
Untersuchung der Dynamik wasserstoffbrückenbildender Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
Genehmigte Dissertation von Melanie Pia Reuhl aus Hanau
Tag der Einreichung: 24.01.2022, Tag der Prüfung: 21.02.2022

1. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel
2. Gutachten: Apl. Prof. Dr. Thomas Blochowicz
Darmstadt-D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Institut für Physik
kondensierter Materie
Fachbereich Physik
Arbeitsgruppe Vogel

Untersuchung der Dynamik wasserstoffbrückenbildender Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien

Genehmigte Dissertation von Melanie Pia Reuhl

1. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel
2. Gutachten: Apl. Prof. Dr. Thomas Blochowicz

Tag der Einreichung: 24.01.2022

Tag der Prüfung: 21.02.2022

Darmstadt-D17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-208561

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/20856>

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/>

Abstract

Due to the high biological and technological relevance, it is of fundamental importance to understand the effects of geometrical restrictions, so-called confinements, on hydrogen-bonded liquids. Previous studies, which focused especially on the water dynamics, have shown some recurring confinement effects. These include the suppression of crystallization as well as changed glass transition temperatures and more heterogeneous, slowed down liquid dynamics. However, it is not fully understood whether the water anomalies influence the behavior in geometric constraints and mask other possible confinement effects. In addition to water, good glass formers such as glycerol or aqueous mixtures are particularly suitable for identifying confinement effects due to the fact that bulk dynamics can be compared with liquid dynamics in the geometric restrictions over a wide temperature range. However, good glass formers could be influenced in fundamentally different ways by confinement than systems that freeze more readily, such as water or the dihydric alcohol ethylene glycol (EG), which, in contrast to water, does not show any abnormal behavior. Therefore, the dynamics of the hydrogen bonded liquids EG and glycerol as well as aqueous EG and dimethyl sulfoxide (DMSO) mixtures under geometric restrictions were investigated using nuclear magnetic resonance (NMR) and broadband dielectric spectroscopy (BDS) as well as differential scanning calorimetry (DSC). By comparing the various liquids and aqueous mixtures, common confinement effects were identified.

The influence of the confinement on the dynamics of hydrogen-bonded liquids in nanoporous silica materials was determined in the present work over several orders of magnitude in time. MCM-41 and SBA-15 silica pores with their well-defined cylindrical pore geometry and variable pore radii in the nanometer range are particularly suited to ensure a well-specified geometry of the hard geometric constraints and to investigate the influence of the confinement size. By comparison with the corresponding bulk dynamics, a slowdown and increased heterogeneity of the fluid dynamics in the silica pores could be demonstrated across all systems. These confinement effects varied considerably between the various liquids and pore diameters. In addition to the bulk-like structural α relaxation, the dielectric spectra of all investigated systems displayed a second process, which was slowed down by an order of magnitude and assigned to a dynamically slower, wall-adsorbed layer using the core-shell model. For pure EG and the aqueous mixtures, there were also many other similarities such as a bimodality in the ^2H magnetization buildup curves, indicating a coexistence of a frozen component in the pore center and a liquid layer. This is corroborated by various observations, such as a molecular-size dependent minimum pore diameter and temperature above or below which this bimodality occurs. The influence of the restrictions to silica pores was significantly stronger on the translational dynamics of the liquid molecules than on the rotational dynamics. For the confined EG in the pure system and in the water mixture, these two dynamics did not decouple regardless of the pore diameter, in contrast to pure water and aqueous DMSO. The ν process, typically associated with water dynamics, could also be detected in the silica pores of both aqueous mixtures. Further analyses showed that this secondary relaxation in the EG mixture is not exclusively due to water molecules.

In addition to rigid silica pores, soft confinements with a higher potential mobility of the constituent particles were also investigated. The branched, hydrophilic polysaccharide Ficoll, the globular protein lysozyme and the fiber protein elastin were used as soft geometric constraints. For all systems, the strong

influence of the inclusion in the protein and Ficoll matrices was revealed by a strong slowdown, which increases with decreasing solvent content, and an increasing heterogeneity of the solvent dynamics as well as a suppression of possible freezing processes. These confinement effects were independent of the solvent composition for the protein and Ficoll systems with a constant molar ratio of liquid and macromolecule. Additionally, the choice of a specific protein did not result in different observations. In the case of the bulk aqueous mixtures, the additive had a strong influence on the liquid dynamics. These effects were significantly reduced in the protein and Ficoll systems due to the dominant interactions between solvent and macromolecules. A second relaxation component in the ^2H magnetization buildup curves showed similar properties for all systems in the protein and Ficoll matrices and was assigned to macromolecule relaxation. At high temperatures, chemical exchange of the deuterons on the experimental time scale prevented the bimodality of the buildup curves in the Ficoll systems. In addition, a comparison of BDS and NMR analyses showed that the slower BDS processes, which were assigned to protein dynamics, are not α relaxations but rather local small-angle reorientation. Concomitant NMR measurements confirmed a strong influence of the Ficoll on the water diffusion, signified by a strong retardation, as well as a decoupling of the translational and rotational dynamics.

Thus, all investigations in the present work consistently show a slowdown and increased heterogeneity of the liquid dynamics in rigid silica pores and soft macromolecule matrices. While these effects were strongly dependent on the liquid used in the former, they were more pronounced and independent of the solvent choice in the latter.

Zusammenfassung

Aufgrund der hohen biologischen und technologischen Relevanz ist es von grundlegender Bedeutung Effekte durch geometrische Einschlüsse, sogenannte Confinements, auf wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten zu verstehen. Bisherige Untersuchungen, welche sich besonders auf die Analyse der Wasserdynamik fokussiert haben, zeigten einige wiederkehrende Confinementeffekte. Dazu gehören die Unterdrückung der Kristallisation sowie veränderte Glasübergangstemperaturen und eine heterogenere, verlangsamte Flüssigkeitsdynamik. Dennoch ist nicht vollständig verstanden, ob die Wasseranomalien das Verhalten in geometrischen Einschränkungen beeinflussen und weitere mögliche Confinementeffekte überdecken. Neben Wasser eignen sich starke Glasbildner wie Glycerin oder wässrige Mischungen aufgrund des über einen weiten Temperaturbereich möglichen Vergleichs der Bulkdynamik mit der Flüssigkeitsdynamik in den geometrischen Einschränkungen besonders zur Identifikation der Confinementeffekte. Allerdings könnten gute Glasbildner durch das Confinement grundlegend anders beeinflusst werden als gefrierfreudigere Systeme wie Wasser oder der zweiwertige Alkohol Ethylenglykol (EG), welcher im Gegensatz zu Wasser kein anomales Verhalten aufzeigt. Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit die Dynamik der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten EG und Glycerin sowie wässriger EG- und Dimethylsulfoxid(DMSO)-Mischungen in geometrischen Einschränkungen mittels Kernspinresonanz(NMR)- und breitbandiger dielektrischer Spektroskopie (BDS) sowie Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Durch den Vergleich der verschiedenen Flüssigkeiten und wässrigen Mischungen wurden universelle Confinementeffekte identifiziert.

Zunächst wurde der Einfluss des Einschlusses von wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten in nanoporöses Silikamaterial auf die Dynamik der Moleküle in der vorliegenden Arbeit über mehrere Größenordnungen ermittelt. Um eine wohldefinierte Geometrie der harten geometrischen Einschränkungen zu gewährleisten und den Einfluss der Confinementgröße zu untersuchen, eignen sich besonders MCM-41- und SBA-15-Silikaporen mit ihrer wohldefinierten zylindrischen Porengeometrie und den variablen Porenradien im Nanometerbereich. Durch den Vergleich mit der entsprechenden Bulkdynamik konnte systemübergreifend eine Verlangsamung und gestiegene Heterogenität der Flüssigkeitsdynamik in den Silikaporen nachgewiesen werden. Diese Confinementeffekte waren für die verschiedenen Flüssigkeiten und Porendurchmesser unterschiedlich stark ausgeprägt. Für alle untersuchten Systeme zeigte sich in den dielektrischen Spektren neben der strukturellen α -Relaxation ein zweiter, um etwa eine Größenordnung verlangsamter Flüssigkeitsanteil, welcher mit dem Kern-Schale-Modell einer dynamisch langsameren, wandadsorbierten Schicht zugeordnet wurde. Für reines EG und die wässrigen Mischungen zeigten sich darüber hinaus viele weitere Gemeinsamkeiten wie eine Bimodalität in den ^2H -Magnetisierungsaufbaukurven, die durch eine zusätzliche gefrorene Komponente im Poreninneren hervorgerufen wird. Darauf deuten diverse Beobachtungen hin, beispielsweise eine von der Molekülgröße abhängige Porengröße und Temperatur ober- bzw. unterhalb derer diese Bimodalität auftritt. Der Einfluss durch den Einschluss in die Silikaporen auf die Translationsdynamik der Flüssigkeitsmoleküle war deutlich stärker als der auf die Rotationsdynamik. Für die EG-Moleküle im reinen System und in der Wassermischung entkoppelten die beiden Dynamiken in den Poren unabhängig von den Porendurchmessern nicht, im Gegensatz zu reinem Wasser und wässrigem DMSO. Der für Wasser typische ν -Prozess konnte auch bei beiden wässrigen Mischungen in den Silikaporen nachgewiesen

werden. Weitere Analysen zeigten, dass nicht nur die Wassermoleküle sondern beide Mischungspartner an dieser Sekundärrelaxation beteiligt sind.

Neben den starren Silikaporen wurden auch weiche Confinements mit einer höheren potentiellen Mobilität der konstituierenden Teilchen untersucht. Hierbei wurden das verzweigte, hydrophile Polysaccharid Ficoll, das globuläre Protein Lysozym sowie das Faserprotein Elastin als weiche geometrische Beschränkungen verwendet. Der deutliche Einfluss des Einschlusses in die Protein- und Ficollmatrizen offenbarte sich vor allem durch eine starke Verlangsamung der Flüssigkeitsmoleküle, die mit sinkendem Lösungsmittelgehalt weiter ansteigt, zunehmender Heterogenität der Lösungsmitteldynamik sowie einer Unterdrückung möglicher Gefrierprozesse. Diese Confinementeffekte waren für die Protein- und Ficollsysteme bei konstantem molarem Verhältnis von Flüssigkeit und Makromolekül unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und unterschieden sich für die untersuchten Proteine nicht voneinander. Bei den wässrigen Mischungen im Bulk hatte das Additiv einen starken Einfluss auf die Flüssigkeitsdynamik. Diese Effekte waren in den Protein- und Ficollsystemen durch die dominanten Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel- und Makromolekülen deutlich gemindert. Eine zweite Relaxationskomponente in den ^2H -Magnetisierungsaufbaukurven wies für alle Flüssigkeiten in den Protein- und Ficollmatrizen ähnliche Eigenschaften auf und wurde der Makromolekülrelaxation zugeordnet. Die Bimodalität der Aufbaukurven wurde in den Ficollsystemen bei hohen Temperaturen durch den chemischen Austausch der Deuteronen, welcher auf der experimentellen Zeitskala lag, verhindert. Zusätzlich konnte durch den Vergleich zwischen BDS- und NMR-Analysen gezeigt werden, dass es sich bei den langsameren BDS-Prozessen, welche der Proteindynamik zugeordnet wurden, nicht um α -Relaxationen sondern vielmehr um lokale kleinwinklige Bewegungen handelt. Erweiternde NMR-Messungen bestätigten einen starken Einfluss des Ficolls auf die Wasserdiffusion, welche deutlich verlangsamt, sowie eine Entkopplung der Translations- und Rotationsdynamik.

Somit zeigen alle Untersuchungen der vorliegenden Arbeit übereinstimmend eine Verlangsamung und gestiegene Heterogenität der Flüssigkeitsdynamik im Einschluss der starren Silikaporen und der weichen Makromolekülmatrizen. Während diese Effekte in ersteren stark von der verwendeten Flüssigkeit abhängen, waren sie in letzteren stärker ausgeprägt und unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Dynamik wasserstoffbrückenbildender Systeme	11
3	Experimentelle Methoden	15
3.1	Molekulare Dynamik	15
3.2	Magnetische Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)	17
3.2.1	Theoretische Grundlagen	17
3.2.2	Verwendete Pulsfolgen	24
3.2.3	Field-Cycling	26
3.2.4	Diffusionsmessungen	26
3.3	Dielektrische Spektroskopie (BDS)	29
3.4	Messaufbauten	30
3.4.1	NMR	30
3.4.2	BDS	31
3.4.3	DSC	33
4	Proben	35
4.1	Untersuchte Flüssigkeiten	35
4.1.1	Wasser und wässrige Mischungen	35
4.1.2	Ethylenglykol	35
4.1.3	Glyzerin	37
4.2	Untersuchte Confinements	37
4.2.1	Silikaporen	38
4.2.2	Biologische Systeme	39
4.3	Probenpräparation	39
4.4	Übersicht über die untersuchten Systeme	40
5	Flüssigkeiten in Silikaporen	47
5.1	Ethylenglykol	47
5.1.1	DSC-Messungen	47
5.1.2	FC-Untersuchungen	49
5.1.3	² H-NMR-Untersuchungen	52
5.1.4	¹ H-NMR-Diffusion	59
5.1.5	² H-STE-Messungen	61
5.1.6	BDS-Untersuchungen	62
5.1.7	Vergleich von DSC-, NMR- und BDS-Ergebnissen	68
5.1.8	Zusammenfassung	71
5.2	Ethylenglykol-Wasser-Mischungen	73
5.2.1	DSC-Untersuchung	73

5.2.2	¹ H-NMR-Diffusion	75
5.2.3	² H-NMR-Untersuchungen	77
5.2.4	BDS-Untersuchungen	84
5.2.5	Vergleich von DSC, NMR und BDS	91
5.2.6	Zusammenfassung	98
5.3	DMSO-Wasser-Mischungen	101
5.3.1	² H-NMR-Untersuchungen	101
5.3.2	¹ H-NMR-Diffusion	104
5.3.3	² H-STE-Messungen	107
5.3.4	BDS-Untersuchungen	110
5.3.5	Vergleich von NMR und BDS	112
5.3.6	Zusammenfassung	114
5.4	Glyzerin	116
5.4.1	² H-NMR-Untersuchungen	116
5.4.2	BDS-Untersuchungen	117
5.4.3	Vergleich der Korrelationszeiten	120
5.4.4	Zusammenfassung	121
5.5	Vergleich der Porensysteme	123
6	Flüssigkeiten in biologischen Matrizen	127
6.1	Ethylenglykol	127
6.1.1	DSC-Messungen	127
6.1.2	BDS-Untersuchungen	128
6.1.3	² H-NMR-Untersuchungen	134
6.1.4	Vergleich der DSC-, NMR- und BDS-Analysen	139
6.1.5	Zusammenfassung	147
6.2	Ethylenglykol-Wasser-Mischungen im Vergleich zu reinem EG	149
6.2.1	BDS-Untersuchungen	149
6.2.2	² H-NMR-Untersuchungen	151
6.2.3	Vergleich der Korrelationszeiten aus BDS und NMR	152
6.2.4	Zusammenfassung	154
6.3	Wasser und weitere wässrige Mischungen	155
6.3.1	² H-NMR-Untersuchung	155
6.3.2	¹ H-NMR-Diffusionsmessungen	160
6.3.3	BDS-Messungen	163
6.3.4	Vergleich der SGR- und BDS-Messungen	164
6.3.5	Zusammenfassung	165
6.4	Vergleich der biologischen Systeme	167
7	Zusammenfassung	169

1 Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen sind von enormer Bedeutung für Strukturen, Dynamik und Funktionen unzähliger Materialien.¹ Zum Beispiel interagiert Wasser auf diese Weise mit Proteinen, um Leben zu schaffen.² Im Allgemeinen koexistieren Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Arten von intermolekularen Wechselwirkungen, was zu einer reichen Phänomenologie führt. Darüber hinaus sind wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten in Natur und Technologie oft geometrisch eingeschränkt, was die Komplexität weiter erhöht und die Eigenschaften beeinflusst.³⁻¹¹ Es ist von grundlegender Bedeutung, diese Confinementeffekte auf wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten zu verstehen.

Der Einschluss in nanoskalige Geometrien verändert die Eigenschaften der Flüssigkeiten stark:^{6,7,12-14} Verbreitete Beobachtungen sind die Unterdrückung der Kristallisation und Veränderungen der Glasübergangstemperaturen. Darüber hinaus neigen Flüssigkeiten in geometrischen Einschränkungen dazu, eine verstärkte dynamische Heterogenität zu zeigen. Explizit ergaben Simulationsstudien, dass die Moleküldynamik in Porenzentren bulkartig sein kann, aber an Porenwänden um Größenordnungen langsamer.^{10,15,16} Dementsprechend wurden in experimentellen Studien Kern-Schale-Modelle angewendet, um Bewegungsinhomogenität in verschiedenen Systemen zu beschreiben.^{17,18}

Diese bemerkenswerten Effekte werden für reine Flüssigkeiten, insbesondere für Wasser und Polymere, intensiv untersucht.^{12,14,19} Neben seiner hohen biologischen Relevanz ist Wasser vor allem durch seine vielen Anomalien von hohem wissenschaftlichem Interesse.²⁰⁻²⁴ Trotz der unzähligen Forschungsarbeiten sind die Ursachen der Wasseranomalien unvollständig verstanden und es ist unklar, ob und inwieweit die Wasseranomalien das Verhalten in geometrischen Einschränkungen beeinflussen.²⁵⁻²⁹

Um grundlegendes Verständnis von einem wasserbrückenbildenden System in eingeschränkten Geometrien zu gewinnen, wurden auch diverse andere Flüssigkeiten untersucht.^{9,30-32} Besonderes Interesse wurde hierbei dem starken Glasbildner Glycerin zu teil. Als nicht-kristallisierendes System ist ein Vergleich mit der Bulkdynamik über einen großen Temperaturbereich möglich. Molekulardynamische Simulationen zeigten eine verlangsamte und heterogenere Dynamik in den geometrischen Einschlüssen, wohingegen experimentelle Untersuchungen eine beschleunigte strukturelle (α -)Relaxation von Glycerin in Silikaporen ermittelten.^{9,33,34} Dennoch sind weiterhin viele Forschungsfragen weitgehend ungeklärt, wie die Abhängigkeit eines Mobilitätsgradienten im Grenzflächenbereich von Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeit und des verwendeten Confinements. Außerdem gibt es widersprüchliche Beobachtungen bezüglich der Confinementeffekte auf die Glasübergangstemperatur der eingeschlossenen Flüssigkeit, es wurden sowohl höhere als auch niedrigere Glastemperaturen beobachtet.^{31,35-37}

Mit einer Molekülgröße zwischen Wasser und Glycerin eignet sich Ethylenglykol (EG) besonders um das Bild abzurunden. Die Kristallisationsfreude macht es gut vergleichbar mit Wasser ohne dass es zu einem anomalen Verhalten im Dichtediagramm kommt. Daher überbrückt EG die Lücke zwischen eingeschlossenen schlechten und guten wasserstoffbrückenbildenden Glasbildnern wie Wasser und Glycerin. Vorherige Untersuchungen von EG konzentrierten sich auf sehr enge Zeolith-Einschlüsse (< 1 nm).³⁸⁻⁴¹ In der vorliegenden Arbeit hingegen wird die Abhängigkeit der Dynamik von der Confinementgröße mithilfe von mesoporösen Silikamaterialien untersucht.

Weitere Effekte treten für wasserstoffbrückenbildende binäre Mischungen in eingeschränkten Geometrien auf. Wässrige Alkoholmischungen z.B. sind im alltäglichen Leben omnipräsent. Eine Vielzahl ihrer

Anwendungen macht sich die Tatsache zunutze, dass die Beimischung von Alkoholen generell die Kristallisation von Wasser beeinträchtigt. Insbesondere lassen sich viele wässrige Alkoholmischungen in entsprechenden Konzentrationsbereichen leicht bis zur Glasübergangstemperatur abkühlen. Daher gehören niedermolekulare Alkohole zu den wichtigsten Frostschutzmitteln. Ähnlich fungiert auch das weit verbreitete Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) als Frostschutzmittel. Mit polaren und unpolaren Verbindungen ist DMSO in weiten Zusammensetzungsbereichen gut mischbar. Binäre Mischungen in geometrischen Einschränkungen weisen ein besonders komplexes strukturelles und dynamisches Verhalten auf, da jedes Molekül mit Molekülen gleicher und anderer Art sowie mit den Porenwänden wechselwirkt.⁴²⁻⁴⁵ Insbesondere für wässrige Mischungen kann partielle Kristallisation die Eigenschaften bei reduzierten Temperaturen stark beeinflussen. Zusätzlich kann es an Grenzflächen zu partieller Entmischung kommen,⁴⁴ was besonders für die Funktionsfähigkeit von Proteinen von hoher Relevanz sein kann. Das Phasenverhalten kann durch eine Vielzahl solcher Wechselwirkungen beeinflusst werden.⁴⁶

In dieser Arbeit wird die Dynamik verschiedener wasserstoffbrückenbildender Flüssigkeiten und Mischungen in eingeschränkten Geometrien mittels Kernspinresonanz (NMR) und dielektrischer Spektroskopie (BDS) untersucht. Die Kombination dieser Methoden ermöglicht Rotationsdynamik über viele Größenordnungen zu beobachten. In vorangegangenen Arbeiten hat dies bei der Untersuchung ähnlicher Systeme vielversprechende Ergebnisse geliefert.⁴⁷⁻⁵⁰ Mittels NMR werden nicht nur Rotationsbewegungen sondern mit Hilfe eines statischen Feldgradienten (SFG) auch Translationsbewegungen ermittelt. Je nach verwendeter Isotopenmarkierung ist es bei diesen NMR-Untersuchungen möglich eine einzelne oder beide Mischungskomponenten zu beobachten. Zusätzliche Differenzkalorimetrie(DSC)-Messungen ermöglichen die Untersuchung des Gefrier- bzw. Schmelzverhaltens sowie des Glasübergangs.

