4:BF₄, was auf eine breitere Verteilung der Korrelationszeiten und somit eine heterogenere Dynamik für die größeren Kationen schließen lässt. Darüber hinaus zeigen die CD-Breitenparameter für TFSI- eine stärkere dynamische Heterogenität als für BF₄-Anionen. Unter der Annahme temperaturunabhängiger Breitenparameter β_{CD} werden aus den Relaxationszeiten $T_1(T)$ Korrelationszeiten $\tau_{CD}(T)$ berechnet.

Tab. 6.1: Anisotropieparameter δ_Q , Breitenparameter β_{CD} der CD-Spektraldichten ermittelt aus der ^2H -SGR-Analyse, mittlere Streckungsparameter β_{KWW} der STE-Abfälle mit $t_e = 5 \mu\text{s}$, Abschätzung der Glasübergangstemperatur T_g aus der Extrapolation der VFT-Anpassungen an τ_p und ermittelte Fragilitäten der mit ^2H -NMR untersuchten IL.

	δ_Q in ($2\pi \cdot \text{kHz}$)	β_{CD}	β_K	T_g in K	m
C3:TFSI	125,6	0,32	0,45	178	100
C8:TFSI	123,2	0,18	0,43	185	88
C4:BF ₄	122,0	0,39	0,58	183	71
C8:BF ₄	123,2	0,26	0,56	188	76

Basierend auf den erhaltenen τ_{CD} - und β_{CD} -Werten ergeben sich gemäß Gl. (3.23) Peakkorrelationszeiten τ_p . Diese ^2H -SGR-Analyse ist auf den Bereich $\tau_p < 10^{-6}$ s beschränkt, da die T_1 -Daten bei tiefen Temperaturen, bei denen die strukturelle α -Relaxation langsam ist, zusätzlich durch sekundäre β -Relaxationen beeinflusst werden. Die Ergebnisse werden zusammen mit Korrelationszeiten aus ^2H -STE-Studien am Ende dieses Abschnitts diskutiert.

Um die Annahme der CD-Spektraldichte und von FTS zu bestätigen, wurden zudem ^2H -FCR-Messungen an der teildeutierten IL C3:TFSI durchgeführt. Hierbei wird aufgrund der für ^2H -Kerne dominierenden QW und der Deuterierung von lediglich einer Position im Kation im Gegensatz zur oben diskutierten ^1H -FCR nur ein einziger Beitrag zur Suszeptibilität erwartet. Allerdings verhindern kurze Relaxationszeiten $T_1 < 1$ ms insbesondere bei Temperaturen, bei denen sich der Peak der Suszeptibilität im experimentellen Zeitfenster befindet, aufgrund der endlichen Schaltzeiten des FCR-Aufbaus die zuverlässige Bestimmung von T_1 . Während für $T \geq 270$ K im gesamten durch das FCR-Setup zugänglichen Frequenzbereich aufgenommen werden konnte, wurden für tiefere Temperaturen $T_1(\omega)$ anhand von Messungen in Festfeldspektrometern unterschiedlicher Feldstärken zusammen mit Messungen im FCR-Aufbau bei drei weiteren konstanten Magnetfeldern bestimmt. Die so erhaltenen $T_1(\omega)$ wurden zunächst in NMR-Suszeptibilitäten umgerechnet und anschließend auf eine Masterkurve reskaliert, welche in Abb. 6.7 (a) dargestellt ist. Hier ist zusätzlich eine CD-Suszeptibilität mit dem Breitenparameter $\beta_{CD} = 0,32$, welcher aus dem T_1 -Minimum der Festfelddaten bestimmt wurde, aufgetragen. Diese Kurve beschreibt die Masterkurve perfekt, was die Annahme dieses Modells sowie von FTS bestätigt.

Des Weiteren werden mit ^2H -STE-Experimenten die Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ der langsamen Kationenreorientierung gemessen. In Abb. 6.6 (a) sind beispielhafte Messergebnisse für C3:TFSI bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.² Hier werden nichtexponentielle STE-Abfälle beobachtet, welche sich beim Abkühlen zu längeren Zeiten verschieben. Die Kurven werden dabei mit einer modifizierten KWW-Funktion, Gl. (3.98), angepasst, um Korrelationszeiten τ_{KWW} und Streckungsparameter β_{KWW} zu bestimmen. Aus diesen werden ebenfalls Peakkorrelationszeiten berechnet, welche in Abb. 6.7 (b) dargestellt sind und am Ende des Abschnitts diskutiert werden. Für alle untersuchten teildeutierten IL ist die Nichtexponentialität im Wesentlichen unabhängig von der Temperatur. Die durchschnittlichen Streckungsparameter sind in Tab. 6.1 angegeben.

²Die für diese Analyse ausgewählten Kurven sind jeweils mit einer Evolutionszeit von $t_e = 5 \mu\text{s}$ aufgenommen, da sich für dieses t_e mit dem vorliegenden, isotropen Reorientierungsmechanismus und dem Anisotropieparameter $\delta_Q = 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$ der C-D-Bindung des Kations eine Restkorrelation von $F_\infty = 0$ ergibt, vgl. Kap. 6.1.3.

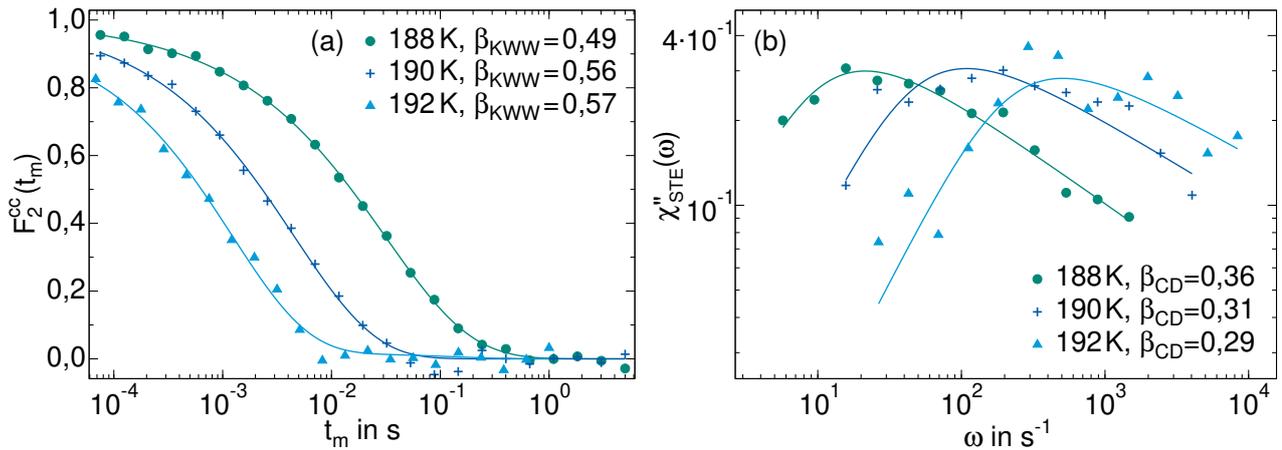


Abb. 6.6: (a) ^2H -STE-Signalabfälle von teildeutertem C3:TFSI bei den angegebenen Temperaturen und einer Evolutionszeit von $t_e = 5\mu\text{s}$. Die Linien sind Anpassungen nach Gl. (3.11) mit einem KWW-Korrelationsabfall. (b) Fouriertransformierte STE-Kurven aus (a) in Suszeptibilitätsdarstellung. Die Linien sind Anpassungen mit CD-Suszeptibilitäten nach Gl. (3.15).

Dabei ist β_{KWW} für TSFI- kleiner als für BF_4 -Anionen und daher die dynamische Heterogenität größer.

Um die STE-Daten von C3:TFSI direkt mit der ^2H -FCR-Suszeptibilität vergleichen zu können und somit zu überprüfen, inwiefern zwischen den Temperaturbereichen der beiden Messmethoden FTS gilt, wird eine FT auf die STE-Abfälle in Abb. 6.6 (a) angewendet, vgl. Kap. 3.4.8. Bei allen drei Datensätzen spielt die zusätzliche Dämpfung des Korrelationsabfalls durch SGR nur eine untergeordnete Rolle, da T_1 und τ_p weit genug getrennt sind, was sich auch in dem Verhältnis T_1/τ_p widerspiegelt, welches zwischen 6,4 und 115,8 liegt. So ist auch die Form der mittels FT resultierenden Spektraldichten $J(\omega)$ nur geringfügig durch T_1 verzerrt. Diese sind in Abb. 6.6 (b) in Suszeptibilitätsdarstellung $\chi'' = J(\omega)\omega$ aufgetragen.³ Des Weiteren ist ersichtlich, dass trotz der annehmbar guten Datenqualität der STE in der Zeitdomäne die Suszeptibilitäten in der Frequenzdomäne eine deutliche Streuung aufweisen. Die Peaks können mit Hilfe von CD-Fitfunktionen sehr gut beschrieben werden, wobei sich ein Breitenparameter von $\beta_{\text{CD}} \approx 0,3$ ergibt, welcher gut mit dem aus ^2H -SGR- und -FCR-Analysen ermittelten Wert von $\beta_{\text{CD}} = 0,32$ übereinstimmt.

Die aus Zeit- und Frequenzdomäne gewonnenen Peakkorrelationszeiten der STE-Messungen stimmen überein und sind gemeinsam mit τ_p aus anderen NMR-Methoden in Abb. 6.7 (b) aufgetragen. Weiter kann die Form der Suszeptibilitäten der FT ^2H -STE auch direkt mit jener aus ^2H -FCR-Messungen verglichen werden. Hierzu werden, wie in Abb. 6.7 (a) gezeigt, sowohl die Masterkurve aus FCR-Messungen als auch die FT STE auf $\omega\tau_p$ und $\chi''/\chi''_{\text{max}}$ reskaliert, wobei die FCR-Suszeptibilitäten in der Frequenz zusätzlich um den Faktor 0,616 verschoben wurden, um den Unterschied zwischen χ''_{NMR} , vgl. Gl. (3.94), und χ''_{STE} zu berücksichtigen. Die Daten kollabieren auf eine einzige Masterkurve, welche durch eine CD-Suszeptibilität mit dem aus der

³Bei der Anwendung der FT kommt es in den Randbereichen des zugänglichen Frequenzbereichs, wie bereits in Kap. 3.4.8 gezeigt, zu Artefakten durch dieses Verfahren, weshalb die entsprechenden Datenpunkte hier nicht gezeigt werden.

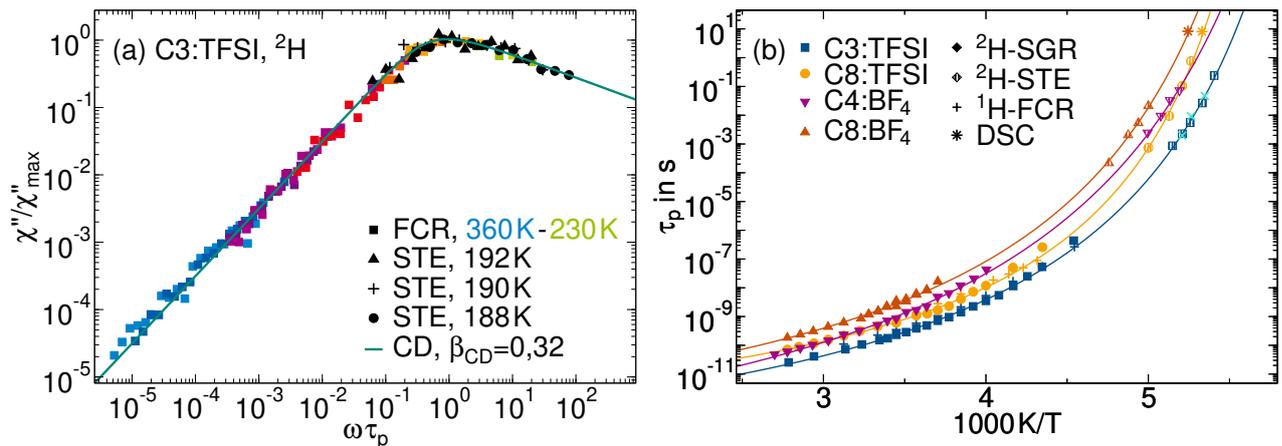


Abb. 6.7: (a) Suszeptibilitätsmasterkurve der Kationen in C3:TFSI aus ^2H -FCR-Messungen χ''_{NMR} und FT STE χ''_{STE} , wobei die FCR-Suszeptibilitäten um den Faktor $1/0,616$ in der Frequenz verschoben sind. Die Linie ist eine CD-Funktion mit Breitenparameter $\beta_{\text{CD}} = 0,32$. (b) Peakkorrelationszeiten τ_p der Kationen der teildeuterierten IL aus $^2\text{H-SGR}$, $^2\text{H-STE}$ und im Falle von C3:TFSI sowie C8:TFSI aus $^1\text{H-FCR}$. Die türkisfarbenen Kreuze sind die Zeitkonstanten aus den Anpassungen der FT STE in Abb. 6.6 (b). Für C8:TFSI und C8:BF₄ sind zudem Korrelationszeiten aus DSC [175] aufgetragen. Die Linien sind VFT-Parametrisierungen nach Gl. (2.2), deren Fitparameter in Tab. 6.2 zusammengetragen sind.

$^2\text{H-T}_1$ -Analyse gewonnenen Breitenparameter $\beta_{\text{CD}} = 0,32$ beschrieben werden kann und die durch die FT STE sogar noch leicht zu höheren reskalierten Frequenzen erweitert werden konnte. Die gute Übereinstimmung der Daten impliziert, dass sich die Form der Suszeptibilität im untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 188 K, was bei $1,1 \cdot T_g$ liegt, nicht ändert und somit FTS gilt.

In Abb. 6.7 (b) sind die Peakkorrelationszeiten τ_p der Kationen der teildeuterierten IL aus $^2\text{H-SGR}$, $^2\text{H-STE}$ und im Falle von C3:TFSI sowie C8:TFSI aus $^1\text{H-FCR}$ aufgetragen. Die Kombination von $^2\text{H-NMR}$ -Methoden liefert Zugang zu den Korrelationszeiten der strukturellen α -Relaxation von IL in einem breiten dynamischen Bereich von etwa zehn Größenordnungen. Für ein gegebenes Anion ist die α -Relaxation dabei für größere Kationen langsamer und für ein gegebenes Kation für BF₄- langsamer als für TFSI-Anionen. Für alle Proben kann die glasartige Verlangsamung im gesamten Temperaturbereich durch eine VFT-Relation beschrieben werden. Die entsprechenden VFT-Parameter sind in Tab. 6.2 zu finden. Durch eine leichte Extrapolation der VFT-Anpassungen zu tieferen Temperaturen, kann die Glasübergangstemperatur T_g anhand des Kriteriums $\tau_p(T_g) = 100\text{ s}$ abgeschätzt werden. Die resultierenden T_g -Werte sind in Tab. 6.1 enthalten und stimmen mit den Ergebnissen aus vorherigen Kalorimetrie- und Viskositätsstudien überein [175, 337, 338]. Für C8:TFSI und C8:BF₄ ist diese Übereinstimmung mit kalorimetrischen Daten aus [175] auch in Abb. 6.7 (b) dargestellt.

Das Wissen über die Korrelationszeiten der α -Relaxation in einem weiten Temperaturbereich kann zudem zur Bestimmung der Fragilität m über Gl. (2.3) verwendet werden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 6.1 enthalten. Die Fragilität m ist dabei für die IL mit TFSI-Anionen höher ist als

Tab. 6.2: VFT-Fitparameter aus Anpassungen an die ^2H -NMR-Korrelationszeiten der Kationen verschiedener IL in Abb. 6.7 (b).

	τ_0 in 10^{-13} s	B in K	T_0 in K
C3:TFSI	1,8	1028	148
C8:TFSI	13	822	159
C4:BF ₄	1,2	1320	144
C8:BF ₄	7,7	1125	153

für diejenigen mit BF₄-Anionen, während für die Kationengröße kein konsistentes Bild erkennbar ist. Im Gegensatz zu Fragilitäten, die mit anderen Methoden bestimmt werden und häufig Beiträge von beiden Ionenspezies erhalten [339–341], spiegeln die hier vorliegenden Fragilitäten ausschließlich die Kationendynamik wider.

Bewegungsmechanismus der strukturellen α -Relaxation

Mittels ^2H -STE-Studien in Abhängigkeit der Evolutionszeit t_e können Informationen über den der strukturellen α -Relaxation zu Grunde liegenden Reorientierungsmechanismus gewonnen werden, wobei man sich zunutze macht, dass t_e als Filter der Reorientierungswinkel fungiert. Hierzu werden evolutionszeitabhängige STE-Experimente an C3:TFSI, C8:TFSI und C8:BF₄ bei vergleichbarer Temperatur $T/T_g \approx 1,07$ durchgeführt.

Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch $F_2^{cc}(t_m)$ und $F_2^{ss}(t_m)$ von C3:TFSI für ausgewählte t_e -Werte. Hier ist ersichtlich, dass die gemessenen Korrelationsfunktionen stark von der Evolutionszeit abhängen und dass bei langen Mischzeiten t_m eine zusätzliche Dämpfung aufgrund von Relaxationseffekten auftritt. Für eine quantitative Analyse werden die STE-Zerfälle mit Gl. (3.98) angepasst. Die resultierenden Restkorrelationen $F_\infty(t_e)$ sind in Abb. 6.9 (a) dargestellt. Darüber hinaus sind zum Vergleich die jeweiligen theoretisch erwarteten Werte für die isotrope Reorientierung mit dem entsprechenden Anisotropieparameter δ_Q als Linien dargestellt. Die experimentell bestimmten $F_\infty(t_e)$ stimmen sehr gut mit diesen theoretischen Vorhersagen überein, was darauf hindeutet, dass die Kationen, genauer die deuterierten Imidazoliumringe, eine isotrope Rotationsbewegung zeigen, was mit den Erwartungen für die α -Relaxation übereinstimmt. Gleiches gilt für die Untersuchungen von C8:TFSI und C8:BF₄. Daher führt selbst eine nanoskalige Segregation, explizit die Bildung von Kationenclustern für IL mit langen Alkylketten wie C8:TFSI und C8:BF₄ [43, 44, 171, 172, 174] nicht zu erkennbaren Abweichungen von der isotropen Reorientierungsgeometrie.

Um die Zahl der freien Fitparameter und somit die Unsicherheiten der Fitergebnisse in der folgenden Analyse der Zeitkonstanten τ_p zu verringern, kann das Wissen über die Reorientierungsgeometrie in einer weiteren Iteration des Fitprozederes genutzt und die Fitparameter $F_\infty(t_e)$ auf ihren berechneten Werten für die isotrope Reorientierung festgehalten werden. Weiterhin zeigt der Streckungsparameter β_{KWW} bei $t_e > 15 \mu\text{s}$ keine erkennbare Abhängigkeit von der Evolutionszeit, sodass dieser im entsprechenden Evolutionszeitenbereich konstant auf dem jeweiligen Mittelwert gehalten wird ($\beta_{\text{KWW}} = 0,40$ für C3:TFSI, $\beta_{\text{KWW}} = 0,36$ für C8:TFSI und $\beta_{\text{KWW}} = 0,35$ für C8:BF₄). Ein Vergleich mit Tab. 6.1, welche die Werte für $t_e = 5 \mu\text{s}$ enthält, zeigt, dass die Streckungsparameter für längere t_e kleiner und somit die Korrelationsfunktionen bei längeren Entwicklungszeiten stärker nicht-exponentiell sind. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit frühe-

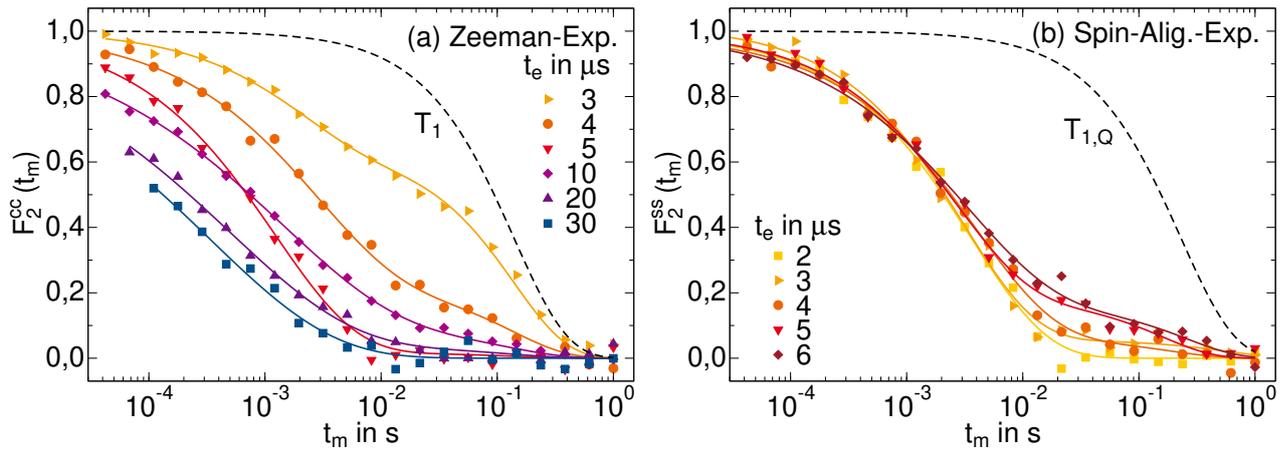


Abb. 6.8: Normalisierte Korrelationsfunktionen (a) $F_2^{cc}(t_m)$ und (b) $F_2^{ss}(t_m)$ aus evolutionszeitabhängigen ^2H -STE-Experimenten an C3:TFSI bei $T=192\text{ K}$. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an Gl. (3.98). Die gestrichelten Linien zeigen (a) den T_1 -Zerfall, der aus begleitenden SGR-Experimenten bestimmt wurde, und (b) den $T_{1,Q}$ -Zerfall, der aus einer globalen Anpassung der STE-Zerfälle für verschiedene t_e -Werte ermittelt wurde.

ren Erkenntnissen zur α -Relaxation molekularer Glasbildner [231, 234, 342–344] und mit der Erwartung, dass die dynamische Heterogenität auf lokalen Skalen am stärksten ausgeprägt ist, während der Raten austausch im Verlauf des Strukturrelaxationsprozesses eine Mittelung bewirkt. In Abb. 6.9 (b) ist die Evolutionszeitabhängigkeit der Peakkorrelationszeiten $\tau_p(t_e)$ dargestellt. Dabei werden die Korrelationszeiten aus der Analyse der F_2^{cc} -Kurven betrachtet, da für diese die Dämpfung mit T_1 aus einer unabhängigen SGR-Messung bekannt ist, während die Dämpfung mit $T_{1,Q}$ in F_2^{ss} nur gemeinsam mit dem Korrelationsabfall bestimmt werden kann und damit zu unzuverlässigeren Parametern führt. Darüber hinaus ist es für den Vergleich der Verläufe verschiedener Proben vorteilhaft, Unterschiede in der absoluten Zeitskala der Reorientierungsdynamik zwischen den verschiedenen Temperaturen zu beseitigen. Hierzu werden die Korrelationszeiten $\tau_p^{cc}(t_e)$ auf $\tau_2 = \tau_p^{ss}(t_e \rightarrow 0)$ normiert.

Die Zeitkonstanten nehmen jeweils mit längeren Evolutionszeiten ab, was darauf hindeutet, dass der Reorientierungsprozess aus Sprüngen um kleine Winkel φ besteht, wie es bereits für die α -Relaxation anderer molekularer Glasbildner gefunden wurde [231, 234, 342–344]. Für ausreichend lange t_e und damit hohe Winkelauflösung werden mit $F_2^{cc}(t_m)$ elementare Rotations sprünge detektiert. Da die elementaren Schritte des Reorientierungsprozesses auf kürzeren Zeitskalen ablaufen als die gesamte Reorientierung, fallen die Korrelationsfunktionen für größere t_e -Werte schneller ab.

Diese Evolutionszeitabhängigkeit ist für C8:TFSI und C8:BF₄ stärker als für C3:TFSI. Insbesondere beträgt das Verhältnis $\tau_p^{cc}(t_e \approx 40\ \mu\text{s})/\tau_2 \approx 0,02$ für C8:TFSI und C8:BF₄ bzw. $\approx 0,09$ für C3:TFSI. Unter der Annahme eines einzigen Winkelsprungs können anhand von Gl. (3.100) aus diesen Verhältnissen die Elementarsprungwinkel von C8:TFSI und C8:BF₄ zu $\varphi \approx 7^\circ$ und von C3:TFSI zu $\varphi \approx 12^\circ$ bestimmt werden. Folglich beinhaltet der Reorientierungsprozess der Imidazoliumringe für größere Kationen Sprünge um kleinere Winkel. Allerdings ist davon auszugehen, dass es in

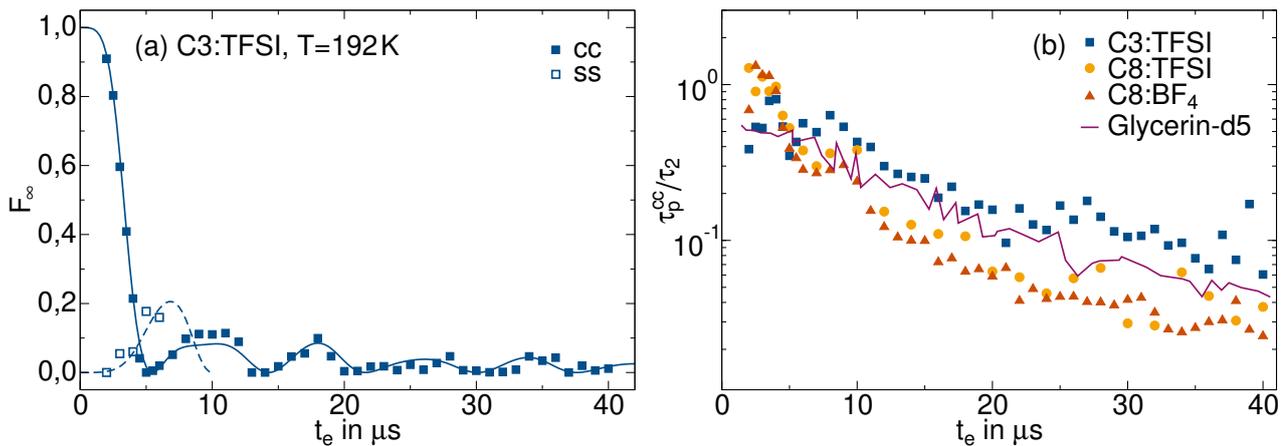


Abb. 6.9: (a) Restkorrelationen $F_\infty(t_e)$ aus evolutionszeitabhängigen Zeeman- und Spin-Alignment-Experimenten an C3:TFSI bei $T=192\text{ K}$. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien sind die jeweiligen theoretischen Erwartungswerte für isotrope Reorientierung, berechnet für einen Anisotropieparameter von $\delta_Q=2\pi \cdot 125\text{ kHz}$. (b) Evolutionszeitabhängige Peakkorrelationszeiten aus Zeeman-STE-Experimenten an C3:TFSI bei 192 K, C8:TFSI bei 197 K und C8:BF₄ bei 203 K, normalisiert auf $\tau_2=\tau_p^{SS}(t_e \rightarrow 0)$, zusammen mit den entsprechenden Daten von Glycerin-d₅ aus [234]. Um einen sinnvollen Vergleich zu ermöglichen, wurden die Literaturdaten unter Verwendung der angegebenen Parameter τ_{KWW} und β_{KWW} in Peakkorrelationszeiten umgerechnet.

diesen nanoskopisch heterogenen Proben eine Verteilungen von Sprungwinkeln gibt, sodass die angegebenen Winkel lediglich als Durchschnittswerte angesehen werden können. Die für C3:TFSI beobachtete Evolutionszeitabhängigkeit ähnelt darüber hinaus der von Glycerin aus einer früheren Studie [234]. Dort wurden die Ergebnisse erfolgreich durch eine Superposition aus 98 % von 2°- und 2 % von 30°-Winkelsprünge modelliert.

Insgesamt zeigen die evolutionszeitabhängigen STE-Messungen, dass die Kationen der untersuchten IL eine isotrope Reorientierung aufweisen, die aus einer Reihe kleiner Winkelsprünge besteht, ähnlich zum Bewegungsmechanismus des α -Prozesses von Modellglasbildnern wie Glycerin. Dennoch hängt der Reorientierungsmechanismus von der Kationengröße ab, und explizit sind die Sprungwinkel im Durchschnitt für größere Kationen kleiner, während sie sich für TFSI- und BF₄-Anionen nicht unterscheiden.

Bewegungsmechanismus der sekundären β -Relaxation unterhalb von T_g

Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g ist die α -Relaxation zu langsam, um ²H-NMR-Messungen zu beeinflussen. Auf den relevanten Zeitskalen können jedoch immer noch sekundäre Relaxationsprozesse stattfinden. DS-Studien von imidazoliumbasierten IL zeigen zwei Arten sekundärer Relaxation [159, 160, 179–181]. Beide weisen eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit und sehr breite Verteilungen von Korrelationszeiten auf. Der schnellere β -Relaxationsprozess weist grundsätzlich die gleichen Zeitkonstanten für verschiedene Alkylkettenlängen und Anio-

nentypen auf und wurde auf eine Alkylkettenreorientierung oder Ringlibration zurückgeführt. Der langsamere β -Prozess steht mit der α -Relaxation in Zusammenhang, wird allerdings nicht für alle Kation-Anion-Paare beobachtet. Seine Aktivierungsenergie von $E_A \approx 24k_B T_g$ und seine Druckabhängigkeit sind charakteristisch für eine intrinsische JG- β -Relaxation [160, 179, 180]. Im Gegensatz zur Reorientierungsdynamik der strukturellen α -Relaxation kann die Dynamik einer β -Relaxation zu eingeschränkt sein, als dass sie in herkömmlichen ^2H -NMR-Experimenten untersucht werden könnte. Um dieses Problem zu überwinden, kann die Winkelauflösung von ^2H -SE- und STE-Messungen erhöht werden, indem die Evolutionszeiten dieser Echoexperimente verlängert werden [62, 345–347]. Insbesondere Studien zur JG- β -Relaxation nichtionischer Glasbildner zeigten, dass selbst stark eingeschränkte Rotationsbewegungen mit Winkelamplituden von nur 1° nachweisbar sind, wenn ^2H -SE-Spektren mit langen Echozeiten von $\Delta \geq 100 \mu\text{s}$ oder ^2H -STE-Experimente mit Evolutionszeiten $t_e \geq 50 \mu\text{s}$ gemessen werden [62, 269, 346–349]. Um die IL-Reorientierungsdynamik im glasartigen Zustand zu untersuchen, werden daher ^2H -NMR-Experimente mit langen Echozeiten durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden diskutiert werden.

Abbildung 6.10 (a)-(c) zeigt ^2H -SE-Spektren von C3:TFSI, C4:BF₄ und C8:BF₄, die für verschiedene Echozeiten Δ bei einer reduzierten Temperatur von $T/T_g = 0,95$ aufgenommen wurden. Bei einer kurzen Echozeit von $\Delta = 20 \mu\text{s}$ ist die Winkelauflösung des Experiments zu gering, um einen Einfluss der stark eingeschränkten Reorientierungsbewegung im Spektrum zu detektieren. Daher wird ein statisches Pake-Spektrum beobachtet. Bei längeren Echozeiten und damit höherer Winkelauflösung wird für alle untersuchten IL eine deutliche Veränderungen in der Linienform beobachtet. Insbesondere bei der längsten untersuchten Echozeit von $\Delta = 200 \mu\text{s}$ ist die Intensität in der Mitte des Spektrums im Vergleich zu den Pake-Singularitäten verringert. Dieser Effekt ist für C3:TFSI und C8:BF₄ stärker als für C4:BF₄.

Eine solche Änderung der Linienform ist die Signatur einer stark eingeschränkten Rotationsbewegung [347]. Bei $T/T_g = 0,95$ hat der schnellere Sekundärprozess Korrelationszeiten $\tau_p \ll 1/\delta_Q$ und ist daher zu schnell, um die verringerte Intensität in der Mitte des Spektrums zu verursachen [160, 181], während der langsamere JG- β -Relaxationsprozess bei dieser Temperatur auf der Mikrosekunden-Zeitskala der ^2H -SE-Spektren auftritt. Die echozeitabhängigen ^2H -Spektren von glasigem Toluol bei einer vergleichbaren reduzierten Temperatur, untersucht in [62, 269, 346, 348], sind zum Vergleich in Abb. 6.10 (d) enthalten und zeigen aufgrund der JG- β -Relaxation sehr ähnliche Effekte. In diesen Studien zeigte eine detaillierte LFA, unterstützt durch Computersimulationen, dass im Wesentlichen alle Toluolmoleküle an der JG- β -Relaxation beteiligt sind, wobei die Reorientierung der meisten Moleküle auf Raumwinkel von 4° bis 5° beschränkt ist und nur 10% bis 20% der Moleküle Rotationsamplituden größer als 10° aufweisen. Wenn die JG- β -Relaxation der IL beim Abkühlen das experimentelle Zeitfenster verlässt [160], verschwinden diese charakteristischen Linienformänderungen. Insbesondere hängen die ^2H -SE-Spektren bei einer reduzierten Temperatur von $T/T_g = 0,5$ nicht länger von Δ ab, was beispielhaft für C3:TFSI in Abb. 6.10 (f) dargestellt ist.

In Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen zeigten ^{13}C -NMR-Studien von C4:TFSI, dass alle Kohlenstoffatome unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g eine gewisse Beweglichkeit behalten, was darauf hindeutet, dass die Sekundärrelaxationen nicht auf bestimmte molekulare Einheiten wie Methylgruppen oder Alkylketten beschränkt sind [176]. Daher deuten alle diese Ergebnisse übereinstimmend darauf hin, dass die untersuchten IL eine JG- β -Relaxation aufwei-

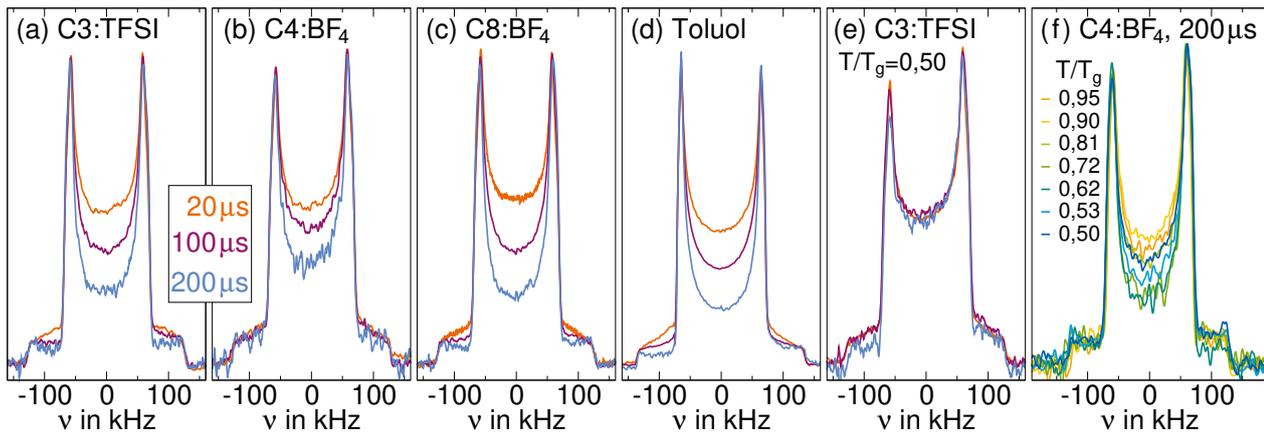


Abb. 6.10: ^2H -NMR-Spektren der IL für verschiedene SE-Zeiten gemessen unterhalb von T_g . Die Spektren von (a) C3:TFSI, (b) C4:BF₄ und (c) C8:BF₄ wurden bei der gleichen reduzierten Temperatur $T/T_g=0,95$ gemessen, die von (d) Toluol aus [62] bei $T/T_g=0,83$ und die von C3:TFSI in (e) bei $T/T_g=0,50$. (f) zeigt Spektren von C4:BF₄ bei den angegebenen reduzierten Temperaturen. Die Spektren in (a)-(e) wurden jeweils bei drei verschiedenen Echozeiten von $\Delta=20\ \mu\text{s}$, $100\ \mu\text{s}$ und $200\ \mu\text{s}$ aufgenommen, während alle Spektren in (f) bei $\Delta=200\ \mu\text{s}$ gemessen wurden. Alle Spektren sind auf die Intensität der Pake-Singularitäten normiert.

sen, die dem Glasübergang innewohnt und entgegen früherer Vermutungen [159, 160] sowohl für asymmetrische als auch für symmetrische Anionen auftritt. Dabei ist die zugrundeliegende Reorientierungsdynamik stark eingeschränkt und ähnelt der nichtionischer und starrer Moleküle. Um die Auswirkungen des schnelleren, zweiten β -Prozesses auf die ^2H -NMR-Linienform zu ermitteln, sind in Abb. 6.10 (f) SE-Spektren mit $\Delta = 200\ \mu\text{s}$ von C4:BF₄ bei verschiedenen reduzierten Temperaturen gezeigt. Für diese Analyse wurde C4:BF₄ ausgewählt, da diese IL in DS-Studien einen besonders starken schnelleren β -Prozess aufweist [181], aber deren JG- β -Relaxation nur schwache spektrale Änderung verursacht, vgl. Abb. 6.10 (b). Anhand dieser Spektren ist ersichtlich, dass der schnellere β -Prozess bei tiefen Temperaturen ebenfalls zu Linienformänderungen typisch für eine stark eingeschränkte Reorientierung führt. Dabei tritt der Effekt am stärksten bei $T/T_g = 0,62 - 0,71$ auf. Allerdings zeigen beide Sekundärprozesse ähnliche spektrale Signaturen, welche es im Zusammenspiel mit der breiten Korrelationszeitenverteilung dieser Prozesse schwierig machen, den jeweiligen Einfluss auf die Linienform zu trennen.