Im Folgenden werden die Effekte der geometrischen Einschränkungen auf die Dynamik von reinem EG und Glycerin sowie wässrigen EG- und DMSO-Mischungen analysiert. Für die wässrigen EG-Mischungen werden Systeme mit verschiedenen EG-Konzentrationen betrachtet, um bei Abkühlung die Kristallisation komplett zu unterdrücken oder ein partiell gefrorenes System zu erhalten. Die wässrigen DMSO-Systeme werden lediglich bei der eutektischen Wasserkonzentration untersucht. Eine übliche Unterscheidung ist zwischen *hartem* und *weichem* Confinement, abhängig von der potentiellen Mobilität der konstituierenden Teilchen^{14,51}. Um eine wohldefinierte Geometrie der harten geometrischen Einschränkungen zu gewährleisten und den Einfluss der Confinementgröße zu untersuchen, eignen sich Silikaporen besonders. MCM-41 und SBA-15 überzeugen mit ihrer wohldefinierten zylindrischen Porengeometrie und dem während der Synthese einstellbaren Porenradius im Nanometerbereich, weswegen alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an hartem Confinement mittels Silikaporen realisiert werden. Neben den starren Silikaporen werden in der vorliegenden Arbeit auch wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten in Protein- und Zuckermatrizen untersucht. Hierbei werden das verzweigte, hydrophile Polysaccharid Ficoll, das kleine, globuläre Protein Lysozym sowie das Faserprotein Elastin in ausreichend hohen Konzentrationen als weiche geometrische Beschränkungen verwendet. Ficoll, das sich als nützlich erwiesen hat, um makromolekulares Crowding in Zellen nachzuahmen,⁵²⁻⁵⁴ ist ein kugelförmiges Molekül mit einer Größe von ~ 10 nm.^{55,56} Während Lysozym ein kleines ($M \approx 14$ kDa) globuläres Protein ist, ist Elastin ($M \approx 67$ kDa) ein stark verzweigtes Makromolekül. Für die weichen Confinements wird die Konzentration des Lösungsmittels variiert, um den typischen Abstand zwischen den Makromolekülen und damit die charakteristische Confinementgröße zu verändern.

2 Dynamik wasserstoffbrückenbildender Systeme

Die Beschränkung von Flüssigkeiten auf Nanometerlängenskalen ist in vielen technologischen Bereichen, wie z.B. in Nanotribologie⁵⁷ und Nanofluidik^{58–60}, sehr wichtig. Flüssigkeiten in geometrischen Einschlüssen finden sich auch in biologischen Umgebungen wie Ionenkanälen⁶¹, Membranporen⁶² und sogar innerhalb von Zellen wo eine hohe Konzentration verschiedenartiger Makromoleküle das so genannte macromolecular crowding bildet.⁶³ Diese Beispiele veranschaulichen, dass es eine Vielzahl von geometrischen Einschränkungen mit zahlreichen Eigenschaften in Natur und Technik gibt. Eine übliche Unterscheidung der geometrischen Einschränkungen ist abhängig von der potentiellen Mobilität ihrer konstituierenden Teilchen zwischen *harten*^{64–66} und *weichen*^{33,67,68} Confinement.^{14,51}

Von besonderem Interesse sind eingeschlossene wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten, die, da sie in Natur und Technologie allgegenwärtig sind.^{1,2,69–71} Zahlreiche Untersuchungen sowohl an reinen Flüssigkeiten als auch an binären Flüssigkeitsmischungen konzentrierten sich auf die Wasserdynamik in geometrischen Einschränkungen, oftmals mit dem Ziel, Aufschlüsse über die Bulkdynamik zu sammeln.^{14,72–87} Bei diesen Untersuchungen wurde ausgenutzt, dass, wie durch die Gibbs-Thomson-Beziehung beschrieben, die Schmelztemperatur von Wasser abnimmt, wenn die Größe der geometrischen Einschränkungen verringert wird bis bei einer Minimalgröße die Kristallisation vollständig unterdrückt ist.^{50,88–90} Daher ermöglichen geometrische Einschränkungen ab einer bestimmten Größe den Zugang zu Eigenschaften von stark unterkühltem flüssigem Wasser, die für das Verständnis der Wasseranomalien von grundlegender Bedeutung sind und für die Bulkflüssigkeit sonst zumeist durch schnelle Kristallisation maskiert sind.^{91,92} Trotz großer Forschungsanstrengungen^{68,93–106} bleiben die Struktur und Dynamik von eingeschlossenem Wasser bis heute kontroverse Themen. Diese Kontroverse resultiert zum Großteil aus der Tatsache, dass Confinementeffekte auf die Wassereigenschaften Phänomene im Zusammenhang mit den Wasseranomalien, wie z.B. einen vorgeschlagenen Flüssig-Flüssig-kritischen Punkt,¹⁰⁷ überdecken. Reorientierungs- und Diffusionsdynamik können in unterschiedlichem Maße beeinflusst werden, wie Berichte über einen Zusammenbruch der Stokes-Einstein-Debye-Beziehung für eingeschlossenes Wasser zeigen.^{108,109} Zusätzlich erschwert die hohe Kristallisationsneigung von Wasser den detaillierten Vergleich der Dynamik in geometrischen Einschränkungen mit der Bulkdynamik im Bereich der unterkühlten Flüssigkeit, insbesondere hinsichtlich des weiterhin umstrittenen Glasübergangs von Wasser.

Die Dynamik von unterkühlten Flüssigkeiten weist bei der Glasübergangstemperatur T_g Korrelationszeiten $\tau \approx 100$ s auf. Der Temperaturabhängigkeit der α -Relaxation für unterkühlte Flüssigkeiten kann zumeist durch die empirische Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)-Funktion^{110,111}

$$\tau = \tau_\infty \exp \left[\frac{B}{T - T_v} \right] \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Diese Gleichung divergiert bei der sogenannten Vogel-Temperatur T_v . Häufig wird dieses VFT-Verhalten auf eine zunehmende Kooperativität der Dynamik bei Abkühlung zurückgeführt. Dahingegen kann die Temperaturabhängigkeit einfacher Bewegungsprozesse in der Regel mithilfe der Arrhenius-Gleichung¹¹²

$$\tau = \tau_\infty \exp \left[\frac{E_A}{k_b T} \right] \quad (2.2)$$

mit E_A als zu überwindende Energiebarriere, k_b als Boltzmann-Konstante und dem Grenzwert für hohe Temperaturen τ_∞ parametrisiert werden. Neben der Strukturrelaxation können bei unterkühlten Flüssigkeiten auch Sekundärrelaxationen vorkommen, wie z.B. der Johari-Goldstein β -Prozess.^{113–116} Während sich für Wasser ein Vergleich mit dem Bulkverhalten im unterkühlten Temperaturbereich schwierig gestaltet, lassen sich Confinementeffekte an wasserstoffbrückenbildende Glasbildnern, wie z.B. Glycerin, sehr gut untersuchen.^{17,33,38–40,117–121} Für diese Systeme können die Eigenschaften der eingeschlossenen Flüssigkeit über weite Temperaturbereiche mit denen des Bulksystems verglichen werden. Ein wichtiges Thema dieser Analysen ist der Glasübergang in geometrischen Einschränkungen.¹²² Bei Untersuchungen an einer Vielzahl von Glasbildnern wurde berichtet, dass die Glasübergangstemperatur T_g stark ansteigt oder abfällt. Allgemein kann sich die Flüssigkeitsdynamik in den geometrischen Einschlüssen durch die Wechselwirkungen mit den Porenwänden verlangsamen oder der Einschluss kann zu einer beschleunigten Dynamik führen, wenn die Längenskalen der zunehmend kooperativen und heterogenen strukturellen α -Relaxation mit den Confinementgrößen vergleichbar werden. Ein umfassendes Verständnis dieser Effekte fehlt jedoch noch.¹² Für Glycerin wurde beobachtet, dass die Zeitskala der α -Relaxation weitgehend unbeeinflusst bleibt, während die heterogene Natur dieser Bewegung unter nanoskopischen Einschlüssen stärker ausgeprägt ist.^{17,123–126} Dementsprechend wurde ein Kern-Schale-Modell mit einer bulkartigen Phase im Porenzentrum und verlangsamer Dynamik an den Grenzflächen vorgeschlagen, um das dynamische Verhalten von Flüssigkeiten in geometrischen Einschränkungen zu erklären.^{17,18,117} Jedoch besteht ein Widerspruch in der Literatur, was die Confinementeffekte von Glycerin angeht: Molekulardynamische Simulationen zeigten längere Relaxationszeiten und eine signifikante Erhöhung der dynamischen Heterogenität.¹²⁷ Im Gegensatz dazu wurde mittels BDS- und NMR-Untersuchungen eine Beschleunigung der strukturellen α -Relaxation von Glycerin in Silikaporen ermittelt.^{9,33,34}

Weniger wissenschaftliche Aufmerksamkeit wurde schlechten Glasbildnern in nanoskaligen geometrischen Einschränkungen, die so groß sind, dass die Kristallisation nicht vollständig unterdrückt wird, geschenkt. Es ist bekannt, dass eingeschlossene Flüssigkeiten unter solchen Umständen nicht nur bei niedrigeren Temperaturen als die entsprechenden Bulksysteme kristallisieren, sondern es auch nur zu einem partiellen statt einem vollständigen Gefrieren kommt. Für diese Systeme wird eine Koexistenz der kristallinen Phase im Porenzentrum mit einer flüssigen Phase nahe der Porenwand postuliert. Die flüssige Randschicht gefriert nicht, sondern verglast beim Abkühlen.^{6,7} Dieser Zweiphasenzustand ist insbesondere für eingeschlossene wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten von hoher Relevanz für geologische, biologische und technologische Prozesse. Er tritt beispielsweise auf, wenn Wasser in Poren mit Durchmessern von mehreren Nanometern abgekühlt wird.^{128,129}

Die Eigenschaften von teilweise gefrorenen wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten in geometrischen Einschränkungen sind sehr komplex und noch immer nicht vollständig verstanden. Bei Wasser können sich die Kristallstrukturen von eingeschlossenem und Bulk-Eis unterscheiden,^{128,130} z.B. wurde eine Stapelung von hexagonalen und kubischen Eisschichten in geometrischen Einschränkungen gefunden.^{129,131,132} Das Wasserstoffbrückennetzwerk der Grenzflächenflüssigkeit ist außerdem verzerrt.¹⁰ In Bezug auf die Dynamik ist zu erwarten, dass kristalline Phasen aufgrund höherer Defektkonzentrationen im Einschluss eine höhere molekulare Mobilität aufweisen als im Bulksystem. Es wurde zusätzlich vorgeschlagen, dass eine partielle Kristallisation und damit eine weitere Einschränkung des zugänglichen Volumens das dynamische Verhalten von flüssigem Wasser in den geometrischen Einschränkungen beeinflusst.¹⁰⁵ Darüber hinaus wurden in Simulationen sogar Oszillationen zwischen flüssigen und kristallinen Zuständen von eingeschlossenem Wasser beobachtet.¹³³

Als weitere wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeit bekam der einfachste zweiwertige Alkohol Ethylenglykol (EG) einige wissenschaftliche Aufmerksamkeit. EG hat eine moderate Kristallisationstendenz, so dass das dynamische Verhalten von flüssigen und kristallinen Phasen in geometrischen Beschränkungen

gen über weite Temperaturbereiche mit dem entsprechenden Bulksystem verglichen werden kann.¹³⁴ Darüber hinaus ist es für EG durch Variation der Porengröße möglich, dieses bis zur Glasübergangstemperatur T_g flüssig zu halten oder ein teilweise kristallisiertes System zu untersuchen. Schließlich zeigt EG im Gegensatz zu Wasser keine anomalen Verhaltensweisen, die die Phänomenologie noch verkomplizieren. Daher ist EG sehr nützlich, um die Lücke zwischen eingeschlossenen schlechten und guten wasserstoffbrückenbildenden Glasbildnern wie Wasser bzw. Glycerin zu überbrücken. In früheren Studien war EG auf sehr enge Zeolith-Einschlüsse (< 1 nm) beschränkt, wodurch die Kristallisation vollständig unterdrückt wird.^{38–41}

Wässrige Mischungen z.B. mit Alkoholen sind im alltäglichen Leben omnipräsent. Eine Vielzahl ihrer Anwendungen macht sich die Tatsache zunutze, dass die Beimischung von Alkoholen generell die Kristallisation von Wasser beeinträchtigt. Diese binären Mischungen zeigen bereits nicht-triviales Verhalten. Es kann zu Entmischungen und partieller Kristallisation kommen, wodurch Konzentrationsgradienten entstehen.^{135,136} Durch die Mischung von Wasser mit einem Kosolvens kann eine Kristallisation unterdrückt und die Konzentrationsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g oder allgemeiner der zugehörigen strukturellen (α -)Relaxation bestimmt werden.^{114,137–142} Diese ist häufig nichtlinear und je nach chemischer Natur des Kosolvens weist sie sogar Extrema auf. Insbesondere lassen sich viele wässrige Alkoholmischungen in entsprechenden Konzentrationsbereichen leicht bis zur Glasübergangstemperatur abkühlen. Daher gehören niedermolekulare Alkohole zu den wichtigsten Frostschutzmitteln. Dementsprechend wurden in umfangreichen wissenschaftlichen Arbeiten die Phasendiagramme ihrer Wassergemische ermittelt.^{135,143,144} Darüber hinaus wurden die temperaturabhängige Struktur und Dynamik glasbildender wässriger Alkoholsysteme umfassend untersucht. Zentrale Fragen dieser Untersuchungen waren die konzentrationsabhängige Natur ihrer Wasserstoffbrückennetzwerke, Mikrophasensegregation und Komplexe, die von den Wasser- und Alkoholmolekülen gebildet werden.^{135,136,144–146} Diese Untersuchungen lieferten Einblicke in die Eigenschaften der gemeinsamen Wasserstoffbrückennetzwerke der Wasser- und Alkoholmoleküle. Um Informationen über die schwer zugängliche und stark umstrittene glasartige Verlangsamung von reinem Wasser zu erhalten, wurden diese Ergebnisse auf die geringeren Alkoholkonzentrationen extrapoliert.

Der Glasübergang von wässrigen Mischungen mit niedrigen Alkoholkonzentrationen ist weniger gut erforscht. In diesem verdünnten Konzentrationsregime kann eine partielle Kristallisation zu einem noch komplexeren dynamischen Szenario führen. Wachsende Kristallisationskeime können beispielsweise die verbleibende flüssige Phase einschließen und ihre kooperative α -Relaxation bei niedrigen Temperaturen beeinflussen.

Ein schnellerer Relaxationprozess, welcher sich von der α -Relaxation bei Annäherung an T_g absetzt, in den Wassermischungen fand große Aufmerksamkeit.^{114,138–141,144} Dieses Phänomen wurde oft als intrinsische Wasserrelaxation angesehen und dementsprechend als ν -Relaxation bezeichnet, andererseits wurden aber auch Beiträge von Alkoholmolekülen vorgeschlagen.^{140,141}

Es ist zu erwarten, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk von Wasser durch die Zugabe von Alkoholen, die kleiner sind als typische gute Glasbildner, weniger beeinflusst wird. Ein geeignetes Beispiel ist Ethylenglykol (EG), das teilweise als Wasseranalogon bezeichnet wird.^{147,148} Dementsprechend zeigen wässrige EG-Mischungen relativ schwache Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten.^{147–150} Trotzdem zeigt ihr Phasendiagramm zwei Eutektika, die mit dem Einfrieren der beiden reinen Komponenten zusammenhängen.^{135,143,151} Studien zur Strukturauflösung ergaben, dass beide Komponenten vermischt sind und durch Wasserstoffbrücken stabilisierte bevorzugte EG-Wasser-Komplexe existieren.^{135,144,152–158} Frühe Analysen der Dynamik konzentrierten sich auf Umgebungstemperaturen und zeigten eine Verlangsamung mit zunehmender EG-Konzentration.^{159–163}

Um den Glasübergang wässriger EG-Mischungen zu untersuchen, wurden dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und breitbandige dielektrische Spektroskopie (BDS) eingesetzt.^{113,116,135,164–168} Es zeigte

sich, dass EG-reiche Mischungen leicht kristallisieren, eine gute Glasbildungsfähigkeit wurde hingegen für 20-90 mol% EG-Anteil festgestellt. Für diese glasbildenden Mischungen steigt T_g mit steigendem EG-Gehalt von ca. 135 K auf 145 K an. Die Temperaturabhängigkeit der α -Relaxation für wässrige EG-Mischungen kann durch die VFT-Gleichung beschrieben werden. Die ν -Relaxation hingegen, welche bei 160 K abspaltet, zeigt ein Arrhenius-Verhalten. Für 20-30 mol% EG-Konzentrationen ergaben BDS-Studien, dass die glasartige Dynamik von EG-Wasser-Mischungen der von reinem Wasser ähnelt, insbesondere wurde die ν -Relaxation als Substitut für den Johari-Goldstein β -Relaxationsprozess von Wasser angesehen.^{116,168} Allerdings liefert die BDS keine direkten Informationen über die Beiträge der Komponenten zu den beobachteten Relaxationsprozessen. Darüber hinaus wurde in einer kalorimetrischen Studie der Glasübergang einer teilkristallisierten EG-Wasser-Mischung untersucht.¹³⁴ Dennoch ist das vorhandene Wissen über die Auswirkungen des partiellen Gefrierens auf die Glasdynamik der wässrigen EG-Mischungen noch lange nicht vollständig.

Wässrige Lösungen von Dimethylsulfoxid (DMSO) zeigen bereits im Bulksystem faszinierende Phänomene, wie die nicht monotone Abhängigkeit vieler Eigenschaften wässriger DMSO-Mischungen von der Wasserkonzentration. Hierbei sind die Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten am deutlichsten für die eutektische Zusammensetzung mit einem Wasseranteil von 66 mol%.¹⁶⁹⁻¹⁷¹ Das nicht ideale Mischungsverhalten wurde mithilfe starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen DMSO-Sauerstoffatomen und den Wasserstoffatomen des Wassers erklärt.¹⁷²⁻¹⁷⁶

Bei reinem Glycerin wurden keine Veränderungen der glasartigen Dynamik während der Kristallisation beobachtet.¹⁷⁷ Bei verdünnten wässrigen Glycerinmischungen wurde eine kalorimetrische Signatur mit einer diskontinuierlichen Entwicklung des dynamischen Verhaltens in Verbindung gebracht.^{178,179} Während einige Wissenschaftler die Ergebnisse als Beweis für einen Flüssig-Flüssig-Phasenübergang von Wasser betrachteten,¹⁷⁸ führten andere die Beobachtungen auf partielle Kristallisation zurück. Sie argumentierten, dass sich die homogene verdünnte Mischung beim Schmelzpunkt T_m in Eiskristallite, Grenzflächenwasser und eine gesättigte Wasser-Glycerin-Mischung zersetzt.¹⁷⁹

Der Einschluss wässriger Mischungen in geometrischen Einschränkungen macht die Systeme noch komplexer, da unterschiedliche Wechselwirkungen der Komponenten mit dem Wandsystem mit denen zwischen den Komponenten selbst konkurrieren, was zu zusätzlichen Phänomenen wie einer Einschluss-induzierten Entmischung führen kann. Insbesondere fanden mehrere Untersuchungen eine verstärkte Tendenz zur Mikrophasenseparation eingeschlossener binärer Mischungen als Folge bevorzugter Wechselwirkungen mit den Porenwänden.^{157,180-182} Darüber hinaus wurde berichtet, dass die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g von der Zusammensetzung für eingeschlossene und Bulk-Mischungen von wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten unterschiedlich ist.^{43,44} Confinement-Effekte sind jedoch für Flüssigkeitsgemische viel weniger erforscht.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Beschreibung der molekularen Dynamik eingegangen und danach werden alle wichtigen Messmethoden vorgestellt sowie die für das Verständnis benötigten Grundlagen erläutert. Um einen guten Überblick über die Dynamik der untersuchten Systeme zu erhalten, wurden mehrere Messmethoden kombiniert. So kann mittels magnetischer Kernspinresonanz ($^2\text{H-NMR}$) und dielektrischer Spektroskopie (BDS) die lokale bzw. Rotationsdynamik untersucht werden. Um die langreichweitige Dynamik bzw. Translationsbewegungen zu betrachten, bietet sich die $^1\text{H-NMR}$ -Diffusometrie an. Eine zusätzliche Charakterisierung des Gefrierhaltens und des Glasübergangs konnte mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) realisiert werden.

3.1 Molekulare Dynamik

Mit NMR- und BDS-Messungen erfolgt die Untersuchung der Reorientierungsdynamik mithilfe der Autokorrelationsfunktionen¹⁸³

$$F_l(t) = \frac{\langle P_l(\cos[\theta(0)])P_l(\cos[\theta(t)]) \rangle}{\langle P_l(\cos[\theta(0)])P_l(\cos[\theta(0)]) \rangle}, \quad (3.1)$$

wobei P_l dem Legendre-Polynom vom Grad l , θ einem Winkel zur Beschreibung der molekularen Orientierung und die spitzen Klammern dem Ensemble-Mittelwert entsprechen. Die Korrelationszeit τ_l beschreibt die Zeit mit der sich die Funktion exponentiell ihren Grenzwert, meistens Null, annähert.¹⁸⁴

$$\frac{dF_l(t)}{dt} = -\frac{F_l(t) - F_l(\infty)}{\tau_l}. \quad (3.2)$$

Die NMR korreliert Legendre-Polynome zweiter Ordnung und die BDS solche erster Ordnung. Die Beziehung zwischen den Korrelationszeiten τ_l variiert je nach Bewegungsmechanismus. In dem Grenzfall für zufällige Großwinkelsprünge sind die so bestimmten Korrelationszeiten τ_l identisch, für Kleinwinkelsprünge hingegen gilt $\tau_1 = 3 \cdot \tau_2$.¹⁸⁵

In komplexeren Systemen, wenn zum Beispiel innerhalb der untersuchten Probe Subensembles mit unterschiedlichen lokalen Umgebungen vorliegen, ist der Korrelationsabfall nicht-exponentiell. In diesen Fällen ergibt sich eine Verteilung von Korrelationszeiten $G(\ln\tau_l)$ und für die Korrelationsfunktion folgt:

$$F_l(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\ln\tau_l) \exp[-t/\tau_l] \, d\ln\tau_l. \quad (3.3)$$

Bei Experimenten in der Zeitdomäne hat sich zur Beschreibung der Messdaten insbesondere von viskosen Flüssigkeiten die Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)-Funktion bewährt.^{186,187}

$$F_{l,\text{kww}} = \exp[-(t/\tau_{\text{kww}})^{\beta_{\text{kww}}}] \quad (3.4)$$

Die Streckung der Korrelationsfunktion wird durch den Streckungsparameter β_{kww} beschrieben.

In der Frequenzdomäne wird die Dynamik über die spektrale Dichte der Fluktuationen $\mathbb{J}_l(\omega)$ oder über die Suszeptibilität $\chi_l(\omega)$ charakterisiert. Eine Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion ergibt nun die spektrale Dichte:¹⁸³

$$\mathbb{J}_l(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} F_l(t) \exp[-i\omega t] dt. \quad (3.5)$$

Der Imaginärteil der Suszeptibilität ist über

$$\varepsilon_l'' = \omega \cdot \mathbb{J}_l(\omega) \quad (3.6)$$

mit der spektralen Dichte verknüpft.

Bei NMR-Messungen können die mittleren Spin-Gitter-Relaxationsraten $\langle T_1^{-1} \rangle$, welche sich aus den gemessenen Magnetisierungsaufbau-Kurven ergeben, für Protonen und Deuteronen mittels der BPP (Bloembergen, Purcell und Pound)-Formel¹⁸⁸

$$\left\langle \frac{1}{T_1} \right\rangle = c [\mathbb{J}_2(\omega_L) + 4\mathbb{J}_2(2\omega_L)] \quad (3.7)$$

mit der spektralen Dichte verbunden werden, wobei die Konstante c von der Wechselwirkung abhängt. Für Deuteronen ist diese durch $c = \frac{2\delta^2}{15}$ gegeben, wobei δ die Kopplungskonstante der entsprechenden Deuteronenbindung ist.

Im einfachsten Fall liegt nur eine Korrelationszeit τ_2 vor und es handelt sich um eine Debye-Spektraldichte mit

$$\mathbb{J}_2^{\text{Debye}}(\omega) = \frac{\tau_2}{1 + (\omega\tau_2)^2}. \quad (3.8)$$

Wird dies mit Gleichung (3.7) zusammen gebracht, kann aus der gemessenen Spin-Gitter-Relaxations(SCR)-zeit T_1 die Korrelationszeit τ_2 berechnet werden. Hierbei liegt ein T_1 -Minimum bei der Temperatur, bei der $\omega \cdot \tau_2 \approx 0,616$ gilt, vor.

Eine Verteilung $G[\log(\tau_2)]$ der Korrelationszeiten hat zur Folge, dass die spektrale Dichte $\mathbb{J}_l(\omega)$ zum Beispiel mittels empirischer Havriliak-Negami-Spektraldichte beschrieben wird:¹⁸⁹

$$\mathbb{J}_{\text{HN}}(\omega) = \frac{\sin \left(\gamma \arctan \left[\frac{(\omega\tau_2)^\alpha \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau_2)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right] \right)}{\omega \left[1 + 2(\omega\tau_2)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau_2)^{2/\alpha} \right]^{\frac{\gamma}{2}}} \quad (3.9)$$

Hierbei liegen zwei Streckungsparameter $0 \leq \alpha, \gamma \leq 1$ vor. Die komplexe HN-Spektraldichte geht für $\alpha = 1$ in die Cole-Cole-Form und für $\gamma = 1$ in die Cole-Davidson-Form über. Für die dielektrischen Spektren reiner Bulkflüssigkeiten erfolgte eine Anpassung mit der Cole-Davidson-Suszeptibilität wie diese Systeme üblich.^{137,141,190} Alternativ kann für Mischungssysteme auch die Anpassung mittels einer KWW-Formel für den α -Prozess angebracht sein:^{139,166,167,191}

$$\hat{\varepsilon}_{\text{kww}}(\omega) = \Delta\varepsilon_{\text{kww}} \int_0^\infty \left[-\frac{d}{dt} \exp \left(- \left[\frac{t}{\tau_{\text{kww}}} \right]^{\beta_{\text{kww}}} \right) \right] \exp(-i\omega t) dt \quad (3.10)$$

Die Prozesse der Porensysteme hingegen sind meist gut mittels der Summe eines Leitfähigkeitsterms und n Cole-Cole-Prozessen beschreibbar.

Um die mit verschiedenen Spektraldichten erhaltenen Korrelationszeiten besser miteinander vergleichen zu können werden Peakkorrelationszeiten τ_p berechnet. Die Korrelationszeiten, welche mittels der Cole-Cole-Spektraldichte erhalten wurden, müssen hierbei nicht umgerechnet werden, weil es sich um

eine symmetrische Suszeptibilität handelt. Für die Korrelationszeiten, welche mittels Cole-Davidson-Funktion ermittelt wurden, gilt¹⁹²

$$\tau_p = \tau_{CD} \left[\tan \left(\frac{\pi}{2(\gamma + 1)} \right) \right]^{-1}, \quad (3.11)$$

für die komplexe Havriliak-Negami-Spektraldichte ergibt sich¹⁹²

$$\tau_p = \tau_{HN} \left[\frac{\sin \left(\frac{\pi(1-\alpha)\gamma}{2(\gamma+1)} \right)}{\sin \left(\frac{\pi(1-\alpha)}{2(\gamma+1)} \right)} \right]^{1/(1-\alpha)}. \quad (3.12)$$

Die Peak-Korrelationszeiten für die KWW-Funktion können mittels der Beziehung⁹

$$\frac{\tau_p}{\tau_{kww}} = 1,785 - 0,871\beta_{kww} - 0,029\beta_{kww}^2 + 0,114\beta_{kww}^3 \quad (3.13)$$

berechnet werden.

3.2 Magnetische Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)

1952 erhielten Felix Bloch und Edward Mills Purcell für die Entdeckung der Kernspinresonanz den Nobelpreis für Physik.¹⁹³ Sie hatten es erstmalig geschafft, Signale der magnetischen Kernresonanz nachzuweisen. Daraus wurde die Methode der magnetischen Kernspinresonanz, auf Englisch „Nuclear Magnetic Resonance“ und damit kurz *NMR*, entwickelt. Basierend auf dem Kernspin und dessen magnetischen Moment kann mit Hilfe der gepulsten NMR-Spektroskopie die Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen, sowie die Molekülstruktur und -dynamik analysiert werden. Um die Funktionsweise der Methode zu verstehen, wird mit einer kurzen Einführung in die wichtigsten physikalischen Grundlagen begonnen. Falls im Folgenden nicht anders kenntlich gemacht, wird auf die Standardwerke der NMR-Literatur verwiesen.^{194–197} Abschließend werden die verwendeten Pulsfolgen und wichtige Informationen zu den Diffusionsmessungen vorgestellt.

3.2.1 Theoretische Grundlagen

Grundlegend für die NMR-Spektroskopie sind die Wechselwirkungen von einzelnen Kernspins mit äußeren Magnetfeldern, sowie mit inneren elektrischen und magnetischen Feldern. Besonders hervorzuheben ist hierbei der **Zeeman-Effekt**. Dieser konnte 1896 das erste Mal von Pieter Zeeman nachgewiesen werden, was 1902 mit dem Nobelpreis für Physik belohnt wurde.¹⁹⁸

NMR-aktive Kerne, welche in ihrem Grundzustand einen Kernspin von ungleich Null aufweisen, unterliegen dem Kern-Zeeman-Effekt: Ein Kern mit Spin I unterliegt einer $(2 \cdot I + 1)$ -fachen Energieentartung. Diese wird nun in einem externen Magnetfeld \vec{B}_0 aufgehoben, was in Abbildung 3.1 beispielhaft für die beiden Kernspins $I = 1/2$ und $I = 1$ skizziert ist.

Quantenmechanisch kann die Zeeman-Aufspaltung durch die Wechselwirkung des Spins mit einem äußeren Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \cdot \vec{e}_z$, welches im Folgenden in z -Richtung zeigt, durch den Zeeman-Hamilton Operator \hat{H}_Z mit

$$\hat{H}_Z = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.14)$$

beschrieben werden. Wird für das magnetische Moment $\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{I}$ eingesetzt, ergibt sich nun für den Hamilton-Zeeman-Operator

$$\hat{H}_Z = -\gamma \hat{I}_z \cdot B_0, \quad (3.15)$$

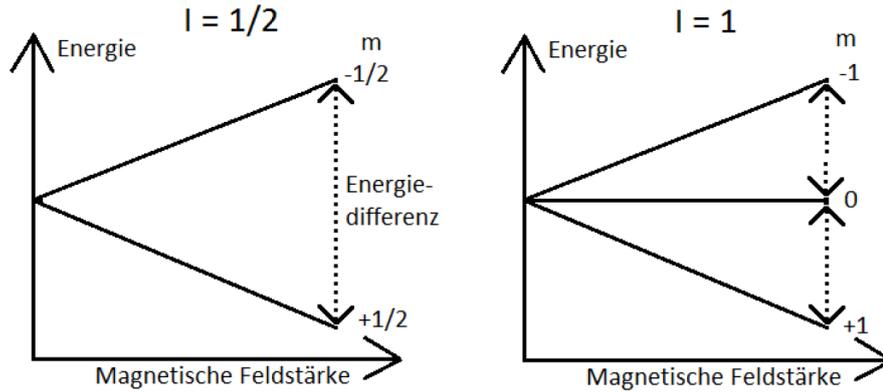


Abbildung 3.1: Beispielhafte Skizze der Zeeman-Aufspaltung für $I = 1/2$ für ${}^1\text{H}$ und $I = 1$ für ${}^2\text{H}$

wobei γ als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet wird und der Proportionalitätsfaktor zwischen Kernspin und dazugehörigem magnetischem Moment ist.

Aus Gleichung (3.15) ergibt sich nun die Proportionalität zwischen Hamilton-Operator und \hat{I}_z , womit die Eigenzustände des Hamiltonians auch die Eigenzustände von \hat{I}_z sind. In der bra-ket-Notation mit der nuklearen Spin-Quantenzahl I und der Quantenzahl m , welche die $2 \cdot I + 1$ -Zahlenwerte $I, I-1, I-2, \dots, -I$ annehmen, sind Eigenzustände als $|I, m\rangle$ bezeichnet. Die Energien der verschiedenen Eigenzuständen des Spins sind durch die Eigenwerte des Hamilton-Operators gegeben und es gilt die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_Z |I, m\rangle = E_{I, m} |I, m\rangle, \quad (3.16)$$

wobei $E_{I, m}$ genau die Energie des Eigenzustandes $|I, m\rangle$ darstellt. Mit Gleichung (3.15) und der Eigenwertgleichung $\hat{I}_z |I, m\rangle = \hbar m |I, m\rangle$ ergibt sich für die Energie der Zustände

$$E_{I, m} = -\hbar\gamma B_0 m, \quad (3.17)$$

wobei \hbar das reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ist. Somit folgt für die Differenzenergie benachbarter Zeeman-Zustände

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0 \quad (3.18)$$

mit der Larmorfrequenz ω_0 , welche die Phasenpräzession beschreibt.

In der vorliegenden Arbeit wurde meist ${}^1\text{H}$ -NMR, Spin-1/2-Kerne, oder ${}^2\text{H}$ -NMR, sogenannte Quadrupolkerne ($I > \frac{1}{2}$), verwendet. Wird nun das häufigste Wasserstoff-Isotop ${}^1\text{H}$ einem externen Magnetfeld \vec{B}_0 ausgesetzt, kann sich das das magnetische Kernmoment parallel oder antiparallel zum Magnetfeld ausrichten. Es entstehen zwei Energieniveaus mit dem Abstand ΔE , siehe Abbildung 3.1. Das Deuteron, ${}^2\text{H}$, ist ein Wasserstoff-Isotop mit einem Proton und einem Neutron. Somit ergibt sich der Grundzustandsspin $I = 1$, was einer parallelen Anordnung des Neutronen- und Protonenspins entspricht. Wird ein solcher Kern in ein externes Magnetfeld \vec{B}_0 gebracht, ergibt sich eine Aufspaltung des Grundenergiezustand in drei Zeeman-Niveaus, was ebenfalls in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Die Wahrscheinlichkeit der relativen Besetzungszahlen $p_{I, m}$ kann für magnetische Momente im thermischen Gleichgewicht mittels Boltzmannverteilung als

$$p_{I, m} = \frac{\exp\left[-\frac{E_{I, m}}{k_B T}\right]}{\sum_{I', m'} \exp\left[-\frac{E_{I', m'}}{k_B T}\right]} \quad (3.19)$$

angegeben werden. Eine Magnetisierung \vec{M} in Magnetfeldrichtung wird messbar, wenn sich Unterschiede in den Besetzungszahlen der verschiedenen Zeeman-Niveaus ergeben.

Neben der mit dem externen statischen Magnetfeld \vec{B}_0 , wird auch die Wechselwirkung mit einem angelegten Wechselfeld \vec{B}_1 diskutiert. Der Einfachheit halber wird die **Wechselwirkung mit dem RF-Puls** klassisch betrachtet. Die folgende Betrachtung ist unabhängig ob sich Spin $\frac{1}{2}$ - oder Spin 1-Teilchen in der untersuchten Probe befinden. Diese wird nun in eine Spule, welche Teil eines Schwingkreises ist, und in ein statisches Magnetfeld \vec{B}_0 gebracht. Nun kommt es zur Zeeman-Aufspaltung und eine zu \vec{B}_0 parallele oder antiparallele Ausrichtung der einzelnen Kernspins liegt vor. Eine makroskopische Magnetisierung \vec{M} kann gemessen werden, wenn sich mehr Spins parallel ausgerichtet haben. In dieser Betrachtung folgt für die zeitliche Ableitung der Magnetisierung \vec{M}

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right] = \vec{M} \times [\omega_0 \vec{e}_z + \gamma \vec{B}_1] = \vec{M} \times \gamma \vec{B}_{\text{eff}}, \quad (3.20)$$

wobei klar wird, dass es sich um eine Präzession der Magnetisierung um ein effektives Magnetfeld \vec{B}_{eff} handelt.

Mithilfe eines kurzen Radiofrequenz-Puls in Resonanz, ausgestrahlt durch die Spule, mit folgendem magnetischen Wechselfeld

$$\vec{B}_1(t) = 2\vec{B}_1 \cos(\omega_{\text{RF}}t + \phi) \quad (3.21)$$

wird die Magnetisierung aus dem Gleichgewichtszustand, welcher einer Boltzmann-Verteilung entspricht, gebracht. Durch eine Zerlegung in zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Felder mit $B_1 \exp[\pm i\omega_{\text{RF}}t + \phi]$ kann das linear polarisierte Feld geschrieben werden als:

$$\vec{B}_1(t) = \vec{B}_1 \exp[\pm i\omega_{\text{RF}}t + \phi] \quad (3.22)$$

Da die Komponente mit der Frequenz $-\omega_{\text{RF}}$ nicht von physikalischem Interesse ist, wird sie im Folgenden vernachlässigt. Außerdem folgt nun der Übergang in ein rotierendes Koordinatensystem. Als Rotationsfrequenz wird ω_{RF} gewählt, somit erscheint das Magnetfeld \vec{B}_1 nun konstant. Außerdem verschwindet die Rotation mit ω_0 um die z -Achse wenn $\omega_0 = \omega_{\text{RF}}$ gilt. Der eingestrahelte Puls dreht die Magnetisierung, welche zuvor parallel zur z -Achse war, um den Winkel

$$\alpha = \gamma B_1 t_{\text{RF}}, \quad (3.23)$$

wenn $\omega_{\text{RF}} = \omega_0$ und somit $B_{\text{eff}} = B_1$, mit dem effektiven Magnetfeld B_{eff} , gilt. Hierbei bezeichnet t_{RF} die Dauer des eingestrahelten Radiofrequenzpulses. In der $x - y$ -Ebene kommt es zu einer Präzession mit der Frequenz ω_0 um den Magnetfeldvektor. Bei vielen Pulssequenzen sind vor allem die sogenannten „90°-Pulse“ wichtig. Diese drehen die zuvor parallel zur z -Achse stehende Magnetisierung um den Winkel $\alpha = 90^\circ$ in die x - y -Ebene. Hierbei werden je nachdem um welche Achse gedreht wird, was durch die Phase in Gleichung (3.21) festgesetzt ist, 90°_x- und 90°_y-Pulse unterschieden. In der Spule, welche auch die elektromagnetische Welle ausgesendet hat, kommt es nun durch die präzedierende Magnetisierung zu einer Induktionsspannung U_{ind} mit

$$U_{\text{ind}} \propto \frac{dM}{dt}. \quad (3.24)$$

Das Induktionssignal kann nun mit einem Referenzsignal ω_{REF} herunter gemischt werden, womit eine Separierung der x - und y -Magnetisierungskomponente realisiert wird. Zusätzlich wird das Signal gleichzeitig mit einem 90° phasenverschobenen Referenzsignal gemischt, was einer Transformation in das rotierenden Koordinatensystem gleich kommt. Um dies nachzuvollziehen werden die Additionstheoreme

für Sinus und Kosinus betrachtet. Der Übergang in das rotierende Koordinatensystem ist sinnvoll, da ausschließlich ein kleiner Frequenzbereich um die Larmorfrequenz von physikalischem Interesse für die Experimente ist. Es ergibt sich nun ein komplexes Signal, dessen x - und y -Komponente als Real- bzw. Imaginärteil benannt werden.

Neben dem homogenen externen Magnetfeld \vec{B}_0 und dem angelegten Wechselfeld \vec{B}_1 wechselwirkt das Spinsystem auch mit internen magnetischen und elektrischen Feldern. Die Orientierungsabhängigkeit interner Wechselwirkungen macht diese sensitiv auf Reorientierungen. Aufgrund der geringen Stärke der internen Wechselwirkungen im Vergleich zur Kopplung an das homogene Magnetfeld B_0 , dominiert der Zeeman-Effekt bei ^1H - und ^2H -NMR-Experimenten. Nun werden die Quadrupol-, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die chemische Verschiebung kurz diskutiert. Andere interne Wechselwirkungen werden nicht betrachtet. Bei allen internen Wechselwirkungen wird die säkulare Näherung durchgeführt. Das bedeutet, dass Terme, welche nicht diagonal in der Basis der Eigenfunktionen des \hat{I}_z -Operators sind, vernachlässigt werden. Somit ergibt sich für den Hamilton-Operator:

$$\hat{H} \approx \hat{H}_Z + \hat{H}_Q + \hat{H}_{\text{DD}} + \hat{H}_{\text{CS}} + \hat{H}_{\text{RF}} \quad (3.25)$$

Für Deuteronen mit einem Kernspin $I = 1$ und einem Kernquadrupolmoment $Q > 0$ ist die **Quadrupol-Wechselwirkung**, eine Einteilchenwechselwirkung, die dominierende interne Wechselwirkung. Die anisotrope Ladungsverteilung in der Umgebung des Kerns bedingt einen elektrischen Feldgradiententensor \overleftrightarrow{V} . Für dessen Einträge $V_{\alpha\beta}$ gilt mit dem Potential Φ und $\alpha, \beta = x, y, z$:

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\delta E_\alpha}{\delta \beta} = \frac{\delta^2 \Phi}{\delta \alpha \delta \beta} \quad (3.26)$$

Somit folgt für den Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I} \cdot \overleftrightarrow{V} \cdot \hat{I}, \quad (3.27)$$

mit \overleftrightarrow{V} als Feldgradiententensor und der Elementarladung e . In kartesischen Koordinaten ergibt sich:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \cdot \frac{V_{zz}}{2} \cdot \left(3\hat{I}_z \hat{I}_z - \hat{I} \hat{I} \right) \quad (3.28)$$

Durch die Reorientierungsdynamik des Moleküls wird der Hamilton-Operator zeitabhängig. Für eine Betrachtung des Hamiltonians im Laborsystem folgt

$$V_{zz}^{\text{LS}} = \frac{V_{zz}^{\text{HAS}}}{2} \cdot \left[3 \cos^2(\theta) - 1 - \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi) \right], \quad (3.29)$$

wobei θ und ϕ die Polarwinkel von \vec{B}_0 im Hauptachsensystem (HAS) des Feldgradiententensors bezeichnen. Für den Asymmetrieparameter η ergibt sich:

$$\eta = \frac{V_{xx}^{\text{HAS}} - V_{yy}^{\text{HAS}}}{V_{zz}^{\text{HAS}}} \quad (3.30)$$

Abschließend kann nun der Hamilton-Operator für die Quadrupol-Wechselwirkung geschrieben werden als

$$\hat{H}_Q = \frac{eQeq}{2I(2I-1)\hbar} \cdot \frac{1}{4} \left[3 \cos^2(\theta) - 1 - \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi) \right] \cdot \left(3\hat{I}_z \hat{I}_z - \hat{I} \hat{I} \right) \quad (3.31)$$

mit dem Tensor-Hauptwert eq von V_{zz}^{HAS} .

Zusammenfassend ergibt sich durch die Quadrupolwechselwirkung eine meist geringere Übergangsenergieänderung. Mit dem Anisotropieparameter δ , mit $\delta = \frac{3eQeq}{4}$ für $I = 1$, und der zeitunabhängigen Störungsrechnung 1. Ordnung folgt nun unabhängig von der Orientierung für den Frequenzunterschied

$$\omega_Q = \pm \frac{\delta}{2} \left[3 \cos^2(\theta) - 1 - \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi) \right]. \quad (3.32)$$

Der Feldgradiententensor ist in deuterierten Systemen durch die räumliche Elektronenverteilung der OD- (für z.B. Wasser) bzw. CD-Bindung (für z.B. Ethylenglykol-d₄) bedingt, wobei die Bindungsrichtung entlang der z-Achse des Hauptachsensystems ist. η wird oft vernachlässigt, was bei einer näherungsweise zylindrischen Symmetrie gerechtfertigt ist. θ bezeichnet nun den Winkel zwischen der Bindungsrichtung und dem äußeren statischen Magnetfeld \vec{B}_0 .

Für Protonen, $I = 1/2$, dominiert die interne Mehrteilchenwechselwirkung durch direkte **Dipol-Dipol-Kopplung** der Spins untereinander. Für den Hamilton-Operator ergibt sich

$$\hat{H}_{\text{DD}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \sum_{i < j} \frac{\gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} \left[\hat{I}_i \hat{I}_j - \frac{3 \cdot \left(\hat{I}_i \vec{r}_{ij} \right) \left(\hat{I}_j \vec{r}_{ij} \right)}{r_{ij}^2} \right] \quad (3.33)$$

mit \vec{r}_{ij} als Verbindungsvektor zwischen Spin i und Spin j . Die homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung bewirkt aufgrund ihrer geringen Stärke im Vergleich zur Zeeman-Wechselwirkung nur eine kleine Energieverschiebung und ist somit gut durch Störungsrechnung 1. Ordnung beschrieben. Der Hamilton-Operator kann geschrieben werden als

$$\hat{H}_{\text{DD}}^I = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \sum_{i < j} \frac{\gamma^2}{2 \cdot r_{ij}^3} \left[3 \cdot \cos^2(\theta_{ij}) - 1 \right] \cdot \left[\hat{I}_i \hat{I}_j - 3 \cdot \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz} \right], \quad (3.34)$$

wobei θ_{ij} der Winkel zwischen externem Magnetfeld \vec{B}_0 und \vec{r}_{ij} ist.