Um die β -Relaxationen weiter zu untersuchen, wurden zudem ^2H -STE-Messungen an C4:BF₄ bei $T < T_g$ durchgeführt. Abbildung 6.11 zeigt $F_2^{\text{cc}}(t_m)$ für verschiedene Evolutionszeiten und Temperaturen. Im Inset werden die Ergebnisse für $t_e = 30\ \mu\text{s}$ und $80\ \mu\text{s}$ bei $T/T_g = 0,93$ verglichen: Während SGR für beide Evolutionszeiten einen Abfall bei $t_m > 10^{-1}\ \text{s}$ verursacht, hängt der Korrelationsabfall bei kürzeren Mischzeiten von t_e ab. Dabei nimmt die Amplitude des Korrelationsabfalls für längere Evolutionszeiten zu. Da sich mit längeren t_e auch die Winkelauflösung erhöht, weist dieser Befund abermals auf eine stark eingeschränkte Reorientierung hin [347]. Insbesondere ähneln die Ergebnisse abermals denen für die JG- β -Relaxation von starren nichtionischen Glasbildnern [269, 346]. Für die temperaturabhängigen Untersuchungen werden daher $F_2^{\text{cc}}(t_m)$

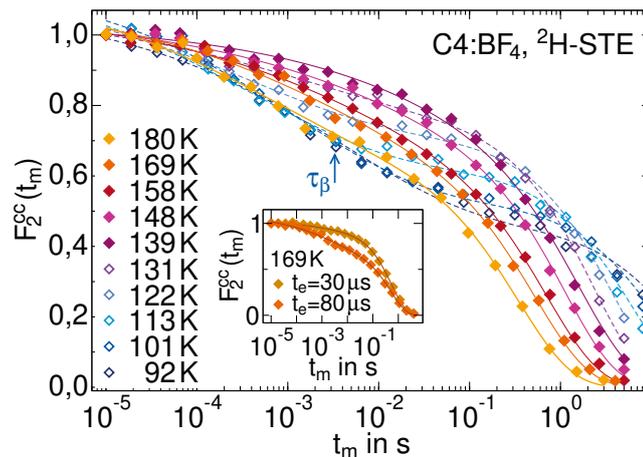


Abb. 6.11: Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ von $C4:BF_4$ für eine Evolutionszeit von $t_e = 80 \mu s$ bei verschiedenen Temperaturen unterhalb von T_g . Die Daten wurden so normiert, dass sie bei $t_m = 10^{-5} s$ zusammenfallen. Der Pfeil markiert die Korrelationszeit des schnelleren β -Prozesses von $C6:BF_4$ bei 101 K aus [181]. Die gefüllten Symbole zeigen den Temperaturbereich an, in welchem der JG- β -Prozess aus dem experimentellen Zeitfenster schiebt, während die offenen Symbole im Temperaturbereich verwendet werden, in welchem der zweite, schnellere β -Relaxationsprozess in das experimentelle Zeitfenster schiebt. Der Inset zeigt $F_2^{cc}(t_m)$ von $C4:BF_4$ bei 169 K für Evolutionszeiten von $t_e = 30 \mu s$ und $t_e = 80 \mu s$. Die Linien sind Anpassungen mit Gl. (3.98) mit festem Streckungsparameter $\beta_{KWW} = 0,3$, welche ausschließlich der Blickführung dienen.

bei einer langen Evolutionszeit von $t_e = 80 \mu s$ aufgenommen, welche in Abb. 6.11 dargestellt sind. Der Korrelationsabfall nimmt mit sinkender Temperatur bis zu $139 K = 0,76 \cdot T_g$ zunächst in seiner Amplitude ab (ausgefüllte Symbole), wohingegen sich der Trend bei weiterer Abkühlung auf 92 K umkehrt (offene Symbole). Diese Beobachtungen können mit Hilfe des Wissens über die β -Relaxationsprozesse aus der DS erklärt werden [159, 160, 179–181]. Explizit findet der JG- β -Prozess knapp unterhalb von T_g auf der experimentellen Zeitskala statt und verursacht einen klar erkennbaren und stark nichtexponentiellen Zerfall, verlässt jedoch kontinuierlich das Zeitfenster der STE-Messungen. Im Gegensatz dazu ist der schnellere β -Prozess nahe T_g zu schnell, um detektiert zu werden, tritt jedoch mit weiterem Abkühlen unterhalb von 139 K allmählich in den dynamischen Bereich des Experiments ein und führt bei $\sim 100 K$ zu einem deutlichen Abfall. Allerdings sind beide β -Relaxationsprozesse in ihrer Korrelationszeitenverteilung breiter als das experimentelle Zeitfenster ($10^{-5} s - 10^{-1} s$) so dass es nicht möglich ist, aus den STE-Experimenten aussagekräftige Korrelationszeiten zu extrahieren. Der Effekt wurde in früheren experimentellen und rechnerischen Ansätzen zum JG- β -Prozess anderer Glasbildner ausführlich demonstriert [269, 346, 347]: Wenn eine breite Verteilung der Korrelationszeiten $G(\ln \tau)$ vorliegt, zerfällt die STE-Kurve durch diejenigen Teile der Verteilung, welche innerhalb des experimentellen Zeitfensters liegen, während weder schnellere noch langsamere Dynamik zu einem Korrelationsverlust führt und daher keine detaillierten Informationen über diese Teile der Verteilung verfügbar sind. Infolgedessen spiegeln die aus der Anpassung von Fitfunktionen erhaltenen Zeitkonstanten nicht die

Zeitskala der Dynamik wider, sondern werden weitgehend durch das Zeitfenster selbst bestimmt. Die Amplitude der STE-Abfälle ändert sich jedoch erheblich, wenn die Temperatur variiert wird und die Verteilung $G(\ln \tau)$ durch das experimentelle Zeitfenster schiebt [269, 346, 347]. Die Amplitude ist maximal, wenn der größte Anteil der Verteilung innerhalb des experimentellen Zeitfensters liegt, während sie abnimmt, wenn die Dynamik beim Erhöhen der Temperatur beschleunigt oder wenn sie beim Abkühlen verlangsamt.

Somit zeigen die vorliegenden ^2H -LFA- und -STE-Studien bei $T < T_g$, dass die untersuchten IL zwei sekundäre Relaxationen aufweisen, die beide mit einer stark eingeschränkten Reorientierung des Imidazoliumrings verbunden sind. Während die schnellere β -Relaxation der Librationsbewegung dieser Einheit zugeordnet werden kann [181], wurde der langsamere, sekundäre Relaxationsprozess als intrinsische JG- β -Relaxation glasbildender Flüssigkeiten identifiziert.

6.1.4 Entkopplung der lokalen und langreichweitigen Dynamik

Um eine dynamische Signatur der heterogenen Strukturen, welche sich in imidazoliumbasierten IL ausbilden, zu beobachten, wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit von Rotations- und Translationsdynamik in Beziehung gesetzt, indem die SED-Relation betrachtet wird. Ein Breakdown der SED-Relation wird durch Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit von Rotations- und Translationsbewegung der strukturellen Relaxation verursacht. Um die Gültigkeit der SED-Beziehung für die untersuchten IL zu überprüfen, wird das temperaturabhängige Produkt $D\tau$ analysiert.

Aus ^1H - und ^{19}F -FCR- und -SFG-Messungen liegen experimentelle Daten von D und τ_p in ähnlichen Temperaturbereichen für Kationen und Anionen vor, was einen direkten Vergleich ermöglicht und Extrapolationen überflüssig macht. Abbildung 6.12 zeigt das temperaturabhängige Produkt $D\tau_p$ für die Kationen und Anionen in C_n :TFSI mit Alkylkettenlängen $n = 3 - 8$. Da für längere und kürzere Kettenlängen Kristallisation auftritt, ist diese Analyse auf IL mit den benannten Alkylkettenlängen beschränkt. Für die Anionen in allen untersuchten IL ist $D\tau_p$ innerhalb der experimentellen Genauigkeit konstant. Folglich gilt die SED-Relation für die TFSI-Anionen im zugänglichen Temperaturbereich unabhängig von der Kationengröße und Rotations- und Translationsdynamik sind gekoppelt. Was die Dynamik der Kationen angeht, so ist $D\tau_p$ für C3:TFSI und C4:TFSI im Wesentlichen konstant. Im Gegensatz dazu nimmt das Produkt für C6:TFSI und C8:TFSI beim Abkühlen deutlich ab. Insbesondere unterscheiden sich die Hochtemperatur- und Tieftemperaturwerte für die letztgenannten Proben um einen Faktor von ~ 4 . Diese Analyse zeigt demnach eindeutig einen SED-Breakdown der Kationendynamik für imidazoliumbasierte Kationen mit ausreichend langen Alkylketten. Hierbei kann anhand der konstanten $D\tau_p$ -Werte für die Anionen ausgeschlossen werden kann, dass die Abnahme des Produkts für große Kationen aus Temperaturunterschieden zwischen den FCR- und SFG-Aufbauten resultiert. Denn bei jeder Temperatur wurden in beiden Aufbauten die ^1H - und ^{19}F -Experimente direkt nacheinander durchgeführt, so dass eine ungenaue Temperatureinstellung die Anionen- und Kationendynamik gleichermaßen beeinflussen würde. Über Gl. (3.38) lassen sich zudem die hydrodynamischen Radien der Anionen und Kationen berechnen. Hierzu werden die Plateauwerte von $D\tau_p$ bei ausreichend hohen Temperaturen verwendet. Es ergeben sich Werte von $R_h = 1,6 - 2,0 \text{ \AA}$ für die Kationen und $R_h = 1,2 - 1,6 \text{ \AA}$ für die Anionen. Die erhaltenen R_h -Werte scheinen allerdings nicht die unterschiedlichen Ionengrößen widerzuspiegeln. Diese Abweichung kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass die verschiedenen

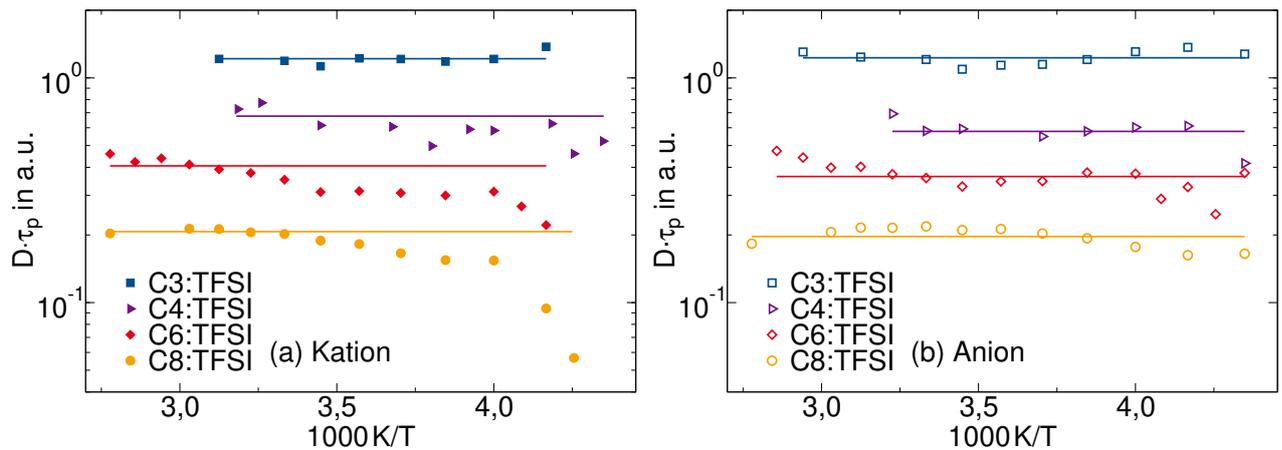


Abb. 6.12: Produkt $D \cdot \tau_p$ für (a) Kationen und (b) Anionen in C3:TFSI, C4:TFSI, C6:TFSI und C8:TFSI, wobei die Korrelationszeiten τ_p aus ^{19}F - und ^1H -FCR-Messungen und die Selbstdiffusionskoeffizienten D aus SFG-Experimenten stammen. Die Linien dienen zur Orientierung. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Datensätze entlang der Ordinate verschoben.

experimentellen Methoden unterschiedliche Mittelwerte der Verteilung beobachten. Während die Korrelationszeiten ein Zeitmittel widerspiegeln, stellen die Diffusionskoeffizienten ein Ratenmittel dar. Bei ausgeprägter Heterogenität können sich Zeit- und Ratenmittel um Größenordnungen unterscheiden [350]. Deshalb wird auf eine weitere Analyse der hydrodynamischen Radien verzichtet.

Nichtionische Glasbildner zeigen ebenfalls einen Breakdown der SED-Relation, wenn die Temperatur zu T_g gesenkt wird [351–354]. Bei diesen Systemen nimmt $D\tau_p$ jedoch bei abnehmender Temperatur zu, d. h. die Diffusion verlangsamt sich weniger als die Reorientierung, während für IL das Gegenteil der Fall ist. Der SED-Zusammenbruch hat demnach unterschiedliche Ursachen für nichtionische und die hier untersuchten ionischen Glasbildner. Diese Ergebnisse können vor dem Hintergrund der mikroheterogenen Strukturen der untersuchten IL erklärt werden. Insbesondere wurde in Streuexperimenten gefunden, dass Kationen mit langen Alkylketten beginnen mit sinkender Temperatur Aggregate zu bilden [43, 44, 172]. In diesem Szenario scheint es plausibel, dass die Reorientierung innerhalb der Kationencluster nicht beeinträchtigt wird, während die langreichweitige Diffusion mit Bewegungen zwischen Clustern verbunden ist, die zunehmend erschwert werden, wenn die Aggregate beim Abkühlen stabiler werden. Dies führt zu einer Verlangsamung der translatorischen Diffusion im Vergleich zur lokalen Reorientierung und somit zu einer Abnahme der $D\tau_p$ -Werte, was mit dem vorliegenden experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

6.1.5 Zusammenfassung

Durch die Kombination einer breiten Palette von NMR-Methoden konnten Informationen über die komplexen Struktur-Dynamik-Beziehungen in glasbildenden IL, explizit mit imidazolbasierten Kationen in Kombination mit TFSI- oder BF_4 -Anionen gewonnen werden. Diese IL neigen dazu mikroheterogene Strukturen in Form von Kationenaggregaten, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Alkylkettenlänge n auszubilden [43, 44, 172]. In der vorliegenden Arbeit wurden Alkylkettenlängen der Kationen von C1 bis C12 und somit das Ausmaß der strukturellen Heterogenitäten systematisch variiert und die Auswirkungen der Molekulardynamik auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen für beide Ionensorten getrennt analysiert. Hierbei kann man sich zunutze machen, dass die Kationendynamik über ^1H - und nach selektiver Deuterierung über ^2H -NMR zugänglich ist, während die Anionendynamik mittels ^{19}F -NMR untersucht werden kann.

Zur Untersuchung der molekularen Translationen auf Längenskalen von $\sim 0,1$ – $10\ \mu\text{m}$ kamen ^1H - und ^{19}F -SFG-Diffusionsmessungen zum Einsatz. Die Diffusionskoeffizienten beider ionischer Spezies nehmen dabei mit zunehmender Alkylkettenlänge ab. Allerdings sind ihre relativen Diffusivitäten in den verschiedenen IL unterschiedlich: Für $n < 6$ sind die Kationen im gesamten Temperaturbereich mobiler als die Anionen, während das Gegenteil für $n > 6$ gilt. Für C6:TFSI zeigen Kationen und Anionen ähnliche Diffusionskoeffizienten. Für alle n -Werte zeigt D ein VFT-Verhalten mit einer ähnlichen Temperaturabhängigkeit der Kationen- und Anionendiffusion.

Um die Verlangsamung der lokalen molekularen Reorientierung in einem dynamischen Bereich von $\sim 10^{-10}$ s bis zum Glasübergang bei T_g auf einer Zeitskala von 100 s zu beobachten, wurden SGR-, FCR- und STE-Techniken kombiniert. ^1H - und ^{19}F -FCR-Messungen ermöglichten den Zugang zu Suszeptibilitäts-Masterkurven, die über weite Frequenzbereiche von den Beiträgen der strukturellen Relaxation dominiert werden. Aus diesen Messungen ergaben sich Korrelationszeiten τ_p der strukturellen α -Relaxation von Kationen und Anionen, die eine VFT-Temperaturabhängigkeit aufweisen und mit zunehmender Länge der Alkylkettenlänge leicht ansteigen, wobei die n -Abhängigkeit für beide Ionensorten vergleichbar ist.

Um den dynamischen Bereich der Analyse zu erweitern, wurden umfassende ^2H -NMR-Studien an den selektiv an der C(2)-Position der Imidazoliumringe deuterierten Kationen von C3:TFSI, C8:TFSI, C4: BF_4 und C8: BF_4 durchgeführt. So konnte nicht nur der Einfluss der Kationengröße, sondern auch der verschiedener Anionen charakterisiert werden. Mit einer Kombination mehrerer Methoden wurden Korrelationszeiten der Kationenreorientierung über ~ 10 Größenordnungen ermittelt, welche mit den ^1H -FCR-Daten übereinstimmen und ebenfalls eine VFT-Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die mit der strukturellen α -Relaxation verbundene Reorientierung des Imidazoliumrings der Kationen ist im Einklang mit den Ergebnissen aus ^1H -NMR langsamer für Kationen mit längeren Alkylketten. Darüber hinaus ist die Reorientierung der Kationen für BF_4 - langsamer als für TFSI-Anionen. Da BF_4 kleiner als TFSI ist, deutet dies darauf hin, dass nicht die Größe, sondern die Kation-Anion-Wechselwirkung, die bei BF_4 stärker ist als bei TFSI [321], eine entscheidende Rolle spielt.

Indem in ^2H -STE-Messungen die Evolutionszeit und somit die Winkelauflösung variiert wurde, konnte der mikroskopische Bewegungsmechanismus der α -Relaxation charakterisiert werden. Die Analyse ergab, dass die Reorientierung isotrop ist und bei allen untersuchten IL aus kleinen Winkelsprüngen besteht, wobei die mittleren Sprungwinkel für größere Kationen kleiner sind. Insgesamt ähneln diese Befunde bzgl. der Evolutionszeitabhängigkeit stark denen von Glycerin [234], einem

typischen nichtionischen molekularen Glasbildner. Daher scheinen weder starke elektrostatische Wechselwirkungen noch eine ausgeprägte Mikrophasensegregation in IL den Bewegungsmechanismus der α -Relaxation zu beeinflussen.

Unterhalb der Glasübergangstemperatur ermöglichten ^2H -SE-Spektren und -STE-Messungen detaillierte Einblicke in die eingeschränkte Rotationsbewegung der Sekundärerelaxationen. Beide Methoden ergaben, dass die untersuchten IL zwei β -Relaxationen aufweisen, die beide mit stark eingeschränkten Reorientierungen des Imidazoliumrings verbunden sind. Für die schnellere β -Relaxation stützen diese Ergebnisse die Vermutung aus DS-Experimenten [181], dass diese Relaxation mit Ringlibrationen zusammenhängt, welche unabhängig vom Anionentyp sind. Die LFA- und STE-Ergebnisse des langsameren Sekundärprozesses ähneln denen von Toluol oder anderen starren Molekülen [62, 269, 346, 348, 349], was eine Interpretation als JG- β -Prozess zulässt.

Schließlich wurden Rotations- und Translationsdynamik mittels der SED-Relation in Beziehung gesetzt. Für die Anionendynamik gilt die SED-Beziehung unabhängig von der Kationengröße in weiten Dynamik- und Temperaturbereichen. Für die Kationendynamik ist diese Beziehung für kurze Alkylketten gültig, aber für lange Alkylketten kommt es zu einem SED-Breakdown. Während das Produkt $D\tau_p$ in nichtionischen unterkühlten Flüssigkeiten beim Abkühlen ansteigt, nimmt es hier bei den länger-kettigen Kationen ab. Dieser ungewöhnliche SED-Breakdown lässt sich durch die mikroheterogenen Strukturen der untersuchten IL erklären. Insbesondere scheinen die Kationencluster, welche sich bei sinkender Temperatur und steigender Alkylkettenlänge n immer weiter ausdehnen und stabiler werden, wachsende Barrieren für die Kationendiffusion darzustellen, während die Reorientierung der Kationen innerhalb dieser Einheiten weitgehend unbeeinflusst bleibt.

Insgesamt zeigte diese umfassende Analyse mit NMR-Methoden, dass strukturelle Heterogenitäten, welche mit der Mikroseggregation in polare und unpolare Domänen verbunden sind, das dynamische Verhalten von IL erheblich beeinflussen. Insbesondere verursachen mikroheterogene Strukturen einen komplexen molekularen Transport, der sich für Kationen und Anionen unterscheiden kann.

6.2 Wasser in Mischungen mit einer ionischen Flüssigkeit

Im Folgenden werden die untersuchten Mischungen von Wasser mit IL vorgestellt, wobei zunächst die Systeme und anschließend deren Dynamik charakterisiert werden. Insbesondere soll die Dynamik auf Signaturen der strukturellen Heterogenität in den Mischungen untersucht werden, welche in Form von Wasserclustern bei bestimmten Wasserkonzentrationen auftreten. Diese konnten anhand von SANS- und Raman-Messungen nachgewiesen werden [31, 355, 356], wobei diese Beobachtung durch eine MDS-Studie gestützt wurde [31]. Dies ermöglicht die Untersuchung von unterkühltem Wasser in einer Art weichem Confinement. Im Detail werden zwei Mischungen mit Wasserkonzentrationen 72 mol% und 50 mol% studiert, wobei in der ersten die besagten Wassercluster vorliegen, während in der zweiten Wasser maximal in Gruppen einiger weniger Moleküle in der IL-Matrix auftritt. Durch den Vergleich dieser Proben sollen mögliche Einflüsse der Wassercluster auf die Dynamik von Wasser und IL identifiziert werden.

Die Bewegungsprozesse von Wasser und Kationen in den IL-Wasser-Mischungen werden mit verschiedenen NMR-Methoden charakterisiert, wobei unterschiedlich isotopengelabelte Mischungen verwendet werden. Zur Bestimmung der langreichweitigen Diffusion kommen ^1H -, ^2H - und ^{17}O -SFG-Messungen zum Einsatz. Die Reorientierungsdynamik von Wasser wird mittels ^2H - und ^{17}O -SGR analysiert, während die lokale Kationendynamik mit ^2H -SGR und ^1H -FCR untersucht wird. Schließlich wird zudem die Kopplung der Komponenten sowie von Rotations- und Translationsdynamik beleuchtet.

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten der Kationen sind dabei bereits in [31] veröffentlicht.

6.2.1 Eigenschaften der Probensysteme

Um die Dynamik von Wasser in IL zu untersuchen, werden Mischungen der IL 1-Butyl-3-Methylimidazolium (C4):Dicyanamid (DCA) mit 50 mol% bzw. 72 mol% Wasser betrachtet.

Die Zusammensetzungen der Mischungen wurden dabei so gewählt, dass sie gut unterkühlbar sind, sodass während der Messungen weder Wasser noch IL kristallisieren. So wurden beispielsweise auch für bestimmte Mischungsverhältnisse aus Wasser und den IL C4:BF₄ oder C4:NO₃ *water pockets* gefunden [36, 37, 195], allerdings sind diese nicht bis zum glasartigen Erstarren der Mischung unterkühlbar. Die IL C4:DCA ist aufgrund ihres hydrophilen Anions gut mischbar mit Wasser [190] und zudem gut unterkühlbar und durchläuft ihren Glasübergang bei $T_g = 183\text{ K}$ [357, 358]. Die chemische Struktur von Kation und Anion ist in Abb. 6.13 dargestellt. Zudem konnten mittels Raman- und SANS-Messungen bei Mischung dieser IL mit mindestens 60 mol% Wasser Kationencluster mit einer Größe von $\sim 2\text{ nm}$ beobachtet werden [31]. Das hier untersuchte Mischungsverhältnis von 28 mol% an Ionenpaaren der IL zu 72 mol% Wasser wurde so gewählt, dass im gesamten Temperaturbereich kein Teil der Mischung kristallisiert, während der Wasseranteil maximal ist. Mit Hilfe von DSC-Messungen wurde die Glasübergangstemperatur zu $T_g = 163\text{ K}$ bestimmt⁴ [31, 356]. Zudem wurde die Mischung mit 50 mol% Wasser, in welcher sich keine Wassercluster bilden, als Vergleichsprobe untersucht.

Beim Mischen der IL mit Wasser kommt es zum chemischen Austausch von Wasserstoffatomen

⁴Die Glasübergangstemperatur wurde anhand des Onsets der Glasstufe bei einer Heizrate von 5 K/min im Rahmen der Masterarbeit von Jennifer Kraus in der AG Blochowicz bestimmt [356].

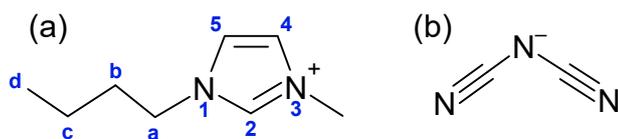


Abb. 6.13: Molekülstruktur der IL mit (a) dem Imidazoliumbasierten Kation C4 und (b) dem Anion DCA. Die Atompositionen des Kations im Imidazoliumring sind durchnummeriert, an der Butylkette werden sie zusätzlich alphabetisch gekennzeichnet C(1a-1d). Erstellt mit ChemSketch [280].

zwischen Wassermolekülen und dem ^1H -Atom des Kations an der C(2)-Position des Imidazoliumrings [31, 319, 320, 323], vgl. Kap. 6.1.1. Um die Dynamik von Wasser und Kation mit isotopensensitiver NMR zu untersuchen, wurden daher zwei unterschiedlich isotopengelabelte Mischungen hergestellt:

1. **Protonierte Mischung:** Um Signalbeiträge von Wasser mittels ^{17}O -Messungen getrennt vom Signal der Kationen untersuchen zu können, wird die IL mit H_2^{17}O gemischt. Zusätzlich können in so zusammengesetzten Proben Kationen und Wasser gleichzeitig mittels ^1H -NMR untersucht werden. Das Verhältnis von ^1H -Kernen an Wassermolekülen zu jenen an Kationen beträgt rechnerisch in der 72 mol%-Mischung 25 % zu 75 % und in der 50 mol%-Mischung 12 % zu 88 %, wobei angenommen wird, dass sich die Protonen statistisch verteilen. Im Folgenden wird diese Zusammensetzung im Kontext der IL-Wasser-Mischungen als protonierte Probe bezeichnet.
2. **Deuterierte Mischung:** Um mittels ^1H -NMR ausschließlich die Dynamik des Kations untersuchen zu können, wurde zunächst das Kation an der C(2)-Position deuteriert. Hierzu wurde die IL mit D_2O in einem Volumenverhältnis von mindestens 1:3 gemischt und für mindestens 24 Stunden in einem geschlossenen Gefäß unter ständigem Rühren durch einen Rührfisch auf einer Heizplatte bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Anschließend wurde das Wasser unter Vakuum wieder herausgetrocknet. Nach dem Trocknen lag der Deuterierungsgrad der IL zwischen 60 % und 83 %, wie anhand von ^1H -Spektren mit dem selben Vorgehen wie in Kap. 6.1.1 nachgewiesen wurde.

Die teildeuterierte IL wurde mit D_2O gemischt, was die Untersuchung der Kationendynamik mittels ^1H -NMR ermöglicht. In der resultierenden 72 mol%-Mischung sind 98 % der ^1H -Kerne an Kationen und nur 2 % an Wassermolekülen lokalisiert, während in der 50 mol%-Mischung 99,6 % der ^1H -Kerne an Kationen lokalisiert sind.

Diese Proben werden im Folgenden im Kontext der IL-Wassermischungen als deuterierte Proben bezeichnet. In den deuterierten Proben kann zusätzlich die Dynamik von Wasser und Kation gleichzeitig mittels ^2H -NMR untersucht werden. Das Verhältnis von ^2H -Kernen an Wassermolekülen zu jenen an Kationen beträgt rechnerisch in der 72 mol%-Mischung 84 % zu 16 % und in der 50 mol%-Mischung 67 % zu 33 %.

Die IL wurde dabei von der *Iolitec GmbH* mit einer spezifizierten Reinheit von $> 98\%$ bezogen. Vor Verwendung wurde sie mindestens 24 Stunden lang in einem Vakuumofen bei einer Temperatur

von 80 °C und einem Druck von weniger als 1 mbar getrocknet. Deuteriertes Wasser wurde von *Sigma Aldrich* mit einer Reinheit von 99,9 % und ¹⁷O angereichertes Wasser mit einem Anreicherungsgrad von 39,3 % von *Cortecnet* bezogen. Die Mischungsverhältnisse wurden durch Wiegen der Komponenten erzielt und die Konzentrationen werden in mol% mit einem Fehler von höchstens ±1 % angegeben. Nach dem Mischen von IL und Wasser wurden alle NMR-Proben sofort in Glasröhrchen abgeschmolzen.

6.2.2 Langreichweitige Dynamik

Die langreichweitige Dynamik in den IL-Wassermischungen wurde mit STE-Messungen im SFG untersucht, wobei aus den resultierenden Daten Diffusionskoeffizienten D für Kation und Wasser extrahiert wurden. Alle Kurven können mit einem Modell für freie 3D-Diffusion nach Gl. (3.101) angepasst werden, bei welchen die SGR-Zeiten T_1 sowie der zugehörige Streckungsparameter β_{SGR} in unabhängigen Messungen ermittelt und im Diffusionsfit festgehalten wurden. Bei jeder Temperatur wurden STE-Messungen für verschiedene Evolutionszeiten t_e durchgeführt, wobei keine q -Abhängigkeit festgestellt werden konnte, sodass die resultierenden Kurven mit globalen

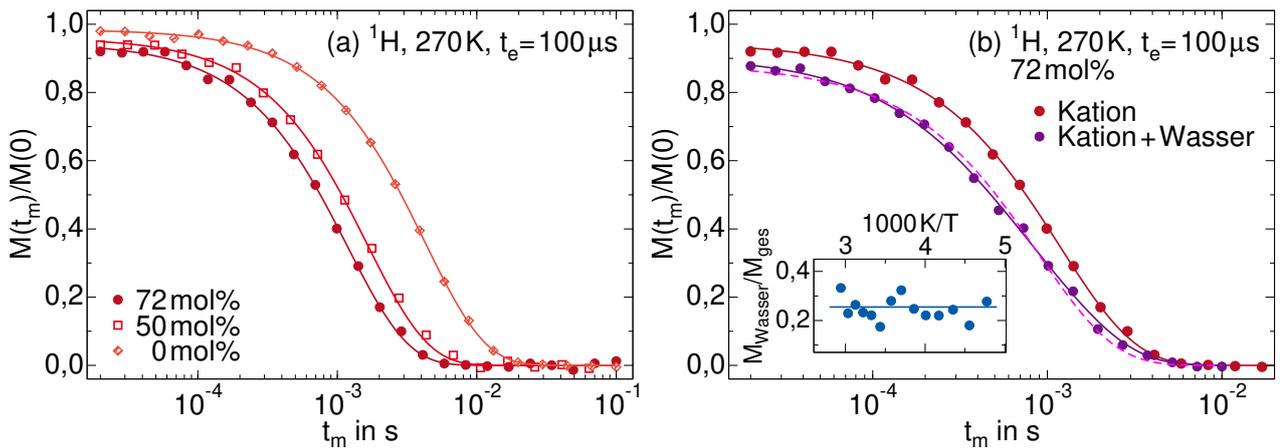


Abb. 6.14: (a) ¹H-Diffusionsabfallkurven der deuterierten Mischungen mit 50 mol% und 72 mol% Wasser sowie der reinen IL (0 mol% Wasser) bei 270 K und $t_e = 100 \mu s$. Da ausschließlich Kationen zum Signal beitragen, sind die Linien einstufige Parametrisierungen nach Gl. (3.101). (b) ¹H-Diffusionsabfallkurven der deuterierten und protonierten 72 mol%-Proben bei 270 K und $t_e = 100 \mu s$. Bei der deuterierten Probe tragen nur ¹H-Kerne am Kation zum Signal bei und die Linie zeigt eine einstufige Parametrisierung mit Gl. (3.101), während bei der protonierten Probe sowohl Kation als auch Wasser zum Signal beitragen. Hier zeigt die durchgezogene Linie eine Anpassung mit zwei Diffusionskomponenten und die gestrichelte eine Anpassung mit nur einem Diffusionskoeffizienten. Der Inset zeigt den aus der zweikomponentigen Anpassung resultierenden Signalanteil von Wasser am ¹H-Gesamtsignal der protonierten 72 mol%-Mischung über die inverse Temperatur. Die Linie zeigt den rechnerisch erwarteten Anteil von 25 % an.

Diffusionskoeffizienten angepasst wurden. So konnten die freien Fitparameter auf ein Minimum beschränkt werden. Die Evolutionszeiten t_e wurden dabei so gewählt, dass die Diffusionsabfälle möglichst bei Mischzeiten $t_m > 10^{-4}$ s beginnen, aber das Echosignal bei $t_m < T_1$ bereits aufgrund von Diffusion abgefallen ist. Die so erzielten Längenskalen q , auf denen Diffusion detektiert wurde, bewegen sich dabei im Mikrometerbereich.

Im ersten Schritt wurden ^1H -Messungen an den deuterierten Mischungen sowie der reinen IL durchgeführt. In diesen Proben befinden sich ^1H -Kerne zu $\geq 98\%$, also fast ausschließlich, an den Kationen, sodass Kation-Diffusionskoeffizienten ermittelt werden können. Hierzu sind in Abb. 6.14 (a) beispielhaft ^1H -Diffusionskurven bei 270 K und gleicher Evolutionszeit verschiedener Wasserkonzentrationen gezeigt. Die Kurven schieben mit höherer Wasserkonzentration zu kürzeren Mischzeiten t_m , was eine Beschleunigung der Kationendiffusion mit erhöhtem Wassergehalt indiziert. Die resultierenden Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 6.16 gezeigt und werden am Ende des Kapitels diskutiert.

Auch die protonierten Mischungen wurden mittels ^1H -Diffusionsmessungen untersucht. Dies ist in Abb. 6.14 (b) beispielhaft für die 72 mol%-Mischung bei 270 K im Vergleich mit der Messung der deuterierten Probe bei gleicher Mischungskonzentration, Temperatur und Evolutionszeit gezeigt. Bei der protonierten Probe tragen zusätzlich ^1H -Kerne von Wasser zum Signal bei. Dies resultiert in einer Kurve, welche zu kürzeren Mischzeiten verschoben ist, was auf den Beitrag der schnelleren Wasserdiffusion zurückzuführen ist. Zudem lässt sich die Kurve durch eine Anpassung mit nur einem Diffusionskoeffizienten nicht länger adäquat beschreiben, vgl. gestrichelte Linie in Abb. 6.14 (b). Deshalb wird eine Fitfunktion mit zwei Diffusionskoeffizienten angepasst, wobei D_{Kation} aus den Ergebnissen der deuterierten Probe übernommen und festgehalten wird, während D_{Wasser} für mehrere t_e global angepasst wird. Da die beiden Komponenten im untersuchten Temperaturbereich in ^1H -SGR-Messungen allerdings nicht getrennt werden können und die Messdaten sich mit einer einzigen SGR-Zeit T_1 beschreiben lassen, wird auch für den zweikomponentigen

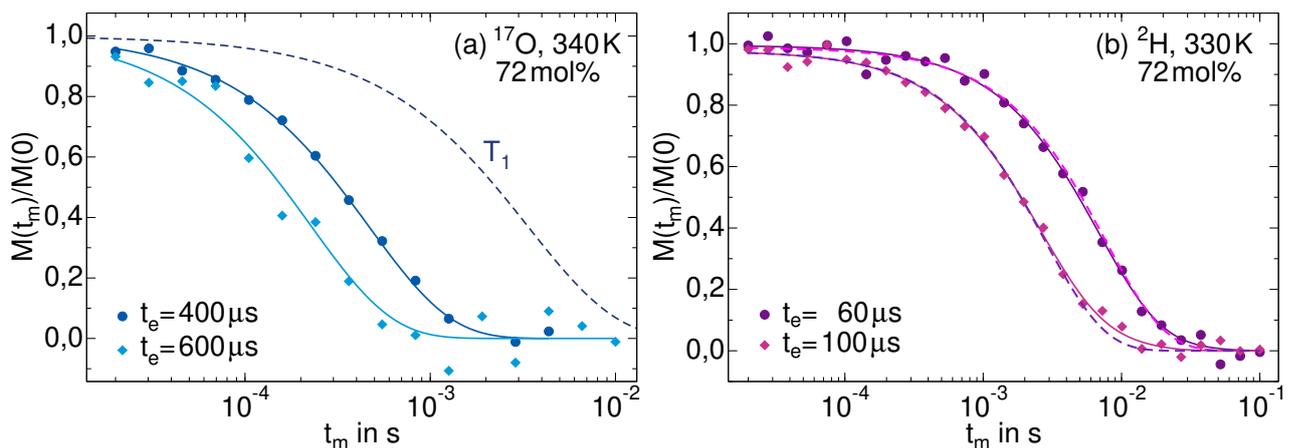


Abb. 6.15: (a) ^{17}O -Diffusionsabfallkurven der protonierten 72 mol%-Probe bei 340 K und den angegebenen t_e . Die Linien sind einkomponentige Anpassungen nach Gl. (3.101). (b) ^2H -Diffusionsabfallkurven der deuterierten 72 mol%-Probe bei 330 K und den angegebenen t_e . Die durchgezogenen Linien sind zweikomponentige Anpassungen nach Gl. (3.101) und die gestrichelten einkomponentige Anpassungen.

Diffusionsfit lediglich eine T_1 -Zeit verwendet. Betrachtet man das Verhältnis der ^1H -Signalbeiträge von Kation und Wasser in Form des Wasseranteils relativ zum Gesamtsignal, welcher im Inset von Abb. 6.14 (b) für die 72 mol%-Mischung dargestellt ist, so ist zu erkennen, dass die Fitwerte nahe bei dem rechnerisch erwarteten Anteil von 25 % liegen. Eine ähnlich gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und rechnerisch erwarteten Signalanteilen von Wasser und Kation ergibt sich für die ^1H -Diffusionsmessungen der protonierten 50 mol%-Probe. Diese Übereinstimmungen validieren die zweikomponentige Auswertung der ^1H -Diffusionskurven der protonierten Mischungen.

Die aus den ^1H -Messungen der protonierten Mischungen erhaltenen Wasserdiffusionskoeffizienten wurden für die 72 mol%-Mischung zudem mit Hilfe von ^2H - und ^{17}O -Diffusionsmessungen verifiziert. Diese Messungen wurden auf je ein bis zwei hohe Temperaturen beschränkt, da die SGR-Zeiten sowohl bei ^2H - als auch bei ^{17}O -Kernen deutlich kürzer sind als bei ^1H -Kernen und somit die Beiträge zum Abfall des STE-Signals durch Diffusion und T_1 bei tieferen Temperaturen schlecht trennbar sind.

Die STE-Kurven aus ^{17}O -Messungen bei 340 K der 72 mol%-Mischung sind in Abb. 6.15 (a) gezeigt. Hier wurden mit $t_e = 400 \mu\text{s}$ und $600 \mu\text{s}$ recht lange Evolutionszeiten gewählt, um den Diffusionsabfall möglichst gut vom T_1 -Abfall, welcher in der Abbildung als gestrichelte Linie dargestellt ist, zu trennen. Durch die Verwendung der großen t_e gibt es bereits während der Evolutionszeit einen großen Signalverlust aufgrund von SSR, sodass die Zahl der Akkumulationen für diese Messungen drastisch erhöht werden musste, um ein annehmbares Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Da dies mit langen Messzeiten einhergeht, wurden die ^{17}O -Diffusionsmessungen auf zwei Tempe-

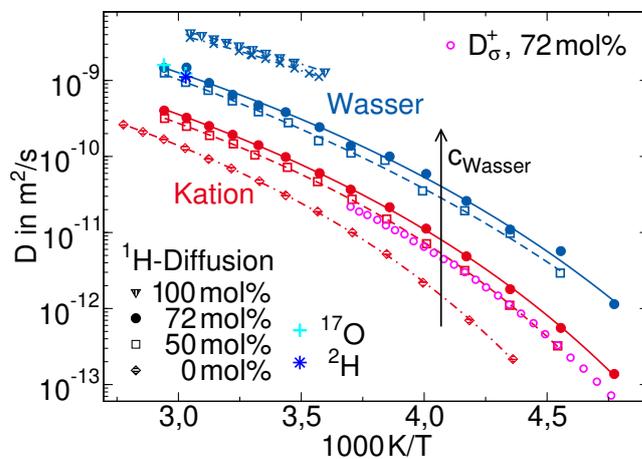


Abb. 6.16: Diffusionskoeffizienten von Kation und Wasser in Mischungen mit den angegebenen Wasserkonzentrationen c_{Wasser} . Sofern nicht anders beschrieben, stammen die Daten aus ^1H -Messungen. Die Linien sind VFT-Fitfunktionen nach Gl. (3.31). Die türkisen Kreuze zeigen D_{Wasser} aus ^{17}O -Messungen an der 72 mol%-Mischung und der blaue Stern einen Wert aus ^2H -Messungen. Die Daten für reines Wasser ($c_{\text{Wasser}} = 100 \text{ mol}\%$) stammen aus [86], dabei sind die ^1H -Daten von H_2O als Dreiecke und die ^2H -Daten von D_2O als Kreuze dargestellt. Zusätzlich sind die aus Leitfähigkeitsdaten berechneten Kationdiffusionskoeffizienten D_{σ}^+ für die 72 mol%-Mischung aufgetragen [31].

raturen der 72 mol%-Mischung beschränkt. Die resultierenden Diffusionskoeffizienten stimmen gut mit den aus ^1H -Messungen bestimmten überein, was deren zweikomponentige Auswertung in Abb. 6.14 (b) verifiziert. Dabei ist trotz der unterschiedlich gelabelten Mischungen kein großer Isotopenshift erkennbar.

Als zusätzliche Überprüfung der gewonnenen Wasserdiffusionskoeffizienten wurden an der deuterierten 72 mol%-Mischung bei 330 K ^2H -Diffusionsmessungen durchgeführt, vgl. in Abb. 6.15 (b). Auch hier tragen sowohl Kation als auch Wasser zum Signal bei. Dies ist insbesondere an den Messdaten bei einer Evolutionszeit von $t_e = 100 \mu\text{s}$ zu erkennen, wo die einkomponentige Diffusionsfitfunktion (gestrichelte Linie) die Daten nicht vollständig beschreiben kann. Bei der zweikomponentigen Anpassung wurde der Diffusionskoeffizient der Kationen abermals aus den ^1H -Messungen der deuterierten Proben übernommen und festgehalten. Somit wurden die freien Fitparameter auf D_{Wasser} sowie die Signalhöhen der beiden Komponenten reduziert. Der Anteil des Wasserprozesses am Gesamtsignal liegt für beide Kurven zwischen 83 % und 89 %, was gut mit dem rechnerisch erwarteten Wert von 84 % übereinstimmt.

Die resultierenden Diffusionskoeffizienten von Kation und Wasser der verschiedenen IL-Wasser-Mischungen sind in Abb. 6.16 über die inverse Temperatur aufgetragen. Wie anhand der Molekülgrößen erwartbar, ist die langreichweitige Diffusion der Kationen stets langsamer als die der Wassermoleküle. Des Weiteren werden sowohl D_{Kation} als auch D_{Wasser} mit steigender Wasserkonzentration größer. Die Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen Komponenten lassen sich dabei jeweils mit VFT-Fitfunktionen beschreiben, deren Fitparameter in Tab. 6.3 aufgeführt sind. Sowohl in der 50 mol%- als auch in der 72 mol%-Mischung scheinen die Diffusion von Kation und Wasser gekoppelt zu sein und verlaufen parallel zu einander. Auf die Kopplung dieser beiden Moleküle wird in Kap. 6.2.4 näher eingegangen.

Darüber hinaus ähneln die Diffusionskoeffizienten von Wasser und Kation Literaturergebnissen aus ^1H -PFG-Messungen an Mischungen der IL C4:BF₄ und C4:NO₃ mit jeweils 50 mol% und 80 mol% Wasser [197], wobei diese Studie auf Temperaturen $T \geq 0^\circ\text{C}$ beschränkt war. Auch eine QENS-Studie liefert einen Diffusionskoeffizienten von Wasser in einer 80 mol%-Mischung mit der IL C4:NO₃ bei -20°C [37], welcher (eventuell aufgrund der höheren Wasserkonzentration) etwas höher, aber in der gleichen Größenordnung liegt wie Wasserdiffusion in der vorliegenden 72 mol%-Mischung.

Tab. 6.3: VFT-Fitparameter der Diffusionskoeffizienten in Abb. 6.16. Die Daten von reinem Wasser (100 mol%), an welchen der VFT-Fit vorgenommen wurde, sind Literaturdaten aus [86].

		D_0 in $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	B in K	T_0 in K
0 mol%,	Kation	2,1	926	149
50 mol%,	Wasser	24,6	1214	112
50 mol%,	Kation	2,9	896	142
72 mol%,	Wasser	15,5	1009	123
72 mol%,	Kation	4,7	978	133
100 mol%,	Wasser, H ₂ O	14,0	687	131
100 mol%,	Wasser, D ₂ O	8,2	543	154

Des Weiteren wurde in [31] mittels DS-Messungen die Gleichstromleitfähigkeit der 72 mol%-Mischung ermittelt, welche über die NE-Gleichung (3.32) in Kationendiffusionskoeffizienten D_{σ}^{+} umgerechnet wurden. Diese sind zum Vergleich in Abb. 6.16 aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit ist dabei sehr ähnlich, während die Werte aus der Leitfähigkeit allerdings niedriger sind. Dieses Verhalten ist für reine IL bekannt [359] und kann durch das Haven-Verhältnis H_R , vgl. Gl. (3.33), quantifiziert werden. Hier gilt $H_R > 1$, was darauf hinweist, dass die Ionendiffusion schneller ist als der Ladungstransport. Der mikroskopische Ursprung dieses Effekts wird immer noch heftig diskutiert. Beispielsweise kann diese Situation über neutrale Ionenpaare, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen [360], Kreuzkorrelationen in der Stromautokorrelationsfunktion [361, 362] oder Ladungstransfer, der zu nicht ganzzahligen Ladungen der Ionen führt [359], erklärt werden. Das Haven-Verhältnis der Kationen liegt in der vorliegenden Probe bei $H_R = 1,7$, ist weitgehend temperaturunabhängig im untersuchten Bereich und ähnlich zu dem Wert der reinen IL, welcher bei $H_R \approx 2,0$ liegt.

6.2.3 Lokale Dynamik

Die lokale Dynamik in den untersuchten IL-Wasser-Mischungen wird mit Hilfe von NMR-Relaxationsmessungen untersucht. Hierbei kommen verschiedene Methoden sowie diverse Nuklei zum Einsatz. Am Ende des Abschnitts werden die ermittelten Rotationskorrelationszeiten miteinander verglichen.

^2H -SGR-Messungen

Die ^2H -SGR-Messungen werden an den deuterierten Mischungen vorgenommen, in welchen, wie in Kap. 6.2.1 beschrieben, D_2O mit der an der C(2)-Position der Kationen deuterierten IL C4:DCA gemischt wird. So tragen in diesen Mischungen sowohl Kation als auch Wasser zum ^2H -Signal bei. Im Folgenden wird untersucht, inwieweit diese Signalbeiträge voneinander getrennt und zugeordnet werden können, um die lokale Dynamik von Wasser und Kationen zu charakterisieren. Diese Erörterung wird beispielhaft anhand der 72 mol%-Mischung vorgenommen, konnte aber analog ebenfalls für die 50 mol%-Mischung durchgeführt werden.

Zunächst muss überprüft werden, inwiefern der chemische Austausch von Deuteronen zwischen Kationen und Wasser die NMR-Messungen beeinflusst. Hierzu werden die ^2H -SE-Spektren der 72 mol%-Mischung in Abb. 6.17 betrachtet. Bei hohen Temperaturen sind zwei schmale Linien im Spektrum zu erkennen, wobei der größere Peak bei ca. 0 Hz Wasser und der kleinere Peak bei ca. 250 Hz den Deuteronen am Kation zugeordnet wird. Diese Zuordnung kann durch einen Vergleich der Signalintensitäten mit den rechnerisch erwarteten Signalbeiträgen überprüft werden. Dies wird anhand des Spektrums bei 340 K, vgl. Abb. 6.17 (c), durchgeführt. Hierzu werden die beiden Peaks zum einen mit zwei Gauß-Kurven angepasst⁵ und deren Flächen verglichen. Zum andern wurden die Flächen unter den Peaks durch Integration bestimmt. Beide Analysen ergeben, dass der Wasserpeak 81 % bis 82 % des Gesamtsignals ausmacht. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den rechnerisch erwarteten 84 % für den Anteil des Wassersignals, was die Zuordnung der Peaks

⁵Eine Anpassung der Hochtemperaturspektren mit Lorentz-Kurven konnte diese nicht zufriedenstellend beschreiben, was vermutlich im Zusammenhang mit der Spektrometerauflösung steht. Daher wurde an dieser Stelle eine Anpassung mit Gauß-Kurven verwendet.

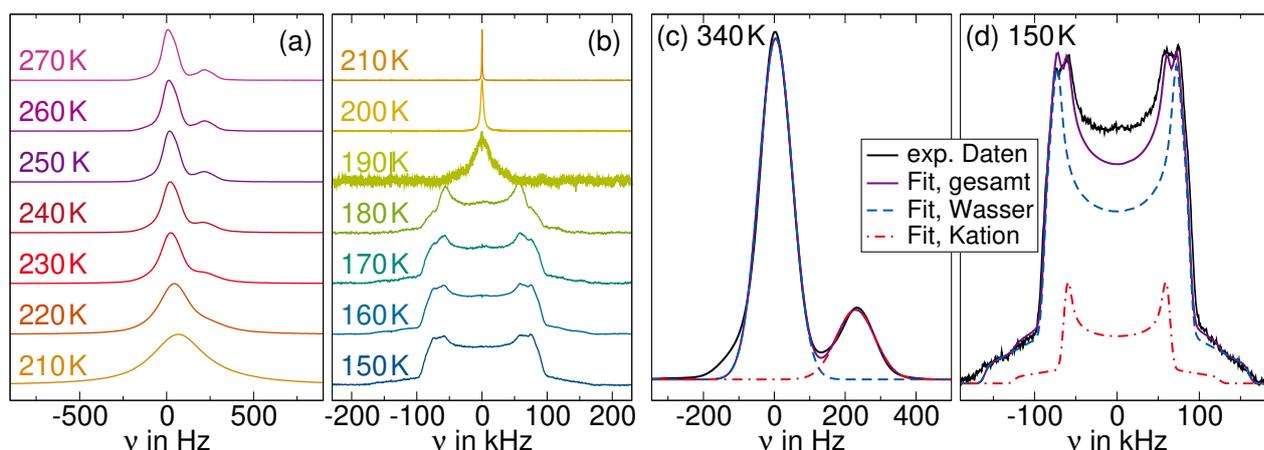


Abb. 6.17: ^2H -SE-Spektren der deuterierten 72 mol%-Mischung: (a) und (b) bei Temperaturen zwischen 270 K und 150 K, (c) bei 340 K mit einer Parametrisierung bestehend aus zwei Gauß-Kurven und (d) bei 150 K mit einer Parametrisierung bestehend aus zwei Pake-Spektren. Alle Spektren sind jeweils auf ihre maximale Intensität normiert.

validiert. Zusätzlich deutet dies darauf hin, dass der chemische Austausch auf der experimentellen Zeitskala langsam ist.

Betrachtet man den Temperaturverlauf der Linienform, so ist zu erkennen, dass die zwei Peaks oberhalb von 230 K gut getrennt sind. Ab 240 K beginnen die Linien zu verbreitern und gehen mit tieferen Temperaturen in die charakteristische Pake-Form der auf experimenteller Zeitskala statischen ^2H -Dynamik über. Bei 160 K ist der Linienformübergang beider Komponenten abgeschlossen und die Form ändert sich nicht weiter. Bei tiefen Temperaturen ist im Spektrum eine Überlagerung aus zwei Pake-Spektren zu erkennen. Um Anisotropie- und Asymmetrieparameter der beiden Pake-Komponenten zu bestimmen, wurde das Spektrum bei 150 K in Abb. 6.17 (d) mit einer Parametrisierung aus zwei Pake-Funktionen angepasst. Das breitere Pake-Spektrum kann dabei mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$ und $\eta = 0,1$ gut beschrieben werden, was typischen Werten für O–D-Bindungen in Wasser entspricht [122], während das schmalere Pake-Spektrum mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$ und $\eta = 0$ angepasst werden konnte, was gut mit den Werten für C–D-Bindungen in anderen imidazoliumbasierten, teildeuterierten IL übereinstimmt, vgl. Kap 6.1.1. Somit kann die breitere Pake-Komponente dem Wasser und die schmalere dem Kation zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird durch die relativen Signalintensitäten von 82 % für das breite Pake-Spektrum und 18 % für das schmale bestätigt werden. Betrachtet man die Linienformübergänge der einzelnen Komponenten genauer, so ist zu erkennen, dass die Transformation für die Deuteronen des Kations bei höheren Temperaturen beginnt und endet als für die des Wassers. So beginnt die Linienform der Kationkomponente bereits bei 240 K zu verbreitern und ist bei 180 K im statischen Grenzfall, während dies für die Wasserkomponente erst bei 220 K bzw. 160 K passiert. Dieser Temperaturunterschied zeigt an, dass die Reorientierungsdynamik der Kationen langsamer ist als die der Wassermoleküle. Dieses Ergebnis ist anhand der jeweiligen Molekülgrößen erwartbar und soll im Folgenden anhand von SGR-Messungen quantifiziert werden.

Mit Hilfe von Saturation-Recovery-Messungen sollen die ^2H -SGR-Zeiten von Wasser und Kation bestimmt werden. Die Auswertung des Zeitsignals bei hohen Temperaturen resultiert in Magne-

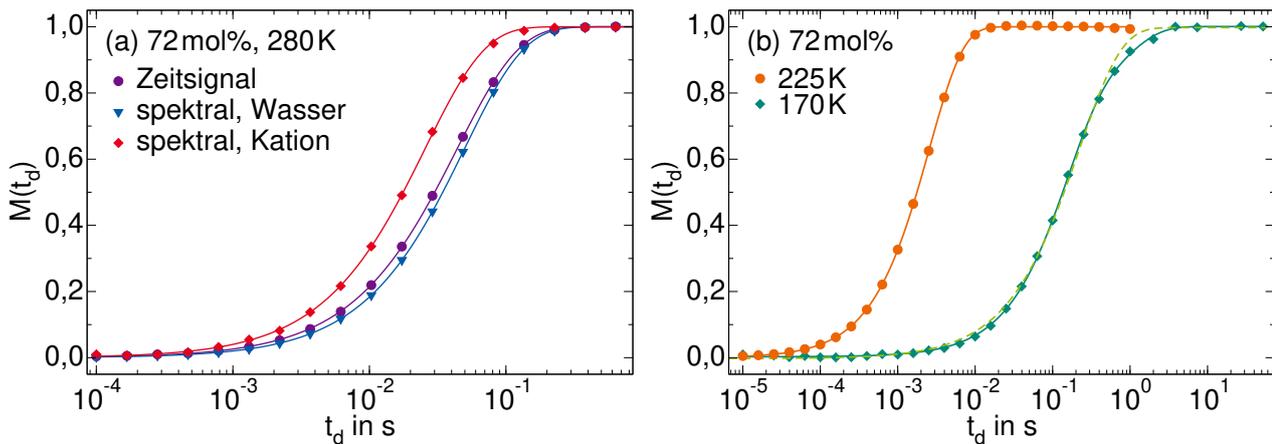


Abb. 6.18: Normierte Magnetisierungsaufbaukurven aus ^2H -SGR-Messungen an der deuterierten 72 mol%-Mischung. (a) Daten aus der Auswertung des Zeitsignals sowie aus einer spektralen Auswertung bei 280 K. Die Linien sind einstufige Anpassungen nach Gl. (3.82). (b) Daten aus Auswertung des Zeitsignals bei 225 K mit einer einstufigen Anpassung und bei 170 K mit ein- (gestrichelte Linie) und zweistufiger Anpassung (durchgezogene Linie).

tisierungsaufbaukurven, welche mit Hilfe einer einzelnen T_1 -Zeit beschrieben werden können. Dagegen lassen sich Wasser- und Kationensignal im Frequenzraum getrennt voneinander auswerten, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Signale nicht im Überlappbereich der beiden Peaks abgegriffen werden. Aus einer solchen spektralen Auswertung erhält man getrennte monoexponentielle Magnetisierungsaufbaukurven für Kation und Wasser. Die verschiedenen Auswertungen sind in Abb. 6.18 (a) beispielhaft für 280 K gezeigt. Hier sind die Daten der Kationen deutlich zu kürzeren Zeiten verschoben, während die Daten von Wasser, wie aufgrund der Signalverhältnisse erwartet, näher bei der Auswertung des Zeitsignals liegen und leicht zu längeren Zeiten verschoben sind. Da ab 230 K die Spektren verbreitern und beginnen zu überlappen, ist bei tieferen Temperaturen keine spektrale Auswertung mehr möglich. Im Temperaturbereich $T \geq 190$ K ist keine klare Trennung der beiden T_1 -Komponenten in den Magnetisierungskurven aus dem Zeitsignal möglich, wie beispielhaft an der Kurve bei 225 K in Abb. 6.18 (b) zu erkennen ist. Erst ab 180 K lassen sich die Aufbaukurven des Zeitsignals zuverlässig durch zwei Komponenten beschreiben, wie beispielhaft bei 170 K in Abb. 6.18 (b) dargestellt ist, da beide Zeitkonstanten hier weit genug voneinander getrennt sind.

Die aus den verschiedenen Auswertungen gewonnenen SGR-Zeiten sind in Abb. 6.19 für die 72 mol%-Mischung über die inverse Temperatur aufgetragen. Hier sind bei hohen sowie tiefen Temperaturen die T_1 -Zeiten von Kation und Wasser trennbar. Die Zeitkonstanten des Kations sind gegenüber den Wasserdaten hin zu höheren Temperaturen verschoben, was abermals darauf hindeutet, dass die Kationen eine langsamere Reorientierungsdynamik aufweisen als die Wassermoleküle. Allerdings konnten im Bereich der Minima der beiden Komponenten keine voneinander getrennten T_1 -Zeiten bestimmt werden, sondern lediglich gemittelte Relaxationszeiten aus dem Zeitsignal gewonnen werden, die bei 222 K ein Minimum zeigen.

Ein äquivalentes Bild ergibt sich auch in den Ergebnissen der ^2H -Messungen an der 50 mol%-

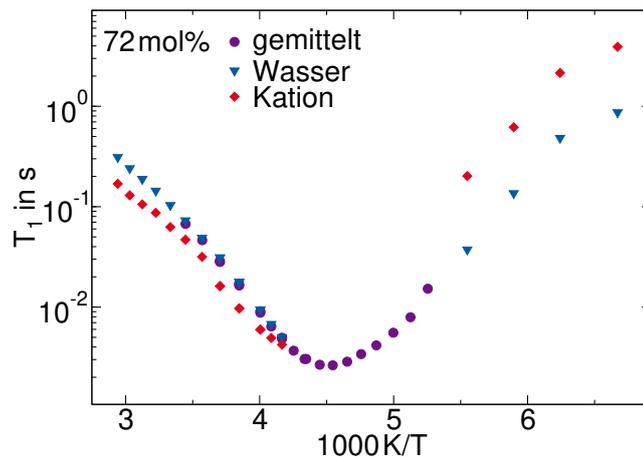


Abb. 6.19: ^2H -SGR-Zeiten der deuterierten 72 mol%-Mischung aus Auswertungen des Zeitsignals und der spektral aufgelösten Auswertung.

Mischung, welche hier nicht in gleicher Ausführlichkeit gezeigt werden. Um die ^2H -Ergebnisse beider Mischungen zu vergleichen, werden hier ausschließlich die Relaxationszeiten von Kation und Wasser aus der spektralen Auswertung bei hohen Temperaturen in Abb. 6.20 (a) aufgetragen. Es zeigen sich in beiden Proben kürzere T_1 -Zeiten für die Kationen als für Wasser, was ebenfalls auf eine langsamere Dynamik der Kationen hindeutet. Des Weiteren scheint sowohl für Wasser als auch für Kation die Dynamik der 50 mol%- gegenüber der 72 mol%-Mischung verlangsamt zu sein, da die Relaxationszeiten zu höheren Temperaturen verschoben sind.

Da im Bereich der T_1 -Minima nur über Kation und Wasser gemittelte Relaxationszeiten gemessen werden konnten, können anhand der Minima über die BPP-Relation keine Korrelationszeiten bestimmt werden. Um die Reorientierungsdynamik trotzdem zu quantifizieren, wird die Hochtem-

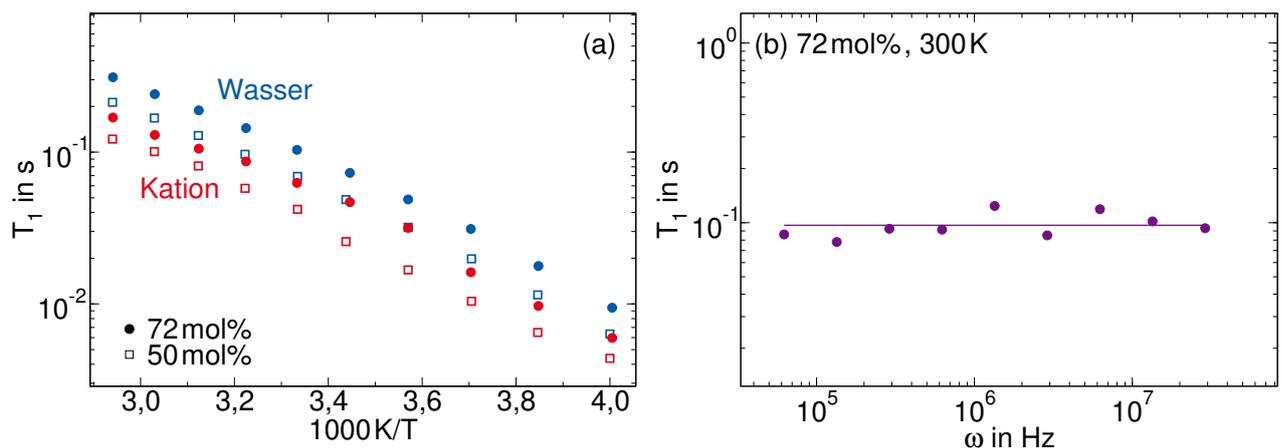


Abb. 6.20: (a) ^2H -SGR-Zeiten von Kation und Wasser der deuterierten 72 mol%- und 50 mol%-Mischung im Hochtemperaturbereich aus einer spektralen Auswertung. (b) Frequenzabhängige SGR-Zeiten aus ^2H -FCR-Messungen der deuterierten 72 mol%-Mischung bei 300 K. Die Linie ist eine angepasste Konstante an die Daten.

peraturnäherung der BPP-Relation Gl. (3.81) angewendet. Damit können im Temperaturbereich, in welchem $\omega \cdot \tau \ll 1$ gilt, aus T_1 mittlere Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle$ berechnet werden. Für Relaxationszeiten, welchen eine CD-Spektraldichte zu Grunde liegt, ist diese Bedingung oberhalb des T_1 -Minimums erfüllt. Für Glasbildner werden in der Regel CD-Spektraldichten gefunden, so ist anzunehmen, dass auch in der glasbildenden Mischung aus IL und Wasser eine CD-Spektraldichte vorherrscht. Um dies zu überprüfen, werden in der 72 mol%-Mischung bei 300 K mittels FCR frequenzabhängige Relaxationszeiten aufgenommen. Diese sind in Abb. 6.20 (b) dargestellt. Hier findet sich keine Dispersion in T_1 , was einer Suszeptibilität mit Steigung ω^1 auf der Niederfrequenzflanke entspricht, wie es unter anderem für eine CD-Spektraldichte erwartet wird. Somit kann die Hochtemperaturnäherung auf die in Abb. 6.20 (a) dargestellten T_1 -Zeiten angewendet werden, um Korrelationszeiten zu ermitteln. Die resultierenden Zeitkonstanten werden in Kap. 6.2.3 mit den Ergebnissen weiterer Messungen verglichen und diskutiert.

¹⁷O-SGR-Messungen

Um Zugang zur Reorientierungsdynamik ausschließlich von Wasser in den 50 mol%- und 72 mol%-Mischungen zu erhalten, werden ¹⁷O-SGR-Messungen durchgeführt.

Die Messungen wurden dabei mit einer Saturation-Recovery-Pulsfolge mit zusätzlicher HE-Detektion aufgenommen, wobei unterhalb des Linienformübergangs durch eine geeignete Wahl der Pulse lediglich die Zentrallinie angeregt wurde. Die resultierenden Magnetisierungsaufbaukurven können im untersuchten Temperaturbereich mit KWW-Funktionen angepasst werden. Da die Quadrupolkopplung der ¹⁷O-Kerne sehr groß ist, sind die Relaxationszeiten insgesamt deutlich kürzer als beispielsweise typische ²H- oder ¹H- T_1 und fallen bis auf ein Minimum von wenigen 10 μ s. Solche kurzen Relaxationszeiten führen an die apparativen Grenzen der Detektion, da nach der Saturierungspulsfolge eine Mindestwartezeit von 10 μ s eingehalten werden muss. So ist der Beginn des Magnetisierungsaufbaus für Temperaturen, bei welchen kurze Relaxationszeiten vorliegen, abgeschnitten. In Abb. 6.21 (a) sind beispielhaft ¹⁷O-Magnetisierungsaufbaukurven der 72 mol%-Mischung bei Temperaturen zwischen 320 K und 140 K dargestellt. Die Kurven schieben mit Abkühlen zunächst zu kürzeren Zeiten, bis sie unterhalb von 220 K wieder zu längeren Zeiten schieben. Obwohl für Kurven bei Temperaturen um 220 K der Beginn des Magnetisierungsaufbaus nicht aufgenommen werden konnte, ist die Anpassung an die Kurven zuverlässig, da lediglich eine Komponente mit einem nicht-gestreckten exponentiellen Magnetisierungsaufbau detektiert wird. In Abb. 6.21 (b) sind die resultierenden ¹⁷O-SGR-Zeiten der beiden untersuchten Mischungen über die Temperatur aufgetragen. Beide Kurven weisen parallele Verläufe auf, wobei die T_1 -Zeiten der 50 mol%-Mischung zu höheren Temperaturen verschoben sind, was auf eine langsamere Dynamik hindeutet. Die 72 mol%- und 50 mol%-Mischung weisen ein Minimum bei 221 K bzw. 228 K auf. Ab Temperaturen knapp unterhalb des Minimums werden die Daten mit Hilfe von Zentrallinienanregung gemessen. Im Verlauf der SGR-Zeiten ist beim Übergang zur Zentrallinienanregung jeweils ein leichter Sprung zu kleineren Werten zu erkennen, welcher dem erwarteten Verhalten entspricht [363].

In Abb. 6.22 (a) sind die Streckungsparameter der SGR-Messungen abgebildet. Diese weichen ab Temperaturen von etwa 200 K vom Wert Eins ab und die Magnetisierungsaufbaukurven weisen eine Streckung auf, vgl. Abb. 6.21 (a). Hier ist das System auf experimenteller Zeitskala nicht

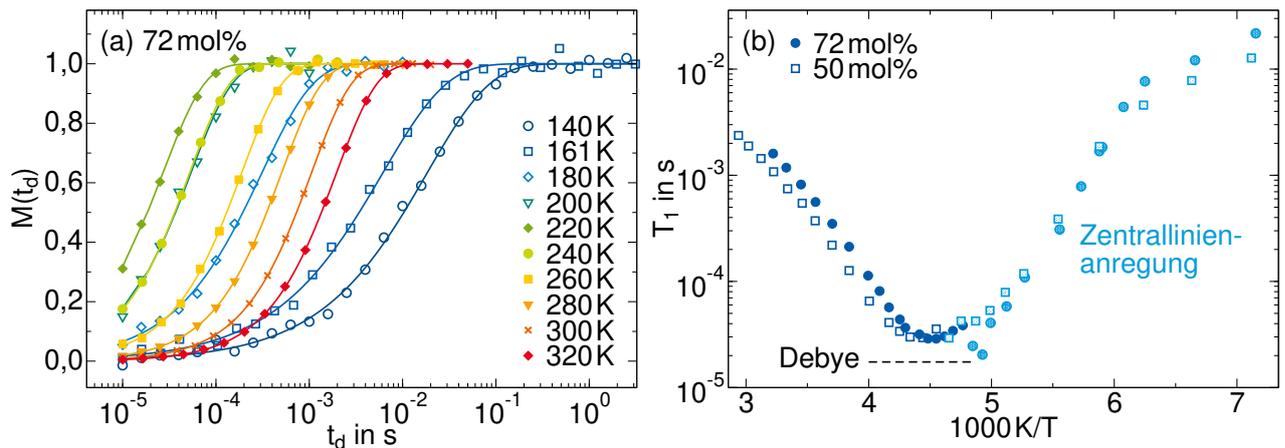


Abb. 6.21: (a) ^{17}O -Magnetisierungsaufbaukurven der protonierten 72 mol%-Mischung bei den angegebenen Temperaturen. Bei $T < 210$ K wurden die Daten mittels Zentrallinienanregung aufgenommen, was durch offene Symbole angezeigt wird. Die Linien sind Anpassungen nach Gl. (3.82). (b) ^{17}O -SGR-Zeiten der protonierten 72 mol%- und 50 mol%-Mischung. Die hellblauen, schraffierten Symbole werden im Temperaturbereich verwendet, in welchem mittels Zentrallinienanregung gemessen wurde. Die gestrichelte Linie zeigt die erwartete Höhe eines T_1 -Minimums mit gleicher Kopplungskonstante unter Annahme einer Debye-Spektraldichte an.

mehr ergodisch und sekundäre Bewegungsprozesse dominieren die Relaxation. Dies schlägt sich auch in den SGR-Zeiten nieder, welche bei etwa 160 K einen Knick aufweisen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Glasübergangstemperatur der 72 mol%-Mischung, deren T_g bei ~ 163 K liegt.

Die gemäß dem Curie-Gesetz um die triviale Temperaturabhängigkeit korrigierte Signalamplitude der HE-Messungen ist in Abb. 6.22 (b) aufgetragen. Bei hohen Temperaturen zeigt sich ein Plateau, aber unterhalb von 250 K beginnt die Signalamplitude abzunehmen, da hier vermutlich ein Teil der Spins durch die HE-Detektion nicht refokussiert werden kann. Die Werte laufen dabei auf ein Minimum zu, allerdings wird ab Temperaturen knapp oberhalb diesem die Zentrallinienanregung verwendet. Im Bereich der Zentrallinienanregung steigt die Signalamplitude, bleibt aber auf einem niedrigen Niveau. Tatsächlich ist bei der selektiven Zentrallinienanregung eines $I = 5/2$ -Kerns eine maximale relative Signalintensität von 8,6% der Intensität bei Anregung des gesamten Spektrums zu erwarten [219], was insbesondere für die 50 mol%-Probe erfüllt ist.

Um aus den SGR-Zeiten Rotationskorrelationszeiten sowie Aufschluss über die Verteilung der Korrelationszeiten zu gewinnen, wird die Quadrupolkopplungskonstante C_Q benötigt. Für deren Bestimmung und die des Asymmetrieparameters η der ^{17}O -Kerne des unterkühlten Wassers in den Mischungen werden ^{17}O -Spektren bei tiefen Temperaturen betrachtet. Die aus der Zentrallinienanregung resultierenden Spektren der beiden Mischungen sind bei Temperaturen zwischen 200 K und 160 K jeweils in Abb. 6.23 (a) und (b) gezeigt. Hier ist jeweils der Übergang der Linienform von einer Lorentz-Linie zur charakteristischen Form der statischen ^{17}O -Spektren abgebildet. Vergleicht man beide Verläufe, so kann man anhand der Spektren bei 180 K sehen, dass der Übergang für die 50 mol%-Mischung bereits etwas weiter fortgeschritten ist als für die 72 mol%-Mischung, was

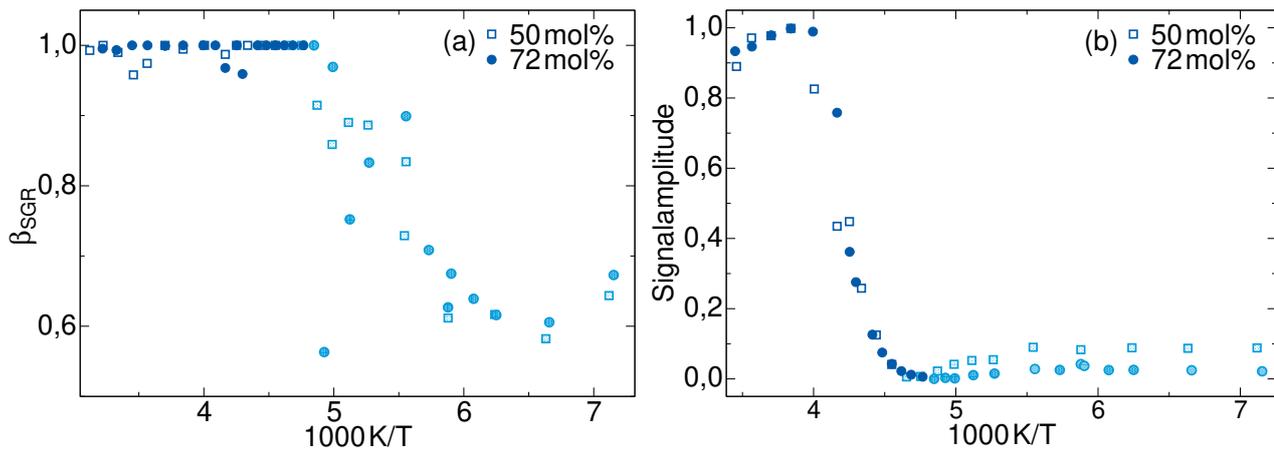


Abb. 6.22: (a) Streckungsparameter β_{SGR} und (b) Signalintensität aus den ^{17}O -SGR-Messungen der protonierten 72 mol%- und 50 mol%-Mischungen. Die Signalintensitäten sind auf ihren Wert bei hohen Temperaturen normiert und dem Curie-Gesetz entsprechend um die triviale Temperaturabhängigkeit korrigiert. Die hellblauen, schraffierten Symbole werden im Temperaturbereich verwendet, in welchem mittels Zentrallinienanregung gemessen wurde.

abermals für eine etwas langsamere Wasserdynamik in der 50 mol%-Mischung spricht. Die Form der statischen ^{17}O -Spektren ist in beiden Mischungen gleich und ist durch die Kopplungskonstante C_Q und den Asymmetrieparameter η sowie eine Verbreiterung durch dipolare Kopplung bestimmt. Um diese Werte zu ermitteln, wurde die Gesamtbreite der Spektren und der Abstand der beiden Peakpositionen in die Gl. (3.92) und (3.93) eingesetzt. So ergibt sich eine Quadrupolkopplungskonstante von $C_Q = 7,0 \text{ MHz}$ und ein Anisotropieparameter von $\eta = 0,75$. In Abb. 6.23 (c) ist das Spektrum der protonierten 72 mol%-Mischung bei 150 K mit einer Funktion mit diesen Parametern sowie einer zusätzlichen Dipolverbreiterung angepasst, wodurch sich das Spektrum annehmbar beschreiben lässt.

Vergleicht man diese Werte mit denen von flüssigem Wasser aus der Literatur, so findet sich für C_Q in der vorliegenden Studie einen kleineren Wert als die Referenzwerte, die zwischen 7,7 MHz und 8,1 MHz liegen, während ein ähnlicher Asymmetrieparameter von $\eta = 0,75$ gefunden wurde [364–366]. Allerdings wurden diese Werte nur indirekt aus ^{17}O -Relaxationsraten bestimmt und nicht wie hier aus statischen ^{17}O -Spektren. Die Kopplungskonstante C_Q in den vorliegenden Proben liegt näher an den für Bulkeis ermittelten Werten, die zwischen 6,4 MHz und 6,66 MHz liegen, aber mit einem deutlich größeren $\eta = 0,93$ [365, 367, 368]. Allerdings scheinen die Kopplungskonstanten empfindlich auf die Wasserstruktur und die umgebende Matrix zu reagieren, so werden beispielsweise für Wasser in kristallinen Hydraten Werte zwischen $C_Q = 6,6 \text{ MHz}$ und 7,35 MHz sowie η zwischen 0,72 und 0,97 gefunden [369]. Des Weiteren wurde ähnlich zur Verringerung der Kopplungskonstante von Wasser in Mischung mit IL gegenüber reinen Wasserliteraturwerten auch in [370] eine Reduktion um 15 % der ^{17}O -Kopplungskonstante für eine wässrige Salzlösung gefunden.

Mit den aus statischen Spektren ermittelten Werten für C_Q und η sowie der BPP-Relation, vgl. Gl. (3.77), lässt sich die für eine Debye-Spektraldichte erwartete Höhe des T_1 -Minimums be-

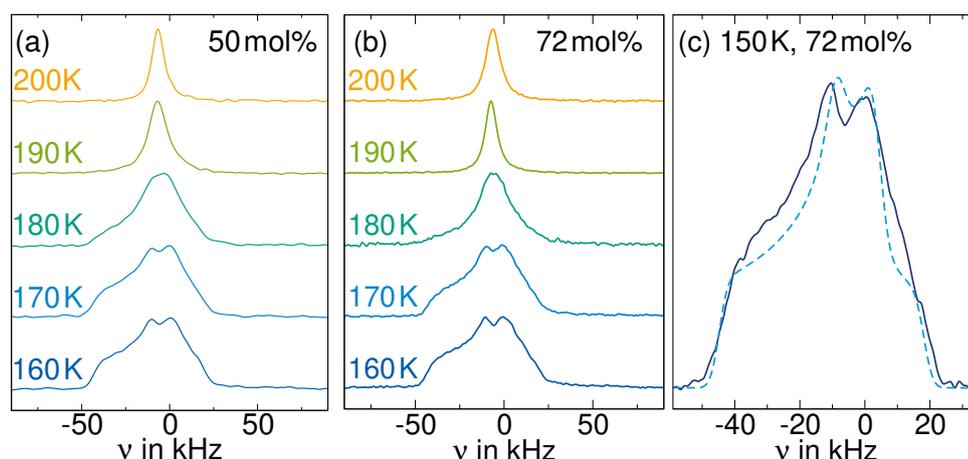


Abb. 6.23: Zentrallinienangeregte ^{17}O -Spektren der protonierten 50 mol%- (a) und 72 mol%-Mischungen (b) zwischen 200 K und 160 K. (c) ^{17}O -Spektrum aus Zentralinienanregung der protonierten 72 mol%-Mischung bei 150 K mit Anpassung (gestrichelte Linie).

rechnen. Diese ist in Abb. 6.21 (b) als gestrichelte Linie eingezeichnet. Für beide Mischungen liegt der Minimalwert der SGR-Zeiten höher. Dies bedeutet, dass die Spektraldichte, welche der Reorientierung des Wassers zu Grunde liegt, gegenüber der Debye-Spektraldichte verbreitert ist. Da man für die meisten glasbildenden Systeme eine CD-Spektraldichte findet, wird auch hier für das Wasser in Mischung mit IL diese Form der Spektraldichte angenommen. Unter dieser Annahme lässt sich aus der T_1 -Minimumshöhe zusammen mit der Kopplungskonstante C_Q und dem Asymmetrieparameter η der Breitenparameter β_{CD} der Spektraldichte berechnen. Dabei ergibt sich für die 50 mol%-Mischung $\beta_{\text{CD}} = 0,32$ und für die 72 mol%-Mischung $\beta_{\text{CD}} = 0,33$. Setzt man die so ermittelte Spektraldichte in die BPP-Relation Gl. (3.77) ein, so können aus $T_1(T)$ Rotationskorrelationszeiten $\tau_{\text{CD}}(T)$ berechnet werden. Basierend auf den Werten von τ_{CD} und β_{CD} können nach Gl. (3.22) mittlere Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ oder nach Gl.(3.23) Peakkorrelationszeiten τ_p berechnet werden. Die so erhaltenen Korrelationszeiten werden in Kap. 6.2.3 zusammen mit Ergebnissen aus ^2H - und ^1H -Messungen diskutiert.