Zusätzlich wird die **chemische Verschiebung** (chemical shift) betrachtet. Sie beschreibt die Abschirmung des äußeren konstanten Magnetfelds \vec{B}_0 durch Elektronenwolken um die Spins. Es ergibt sich ein resultierendes dia- oder paramagnetisches Feld, welches folgende Richtungsabhängigkeit aufweist:

$$\vec{B}_{\text{CS}} = \overleftrightarrow{\sigma} \vec{B}_0 \quad (3.35)$$

Als anisotrope Einteilchenwechselwirkung, welche von einem Tensor beschrieben wird, ergibt sich für die chemische Verschiebung folgender Hamilton-Operator:

$$\vec{H}_{\text{CS}} = -\gamma \hat{I} \cdot \overleftrightarrow{\sigma} \vec{B}_0 \quad (3.36)$$

Dieser Tensor kann nun auf die Elemente, welche in der Basis von Eigenfunktionen des \hat{I}_z -Operators, diagonal sind reduziert werden:

$$\vec{H}_{\text{CS}} = -\gamma \hat{I}_z \sigma_{zz} B_0 \quad (3.37)$$

Für Anwendungen in der Flüssigkeits-NMR genügt es für die chemische Verschiebung den isotropen Mittelwert anzugeben. Es ist außerdem üblich die Resultate in ppm anzugeben, da dies unabhängig von der Magnetfeldstärke ist. Die chemische Verschiebung in ppm gibt den relativen Abstand der Resonanzlinie in dem gemessenen Material zu einer Referenzprobe, der eine chemische Verschiebung von Null zugeordnet wird, an.

Relaxationsprozesse

Im thermischen Gleichgewicht weist das Spinsystem, welches sich in dem konstanten Magnetfeld \vec{B}_0 befindet, eine Magnetisierung mit einem maximalen Anteil in der z -Komponente und ohne transversale Beiträge auf. Durch das kurzzeitige Einstrahlen eines senkrecht zur z -Achse stehenden \vec{B}_1 -Magnetfelds wird die Magnetisierung gedreht, was im Kohärenzfall zu einem Erwartungswert ungleich Null für die x - und y -Magnetisierungskomponenten führt. Nach dem RF-Puls relaxiert das System, das heißt die Kernspins richten sich erneut entlang der \vec{B}_0 -Feldlinien aus und die x - sowie y -Komponenten der Magnetisierung destruiert. Hierbei wird zwischen Spin-Gitter-Relaxation und Spin-Spin-Relaxation unterschieden: Die **Spin-Gitter-Relaxation** oder longitudinale Relaxation bezeichnet die Rückkehr des Spinsystems zur Boltzmann-Verteilung durch die Energieabgabe der sich nun wieder entlang von \vec{B}_0 ausrichtenden Spins an das Gitter. Die **Spin-Spin-Relaxation** oder transversale Relaxation hingegen umfasst den Kohärenzzerfall aufgrund von lokal fluktuierenden Feldern was das Dephasieren der in die x - y -Ebene gedrehten Spins zur Folge hat. Dies zerstört ebenfalls die transversale Magnetisierung, da die Spins nach dem Dephasieren keine Phasenbeziehung zueinander mehr aufweisen sondern zufällig verteilt sind.

Eine wichtige Kenngröße in der NMR ist die longitudinale oder **Spin-Gitter-Relaxationszeit** T_1 , welche die charakteristische Zeit des Magnetisierungsaufbaus der z -Komponente nach einer Störung des Gleichgewichtszustands bezeichnet. Für die mathematische Beschreibung des zeitabhängigen Aufbaus der z -Magnetisierungskomponente nach der Störung zum Zeitpunkt $t = 0$ wird eine gestreckt-exponentielle Form angenommen, was mit Hilfe einer oder bei einem komplexeren Spinsystem mit mehreren Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)-Funktionen¹⁸⁷

$$M_{z,i}(t_d) = \sum_{i=1}^n M_{\infty,i} \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t_d}{T_{1,i}} \right)^{\beta_i} \right] \right) \quad (3.38)$$

erfolgt. Mit $M_{\infty} = \sum_i M_{\infty,i}$ ist Gleichgewichtsmagnetisierung bezeichnet. Mittels $i \in \mathbb{N}$ können n potentiell nicht-exponentielle Magnetisierungsaufbaukurven realisiert werden. Die einzelnen Summanden i stehen für Komponenten im Magnetisierungsaufbau mit unterschiedlichen Relaxationszeiten. Sie können zum Beispiel durch gleichzeitig vorliegende flüssige und gefrorene Phasen hervorgerufen werden. Für jede einzelne Komponente kann jedoch eine Verteilung von unterschiedlichen T_1 -Zeiten vorliegen, wodurch es zu einer Überlagerung von Aufbaukurven und somit einem gestreckt exponentiellem Magnetisierungsaufbau kommt. Besonders bei hohen Temperaturen sind die Austauschprozesse zwischen Spins mit unterschiedlichem T_1 auf der Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus schnell, sodass die Relaxationsraten gemittelt werden und $\beta = 1$ gilt. Gerade bei tieferen Temperaturen kann $\beta_i < 1$ oder eine mehrstufiger Magnetisierungsaufbau vorliegen. Durch die Blochgleichungen, welche auch Gleichung (3.38) beinhalten, können auch die x - und y -Komponenten der Magnetisierung nach einem eingestrahlenen Puls beschrieben werden:

$$\begin{aligned} M_x &= M_{\infty} \sin(\omega_0 t) \sum_{i=1}^n \exp \left[- \left(\frac{t}{T_2} \right)^{\beta_i} \right], \\ M_y &= -M_{\infty} \cos(\omega_0 t) \sum_{i=1}^n \exp \left[- \left(\frac{t}{T_2} \right)^{\beta_i} \right], \end{aligned} \quad (3.39)$$

wobei die Präzession der x - und y -Magnetisierungskomponenten mit der Frequenz ω_0 deutlich wird. Da die Präzession der Spins aufgrund kleiner Fluktuationen im magnetischen Feld nicht exakt synchron stattfindet, kommt es zum Zerfall der Magnetisierung, welcher durch die transversale oder **Spin-Spin-Relaxationszeit** T_2 charakterisiert ist.

Die Auswertung der T_1 -Werte im Bereich des T_1 -Minimums ist stark durch die verwendete Spektraldichte beeinflusst. Da diese zumeist nicht direkt zugänglich ist, birgt die Auswertung Unsicherheiten. Ohne die Annahme einer Spektraldichte können bei hohen Temperaturen mittlere Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ über

$$T_1^{-1} \approx \frac{2}{3} \delta^2 \langle\tau\rangle \quad (3.40)$$

bestimmt werden. Da die mittleren Korrelationszeiten einem Zeitmittel entsprechen, werden sie von den längsten Korrelationszeiten einer Verteilung bestimmt und können daher, wenn dynamische Heterogenitäten vorliegen, meist länger als die bereits diskutierten Peak-Korrelationszeiten sein.¹⁹⁹ Wird für die Auswertung des T_1 -Minimums eine CD-Verteilung, welche einen Langzeit-Cutoff aufweist, angenommen, stimmen mittlere und Peak-Korrelationszeiten näherungsweise überein. Bei der Auswertung von Confinementsystemen hat sich die CC-Spektraldichte mit signifikanten Langzeitbeiträgen bewährt, was dazu führt, dass die mittleren Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ länger sind als die Peak-Korrelationszeiten τ_p .

Spektren

Um Informationen über die Bewegungsmechanismen der Moleküle zu erhalten, können insbesondere ^2H -NMR-Spektren betrachtet werden. Sie entsprechen der Fouriertransformierten des aufgenommenen Messsignals, bei dem es zur Frequenzverschiebung der Larmorfrequenz kommt, im Frequenzraum.

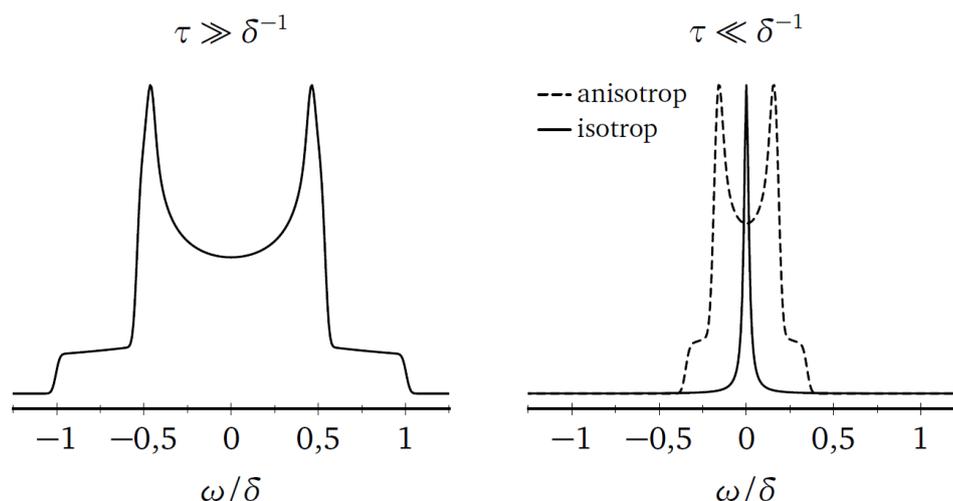


Abbildung 3.2: Beispielhafte Spektren: Links ist für den langsamen Grenzfall $\tau \gg \frac{1}{\delta}$ ein Pake-Spektrum mit der Breite δ gezeigt. Rechts sind die Spektren im schnellen Limit $\tau \ll \frac{1}{\delta}$ dargestellt, wobei hier bei einer isotropen Reorientierung eine Lorentzlinie (durchgezogene Linie) und bei anisotroper Reorientierung ein bewegungsverwärmtes Pake-Spektrum (gestrichelte Linie).²⁰⁰

Bei isotroper Reorientierung können die Moleküle im **schnellen Limit**,

$$\tau \ll \frac{1}{\delta}, \quad (3.41)$$

verschiedene Frequenzen durchlaufen, wodurch die statischen Wechselwirkungen herausgemittelt werden und ein Lorentz-Spektrum, siehe Abbildung 3.2, resultiert. Bei anisotropen Bewegungen, wenn zum Beispiel eine Methylgruppenrotation der dominierende Bewegungsmechanismus in der Probe ist, wird

keine komplette Mittelung erreicht und ein Pake-Spektrum mit reduzierter Kopplungskonstante tritt auf.

Für FID-Spektren ohne Totzeit ist die Fläche unter dem Peak proportional zu der makroskopischen Magnetisierung, wobei diese aufgrund der Boltzmann-Verteilung dem Curie-Gesetz unterliegt. Damit folgt:

$$M \propto \frac{1}{T} \iff M \cdot T = \text{const.} \quad (3.42)$$

Bei Abkühlung der Probe nimmt die thermische Energie des Systems ab und es kommt zu komplexen Übergangsspektren. In diesem Bereich findet die Reorientierung auf der experimentellen Zeitskala statt, wobei

$$\tau \approx \frac{1}{\delta} \approx 1\mu\text{s} \quad (3.43)$$

gilt. Nach weiterem Abkühlen folgt der Bereich des **langsamen Limits**, welcher durch

$$\tau \gg \frac{1}{\delta} \quad (3.44)$$

charakterisiert ist. Nun besitzen die Moleküle feste winkelabhängige Resonanzfrequenzen auf der Zeitskala des NMR-Experiments. Dies führt für Spin-1-Kerne, wie zum Beispiel Deuteronen, zu einer Überlagerung zweier Teilspektren der beiden Übergänge, woraus sich ein Pake-Spektrum ergibt. Dieses ist ebenfalls in Abbildung 3.2 dargestellt. Mithilfe der Breite des Pake-Spektrums kann die Kopplungskonstante δ abgelesen werden.

3.2.2 Verwendete Pulsfolgen

Das einfachste NMR-Experiment ist ein sogenannter „Free Induction Decay“ (kurz **FID**), wobei das Signal nach einem eingestrahlten Radiofrequenz(RF)-Puls aufgenommen wird. Da die Signalamplitude abhängig von der Drehung der Magnetisierung und maximal nach einem 90° -Puls ist, wird vorher die Pulslänge des benötigten 90° -Pulses bestimmt. Allerdings gibt es gerade bei schnell abfallenden Signalen Probleme mit der FID-Pulsfolge. Da dieselbe Spule, welchen den RF-Puls aussendet auch das Signal aufnimmt, kommt es zu einer Totzeit in der Signalaufnahme und der Signalanfang kann nicht gemessen werden.

Aus diesem Grund wird für ^2H -NMR-Untersuchungen an Kernen mit $I = 1$ und dominierender Quadrupol-Wechselwirkung häufig eine Echo-Pulsfolge wie das **Solid-Echo** angewendet. Hierbei dreht der erste 90°_x -Puls die zuvor in z -Richtung zeigende Magnetisierung in die x - y -Ebene. Durch das Dephasieren der Spins nimmt die transversale Magnetisierung ab und durch die Spin-Gitter-Relaxation wird die Magnetisierungskomponente M_z mit dem Grenzwert der Gleichgewichtsmagnetisierung wieder aufgebaut, was aufgrund der kurzen Echozeiten irrelevant ist. Nach der Evolutionszeit t_e wird die Magnetisierung $M_{x,y}$ durch einen zweiten 90°_y -Puls rephasiert und ein Signal-Echo erscheint nach zwei mal der Zeit t_e . Bei der Verwendung einer Solid-Echo-Pulsfolge kommt es temperaturabhängig zu einer Variation der Signalstärke und einem Signalminimum, dem sogenannten T_2 -Loch, wenn $\tau\delta \approx 1$ gilt. Somit kann die Bestimmung der maximalen Reduktion, welche dem Signalminimum entspricht, eine weitere Korrelationszeit liefern. Das Signalminimum ist bedingt durch eine Orientierungsänderung der Moleküle und damit Frequenzänderung der Spins während der Echo-Pulsfolge, sodass keine vollständige Refokussierung erfolgt.

In ^1H -NMR-Messungen durchläuft die Signalintensität ähnlich zu dem T_2 -Loch im ^2H -NMR-Echo ein Minimum. Dazu wird oftmals die Magic-Sandwich-Echo- oder TREV4-Pulssequenz,^{201,202} welche folgender Pulsfolge entspricht:

$$90^\circ_x - \Delta_e - 90^\circ_y - \text{CW}_x(\Delta_e) - \text{CW}_x(2\Delta_e) - 90^\circ_y - \Delta_e, \quad (3.45)$$

verwendet. Hierbei ist CW eine Bestrahlung mit einer kontinuierlicher Welle, welche einer 20 dB Abschwächung im Vergleich zum 90° -Puls entspricht. Mit dieser Pulssequenz können temperaturabhängige Signalminima für verschiedene Echozeiten Δ_e bestimmt werden, wobei die Korrelationszeit der Dynamik im Minimum gerade der Echozeit entspricht.²⁰²⁻²⁰⁴

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , welche in Abschnitt 3.2.1 eingeführt wurde, kann mittels **Saturation-Recovery-Experiment** temperaturabhängig vermessen werden. Die Pulsfolge eines Saturation-Recovery-Experiments mit einer Solid-Echo-Detektion ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Nach einer Sättigung der Magnetisierung, welche durch mehrere 90° -Pulse in gewissen zeitlichen Abständen die Magnetisierung zerstört, baut sich die z -Magnetisierungskomponente M_z während der Wartezeit t_d wieder auf. Die Signaldetektion erfolgt anschließend mit einer Solid-Echo-Pulsfolge. Um nun die Relaxationszeit T_1 zu bestimmen, wird die Wartezeit t_d variiert. Eine Auftragung von M_z über t_d ergibt nun Magnetisierungsaufbaukurven, welche mittels einer oder mehrerer KWW-Funktionen, siehe Gleichung (3.38), angepasst werden können. Durch $n \in \mathbb{N}$ kann zwischen mono-, bi- oder triexponentiellen Magnetisierungsaufbaukurven unterschieden werden. Um Erwärmungseffekte zu vermeiden, wurde bereits gezeigt, dass eine Wartezeit von mindestens 3 Sekunden zwischen den einzelnen Akkumulationen gerade bei tieferen Temperaturen notwendig ist.²⁰⁵ Dies wurde für alle Saturation-Recovery-Messungen beachtet.

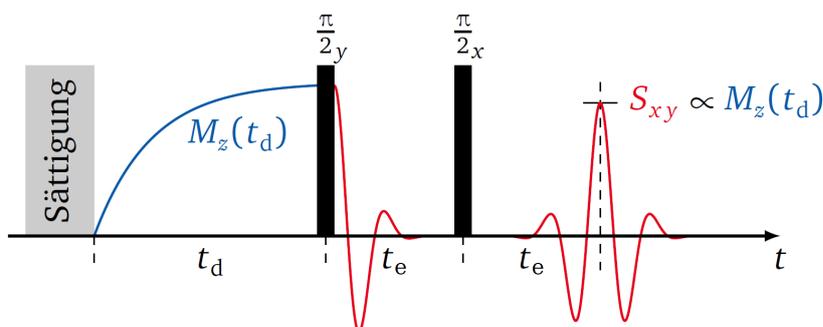


Abbildung 3.3: Darstellung eines Saturation-Recovery-Experiments: Nach der Sättigung baut sich während der Wartezeit t_d die z -Magnetisierungskomponente M_z wieder auf. Zur Signaldetektion erfolgt ein Solid-Echo mit zwei 90° -Pulsen ($\frac{\pi}{2}_y$ und $\frac{\pi}{2}_x$). Nach zweimal der Echozeit t_e erfolgt das Echosignal mit einer Amplitude $S_{x,y} \propto M_z(t_d)$.²⁰⁰

Um Einblicke in die langsame Rotationsdynamik von etwa 10^{-4} s bis 1 s zu erhalten, bieten sich **^2H -Stimulierte-Echo(STE)**-Experimente an. ^2H -STE ermöglichen die direkte Messung von Korrelationsfunktionen und damit der Korrelationszeiten. Hierbei wird zwischen zwei Pulssequenzen unterschieden:

$$\begin{aligned} \text{sin-sin (ss)} &: 90_y^\circ - t_e - 45_x^\circ - t_m - 45_x^\circ - t_e, \\ \text{cos-cos (cc)} &: 90_y^\circ - t_e - 90_y^\circ - t_m - 90_y^\circ - t_e \end{aligned} \quad (3.46)$$

Bei beiden Sequenzen erfolgt ein 90_y° -Puls gefolgt von der Evolutionszeit t_e , während der die Spins zu dephasieren beginnen. Bei der Sin-Sin-Sequenz erfolgt nun ein 45_x° -Puls, welcher dazu führt, dass der Sinusteil des Signals im Spin-Alignment-Zustand gespeichert wird. Im Gegensatz dazu speichert der 90_y° -Puls bei der Cos-Cos-Sequenz den Cosinusanteil des Signals im Zeeman-Zustand. Nun folgt die Mischzeit $t_m \gg t_e$ und die Moleküle können reorientieren, wodurch die Spins ihre Frequenz ändern. Gleichzeitig zerfällt die z -Magnetisierungskomponente mit $T_{1,Q}$ für sin-sin oder T_1 für cos-cos, wobei T_1 mittels Relaxationsmessungen wie dem Saturation-Recovery-Experiment bestimmt werden kann. Die Relaxationszeit $T_{1,Q}$ des Alignment-Zustands, welche im Allgemeinen kleiner als T_1 ist, wird global in Messungen für verschiedene Evolutionszeiten mitangepasst. Mit Hilfe des dritten 45_x° - bzw. 90_y° -Puls

wird der Zustand zurück in die Transversalebene gedreht und die Quadrupolfrequenz ω_Q am Anfang mit der nach der Mischzeit korreliert. Eine Berechnung der Zeitabhängigkeit der Korrelationsfunktion mit einem Ensemblemittel, welche alle möglichen Orientierungen vor und nach der Mischzeit berücksichtigt, ergibt:

$$\begin{aligned} F_2^{\text{ss}}(t_e, t_m) &\propto \langle \sin(\omega_Q(0)t_e) \sin(\omega_Q(t_m)t_e) \rangle \\ F_2^{\text{cc}}(t_e, t_m) &\propto \langle \cos(\omega_Q(0)t_e) \cos(\omega_Q(t_m)t_e) \rangle \end{aligned} \quad (3.47)$$

Somit ist deutlich, dass durch die Pulssequenzen jeweils der Sinus- bzw. Kosinusanteil der Phasen an den Zeitpunkten vor und nach der Mischzeit t_m korreliert werden. Findet nun molekulare Reorientierung während der Mischzeit statt, führt dies zu einem Korrelationsabfall über t_m bei gegebener Evolutionszeit t_e . Alle Parameter des Abfalls sind unter Umständen aber auch von der Evolutionszeit abhängig. Der Korrelationsverlauf wird zumeist mittels eines KWW-Abfalls auf einen konstanten Plateauwert F_∞ , dessen Evolutionszeitabhängigkeit Aussagen über den vorliegenden Bewegungsmechanismus liefern kann, beschrieben:

$$F_2^{\text{ss,cc}}(t_m) \propto \left[(1 - F_\infty^{\text{ss,cc}}) e^{(t_m/\tau_k)^{\beta_k}} + F_\infty^{\text{ss,cc}} \right] \cdot \text{Rel}^{\text{ss,cc}}(t_m) \quad (3.48)$$

mit den Relaxationstermen

$$\text{Rel}^{\text{ss}}(t_m) = \exp \left[- \left(\frac{t_m}{T_{1,Q}} \right)^{\beta_{\text{Q,rel}}} \right] \quad \text{bzw.} \quad \text{Rel}^{\text{cc}}(t_m) = \exp \left[- \left(\frac{t_m}{T_1} \right)^{\beta_{\text{rel}}} \right], \quad (3.49)$$

der Restkorrelation $F_\infty^{\text{ss,cc}}$ und der Korrelationszeit τ_k mit dem dazugehörigen Streckungsparameter β_k . Mithilfe evolutionszeitabhängigen STE-Messungen kann der Bewegungsmechanismus der Moleküle untersucht werden. Untersuchungen bei isotroper Reorientierung zeigten unabhängig vom untersuchten System charakteristische Verläufe für $\tau(t_e)$ und $F_\infty(t_e)$, wodurch nun mithilfe eines Vergleichs eine isotrope Reorientierung in dem untersuchten System bestätigt oder widerlegt werden kann.²⁰⁶ Alternativ kann der Korrelationsabfall der STE auch mit einer Mittag-Leffler(ML)-Funktion beschrieben werden. Diese entspricht der CC-Funktion in der Zeitdomäne.²⁰⁷

3.2.3 Field-Cycling

Einige Messungen wurden auch mittels Field-Cycling-NMR für Protonen und Deuteronen durchgeführt. Hierbei ermöglicht ein variables äußeres Magnetfeld B_0 die direkte Bestimmung der Spektraldichte $\mathbb{J}_2(\omega)$ durch Messungen von $T_1(\omega)$. Dazu wird ein schnell schaltbarer Elektromagnet, der einen Feldzyklus aus Polarisation, Evolution und Detektion der Magnetisierung einstrahlt, verwendet. Ein solcher Feldzyklus (blaue Linie) ist in Abbildung 3.4 zusammen mit der Magnetisierung (grün) und dem resultierenden FID-Signal (rot) dargestellt. Näheres zu dieser Methode ist in anderen Arbeiten zu finden.²⁰⁸

3.2.4 Diffusionsmessungen

Zusätzlich können STE-Messungen in Anwesenheit eines statischen Magnetfeldgradientens genutzt werden, um die Selbstdiffusion temperaturabhängig zu untersuchen.^{209,210} Durch den Feldgradienten g ergibt sich für die Ortsabhängigkeit der Larmorfrequenz für Protonen

$$\omega_L(z) = \gamma B_0 + \gamma g z, \quad (3.50)$$

d.h. die Spins haben je nach Position im Gradientenfeld eine andere Larmorfrequenz, was in Abbildung 3.5 durch verschieden farbige Linien gekennzeichnet ist. Nach dem ersten 90° -Puls dephasieren die

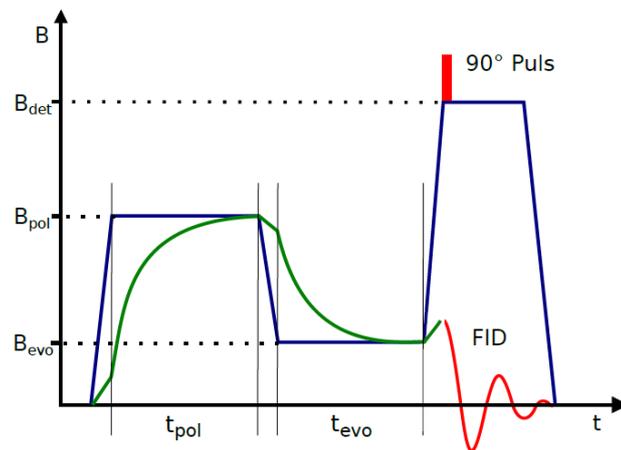


Abbildung 3.4: Feldzyklus einer vorpolarisierten Messung am FC (blaue Linie) zusammen mit der Magnetisierung (grün) und dem FID-Signal (rot).²⁰⁸.