^1H -FCR-Messungen

Um zusätzlich Zugang zur Reorientierungsdynamik der Kationen in der Mischung, ohne Beiträge des Wassers, zu erhalten, werden frequenzabhängige ^1H -SGR-Messungen an der deuterierten Mischung durchgeführt, in welcher ausschließlich Kationen zum ^1H -Signal beitragen. Auf diese Weise können Informationen über die Form der Suszeptibilität und die Dynamik der Kationen gewonnen werden. Im Detail wurden hierzu ^1H -FCR-Messungen an der deuterierten 72 mol% bei Temperaturen zwischen 300 K und 180 K und bei Larmor-Frequenzen zwischen 0,1 MHz und 100 MHz durchgeführt. Die resultierenden T_1 -Relaxationszeiten sind in Abb. 6.24 (a) aufgetragen. Bei Temperaturen oberhalb von 240 K ist ein konstantes Plateau im untersuchten Frequenzbereich zu sehen, welches mit sinkender Temperatur abnimmt. Unterhalb von 240 K beginnt ein Knick ins experimentelle Zeitfenster zu schieben, während bei den tiefsten Temperaturen ausschließlich

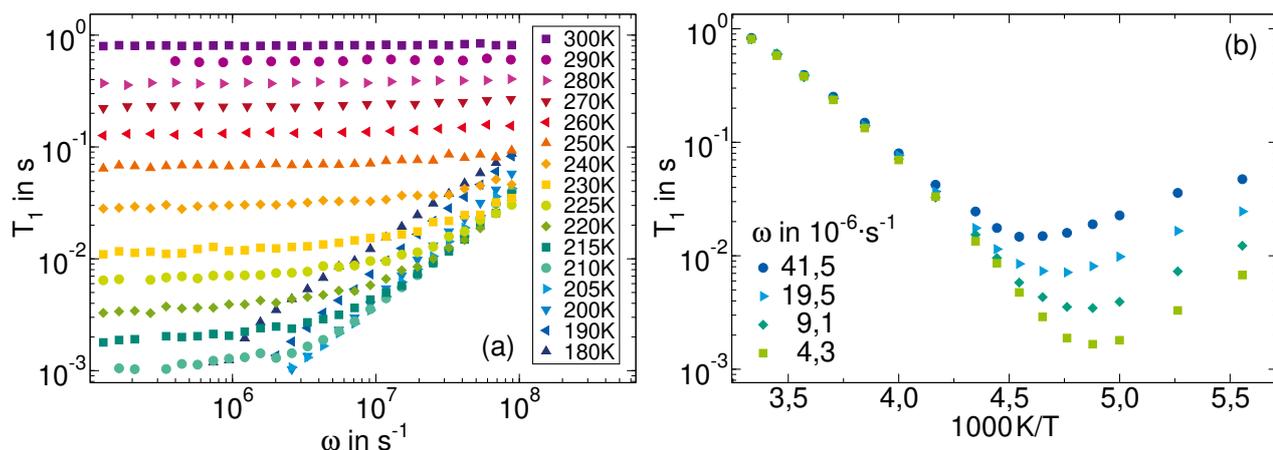


Abb. 6.24: (a) Frequenzabhängige Relaxationszeiten aus ^1H -FCR-Messungen der deuterierten 72 mol%-Mischung zwischen 300 K und 180 K. (b) Temperaturabhängige ^1H -SGR-Zeiten der deuterierten 72 mol%-Mischung bei verschiedenen Larmor-Frequenzen.

eine in dieser Auftragung lineare Dispersion zu erkennen ist. Bei den tiefsten untersuchten Temperaturen können die Messpunkte für kleine Felder nicht mehr ausgewertet werden, da T_1 hier unter 1 ms fällt und somit auf der Zeitskala der Schaltzeiten des FCR-Spektrometers ist, wodurch bereits während dieser Relaxation stattfindet.

Um quantitative Informationen über die Dynamik der Kationen zu gewinnen, gibt es verschiedene Methoden zur Auswertung der FCR-Messungen: Zunächst werden in Abb. 6.24 (b) T_1 -Zeiten bei verschiedenen festen Larmor-Frequenzen über die Temperatur aufgetragen. Die resultierenden T_1 -Minima schieben mit kleinerer Frequenz zum einen zu tieferen Temperaturen und zum anderen zu kürzeren T_1 -Zeiten. Da der Minimumwert bei kleinen Feldern unter 1 ms liegt, werden nur Daten der höchsten im FCR-Spektrometer gemessenen Frequenzen aufgetragen, bei welchen das Minimum beobachtet werden konnte. Unterhalb der Temperatur der T_1 -Minima deutet sich eine leichte Schulter an. Dieser Verlauf wurde bereits für ähnliche Kationen in reinen IL beobachtet, vgl. Kap. 6.1.3, und rührt daher, dass zum ^1H -Signal der Kationen ^1H -Kerne an verschiedenen Positionen beitragen, von welchen einige sekundäre Relaxationen wie z. B. eine Methylgruppenrotation aufweisen. Im T_1 -Minimum gilt $\omega \cdot \tau = 0,616$, sodass aus den Positionen der jeweiligen Minima Korrelationszeiten gewonnen werden können. Diese werden am Ende des Abschnitts gemeinsam mit weiteren Korrelationszeiten diskutiert.

Eine andere Möglichkeit, um die Rotationsdynamik der Kationen anhand der ^1H -FCR-Messungen zu quantifizieren sowie Aufschluss über die Form der Suszeptibilität zu erlangen, ist, die frequenzabhängigen Relaxationszeiten in NMR-Suszeptibilitäten $\chi''_{\text{NMR}} \equiv \omega/T_1$ umzuformen. Diese Darstellung ist in Abb. 6.25 (a) aufgetragen. Der Knick aus Abb. 6.24 (a) entspricht hier einem Peak in der Suszeptibilität, an dessen Position $\omega \cdot \tau = 0,616$ gilt. Bei Temperaturen, bei denen der Peak im Frequenzfenster ist, kann so mit Hilfe eines geeigneten Modells die Peakposition und daraus Zeitkonstanten bestimmt werden. So wurden beispielsweise die Daten bei 210 K mit einer CD-Spektraldichte angepasst, wobei ein Breitenparameter von $\beta_{\text{CD}} = 0,22$ die Kurve am besten beschreibt. Da eine solche Parametrisierung nur bei wenigen Temperaturen möglich ist, werden NMR-Suszeptibilitäten verschiedener Temperaturen auf eine sogenannte Masterkurve geschoben.

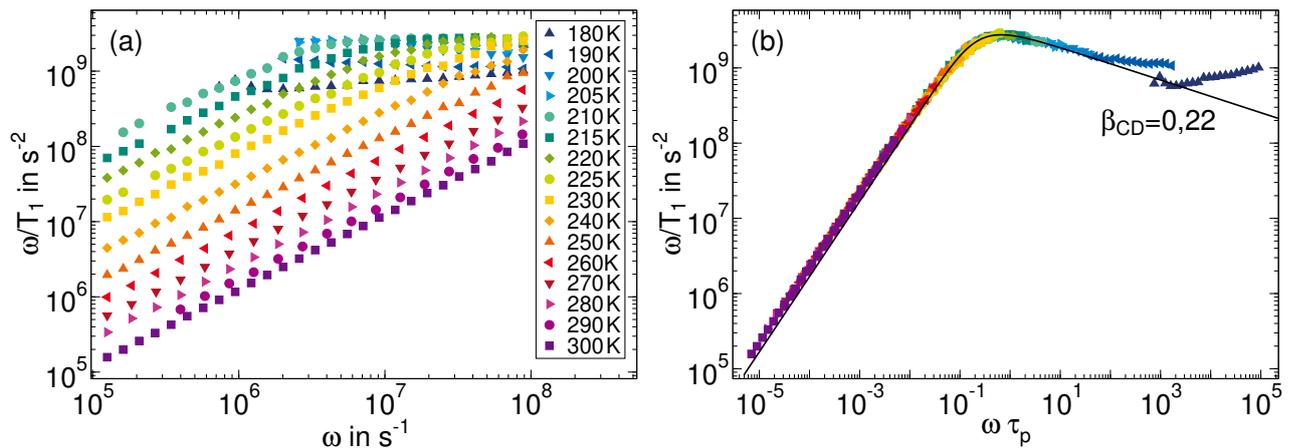


Abb. 6.25: (a) Frequenzabhängige NMR-Suszeptibilitäten aus ^1H -FCR-Messungen der deuterierten 72 mol%-Mischung zwischen 300 K und 180 K. (b) Reskalierung der ^1H -Suszeptibilitäten auf eine Masterkurve. Die Linie ist die Anpassung einer CD-Suszeptibilität an die Daten bei 210 K. Die Daten unterhalb von 205 K wurden mit Hilfe der aus dem VFT-Parametrisierung in Abb. 6.26 extrapolierten Korrelationszeiten reskaliert.

Voraussetzung für eine solche Analyse ist, dass im betrachteten Temperatur- und Frequenzbereich FTS gilt und sich somit die Form der Suszeptibilität nicht ändert, was für die Strukturrelaxation der Ionen in diesem System anhand von DLS und DS gegeben zu sein scheint [31] genauso wie in anderen wässrigen Salzlösungen [230, 371]. Die Kurven werden hierbei nur entlang der Frequenzachse verschoben. Für die 72 mol%-Mischung scheint dies bis zu einer Temperatur von 205 K zu funktionieren und die Kurven kollabieren auf eine Masterkurve, vgl. Abb. 6.25 (b). Bei Temperaturen unterhalb von 200 K weichen die gemessenen Suszeptibilitäten allerdings von der Masterkurve ab. Die Reskalierung der Daten bei $T \leq 200$ K in Abb. 6.25 (b) wurde dabei mit Hilfe der erwarteten Peakkorrelationszeiten durchgeführt, welche aus der Extrapolation der in Abb. 6.26 gezeigten Daten stammen. Bei diesen Temperaturen scheint FTS also nicht mehr zu gelten. Dies steht abermals im Zusammenhang mit Sekundärrelaxationen wie der Methylgruppenrotation, welche einen zusätzlichen Beitrag zur Suszeptibilität liefern, aber nicht die gleiche Temperaturabhängigkeit haben wie der Peak der α -Relaxation, sodass sich die Form der Suszeptibilität mit der Temperatur verändert. Im betrachteten Frequenzbereich spielt dies offenbar erst bei den tiefsten gemessenen Temperaturen eine Rolle.

In Abb. 6.25 (b) ist zudem die CD-Anpassung an die Daten bei 210 K gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass die extrapolierte Fitfunktion lediglich die Daten um den Peak herum beschreiben kann. Insbesondere auf der Niederfrequenzflanke kommt es zu einer Abweichung. Da die der ^1H -SGR zugrunde liegende DW eine Vielteilchenwechselwirkung ist, gibt es zusätzlich zur Reorientierungsdynamik einen Beitrag der Translationsbewegung durch intermolekulare Wechselwirkung zur Suszeptibilität, welcher typischerweise als Schulter auf der Niederfrequenzflanke auftritt und mit dem FFHS-Modell beschrieben werden kann. Hier ist die Signatur des intermolekularen Beitrags zur Suszeptibilität allerdings nur schwach ausgeprägt, sodass kein zuverlässiger freier Fit einer Superposition aus FFHS- und CD-Funktionen möglich ist, um die gesamte Masterkurve zu

beschreiben. Vergleicht man die ^1H -FCR-Suszeptibilität mit jener von reinen IL in Kap. 6.1.3, so ist erkennbar, dass dieses Feature dort ebenfalls nicht besonders ausgeprägt ist, wobei eine zusätzliche Reduktion des intermolekularen Beitrags in der Wasser-IL-Mischung durch die Deuterierung des Kations, die Zugabe von D_2O sowie die Verwendung eines anderen Anions zurückgeführt werden könnte.

Der CD-Breitenparameter von $\beta_{\text{CD}} = 0,22$ zeigt eine starke Verbreiterung der Korrelationszeitenverteilung für Kationen in der IL-Wasser-Mischung an. Für Imidazolium-basierte Kationen in reinen IL finden sich dagegen Werte von $\beta_{\text{CD}} \approx 0,3$, vgl. Kap. 6.1.3, was dafür spricht, dass durch die Zugabe von Wasser eine stärkere dynamische Heterogenität hervorgerufen wird. Da durch die zusätzlichen Beiträge von Sekundärrelaxationen zur Suszeptibilität allerdings nur ein kleiner Teil der Hochfrequenzflanke zugänglich ist, ist dieser Breitenparameter mit Vorsicht zu betrachten. Die aus der Konstruktion der Masterkurve resultierenden Reskalierungsfaktoren spiegeln die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten des α -Prozesses wider. Anhand der ermittelten Peakposition der Suszeptibilität bei 210 K können aus diesen Peakkorrelationszeiten berechnet werden. Die Peakkorrelationszeiten aus beiden Auswertungsmethoden der ^1H -FCR-Messungen werden in Abb. 6.26 gemeinsam aufgetragen. Dieser Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Zeitkonstanten.

Die Korrelationszeiten werden im nächsten Abschnitt mit denen aus anderen NMR-Messverfahren verglichen. Da aus den ^2H -Messungen lediglich mittlere Korrelationszeiten gewonnen werden konnten, müssen die Peakkorrelationszeiten aus den ^1H -FCR-Messungen mit Hilfe von Gl. (3.22) und dem CD-Breitenparameter von $\beta_{\text{CD}} = 0,22$ umgerechnet werden.

Vergleich der Korrelationszeiten

In Abb. 6.26 (a) sind die mittleren Korrelationszeiten der Kationen und Wassermoleküle der 50 mol%- und 72 mol%-Mischungen aus den verschiedenen NMR-Methoden aufgetragen. Sowohl die Korrelationszeiten für Wasser aus ^{17}O - und ^2H -SGR, als auch die Zeitkonstanten für Kation aus ^2H - und ^1H -Messungen sind in sehr guter Übereinstimmung. Insbesondere sind wie in der Diffusion der Mischungen in der Rotationsdynamik keine Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Isotope zu erkennen. Im Temperaturverlauf zeigen die Kurven jeweils ein VFT-Verhalten, deren resultierenden Fitparameter in Tab. 6.4 dargestellt sind. Vergleicht man für die jeweiligen Mischungen die Reorientierungsdynamik von Wasser und Kationen, so ist zu erkennen, dass die Korrelationszeiten der Wassermoleküle je um etwa einen Faktor Drei geringer sind und deren Dynamik somit schneller ist. Dies entspricht den Erwartungen anhand der Molekül- bzw. Ionen-größen der beiden Komponenten, da das Kation eine deutlich größere Masse aufweist. Beim Vergleich der verschiedenen Wasserkonzentrationen ist sowohl für Wasser als auch für Kation eine Beschleunigung der 72 mol%- gegenüber der 50 mol%-Mischung zu erkennen, was ebenfalls der Erwartung entspricht.

In Abb. 6.26 (b) werden für die 72 mol%-Mischung die Korrelationszeiten aus den NMR-Messungen mit jenen aus DS, DLS und DSC aus [31] verglichen, welche von Dr. Florian Pabst und Jennifer Kraus aus der Arbeitsgruppe von Apl. Prof. Dr. Thomas Blochowicz, *Institut für Physik Kondensierter Materie, TU Darmstadt* durchgeführt wurden. In der DLS wird dabei die Reorientierung des optischen Anisotropievektors der Moleküle bzw. Ionen detektiert. Da die optische Anisotropie für beide Ionen der IL deutlich stärker ausgeprägt ist als für Wassermoleküle, kann durch die DLS

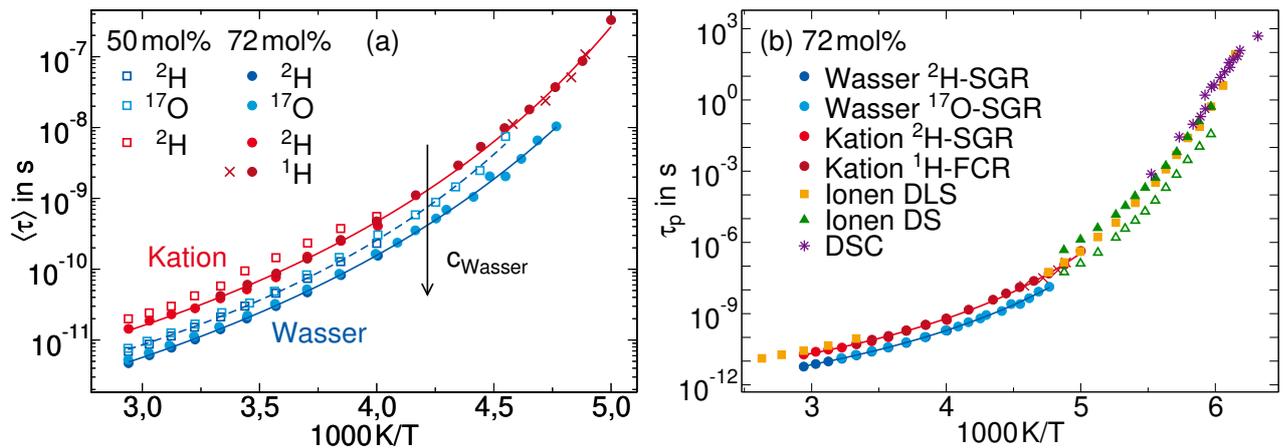


Abb. 6.26: (a) Mittlere Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle$ von Wasser und Kation in der 50 mol%- und der 72 mol%-Mischung aus verschiedenen NMR-Methoden. Die Ergebnisse aus der T_1 -Minimumsanalyse der ^1H -FCR-Daten sind hier als rote Kreuze dargestellt. Die Linien sind VFT-Anpassungen an die Daten. (b) Peakkorrelationszeiten der 72 mol%-Mischung aus NMR-Messungen im Vergleich mit Zeitkonstanten aus DLS, DS und DSC aus [31].

ausschließlich deren Reorientierung untersucht werden. Obwohl Anion und Kation hier gleichzeitig detektiert werden, wird lediglich ein gemeinsamer dynamischer Prozess beobachtet, da die Dynamik der beiden Ionen ähnlicher Größe nahe beieinander liegt, wie es bereits für reine IL gefunden wurde [372]. Die resultierenden Peakkorrelationszeiten stimmen gut mit jenen, die aus NMR-Messungen für die Kationen der Mischung bestimmt wurden, überein. In DS-Messungen konnten zwei dynamische Prozesse identifiziert werden. Der langsamere (gefüllte Dreiecke) wird der Reorientierung der Dipole beider Ionen zugeordnet und kann durch eine CD-Funktion beschrieben werden, während der schnellere Prozess durch das sogenannte MIGRATION-Modell beschrieben werden kann und mit Ionensprüngen in Verbindung gebracht wird [31]. In [355] wird allerdings auch die Möglichkeit eingeräumt, dass dieser Prozess mit der Dynamik von Wasser in der Mischung im Zusammenhang stehen könnte. Tatsächlich weisen die beiden Prozesse eine ähnliche relative Verlangsamung zueinander auf wie die aus der NMR bestimmten Prozesse von Kation und Wasser, allerdings kann ohne weitere DS-Messungen bei anderen Wasserkonzentrationen keine eindeutige Zuordnung des schnelleren Prozesses vorgenommen werden. Die mittels des Tool-Narayanaswamy-Moynihan-Hodge-Modells aus DSC-Messungen mit verschiedenen Heizraten ermittelten Korrelationszeiten fallen mit den Daten aus DLS und des langsameren DS-Prozesses

Tab. 6.4: VFT-Fitparameter der Anpassungen an die mittleren Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle$ in Abb. 6.26.

		τ_0 in 10^{-14} s	B in K	T_0 in K
50 mol%,	Wasser	12,4	792	146
72 mol%,	Wasser	5,4	935	133
72 mol%,	Kation	16,2	900	137

zusammen und bestätigt so, dass diese die strukturelle α -Relaxation der Ionen detektieren. Beim Vergleich der Form der Suszeptibilitäten aus den verschiedenen Methoden fällt auf, dass die Strukturrelaxation der Ionen in NMR, DLS und DS zwar jeweils mit einer CD-Funktion beschrieben werden kann, sich die verschiedenen Breitenparameter β_{CD} aber deutlich unterscheiden. Während sich in DS und DLS Breitenparameter von $\beta_{\text{CD}} \approx 0,5$ finden, sind die zugrunde liegenden Spektraldichten, welche in den NMR-Messungen des Kations gefunden werden, mit $\beta_{\text{CD}} \approx 0,22$ stärker verbreitert. Für reine IL gibt es einen ähnlichen Befund: Auch hier finden sich in NMR-Messungen anhand der ^1H - und ^2H -FCR-Suszeptibilität CD-Breitenparameter von $\beta_{\text{CD}} \approx 0,3$, vgl. Kap. 6.1.3, während DS und DLS auch hier Breitenparameter von $\sim 0,5$ zeigen [372].

6.2.4 Vergleich der lokalen und langreichweitigen Dynamik

Im Folgenden wird das temperaturabhängige dynamische Verhalten der verschiedenen dynamischen Komponenten in den IL-Wasser-Mischungen ins Verhältnis gesetzt. Als Erstes wird die Beschleunigung der Dynamik der 72 mol%-Mischung durch Zugabe einer größeren Wassermenge gegenüber der 50 mol%-Mischung verglichen. Dafür werden die Verhältnisse D_{72}/D_{50} der Diffusionskoeffizienten und $\langle\tau\rangle_{50}/\langle\tau\rangle_{72}$ der Korrelationszeiten der beiden Mischungen gebildet, welche in Abb. 6.27 (a) gegen die inverse Temperatur aufgetragen sind. Im Mittel ergeben sich für die Verhältnisse der langreichweitigen Dynamik von Wasser und Kation etwas kleinere Werte als für die Verhältnisse der lokalen Dynamik. Für beide Mischungen streuen aber beide Verhältnisse im gesamten Temperaturbereich um den Wert 1,5. Dies zeigt an, dass die Temperaturabhängigkeiten der Komponenten in beiden Mischungen im untersuchten Temperaturbereich parallel verlaufen. Um zu prüfen, inwiefern die Dynamik von Kation und Wasser in beiden Mischungen gekoppelt ist, werden die Verhältnisse ihrer Diffusionskoeffizienten sowie ihrer mittleren Korrelationszeiten gebildet. Sie sind in Abb. 6.27 (b) über die inverse Temperatur aufgetragen. Bei Betrachtung von $\langle\tau\rangle_{\text{Kation}}/\langle\tau\rangle_{\text{Wasser}}$ ist zu erkennen, dass die Dynamik der Kationen für beide betrachteten Konzentrationen oberhalb von $T > 250\text{ K}$ etwa um einen Faktor Drei langsamer als die von Wasser ist. Während es für die 50 mol%-Mischung bei tieferen Temperaturen keine Zeitkonstanten für das Kation gibt und deshalb diese Analyse nicht weiter möglich ist, weicht das Verhältnis für die 72 mol%-Mischung vom Wert Drei hin zu höheren Werten ab, was für eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit von Wasser spricht. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Wasser}}/D_{\text{Kation}}$ ist für beide Konzentrationen bei $T \geq 270\text{ K}$ konstant und der Diffusionskoeffizient von Wasser ist in diesem Bereich um einen Faktor Vier größer als jener des Kations. Bei tieferen Temperaturen wächst das Verhältnis bis zu einem Wert von ~ 10 bei 220 K an, was bedeutet, dass Wasser hier eine stärkere Beschleunigung aufweist.

Ein solches Verhalten wurde ebenfalls in wässrigen Salzlösungen von LiCl beobachtet [7, 373, 374] und einem Grotthuß-artigen Mechanismus, welcher den Austausch von Protonen zwischen Wassermolekülen beschreibt, zugeschrieben. In diesem Fall würde die ^1H -Diffusion der Wasserstoffatome durch den zusätzlichen Protonenaustausch beschleunigt werden, während die über ^{17}O -SGR detektierte Reorientierungsdynamik der Wassermoleküle davon unbeeinflusst ist, was sich in dem annähernd konstanten Verhältnis $\langle\tau\rangle_{\text{Kation}}/\langle\tau\rangle_{\text{Wasser}}$ widerspiegelt. In [373] wurde ab $T < 1,5 \cdot T_g$ eine gegenüber der Kationen beschleunigte Wasserdiffusion beobachtet, was in etwa mit den vorliegenden Ergebnissen der IL-Wasser-Mischungen übereinstimmt: Für die 72 mol%-Mischung gilt $1,5 \cdot T_g = 245\text{ K}$, während für die 50 mol%-Mischung T_g nicht bekannt ist, aber vermutlich bei

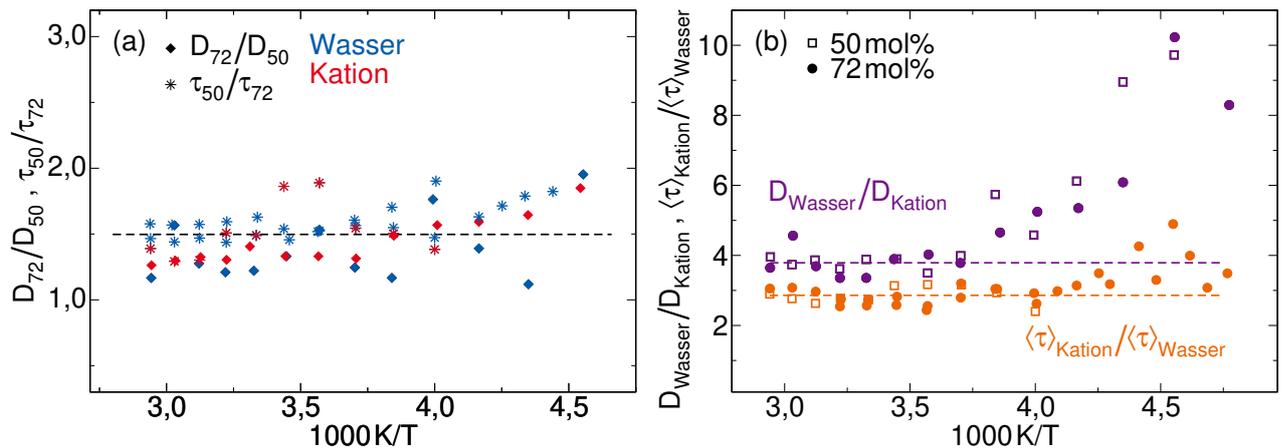


Abb. 6.27: (a) Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten in der 72 mol%- zu jenen in der 50 mol%-Mischung sowie die Verhältnisse der mittleren Korrelationszeiten in der 50 mol%- zu jenen in der 72 mol%-Mischung von Wasser und Kation. (b) Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Wasser zu Kationen sowie Verhältnis der mittleren Korrelationszeiten von Kationen zu Wasser in beiden IL-Wasser-Mischungen. Die Linien dienen der Blickführung.

etwas höherer Temperatur liegen würde.

Eine andere Erklärung für die beschleunigte Wasserdynamik könnte die Ausbildung von wasserreichen Domänen, in welchen Wasser unabhängig von den umgebenden Ionen schnell diffundieren kann, liefern. Eine solche Situation wird beispielsweise auch für sogenannte Wasser-in-Salz-Elektrolyte vorgeschlagen [375, 376]. In den vorliegenden IL-Wasser-Mischungen würde allerdings gegen dieses Szenario sprechen, dass in Streuexperimenten und MDS nur für die 72 mol%-Mischung ein solches Netzwerk gefunden wurde, nicht aber für die 50 mol%-Mischung [31], während hier beide Mischungen das gleiche Verhalten zeigen.

Schließlich wird das temperaturabhängige Verhalten der langreichweitigen und lokalen Reorientierungsdynamik von Wasser sowie Kation in den IL-Wasser-Mischungen über die SED-Relation ins Verhältnis gesetzt, welche ein Maß für die Kopplung von diffusiver und lokaler Dynamik darstellt und insbesondere eine dynamische Signatur von strukturellen Heterogenitäten anzeigen kann, vgl. Kap. 6.1.4. In Abb. 6.28 ist der über die SED-Relation anhand der Diffusionskoeffizienten und der mittleren Korrelationszeiten berechnete hydrodynamische Radius R_h von Kation und Wasser der beiden Mischungen aufgetragen. Für die Kationen findet sich ein nahezu temperaturunabhängiger Wert von $1,6 \text{ \AA}$ für die 72 mol%- und $1,7 \text{ \AA}$ für die 50 mol%-Mischung. Dies zeigt ein gekoppeltes Verhalten für Translations- und Rotationsdynamik der Kationen in beiden Mischungen an. Der Wert von R_h ist angesichts der Größe des Moleküls allerdings sehr gering, weshalb dieser in diesem Fall keine sinnvolle Größe zu sein scheint.

Für Wasser ist R_h bei $T > 250 \text{ K}$ etwa konstant mit einem Wert von $1,8 \text{ \AA}$ für die 72 mol%- und $1,9 \text{ \AA}$ für die 50 mol%-Mischung. Diese Werte sind vergleichbar mit $R_h = 1,75 \text{ \AA}$ von reinem Wasser, welcher aus ^2H -Diffusionsmessungen und ^2H -SGR-Messungen im Rahmen der Masterarbeit von Sandra Krüger ermittelt wurde [303]. Bei tieferen Temperaturen steigt der hydrodynamische Radius allerdings deutlich an, was eine Entkopplung der Rotations- und Translationsdynamik impliziert.

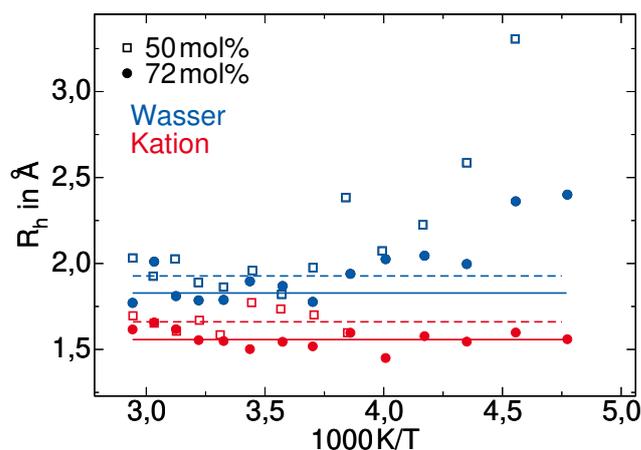


Abb. 6.28: Hydrodynamischer Radius R_h von Wasser und Kation in der 50 mol%- und der 72 mol%-Mischung. Die Linien dienen der Blickführung.

Der Anstieg des Wertes zeigt dabei eine gegenüber der Reorientierungsdynamik beschleunigte Diffusion an. Auch in typischen molekularen Glasbildnern kann ein solcher Anstieg beobachtet werden [215], dieser tritt in der Regel aber erst bei $T < 1,2 \cdot T_g$ auf, was für die 72 mol%-Mischung $T < 195$ K entsprechen würde. Da die Abweichung allerdings bereits bei höheren Temperaturen beginnt, ist hier eine andere Ursache zu vermuten. Abermals könnte dieses Verhalten durch einen Grotthuß-Mechanismus und damit verbundenen Protonenaustausch erklärt werden, welcher die ^1H -Diffusion gegenüber der ^{17}O -SGR-Korrelationszeiten beschleunigt.

6.2.5 Zusammenfassung

Die Dynamik von IL-Wassermischungen wurde anhand der IL C4:DCA umfassend charakterisiert. Mittels SANS-, Raman- und MDS-Untersuchungen wurden bei Wasserkonzentrationen dieser Mischungen zwischen 60 mol% und 90 mol% Wassercluster nachgewiesen [31], welche eine Art weiches Confinement für das Wasser darstellen. Anhand dessen wurden für die vorliegenden NMR-Studien zwei Mischungsverhältnisse ausgewählt: Eine Mischung mit 50 mol% Wasser, in welcher sich keine Wassercluster ausbilden, und eine 72 mol%-Mischung, in welcher diese vorkommen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Mischungen beider Konzentrationen vollständig unterkühlbar sind.

Mit Hilfe von diversen NMR-Methoden wurde die Dynamik von Kation und Wasser bestimmt. Dabei bestand eine Herausforderung darin, Kation und Wasser getrennt voneinander zu untersuchen, da das imidazoliumbasierte Kation an einer Position im Imidazoliumring ein Proton bzw. Deuteron mit Wasser austauschen kann. Dieser chemische Austausch geht zwar mit geringer Austauschrate vonstatten, erschwert allerdings die Trennung einzelner Signalbeiträge. Dieses Problem konnte durch die Herstellung unterschiedlich isotopengelabelter Proben behoben werden.

Um Zugang zur Translationsdynamik von Wasser und Kation zu erlangen, wurden ^1H -SFG-Messungen durchgeführt, wobei zunächst die ^1H -Kationdiffusionskoeffizienten anhand einer Probe, bei welcher nur Kationen zum ^1H -Signal beitragen, bestimmt wurden und im zweiten Schritt anhand vollprotonierter Proben unter Kenntnis von D_{Kation} die Diffusion von Wasser ermittelt wurde. Diese Ergebnisse konnten bei den höchsten untersuchten Temperaturen durch ^2H - und ^{17}O -SFG-Messungen verifiziert werden. Die resultierenden Diffusionskoeffizienten beider Komponenten zeigen in beiden Mischungen jeweils ein VFT-Temperaturverhalten. Dabei ist die Diffusion der Kationen jeweils etwa um einen Faktor Vier langsamer als die von Wasser. Bei der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit inklusive der Grenzfälle von 100 mol% bzw. 0 mol% Wasser zeigt sich sowohl für Wasser als auch für Kation eine Verlangsamung mit abnehmender Wasserkonzentration. Um die lokale Reorientierungsdynamik von Wasser und Kation zu bestimmen, kamen zunächst ^2H -SGR-Messungen zum Einsatz: Hier konnte bei $T < 230\text{ K}$ das Signal von Wasser und Kation spektral getrennt werden. Außerdem gelang es über die Kenntnis der Anisotropie- und Asymmetrieparameter aus statischen Tieftemperaturspektren SGR-Zeiten mit Hilfe der Hochtemperaturnäherung der BPP-Gleichung in mittlere Korrelationszeiten umzurechnen.

Um einen vom Signal der Kationen unabhängigen Zugang zur Reorientierungsdynamik der Wassermoleküle zu erlangen, wurde diese mittels ^{17}O -SGR charakterisiert. Aus den resultierenden T_1 -Minima konnten unter Annahme einer CD-Spektraldichte und dem Wissen um Quadrupolkopplungskonstante C_Q und Asymmetrieparameter η Korrelationszeiten berechnet werden. Diese beiden Werte wurden dabei aus der Analyse von zentrallinenangeregten ^{17}O -Tieftemperaturspektren zu $C_Q = 7,0\text{ MHz}$ und $\eta = 0,75$ bestimmt. Die Analyse des T_1 -Minimums ergab dabei Breitenparameter von $\beta_{\text{CD}} = 0,32$ bzw. $0,33$ für die zugrundeliegenden CD-Spektraldichten von Wasser in der 50 mol%- bzw. 72 mol%-Mischung, womit es trotz unterschiedlicher Wasserstrukturierung in den beiden Mischungen kaum einen Unterschied in der dynamischen Heterogenität gibt.

Um zudem einen Zugang ausschließlich zur Kationreorientierung zu erhalten, werden an einer Probe mit einer Wasserkonzentration von 72 mol%, bei welcher nur Kationen einen Beitrag zum ^1H -Signal liefern, ^1H -FCR-Messungen durchgeführt. Anhand dieser lässt sich aufgrund von weitgehend geltender FTS eine Masterkurve konstruieren, welche die Ermittlung von Korrelationszeiten

ermöglicht und eine CD-Suszeptibilität mit Breitenparameter von $\beta_{\text{CD}} = 0,22$ enthüllt.

Die resultierenden Korrelationszeiten im Temperaturbereich zwischen 200 K und 340 K aus den verschiedenen NMR-Methoden sind für die jeweiligen Komponenten in sehr guter Übereinstimmung und ergeben ein ähnliches Bild zu den Diffusionskoeffizienten: Durch eine höhere Wasserkonzentration wird die Dynamik beider Komponenten beschleunigt, während die Reorientierung des Kations langsamer ist als die des Wassers. Für die 72 mol%-Mischung können die Korrelationszeiten zudem mit jenen aus DLS-, DS- und DSC-Messungen verglichen werden [31], in welchen die Dynamik beider Ionensorten der IL detektiert werden. Es zeigt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass Wasser durch die Mischung mit IL im unterkühlten Bereich, insbesondere im *no-man's land* von reinem Wasser, untersucht werden kann. Im untersuchten Temperaturbereich gibt es allerdings keine Hinweise auf eine Änderung in der Temperaturabhängigkeit der Dynamik, wie sie für Wasser in hartem Confinement bei ~ 215 K gefunden wurde, vgl. Kap. 5.2. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von LiCl-Wasser-Mischungen überein [7]. Für diese wurde bis knapp oberhalb $T_g \approx 140$ K eine VFT-Temperaturabhängigkeit beobachtet, welche dann in ein Arrhenius-Verhalten, ähnlich zum ν -Prozess in anderen Wasser-Mischungen [29, 125–127], übergeht. Auch für IL-Wasser-Mischungen mit einer anderen IL als in den vorliegenden Untersuchungen wurde in einer DS-Studie der ν -Wasserprozess und dessen Knick in der Temperaturabhängigkeit etwa bei $T_g \approx 240$ K beobachtet [200]. Somit kann angenommen werden, dass in den vorliegenden Mischungen in der Nähe von T_g ein ähnliches Verhalten der Wasserdynamik auftreten könnte. Dieser Temperaturbereich war jedoch nicht Gegenstand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Die Tatsache, dass kein Übergang in der Temperaturabhängigkeit in Mischungen bei höheren Temperaturen beobachtet werden kann, könnte darin begründet liegen, dass die Mischungspartner, die das Confinement für das Wasser bilden, ebenfalls eine hohe Mobilität besitzen. Somit könnte eine Kopplung der Wasserdynamik an die Ionendynamik zu Abweichungen vom Verhalten von reinem Wasser führen. Bei verschiedenen Vergleichen der langreichweitigen und lokalen Dynamik wurden sowohl für R_h des Kations als auch für $\langle \tau \rangle_{\text{Kation}} / \langle \tau \rangle_{\text{Wasser}}$ konstante Werte in der Temperatur gefunden, während R_h des Wassers sowie $D_{\text{Wasser}} / D_{\text{Kation}}$ bei $T \leq 250$ K eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Dies deutet auf eine stärker beschleunigte ^1H -Diffusion des Wassers sowohl gegenüber der über ^{17}O -SGR ermittelten Rotationskorrelationszeiten als auch der Kationdiffusion hin.

Zusammenfassend zeigen die verschiedenen Vergleiche der langreichweitigen Diffusions- und lokalen Reorientierungsdynamik von Wasser und Kation der beiden Mischungen, dass die Temperaturabhängigkeiten in der 50 mol%- und 72 mol%-Mischung im Wesentlichen gleich verlaufen und sich vor allem in ihren Absolutwerten unterscheiden. Vor dem Hintergrund, dass Wassercluster in der 72 mol%-Mischung nachgewiesen wurden, während sie in der 50 mol%-Mischung nicht auftreten, kann also geschlossen werden, dass die strukturellen Heterogenitäten keinen beobachtbaren Einfluss auf die untersuchten dynamischen Größen hervorrufen. Insbesondere ist die Dynamik von Wasser aufgrund des sich ausbildenden Wassernetzwerks gegenüber der Kationendynamik nicht stärker beschleunigt als ohne ein solches Netzwerk.

6.3 Fazit zur Dynamik von IL und IL-Wasser-Mischungen

IL weisen aufgrund ihrer Zusammensetzung, die meist aus einem organischen Kation sowie einem anorganischen Anion besteht, und den damit einhergehenden vielfältigen Wechselwirkungen komplexe dynamische und strukturelle Eigenschaften auf. In der vorliegenden Arbeit wurden die Systeme auf solche mit Kationen aus einem Imidazoliumring und einer Alkylkette, deren Länge zwischen einem und zwölf Kohlenstoffatomen variiert wurde, beschränkt. Durch die Molekülstruktur der Kationen kommt es zu einer Nanosegregation von polaren und unpolaren Domänen und insbesondere zur Ausbildung von Kationenclustern in der IL. Diese konnten bereits mit diversen experimentellen Methoden sowie MDS-Studien beobachtet werden [43, 44, 46, 168]. Durch die Variation der Kationgröße werden die strukturellen Heterogenitäten in den vorliegenden Untersuchungen gezielt variiert.

Zusätzlich wurde die Dynamik in der Mischung der hydrophilen IL 1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamid mit Wasser untersucht. Für dieses System werden für Wasserkonzentrationen zwischen 60 mol% und 90 mol% neben der Ausbildung von Kationenclustern weitere strukturelle Heterogenitäten in Form von Wasserclustern festgestellt [31]. Dabei lassen sich Mischungen mit Wasseranteilen bis zu 72 mol% vollständig unterkühlen. Um den Einfluss dieser strukturellen Heterogenitäten auf die Dynamik der Mischung zu analysieren, wurden Wasserkonzentrationen von 72 mol% mit Wasserclustern und von 50 mol% ohne Cluster betrachtet.

Die Dynamik von reinen IL sowie von IL-Wasser-Mischungen wurden mit Hilfe diverser NMR-Methoden untersucht. Dabei kamen SFG-Messungen zur Bestimmung der langreichweitigen Diffusionsdynamik sowie SGR-, FCR- und STE-Experimente zur Charakterisierung der lokalen Reorientierungsdynamik zum Einsatz. Durch die Isotopenselektivität der Methoden und gezielte Isotopenanreicherungen konnte die Dynamik von Kation, Anion und Wasser getrennt charakterisiert werden.

Bei der voneinander getrennten Untersuchung von Kation und Anion in reinen IL wurde sowohl in der Diffusions- als auch der lokalen Dynamik VFT-Verhalten im gesamten zugänglichen Temperaturbereich gefunden werden. Dabei zeigt sich eine Verlangsamung der Dynamik beider Komponenten durch die Verwendung von Kationen mit längeren Alkylketten. Das relative Verhältnis der Kationen- und Anionendynamik hängt dagegen von ihrem relativen Größenverhältnis ab: So zeigen die kleinsten verwendeten Kationen eine schnellere Dynamik als die Anionen, während die größten eine langsamere aufweisen.

Für die Kationen in reinen IL konnte mit Hilfe von Teildeuterierung zudem die Korrelationszeitenverteilung der α -Relaxation sowie der der Reorientierungsdynamik zugrunde liegende Bewegungsmechanismus im Detail untersucht werden: Dabei wurde eine CD-Suszeptibilität mit Breitenparametern von $\beta_{\text{CD}} \approx 0,3$ ermittelt. Der Bewegungsmechanismus findet dabei mit isotropen Kleinwinkelsprüngen statt, welche für größere Kationen im Mittel kleiner sind, während der Mechanismus keine starke Abhängigkeit von der Wahl der verwendeten Anionen aufweist. Auch unterhalb von T_g konnte die Dynamik der Kationen untersucht werden. Hier zeigten sich Signaturen von zwei β -Prozessen verschiedenen Ursprungs, von denen der langsamere einem JG- β -Prozess und der schnellere einer Librationsbewegung des Imidazoliumrings zugeordnet wurde.

Um mögliche dynamische Signaturen der strukturellen Heterogenitäten der reinen IL in Form von

Kationenclustern zu detektieren, wurden lokale und langreichweitige Dynamik der Kationen und Anionen über die SED-Relation verknüpft und das Produkt $D \cdot \tau$ betrachtet: Im Fall der Anionen ergab sich hier im zugänglichen Temperaturbereich ein konstanter Wert, der eine Kopplung von Diffusion und Rotation impliziert. Auch für kleinere Kationen mit Propyl- oder Butylkette zeigte sich ein temperaturunabhängiger Wert. Dagegen wurde für größere Kationen mit Hexyl- und Oktylketten ein SED-Breakdown gefunden, da ab $T \lesssim 250$ K der Wert des Produkts absinkt. Dies wies auf eine gegenüber der Reorientierungsdynamik gehemmte Diffusion hin und konnte über Diffusionsbarrieren, welche im Zuge der Kationencluster auftreten, erklärt werden. Dass dieser Effekt nur für größere Kationen und erst bei tiefen Temperaturen auftritt, steht im Einklang mit Streuexperimenten, in welchen eine stärker ausgeprägte Nanosegregation der Kationen für längere Alkylketten sowie tiefere Temperaturen beobachtet wurde [43].

In den IL-Wasser-Mischungen konnten Kation und Wasser getrennt voneinander untersucht werden. Sowohl die Diffusionskoeffizienten als auch die Rotationskorrelationszeiten von beiden Komponenten zeigen im untersuchten Temperaturbereich ein VFT-Verhalten. Dabei ist die Wasserdynamik jeweils schneller als die der Kationen, während durch höhere Wasserkonzentration eine Beschleunigung von beiden Komponenten beobachtet werden konnte. Bei Vergleich von langreichweitiger und lokaler Dynamik konnte in beiden Mischungen bei $T \leq 250$ K eine gegenüber der Kationendiffusion und der Wasserreorientierung beschleunigte Wasserdiffusion beobachtet werden. Dagegen zeigte sich für das Verhältnis von Rotation und Translation der Kationen sowie den Vergleich zwischen Wasser- und Kationreorientierung jeweils ein weitestgehend temperaturunabhängiges Verhalten. Insbesondere bewirkt Ausbildung von Wasserclustern keine stärkere Beschleunigung der Wasserdynamik gegenüber der Kationendynamik.

Zusammenfassend konnte die Dynamik der Komponenten in reinen IL sowie IL-Wasser-Mischungen von Raumtemperatur bis in den stark unterkühlten Bereich umfassend untersucht werden. Vor dem Hintergrund struktureller Heterogenitäten, welche in Form von Kation- sowie Wasserclustern in den untersuchten Systemen auftreten, zeigte sich, dass die Kationencluster bei starker Ausprägung durch Kationen mit langen Alkylketten bei tiefen Temperaturen zu einer Entkopplung von Rotations- und Translationsdynamik aufgrund von Diffusionsbarrieren führten. Dagegen hat die Existenz von Wasserclustern keinen beobachtbaren Einfluss auf die untersuchten dynamischen Größen der IL-Wasser-Mischung, insbesondere führt sie nicht zu einer verstärkten Entkopplung der Wasser- von der Ionendynamik.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Dynamik von Wasser in nanoporösen Festkörpern sowie nanostrukturieren Flüssigkeitsmischungen untersucht. Dabei kam eine Kombination aus DS- und NMR-Methoden zum Einsatz. Diese ermöglichte es, sowohl lokale Reorientierungsbewegungen als auch langreichweitige Diffusion einzelner Komponenten in einem großen dynamischen Bereich umfassend zu charakterisieren. Insbesondere war es möglich die Dynamik von unterkühltem Wasser im Temperaturbereich des sogenannten *no-man's lands* zwischen 150 K und 230 K durch teilweise oder vollständige Unterdrückung der Kristallisation in verschiedenen Confinements und Mischungen zu studieren. Auf diese Weise wurde bestimmt, welchen Einfluss die Confinementgröße, die Beschaffenheit und Weichheit der inneren Oberflächen sowie eine Teilkristallisation von Wasser auf die Dynamik haben.

Im ersten Teil der Arbeit wurde Wasser in verschiedenen harten Confinements untersucht. Dabei kamen die mesoporösen Silikamatrizen MCM-41 und SBA-15 zum Einsatz, wobei Größe sowie Oberflächenbeschaffenheit der Poren variiert wurde. Dabei kam es in Confinement mit Durchmessern $> 2,2$ nm bei Abkühlung zu einer partiellen Kristallisation, die zur Koexistenz einer flüssigen Wasserschicht an der Porenwand und einer Eisphase in der Porenmitte führte.

In den kleinsten der untersuchten Silikaporen mit einem Durchmesser von 2,1 nm wurde die Kristallisation von Wasser vollständig unterdrückt, sodass die Reorientierungsdynamik von Raumtemperatur bis zum Glasübergang untersucht werden konnte. Hierbei ähnelten die Befunde bei $T < 215$ K denen der strukturellen α -Relaxation unterkühlter Flüssigkeiten und es wurde eine fragile VFT-Temperaturabhängigkeit beobachtet. Lediglich die Form der Suszeptibilität wies aufgrund einer moderaten Verbreiterung auf der Niederfrequenzflanke auf eine größere dynamische Heterogenität als in unterkühlten Bulkflüssigkeiten hin, die ein Merkmal von Wasser in hartem Confinement zu sein scheint.

Unterhalb von 215 K fand mit Abkühlung ein gradueller Übergang in der Temperaturabhängigkeit zu einem Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $E_A \approx 0,5$ eV bei $T \leq 160$ K statt. In dieser Arbeit konnte durch die Kombination verschiedener NMR-Methoden sowie DS dieser dynamische Übergang detailliert beschrieben werden. Dabei konnte explizit gezeigt werden, dass die Änderung der Temperaturabhängigkeit auch mit einem Wechsel der Form der dynamischen Suszeptibilität von einer asymmetrischen Form bei hohen Temperaturen zu einer symmetrischen Form bei tiefen Temperaturen verknüpft ist. Diese Veränderung impliziert, dass sich die Wasserdynamik bei tiefen Temperaturen substantiell von der strukturellen α -Relaxation unterkühlter Bulkflüssigkeiten unterscheidet.

Dieser Übergang fand sich übergreifend in allen harten Confinements für die flüssige Wasserkomponente, unabhängig von Porengröße, -oberflächenbeschaffenheit sowie partieller Kristallisation. Dies deckt sich mit Studien von Wasser in ganz verschiedenen Confinements und Mischungen in

der Literatur [29, 109, 127, 135]. Die universellen Eigenschaften wie Temperaturabhängigkeit, Form der Suszeptibilität und quasi-isotroper Reorientierung mit Großwinkelsprüngen legen nahe, dass das Verhalten des beobachteten Bewegungsprozesses der Wasserdynamik inhärent ist und die Art des Confinements lediglich die absolute Zeitskala beeinflussen.

Der Bewegungsprozess von Wasser bei tiefen Temperaturen kann als grenzflächen-dominierter dynamischer Prozess beschrieben werden. Bei dieser Bewegung sind die für glasbildende Bulkflüssigkeiten üblichen kooperativen Rotations- und Translationsbewegungen aufgrund von *finite-size*-Effekten unterdrückt. Der beobachtete dynamische Übergang kann durch die Erstarrung einer Teilmenge des Wassers motiviert werden, wie er beispielsweise für Wasser in MCM-41 in Form eines Glasübergangs beobachtet wurde [264]. Insgesamt ähnelt dieser Prozess teils einer strukturellen Relaxation, teils einer sekundären, ohne komplett deren Eigenschaften zu zeigen. Dies stellt grundsätzlich in Frage, ob diese Begrifflichkeiten, welche aus dem Kontext einfacher molekularer Glasbildner stammen, für die Wasserdynamik bei tiefen Temperaturen anwendbar sind.

In Silikaporen mit Durchmessern von 2,8 nm und 5,4 nm, in denen partielle Kristallisation auftritt, konnten die dynamischen Eigenschaften der Eisphase in der Porenmitte und der Wasserschicht am Porenrand getrennt charakterisiert werden. Die Dynamik der flüssigen Randschicht wurde im Vergleich zur Hochtemperaturdynamik durch die partielle Kristallisation in ihren dynamischen Eigenschaften stark verändert. Infolge von Wechselwirkung mit der statischen Energielandschaft der Silika- und Eisgrenzflächen resultierten eine erhöhte Temperaturabhängigkeit und eine verstärkte dynamische Heterogenität. Die Dynamik des internen Eises ähnelt dem Verhalten, das für Eis in verschiedenen anderen Confinements und Mischungen gefunden wurde [15, 275, 278]. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass sich in all diesen Fällen eine Eisphase mit ähnlicher Struktur und Dynamik bildet, wobei in der Literatur Kristalle mit hexagonal-kubischer Stapelfehlordnung diskutiert werden [30].

Um den Einfluss der chemischen Struktur der Oberfläche zu analysieren, wurde Wasser in mit Aminosäuren funktionalisierten Silikaporen untersucht, wobei basisches Lysin, neutrales Alanin oder saure Glutaminsäure an die inneren Oberflächen gebunden waren. Vor dem Hintergrund biologischer Funktion ist die Isolation des Einflusses von einzelnen Aminosäuren unter Confinementbedingung von großer Relevanz. Der qualitative Temperaturverlauf der Korrelationszeiten von Wasser in den mit Aminosäuren modifizierten Confinements war ähnlich zu dem in nativen Silikamaterialien. Allerdings führte die Modifizierung mit Aminosäuren zur Verlangsamung der Wasserdynamik, die bei hohen Temperaturen gegenüber der Dynamik in den nativen Poren bis zu zwei Größenordnungen betrug. Mit dieser Verlangsamung ging erneut eine verstärkte dynamische Heterogenität einher. Diese Effekte waren für Lysin am stärksten ausgeprägt, gefolgt von Alanin und Glutaminsäure. Die Reihenfolge scheint dabei nicht von der Größe der Aminosäurerestgruppen abzuhängen. Vielmehr deutet sich an, dass Wassermoleküle in der Nähe basischer Restgruppen langsamer sind als in der Nähe von sauren Gruppen. Diese Beobachtung impliziert, dass die Mobilität von Wasser entlang von Proteinoberflächen stark variiert, was für ein Verständnis natürlicher und artifizieller proteinbasierter Systeme von großer Bedeutung ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Dynamik von Mischungen aus Wasser und ionischen Flüssigkeiten (IL) untersucht, in welchen es für bestimmte Konzentrationen zur Bildung von nanoskaligen Wasserclustern kommt. In diesem Fall fungiert die IL als ein weiches Confinement für Wasser. Da hier anders als in den zuvor betrachteten Silikaporen auch die Matrix beweglich ist, wurden

zunächst die dynamischen Eigenschaften der Kationen und Anionen in reinen IL charakterisiert. Dabei kamen imidazoliumbasierte Kationen in Kombination mit verschiedenen Anionen zum Einsatz. In diesen kommt es im Fall von Kationen mit langen Alkylketten zu einer Nanosegregation in polare und unpolare Domänen und somit einer Ausbildung von Kationenclustern. Um die dynamische Signatur dieser strukturellen Heterogenitäten auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen zu isolieren, wurden lokale und langreichweitige Dynamik der Kationen und Anionen über die SED-Relation verknüpft: Hierbei zeigte sich für langkettige Kationen bei tiefen Temperaturen eine gegenüber der Reorientierungsdynamik gehemmte Diffusion, welche über Diffusionsbarrieren im Rahmen der Kationencluster erklärt werden konnte.

Zur Untersuchung von IL-Wasser-Mischungen wurden zwei verschiedene Konzentrationen mit 72 mol% bzw. 50 mol% Wasser untersucht, von denen nur erstere Wassercluster aufwies. In beiden Mischungen konnten die lokale und langreichweitige Dynamik von Wasser und Kationen mit diversen NMR-Methoden getrennt voneinander bis in den weit unterkühlten Bereich studiert werden. Dabei zeigten sich für Diffusionskoeffizienten und Korrelationszeiten beider untersuchten Komponenten VFT-Temperaturabhängigkeiten, wobei die Wasserdynamik in beiden Mischungen schneller war als die der Kationen, während beide Komponenten aber bei höherer Wasserkonzentration schnellere Dynamik aufwiesen. Des Weiteren zeigte sich jeweils eine gegenüber der Kationendiffusion und der Wasserreorientierung beschleunigte Wasserdiffusion bei tiefen Temperaturen. Allerdings konnte im Vergleich der beiden Mischungen kein Einfluss der Existenz der Wassercluster auf die untersuchten dynamischen Größen festgestellt werden, insbesondere bewirkte die Ausbildung von Wasserclustern keine stärkere Beschleunigung der Wasserdynamik gegenüber der Kationendynamik.

Anders als in hartem Confinement wurde für die unterkühlte Wasserdynamik im weichen Confinement der IL im untersuchten Temperaturbereich hinab bis zu 200 K kein dynamischer Übergang in der Temperaturabhängigkeit beobachtet. Dies ist vermutlich darin begründet, dass die Ionen, die hier eine geometrische Einschränkung für Wassercluster bildeten, ebenfalls eine hohe Mobilität besitzen. Somit könnte eine Kopplung der Wasserdynamik an die Ionendynamik zu Abweichungen vom Verhalten von Wasser in hartem Confinement führen. Dieses deutlich unterschiedliche Verhalten der Wasserdynamik zwischen den Confinement-Typen zeigt den starken Einfluss der Härte des Confinements.

Anhand dieser Ergebnisse ist es sehr interessant, die Dynamik von eingeschlossenem unterkühltem Wasser in Abhängigkeit von der Mobilität der Matrix in zukünftigen Arbeiten noch genauer zu betrachten. So sind beispielsweise Lipid-Mesophasen, wie sie sich in Wasser-Phytantriol-Mischungen ausbilden [273], eine interessante Systemklasse für Untersuchungen insbesondere im unterkühlten Temperaturbereich. Durch die Strukturierung der Lipidmembranen können sie ähnliche Geometrien wie das Silikaconfinement ausbilden, besitzen aber noch eine flexible Grenzfläche. Einen anderen Anknüpfungspunkt an die vorliegenden Ergebnisse aus den Untersuchungen von Wasser in oberflächenmodifizierten Confinements bieten Untersuchungen von Wasser-Peptid-Mischungen. In diesen könnte durch eine gezielte Variation der verwendeten Aminosäurebausteine ebenfalls der Einfluss der verschiedenen Restgruppen näher charakterisiert werden und durch eine Verwendung von Mono-, Di- oder Polypeptiden zudem die Mobilität der Matrix variiert werden.

Schließlich wäre es zukünftig auch lohnenswert analoge Tieftemperaturstudien zur Wechselwirkung von Wasser und Eis mit Antifrostproteinen (engl. *antifreeze proteins*) durchzuführen. Diese

Proteine binden an Eiskristalle und unterbinden ihr Wachstum, weshalb sie von vielen Lebewesen benutzt werden, um ein Überleben unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser zu ermöglichen.

A Untersuchungen an Bulk-D₂O

Im Rahmen der Thesis wurden zudem verschiedene Untersuchungen am Bulk-D₂O vorgenommen: Zum einen Messungen von ²H-Diffusionskoeffizienten, zum anderen ²H-FCR-Messungen. Diese sollen im Folgenden in Kürze vorgestellt werden.

A.1 Diffusion von Bulk-D₂O

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten ²H-Diffusionskoeffizienten von D₂O im Bulk dienen dem Vergleich mit Wasser in Mischsystemen und wurden bereits in [278] veröffentlicht. Hierzu wurde eine Probe verwendet, welche mit D₂O eines Reinheitsgrades von 99,9% von Sigma Aldrich hergestellt wurde, das auch in anderen untersuchten Systemen verwendet wurde. Die Diffusionsmessungen wurden im SFG von *Magnex* bei einem Gradienten von $g = 140,3 \text{ T/m}$ und Temperaturen zwischen 275 K und 305 K durchgeführt. Bei jeder Temperatur wurden STE-Experimente bei mindestens zwei Evolutionszeiten t_e durchgeführt, während die Mischzeit t_m variiert wurde. Die resultierenden Abfallkurven wurden mit Gl. (3.101) für freie, isotrope Diffusion angepasst und der Diffusionskoeffizient bei den jeweiligen Temperaturen global gefittet, um die freien Fitparameter zu minimieren. Beispielhafte STE-Kurven sind in Abb. A.1 gezeigt: In (a) sind zwei Kurven bei gleicher Temperatur von 275 K aber verschiedenen t_e dargestellt. Wie erwartet schiebt der Diffusionsabfall hier mit längerem t_e zu kürzeren Zeiten. In (b) sind Kurven bei mehrere

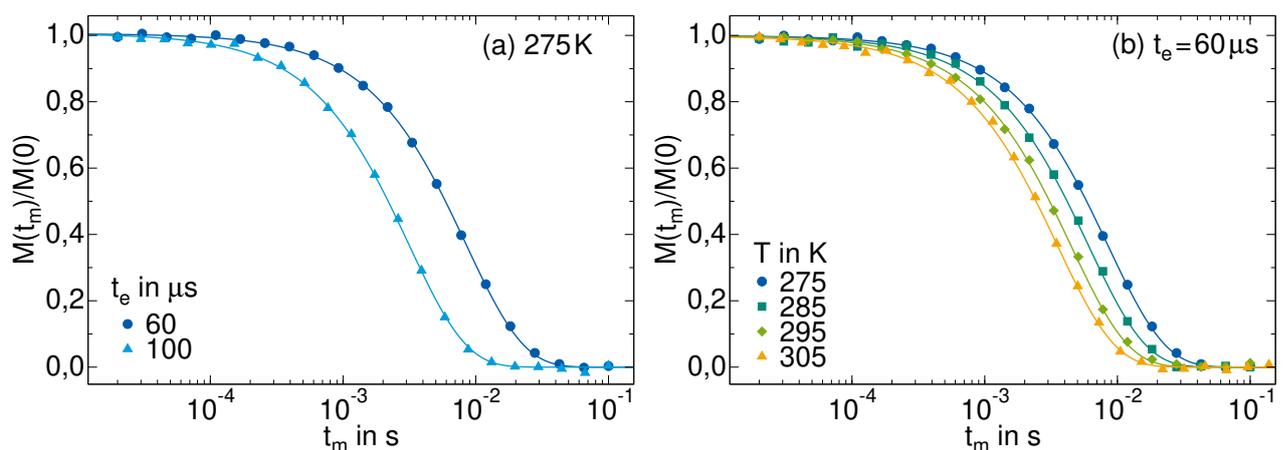


Abb. A.1: ²H-Diffusionsabfallkurven von Bulk-D₂O gemessen im SFG und angepasst mit Gl. (3.101) (a) bei 275 K und angegebenen Evolutionszeiten t_e (b) bei gleichem $t_e = 60 \mu\text{s}$ und den angegebenen Temperaturen.

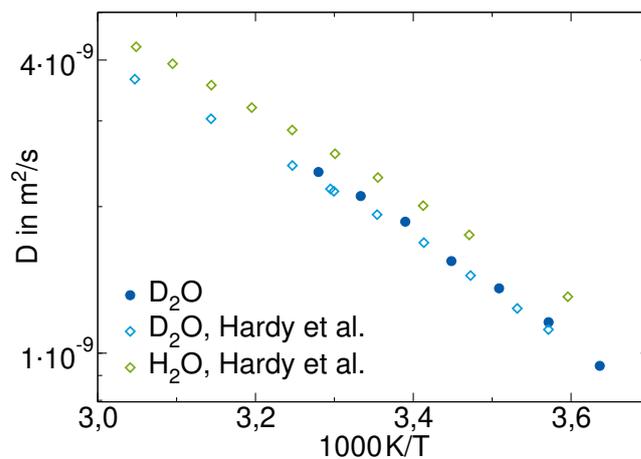


Abb. A.2: ²H-Diffusionskoeffizienten von Bulk-D₂O. Im Vergleich Literaturdaten von Bulk-D₂O sowie -H₂O [86].

Temperaturen aber gleichem $t_e = 60 \mu\text{s}$ dargestellt. Hier verschiebt sich der Diffusionsabfall für tiefere Temperaturen zu längeren Mischzeiten t_m , was der erwarteten Verlangsamung entspricht. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten von Bulk-D₂O sind in Abb. A.2 zusammen mit Literaturdaten von Bulkwasser [86] dargestellt. Die Daten für ²H-Diffusion in Bulk-D₂O sind dabei miteinander verträglich, während die ¹H-Diffusion in H₂O zu tieferen Temperaturen bzw. größeren Diffusionskoeffizienten hin verschoben ist, was dem erwarteten Isotopenshift von Wasser entspricht.

A.2 Field-Cycling-Messungen an Bulk-D₂O

Um Informationen über die Form der Spektraldichte von Bulkwasser zu erlangen, wurden im Rahmen dieser Arbeit ²H-FCR-Messungen an Bulk-D₂O durchgeführt, deren Ergebnisse bereits in [116] veröffentlicht sind. Da Bulkwasser nicht gut unterkühlbar ist, sollte bei diesen Messungen lediglich die Niederfrequenzflanke der Suszeptibilität abgetastet werden. Hierzu wurden bei zwei Temperaturen, 305 K und 320 K, frequenzabhängige SGR-Messungen durchgeführt. Die so erhaltenen Magnetisierungsaufbaukurven konnten jeweils durch eine einstufige, nicht gestreckte Exponentialfunktion beschrieben werden. Die so erhaltenen T_1 -Werte sind in Abb A.3 (a) über die Larmor-Frequenz aufgetragen und in (b) in der Suszeptibilitätsdarstellung gezeigt. Es ist sofort zu erkennen, dass die T_1 bei beiden Temperaturen über die Frequenz konstant sind und ihr Verlauf somit dispersionslos ist. In der Suszeptibilitätsdarstellung ergibt dies eine Steigung von ω^1 auf der Niederfrequenzflanke. Dies bedeutet, dass die Suszeptibilität von Bulkwasser vermutlich eine CD-Form aufweist, welche nur auf der Hochfrequenzflanke verbreitert und typisch für glasbildende Flüssigkeiten ist.

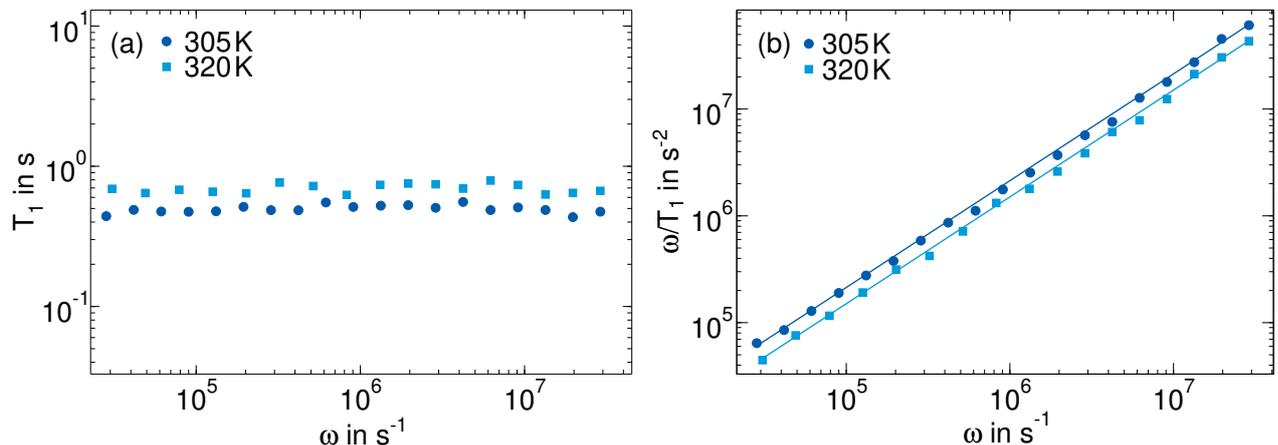


Abb. A.3: Frequenzabhängige ²H-SGR-Zeiten (a) und Suszeptibilität (b) von Bulk-D₂O aus FCR-Messungen bei 305 K und 320 K. Die Linien sind Potenzgesetze mit ω^1 .

B Einfluss von externem Eis auf DS-Messungen an Wasser in Confinement

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss von externem Eis auf DS-Messergebnisse von Wasser in Confinement anhand des Beispiels von MCM-2,8 nm näher beleuchtet werden. Dafür wurde das Silikamaterial zum einen zu 80 % und zum anderen zu 90 % des Porenvolumens mit D₂O befüllt. Die isochronen DS-Messungen dieser unterschiedlich präparierten Materialien, sind in Abb. B.1 aufgetragen.

Hier ist sofort ersichtlich, dass für die in Blau dargestellten Messreihe eine zusätzliche Stufe in $\epsilon'(T)$ auftritt, welche in der Ableitung zu einem Peak korrespondiert und dem Schmelzen von externem bulkartigem Eis zugeordnet werden kann. Vor dem Hintergrund, dass das Silikamaterial offenbar bereits mit 90 % des nominellen Füllgrads Exzesswasser aufweist, muss bei Messungen an solchen Systemen sorgfältig darauf geachtet werden, ob Wasser außerhalb der Poren vorhan-

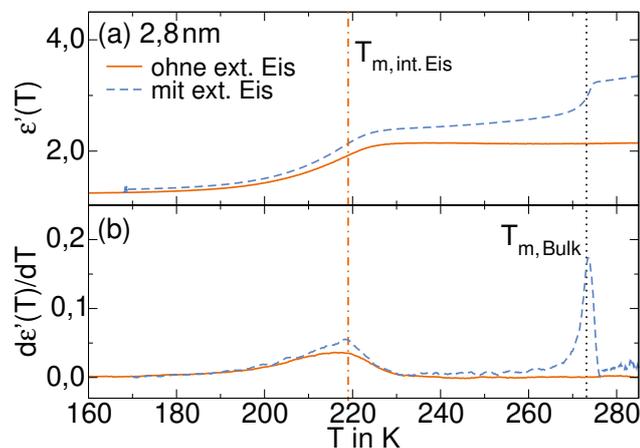


Abb. B.1: Ergebnisse isochroner DS-Messungen bei einer Frequenz von $\omega_{\text{iso}} = 2\pi \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ an D₂O in MCM-2,8 nm aufgenommen bei einer Heizrate von 5 K/min aus zwei unabhängig voneinander präparierten Proben, von denen eine externes Eis aufweist: (a) Dielektrizitätskonstante $\epsilon'(T)$ und (b) Ableitung der Permittivität nach der Temperatur $d\epsilon'(T)/dT$. Die vertikale gepunktete Linie markiert die Schmelztemperatur von Bulkis $T_{m, \text{Bulk}} = 0^\circ\text{C}$, während die Strichpunktlinie die mittels DSC bestimmte Schmelztemperatur von internem Eis $T_{m, \text{int. Eis}} = 219 \text{ K}$ darstellt [135].

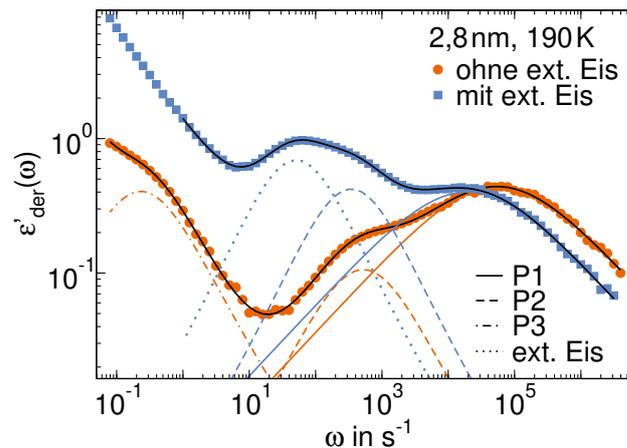


Abb. B.2: Ableitung des dielektrischen Verlustes $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in MCM-2,8 nm bei 190 K von zwei Proben mit unterschiedlichen Füllgraden, von denen eine zusätzliches externes Eis aufweist. Die Linien sind Anpassungen an die Daten, welche im Text näher beschrieben werden.

den ist. Im vorliegenden Fall wurden die Poren befüllt, indem mit einer Eppendorf-Pipette eine entsprechende Menge Wasser auf zuvor getrocknetes Silikapulver gegeben wurde, wobei dem System danach einige Tage Zeit zum equilibrieren gegeben wurde, sodass das Wasser in die Poren diffundieren kann. Dieses Verfahren wurde angewendet, um eine mit früheren Studien konsistente Probenpräparation durchzuführen und somit vergleichbare Proben zu erhalten. Eine Möglichkeit, um Exzesswasser zu vermeiden, wäre gegebenenfalls die Silikaporen mit Hilfe eines Exsikkators zu befeuchten, wodurch Wasser gleichmäßiger aufgenommen wird.

In vorangegangenen Untersuchungen mittels ^2H -SGR [82, 135] wurde bereits festgestellt, dass in dieser Methode die Existenz von Exzesswasser und somit externem Eis keinen Einfluss auf die Reorientierungsdynamik der Wasserrandschicht sowie von internem Eis in Silikaconfinement zu haben scheint. Um festzustellen, wie sich das externe Eis auf DS-Messungen von Wasser in Confinement auswirkt, wird in Abb. B.2 $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ für MCM-2,8 nm bei 190 K für eine Probe mit externem Eis mit der Kurve einer Probe ohne externes Eis verglichen. Die Spektren wurden dabei jeweils mit der Summe aus mehreren CC-Funktionen sowie einem Potenzgesetz angepasst. Während die so identifizierten Prozesse *P1*, *P2* und *P3* für beiden Kurven auftreten, gibt es für die Probe mit externem Eis einen zusätzlichen Prozess, der diesem zugeordnet werden kann und die weiteren Prozesse insbesondere *P2* überlagert. Neben dem zusätzlichen Peak sind auch die anderen Prozesse teilweise in ihrer Form, Stärke und Position verändert. So sind alle Peaks leicht zu kleineren Frequenzen verschoben und in ihren Breitenparametern nicht identisch, aber zumindest sehr ähnlich. Insbesondere *P1*, welcher einem sekundären Bewegungsprozess der Wasserrandschicht in den Poren zugeordnet wird, ist zudem auch in seiner Stärke für beide Proben identisch. Dagegen weist *P2*, welcher die Reorientierung des internen Eises widerspiegelt, in der Probe ohne externes Eis eine geringere Intensität auf. Dies steht vermutlich mit der geringeren Befüllung zu lediglich 80 % im Zusammenhang. Auch *P3* weist in dieser Probe eine niedrigere Intensität auf.

Um die Temperaturabhängigkeit der Spektren der verschiedenen präparierten Poren zu untersuchen, sind in Abb. B.3 die aus den Anpassungen der dielektrischen Spektren resultierenden Peakkor-

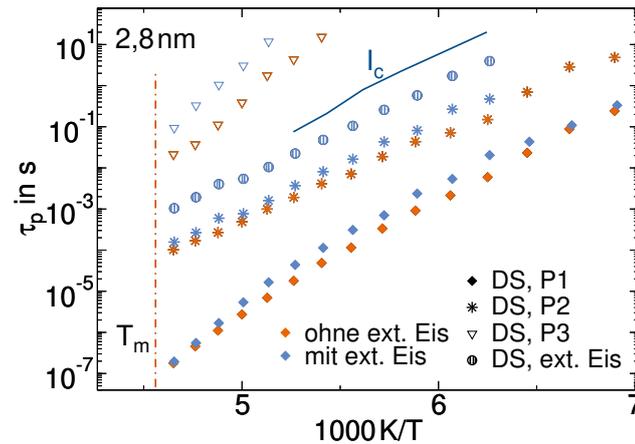


Abb. B.3: Peakkorrelationszeiten τ_p von D_2O in MCM-2,8 nm aus DS-Messungen von zwei Proben mit unterschiedlichen Füllgraden, von denen eine zusätzliches externes Eis aufweist. Die Strichpunktlinie stellt die mittels DSC bestimmte Schmelztemperatur $T_{m, \text{int. Eis}} = 219 \text{ K}$ von internem Eis dar [135]. Zum Vergleich sind zudem Korrelationszeiten von kubischem Bulkeis (I_c) aus [88] aufgetragen.

relationszeiten für $T < T_m$ aufgetragen. Wie bereits anhand des Spektrums festgestellt wurde, sind für $P1$, $P2$ und $P3$ die Korrelationszeiten der Probe mit externem Eis hin zu längeren τ_p verschoben, wobei dieser Effekt für $P3$ am stärksten ausgeprägt ist. Die Prozesse $P1$ bis $P3$ der beiden Proben verlaufen ansonsten allerdings parallel zueinander. Die Korrelationszeiten des externen Eises weisen dieselbe Steigung von $E_A = 0,41 \text{ eV}$ wie Prozess $P2$ des internen Eises auf, sind aber um etwas weniger als eine Größenordnung zu längeren Zeiten hin verschoben, was vor dem Hintergrund sinnvoll ist, dass das externe Eis weniger Störungen aufweisen sollte als das interne Eis und somit bulkartiger ist. Vergleicht man dieses mit kubischem Bulkeis (I_c) aus [88], so ist zu erkennen, dass das externe Eis der Probe weiterhin schneller ist als kubisches Bulkeis. Dies deutet darauf hin, dass auch das hier detektierte Eis, welches außerhalb der Poren vermutlich zwischen den Silikapartikeln angelagert ist, weiterhin mehr Störungen aufweist, als Eis in der kubischen Bulkphase.

Literatur

- [1] P. Gallo, K. Amann-Winkel, C. A. Angell, M. A. Anisimov, F. Caupin, C. Chakravarty, E. Lascaris, T. Loerting, A. Z. Panagiotopoulos, J. Russo, J. A. Sellberg, H. E. Stanley, H. Tanaka, C. Vega, L. Xu und L. G. M. Pettersson, „Water: A Tale of Two Liquids“, *Chem. Rev.*, Jg. 116, Nr. 13, S. 7463–7500, 2016 (siehe S. 1, 8, 10).
- [2] J. L. Finney, „The Structure of Water: A Historical Perspective“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 160, Nr. 6, 2024 (siehe S. 1, 8).
- [3] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann und H. E. Stanley, „Phase Behaviour of Metastable Water“, *Nature*, Jg. 360, S. 324–328, 1992 (siehe S. 1, 9, 57).
- [4] J. L. Abascal und C. Vega, „Widom Line and the Liquid–Liquid Critical Point for the TIP4P/2005 Water Model“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 133, Nr. 23, 2010 (siehe S. 1, 9).
- [5] R. Horstmann und M. Vogel, „Relations between Thermodynamics, Structures, and Dynamics for Modified Water Models in their Supercooled Regimes“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 154, Nr. 5, 2021 (siehe S. 1, 9).
- [6] E. Mamontov, „Diffusion Dynamics of Water Molecules in a LiCl Solution: A Low-Temperature Crossover“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 113, Nr. 43, S. 14 073–14 078, 2009 (siehe S. 1, 12).
- [7] S. Schneider und M. Vogel, „NMR Studies on the Coupling of Ion and Water Dynamics on Various Time and Length Scales in Glass-Forming LiCl Aqueous Solutions“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 149, Nr. 10, 2018 (siehe S. 1, 12, 162, 166).
- [8] J. Swenson, „Possible Relations between Supercooled and Glassy Confined Water and Amorphous Bulk Ice“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 20, S. 30 095–30 103, 2018 (siehe S. 1, 12, 14).
- [9] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda und T. Yamaguchi, „Enthalpy and Interfacial Free Energy Changes of Water Capillary Condensed in Mesoporous Silica, MCM-41 and SBA-15“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 8, S. 3223–3231, 2006 (siehe S. 1, 12, 15, 62).
- [10] S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson, M. Vogel und L. Xu, „Confined Water as Model of Supercooled Water“, *Chem. Rev.*, Jg. 116, S. 7608–7625, 2016 (siehe S. 1, 12, 57).
- [11] B. Bagchi, *Water in Biological and Chemical Processes: From Structure and Dynamics to Function*. Cambridge University Press, 2013 (siehe S. 1, 12).
- [12] P. Ball, „Water as an Active Constituent in Cell Biology“, *Chem. Rev.*, Jg. 108, S. 74–108, 2008 (siehe S. 1, 12).
- [13] R. Biswas und B. Bagchi, „Anomalous Water Dynamics at Surfaces and Interfaces: Synergistic Effects of Confinement and Surface Interactions“, *J. Phys.: Condens. Matter*, Jg. 30, S. 013 001, 2018 (siehe S. 1, 12).
- [14] M. Erko, G. H. Findenegg, N. Cade, A. G. Michette und O. Paris, „Confinement-Induced Structural Changes of Water Studied by Raman Scattering“, *Phys. Rev. B*, Jg. 84, S. 104 205, 2011 (siehe S. 1, 14, 71, 118).
- [15] B. Malfait, A. Jani, J. B. Mietner, R. Lefort, P. Huber, M. Fröba und D. Morineau, „Influence of Pore Surface Chemistry on the Rotational Dynamics of Nanoconfined Water“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 125, S. 16 864–16 874, 2021 (siehe S. 1, 14, 15, 74, 75, 170).
- [16] R. Mancinelli, F. Bruni und M. A. Ricci, „Controversial Evidence on the Point of Minimum Density in Deeply Supercooled Confined Water“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 1, S. 1277–1282, 2010 (siehe S. 1, 14).