Spins während der Evolutionszeit t_e . Diese Phaseninformation wird nach dem zweiten 90° -Puls in der Mischzeit t_m gespeichert und nach einem weiteren 90° -Puls rephasieren die Spins, was ein Echosignal erzeugt. Im oberen Teil der Abbildung 3.5 ist genau das abgebildet. Diffundieren die Spins nun, d.h. sie wechseln ihre Positionen während der Mischzeit, wodurch sie andere Larmorfrequenzen (im Bild andere Farben) aufweisen, ist die Refokussierung nach dem dritten Puls unvollständig. Durch Diffusion nimmt also die Echo-Signalamplitude ab.

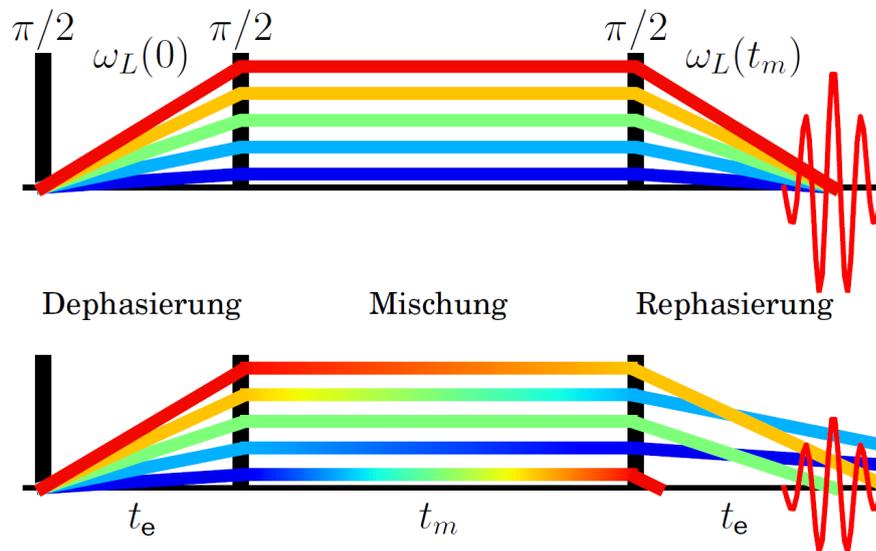


Abbildung 3.5: Graphische Darstellung eines Stimulierten-Echo-Experiments in Anwesenheit eines statischen Feldgradienten ohne Diffusion (obere Grafik) und mit Diffusion (untere Grafik), wobei die Farben jeweils einer Larmorfrequenz entsprechen. Leicht abgewandelt aus [211].

Messungen des Echosignals mit Variation der Evolutions- oder Mischzeiten ergibt den Diffusionsabfall, der durch eine geeignete Anpassung den Selbstdiffusionskoeffizienten D beinhaltet. Liegt die Flüssigkeit im Bulk vor, so gibt es keine Hindernisse für die Diffusion und das Modell der **freien Selbstdiffusion**

wird angenommen:

$$S(t_e, t_m) = S_{\max} \left(\exp \left[-\gamma^2 g^2 t_e^2 D \left(\frac{2}{3} t_e + t_m \right) \right] \cdot \text{Rel}(t_e, t_m) \right), \quad (3.51)$$

wobei $\text{Rel}(t_e, t_m)$ die Relaxationsterme während t_e bzw. t_m bezeichnet, die durch

$$\text{Rel}(t_e, t_m) = \exp \left[-\left(\frac{2t_e}{T_2} \right) \right] \exp \left[-\left(\frac{t_m}{T_1} \right) \right] \quad (3.52)$$

gegeben sind. Da die anderen Größen in Gleichung (3.51) bekannt sind, kann somit der Selbstdiffusionskoeffizient D gemessen werden.

Befindet sich die Flüssigkeit hingegen in zylindrischen Silikaporen ist die Diffusion stark eingeschränkt. Bei den röhrenförmigen geometrischen Einschränkungen ist der häufigste Ansatz normale Gaußsche Diffusion entlang der Porenachse, welche auf die z -Achse in Richtung der Gradientenrichtung projiziert wird.^{109,212} Durch die Pulvermittlung über die Verteilung aller Inklinationwinkel folgt die Formel für **eindimensionale Diffusion**:

$$S(t_e, t_m) = S_{\max} \left(\frac{\text{erf} \left(\left([g\gamma t_e]^2 D \left[\frac{2}{3} t_e + t_m \right] \right)^{0.5} \right)}{\left([g\gamma t_e]^2 D \left[\frac{2}{3} t_e + t_m \right] \right)^{0.5}} \cdot \text{Rel}(t_e, t_m) \right) \quad (3.53)$$

mit der Error-Funktion $\text{erf}(z)$. Für die inverse Länge q , auf der das Experiment sensitiv für diffusive Bewegungen ist, gilt $\gamma^2 g^2 t_e^2 = q^2$.²¹³ Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Länge, auf der diffusive Bewegungen analysiert werden nicht die Porenlänge überschreiten. Eine Abschätzung mit reinem Wasser an den 2,8 nm-Silikaporen¹⁰⁹ mit Porenlänge zwischen 300 nm und 1 μm hat ergeben, dass für die gewählten Längenskalen der Messungen $q^{-1} = (g\gamma t_e)^{-1} \leq 0,2 \mu\text{m}$ keine Unterschiede in den Selbstdiffusionskoeffizienten für Messungen ohne und mit externer Eisschicht keine Unterschiede festgestellt. Somit konnte geschlossen werden, dass die Wassermoleküle nicht bis zu den Enden der Porenlänge diffundieren, wodurch keine Effekte durch Reflexionen an verschlossenen Silikaporen oder freie Diffusion außerhalb der Poren vorlag.

Bei Diffusionsuntersuchungen an Systemen mit stark unterschiedlich mobilen Protonenspezies wie zum Beispiel bei einem Lösungsmittel in Proteinmatrizen muss die **Kreuzkorrelation**, welche den Magnetisierungsaustausch zwischen schnellen Flüssigkeitsprotonen mit solchen in einer langsamen Makromolekül-Matrix beschreibt, beachtet werden. 1996 entwickelten Peschier et al. ein Modell zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Magnetisierung unter dem Einfluss von Kreuzkorrelation und Diffusion²¹⁴

$$m_w(t_m) = \exp \left[-\frac{2}{3} q^2 D t_e \right] \left(\frac{a^+ - k_p - R_{1,p}}{a^+ - a^-} \exp \left[-a^+ t_m \right] - \frac{a^- - k_p - R_{1,p}}{a^+ - a^-} \exp \left[-a^- t_m \right] \right) \quad (3.54)$$

mit

$$a^\pm = \frac{1}{2} \left[Dq^2 + k_w + R_{1,w} + k_p + R_{1,p} \pm \sqrt{(Dq^2 + k_w + R_{1,w} - k_p - R_{1,p})^2 + 4k_w k_p} \right]. \quad (3.55)$$

Um die Selbstdiffusionskoeffizienten D des schnellen Mischungspartner zu bestimmen, werden in diesem Fall analoge Messungen im homogenen Magnetfeld benötigt, um die intrinsischen Spin-Gitter-Relaxationsraten der Flüssigkeit $R_{1,w}$ und des Makromoleküls $R_{1,p}$ sowie die Austauschraten für den Magnetisierungstransfer von Flüssigkeit zu Makromolekül bzw. andersherum, k_w bzw. k_p , zu bestimmen.²¹¹

Um die kurz- und langreichweitige bzw. Rotations- und Translationsdynamik von Bulk und geometrisch eingeschränkten Flüssigkeiten zu vergleichen, wurde die Stokes-Einstein-Debye-Beziehung (SED) verwendet:

$$D\tau_2 = \frac{2}{9}R_H^2, \quad (3.56)$$

wobei R_H den hydrodynamischen Radius bezeichnet.

3.3 Dielektrische Spektroskopie (BDS)

Zusätzlich zu den NMR-Analysen wird auch die breitbandige dielektrische Spektroskopie (kurz **BDS**) verwendet. Im diesem Abschnitt wird eine kurze Einführung in die Methode gegeben. Für dieses Kapitel wird auf die Standardwerke der Dielektrik verwiesen.^{215,216}

Grundlegend basiert die dielektrische Spektroskopie (BDS) auf der Messung der dielektrischen Antwort einer Probe bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes \vec{E} . Dieses elektrische Feld führt im Regime linearer Antwort zu einer Polarisation \vec{P}

$$\vec{P} = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi} \vec{E}, \quad (3.57)$$

wobei ϵ_0 die dielektrische Feldkonstante und $\overleftrightarrow{\chi}$ die dielektrische Suszeptibilität bezeichnen. Eine solche Polarisation kann beispielsweise durch Verschiebung der Elektronenhüllen gegenüber dem Atomkern oder Reorientierung von Dipolen entstehen und als

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p} \quad (3.58)$$

geschrieben werden. Hierbei umfasst die Summe alle Dipole \vec{p} im Volumen V .

Bei isotropen Systemen können nun $\overleftrightarrow{\chi}$, \vec{P} und \vec{E} als skalare Größen betrachtet werden. Ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld $E(t)$ führt in der Probe zu einer zeitabhängigen Polarisation $P(t)$. Mit Hilfe der linearen Antwort-Theorie gilt nun

$$P(t) = P_\infty + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \epsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt} dt' \quad (3.59)$$

mit der zeitabhängigen dielektrischen Funktion $\epsilon(t)$. Diese Näherung ist besonders für schwache Felder ausreichend. Der Wechsel von der Zeit- in die Frequenzdomäne mit den frequenzabhängigen Größen der Polarisation $\hat{P}(\omega)$, des elektrischen Feldes $\hat{E}(\omega)$ und der dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ transferiert (3.59) in

$$\hat{P}(\omega) = \epsilon_0 [\hat{\epsilon}(\omega) - 1] \hat{E}(\omega). \quad (3.60)$$

Hierbei weist das Zirkumflex daraufhin, dass es sich nun nach der Fouriertransformation um komplexwertige Größen handelt. Für die dielektrische Funktion ergibt sich

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3.61)$$

mit dem Realteil $\epsilon'(\omega)$ und dem Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$. Diese sind über die Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft. Mit einer exponentiellen Abhängigkeit der Relaxationszeit τ_d und der zeitabhängigen Polarisation

$$P(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_d}\right], \quad (3.62)$$

gilt nun für die frequenzabhängige dielektrische Funktion

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau_d} \quad (3.63)$$

mit $\Delta\epsilon$ für die Relaxationsstärke, welche oft auch als dielektrische Stärke bezeichnet wird. Bei Gleichung (3.63) handelt es sich um einen sogenannten *Debye-Prozess*, welcher ein System von nicht wechselwirkenden Dipolen beschreibt. Bei vielen Systemen können die dielektrischen Spektren mithilfe eines Leitfähigkeitsterms und einem weiteren Prozess, dem α -Prozess beschrieben werden. Dieser Prozess kann durch eine Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)- oder eine Havriliak-Negami-(HN)-Funktion, welche für $\gamma = 1$ die Cole-Cole(CC)- und für $\alpha = 1$ die Cole-Davidson-Funktion wieder gibt, beschrieben werden. Für komplexere Systeme können sich weitere Prozesse, welche im Folgenden durch Cole-Cole-Prozesse gut angepasst werden können, zeigen. Somit ergibt sich für die Anpassung der dielektrischen Spektren:

$$\hat{\epsilon} - \epsilon_\infty = \frac{\sigma_{dc}}{i\epsilon_0\omega} + \hat{\epsilon}_{kww,hn}(\omega) + \sum_n \frac{\Delta\epsilon_n}{1 + (i\omega\tau_{cc,n})^{\alpha_{cc,n}}} \quad (3.64)$$

mit ϵ_∞ als Hochfrequenzlimit der Permittivität und σ_{dc} als Gleichstromleitfähigkeit.

Neben der Anpassung des Imaginärteils der dielektrischen Funktion bzw. einer simultanen Anpassung des Imaginär- und Realteils kann es für bestimmte Systeme, welche eine starke Leitfähigkeit aufweisen, die dadurch Relaxationsprozesse verdeckt, sinnvoll sein die Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion $\epsilon'_{deriv} = \frac{-d\epsilon'}{d \ln(\omega)}$ auszuwerten.²¹⁷ Die Ableitung des Realteils entspricht einer Näherung von ϵ'' mit unterdrücktem Leitfähigkeitsbeitrag.

3.4 Messaufbauten

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Messaufbauten für die NMR-, BDS- und DSC-Analysen kurz mit ihren wichtigsten Kennzahlen vorgestellt.

3.4.1 NMR

Für die NMR-Messungen wurde je nach Experiment verschiedene Messaufbauten verwendet. Die Deuteronen-Messungen wurden an den durch die Arbeitsgruppe Vogel und Fujara selbstgebauten NMR-Spektrometern „Schering“ und „Mathilda“ durchgeführt, wobei beide Aufbauten baugleich sind. Ein mit Helium gekühlter supraleitender Magnet erzeugt ein Magnetfeld mit $B_0 \approx 7,1$ T, was einer Deuteronen-Larmorfrequenz von $\omega_L \approx 2\pi \cdot 46,7$ MHz (Schering) bzw. $\omega_L \approx 2\pi \cdot 46,1$ MHz (Mathilda) entspricht.

Für die ^1H -NMR-Messungen wurden die supraleitenden NMR-Magneten „Hans-Martin“, „Oxford“ und „Magnex“ genutzt, wobei Hans-Martin ein homogenes Magnetfeld und Oxford sowie Magnex für Diffusionsmessungen einen hohen statischen Feldgradienten aufweisen. Für die Protonen-Larmorfrequenzen ergaben sich $\omega_L \approx 2\pi \cdot 92$ MHz (Hans-Martin, Oxford) und $\omega_L \approx 2\pi \cdot 162$ MHz (Magnex). Für die Diffusionsmessungen ergaben sich mittels supraleitender Spulen in Maxwell-Konfiguration Feldgradienten von bis zu 130 T/m (Oxford) bzw. 160 T/m (Magnex). Mittels Schrittmotor konnte durch eine Software die Positionen variiert werden.

Die FC-Messungen wurden an einem von der Arbeitsgruppe Vogel und Fujara selbstgebauten NMR-Spektrometer „FC1“ durchgeführt. Das Spektrometer besteht aus einer sechslagigen Solenoidspule mit einem Innendurchmesser von 30 mm. Zur Kühlung der Spule wird diese von dem Kühlmittel Perfluorpolyether durchströmt. Als Stromquelle wurde die getaktete Stromquelle von Siemens (GPA

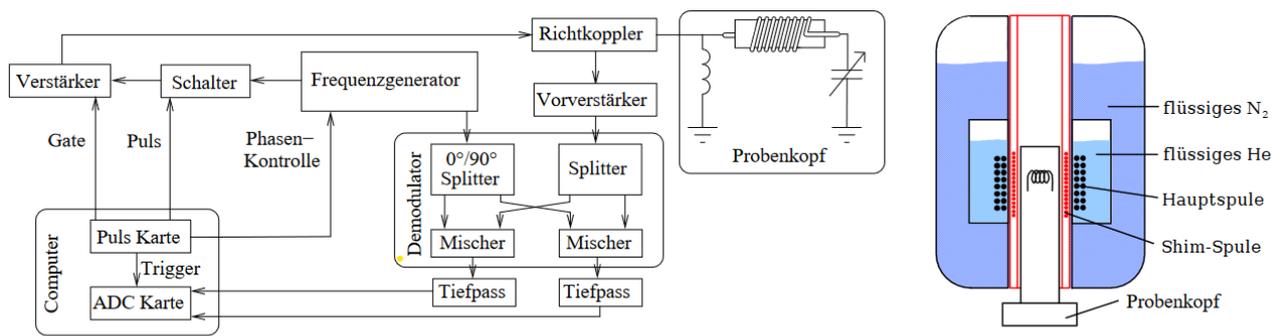


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Magneten und der Elektronik eines NMR-Spektrometers. Die Probe sitzt in der Spule im Probenkopf.^{218,219}

Gradientenverstärker) mit 500 V Spannung und 2000 A Maximalstrom verwendet, was einer Protonen-Detektionsfrequenz von etwa 80 MHz entspricht.²⁰⁸

Die zu untersuchende Probe befindet sich während den Messungen in der Spule, welche die Radiofrequenzpulse sendet aber auch das Signal detektiert. Am Probenkopf befindet sich ein Schwingkreis, welcher aus einer Matchingspule, einem Kondensator und Widerstand zusammen gesetzt ist. Die Frequenz dieses Schwingkreises kann durch die Verschiebung des Dielektrikums in dem Kondensator temperaturabhängig verändert werden. Bei jeder Temperatur wurde außerdem die Pulslänge für den 90°-Puls bestimmt. Ein Kryostat regelt mittels Stickstofffluss bzw. Gegenheizen die Temperatur, welche in etwa einer Unsicherheit von $\Delta T \leq 0,5$ K unterliegt. Um sicherzustellen, dass alle Messungen in einem Gleichgewichtszustand stattfinden, wurde nach einem Temperaturschritt von 5 K mindestens 30 Minuten gewartet. An den Gradienten-Spektrometern mit einer geringeren Kühlrate wurde die Wartezeit auf etwa zwei Stunden erhöht. Zur Signalaufnahme diente eine Quadraturdetektion und zur Elektronikansteuerung bzw. Datenaufnahme wurde das Programm „DAMARIS“ genutzt. Ein von Dominik Demuth, ebenfalls in der Arbeitsgruppe Vogel, geschriebenes Programm²⁰⁰ wurde zur Datenauswertung und XMGrace zur Datendarstellung benutzt.

3.4.2 BDS

Um mittels dielektrischer Spektroskopie einen möglichst breiten Frequenzbereich abdecken zu können, wurden zwei Spektrometer für Nieder- und Mittelfrequenzmessungen verwendet.

Die **Niederfrequenzmessungen** wurden an einem hochauflösenden dielektrischen Spektrometer (Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer) der Firma Novocontrol durchgeführt.²²¹ An diesem Spektrometer beträgt der Frequenzbereich $3 \cdot 10^{-5}$ Hz bis 10^7 Hz mit einer nominellen relativen Genauigkeit von 10^{-4} . Die Temperaturregelung erfolgt über einen permanenten temperierten Stickstoffstrom, wobei Temperaturen zwischen -140°C und 50°C mit einer angenommenen Temperaturstabilität von $\pm 0,5$ K realisiert werden können. Mit der Software WinDETA der Firma Novocontrol erfolgen die Messungen vollautomatisch. Abbildung 3.7 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Kryostaten für die Niederfrequenzmessungen zusammen mit Messzellenhalterung, in der die Plattenkondensatormesszelle eingebracht wurde, und Gasheizung.