- [17] M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi und A. Nagoe, „Glass Transitions of Ordinary and Heavy Water within Silica-Gel Nanopores“, *Chem. Asian J.*, Jg. 2, S. 514–520, 2007 (siehe S. 1, 14, 70, 71, 118).
- [18] A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, C.-W. Yen und S.-H. Chen, „Fragile-to-Strong Liquid Transition in Deeply Supercooled Confined Water“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 121, Nr. 22, S. 10 843–10 846, 2004 (siehe S. 1, 13, 14, 57).
- [19] L. Liu, S.-H. Chen, A. Faraone, C.-W. Yen und C.-Y. Mou, „Pressure Dependence of Fragile-to-Strong Transition and a Possible Second Critical Point in Supercooled Confined Water“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 95, S. 117 802, 2005 (siehe S. 1, 13).
- [20] Z. Wang, P. Le, K. Ito, J. B. Leão, M. Tyagi und S.-H. Chen, „Dynamic Crossover in Deeply Cooled Water Confined in MCM-41 at 4 kbar and its Relation to the Liquid-Liquid Transition Hypothesis“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 143, S. 114 508, 2015 (siehe S. 1, 13).
- [21] J. Swenson und J. Teixeira, „The Glass Transition and Relaxation Behavior of Bulk Water and a Possible Relation to Confined Water“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 132, S. 014 508, 2010 (siehe S. 1, 11, 14, 68, 75).
- [22] S. Cervený, F. Barroso-Bujans, A. Alegria und J. Colmenero, „Dynamics of Water Intercalated in Graphite Oxide“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 114, S. 2604–2612, 2010 (siehe S. 1, 14, 68, 75).
- [23] F. Bruni, R. Mancinelli und M. A. Ricci, „Multiple Relaxation Processes Versus the Fragile-to-Strong Transition in Confined Water“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 13, S. 19 773–19 779, 2011 (siehe S. 1, 14, 68, 75).
- [24] Y. Kurzweil-Segev, A. Greenbaum, I. Popov, D. Golodnitsky und Y. Feldman, „The Role of the Confined Water in the Dynamic Crossover of Hydrated Lysozyme Powders“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 18, S. 10 992–10 999, 2016 (siehe S. 1, 14, 68, 75).
- [25] M. Sattig und M. Vogel, „Dynamic Crossovers and Stepwise Solidification of Confined Water: A ^2H NMR Study“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 5, S. 174–178, 2014 (siehe S. 1, 14, 15, 78, 96).
- [26] J. Swenson, H. Jansson und R. Bergman, „Relaxation Processes in Supercooled Confined Water and Implications for Protein Dynamics“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 96, S. 247 802, 2006 (siehe S. 1, 13, 14).
- [27] S. A. Lusceac, M. Rosenstihl, M. Vogel, C. Gainaru, A. Fillmer und R. Böhmer, „NMR and Dielectric Studies of Hydrated Collagen and Elastin: Evidence for a Delocalized Secondary Relaxation“, *J. Non-Cryst. Solids*, Jg. 357, S. 655–663, 2011 (siehe S. 1, 14).
- [28] S. Capaccioli, K. L. Ngai, S. Ancherbak, P. A. Rolla und N. Shinyashiki, „The Role of Primitive Relaxation in the Dynamics of Aqueous Mixtures, Nano-Confined Water and Hydrated Proteins“, *J. Non-Cryst. Solids*, Jg. 357, S. 641–654, 2011 (siehe S. 1, 14).
- [29] S. Capaccioli, K. L. Ngai, S. Ancherbak, M. Bertoldo, G. Ciampalini, M. S. Thayyil und L.-M. Wang, „The JG β -Relaxation in Water and Impact on the Dynamics of Aqueous Mixtures and Hydrated Biomolecules“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 151, Nr. 3, S. 034 504, 2019 (siehe S. 1, 8, 13, 14, 57, 65, 71, 166, 170).
- [30] W. F. Kuhs, C. Sippel, A. Falenty und T. C. Hansen, „Extent and Relevance of Stacking Disorder in Ice I_c “, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Jg. 109, S. 21 259–21 264, 2012 (siehe S. 2, 15, 57, 72, 170).
- [31] F. Pabst, J. Kraus, S. Kloth, E. Steinrücken, M. Kruteva, A. Radulescu, M. Vogel und T. Blochowicz, „Evidence of Supercoolable Nanoscale Water Clusters in an Amorphous Ionic Liquid Matrix“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 155, Nr. 17, S. 174 501, 2021 (siehe S. 2, 124, 144, 145, 148, 150, 159–161, 163, 165–167).
- [32] W. Jiang, Y. Wang und G. A. Voth, „Molecular Dynamics Simulation of Nanostructural Organization in Ionic Liquid/Water Mixtures“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 111, Nr. 18, S. 4812–4818, 2007 (siehe S. 2, 16, 124).
- [33] M. H. Kowsari und S. M. Torabi, „Molecular Dynamics Insights into the Nanoscale Structural Organization and Local Interaction of Aqueous Solutions of Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Nitrate“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 124, Nr. 32, S. 6972–6985, 2020 (siehe S. 2, 16).
- [34] A. Verma, J. P. Stoppelman und J. G. McDaniel, „Tuning Water Networks via Ionic Liquid/Water Mixtures“, *Int. J. Mol. Sci.*, Jg. 21, Nr. 2, S. 403, 2020 (siehe S. 2, 16).

- [35] H. Abe, T. Takekiyo, M. Shigemi, Y. Yoshimura, S. Tsuge, T. Hanasaki, K. Ohishi, S. Takata und J.-i. Suzuki, „Direct Evidence of Confined Water in Room-Temperature Ionic Liquids by Complementary use of Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 5, Nr. 7, S. 1175–1180, 2014 (siehe S. 2, 16, 124).
- [36] H. Abe, T. Takekiyo, Y. Yoshimura, K. Saihara und A. Shimizu, „Anomalous Freezing of Nano-Confined Water in Room-Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Nitrate“, *Chem. Phys. Chem.*, Jg. 17, Nr. 8, S. 1136–1142, 2016 (siehe S. 2, 16, 144).
- [37] H. Abe, T. Yamada und K. Shibata, „Dynamic Properties of Nano-Confined Water in an Ionic Liquid“, *J. Mol. Liq.*, Jg. 264, S. 54–57, 2018 (siehe S. 2, 16, 144, 149).
- [38] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno und B. Scrosati, „Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future,“ in *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, World Scientific, 2011, S. 129–137 (siehe S. 2, 15).
- [39] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon und C. A. Angell, „Energy Applications of Ionic Liquids“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 7, S. 232–250, 2014 (siehe S. 2, 15).
- [40] I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati und S. Passerini, „Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Jg. 55, Nr. 2, S. 500–513, 2016 (siehe S. 2, 15).
- [41] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda und K. Dokko, „Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices“, *Chem. Rev.*, Jg. 117, Nr. 10, S. 7190–7239, 2017 (siehe S. 2, 15).
- [42] T. Zhou, C. Gui, L. Sun, Y. Hu, H. Lyu, Z. Wang, Z. Song und G. Yu, „Energy Applications of Ionic Liquids: Recent Developments and Future Prospects“, *Chem. Rev.*, Jg. 123, Nr. 21, S. 12 170–12 253, 2023 (siehe S. 2, 15, 123).
- [43] A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif und E. Di Cola, „Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 111, Nr. 18, S. 4641–4644, 2007 (siehe S. 2, 15, 16, 123, 125, 134, 141, 142, 167, 168).
- [44] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani und R. Caminiti, „Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 3, Nr. 1, S. 27–33, 2012 (siehe S. 2, 15, 16, 123, 125, 134, 141, 142, 167).
- [45] S. Kloth, M. P. Bernhardt, N. F. van der Vegt und M. Vogel, „Coarse-Grained Model of a Nanoscale-Segregated Ionic Liquid for Simulations of Low-Temperature Structure and Dynamics“, *J. Phys.: Condens Matter*, Jg. 33, Nr. 20, S. 204 002, 2021 (siehe S. 2, 15).
- [46] J. N. A. Canongia Lopes und A. A. H. Pádua, „Nanostructural Organization in Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 110, Nr. 7, S. 3330–3335, 2006 (siehe S. 2, 15, 123, 125, 167).
- [47] S. Schneider, „Ionen- und Moleküldynamik in wässrigen Salzlösungen im Bulk und in Nanoporen,“ Dissertation, TU Darmstadt, 2022 (siehe S. 6, 61).
- [48] C. A. Angell und W. Sichina, „Thermodynamics of the Glass Transition: Empirical Aspects“, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, Jg. 279, Nr. 1, S. 53–67, 1976 (siehe S. 7).
- [49] D. Demuth, „Experimentelle Untersuchungen zur Dynamik in Protein-Lösungsmittel-Systemen,“ Dissertation, TU Darmstadt, 2019 (siehe S. 7, 23, 34, 44, 56).
- [50] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell und D. J. Plazek, „Nonexponential Relaxations in Strong and Fragile Glass Formers“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 99, S. 4201–4209, 1993 (siehe S. 7).
- [51] G. Adam und J. H. Gibbs, „On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 43, Nr. 1, S. 139–146, 1965 (siehe S. 7).
- [52] M. D. Ediger, C. A. Angell und S. R. Nagel, „Supercooled Liquids and Glasses“, *J. Phys. Chem.*, Jg. 100, Nr. 31, S. 13 200–13 212, 1996 (siehe S. 7, 129).
- [53] P. G. Debenedetti und F. H. Stillinger, „Supercooled Liquids and the Glass Transition“, *Nature*, Jg. 410, Nr. 6825, S. 259–267, 2001 (siehe S. 7).
- [54] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan und S. W. Martin, „Relaxation in Glass-forming Liquids and Amorphous Solids“, *J. App. Phys.*, Jg. 88, Nr. 6, S. 3113–3157, 2000 (siehe S. 7).

- [55] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und E. A. Rössler, „Dynamics of Supercooled Liquids and Glassy Solids“, *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, Jg. 3, Nr. 39, S. 191–267, 2001 (siehe S. 7, 20, 42, 43).
- [56] A. Cavagna, „Supercooled liquids for pedestrians“, *Phys. Rep.*, Jg. 476, Nr. 4-6, S. 51–124, 2009 (siehe S. 7, 14).
- [57] W. Götze, „The Essentials of the Mode-Coupling Theory for Glassy Dynamics“, *Condens. Matter Phys.*, 1998 (siehe S. 7).
- [58] K. Ngai und R. Rendell, „Cooperative Dynamics in Relaxation: A Coupling Model Perspective“, *J. Mol. Liq.*, Jg. 56, S. 199–214, 1993 (siehe S. 7).
- [59] K. Ngai, „Relation between some Secondary Relaxations and the α Relaxations in Glass-Forming Materials according to the Coupling Model“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 109, Nr. 16, S. 6982–6994, 1998 (siehe S. 7).
- [60] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai und P. G. Wolynes, „Scaling Concepts for the Dynamics of Viscous Liquids Near an Ideal Glassy State“, *Phys. Rev. A*, Jg. 40, Nr. 2, S. 1045, 1989 (siehe S. 7).
- [61] G. P. Johari und M. Goldstein, „Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 53, Nr. 6, S. 2372–2388, 1970 (siehe S. 8).
- [62] M. Vogel und E. A. Rössler, „On the Nature of Slow β -Process in Simple Glass Formers: A ^2H NMR Study“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 104, Nr. 18, S. 4285–4287, 2000 (siehe S. 8, 137, 138, 143).
- [63] M. Vogel, „ ^2H -NMR-Untersuchung der Sekundärrelaxation in organischen Glasbildnern“, Dissertation, Universität Bayreuth, 2000 (siehe S. 8).
- [64] P. Lunkenheimer, R. Wehn, T. Riegger und A. Loidl, „Excess Wing in the Dielectric Loss of Glass Formers: Further Evidence for a β -Relaxation“, *J. Non-Cryst. Solids*, Jg. 307, S. 336–344, 2002 (siehe S. 8).
- [65] C. Gainaru, R. Kahlau, E. A. Rössler und R. Böhmer, „Evolution of Excess Wing and β -Process in Simple Glass Formers“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 131, Nr. 18, 2009 (siehe S. 8, 119).
- [66] X.-F. Pang, *Water: Molecular Structure and Properties*. World Scientific, 2014 (siehe S. 8).
- [67] L. G. M. Pettersson, R. H. Henchman und A. Nilsson, „Water– The Most Anomalous Liquid“, *Chem. Rev.*, Jg. 116, Nr. 13, S. 7459–7462, 2016 (siehe S. 8).
- [68] P. G. Debenedetti, „Supercooled and Glassy Water“, *J. Phys.: Condens. Matter*, Jg. 15, R1669–R1726, 2003 (siehe S. 8, 9).
- [69] F. Mallamace, C. Branca, M. Broccio, C. Corsaro, C.-Y. Mou und S.-H. Chen, „The Anomalous Behavior of the Density of Water in the Range $30\text{ K} < T < 373\text{ K}$ “, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Jg. 104, Nr. 47, S. 18 387–18 391, 2007 (siehe S. 8).
- [70] C. G. Salzmann, „Advances in the Experimental Exploration of Waters Phase Diagram“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 150, Nr. 6, 2019 (siehe S. 8).
- [71] T. C. Hansen, „The Everlasting Hunt for New Ice Phases“, *Nature Commun.*, Jg. 12, Nr. 1, S. 3161, 2021 (siehe S. 8).
- [72] R. Speedy und C. Angell, „Isothermal Compressibility of Supercooled Water and Evidence for a Thermodynamic Singularity at -45°C “, *J. Chem. Phys.*, Jg. 65, Nr. 3, S. 851–858, 1976 (siehe S. 8).
- [73] H. Pathak, A. Späh, N. Esmaeilidoost, J. A. Sellberg, K. H. Kim, F. Perakis, K. Amann-Winkel, M. Ladd-Parada, J. Koliyadu, T. J. Lane, C. Yang, H. T. Lemke, A. R. Oggenfuss, P. J. M. Johnson, Y. Deng, S. Zerdane, R. Mankowsky, P. Beaud und A. Nilsson, „Enhancement and Maximum in the Isobaric Specific-Heat Capacity Measurements of Deeply Supercooled Water using Ultrafast Calorimetry“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Jg. 118, Nr. 6, e2018379118, 2021 (siehe S. 8).
- [74] G. Johari, A. Hallbrucker und E. Mayer, „The Glass-Liquid Transition of Hyperquenched Water“, *Nature*, Jg. 330, Nr. 6148, S. 552–553, 1987 (siehe S. 9, 11).
- [75] A. Hallbrucker, E. Mayer und G. Johari, „Glass-Liquid Transition and the Enthalpy of Devitrification of Annealed Vapor-Deposited Amorphous Solid Water: a Comparison with Hyperquenched Glassy Water“, *J. Phys. Chem.*, Jg. 93, Nr. 12, S. 4986–4990, 1989 (siehe S. 9, 113).

- [76] K. H. Kim, K. Amann-Winkel, N. Giovambattista, A. Späh, F. Perakis, H. Pathak, M. L. Parada, C. Yang, D. Mariedahl, T. Eklund, T. J. Lane, S. You, S. Jeong, M. Weston, J. H. Lee, I. Eom, M. Kim, J. Park, S. H. Chun, P. H. Poole und A. Nilsson, „Experimental observation of the liquid-liquid transition in bulk supercooled water under pressure“, *Science*, Jg. 370, Nr. 6519, S. 978–982, 2020 (siehe S. 9).
- [77] R. J. Speedy, „Stability Limit Conjecture. An Interpretation of the Properties of Water“, *J. Phys. Chem.*, Jg. 86, Nr. 6, S. 982–991, 1982 (siehe S. 9).
- [78] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino und H. E. Stanley, „Singularity-Free Interpretation of the Thermodynamics of Supercooled Water“, *Phys. Rev. E*, Jg. 53, Nr. 6, S. 6144, 1996 (siehe S. 9).
- [79] J. C. Palmer, P. H. Poole, F. Sciortino und P. G. Debenedetti, „Advances in Computational Studies of the Liquid–Liquid Transition in Water and Water-Like Models“, *Chem. Rev.*, Jg. 118, Nr. 18, S. 9129–9151, 2018 (siehe S. 9).
- [80] P. G. Debenedetti, F. Sciortino und G. H. Zerze, „Second Critical Point in Two Realistic Models of Water“, *Science*, Jg. 369, Nr. 6501, S. 289–292, 2020 (siehe S. 9).
- [81] C. A. Angell, „Insights into Phases of Liquid Water from Study of its Unusual Glass-Forming Properties“, *Science*, Jg. 319, Nr. 5863, S. 582–587, 2008 (siehe S. 9, 11).
- [82] M. Weigler, „Untersuchung der lokalen und langreichweitigen Wasserdynamik in eingeschränkten Geometrien“, Dissertation, TU Darmstadt, 2020 (siehe S. 9, 60, 61, 94, 178).
- [83] K. Amann-Winkel, R. Böhmer, F. Fujara, C. Gainaru, B. Geil und T. Loerting, „Colloquium: Waters Controversial Glass Transitions“, *Rev. Mod. Phys.*, Jg. 88, Nr. 1, S. 011 002, 2016 (siehe S. 10).
- [84] H. Tanaka, „Liquid–Liquid Transition and Polyamorphism“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 153, Nr. 13, 2020 (siehe S. 10).
- [85] O. Mishima, L. Calvert und E. Whalley, „An Apparently First-Order Transition between Two Amorphous Phases of Ice Induced by Pressure“, *Nature*, Jg. 314, Nr. 6006, S. 76–78, 1985 (siehe S. 10).
- [86] E. H. Hardy, A. Zygar, M. D. Zeidler, M. Holz und F. D. Sacher, „Isotope Effect on the Translational and Rotational Motion in Liquid Water and Ammonia“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 114, Nr. 7, S. 3174–3181, 2001 (siehe S. 10, 11, 148, 149, 174).
- [87] J. Qvist, C. Mattea, E. P. Sunde und B. Halle, „Rotational Dynamics in Supercooled Water from Nuclear Spin Relaxation and Molecular Simulations“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 136, Nr. 20, S. 204 505, 2012 (siehe S. 10, 11, 13, 69, 70, 114).
- [88] K. Amann-Winkel, C. Gainaru, P. H. Handle, M. Seidl, H. Nelson, R. Böhmer und T. Loerting, „Water’s Second Glass Transition“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Jg. 110, Nr. 44, S. 17 720–17 725, 2013 (siehe S. 10, 11, 13, 74, 114, 119, 179).
- [89] Y. Xu, N. G. Petrik, R. S. Smith, B. D. Kay und G. A. Kimmel, „Growth Rate of Crystalline Ice and the Diffusivity of Supercooled Water from 126 to 262 K“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Jg. 113, Nr. 52, S. 14 921–14 925, 2016 (siehe S. 10, 11, 69–71).
- [90] J. Teixeira und M.-C. Bellissent-Funel, „Dynamics of Water studied by Neutron Scattering“, *J. Phys.: Condens. Matter*, Jg. 2, Nr. S, SA105, 1990 (siehe S. 11).
- [91] L. Korson, W. Drost-Hansen und F. J. Millero, „Viscosity of Water at Various Temperatures“, *J. Phys. Chem.*, Jg. 73, Nr. 1, S. 34–39, 1969 (siehe S. 11).
- [92] J. S. Hansen, A. Kisliuk, A. P. Sokolov und C. Gainaru, „Identification of Structural Relaxation in the Dielectric Response of Water“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 116, Nr. 23, S. 237 601, 2016 (siehe S. 11).
- [93] K. Ito, C. T. Moynihan und C. A. Angell, „Thermodynamic Determination of Fragility in Liquids and a Fragile-to-Strong Liquid Transition in Water“, *Nature*, Jg. 398, Nr. 6727, S. 492–495, 1999 (siehe S. 11).
- [94] C. Gainaru, A. L. Agapov, V. Fuentes-Landete, K. Amann-Winkel, H. Nelson, K. W. Köster, A. I. Kolesnikov, V. N. Novikov, R. Richert, R. Böhmer, T. Loerting und A. P. Sokolov, „Anomalous Large Isotope Effect in the Glass Transition of Water“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Jg. 111, Nr. 49, S. 17 402–17 407, 2014 (siehe S. 11).

- [95] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino und H. E. Stanley, „Relation between the Widom Line and the Dynamic Crossover in Systems with a Liquid–Liquid Phase Transition“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Jg. 102, Nr. 46, S. 16 558–16 562, 2005 (siehe S. 11).
- [96] I. Kohl, L. Bachmann, E. Mayer, A. Hallbrucker und T. Loerting, „Glass Transition in Hyperquenched Water?“ *Nature*, Jg. 435, Nr. 7041, E1–E1, 2005 (siehe S. 11).
- [97] M. Seidl, M. S. Elsaesser, K. Winkel, G. Zifferer, E. Mayer und T. Loerting, „Volumetric Study Consistent with a Glass-to-Liquid Transition in Amorphous Ices Under Pressure“, *Phys. Rev. B*, Jg. 83, Nr. 10, S. 100 201, 2011 (siehe S. 11).
- [98] V. Velikov, S. Borick und C. Angell, „The Glass Transition of Water, based on Hyperquenching Experiments“, *Science*, Jg. 294, Nr. 5550, S. 2335–2338, 2001 (siehe S. 11).
- [99] J. Qvist, H. Schober und B. Halle, „Structural Dynamics of Supercooled Water from Quasielastic Neutron Scattering and Molecular Simulations“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 134, Nr. 14, 2011 (siehe S. 11).
- [100] S. A. McCartney und V. Sadtchenko, „Fast Scanning Calorimetry Studies of the Glass Transition in Doped Amorphous Solid Water: Evidence for the Existence of a Unique Vicinal Phase“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 138, Nr. 8, 2013 (siehe S. 11).
- [101] J. Shephard und C. Salzmann, „Molecular Reorientation Dynamics govern the Glass Transitions of the Amorphous Ices“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 7, Nr. 12, S. 2281–2285, 2016 (siehe S. 11).
- [102] F. Perakis, K. Amann-Winkel, F. Lehmkuhler, M. Sprung, D. Mariedahl, J. A. Sellberg, H. Pathak, A. Späh, F. Cavalca, D. Schlesinger, A. Ricci, A. Jain, B. Massani, F. Aubree, C. J. Benmore, T. Loerting, G. Grübel, L. G. M. Pettersson und A. Nilsson, „Diffusive Dynamics during the High-to-Low Density Transition in Amorphous Ice“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Jg. 114, Nr. 31, S. 8193–8198, 2017 (siehe S. 11).
- [103] R. S. Smith und B. D. Kay, „The Existence of Supercooled Liquid Water at 150 K“, *Nature*, Jg. 398, Nr. 6730, S. 788–791, 1999 (siehe S. 11).
- [104] R. Horstmann, L. Hecht, S. Kloth und M. Vogel, „Structural and Dynamical Properties of Liquids in Confinements: A Review of Molecular Dynamics Simulation Studies“, *Langmuir*, Jg. 38, Nr. 21, S. 6506–6522, 2022 (siehe S. 12).
- [105] M. Vogel, „NMR Studies on Simple Liquids in Confinement“, *Eur. Phys. J. Special Topics*, Jg. 189, S. 47–64, 2010 (siehe S. 12, 15).
- [106] D. Morineau, Y. Xia und C. Alba-Simionesco, „Finite-Size and Surface Effects on the Glass Transition of Liquid Toluene Confined in Cylindrical Mesopores“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 117, Nr. 19, S. 8966–8972, 2002 (siehe S. 12).
- [107] D. Sappelt und J. Jackle, „The Cooperativity Length in Models for the Glass Transition“, *J. Phys. A*, Jg. 26, Nr. 24, S. 7325, 1993 (siehe S. 12).
- [108] R. Richert, „Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids“, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Jg. 62, S. 65–84, 2011 (siehe S. 12).
- [109] J. Swenson und S. Cervený, „Dynamics of Deeply Supercooled Interfacial Water“, *J. Phys.: Condens. Matter*, Jg. 27, S. 033 102, 2015 (siehe S. 12, 14, 57, 65, 68, 69, 170).
- [110] H. Jansson und J. Swenson, „The Protein Glass Transition as measured by Dielectric Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry“, *Biochim. Biophys. Acta*, Jg. 1804, Nr. 1, S. 20–26, 2010 (siehe S. 13).
- [111] M. Vogel, „Origins of Apparent Fragile-to-Strong Transitions of Protein Hydration Waters“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 101, S. 225 701, 2008 (siehe S. 13, 14, 78, 118).
- [112] S. Cervený, G. A. Schwartz, A. Alegria, R. Bergman und J. Swenson, „Water Dynamics in n-Propylene Glycol Aqueous Solutions“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 124, Nr. 19, 2006 (siehe S. 13).
- [113] H. Jansson und J. Swenson, „Dynamics of Water in Molecular Sieves by Dielectric Spectroscopy“, *Eur. Phys. J. E*, Jg. 12, S. 51–54, 2003 (siehe S. 13).
- [114] J. Swenson, H. Jansson, W. Howells und S. Longeville, „Dynamics of Water in a Molecular Sieve by Quasielastic Neutron Scattering“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 122, Nr. 8, 2005 (siehe S. 13).

- [115] C. Lederle, M. Sattig und M. Vogel, „Effects of Partial Crystallization on the Dynamics of Water in Mesoporous Silica“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 122, S. 15 427–15 434, 2018 (siehe S. 13, 14, 61, 74, 97, 105, 119).
- [116] V. Schiller, K. Knippen, A. Loidl, P. Lunkenheimer, D. Volkmer und M. Vogel, „²H NMR Studies on the Dynamics of Supercooled Water in a Metal-Organic Framework“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 159, Nr. 3, 2023 (siehe S. 13, 14, 70, 77, 106, 118, 175).
- [117] S. Pawlus, S. Khodadadi und A. P. Sokolov, „Conductivity in Hydrated Proteins: No Signs of the Fragile-to-Strong Crossover“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 100, S. 108 103, 2008 (siehe S. 13).
- [118] W. Doster, S. Busch, A. M. Gaspar, M. S. Appavou, J. Wuttke und H. Scheer, „Dynamical Transition of Protein-Hydration Water“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 104, S. 098 101, 2010 (siehe S. 13).
- [119] S. Cervený, A. Alegria und J. Colmenero, „Comment on Pressure Dependence of Fragile-to-Strong Transition and a Possible Second Critical Point in Supercooled Confined Water“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 97, S. 189 802, 2006 (siehe S. 14).
- [120] J. K. H. Fischer, P. Sippel, D. Denysenko, P. Lunkenheimer, D. Volkmer und A. Loidl, „Supercooled Water Confined in a Metal-Organic Framework“, *Commun. Phys.*, Jg. 3, S. 1–9, 2020 (siehe S. 14, 58).
- [121] S. Capaccioli und K. L. Ngai, „Resolving the Controversy on the Glass Transition Temperature of Water“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 135, S. 104 504, 2011 (siehe S. 14).
- [122] M. Sattig, S. Reutter, F. Fujara, M. Werner, G. Buntkowsky und M. Vogel, „NMR studies on the Temperature-Dependent Dynamics of Confined Water“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 16, S. 19 229–19 240, 2014 (siehe S. 14, 67, 76, 95, 97, 151).
- [123] N. Roussanova, M. A. Alam, S. Townrow, D. Kilburn, P. E. Sokol, R. Guillet-Nicolas und F. Kleitz, „A Nano-Scale Free Volume Perspective on the Glass Transition of Supercooled Water in Confinement“, *New J. Phys.*, Jg. 16, S. 103 030, 2014 (siehe S. 14).
- [124] Y. Beilinson, V. Schiller, J. Regentin, J. H. Melillo, A. Greenbaum, T. Antropova, S. Cervený, M. Vogel und Y. Feldman, „The Nature of the Low-Temperature Crossover of Water in Hard Confinement“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 127, Nr. 22, S. 5128–5140, 2023 (siehe S. 14, 118).
- [125] S. Sudo, S. Tsubotani, M. Shimomura, N. Shinyashiki und S. Yagihara, „Dielectric Study of the α and β Processes in Supercooled Ethylene Glycol Oligomer-Water Mixtures“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 121, S. 7332–7340, 2004 (siehe S. 14, 71, 166).
- [126] S. Capaccioli, K. L. Ngai und N. Shinyashiki, „The Johari-Goldstein β -Relaxation of Water“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 111, S. 8197–8209, 2007 (siehe S. 14, 71, 166).
- [127] S. Cervený, Á. Alegria und J. Colmenero, „Universal Features of Water Dynamics in Solutions of Hydrophilic Polymers, Biopolymers, and Small Glass-Forming Materials“, *Phys. Rev. B*, Jg. 77, S. 031 803, 2008 (siehe S. 14, 71, 166, 170).
- [128] U. Ciesla und F. Schüth, „Ordered Mesoporous Materials“, *Micropor. Mesopor. Mat.*, Jg. 27, Nr. 2-3, S. 131–149, 1999 (siehe S. 14).
- [129] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto und K. Tsutsumi, „Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology“, *Micropor. Mesopor. Mat.*, Jg. 27, Nr. 2-3, S. 207–216, 1999 (siehe S. 14).
- [130] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka und G. D. Stucky, „Tri-block Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores“, *Science*, Jg. 279, Nr. 5350, S. 548–552, 1998 (siehe S. 14, 59).
- [131] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel und P. Fouquet, „Thermodynamic, Structural, and Dynamic Properties of Supercooled Water Confined in Mesoporous MCM-41 Studied with Calorimetric, Neutron Diffraction, and Neutron Spin Echo Measurements“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 129, S. 054 702, 2008 (siehe S. 14).
- [132] N. Pérez-Hernández, T. Q. Luong, M. Febles, C. Marco, H.-H. Limbach, M. Havenith, C. Pérez, M. V. Roux, R. Pérez und J. D. Martín, „The Mobility of Water Molecules through Hydrated Pores“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 116, Nr. 17, S. 9616–9630, 2012 (siehe S. 14).

- [133] A. Vyalikh, T. Emmler, B. Grünberg, Y. Xu, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach und G. Buntkowsky, „Hydrogen Bonding of Water Confined in Controlled-Pore Glass 10–75 Studied by ^1H -Solid State NMR“, *Z. Phys. Chem.*, Jg. 221, S. 155–168, 2007 (siehe S. 14).
- [134] J. Sjöström, J. Swenson, R. Bergman und S. Kittaka, „Investigating Hydration Dependence of Dynamics of Confined Water: Monolayer, Hydration Water and Maxwell-Wagner Processes“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 128, S. 154503, 2008 (siehe S. 14, 58, 64).
- [135] M. Weigler, M. Brodrecht, G. Buntkowsky und M. Vogel, „Reorientation of Deeply Cooled Water in Mesoporous Silica: NMR Studies of the Pore-Size Dependence“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 123, S. 2123–2134, 2019 (siehe S. 14, 15, 59–62, 67–69, 72, 74, 76, 78–80, 86, 89–95, 97, 102, 109, 114, 115, 170, 177–179).
- [136] M. Weigler, E. Winter, B. Kresse, M. Brodrecht, G. Buntkowsky und M. Vogel, „Static Field Gradient NMR Studies of Water Diffusion in Mesoporous Silica“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 22, S. 13989–13998, 2020 (siehe S. 14, 60).
- [137] S. A. Yamada, S. T. Thung, W. H. Thompson und M. D. Fayer, „Effects of Pore Size on Water Dynamics in Mesoporous Silica“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 152, S. 154704, 2020 (siehe S. 14, 16).
- [138] G. Buntkowsky und M. Vogel, „Small Molecules, Non-Covalent Interactions, and Confinement“, *Molecules*, Jg. 25, S. 3311, 2020 (siehe S. 14).
- [139] M. Weigler, M. Brodrecht, H. Breitzke, F. Dietrich, M. Sattig, G. Buntkowsky und M. Vogel, „ ^2H NMR Studies on Water Dynamics in Functionalized Mesoporous Silica“, *Z. Phys. Chem.*, Jg. 232, Nr. 7–8, S. 1041, 2018 (siehe S. 14, 96, 117).
- [140] J. Deschamps, F. Audonnet, N. Brodie-Linder, M. Schoeffel und C. Alba-Simionesco, „A Thermodynamic Limit of the Melting/Freezing Processes of Water under Strongly Hydrophobic Nanoscopic Confinement“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 12, S. 1440–1443, 2010 (siehe S. 14).
- [141] S. Jayanthi, S. Kababya, A. Schmidt und S. Vega, „Deuterium MAS NMR and Local Molecular Dynamic Model to Study Adsorption–Desorption Kinetics of a Dipeptide at the Inner Surfaces of SBA-15“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 120, Nr. 5, S. 2797–2806, 2016 (siehe S. 14).
- [142] S. Jayanthi, M. Werner, Y. Xu, G. Buntkowsky und S. Vega, „Restricted Dynamics of a Deuterated Linker Grafted on SBA-15 Revealed by Deuterium MAS NMR“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 117, Nr. 25, S. 13114–13121, 2013 (siehe S. 14).
- [143] B. Malfait, A. Moréac, A. Jani, R. Lefort, P. Huber, M. Fröba und D. Morineau, „Structure of Water at Hydrophilic and Hydrophobic Interfaces: Raman Spectroscopy of Water Confined in Periodic Mesoporous (Organo) Silicas“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 126, Nr. 7, S. 3520–3531, 2022 (siehe S. 14).
- [144] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel und P. Fouquet, „Thermodynamic, Structural, and Dynamic Properties of Supercooled Water Confined in Mesoporous MCM-41 studied with Calorimetric, Neutron Diffraction, and Neutron Spin Echo Measurements“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 129, Nr. 5, 2008 (siehe S. 14).
- [145] S. Jähnert, F. Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff und G. H. Findenegg, „Melting and Freezing of Water in Cylindrical Nanopores“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 10, S. 6039–6051, 2008 (siehe S. 15, 62).
- [146] R. Denoyel und R. Pellenq, „Simple Phenomenological Models for Phase Transitions in a Confined Geometry. 1: Melting and Solidification in a Cylindrical Pore“, *Langmuir*, Jg. 18, Nr. 7, S. 2710–2716, 2002 (siehe S. 15).
- [147] S. Sen, S. H. Risbud und M. H. Bartl, „Thermodynamic and Kinetic Transitions of Liquids in Nanoconfinement“, *Acc. Chem. Res.*, Jg. 53, Nr. 12, S. 2869–2878, 2020 (siehe S. 15).
- [148] T. L. Malkin, B. J. Murray, C. G. Salzmann, V. Molinero, S. J. Pickering und T. F. Whale, „Stacking Disorder in Ice I“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 17, S. 60–76, 2015 (siehe S. 15, 57, 72).
- [149] E. B. Moore, J. T. Allen und V. Molinero, „Liquid-Ice Coexistence below the Melting Temperature for Water Confined in Hydrophilic and Hydrophobic Nanopores“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 116, S. 7507–7514, 2012 (siehe S. 15, 72).
- [150] K. Domin, K.-Y. Chan, H. Yung, K. E. Gubbins, M. Jarek, A. Sterczynska und M. Sliwinski-Bartowiak, „Structure of Ice in Confinement: Water in Mesoporous Carbons“, *J. Chem. Eng. Data*, Jg. 61, S. 4252–4260, 2016 (siehe S. 15, 72).

- [151] Y. Yao, V. Fella, W. Huang, K. A. I. Zhang, K. Landfester, H.-J. Butt, M. Vogel und G. Floudas, „Crystallization and Dynamics of Water Confined in Model Mesoporous Silica Particles: Two Ice Nuclei and Two Fractions of Water“, *Langmuir*, Jg. 35, S. 5890–5901, 2019 (siehe S. 15, 49, 61, 74).
- [152] Y. Suzuki, M. Steinhart, R. Graf, H.-J. Butt und G. Floudas, „Dynamics of Ice/Water Confined in Nanoporous Alumina“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 119, Nr. 46, S. 14 814–14 820, 2015 (siehe S. 15, 49, 74, 119).
- [153] T. Pal, C. Beck, D. Lessnich und M. Vogel, „Effects of Silica Surfaces on the Structure and Dynamics of Room-Temperature Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Simulation Study“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 122, Nr. 1, S. 624–634, 2018 (siehe S. 15).
- [154] V. Schiller und M. Vogel, „Ice-Water Equilibrium in Nanoscale Confinement“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 132, Nr. 1, S. 016 201, 2024 (siehe S. 15, 36, 103).
- [155] J. Sangoro, C. Iacob, A. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa, A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner und F. Kremer, „Electrical Conductivity and Translational Diffusion in the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 128, Nr. 21, S. 214 509, 2008 (siehe S. 15).
- [156] J. R. Sangoro, A. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa und F. Kremer, „Charge Transport and Mass Transport in Imidazolium-Based Ionic Liquids“, *Phys. Rev. E*, Jg. 77, Nr. 5, S. 051 202, 2008 (siehe S. 15).
- [157] P. J. Griffin, A. P. Holt, K. Tsunashima, J. R. Sangoro, F. Kremer und A. P. Sokolov, „Ion Transport and Structural Dynamics in Homologous Ammonium and Phosphonium-Based Room Temperature Ionic Liquids“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 142, Nr. 8, S. 084 501, 2015 (siehe S. 15).
- [158] O. Russina, M. Beiner, C. Pappas, M. Russina, V. Arrighi, T. Unruh, C. L. Mullan, C. Hardacre und A. Triolo, „Temperature Dependence of the Primary Relaxation in 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Bis {(trifluoromethyl) sulfonyl} imide“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 113, Nr. 25, S. 8469–8474, 2009 (siehe S. 15).
- [159] A. Rivera, A. Brodin, A. Pugachev und E. A. Rössler, „Orientational and Translational Dynamics in Room Temperature Ionic Liquids“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 126, Nr. 11, S. 114 503, 2007 (siehe S. 15, 16, 136, 138, 139).
- [160] A. Rivera und E. A. Rössler, „Evidence of Secondary Relaxations in the Dielectric Spectra of Ionic Liquids“, *Phys. Rev. B*, Jg. 73, Nr. 21, S. 212 201, 2006 (siehe S. 15, 16, 136–139).
- [161] T. Pal und M. Vogel, „On the Relevance of Electrostatic Interactions for the Structural Relaxation of Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Simulation Study“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 150, Nr. 12, S. 124 501, 2019 (siehe S. 15).
- [162] F. Pabst, J. Gabriel, P. Weigl und T. Blochowicz, „Molecular Dynamics of Supercooled Ionic Liquids Studied by Light Scattering and Dielectric Spectroscopy“, *Chem. Phys.*, Jg. 494, S. 103–110, 2017 (siehe S. 15).
- [163] J. R. Sangoro, C. Iacob, A. L. Agapov, Y. Wang, S. Berdzinski, H. Rexhausen, V. Strehmel, C. Friedrich, A. P. Sokolov und F. Kremer, „Decoupling of Ionic Conductivity from Structural Dynamics in Polymerized Ionic Liquids“, *Soft Matter*, Jg. 10, Nr. 20, S. 3536–3540, 2014 (siehe S. 15).
- [164] J. R. Sangoro, C. Iacob, A. Serghei, C. Friedrich und F. Kremer, „Universal Scaling of Charge Transport in Glass-Forming Ionic Liquids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 11, Nr. 6, S. 913–916, 2009 (siehe S. 15).
- [165] P. J. Griffin, A. L. Agapov, A. Kisliuk, X.-G. Sun, S. Dai, V. N. Novikov und A. P. Sokolov, „Decoupling Charge Transport from the Structural Dynamics in Room Temperature Ionic Liquids“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 135, Nr. 11, S. 114 509, 2011 (siehe S. 15).
- [166] R. C. Remsing, Z. Liu, I. Sergeev und G. Moyna, „Solvation and Aggregation of N, N'-dialkylimidazolium Ionic Liquids: A Multinuclear NMR Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation Study“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 112, Nr. 25, S. 7363–7369, 2008 (siehe S. 15).
- [167] S. S. Sarangi, W. Zhao, F. Müller-Plathe und S. Balasubramanian, „Correlation between Dynamic Heterogeneity and Local Structure in a Room-Temperature Ionic Liquid: A Molecular Dynamics Study of [bmim][PF₆]⁺“, *Chem. Phys. Chem.*, Jg. 11, Nr. 9, S. 2001–2010, 2010 (siehe S. 15).

- [168] A. Weyman, M. Bier, C. Holm und J. Smiatek, „Microphase Separation and the Formation of Ion Conductivity Channels in Poly(Ionic Liquid)s: A Coarse-Grained Molecular Dynamics Study“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 148, Nr. 19, S. 193824, 2018 (siehe S. 15, 123, 125, 167).
- [169] J. Liu, J. A. L. Willcox und H. J. Kim, „Heterogeneous Dynamics of Ionic Liquids: A Four-Point Time Correlation Function Approach“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 148, Nr. 19, S. 193830, 2018 (siehe S. 15).
- [170] K. Usui, J. Hunger, M. Bonn und M. Sulpizi, „Dynamical Heterogeneities of Rotational Motion in Room Temperature Ionic Liquids Evidenced by Molecular Dynamics Simulations“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 148, Nr. 19, S. 193811, 2018 (siehe S. 15).
- [171] H. V. R. Annapureddy, H. K. Kashyap, P. M. De Bise und C. J. Margulis, „What is the Origin of the Prepeak in the X-Ray Scattering of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids?“ *J. Phys. Chem. B*, Jg. 114, Nr. 50, S. 16838–16846, 2010 (siehe S. 15, 16, 134).
- [172] C. Hardacre, J. D. Holbrey, C. L. Mullan, T. G. A. Youngs und D. T. Bowron, „Small Angle Neutron Scattering from 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids ([C_nmim][PF₆], n=4, 6, and 8)“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 133, Nr. 7, S. 074510, 2010 (siehe S. 15, 16, 134, 141, 142).
- [173] M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe und O. Yamamuro, „Heterogeneous Slow Dynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Neutron Spin Echo“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 117, Nr. 9, S. 2773–2781, 2013 (siehe S. 15).
- [174] M. Kofu, M. Tyagi, Y. Inamura, K. Miyazaki und O. Yamamuro, „Quasielastic Neutron Scattering Studies on Glass-Forming Ionic Liquids with Imidazolium Cations“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 143, Nr. 23, S. 234502, 2015 (siehe S. 15, 16, 134).
- [175] F. Pabst, J. Gabriel und T. Blochowicz, „Mesoscale Aggregates and Dynamic Asymmetry in Ionic Liquids—Evidence from Depolarized Dynamic Light Scattering“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 10, S. 2130–2134, 2019 (siehe S. 15, 133).
- [176] T. Endo und S. Sen, „Ionic Dynamics in [C₄mim]NTf₂ in the Glassy and Liquid States: Results from ¹³C and ¹H NMR Spectroscopy“, *J. Chem. Phys. B*, Jg. 118, Nr. 51, S. 14888–14898, 2014 (siehe S. 16, 128, 137).
- [177] M. Imanari, M. Nakakoshi, H. Sen und K. Nishikawa, „¹H NMR Study on the Reorientational Dynamics of an Ionic Liquid, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide, Accompanied with Phase Transitions“, *Chem. Phys. Lett.*, Jg. 459, Nr. 1-6, S. 89–93, 2008 (siehe S. 16).
- [178] M. Imanari, H. Tsuchiya, H. Seki, K. Nishikawa und M. Tashiro, „Characterization of the Molecular Reorientational Dynamics of the Neat Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide in the Super Cooled State Using ¹H and ¹³C NMR Spectroscopy“, *Magn. Reson. Chem.*, Jg. 47, Nr. 1, S. 67–70, 2009 (siehe S. 16).
- [179] G. Jarosz, M. Mierzwa, J. Ziolo, M. Paluch, H. Shirota und K. L. Ngai, „Glass Transition Dynamics of Room-Temperature Ionic Liquid 1-Methyl-3-Trimethylsilylmethylimidazolium Tetrafluoroborate“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 115, Nr. 44, S. 12709–12716, 2011 (siehe S. 16, 136, 137, 139).
- [180] M. T. Viciosa, H. P. Diogo und J. M. Ramos, „The Ionic Liquid BmimBr: A Dielectric and Thermal Characterization“, *RSC Adv.*, Jg. 3, Nr. 16, S. 5663–5672, 2013 (siehe S. 16, 136, 137, 139).
- [181] C. Krause, J. R. Sangoro, C. Iacob und F. Kremer, „Charge Transport and Dipolar Relaxations in Imidazolium-Based Ionic Liquids“, *J. Chem. Phys. B*, Jg. 114, S. 382–386, 2010 (siehe S. 16, 136–140, 143).
- [182] A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Gonzalez und H. Grimm, „Relaxation Processes in Room Temperature Ionic Liquids: The Case of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Hexafluorophosphate“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 109, Nr. 46, S. 22061–22066, 2005 (siehe S. 16).
- [183] T. A. Lima, Z. Li, M. Tyagi, M. C. C. Ribeiro und Y. Z., „Spatial and Thermal Signature of α and β Relaxations in Glassy and Glacial Aliphatic Ionic Liquids“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 150, Nr. 14, S. 144506, 2019 (siehe S. 16).

- [184] T. Endo, S. Widgeon, P. Yu, S. Sen und K. Nishikawa, „Cation and Anion Dynamics in Supercooled and Glassy States of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate: Results from ^{13}C , ^{31}P and ^{19}F NMR Spectroscopy“, *Phys. Rev. B*, Jg. 85, Nr. 5, S. 054 307, 2012 (siehe S. 16).
- [185] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. Padua und V. Majer, „Density and Viscosity of Several Pure and Water-Saturated Ionic Liquids“, *Green Chem.*, Jg. 8, Nr. 2, S. 172–180, 2006 (siehe S. 16).
- [186] P. Sippel, V. Dietrich, D. Reuter, M. Aumüller, P. Lunkenheimer, A. Loidl und S. Krohns, „Impact of Water on the Charge Transport of a Glass-Forming Ionic Liquid“, *J. Mol. Liq.*, Jg. 223, S. 635–642, 2016 (siehe S. 16, 17).
- [187] O. Palumbo, F. Trequattrini, J.-B. Brubach, P. Roy und A. Paolone, „Crystallization of Mixtures of Hydrophilic Ionic Liquids and Water: Evidence of Microscopic Inhomogeneities“, *J. Colloid Interface Sci.*, Jg. 552, S. 43–50, 2019 (siehe S. 16).
- [188] J. Vila, P. Gines, E. Rilo, O. Cabeza und L. Varela, „Great Increase of the Electrical Conductivity of Ionic Liquids in Aqueous Solutions“, *Fluid Phase Equilib.*, Jg. 247, Nr. 1-2, S. 32–39, 2006 (siehe S. 16).
- [189] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker und R. D. Rogers, „Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation“, *Green Chem.*, Jg. 3, Nr. 4, S. 156–164, 2001 (siehe S. 16, 123, 130).
- [190] M. Klähn, C. Stüüber, A. Seduraman und P. Wu, „What determines the Miscibility of Ionic Liquids with Water? Identification of the underlying Factors to enable a Straightforward Prediction“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 114, Nr. 8, S. 2856–2868, 2010 (siehe S. 16, 144).
- [191] H. E. Bailey, Y.-L. Wang und M. D. Fayer, „The Influence of Hydrophilicity on the Orientational Dynamics and Structures of Imidazolium-Based Ionic Liquid/Water Binary Mixtures“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 149, Nr. 4, S. 044 501, 2018 (siehe S. 16).
- [192] C. E. Bernardes, M. E. Minas da Piedade und J. N. Canongia Lopes, „The Structure of Aqueous Solutions of a Hydrophilic Ionic Liquid: The Full Concentration Range of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate and Water“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 115, Nr. 9, S. 2067–2074, 2011 (siehe S. 16).
- [193] J. Kausteklis, M. Talaikis, V. Aleksa und V. Balevicius, „Raman Spectroscopy Study of Water Confinement in Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Nitrate“, *J. Mol. Liq.*, Jg. 271, S. 747–755, 2018 (siehe S. 16, 124).
- [194] J. Gao und N. J. Wagner, „Water Nano-cluster Formation in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate ([C4mim][BF₄])–D₂O Mixtures“, *Langmuir*, Jg. 32, Nr. 20, S. 5078–5084, 2016 (siehe S. 16, 124).
- [195] M. Y. Ivanov, S. A. Prikhodko, N. Y. Adonin und M. V. Fedin, „Structural Anomalies in Binary Mixtures of Ionic Liquid [Bmim] BF₄ with Water Studied by EPR“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 123, Nr. 46, S. 9956–9962, 2019 (siehe S. 16, 124, 144).
- [196] B. Fazio, A. Triolo und G. Di Marco, „Local Organization of Water and its Effect on the Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquid/H₂O Mixtures“, *J. Raman Spectrosc.*, Jg. 39, Nr. 2, S. 233–237, 2008 (siehe S. 16, 17).
- [197] S. S. Bystrov, V. V. Matveev, A. V. Egorov, Y. S. Chernyshev, V. A. Konovalov, V. Balevicius und V. I. Chizhik, „Translational Diffusion in a Set of Imidazolium-Based Ionic Liquids [Bmim]⁺ A[–] and their Mixtures with Water“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 123, Nr. 43, S. 9187–9197, 2019 (siehe S. 17, 149).
- [198] J. Cascao, W. Silva, A. S. Ferreira und E. J. Cabrita, „Ion Pair and Solvation Dynamics of [Bmim][BF₄]+ Water System“, *Magn. Reson. Chem.*, Jg. 56, Nr. 2, S. 127–139, 2017 (siehe S. 17).
- [199] K. Saihara, Y. Yoshimura, S. Ohta und A. Shimizu, „Properties of Water Confined in Ionic Liquids“, *Sci. Rep.*, Jg. 5, Nr. 1, S. 10 619, 2015 (siehe S. 17).
- [200] A. Kumar Murali, M. Paluch, R. Casalini, A. Lange, A. Taubert und Z. Wojnarowska, „Dynamics of Water Clusters Confined in Ionic Liquid at an Elevated Pressure“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 15, Nr. 12, S. 3376–3382, 2024 (siehe S. 17, 166).

- [201] P. A. Beckmann, „Spectral Densities and Nuclear Spin Relaxation in Solids“, *Phys. Rep.*, Jg. 171, Nr. 3, S. 85–128, 1988 (siehe S. 21, 22, 108).
- [202] S. Havriliak und S. Negami, „A Complex Plane Analysis of α -Dispersions in Some Polymer Systems“, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, Jg. 14, Nr. 1, S. 99–117, 1966 (siehe S. 21).
- [203] D. W. Davidson und R. H. Cole, „Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 19, Nr. 12, S. 1484–1490, 1951 (siehe S. 21).
- [204] K. S. Cole und R. H. Cole, „Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 9, Nr. 4, S. 341–351, 1941 (siehe S. 21).
- [205] R. Hilfer, „H-Function Representations for Stretched Exponential Relaxation and Non-Debye Susceptibilities in Glassy Systems“, *Phys. Rev. E*, Jg. 65, Nr. 6, S. 061 510, 2002 (siehe S. 22).
- [206] G. Mittag-Leffler, „Sur la Nouvelle Fonction $E_\alpha(x)$ “, *C. R. Acad. Sci.*, Jg. 137, S. 554–558, 1903 (siehe S. 22).
- [207] C. Lindsey und G. Patterson, „Detailed Comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson Functions“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 73, Nr. 7, S. 3348–3357, 1980 (siehe S. 22).
- [208] D. Demuth, M. Sattig, E. Steinrücken, M. Weigler und M. Vogel, „ ^2H NMR Studies on the Dynamics of Pure and Mixed Hydrogen-Bonded Liquids in Confinement“, *Z. Phys. Chem.*, Jg. 232, Nr. 7-8, S. 1059–1087, 2018 (siehe S. 22).
- [209] R. Diaz-Calleja, „Comment on the Maximum in the Loss Permittivity for the Havriliak-Negami Equation“, *Macromolecules*, Jg. 33, Nr. 24, S. 8924–8924, 2000 (siehe S. 22).
- [210] A. Fick, „Über Diffusion“, *Ann. Phys.*, Jg. 170, Nr. 1, S. 59–86, 1855 (siehe S. 24).
- [211] A. Einstein, „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“, *Ann. Phys.*, Jg. 4, 1905 (siehe S. 24).
- [212] G. Murch, „The Haven Ratio in Fast Ionic Conductors“, *Solid State Ion.*, Jg. 7, Nr. 3, S. 177–198, 1982 (siehe S. 25).
- [213] G. G. Stokes, „On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums“, 1851 (siehe S. 25).
- [214] P. Debye, „Polar Molecules“, *J. Soc. Chem. Ind.*, Jg. 48, Nr. 43, S. 1036–1037, 1929 (siehe S. 25).
- [215] I. Chang und H. Sillescu, „Heterogeneity at the Glass Transition: Translational and Rotational Self-Diffusion“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 101, Nr. 43, S. 8794–8801, 1997 (siehe S. 26, 164).
- [216] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. London: Academic Press Limited, 1994 (siehe S. 26, 43, 123, 130).
- [217] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Second Revised ed. Oxford: Clarendon Press, 1961 (siehe S. 26, 33).
- [218] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, 2001 (siehe S. 26).
- [219] K. Müller und M. Geppi, *Solid State NMR: Principles, Methods, and Applications*. John Wiley & Sons, 2021 (siehe S. 26, 29, 39, 155).
- [220] M. Becher, „NMR-Studien der molekularen Dynamik in ionischen Flüssigkeiten und Polymer-elektrolyten“, Dissertation, TU Darmstadt, 2019 (siehe S. 28, 34, 41, 42, 47, 55, 125).
- [221] P. P. Man, „Quadrupolar Interactions“, in *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*, R. E. Wasylshen, S. E. Ashbrook und S. Wimperis, Hrsg., John Wiley & Sons, 2012 (siehe S. 29).
- [222] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman und K. W. Zilm, „Further Conventions for NMR Shielding and Chemical Shifts (IUPAC Recommendations 2008)“, *Pure Appl. Chem.*, Jg. 80, Nr. 1, S. 59–84, 2008 (siehe S. 32).
- [223] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound, „Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption“, *Phys. Rev.*, Jg. 73, Nr. 7, S. 679, 1948 (siehe S. 33, 128).
- [224] M. Rosenstihl, „Untersuchung der Translationsdynamik von Wasser in Proteinmatrizen mit Hilfe von Feldgradienten-NMR“, Dissertation, TU Darmstadt, 2012 (siehe S. 35).
- [225] H. M. McConnell, „Reaction Rates by Nuclear Magnetic Resonance“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 28, Nr. 3, S. 430–431, 1958 (siehe S. 35).
- [226] H. T. Edzes und E. T. Samulski, „Cross Relaxation and Spin Diffusion in the Proton NMR of Hydrated Collagen“, *Nature*, Jg. 265, Nr. 5594, S. 521–523, 1977 (siehe S. 35).

- [227] E. Steinrücken, M. Weigler, S. Kloth und M. Vogel, „Complex Dynamics of Partially Freezable Confined Water revealed by Combined Experimental and Computational Studies“, *J. Chem. Phys.*, 2024, akzeptiert (siehe S. 36, 72, 78–81, 94, 105–109, 119).
- [228] M. Adjei-Acheamfour, „¹⁷O-Zentrallinien-NMR-Untersuchungen der ultralangsamem Wassermoleküldynamik in Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat und hexagonalem Eis,“ Dissertation, TU Dortmund, 2016 (siehe S. 40).
- [229] C. E. Hughes und K. D. Harris, „Calculation of Solid-State NMR Lineshapes using Contour Analysis“, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, Jg. 80, S. 7–13, 2016 (siehe S. 39).
- [230] M. Becher, A. Lichtinger, R. Minikejew, M. Vogel und E. A. Rössler, „NMR Relaxometry Accessing the Relaxation Spectrum in Molecular Glass Formers“, *Int. J. Mol. Sci.*, Jg. 23, Nr. 9, S. 5118, 2022 (siehe S. 40, 41, 125, 159).
- [231] G. Hinze, „Geometry and Time Scale of the Rotational Dynamics in Toluene“, *Phys. Rev. E*, Jg. 57, S. 2010–2018, 1998 (siehe S. 42, 135).
- [232] H. W. Spiess, „Deuteron Spin Alignment: A Probe for Studying Ultraslow Motions in Solids and Solid Polymers“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 72, Nr. 12, S. 6755–6762, 1980 (siehe S. 43).
- [233] M. Sattig, „Dynamics of water and aqueous solutions in geometrical confinement,“ Dissertation, TU Darmstadt, 2016 (siehe S. 44).
- [234] R. Böhmer und G. Hinze, „Reorientations in Supercooled Glycerol Studied by Two-Dimensional Time-Domain Deuteron Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 109, Nr. 1, S. 241–248, 1998 (siehe S. 43, 135, 136, 142).
- [235] F. Fujara, S. Wefing und H.-W. Spiess, „Dynamics of Molecular Reorientations: Analogies between Quasielastic Neutron Scattering and Deuteron NMR Spin Alignment“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 84, S. 4579–4584, 1986 (siehe S. 44).
- [236] L. N. G. Filon, „On a Quadrature Formula for Trigonometric Integrals“, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, Jg. 49, S. 38–47, 1930 (siehe S. 44).
- [237] T. Blochowicz, „Broadband Dielectric Spectroscopy in Neat and Binary Molecular Glass Formers: Frequency and Time Domain Spectroscopy, Non-Resonant Spectral Hole Burning,“ Dissertation, Universität Bayreuth, 2003 (siehe S. 44).
- [238] B. Geil, „Measurement of Translational Molecular Diffusion using Ultrahigh Magnetic Field Gradient NMR“, *Concepts Magn. Reson.*, Jg. 10, Nr. 5, S. 299–321, 1998 (siehe S. 48).
- [239] F. Kremer und A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2002 (siehe S. 48).
- [240] T. Böhmer, R. Horstmann, J. P. Gabriel, F. Pabst, M. Vogel und T. Blochowicz, „Origin of Apparent Slow Solvent Dynamics in Concentrated Polymer Solutions“, *Macromol.*, Jg. 54, Nr. 22, S. 10340–10349, 2021 (siehe S. 48).
- [241] P. Wieth und M. Vogel, „Dynamical and Structural Properties of Monohydroxy Alcohols Exhibiting a Debye Process“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 140, Nr. 14, 2014 (siehe S. 48).
- [242] J. Gabriel, F. Pabst und T. Blochowicz, „Debye Process and β -Relaxation in 1-Propanol probed by Dielectric Spectroscopy and Depolarized Dynamic Light Scattering“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 121, Nr. 37, S. 8847–8853, 2017 (siehe S. 48).
- [243] R. Richert, „Dielectric Spectroscopy and Dynamics in Confinement“, *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, Jg. 189, Nr. 1, S. 37–46, 2010 (siehe S. 49).
- [244] E. G. Merino, C. Rodrigues, M. T. Viciosa, C. Melo, J. Sotomayor, M. Dionísio und N. T. Correia, „Phase Transformations Undergone by Triton X-100 Probed by Differential Scanning Calorimetry and Dielectric Relaxation Spectroscopy“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 115, S. 12336–12347, 2011 (siehe S. 49).
- [245] A. Selevou, G. Papamokos, M. Steinhart und G. Floudas, „8OCB and 8CB Liquid Crystals Confined in Nanoporous Alumina: Effect of Confinement on the Structure and Dynamics“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 121, S. 7382–7394, 2017 (siehe S. 49).
- [246] M. A. Perez-Jubindo, M. R. de la Fuente, S. Diez-Berart, D. O. Lopez und J. Salud, „Influence of Cylindrical Submicrometer Confinement on the Static and Dynamic Properties in Nonyloxycyanobiphenyl (9OCB)“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 112, Nr. 21, S. 6567–6577, 2008 (siehe S. 49).
- [247] M. Holz, S. R. Heil und A. Sacco, „Temperature-Dependent Self-Diffusion Coefficients of Water and Six Selected Molecular Liquids for Calibration in Accurate ¹H NMR PFG Measurements“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 2, S. 4740–4742, 2000 (siehe S. 53).

- [248] O. Lips, „Aufbau eines NMR-Feld-Cycling Spektrometers“, Diplomarbeit, TU Darmstadt, 1999 (siehe S. 55).
- [249] B. Kresse, „Weiterentwicklung der Field-Cycling-Relaxometrie zu kleinen Larmorfrequenzen“, Masterthesis, TU Darmstadt, 2010 (siehe S. 55).
- [250] O. Lips, „NMR-Untersuchungen an schnellen Ionenleitern vom LaF₃-Typ“, Dissertation, TU Darmstadt, 2004 (siehe S. 55).
- [251] H. B. Kresse, „Field-Cycling NMR bei extrem kleinen Larmor-Frequenzen–Entwicklung und Anwendung“, Dissertation, TU Darmstadt, 2016 (siehe S. 55).
- [252] B. Kresse, M. Becher, A. Privalov, M. Hofmann, E. Rössler, M. Vogel und F. Fujara, „¹H NMR at Larmor Frequencies down to 3 Hz by Means of Field-Cycling Techniques“, *J. Magn. Reson.*, Jg. 277, S. 79–85, 2017 (siehe S. 55).
- [253] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo und F. Fajula, „True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature“, *Langmuir*, Jg. 17, Nr. 26, S. 8328–8335, 2001 (siehe S. 59).
- [254] M. P. Reuhl, „Untersuchung der Dynamik wasserstoffbrückenbildender Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien“, Dissertation, TU Darmstadt, 2022 (siehe S. 59, 61).
- [255] B. Grünberg, T. Emmeler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach und G. Buntkowsky, „Hydrogen Bonding of Water Confined in Mesoporous Silica MCM-41 and SBA-15 Studied by ¹H Solid-State NMR“, *Chem. Eur. J.*, Jg. 10, S. 5689–5696, 2004 (siehe S. 59).
- [256] M. Brodrecht, „Synthese und Charakterisierung hochgeordneter peptidmodifizierter Silicananoporen als Modellsysteme für biologische Hybridmaterialien“, Dissertation, TU Darmstadt, 2019 (siehe S. 60).
- [257] E. Steinrücken, M. Weigler, V. Schiller und M. Vogel, „Dynamical Susceptibilities of Confined Water from Room Temperature to the Glass Transition“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 14, Nr. 17, S. 4104–4112, 2023 (siehe S. 64, 66, 68–70, 75, 106, 107, 109, 118).
- [258] F. Kremer, *Dynamics in Geometrical Confinement*. Springer, 2014 (siehe S. 64).
- [259] M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow und F. Kremer, „Dielectric Investigations of the Dynamic Glass Transition in Nanopores“, *Phys. Rev. E*, Jg. 54, Nr. 5, S. 5377, 1996 (siehe S. 64).
- [260] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz und E. Rössler, „The Dielectric Response of Simple Organic Glass Formers“, *J. Mol. Struct.*, Jg. 479, Nr. 2-3, S. 201–218, 1999 (siehe S. 65).
- [261] F. Pabst, J. P. Gabriel, T. Boöhmer, P. Weigl, A. Helbling, T. Richter, P. Zourchang, T. Walther und T. Blochowicz, „Generic Structural Relaxation in Supercooled Liquids“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 12, Nr. 14, S. 3685–3690, 2021 (siehe S. 67).
- [262] K. Koperwas und M. Paluch, „Computational Evidence for the Crucial Role of Dipole Cross-Correlations in Polar Glass-Forming Liquids“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 129, Nr. 2, S. 025 501, 2022 (siehe S. 67).
- [263] F. Stickel, E. W. Fischer und R. Richert, „Dynamics of Glass-Forming Liquids. II. Detailed Comparison of Dielectric Relaxation, DC-Conductivity, and Viscosity Data“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 104, Nr. 5, S. 2043–2055, 1996 (siehe S. 68, 69).
- [264] J. H. Melillo, D. Cangialosi, V. Di Lisio, E. Steinrücken, M. Vogel und S. Cervený, „Complexity of Confined Water Vitrification and its Glass Transition Temperature“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2024, eingereicht (siehe S. 69, 118, 170).
- [265] S. Lemke, P. H. Handle, L. J. Plaga, J. N. Stern, M. Seidl, V. Fuentes-Landete, K. Amann-Winkel, K. W. Köster, C. Gainaru, T. Loerting und R. Böhmer, „Relaxation Dynamics and Transformation Kinetics of Deeply Supercooled Water: Temperature, Pressure, Doping, and Proton Deuteron Isotope Effects“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 147, S. 034 506, 2017 (siehe S. 69, 70).
- [266] J. Swenson, K. Elamin, H. Jansson und S. Kittaka, „Why is there No Clear Glass Transition of Confined Water?“ *Chem. Phys.*, Jg. 424, S. 20–25, 2013 (siehe S. 70).
- [267] K. Hofer, E. Mayer und G. Johari, „Glass-Liquid Transition of Water and Ethylene Glycol Solution in Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate) Hydrogel“, *J. Phys. Chem.*, Jg. 94, Nr. 6, S. 2689–2696, 1990 (siehe S. 70, 71, 118).

- [268] T. Körber, F. Krohn, C. Neuber, H.-W. Schmidt und E. A. Rössler, „Main and Secondary Relaxations of Non-Polymeric High- T_g Glass Formers as Revealed by Dielectric Spectroscopy“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 22, Nr. 16, S. 9086–9097, 2020 (siehe S. 70, 71, 118).
- [269] M. Vogel und E. A. Rössler, „Slow β Process in Simple Organic Glass Formers Studied by One and Two-Dimensional ^2H Nuclear Magnetic Resonance. II. Discussion of Motional Models“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 115, S. 10 883–10 891, 2001 (siehe S. 71, 137–140, 143).
- [270] M. Vogel, P. Medick und E. Rössler, „Secondary Relaxation Processes in Molecular Glasses Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“, in *Annual Report on NMR Spectroscopy*, Bd. 56, Elsevier, 2005, S. 231–299 (siehe S. 71, 123).
- [271] G. Johari, „Origin of the Enthalpy Features of Water in 1.8 nm Pores of MCM-41 and the Large C_p Increase at 210 K“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 130, Nr. 12, 2009 (siehe S. 71).
- [272] S. Gough und D. Davidson, „Dielectric Behavior of Cubic and Hexagonal Ices at Low Temperatures“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 52, Nr. 10, S. 5442–5449, 1970 (siehe S. 74, 119).
- [273] Y. Yao, T. Zhou, R. Färber, U. Grossner, G. Floudas und R. Mezzenga, „Designing Cryo-Enzymatic Reactions in Subzero Liquid Water by Lipidic Mesophase Nanoconfinement“, *Nat. Nanotechnol.*, Jg. 16, S. 802–810, 2021 (siehe S. 74, 119, 171).
- [274] C. Gainaru, A. Fillmer und R. Böhmer, „Dielectric Response of Deeply Supercooled Hydration Water in the Connective Proteins Collagen and Elastin“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 113, S. 12 628–12 631, 2009 (siehe S. 74, 105).
- [275] K. Sasaki, A. Panagopoulou, R. Kita, N. Shin-yashiki, S. Yagihara, A. Kyritsis und P. Pissis, „Dynamics of Uncrystallized Water, Ice, and Hydrated Protein in Partially Crystallized Gelatin-Water Mixtures studied by Broadband Dielectric Spectroscopy“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 121, Nr. 1, S. 265–272, 2017 (siehe S. 74, 119, 170).
- [276] I. Popov, A. G. (Gutina), A. P. Sokolov und Y. Feldman, „The Puzzling First-Order Transition in Water-Glycerol-Mixtures“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 17, S. 18 063–18 071, 2015 (siehe S. 74, 119).
- [277] J. H. Melillo, J. Swenson und S. Cervený, „Influence of Ice Formation on the Dynamic and Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions“, *J. Mol. Liq.*, Jg. 356, S. 119 039, 2022 (siehe S. 74, 119).
- [278] M. Reuhl, P. Monnard und M. Vogel, „Effects of Partial Crystallization on the Glassy Slowdown of Aqueous Ethylene Glycol Solutions“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 155, Nr. 22, 2021 (siehe S. 74, 170, 173).
- [279] E. Steinrücken, T. Wissel, M. Brodrecht, H. Breitzke, J. Regentin, G. Buntkowsky und M. Vogel, „ ^2H NMR Study on Temperature-Dependent Water Dynamics in Amino-Acid Functionalized Silica Nanopores“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 154, Nr. 11, 2021 (siehe S. 82–84, 95).
- [280] Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs), Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, *ChemSketch*, Version 2022.2.3 (siehe S. 83, 126, 145).
- [281] S. Schneider, C. Säckel, M. Brodrecht, H. Breitzke, G. Buntkowsky und M. Vogel, „NMR Studies on the Influence of Silica Confinements on Local and Diffusive Dynamics in LiCl Aqueous Solutions Approaching their Glass Transitions“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 153, Nr. 24, S. 244 501, 2020 (siehe S. 82).
- [282] M. Brodrecht, H. Breitzke, T. Gutmann und G. Buntkowsky, „Biofunctionalization of Nano Channels by Direct In-Pore Solid-Phase Peptide Synthesis“, *Chem. Eur. J.*, Jg. 24, Nr. 67, S. 17 814–17 822, 2018 (siehe S. 82, 84).
- [283] C.-m. Yang, M. Kalwei, F. Schüth und K.-j. Chao, „Gold Nanoparticles in SBA-15 Showing Catalytic Activity in CO Oxidation“, *Appl. Catal. A Gen.*, Jg. 254, Nr. 2, S. 289–296, 2003 (siehe S. 82).
- [284] R. Palkovits, C.-M. Yang, S. Olejnik und F. Schüth, „Active Sites on SBA-15 in the Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime to ϵ -Caprolactam“, *J. Catal.*, Jg. 243, Nr. 1, S. 93–98, 2006 (siehe S. 82).
- [285] K. Leung, I. M. Nielsen und L. J. Criscenti, „Elucidating the Bimodal Acid-Base Behavior of the Water-Silica Interface from First Principles“, *J. Am. Chem. Soc.*, Jg. 131, Nr. 51, S. 18 358–18 365, 2009 (siehe S. 82).
- [286] D. Singappuli-Arachchige und I. I. Slowing, „Control of Interfacial pH in Mesoporous Silica Nanoparticles via Surface Functionalization“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 152, Nr. 3, 2020 (siehe S. 86).

- [287] S. Schneider, M. Brodrecht, H. Breitzke, T. Wisel, G. Buntkowsky, H. Varol, R. Brilmayer, A. Andrieu-Brunsen und M. Vogel, „Local and Diffusive Dynamics of LiCl Aqueous Solutions in Pristine and Modified Silica Nanopores“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 157, Nr. 3, 2022 (siehe S. 87).
- [288] L. Diehl, „Untersuchung der Dynamik von Wasser mit unterschiedlichen pH-Werten in Nanoconfinement mit Hilfe von ^2H -NMR,“ Bachelorthesis, TU Darmstadt, 2021 (siehe S. 89).
- [289] R. Wittebort, M. Usha, D. Ruben, D. Wemmer und A. Pines, „Observation of Molecular Reorientation in Ice by Proton and Deuterium Magnetic Resonance“, *J. Am. Chem. Soc.*, Jg. 110, Nr. 17, S. 5668–5671, 1988 (siehe S. 90, 103).
- [290] F. Löw, K. Amann-Winkel, T. Loerting, F. Fujara und B. Geil, „Ultra-Slow Dynamics in Low Density Amorphous Ice Revealed by Deuteron NMR: Indication of a Glass Transition“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 15, Nr. 23, S. 9308–9314, 2013 (siehe S. 92, 102).
- [291] B. Geil, T. M. Kirschgen und F. Fujara, „Mechanism of Proton Transport in Hexagonal Ice“, *Phys. Rev. B*, Jg. 72, Nr. 1, S. 014 304, 2005 (siehe S. 92, 102).
- [292] D. Fabri, M. A. Williams und T. K. Halstead, „Water T_2 Relaxation in Sugar Solutions“, *Carbohydr. Res.*, Jg. 340, Nr. 5, S. 889–905, 2005, Conformations of Oligo- and Poly-saccharides (siehe S. 93).
- [293] J. Regentin, „ ^2H -NMR zur Untersuchung der Dynamik von Wasser in oberflächenmodifiziertem Connement,“ Bachelorthesis, TU Darmstadt, 2020 (siehe S. 95).
- [294] Q. Z. Ni, E. Markhasin, T. V. Can, B. Corzilius, K. O. Tan, A. B. Barnes, E. Daviso, Y. Su, J. Herzfeld und R. G. Griffin, „Peptide and Protein Dynamics and Low-Temperature/DNP Magic Angle Spinning NMR“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 121, S. 4997–5006, 2017 (siehe S. 95).
- [295] A. Esadze, D.-W. Li, T. Wang, R. Brüschweiler und J. Iwahara, „Dynamics of Lysine Side-Chain Amino Groups in a Protein Studied by Heteronuclear ^1H - ^{15}N NMR Spectroscopy“, *J. Am. Chem. Soc.*, Jg. 133, Nr. 4, S. 909–919, 2011 (siehe S. 95).
- [296] M. Weigler, I. Combarro-Palacios, S. Cerveny und M. Vogel, „On the Microscopic Origins of Relaxation Processes in Aqueous Peptide Solutions Undergoing a Glass Transition“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 152, S. 234 503, 2020 (siehe S. 96, 101, 103, 106, 114).
- [297] S. Cerveny und J. Swenson, „Dynamics of Supercooled Water in a Biological Model System of the Amino Acid L-Lysine“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 16, S. 22 382–22 390, 2014 (siehe S. 106, 114).
- [298] S. Stapf, R. Kimmich und R.-O. Seitter, „Proton and deuteron field-cycling NMR relaxometry of liquids in porous glasses: evidence for Lévy-walk statistics“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 75, Nr. 15, S. 2855, 1995 (siehe S. 107).
- [299] R. Kimmich, „Strange kinetics, porous media, and NMR“, *Chem. Phys.*, Jg. 284, Nr. 1-2, S. 253–285, 2002 (siehe S. 107).
- [300] J. Korb, „Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media“, *New J. Phys.*, Jg. 13, Nr. 3, S. 035 016, 2011 (siehe S. 107).
- [301] J.-P. Korb, „Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement“, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, Jg. 104, S. 12–55, 2018 (siehe S. 107).
- [302] J. Ward-Williams, J.-P. Korb, L. Rozing, A. J. Sederman, M. D. Mantle und L. F. Gladden, „Characterizing solid–liquid interactions in a mesoporous catalyst support using variable-temperature fast field cycling NMR“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 125, Nr. 16, S. 8767–8778, 2021 (siehe S. 107).
- [303] S. Krüger, „Untersuchung der Molekulardynamik in Wasser-Dipeptid-Mischungen,“ Masterthesis, TU Darmstadt, 2022 (siehe S. 113, 163).
- [304] M. D. Fayer, „Dynamics of Water Interacting with Interfaces, Molecules, and Ions“, *Acc. Chem. Res.*, Jg. 45, S. 3–14, 2012 (siehe S. 116).
- [305] M. Ide, Y. Maeda und H. Kitano, „Effect of Hydrophobicity of Amino Acids on the Structure of Water“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 101, Nr. 35, S. 7022–7026, 1997 (siehe S. 117).
- [306] F. Sterpone, G. Stirnemann, J. T. Hynes und D. Laage, „Water Hydrogen-Bond Dynamics around Amino Acids: The Key Role of Hydrophilic Hydrogen-Bond Acceptor Groups“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 114, Nr. 5, S. 2083–2089, 2010 (siehe S. 117).