Zusätzlich wurden an reinen Flüssigkeiten noch **Mittelfrequenzmessungen** bei hohen und mittleren Temperaturen durchgeführt. Dazu wurde ein Aufbau, welcher hauptsächlich aus Sonderanfertigungen besteht, genutzt. Dieser ermöglicht einen Frequenzbereich von ungefähr 10^6 Hz bis $3 \cdot 10^9$ Hz. Vor jeder

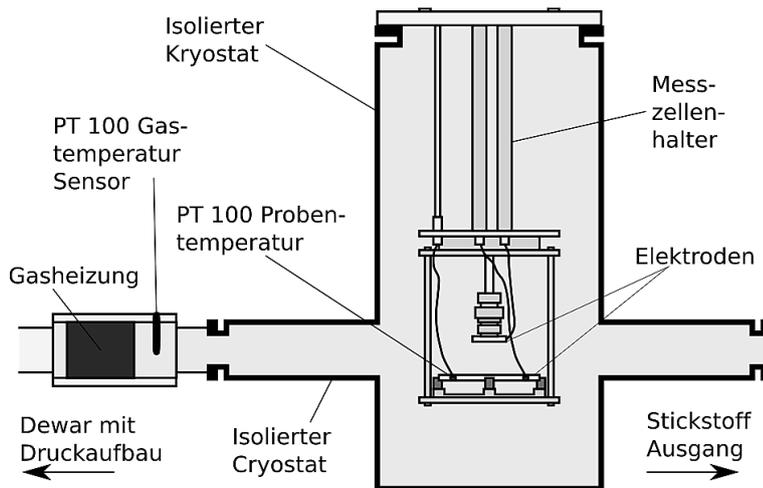


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Kryostaten, der Messzellenhalterung und der Gasheizung für die Niederfrequenzmessungen.²²⁰

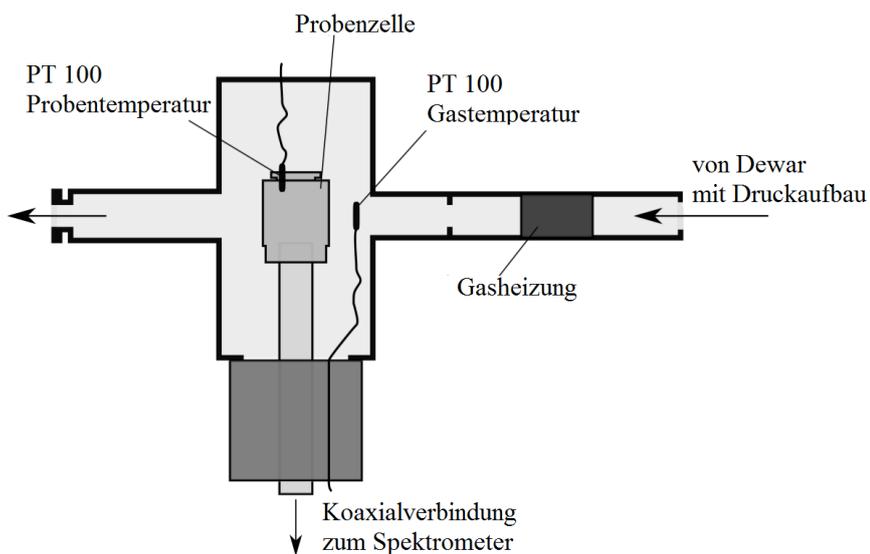


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Kryostaten, der Messzellenhalterung und der Gasheizung für die Mittelfrequenzmessungen.²²²

Messung muss der Agilent E4991A RF Impedanzanalysator mit mindestens drei Standards kalibriert werden, da der Analysator sehr sensitiv auf parasitäre Einflüsse wie z.B. Impedanzfehlanschlüsse an Steckverbindungen oder thermischer Ausdehnung reagiert. Bei den Mittelfrequenzmessungen wird der komplexe Reflexionskoeffizient Γ einer 7 mm-Koaxialleitung, welche mit der Probenzelle verbunden ist, vermessen. Mittels der Gleichung

$$Z_m = Z_0 \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \quad (3.65)$$

ist die gemessene Impedanz Z_m mit dem Reflexionskoeffizienten verbunden. Für die Impedanz der Koaxialleitung wird $Z_0 = 50 \Omega$ angenommen. Abbildung 3.8 zeigt den Kryostaten samt Probenzelle und Temperatursensoren. Wie für die Niederfrequenzmessungen wird für die Temperaturkontrolle ein permanenter temperierter Stickstoffstrom genutzt. Als Messzelle wurde eine Koaxialmesszelle verwendet. Die Datenauswertung erfolgt für alle BDS-Messungen mittels einem von Dominik Demuth, ehemaliger Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Vogel, selbst geschriebenen Programm.²⁰⁰ Zur Datenpräsentation wurde XMGrace verwendet.

3.4.3 DSC

DSC-Experimente wurden unter Verwendung von Netzsch-DSC-214-Polymer- und Perkin-Elmer-DSC-8000-Kalorimetern für die Schmelz- bzw. Glasübergangsstudien durchgeführt. In beiden Setups wurden die Proben in hermetisch verschlossene Aluminiumpfannen gegeben und die Daten wurden während der Aufheizläufe erfasst. Die Schmelztemperaturen T_m wurden mit einer Aufheizrate von 5 K/min gemessen, nach einem Abkühllauf mit derselben Rate. Die Glasübergangstemperaturen T_g wurden bei einer Aufheizrate von 10 K/min bestimmt. Die vorherigen Kühläufe wurden mit der gleichen Geschwindigkeit für Systeme mit geometrischen Einschränkungen durchgeführt, während eine höhere Kühlgeschwindigkeit von 100 K/min für Bulkflüssigkeiten verwendet wurde, um die Kristallinität des Materials zu reduzieren.¹³⁴

4 Proben

In diesem Kapitel wird die Probenbenennung eingeführt und eine Übersicht über die untersuchten Systeme gegeben. Hierbei wird auf die einzelnen Füllgrade und Konzentrationen eingegangen. Zusätzlich wird die Vorgehensweise während der Probenpräparation beschrieben.

4.1 Untersuchte Flüssigkeiten

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten und wässrigen Mischungen, weswegen im Folgenden kurz auf die wichtigsten Eigenschaften dieser Systeme eingegangen wird. Alle Flüssigkeiten für die Probenpräparation wurden bei Sigma Aldrich gekauft.

4.1.1 Wasser und wässrige Mischungen

Wasser ist der wohl bekannteste Vertreter der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten. Die Summenformel von Wasser ist H_2O oder für deuteriertes Wasser D_2O . Wasser zeigt viele Anomalien, deren Ursprung weiterhin weitgehend unverstanden sind. Ein weiterer Nachteil bei der Untersuchung von reinem Wasser ist, dass der Vergleich der Dynamik von eingeschlossenem Wasser mit der Bulkflüssigkeit aufgrund der schlechten Unterkühlbarkeit stark beeinträchtigt ist. Dadurch empfehlen sich Wassermischungen mit einem deutlich niedrigerem Gefrierpunkt. Zwei in dieser Arbeit untersuchte Beispiele sind Ethylenglykol(EG)-Wasser- oder Dimethylsulfoxid(DMSO)-Wasser-Mischungen. Die entsprechenden Phasendiagramme für die wässrigen Mischungen sind in Abbildung 4.1 gezeigt. Für die EG-Wasser-Mischungen, siehe Abbildung 4.1(a), ist eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes für ungefähr 63 wt% EG bis unter -50°C zu sehen.²²³ Für die DMSO-Wasser-Mischungen, siehe Abbildung 4.1(b), sind zwei Minima zu erkennen, wobei das tiefere eine mögliche Unterkühlung der Mischung bis über -70°C bei einem Molanteil DMSO von etwa 33% anzeigt.²²⁴ Diese Konzentrationen werden im Folgenden als eutektische Mischung bezeichnet.

4.1.2 Ethylenglykol

Da Wasser mit seinen vielen Anomalien ein hoch komplexes System ist, bietet sich der Übergang zu einfacheren wasserstoffbrücke bildenden Flüssigkeiten an. Hier ist Ethylenglykol (EG), auch eine wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeit, aufgrund der Molekülgröße und einer ähnlichen Gefrierfreudigkeit wie Wasser ein vielversprechender Kandidat. EG gehört zu den zweiwertigen Alkoholen und wird auch als Ethan-1,2-diol bezeichnet. Voll protoniert weist EG- h_6 die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ auf. Besonders interessant für die Untersuchung mittels isotopenselektiver NMR sind EG- d_2 ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OD})_2$) und EG- d_4 ($\text{C}_2\text{D}_4(\text{OH})_2$), da die Protonen bzw. Deuteronen an den Kohlenstoffatomen auf der Zeitskala der vorliegenden Untersuchungen nicht austauschen. Die Strukturformeln aller genutzten EG-Isotopen sind in Abbildung 4.2 dargestellt. EG ist in der Industrie und im Alltag vielseitig einsetzbar, oft in Kombination mit Wasser zum Beispiel als Frostschutzmittel im Kühlwasser von Kraftfahrzeugen oder zur Enteisung von Flugzeugen.

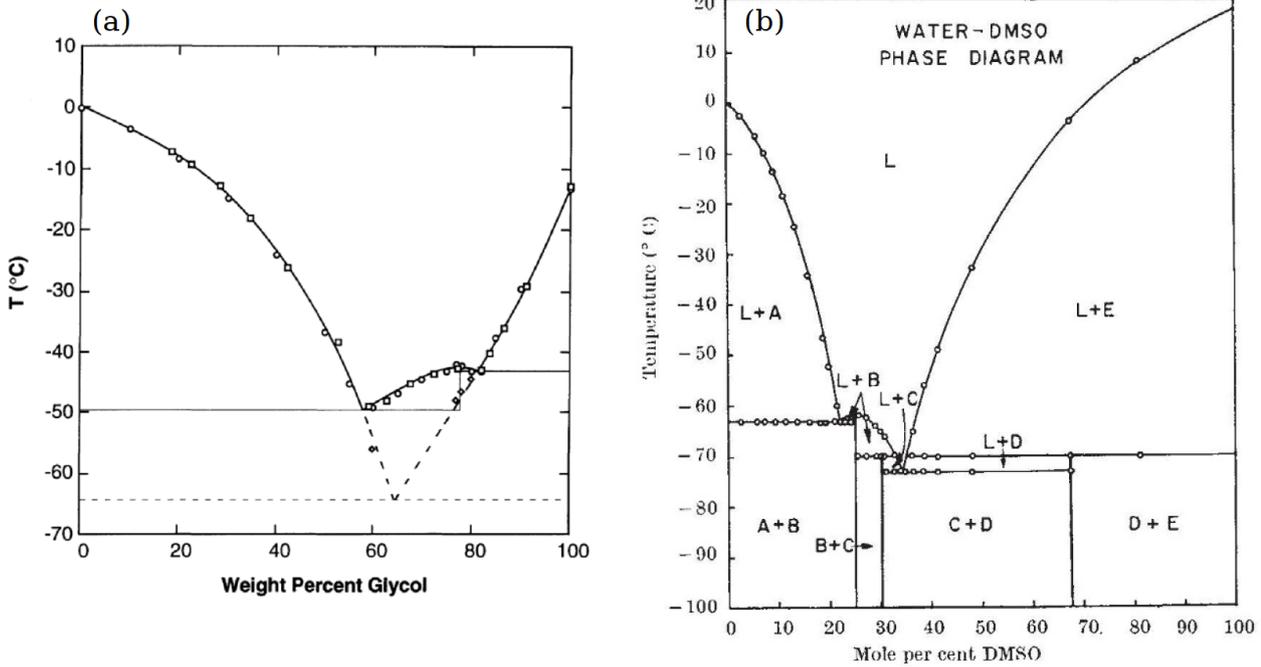


Abbildung 4.1: Phasendiagramm für (a) EG-Wasser- und (b) DMSO-Wasser-Mischungen. (a) Die durchschnittliche stabile bzw. metastabile Gefrierkurve ist durch eine durchgezogene bzw. gestrichelte Linie dargestellt und zeigt eine mögliche Unterkühlung bis etwa -65°C für einen EG-Gewichtsanteil von etwa 63%.²²³ (b) Hier bezeichnet L die flüssige Phase und es ergeben sich zwei Minima, wobei das tiefere eine mögliche Unterkühlung der Mischung bis unter -70°C bei einem Molanteil DMSO von etwa 33% anzeigt.²²⁴

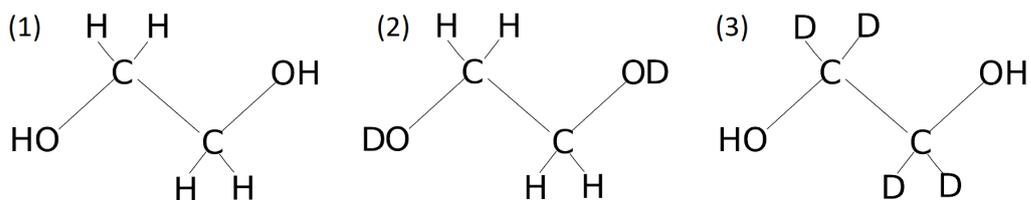


Abbildung 4.2: Nicht maßstabsgetreue Strukturformel von (1) Ethylenglykol- h_6 , (2) Ethylenglykol- d_2 und (3) Ethylenglykol- d_4

Bestimmung der Reinheit

Da im Laufe der Arbeit isotopenselektive Messungen an EG gezeigt werden, ist es wichtig die Verteilung der Deuteronen in den gekauften Ethylenglykolsystemen zu überprüfen. Abbildung 4.3 zeigt den Vergleich der normierten Deuteronenspektren von reinem EG-d₄ mit D₂O und EG-d₂. Es ist deutlich zu erkennen, dass das reine EG keine Wasserverunreinigungen aufweist. Allerdings ist für EG-d₄ neben dem Hauptpeak, welcher der C-D-Bindung zugeordnet wird, ein weiterer Peak bei der gleichen Frequenz wie für reines EG-d₂ zu sehen. Dieser kleinere zweite Peak hat einen Signalanteil von etwa 10 %. Das bedeutet, dass auch bei reinem EG-d₄ sich etwa 10 % der Deuteronen in O-D-Bindungen befinden, weswegen sie in Mischungen austauschen können und somit die Aussagekraft der Messungen beeinträchtigen.

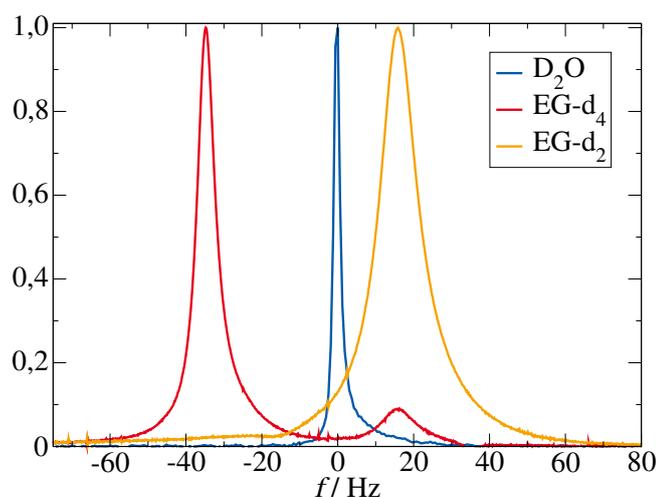


Abbildung 4.3: Normierte Deuteronenspektren zur Überprüfung der Reinheit von EG-d₄ im Vergleich zu D₂O und EG-d₂

4.1.3 Glyzerin

Der nach EG nächste Vertreter der homologen Reihe ist Glyzerin, ebenfalls ein wasserstoffbrückenbildendes System. Im Gegensatz zu Wasser und EG ist Glyzerin ein sehr guter Glasbildner und ermöglicht dadurch ohne eine störende Kristallisation den Vergleich von Bulk- und Porensystemen über einen sehr großen Temperaturbereich bis hin zur Glasübergangstemperatur. Für die ²H-NMR-Messungen wurde in allen Proben teildeutertes Glyzerin-d₅, (HOCD₂)₂CDOH, verwendet. Es ist zu beachten, dass es sich bei Glyzerin um eine hygroskopische Flüssigkeit handelt und schon kleine Molprozentanteile an Wasser die Dynamik stark beeinflussen können.¹³⁷ Aus diesen Gründen wurden die Glyzerinsysteme teilweise unter Argonatmosphäre präpariert.

4.2 Untersuchte Confinements

Geometrische Einschränkungen, welche eingeschlossene Moleküle in ihrer Bewegung hindern, werden im Allgemeinen als Confinement bezeichnet. Je nach Beschaffenheit der geometrischen Einschränkungen wird zwischen hartem und weichem Confinement unterschieden.

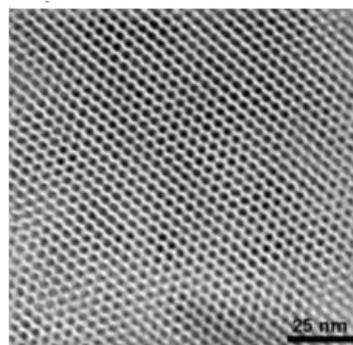
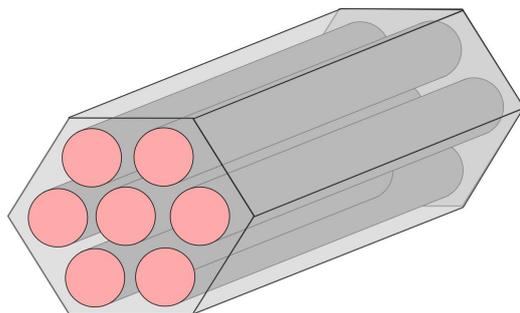


Abbildung 4.4: Links: Schematische Darstellung der zylindrischen Silikaporenstruktur. Rechts: Transmissionselektronenmikroskopaufnahme von reinem MCM-41.²²⁵

4.2.1 Silikaporen

Das harte Confinement mit starren Wänden wird mittels Silikaporen realisiert. Diese weisen wohldefinierte zylindrische Geometrien auf und ihre Porendurchmesser sind während der Synthese variierbar. Bei den in der vorliegenden Arbeit genutzten Silikaporen handelt es sich um MCM-41- und SBA-15-Poren. **MCM-41-** (Mobil Composition of Matter No. 41) und **SBA-15-**(Santa Barbara Amorphous No. 15)Porensysteme, benannt nach ihrem Entwicklungsort der „University of California“ in Santa Barbara, weisen eine regelmäßig hexagonal angeordnete zylindrische Struktur, welche in einer Dimension ein Porensystem bilden, auf. In Abbildung 4.4 sind eine schematische Darstellung der zylindrischen Silikaporenstruktur und ein Transmissionselektronenmikroskopaufnahme von reinem MCM-41²²⁵ dargestellt.

Tabelle 4.1: Alle wichtigen Kenngrößen wie Porendurchmesser, -volumina sowie Hersteller der verwendeten Silikaporen. Die Herstellerangaben der gekauften SBA-15-Systeme ist in den Zeilen mit SBA-15* angegeben. Alle anderen Kenngrößen wurden von Martin Brodrecht (AK Buntkowsky) ermittelt.

	Porendurchmesser d in nm	Porenvolumen v in cm^3/g	Hersteller
MCM-41 C10	2,1	0,34	AK Buntkowsky
MCM-41 C12	2,4	0,49	AK Buntkowsky
MCM-41 C14	2,8	0,70	AK Buntkowsky
MCM-41 C16	3,0	0,69	AK Buntkowsky
SBA-15	4,9	0,51	Sigma Aldrich
SBA-15*	4	0,7-0,9	Sigma Aldrich
SBA-15	5,4	0,58	Sigma Aldrich
SBA-15*	6	0,5 - 0,7	Sigma Aldrich
SBA-15	9,2	1,50	AC Materials
SBA-15*	10,7	1,46	AC Materials

MCM-41-Silikaporen weisen Durchmesser von etwa 2 nm bis 6,5 nm auf. Mit Porendurchmessern zwischen 4 nm und 15 nm erweitern die SBA-15-Poren den zugänglichen Porengrößenbereich der MCM-41-Poren zu größeren Werten hin. Außerdem haben SBA-15-Poren mit ungefähr 3,1-6,4 nm dickere Rahmenwände, was zu einer höheren hydrothermischen und mechanischen Stabilität als bei MCM-41 führt.²²⁶ Alle verwendeten MCM-41-Systeme wurden durch den Arbeitskreis Buntkowsky

(Technische Universität Darmstadt) synthetisiert. Bei der Porenherstellung werden Kohlenstoffketten als Template verwendet. Je nach Anzahl n der Kohlenstoffatome in der Kette werden die Poren oft als C_n bezeichnet. Generell ist zu beachten, dass eine Verteilung der Porendurchmesser bzw. Porenvolumina vorliegt. Ein Vorteil der MCM-41- und SBA-15-Poren ist, dass diese Verteilungen mit Ausnahme von besonders kleinen Porendurchmessern schmal sind. Die SBA-15-Systeme wurden bei verschiedenen Anbietern gekauft. Die Porenlängen aller Poren ist mit kleiner als $150 \mu\text{m}$ angegeben. Alle verwendeten Silikaporen, auch die gekauften SBA-15, wurden von Martin Brodrecht mit Hilfe der N_2 -Absorption charakterisiert, wobei das BET-Analyse-Modell zu Grunde liegt. Die so erhaltenen Porendurchmesser und -volumina aller verwendeten Silikaporen sind in Tabelle 4.1 zusammen mit deren Hersteller eingetragen. Hierbei ist zu beachten, dass die Herstellerangaben in den Zeilen der SBA-15* angegeben sind. Im Folgenden werden die Poren durch ihre charakteristischen Porendurchmesser benannt, wobei zur höheren Vergleichbarkeit für alle Systeme die von Martin Brodrecht ermittelten Werte benutzt werden. Näheres zu den verwendeten Silikaporen ist in vorherigen Arbeiten zu finden.^{109,227,228}

4.2.2 Biologische Systeme

Neben den starren Silikaporen werden in der vorliegenden Arbeit auch Flüssigkeiten in biologischen Matrizen, so genannten weichen Confinements, untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurden die beiden Proteine Elastin und Lysozym sowie der Zucker Ficoll verwendet. Das verzweigte, hydrophile Polysaccharid Ficoll, das bereits vorher verwendet wurde um makromolekulares Crowding in Zellen nachzuahmen,⁵²⁻⁵⁴ ist ein kugelförmiges Molekül mit einer Größe von $\sim 10 \text{ nm}$.^{55,56} Lysozym ($M \approx 14 \text{ kDa}$) ist ein kleines globuläres Protein, welches aus 129 Aminosäuren besteht und aus Hühnereiweiß gewonnen wurde. Elastin ($M \approx 67 \text{ kDa}$) hingegen ist ein stark verzweigtes Makromolekül. Es wurde aus dem Halsbereich von Rindern gewonnen. Für alle drei biologischen Confinements wird die Konzentration des Lösungsmittels variiert, um den typischen Abstand zwischen den Makromolekülen und damit die charakteristische Einschlussgröße zu verändern.