- [307] B. Qiao, F. Jimenez-Angeles, T. D. Nguyen und M. Olvera de la Cruz, „Water Follows Polar and Non-polar Protein Surface Domains“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Jg. 116, S. 19 274–19 281, 2019 (siehe S. 117, 120).
- [308] H. Weingärtner, „Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Jg. 47, Nr. 4, S. 654–670, 2008 (siehe S. 123).
- [309] K. N. Marsh, J. A. Boxall und R. Lichtenhaler, „Room Temperature Ionic Liquids and their Mixtures—A Review“, *Fluid Ph. Equilibria*, Jg. 219, Nr. 1, S. 93–98, 2004 (siehe S. 123).
- [310] R. Hayes, G. G. Warr und R. Atkin, „Structure and Nanostructure in Ionic Liquids“, *Chem. Rev.*, Jg. 115, Nr. 13, S. 6357–6426, 2015 (siehe S. 123).
- [311] K. Damodaran, „Recent Advances in NMR Spectroscopy of Ionic Liquids“, *Prog. Nuc. Magn. Res. Spec.*, Jg. 129, S. 1–27, 2022 (siehe S. 123).
- [312] C. C. Fraenza und S. G. Greenbaum, „Broadband NMR Relaxometry as a Powerful Technique to Study Molecular Dynamics of Ionic Liquids“, *Chem. Phys. Chem.*, Jg. 24, Nr. 14, e202300268, 2023 (siehe S. 123).
- [313] D. Kruk, R. Meier, A. Rachocki, A. Korpaa, R. K. Singh und E. A. Rössler, „Determining Diffusion Coefficients of Ionic Liquids by Means of Field Cycling Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 140, Nr. 24, S. 244 509, 2014 (siehe S. 123, 128).
- [314] A. O. Seyedlar, S. Stapf und C. Mattea, „Dynamics of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulphonyl)imide Studied by Nuclear Magnetic Resonance Dispersion and Diffusion“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 17, Nr. 3, S. 1653–1659, 2015 (siehe S. 123, 128).
- [315] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und E. Rössler, „Dynamics of Supercooled Liquids and Glassy Solids“, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, Jg. 39, S. 191–267, 2001 (siehe S. 123, 130).
- [316] A. E. Khudozhitkov, P. Stange, A.-M. Bonsa, V. Overbeck, A. Appelhagen, A. G. Stepanov, D. I. Kolokolov, D. Paschek und R. Ludwig, „Dynamical Heterogeneities in Ionic Liquids as Revealed from Deuteron NMR“, *Chem. Commun.*, Jg. 54, Nr. 25, S. 3098–3101, 2018 (siehe S. 123).
- [317] A. Strate, J. Neumann, V. Overbeck, A.-M. Bonsa, D. Michalik, D. Paschek und R. Ludwig, „Rotational and Translational Dynamics and Their Relation to Hydrogen Bond Lifetimes in an Ionic Liquid by means of NMR Relaxation Time Experiments and Molecular Dynamics Simulation“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 148, Nr. 19, 2018 (siehe S. 123).
- [318] E. Steinrücken, „¹H- und ²H-Kernspinresonanz zur Untersuchung molekularer Dynamik ionischer Flüssigkeiten“, Masterthesis, TU Darmstadt, 2019 (siehe S. 125).
- [319] M. Becher, E. Steinrücken und M. Vogel, „On the Relation between Reorientation and Diffusion in Glass-Forming Ionic Liquids with Micro-Heterogeneous Structures“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 151, Nr. 19, S. 194 503, 2019 (siehe S. 125, 145).
- [320] E. Steinrücken, M. Becher und M. Vogel, „On the Molecular Mechanisms of α and β Relaxations in Ionic Liquids“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 153, Nr. 10, 2020 (siehe S. 125, 145).
- [321] R. Bini, O. Bortolini, C. Chiappe, D. Pieraccini und T. Siciliano, „Development of Cation/Anion ”Interaction” Scales for Ionic Liquids through ESI-MS Measurements“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 111, Nr. 3, S. 598–604, 2007 (siehe S. 125, 142).
- [322] A. Menjoge, J. Dixon, J. F. Brennecke, E. J. Maginn und S. Vasenkov, „Influence of Water on Diffusion in Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Pulsed Field Gradient NMR study“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 113, Nr. 18, S. 6353–6359, 2009 (siehe S. 125).
- [323] R. Giernoth und D. Bankmann, „Transition-Metal Free Ring Deuteration of Imidazolium Ionic Liquid Cations“, *Tetrahedron Lett.*, Jg. 47, Nr. 25, S. 4293–4296, 2006 (siehe S. 126, 145).
- [324] K. Hayamizu, S. Tsuzuki und S. Seki, „Molecular Motions and Ion Diffusions of the Room-Temperature Ionic liquid 1, 2-Dimethyl-3-Propylimidazolium Bis (Trifluoromethylsulfonyl) Amide (DMPImTfSA) Studied by ¹H, ¹³C, and ¹⁹F NMR“, *J. Phys. Chem. A*, Jg. 112, Nr. 47, S. 12 027–12 036, 2008 (siehe S. 126).

- [325] C. J. Smith, S. Gehrke, O. Hollóczy, D. V. Wagle, M. P. Heitz und G. A. Baker, „NMR Relaxometric Probing of Ionic Liquid Dynamics and Diffusion Under Mesoscopic Confinement within Bacterial Cellulose Ionogels“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 148, Nr. 19, 2018 (siehe S. 126).
- [326] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan und M. Watanabe, „Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 109, Nr. 13, S. 6103–6110, 2005 (siehe S. 127).
- [327] D. Kruk, R. Meier und E. Rössler, „Translational and Rotational Diffusion of Glycerol by means of Field Cycling ^1H NMR Relaxometry“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 115, Nr. 5, S. 951–957, 2011 (siehe S. 128).
- [328] R. Meier, E. Schneider und E. Rössler, „Change of Translational-Rotational Coupling in Liquids Revealed by Field-Cycling ^1H NMR“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 142, Nr. 3, S. 034503, 2015 (siehe S. 128).
- [329] M. Flämig, M. Hofmann und E. Rössler, „Field-Cycling NMR Relaxometry: the Benefit of Constructing Master Curves“, *Mol. Phys.*, Jg. 117, Nr. 7-8, S. 877–887, 2019 (siehe S. 128).
- [330] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu und X. Zhang, „Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation“, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Jg. 35, Nr. 4, S. 1475–1517, 2006 (siehe S. 130).
- [331] H. Jin, B. O'Hare, J. Dong, S. Arzhantsev, G. A. Baker, J. F. Wishart, A. J. Benesi und M. Maroncelli, „Physical Properties of Ionic Liquids Consisting of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation with Various Anions and the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion with Various Cations“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 112, Nr. 1, S. 81–92, 2008 (siehe S. 130).
- [332] S. Bulut, P. Eiden, W. Beichel, J. M. Slattey, T. F. Beyersdorff, T. J. Schubert und I. Krossing, „Temperature Dependence of the Viscosity and Conductivity of Mildly Functionalized and Non-Functionalized $[\text{Tf}_2\text{N}]$ Ionic Liquids“, *Chem. Phys. Chem.*, Jg. 12, Nr. 12, S. 2296–2310, 2011 (siehe S. 130).
- [333] M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes und L. P. Rebelo, „Viscosity of (C2–C14) 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis (Trifluoromethylsulfonyl) Amide Ionic Liquids in an Extended Temperature Range“, *Fluid Ph. Equilibria*, Jg. 301, Nr. 1, S. 22–32, 2011 (siehe S. 130).
- [334] K. R. Harris, M. Kanakubo und L. A. Woolf, „Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-Octylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Methyl-3-Octylimidazolium Tetrafluoroborate“, *J. Chem. Eng. Data*, Jg. 51, Nr. 3, S. 1161–1167, 2006 (siehe S. 130).
- [335] K. R. Harris, M. Kanakubo und L. A. Woolf, „Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids“, *J. Chem. Eng. Data*, Jg. 52, Nr. 6, S. 2425–2430, 2007 (siehe S. 130).
- [336] R. Meier, D. Kruk, A. Bourdick, E. Schneider und E. A. Rössler, „Inter- and Intramolecular Relaxation in Molecular Liquids by Field Cycling ^1H NMR Relaxometry“, *Appl. Magn. Reson.*, Jg. 44, Nr. 1, S. 153–168, 2013 (siehe S. 130).
- [337] S. V. Dzyuba und R. A. Bartsch, „Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids“, *Chem. Phys. Chem.*, Jg. 3, S. 161–166, 2002 (siehe S. 133).
- [338] W. Xu, E. I. Cooper und C. A. Angell, „Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities“, *J. Chem. Phys. B*, Jg. 107, S. 6170–6178, 2003 (siehe S. 133).
- [339] P. Sippel, P. Lunkenheimer, S. Krohns, E. Thoms und A. Loidl, „Importance of Liquid Fragility for Energy Applications of Ionic Liquids“, *Sci. Rep.*, Jg. 5, S. 13922, 2015 (siehe S. 134).
- [340] J. Leys, M. Wübbenhorst, C. Preethy Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans und S. Longuemart, „Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of Imidazolium Ionic Liquids“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 128, Nr. 6, S. 064509, 2008 (siehe S. 134).
- [341] M. C. C. Ribeiro, „Low-Frequency Raman Spectra and Fragility of Imidazolium Ionic Liquids“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 133, Nr. 2, S. 024503, 2010 (siehe S. 134).

- [342] B. Geil, F. Fujara und H. Sillescu, „ ^2H NMR Time Domain Analysis of Ultraslow Reorientations in Supercooled Liquids“, *J. Magn. Reson.*, Jg. 130, S. 18–26, 1998 (siehe S. 135).
- [343] T. Jörg, R. Böhmer, H. Sillescu und H. Zimmermann, „Isotope Effects on the Dynamics of a Supercooled van der Waals Liquid“, *Europhys. Lett.*, Jg. 49, S. 748–753, 2000 (siehe S. 135).
- [344] U. Tracht, A. Heuer und H.-W. Spiess, „Geometry of Reorientation Dynamics in Supercooled Poly(Vinyl Acetate) Studied by ^{13}C Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Echo Experiments“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 111, S. 3720–3727, 1999 (siehe S. 135).
- [345] H.-W. Spiess und H. Sillescu, „Solid Echoes in the Slow-Motion Region“, *J. Magn. Reson.*, Jg. 42, S. 381–389, 1981 (siehe S. 137).
- [346] M. Vogel und E. A. Rössler, „Slow β Process in Simple Organic Glass Formers Studied by One- and Two-Dimensional ^2H Nuclear Magnetic Resonance. I“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 114, S. 5802–5815, 2001 (siehe S. 137–140, 143).
- [347] M. Vogel und E. Rössler, „Effects of Various Types of Molecular Dynamics on 1D and 2D ^2H NMR Studied by Random Walk Simulations“, *J. Magn. Reson.*, Jg. 147, S. 43–58, 2000 (siehe S. 137–140).
- [348] M. Vogel, C. Tschirwitz, G. Schneider, C. Koplin, P. Medick und E. A. Rössler, „A ^2H NMR and Dielectric Spectroscopy Study of the Slow β -Process in Organic Glass Formers“, *J. Non-Cryst. Solids*, Jg. 307, S. 326–335, 2002 (siehe S. 137, 143).
- [349] B. Micko, S. A. Lusceac, H. Zimmermann und E. A. Rössler, „Primary and Secondary Relaxation Process in Plastically Crystalline Cyanocyclohexane Studied by ^2H Nuclear Magnetic Resonance. I“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 138, Nr. 7, S. 074503, 2013 (siehe S. 137, 143).
- [350] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert und A. Heuer, „Silver Dynamics in Silver Iodide/Silver Phosphate Glasses studied by Multi-Dimensional ^{109}Ag NMR“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 4, Nr. 14, S. 3237–3245, 2002 (siehe S. 141).
- [351] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel und H. Sillescu, „Translational and Rotational Molecular Motion in Supercooled Liquids studied by NMR and Forced Rayleigh Scattering“, *J. Non-Cryst. Solids*, Jg. 172, S. 248–255, 1994 (siehe S. 141).
- [352] S. F. Swallen, P. A. Bonvallet, R. J. McMahon und M. Ediger, „Self-Diffusion of Tris-Naphthylbenzene Near the Glass Transition Temperature“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 90, Nr. 1, S. 015901, 2003 (siehe S. 141).
- [353] M. K. Mapes, S. F. Swallen und M. Ediger, „Self-Diffusion of Supercooled O-Terphenyl Near the Glass Transition Temperature“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 110, Nr. 1, S. 507–511, 2006 (siehe S. 141).
- [354] A. P. Sokolov und K. S. Schweizer, „Resolving the Mystery of the Chain Friction Mechanism in Polymer Liquids“, *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 102, Nr. 24, S. 248301, 2009 (siehe S. 141).
- [355] F. Pabst, „Understanding the relaxation spectra of neat and mixed ionic liquids,“ Dissertation, TU Darmstadt, 2022 (siehe S. 144, 161).
- [356] J. Kraus, „Struktur und Dynamik von Ionische Flüssigkeit-Wasser-Mischungen und Ionogelen,“ Masterthesis, TU Darmstadt, 2020 (siehe S. 144).
- [357] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. Aki und J. F. Brennecke, „Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids“, *J. Chem. Eng. Data*, Jg. 49, Nr. 4, S. 954–964, 2004 (siehe S. 144).
- [358] E. Grishina, L. Ramenskaya, N. Kudryakova, K. Vagin, A. Kraev und A. Agafonov, „Composite Nanomaterials based on 1-Butyl-3-Methylimidazolium Dicianamide and Clays“, *J. Mater. Res. Technol.*, Jg. 8, Nr. 5, S. 4387–4398, 2019 (siehe S. 144).
- [359] F. Philippi, D. Rauber, M. Springborg und R. Hempelmann, „Density Functional Theory Descriptors for Ionic Liquids and the Charge-Transfer Interpretation of the Haven Ratio“, *J. Phys. Chem. A*, Jg. 123, Nr. 4, S. 851–861, 2019 (siehe S. 150).
- [360] K. Ueno, H. Tokuda und M. Watanabe, „Ionicity in Ionic Liquids: Correlation with Ionic Structure and Physicochemical Properties“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 12, Nr. 8, S. 1649–1658, 2010 (siehe S. 150).
- [361] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling und D. L. Sibtbottom, „Fundamental Questions Relating to Ion Conduction in Disordered Solids“, *Rep. Prog. Phys.*, Jg. 72, Nr. 4, S. 046501, 2009 (siehe S. 150).

- [362] K. R. Harris, „Relations between the fractional Stokes-Einstein and Nernst-Einstein Equations and Velocity Correlation Coefficients in Ionic Liquids and Molten Salts“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 114, Nr. 29, S. 9572–9577, 2010 (siehe S. 150).
- [363] M. Storek, „Kernmagnetische ^7Li -, ^{23}Na - und ^{17}O -Resonanz-Untersuchungen zu atomaren Austauschprozessen in Festkörpern“, Dissertation, TU Dortmund, 2016 (siehe S. 154).
- [364] B. B. Garrett, A. B. Denison und S. W. Rabideau, „Oxygen-17 Relaxation in Water“, *J. Phys. Chem.*, Jg. 71, Nr. 8, S. 2606–2611, 1967 (siehe S. 156).
- [365] R. Struis, J. De Bleijser und J. Leyte, „Dynamic Behavior and some of the Molecular Properties of Water Molecules in Pure Water and in Magnesium Chloride Solutions“, *J. Phys. Chem.*, Jg. 91, Nr. 6, S. 1639–1645, 1987 (siehe S. 156).
- [366] R. Ludwig, F. Weinhold und T. Farrar, „Experimental and Theoretical Determination of the Temperature Dependence of Deuteron and Oxygen Quadrupole Coupling Constants of Liquid Water“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 103, Nr. 16, S. 6941–6950, 1995 (siehe S. 156).
- [367] H. Spiess, B. Garrett, R. Sheline und S. Rabideau, „Oxygen-17 Quadrupole Coupling Parameters for Water in Its Various Phases“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 51, Nr. 3, S. 1201–1205, 1969 (siehe S. 156).
- [368] L. Hoffmann, J. Beerwerth, M. Adjei-Körner, V. Fuentes-Landete, C. M. Tonauer, T. Loerting und R. Böhmer, „Oxygen NMR of High-Density and Low-Density Amorphous Ice“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 156, Nr. 8, 2022 (siehe S. 156).
- [369] S. Nour, C. M. Widdifield, L. Kobera, K. M. Burgess, D. Errulat, V. V. Tersikh und D. L. Bryce, „Oxygen-17 NMR Spectroscopy of Water Molecules in Solid Hydrates“, *Can. J. Chem.*, Jg. 94, Nr. 3, S. 189–197, 2016 (siehe S. 156).
- [370] R. Struis, J. De Bleijser und J. Leyte, „Dynamic Behavior and some of the Molecular Properties of Water Molecules in Pure Water and in Magnesium Chloride Solutions“, *J. Phys. Chem.*, Jg. 91, Nr. 6, S. 1639–1645, 1987 (siehe S. 156).
- [371] P. Lunkenheimer, S. Emmert, R. Gulich, M. Köhler, M. Wolf, M. Schwab und A. Loidl, „Electromagnetic-Radiation Absorption by Water“, *Phys. Rev. E*, Jg. 96, Nr. 6, S. 062 607, 2017 (siehe S. 159).
- [372] F. Pabst, J. Gabriel und T. Blochowicz, „Mesoscale Aggregates and Dynamic Asymmetry in Ionic Liquids: Evidence from Depolarized Dynamic Light Scattering“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Jg. 10, Nr. 9, S. 2130–2134, 2019 (siehe S. 161, 162).
- [373] T. Feiweier, O. Isfort, B. Geil, F. Fajara und H. Weingärtner, „Decoupling of Lithium and Proton Self-Diffusion in Supercooled $\text{LiCl}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$: A Nuclear Magnetic Resonance Study using Ultra-high Magnetic Field Gradients“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 105, Nr. 14, S. 5737–5744, 1996 (siehe S. 162).
- [374] J. D. Bernal und R. H. Fowler, „A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions“, *J. Chem. Phys.*, Jg. 1, Nr. 8, S. 515–548, 1933 (siehe S. 162).
- [375] I. Popov, R. L. Sacci, N. C. Sanders, R. A. Matsuzono, M. W. Thompson, N. C. Osti, T. Kobayashi, M. Tyagi, E. Mamontov, M. Pruski u. a., „Critical Role of Anion–Solvent Interactions for Dynamics of Solvent-in-Salt Solutions“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 124, Nr. 16, S. 8457–8466, 2020 (siehe S. 163).
- [376] J. Lim, K. Park, H. Lee, J. Kim, K. Kwak und M. Cho, „Nanometric Water Channels in Water-in-Salt Lithium Ion Battery Electrolyte“, *J. Am. Chem. Soc.*, Jg. 140, Nr. 46, S. 15 661–15 667, 2018 (siehe S. 163).

Abkürzungsverzeichnis

APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
BPP	Bloembergen-Purcell-Pound
DCA	Dicyanamid
CC	Cole-Cole
CD	Cole-Davidson
CS	chemische Verschiebung (engl. <i>chemical shift</i>)
DGL	Differentialgleichung
DLS	dynamische Lichtstreuung
DS	dielektrische Spektroskopie
DSC	dynamische Differenzkalometrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
DW	Dipol-Dipol-Wechselwirkung
EFG	elektrischer Feldgradient
EW	<i>excess wing</i>
FCR	Field-Cycling-Relaxometrie
FT	Fourier-Transformation
FDT	Fluktations-Dissipations-Theorem
FFHS	<i>force free hard sphere</i>
FID	freier Induktionszerfall (engl. <i>free induction decay</i>)
FST	Fragil-zu-stark-Übergang (engl. <i>fragile-to-strong transition</i>)
FTS	Frequenz-Temperatur-Superposition
HDA	hochdichtes amorphes Eis (engl. <i>high-density amorphous ice</i>)
HDL	hochdichte Flüssigkeit (engl. <i>high-density liquid</i>)
HE	Hahn-Echo
HN	Havriliak-Negami
IL	ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i>)
JG	Johari-Goldstein
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts

LDA	niederdichtes amorphes Eis (engl. <i>low-density amorphous ice</i>)
LDL	niederdichte Flüssigkeit (engl. <i>low-density liquid</i>)
LLPT	Flüssig-Flüssig-Phasenübergang (engl. <i>liquid-liquid phase transition</i>)
LFA	Linienformanalyse
LST	Linienformübergang (engl. <i>line-shape transition</i>)
MAS	<i>magic angle spinning</i>
MCM-41	<i>mobil composition of matter no. 41</i>
MDS	Molekulardynamiksimulationen
ML	Mittag-Leffler
MOF	<i>metal-organic framework</i>
MWS	Maxwell-Wagner-Sillars
NE	Nernst-Einstein
NMR	magnetische Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
PFG	gepulster Feldgradient
QENS	quasielastische Neutronenstreuung
QW	Quadrupol-Wechselwirkung
RKS	rotierendes Koordinatensystem
RF	Radiofrequenz
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung (engl. <i>small-angle neutron scattering</i>)
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>
SBA-ALA	mit Alanin oberflächenmodifiziertes SBA-15
SBA-APT	mit APTES-Linkern oberflächenmodifiziertes SBA-15
SBA-GLU	mit Glutaminsäure oberflächenmodifiziertes SBA-15
SBA-LYS	mit Lysin oberflächenmodifiziertes SBA-15
SBA-pH7	natives SBA-15 gefüllt mit Wasser mit pH-Wert=7
SBA-pH10	natives SBA-15 gefüllt mit Wasser mit pH-Wert=10
SBA-pH3	natives SBA-15 gefüllt mit Wasser mit pH-Wert=3
SBA-pH1	natives SBA-15 überfüllt mit Wasser mit pH-Wert=1
SE	Solid-Echo
SEI	Solid-Echo-Intensität
SED	Stokes-Einstein-Debye
SFG	statischer Feldgradient
SGR	Spin-Gitter-Relaxation

SSR	Spin-Spin-Relaxation
STE	stimuliertes Echo
TFSI	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann

Abbildungsverzeichnis

2.1	Glasübergang einer Flüssigkeit, schematisch dargestellt anhand der Entropie.	6
2.2	Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten verschiedener Fragilität sowie α - und β -Relaxation in der Frequenzdomäne.	7
2.3	Phasendiagramm von amorphem Wasser.	9
2.4	Literaturergebnisse von Bulkwasserdynamik.	10
2.5	Literaturergebnisse der Wasserdynamik in verschiedenen Confinementsystemen und Mischungen.	13
3.1	Beispiele von Korrelationsabfällen, Spektraldichten und Suszeptibilitäten für KWW-, CD-, CC- und HN-Korrelationszeiteinverteilungen.	23
3.2	FID- und SE-Detektion.	28
3.3	Verlauf von T_1 für verschiedene Spektraldichten.	34
3.4	Saturation-Recovery-Pulsfolge.	34
3.5	Einfluss von Austausch auf Relaxationszeiten.	36
3.6	Termschema und statische Pake-Spektren eines $I=1$ -Kerns.	38
3.7	Termschema und Zentrallinien-Pulverspektrum eines $I=5/2$ -Kerns.	40
3.8	Schaltzyklus eines FCR-Experiments.	41
3.9	Pulsfolgen von STE-Experimenten.	42
3.10	Evolutionszeitabhängige Korrelationszeiten und Restkorrelationen F_∞	44
3.11	STE-Kurven mit verschiedenen T_1/τ_p in der Zeitdomäne und in Suszeptibilitätsdarstellung.	45
3.12	STE-Kurven mit verschiedenen Restkorrelationen F_∞ in der Zeitdomäne und in Suszeptibilitätsdarstellung.	46
3.13	STE-Pulsfolge im SFG.	47
4.1	Magnetfeld- und Gradientenprofil von <i>Magnex</i>	53
4.2	Positionsmessung im SFG.	54
5.1	Schematische Darstellung von hexagonal angeordneten zylindrischen Silikaporen.	59
5.2	Isochrone DS-Messungen an Wasser in verschiedenen nativen Silikamaterialien.	62
5.3	Dielektrischer Verlust von D ₂ O in MCM-2,1 nm.	64
5.4	HN-Fitparameter der Anpassungen von $\varepsilon''(\omega)$ von Wasser in MCM-2,1 nm.	65
5.5	Dielektrischer Verlust von Wasser in MCM-2,1 nm reskaliert auf eine Masterkurve.	66
5.6	² H-STE-Messungen von D ₂ O in MCM-2,1 nm in der Zeitdomäne sowie in Suszeptibilitätsdarstellung.	67
5.7	Korrelationszeiten von Wasser in MCM-2,1 nm in einem Arrhenius- und einem Stickel-Plot.	69

5.8	$\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm.	73
5.9	Korrelationszeiten von D_2O in MCM-2,1 nm, MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm aus DS-Messungen sowie ein Vergleich von Korrelationszeiten der Eisprozesse in verschiedenen Systemen mit partiell kristallisiertem Wasser.	74
5.10	CC-Fitparameter der Anpassungen von $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm.	75
5.11	Vergleich von $\varepsilon'_{\text{der}}$ mit χ''_{STE} von MCM-2,8 nm und von SBA-5,4 nm.	76
5.12	Evolutionszeitabhängige ^2H -STE-Messungen von MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm.	77
5.13	Korrelationszeiten von Wasser in MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm.	79
5.14	Molekülstruktur der Oberflächenmodifizierungen in Silikaporen.	83
5.15	^{13}C -MAS-NMR-Spektren der oberflächenmodifizierten Silikaporen.	83
5.16	Isochrone DS-Messungen von D_2O in oberflächenmodifizierten Silikamaterialien.	86
5.17	pH-Werte von D_2O im nativen und den aminosäurefunktionalisierten Silikamaterialien.	87
5.18	^2H -NMR-Magnetisierungsaufbaukurven von D_2O verschiedener pH-Werte in SBA-15.	90
5.19	^2H -NMR-Spektren von D_2O verschiedener pH-Werte in SBA-15.	91
5.20	SEI von D_2O verschiedener pH-Werte in SBA-15.	92
5.21	^2H -SGR-Zeiten und β_{SGR} von D_2O verschiedener pH-Werte in SBA-15.	93
5.22	^2H -STE-Kurven und Korrelationszeiten von D_2O verschiedener pH-Werte in SBA-15.	94
5.23	^2H -NMR-Spektren von D_2O in SBA-ALA.	96
5.24	^2H -NMR-Spektren von D_2O in SBA-ALA zwischen 220 K und 300 K sowie für SBA-APT, SBA-GLU und SBA-15 bei 300 K.	97
5.25	Voll- und teilrelaxierte ^2H -NMR-Spektren von D_2O in oberflächenmodifizierten Silikaporen.	98
5.26	^2H -Magnetisierungsaufbaukurven von SBA-GLU und SBA-ALA.	100
5.27	^2H -SGR-Zeiten von D_2O in oberflächenmodifizierten Silikaporen aus spektralen Auswertungen.	101
5.28	^2H -SGR-Zeiten von D_2O in oberflächenmodifizierten Silikaporen.	102
5.29	Streckungsparameter aus ^2H -SGR-Messungen von D_2O in oberflächenmodifiziertem SBA-15.	104
5.30	SEI von D_2O in SBA-APT, SBA-GLU und SBA-LYS.	105
5.31	Frequenzabhängige ^2H -SGR-Zeiten und Suszeptibilitäten von D_2O in den oberflächenmodifizierten Silikamaterialien bei 300 K.	107
5.32	Frequenzabhängige ^2H -SGR-Zeiten und Suszeptibilität von D_2O in SBA-GLU bei verschiedenen Temperaturen.	108
5.33	^2H -SGR-Zeiten von Wasser in verschiedenen Silikamaterialien und Aktivierungsenergien im Hochtemperaturbereich.	109
5.34	$\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in den oberflächenmodifizierten Silikamaterialien.	110
5.35	Vergleich von $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in den oberflächenmodifizierten Silikamaterialien bei 175 K.	111
5.36	CC-Fitparameter der Anpassungen von $\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in den oberflächenmodifizierten Silikaporen.	112
5.37	Korrelationszeiten von D_2O in den oberflächenmodifizierten Silikaporen.	114
6.1	Molekülstruktur der Ionen der untersuchten IL.	126

6.2	^1H -Spektren von protoniertem und teildeutertem C4:BF_4	126
6.3	Selbstdiffusionskoeffizienten der untersuchten IL.	127
6.4	Suszeptibilitäten und Korrelationszeiten aus ^1H - und ^{19}F -FCR-Messungen der untersuchten IL.	129
6.5	^2H -SGR-Zeiten T_1 der teildeuterten Kationen der untersuchten IL.	130
6.6	^2H -STE-Kurven von teildeutertem C3:TFSI in der Zeitdomäne und der Suszeptibilitätsdarstellung.	132
6.7	Suszeptibilitätsmasterkurve der Kationen in C3:TFSI aus ^2H -FCR und -STE sowie Korrelationszeiten der Kationen der teildeuterten IL aus verschiedenen NMR-Methoden.	133
6.8	Evolutionszeitabhängige ^2H -STE-Korrelationsabfälle des Kations von C3:TFSI	135
6.9	Evolutionszeitabhängige Restkorrelationen und Korrelationszeiten der Kationen verschiedener IL.	136
6.10	Echozeitabhängige ^2H -NMR-Spektren verschiedener teildeuterteter IL unterhalb von T_g	138
6.11	Evolutionszeitabhängige ^2H -STE-Korrelationsabfälle des Kations von C4:BF_4 unterhalb von T_g	139
6.12	$D \cdot \tau_p$ für Kationen und Anionen verschiedener IL.	141
6.13	Molekülstruktur der IL C4:DCA	145
6.14	^1H -Diffusionsabfallkurven verschiedener IL-Wasser-Mischungen.	146
6.15	^{17}O - sowie ^2H -Diffusionsabfallkurven einer IL-Wasser-Mischung.	147
6.16	Diffusionskoeffizienten von Kation und Wasser in IL-Wasser-Mischungen.	148
6.17	^2H -Spektren einer IL-Wasser-Mischung.	151
6.18	^2H -Magnetisierungsaufbaukurven einer IL-Wasser-Mischung.	152
6.19	^2H -SGR-Zeiten einer IL-Wasser-Mischung.	153
6.20	^2H -SGR-Zeiten von IL-Wasser-Mischungen im Hochtemperaturbereich sowie frequenzabhängige ^2H -SGR-Zeiten der 72 mol%-Mischung bei 300 K.	153
6.21	^{17}O -Magnetisierungsaufbaukurven sowie ^{17}O -SGR-Zeiten von IL-Wasser-Mischungen.	155
6.22	Streckungsparameter β_{SGR} und Signalintensität aus den ^{17}O -SGR-Messungen von IL-Wasser-Mischungen.	156
6.23	Zentrallinienangeregte ^{17}O -Spektren von IL-Wasser-Mischungen.	157
6.24	Frequenzabhängige ^1H -SGR-Zeiten sowie temperaturabhängige ^1H -SGR-Zeiten bei verschiedenen Larmor-Frequenzen einer IL-Wasser-Mischung.	158
6.25	^1H -NMR-Suszeptibilitäten und -Masterkurve einer IL-Wasser-Mischung.	159
6.26	Korrelationszeiten von IL-Wasser-Mischungen.	161
6.27	Verschiedene Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten und mittleren Korrelationszeiten von Wasser und Kation von IL-Wasser-Mischungen.	163
6.28	Hydrodynamischer Radius von Wasser und Kation in den IL-Wasser-Mischungen.	164
A.1	^2H -Diffusionsabfallkurven von Bulk- D_2O	173
A.2	^2H -Diffusionskoeffizienten von Bulk- D_2O	174
A.3	Frequenzabhängige ^2H -SGR-Zeiten und Suszeptibilität von Bulk- D_2O	175
B.1	Isochrone DS-Messungen an Wasser in MCM-2,8 nm mit und ohne externes Eis.	177

B.2	$\varepsilon'_{\text{der}}(\omega)$ von D_2O in MCM-2,8 nm mit und ohne externes Eis.	178
B.3	DS-Korrelationszeiten an D_2O in MCM-2,8 nm mit und ohne externes Eis.	179

Tabellenverzeichnis

5.1	Porenvolumina, -durchmesser sowie Schmelztemperatur von internem Eis der verwendeten nativen Silikaporen MCM-2,1 nm, MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm.	60
5.2	Arrhenius-Fitparameter von DS-Korrelationszeiten von teilgefrorenem Wasser in MCM-2,8 nm und SBA-5,4 nm.	75
5.3	Angaben zu den Porengeometrien und Zahl der funktionellen Gruppen der modifizierten Silikaporen SBA-APT, SBA-GLU, SBA-ALA und SBA-LYS.	84
5.4	Arrhenius-Fitparameter der Korrelationszeiten von D ₂ O der flüssige Wasserphase in oberflächenmodifizierten SBA-15.	115
6.1	Verschiedene Parameter der untersuchten IL: Anisotropieparameter, Breitenparameter der CD-Spektraldichten, mittlere Streckungsparameter β_{KWW} der STE-Abfälle, bschätzung der Glasübergangstemperatur T_g sowie ermittelte Fragilitäten.	131
6.2	VFT-Fitparameter von ² H-NMR-Korrelationszeiten der Kationen verschiedener IL. .	134
6.3	VFT-Fitparameter der Diffusionskoeffizienten von IL-Wasser-Mischungen	149
6.4	VFT-Fitparameter der Korrelationszeiten der IL-Wasser-Mischungen.	161

Wissenschaftlicher Werdegang

- seit Okt. 2019 **Promotionsstudium**
Technische Universität Darmstadt
- Apr. 2017 - Jul. 2019 **Master of Science, Physik**
Technische Universität Darmstadt,
Masterthesis: „ ^1H - und ^2H -Kernspinresonanz zur Untersuchung
molekularer Dynamik ionischer Flüssigkeiten“
- Okt. 2013 - Mär. 2017 **Bachelor of Science, Physik,**
Technische Universität Darmstadt
Bachelorthesis: „ ^2H -NMR von Alkohol-Wasser-Mischungen
in Confinement“
- Jul. 2013 **Allgemeine Hochschulreife**
Weidigschule Butzbach

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

- 1) D. Demuth, M. Sattig, E. Steinrücken, M. Weigler und M. Vogel. *²H NMR Studies on the Dynamics of Pure and Mixed Hydrogen-Bonded Liquids in Confinement*. Z. Phys. Chem. 232, 1059-1087 (2018).
- 2) M. Becher, E. Steinrücken und M. Vogel. *On the Relation between Reorientation and Diffusion in Glass-Forming Ionic Liquids with Micro-Heterogeneous Structures*. J. Chem. Phys. 151, 194503 (2019).
- 3) E. Steinrücken, M. Becher und M. Vogel. *On the Molecular Mechanisms of α and β Relaxations in Ionic Liquids*. J. Chem. Phys. 153, 104507 (2020).
- 4) E. Steinrücken, T. Wissel, M. Brodrecht, H. Breitzke, J. Regentin, G. Buntkowsky und M. Vogel. *²H NMR Study on Temperature-Dependent Water Dynamics in Amino-Acid Functionalized Silica Nanopores*. J. Chem. Phys. 154, 114702 (2021).
- 5) F. Pabst, J. Kraus, S. Kloth, E. Steinrücken, M. Kruteva, A. Radulescu, M. Vogel und T. Blochowicz. *Evidence of Supercoolable Nanoscale Water Clusters in an Amorphous Ionic Liquid Matrix*. J. Chem. Phys. 155, 174501 (2021).
- 6) A. Triolo, V. V. Chaban, F. L. Celso, F. Leonelli, M. Vogel, E. Steinrücken, A. Del Giudice, C. Ottaviani, J.A. Kenar und O. Russina. *Oleochemical Carbonates: A Comprehensive Characterization of an Emerging Class of Organic Compounds*. J. Mol. Liq. 369, 120854 (2022).
- 7) E. Steinrücken, M. Weigler, V. Schiller und M. Vogel. *Dynamical Susceptibilities of Confined Water from Room Temperature to the Glass Transition*. J. Chem. Phys. Lett. 14, 17 (2023).
- 8) E. Steinrücken, M. Weigler, S. Kloth und M. Vogel. *Complex Dynamics of Partially Freezable Confined Water revealed by Combined Experimental and Computational Studies*. J. Chem. Phys. (2024, akzeptiert).
- 9) J. H. Melillo, D. Cangialosi, V. Di Lisio, E. Steinrücken, M. Vogel und S. Cervený. *Complexity of Confined Water Vitrification and its Glass Transition Temperature*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (2024, eingereicht).
- 10) E. Steinrücken, L. Diehl, T. Wissel, G. Buntkowsky, S. Varol, A. Andrieu-Brunsen und M. Vogel. *Influence of Surface Modification and pH Values on Water Dynamics in Silica Confinement*. (In Vorbereitung).

- 11) E. Steinrücken, S. Kloth und M. Vogel. *Molecular Dynamics of Water in Ionic Liquid-Water-Mixtures studied by NMR and MD-Simulations*. (In Vorbereitung).

Konferenzbeiträge

- a) Vortrag, **Local and Long-Range Dynamics of Ionic Liquids: A ^1H and ^{19}F NMR-Study**, DPG-Tagung, Regensburg, Deutschland (2019).
- b) Vortrag, **Local Dynamics of Ionic Liquids Studied by ^2H NMR**, DPG-Tagung, digital (2021).
- c) Poster, **^2H NMR and BDS Studies on Water Dynamics in Amino-Acid Functionalized Silica Nanopores**, 11th BDS Conference, San Sebastian, Spanien (2022).
- d) Vortrag, **Dynamical Susceptibilities of Confined Water studied by NMR and BDS**, AK Treffen, Rostock, Deutschland (2023).
- e) Poster, **Stokes-Einstein-Debye Breakdown in Ionic Liquids and Ionic Liquid-Water Mixtures Studied by NMR**, 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Chiba, Japan (2023).

Danksagung

Als erstes möchte ich mich sehr herzlich bei Michael Vogel bedanken, der mir diese Promotion ermöglicht hat. Danke für die gute Betreuung, Dein Vertrauen in mich, die wissenschaftlichen Anregungen und Diskussionen und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre unter Deiner Anleitung. Die gesamte Arbeitsgruppe mit ehemaligen und aktuellen Mitgliedern (die zu viele sind, um sie hier alle namentlich aufzuzählen) erhält ein riesiges Dankeschön für die wirklich tolle und offene Atmosphäre, die wissenschaftlichen Diskussionen in den zahlreichen Kaffeepausen und die rundum gute Zeit in den letzten sieben Jahren seit Beginn meiner Bachelorarbeit. Das lässt sich natürlich auch auf die Nachbar-AG Blochowicz erweitern. Auch hatte ich immer sehr angenehme Bürokolleg*innen in diversen Räumlichkeiten, dabei danke ich insbesondere dem Keller-Klub, der mich in den letzten Monaten vor der Abgabe während meiner Schreibphase ausgehalten hat. Für tatkräftige Unterstützung bei instrumentellen Problemen im Labor aller Art danke ich Alexei, Markus, Benni und Manuel. Und Markus gleich doppelt, da er mir auch bei allen IT-Problemen stets zur Hilfe kam.

Ein großes Dankeschön geht an die Studis, die ich in ihren Abschlussarbeiten betreuen durfte: Julia, Lukas, Dominik, Sandra, Naomi und Johanna, die Zusammenarbeit mit Euch hat immer sehr viel Spaß gemacht und ihr habt sehr gute Arbeit geleistet!

Danke an alle, die sich meine Dissertation Zwecks Korrekturen durchgelesen haben: Dominik, Sandra, Barbara, Robin und last minute auch noch Christoph. Dabei kommt Dominik hier ein besonders großer Dank zu, da er nicht nur meine komplette Arbeit Korrektur gelesen und mein Leben mit dem von ihm entwickelten Auswerteprogramm deutlich erleichtert hat, sondern auch sonst immer ein offenes Ohr für mich hat.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kooperationspartner*innen für die angenehme Zusammenarbeit an spannenden Projekten bedanken: Gerd Buntkowsky, Till Wissel und Martin Brodrecht für die gute Zusammenarbeit im Rahmen meiner zahlreichen Silikaconfinementprojekte und insbesondere die Herstellung und Zurverfügungstellung der oberflächenmodifizierten und nativen Silikaconfinements; Florian Pabst, Jennifer Kraus und Thomas Blochowicz für die Zusammenarbeit im Rahmen der IL-Wasser-Mischungen; Samet Varol und Anette Andreu-Brunsen für die pH-Wert-Messungen an Wasser in Silikaconfinements; Alessandro Triolo für das Zurverfügungstellen spannender Proben in Form von Water-in-Salt-Elektrolyten und Dialkylcarbonaten; Silvina Cerveny für den Austausch zu Glasübergängen von Wasser im Confinement; Yang Yao für das Zurverfügungstellen von Phytantriol-Wassermischungen und den Austausch darüber; Sebastian Kloth für die komplementären Simulationen zu Wasser in Confinements und in IL; sowie Max Weigler und Verena Schiller für die gute Vor- und Zusammenarbeit zum Thema Wasser in Confinement.

Schließlich möchte ich mich auch noch bei meiner Familie und meinen Freund*innen bedanken, die mich während meiner Studiums- und Promotionszeit unterstützt haben, wobei ein besonderes Dankeschön an meine Eltern sowie an Jannik geht!

Erklärungen laut Promotionsordnung

§ 8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§ 8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§ 9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§ 9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 13. Mai 2024

E. Steinrücken