4.3 Probenpräparation

Bei der Präparation aller Proben wurde zunächst das Confinement (Silikaporen, Zucker oder Protein) getrocknet. Dazu wurde das entsprechende Material länger als 16 Stunden mit einer Turbomolekularpumpe bei einem Druck geringer als 10^{-5} mbar getrocknet. Durch Wiegen konnte anschließend das Gewicht des Confinements bestimmt werden und nun die entsprechenden Gewichtsprozent des Lösungsmittels (Ficoll, Protein) pipettiert werden. Für die Porensysteme wurde die Flüssigkeitsmenge mittels des spezifischen Porenvolumens, welches ab Hand der Analyse von Martin Brodrecht (AK Buntkowsky, TU Darmstadt) bestimmt wurde, berechnet. Messreihen mit der Waage, siehe Abbildung 4.5, haben gezeigt, dass die Silikaporen während einer Präparation unter der Umgebungsatmosphäre maximal $0,6 \%$ ihres Porenvolumens an Wasser aufnehmen. Hierbei wurde die Abschätzung getroffen, dass sich die Poren nicht länger als fünf Minuten unverschlossen an Luft befinden.

Um das Lösungsmittel homogen im Confinement zu verteilen, wurden die Proben zentrifugiert bzw. über längere Zeit gerührt (Zucker, Protein). Die NMR-Proben wurden anschließend luftdicht abgeschmolzen (Poren) oder zugeklebt bzw. mit einem luftdichten Stopfen versehen (Ficoll, Protein). Vor den Messungen wurde außerdem mindestens zwei Tage (Poren) bzw. zwei Wochen (Ficoll, Protein) gewartet, um sicher zustellen, dass eine homogene Verteilung vorliegt. Alle NMR-Proben wurden nach den Messungen erneut gewogen und zeigten keine signifikanten Gewichtsänderungen ($\Delta m \leq 0.2\%$). Die Dielektrikproben wurden vorher zusammengefügt und nach einer ausreichenden Wartezeit direkt vor den Messungen in die Dielektrikmesszelle eingefüllt. Bis auf die Glycerinsysteme (siehe Kapitel 5.4) wurden alle

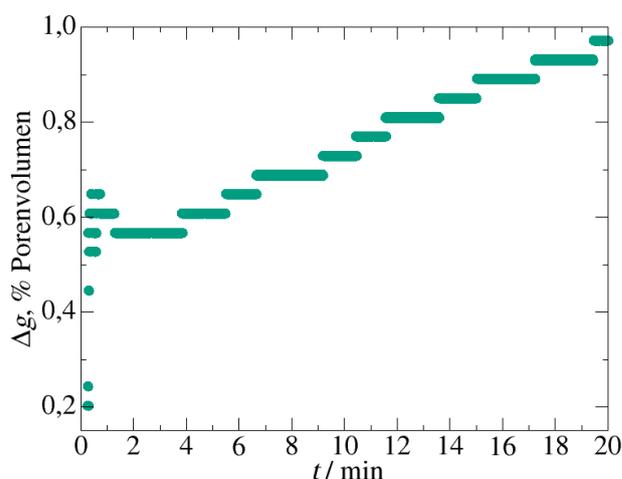


Abbildung 4.5: Gewichtszunahme Δg in Prozent vom Porenvolumen über die Zeit anhand von 3,0 nm-Silikaporen in einem unverschlossenen NMR-Röhrchen.

Proben ohne die Anwendung einer Glove Box bzw. Argonatmosphäre präpariert, da es sich um Wassermischungen gehandelt hat oder eine kurze Überprüfung der Präparationsweise (für reines EG in Poren) keine Unterschiede gezeigt hat. Bei den Glycerinproben wurde eine zweite Charge Porensysteme mit Hilfe des AK Buntkowsky in deren Glove Box präpariert, sodass sichergestellt wurde, dass diese Proben kein Wasser adsorbiert haben. Diese Proben sind im Folgenden mit dem Zusatz *Argon* kurz *Ar* gekennzeichnet.

4.4 Übersicht über die untersuchten Systeme

Zur besseren Übersicht ist in diesem Abschnitt eine tabellarische Auflistung aller verwendeten Probensysteme gegeben. Die variierten Größen, wie Anteil des Lösungsmittel für Makromoleküle oder Füllgrad und Porendurchmesser der Silikaporen sind genauso wie die verwendete Deuterierung des Lösungsmittel und die angewandten Methoden aufgeführt. Die Porensysteme sind in Tabelle 4.2 bis 4.4 zu finden.

Für reines Ethylenglykol, siehe Tabelle 4.2, wurde der Durchmesser der Silikaporen von 2,1 nm bis 9,2 nm variiert. ^2H -NMR- und ^1H -NMR-Messungen wurden entsprechend an EG- d_4 bzw. EG- h_6 durchgeführt. Für EG in 4,9 nm-Poren gibt es außerdem eine Messreihe zur Variation des Füllgrades. Dieser wurde von 651 % bis zu 81 % herabgesetzt. Auch bei den Diffusionsmessungen schließt sich ein Vergleich von jeweils einem nichtüberfüllten Porensystem bzw. mit einer geringen Menge an externer Flüssigkeit mit einer deutlichen Überfüllung der Poren an.

Die EG-Wasser-Mischungen sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Hier ist eine Variation der EG-Konzentration im Bulk und in der 5,4 nm-Pore durchgeführt worden. Um selektiv die Dynamik der EG-Moleküle zu untersuchen, wurde in einigen Bulksystemen und in allen Porenproben EG- d_4 mittels ^2H -NMR verwendet, sodass Deuteronenaustausch keine Rolle spielt. Bei den Bulkmischungen wurde mit EG- d_0 bzw. EG- d_2 + D_2O nicht-selektiv die Dynamik der EG- und Wasser-Moleküle vermessen. Aufgrund des Deuteronenaustauschs ist es nicht möglich mittels NMR ausschließlich die Wasserdynamik zu analysieren. Neben der Variation der EG-Konzentration wurde für die eutektische Mischung (~ 32 mol%) auch der Einfluss der verschiedenen Porengrößen auf die Dynamik untersucht, hierbei wurden 9,2 nm-

bis 2,4 nm-Poren vermessen.

In Tabelle 4.4 sind abschließend die untersuchten DMSO-Wasser-Mischungen und reines Glycerin in Silikaporen aufgeführt. Bei den DMSO-Wasser-Systemen wurde ausschließlich die eutektische Mischung untersucht. Durch die Variation von $D_2O+DMSO-h_6$ und $H_2O+DMSO-d_6$ konnte mittels 2H -NMR selektiv die Dynamik einer der Mischungskomponenten analysiert werden, da chemischer Austausch für diese Mischungen keine Rolle spielt. Die Porenfüllung wurde für diese Systeme nicht verändert und bei 90 % belassen, um möglichst gut gefüllte Poren aber keine externe Flüssigkeit zu untersuchen. Für die Glycerinproben wurde ausschließlich Glycerin- d_5 verwendet, um Signalbeiträge der austauschbaren Deuteronen an den Sauerstoffatomen zu vermeiden. Bei diesen Systemen wurden die Porendurchmesser von 2,1 nm bis 5,4 nm für die DMSO-Wasser-Mischungen bzw. 2,8 nm für Glycerin variiert.

Eine Übersicht der Proben für die biologischen Systeme ist in Tabelle 4.5 und 4.6 gegeben, wobei Ficoll, Elastin und Lysozym als Makromoleküle verwendet wurden.

Tabelle 4.5 listet die EG- und EG-Wasser-Systeme auf. Für reines EG wurde zwischen EG- d_4 und EG- d_2 , welches an den Sauerstoffatomen deuteriert ist und deswegen Deuteronen mit den Makromolekülen austauscht, unterschieden. Außerdem wurde bei den Ficollsystemen der Lösungsmittelanteil zwischen 37 wt% und 67 wt% variiert. Bei den EG-Wasser-Mischungen wurde ausschließlich die eutektische Mischung (32 mol% EG- d_4+H_2O) betrachtet. Um eine Vergleichbarkeit zwischen reinen EG- und EG-Wasser-Systemen herzustellen, wurde der Molanteil des Lösungsmittels beibehalten, was zu leicht anderen Gewichtsprozenten führt.

Dieses Vorgehen wurde auch für die Wassersysteme beibehalten, siehe Tabelle 4.6. Als Lösungsmittel wurde neben reinem Wasser, auch TMAO-Wasser- und DMSO-Wasser-Mischungen verwendet. Zusätzlich sind die untersuchten Bulk-mischungen aufgeführt. Reines Wasser wurde in Lysozym und Ficollmatrizen vermessen, wobei bei letzteren eine minimale Lösungsmittelanteilvariation durchgeführt wurde, um die gleiche Molzusammensetzung wie fürs Wasser-DMSO zu erreichen. TMAO-Wasser wurde in Elastin- und DMSO-Wasser in Ficollmatrizen untersucht. Bei den DMSO-Wasser-Systemen wurde der Lösungsmittelanteil zwischen 40 und 70 wt% variiert.

Tabelle 4.2: Übersicht über die verwendeten Ethylenglykol-Porensysteme. Für BDS- und ^2H -NMR-Messungen wurde EG-d₄ verwendet, für ^1H -NMR-Diffusionsmessungen hingegen EG-h₆. Außerdem gibt es für jede Porengröße DSC-Messungen.

Ethylenglykol in Silikaporen				
Porendurchmesser	Füllgrad	Methoden		
		BDS	^2H -NMR	^1H -Diff.
Bulk	—	✓	✓	✓
9,2 nm	90%	✓	✓	
5,4 nm	100%	✓	✓	
4,9 nm	651%		✓	
4,9 nm	326%		✓	
4,9 nm	163%	✓	✓	
4,9 nm	114%		✓	
4,9 nm	81%		✓	
4,9 nm	500%			✓
4,9 nm	130%			✓
3,0 nm	90%		✓	
2,4 nm	90%	✓	✓	
2,4 nm	500%			✓
2,1 nm	90%		✓	
2,1 nm	60%		✓	

Tabelle 4.3: Übersicht über die verwendeten Ethylenglykol-Wasser-Mischungen im Bulk und in Silikaporen. EG-h₆ und EG-d₂ wurden mit D₂O, EG-d₄ mit H₂O gemischt. Alle Poren haben einen Füllgrad von 90%. Zusätzlich gibt es DSC-Messungen für jedes System.

Ethylenglykol-Wassermischungen in Silikaporen				
Porendurchmesser	wt% Isotop	Methoden		
		BDS	² H-NMR	¹ H-Diff.
Bulk	60 mol% EG-d ₂ +D ₂ O		✓	✓
Bulk	57 mol% EG-d ₄ +H ₂ O	✓	✓	
Bulk	35 mol% EG-d ₀ +D ₂ O		✓	✓
Bulk	32 mol% EG-d ₄ +H ₂ O	✓	✓	
Bulk	12 mol% EG-d ₂ +D ₂ O		✓	✓
Bulk	10 mol% EG-d ₄ +H ₂ O	✓	✓	
9,2 nm	32 mol% EG-d ₄ +H ₂ O	✓	✓	
9,2 nm	32 mol% EG-h ₄ +D ₂ O			✓
5,4 nm	57 mol% EG-d ₄ +H ₂ O	✓	✓	
5,4 nm	32 mol% EG-d ₄ +H ₂ O	✓	✓	
5,4 nm	32 mol% EG-h ₄ +D ₂ O			✓
5,4 nm	10 mol% EG-d ₄ +H ₂ O	✓	✓	
3,0 nm	32 mol% EG-d ₄ +H ₂ O	✓	✓	
3,0 nm	32 mol% EG-h ₄ +D ₂ O			✓
2,4 nm	32 mol% EG-d ₄ +H ₂ O	✓	✓	
2,4 nm	32 mol% EG-h ₄ +D ₂ O			✓

Tabelle 4.4: Übersicht über die verwendeten DMSO-Wasser- und Glycerin-Proben. Das Mischungsverhältnis der DMSO-Wasser-Systeme war immer 2:1 molar, was der eutektischen Mischung entspricht. Der Füllgrad betrug für alle aufgeführten Proben 90%. Für die Glycerinsysteme wurde ausschließlich Glycerin-d₅ verwendet.

DMSO-Wasser-Mischungen in Silikaporen			
Porendurchmesser	Methoden		
	BDS	² H-NMR	¹ H-Diff.
D ₂ O+DMSO-h ₆		✓	✓
5,4 nm		✓	
2,8 nm	✓	✓	✓
2,1 nm		✓	
H ₂ O+DMSO-d ₆		✓	✓
5,4 nm			✓
2,8 nm		✓	✓
2,1 nm		✓	✓

Glycerin in Silikaporen		
Porendurchmesser	Methoden	
	BDS	² H-NMR
2,8nm	✓	✓
2,4nm		✓
2,1nm	✓	✓

Tabelle 4.5: Übersicht über die untersuchten Ethylenglykol- bzw. EG-Wasser-Makromolekül-Systeme. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden für BDS und $^2\text{H-NMR}$ EG- d_4 verwendet. Außerdem gibt es für jedes Makromolekül DSC-Messungen mit reinem EG. Bei den EG-Wasser-Mischungen wurde ausschließlich die eutektische Mischung (32 mol% EG- $\text{d}_4 + \text{H}_2\text{O}$) betrachtet.

Ethylenglykol in biologischen Systemen

Makromolekül	Massenverhältnis	Methoden		
	EG : Makro	DSC	BDS	$^2\text{H-NMR}$
Bulk	—	✓	✓	✓
Ficoll	37 : 63	✓	✓	✓
Ficoll	67 : 33	✓	✓	✓
Elastin	37 : 63	✓	✓	✓
Elastin	37 : 63 ^a			✓
Lysozym	37 : 63 ^a	✓	✓	✓
Lysozym	37 : 63	✓	✓	✓

^a Hier wurde EG- d_2 verwendet.

Ethylenglykol-Wasser in biologischen Systemen

Makromolekül	Massenverhältnis	Methoden	
	LM : Makro	BDS	$^2\text{H-NMR}$
Elastin	23 : 77	✓	✓
Ficoll	23 : 77	✓	✓

Tabelle 4.6: Übersicht über die verwendeten Proben mit Wasser bzw. Wassermischungen in biologischen Matrizen

Wasser in biologischen Systemen				
Zusammensetzung		² H-NMR		
D ₂ O		✓		
37wt% D ₂ O + Lysozym		✓		
37wt% D ₂ O + Ficoll		✓		
22wt% D ₂ O + Ficoll		✓		
D ₂ O + 2 mol/l TMAO		✓		
D ₂ O + 6 mol/l TMAO		✓		
27wt% (D ₂ O + 6 mol/l TMAO) +Elastin		✓		
DMSO-Wasser-Mischungen in Ficoll-Matrizen				
Isotope	Massenverhältnis		Methoden	
	LM : Ficoll	BDS	² H-NMR	¹ H-Diff.
D ₂ O +DMSO	70 : 30	✓	✓	
D ₂ O +DMSO	40 : 60	✓	✓	
H ₂ O +DMSO-d ₆	70 : 30		✓	✓
Übersicht über die verwendeten DMSO-TMAO-Wasser-Systeme				
Zusammensetzung		Methoden		
		² H-NMR	¹ H-Diff.	
H ₂ O + DMSO-d ₆ + 2 mol/l TMAO		✓		
D ₂ O + DMSO + 2 mol/l TMAO-d ₉			✓	

5 Flüssigkeiten in Silikaporen

5.1 Ethylenglykol

Der einfachste zweiwertige Alkohol Ethylenglykol (EG), welcher teilweise als Wasseranalogon bezeichnet wird,^{147,148} zeigt eine moderate Kristallisationstendenz, so dass ein Vergleich des dynamischen Verhaltens von flüssigen und kristallinen Phasen in geometrischen Einschränkungen über weite Temperaturbereiche mit dem entsprechenden Bulksystem möglich ist. Im Gegensatz zu Wasser weist EG keine anomalen Verhaltensweisen auf und passt mit einer mittleren Molekülgröße ideal in die Lücke zwischen die schlechten und guten wasserstoffbrückenbildenden Glasbildner Wasser und Glycerin. Da EG in Rahmen vorheriger Arbeiten nur mäßige Beachtung gefunden hat, wurde es ausgewählt, um im Rahmen dieser Arbeit am ausführlichsten untersucht zu werden. Zunächst wird die Dynamik der reinen Flüssigkeit in verschiedenen Silikaporen analysiert.*

5.1.1 DSC-Messungen

Da Kristallisationsprozesse für die spätere Auswertung der NMR- und Dielektrikerggebnisse von Interesse sind, wurden zunächst DSC-Messungen an der reinen Flüssigkeit und den Porensystemen mit verschiedenen Porendurchmessern durchgeführt.

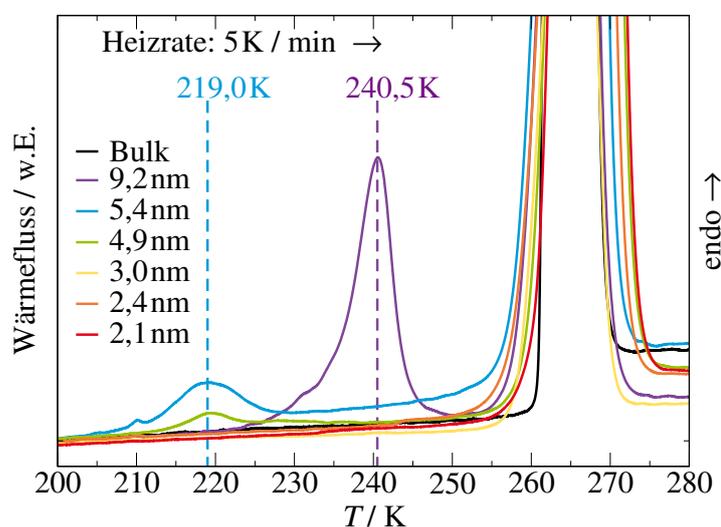


Abbildung 5.1: DSC-Thermogramme von Bulk EG-d₄ und in überfüllten Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern bei einer Heizrate von 5 K/min. Schräge Basislinien sind von den Messungen abgezogen. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren die Schmelzpeaks für den jeweiligen Porendurchmesser der entsprechenden Farbe.

*Teile der Messungen, die in diesem Kapitel gezeigt sind, wurden bereits im Rahmen meiner Masterarbeit durchgeführt.²²⁹

In Abbildung 5.1 ist für alle untersuchten EG-Systeme ein deutlich ausgeprägter Schmelzpeak bei ungefähr 265 K zu sehen. Da dies auch für das Bulk gilt und alle Poren deutlich überfüllt waren, kann dieser Schmelzpeak auf externe Flüssigkeit, deren Schmelzverhalten durch die Anwesenheit von Silikaporen unverändert ist, zurückgeführt werden. Für die SBA-15-Poren ist weiterhin ein zweiter, weniger stark ausgeprägter Schmelzpeak bei tieferen Temperaturen zu erkennen. Die Maximumposition schiebt porengrößenabhängig: Für die größten untersuchten Poren (9,2 nm) ist dieser bei $T_m^c = 241$ K und für die mittleren SBA-15-Poren (5,4 und 4,9 nm) bei $T_m^c = 219$ K.

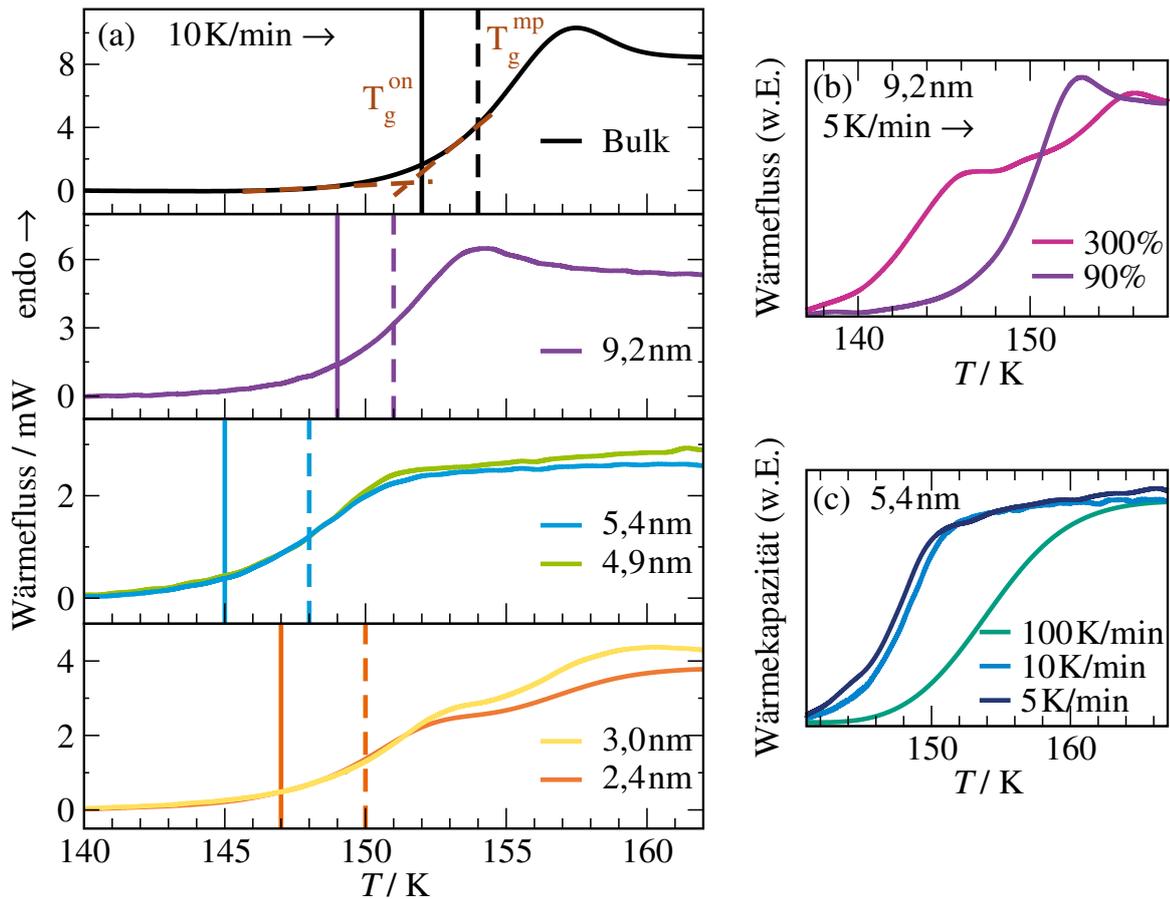


Abbildung 5.2: DSC-Thermogramme von Bulk-EG- d_4 und in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern und Heizraten: (a) Messungen mit einer Heizrate von 10 K/min nach Abkühlflüssen mit der gleichen Kühlrate für die Porensysteme ($\sim 100\%$ Porenfüllung) und mit einer Kühlrate von 100 K/min für das Bulk. Die vertikalen Linien zeigen die Glasübergangstemperaturen T_g^{on} (durchgezogen) und T_g^{mp} (gestrichelt) an. Ihre Bestimmung wird für das Bulk durch braune Linien visualisiert. (b) Einfluss von Überfüllung ($\sim 300\%$) am Beispiel der 9,2 nm-Poren auf den Glasübergang. (c) Vergleich von Glasübergängen mit unterschiedlichen Heizraten für die 5,4 nm Poren. Schräge Basislinien wurden von allen gemessenen DSC-Kurven abgezogen.

Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass sich die Peakhöhe mit kleineren Porendurchmessern verringert, was insgesamt auf das Schmelzen von poreninterner Flüssigkeit hindeutet. Für die kleineren MCM-41-Poren, welche allesamt einen Porendurchmesser kleiner als 3,0 nm besitzen, kann kein zweiter Schmelzpeak festgestellt werden. Dies deutet daraufhin, dass diese Silikaporen zu klein für das Gefrieren von EG sind. Mittels des durch die DSC gemessenen Gefrier- und Schmelzverhaltes können die

untersuchten Silikaporen nun in drei Gruppen eingeteilt werden: „große“ (9,2 nm), „mittlere“ (5,4 und 4,9 nm) und „kleine“ (2,1-3,0 nm) Poren. Die für EG gemachten Beobachtungen passen sehr gut zu Ergebnissen an Wasser in Silikaporen, wo ebenfalls eine minimale Porengröße für internes Gefrieren festgestellt wurde.^{90,100,106} Ein Vergleich dieser Mindestgröße zum Ausbilden gefrorener Phasen von EG (~4,0 nm) und Wasser (2,2 nm) entspricht jeweils etwa zehn intermolekularen Abständen für die beiden wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten, wenn die unterschiedlichen Molekülgrößen berücksichtigt werden.

Neben dem Kristallisationsverhalten kann mittels DSC auch der Glasübergang für Bulk und nominell komplett gefüllte Silikaporen bestimmt werden. In Abbildung 5.2 ist zu sehen, dass die Glasübergangstemperatur, welche im Rahmen dieser Arbeit als Onset-Temperatur, deren Bestimmung wird für das Bulksystem durch die gestrichelten braunen Linien verdeutlicht, definiert ist, in der Heizkurve von $T_g^{\text{on}} = 152$ K für Bulk auf $T_g^{\text{on}} = 145 - 149$ K für die Porensysteme sinkt. Dieser Unterschied in den Glasübergangstemperaturen kann jedoch teilweise durch die unterschiedlichen Kühlraten verursacht sein: Durch die hohe Kristallisationsneigung der Bulkflüssigkeit musste hier mit 100 K/min und nicht wie für die Porensysteme mit 10 K/min, was auch der Heizrate entspricht, abgekühlt werden. Außerdem verringert sich die Höhe des Glasübergangs mit kleinerem Porendurchmesser und mit geringerem Füllgrad, was einer Reduzierung der Flüssigkeitsmenge im Poreninneren, welche zum Glas wird, entspricht und die Glasübergangstemperatur schiebt mit größeren Heizraten erwartungsgemäß zu höheren Temperaturen. Darüber hinaus ist zu sehen, dass sich der Glasübergang mit kleineren Porendurchmessern über einen größeren Temperaturbereich ausdehnt, was zu einem unscharfen Beginn führt und die Aussagekraft der Glasübergangstemperatur T_g^{on} verringert. Deshalb sind in Abbildung 5.2 zusätzliche die Mittelpunkte des Glasübergangs T_g^{mp} als gestrichelte vertikale Linien gezeigt. In den kleinen Poren finden sich sogar Hinweise darauf, dass es einen zweiten Glasübergang bei höheren Temperaturen (~156 K) gibt, was auf einen stark verlangsamten Anteil an flüssigem EG hinweist und bei der späteren Auswertung der BDS-Ergebnisse erneut aufgegriffen wird. Für reproduzierbare Ergebnisse des Glasübergangs müssen die nominell voll gefüllten Poren genutzt werden, da bei einer Überfüllung das extern gefrorene EG als Kristallisationskeim für die eingeschlossene Flüssigkeit in den kleinen Poren dienen kann, siehe Abbildung 5.2(b). In den folgenden Kapiteln wird der Einfachheit halber die Glasübergangstemperatur mit der Onset-Temperatur gleichgesetzt und es gilt: $T_g^{\text{on}} \equiv T_g$.

5.1.2 FC-Untersuchungen

Die Frage nach der tatsächlichen Verteilung an Korrelationszeiten für Flüssigkeiten in Silikaporen ist physikalisch von besonderem Interesse. Diese wird für die ²H-NMR-Analysen zum Beispiel verwendet um aus den Spin-Gitter-Relaxationszeiten die Korrelationszeiten auszurechnen, allerdings ist die Form der Verteilung durch die Festfelduntersuchungen nicht zugänglich.

Die BDS-Spektren an eingeschlossenen Flüssigkeiten in der Literatur zeigten, dass die einzelnen Prozesse jeweils durch eine Cole-Cole-Funktion beschrieben werden können, was mit zusätzlichen langsamen Anteilen von wandnahen Molekülen erklärt wurde.^{42,48,230} Aufgrund dieser Heterogenität könnte es zu einer Überlagerung von verschiedenen für Flüssigkeiten typischen Cole-Davidson-Verteilungen kommen, woraus eine symmetrische Cole-Cole-Verteilung resultiert. Unklar ist jedoch, ob die vorliegenden Cole-Cole-Verteilungen ein Artefakt der Dielektrikmessungen sind. Darüber hinaus ist fraglich inwieweit diese Befunde für die NMR-Analysen aufgrund des anderen Temperaturbereichs, der Variation in den Legendre-Polynomen und des untersuchten Vektors übernommen werden können. Um mittels NMR die Spektraldichte direkt messen zu können, wurden Field-Cycling-Untersuchungen an EG-d₄ und EG-h₄ in 3,0 nm-Silikaporen durchgeführt.

In Abbildung 5.3(a) sind die frequenzabhängigen mittleren ²H-FC-Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ bei 300 K,

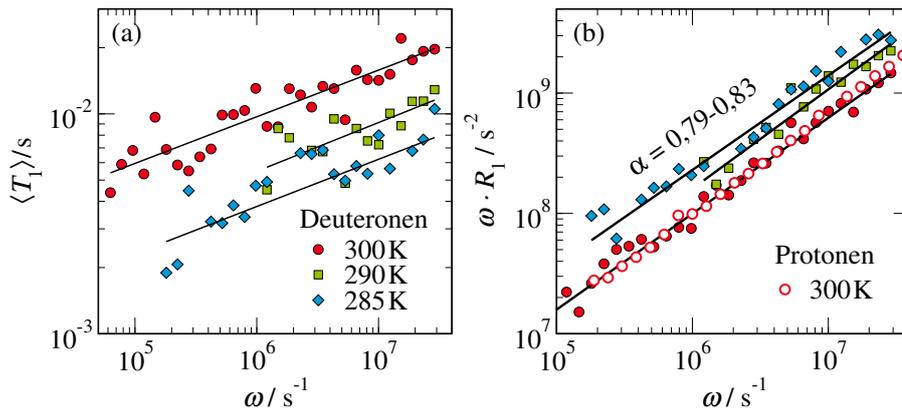


Abbildung 5.3: (a) Frequenzabhängige mittlere Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ und (b) $\omega \cdot R_1 = \omega/T_1$ von EG-d₄ in 3,0 nm-Poren bei 300 K, 290 K und 285 K. Zusätzlich zu den Deuterondenaten (gefüllte Symbole) ist für 300 K der Vergleich mit skalierten Protonenmessungen an EG-h₄ (offene rote Kreise) dargestellt. Als Linien sind Anpassungen mit einem Potenzgesetz gezeigt, welche zu Steigungen von etwa 0,8 führen.

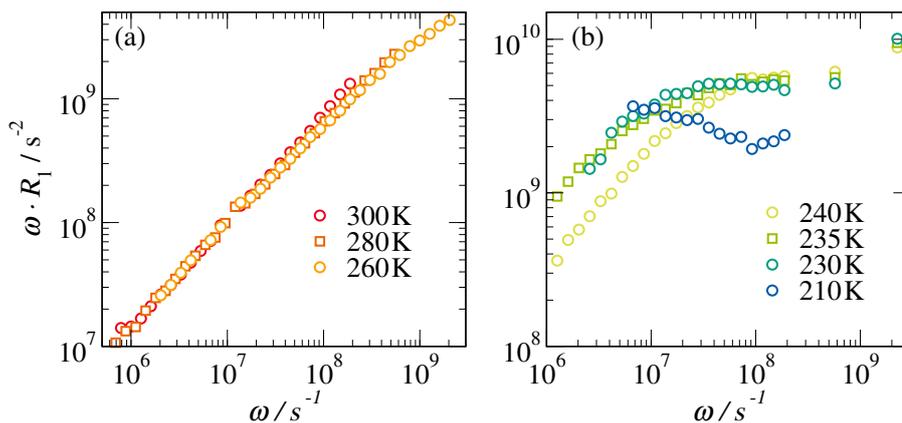


Abbildung 5.4: Frequenzabhängige $\omega \cdot R_1$ -FC-Kurven für EG-h₄ in 3,0 nm-Poren (a) bei 300 K, 280 K und 260 K auf 300 K skaliert, sowie (b) bei 240-210 K.

290 K und 285 K abgebildet. Durch die Nutzung von Deuteronen ist sichergestellt, dass im Gegensatz zu Protonen intermolekulare Beiträge zur Relaxation und somit Translationsdynamik keine Rolle spielen, sondern ausschließlich intramolekulare Beiträge aufgrund von Rotationsdynamik beobachtet werden. Andererseits ergibt sich wegen des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses der Deuteronen eine höhere Streuung der Datenpunkte, jedoch ist dennoch zu erkennen, dass die Relaxationszeiten nicht konstant sind und nichttriviale Effekte auf der Niederfrequenzflanke vorliegen, womit eine Cole-Davidson-Verteilung ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich dazu ist in Abbildung 5.3(b) die NMR-Suszeptibilität $\omega \cdot R_1 = \omega/T_1$ über die Frequenz ω aufgetragen. Eine Anpassung aller drei Kurven mit einem Potenzgesetz führt zu Steigungen von etwa 0,8. Bei den betrachteten Temperaturen ist nur die Niederfrequenzflanke des erwarteten Suszeptibilitäts-Maximums im zugänglichen Frequenzbereich. Zusätzlich zu den Deuterondenaten (gefüllte Symbole) ist für 300 K der Vergleich mit Protonenmessungen (offene rote Kreise) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese die gleiche Steigung von 0,8 aufweisen und somit für EG in Silikaporen unabhängig von der Isotopenwahl keine Cole-Davidson-Verteilung mit einer

Steigung von eins auf der Niederfrequenz-Flanke vorliegt. Aufgrund experimenteller Einschränkungen können die Deuteronenmessungen nicht zu tieferen Temperaturen hin erweitert werden. Um die komplette Form der Spektraldichte zu erhalten wird deswegen die Untersuchung an protoniertem EG-h₄ fortgeführt.

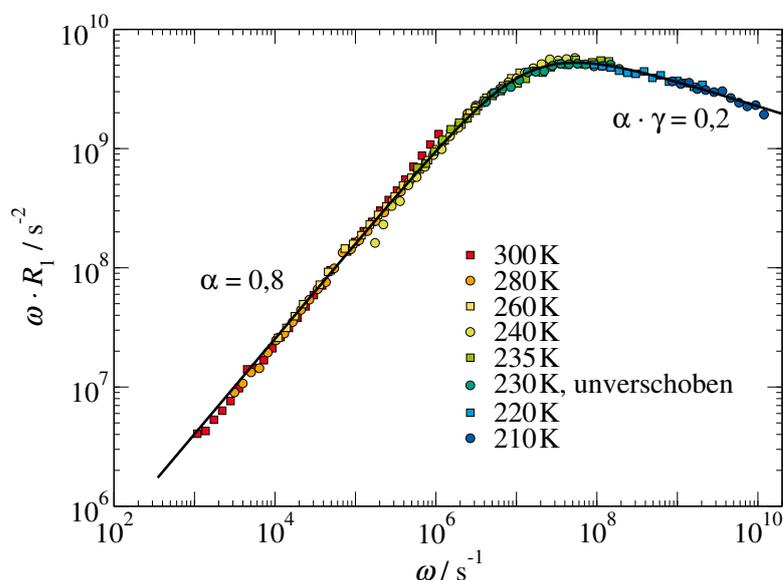


Abbildung 5.5: Masterkurve der frequenzabhängigen $\omega \cdot R_1$ von EG-h₄ in 3,0 nm-Poren bei 300 K bis 210 K, 230 K ist unverschoben, alle anderen Kurven wurden in x-Richtung verschoben. Es ergab sich eine Havriliak-Negami-Spektraldichte mit den Parametern $\alpha = 0,80$ und $\beta = 0,26$.

Bei der Bildung einer Masterkurve zeigen sich mehrere Probleme, siehe Abbildung 5.4. Für die Auswertung ist die Temperaturunabhängigkeit der Form der Suszeptibilität notwendig, hierbei sind bei hohen bis mittleren Temperaturen (300-260 K) Abweichungen aufgetreten. Das ist in Abbildung 5.4(a) gezeigt und könnte mit einer Entkopplung von Rotation und Translation erklärt werden, was jedoch aufgrund der SFG-Messungen für deuteriertes EG ausgeschlossen ist. Bei tieferen Temperaturen zeigt sich ein erneuter Anstieg nach dem Maximum, das ist für 240-210 K in Abbildung 5.4(b) dargestellt. Ein solcher Anstieg ist eher unphysikalisch und deutet auf eine Verunreinigung mit paramagnetischen Stoffen im Matrixmaterial hin.

Trotz dieser Schwierigkeiten war es möglich eine Masterkurve, welche in Abbildung 5.5 dargestellt ist, zu bilden. Zur Bildung der Masterkurve wurden alle Einzelkurven bis auf die bei $T = 230$ K im Frequenzbereich (x -Achse) verschoben und es ergibt sich trotz der diskutierten Abweichungen bei hohen und tiefen Temperaturen eine Suszeptibilität über sieben Größenordnungen. Die ω -Abhängigkeit lässt sich durch eine Havriliak-Negami-Suszeptibilität mit den Parametern $\alpha = 0,80$ und $\gamma = 0,26$ beschreiben. Diese bildet das äußerst komplexe System der eingeschlossenen Flüssigkeit ab und zeigt, dass weder eine einfache Cole-Cole- noch Cole-Davidson-Form vorliegt. Jedoch war mit den so erhaltenen Parametern keine sinnvolle Beschreibung des $\langle T_1 \rangle$ -Minimums der ²H-NMR-SGR möglich. Deswegen ist nicht klar, ob die erwähnten Probleme zu einer fehlerbehafteten Masterkurve führen und ob die Annahme, dass deuteriertes und protoniertes EG in diesem System die gleiche Spektraldichte aufweisen, gerechtfertigt ist. Durch die Shiftfaktoren der Einzeltemperaturen für die Masterkurve ergeben sich Korrelationszeiten, welche im Abschluss des Kapitels in Abbildung 5.21 zusammen mit den Korrelationszeiten aus der SGR- und BDS-Analyse gezeigt werden.

5.1.3 ^2H -NMR-Untersuchungen

Um einen Überblick über die EG-Dynamik in den verwendeten Silikaporen zu erhalten, wurden ^2H -SGR-Experimente in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt.

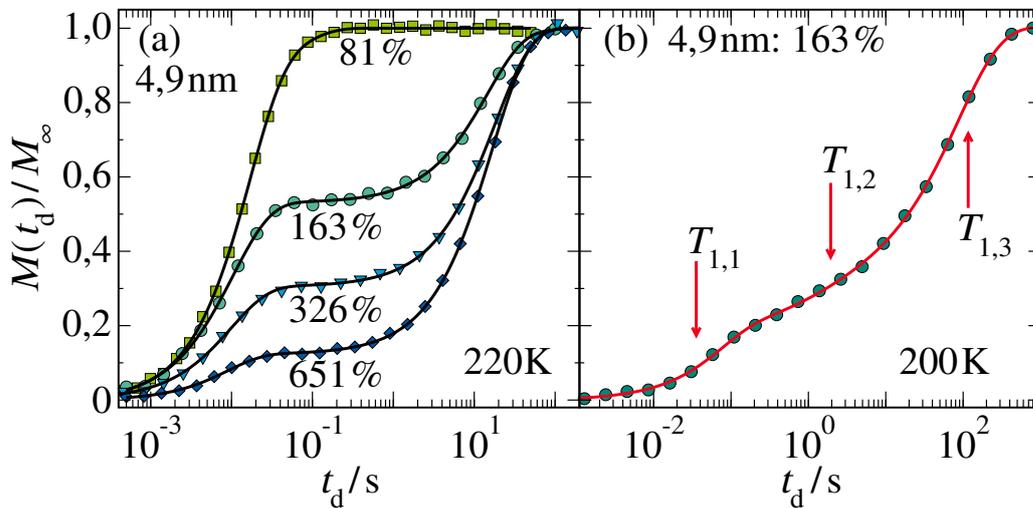


Abbildung 5.6: Normierte Magnetisierungsaufbaukurven von EG- d_4 in 4,9 nm-Poren (a) mit verschiedenen Füllgraden bei 220 K und (b) bei einem Füllgrad von 163 % bei 200 K. Die Linien sind Anpassungen von zweistufigen für 81 % bzw. dreistufigen KWW-Funktionen für die anderen Füllgrade.

Abbildung 5.6(a) zeigt den normierten Aufbau der ^2H -Magnetisierung $M(t_d)/M_\infty$ für EG- d_4 in mittelgroßen Poren mit $d = 4,9$ nm bei verschiedenen Füllgraden in der Nähe von $220 \text{ K} < T_m^c$. Während ein monomodaler Magnetisierungsaufbau für eine Porenfüllung von 81% beobachtet wird, werden mindestens zwei Magnetisierungsaufbaustufen mit teilweise deutlich unterschiedlichen Relaxationszeiten für die überfüllten Poren gefunden. Die Relaxationszeiten beider EG-Anteile hängen nicht vom Füllgrad ab, aber die langsamste Stufe gewinnt mit der Menge externer Flüssigkeit an Intensität. Diese Beobachtungen zeigen, dass die schnellen und langsamen SGR-Stufen für $T < T_m^c$ eine Folge der Koexistenz von flüssigem EG innerhalb und gefrorenem EG außerhalb der Silikaporen sind. In Abbildung 5.6(b) ist die Magnetisierungsaufbaukurve für einen Füllgrad von 163 % EG bei 200 K zusammen mit einem dreistufigen KWW-Fit zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die vorderen beiden Stufen nicht deutlich getrennt sind und eine Auswertung der mittleren Relaxationszeiten $T_{1,2}$ mit sehr großen Unsicherheiten behaftet ist.

In Abbildung 5.7(a) sind normierte Magnetisierungsaufbaukurven für zu 60 % bzw. 90 % gefüllte 2,1 nm-Poren bei 290 K und 220 K zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass für eine Füllung mit errechneten 90 % eine bimodale Anpassung die Aufbaukurven besser beschreibt, wobei die zwei Stufen bei 290 K ähnliche Relaxationszeiten aufweisen und bei 220 K sehr deutlich getrennt sind. Für die 60 %-Füllung können die Aufbaukurven bei jeder Temperatur gut mit einer monomodalen KWW-Funktion wiedergegeben werden. Die aus der KWW-Anpassung resultierenden Streckungsparameter β sind für EG in 2,1 nm- und 4,9 nm-Poren in Abbildung 5.7(b) dargestellt. Für die 2,1 nm mit 60% und 4,9 nm mit 81% Füllung konnten die Hochtemperaturmessungen mittels einer exponentiellen Funktion ($\beta = 1$) gut beschrieben werden. Bei höheren Füllgraden hingegen treten systematische Abweichungen auf: Ein einstufiger Fit für die 2,1 nm mit 90% Füllung zeigt Streckungsparameter von etwa 0,8 bei Raumtemperatur, welche bis 250 K deutlich ansteigen. Da diese Anpassung die Messdaten nicht ausrei-

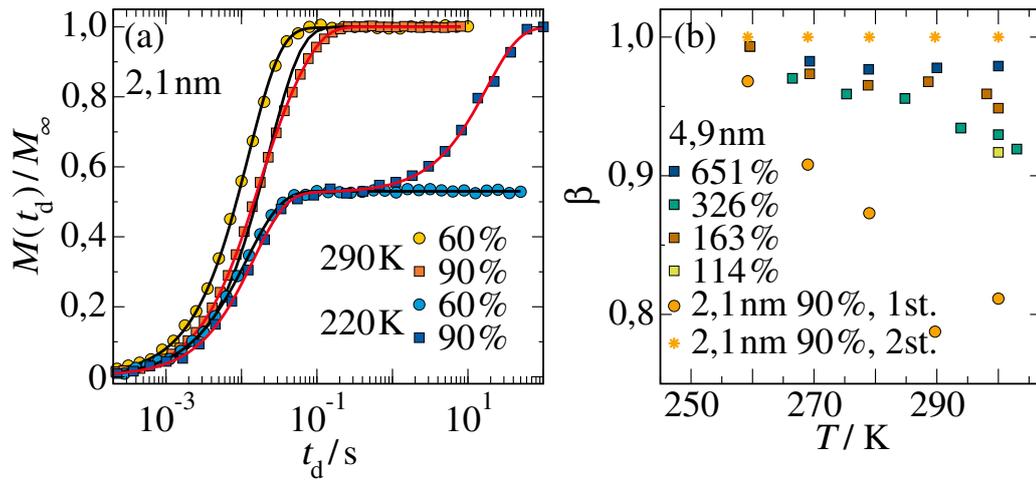


Abbildung 5.7: (a) Normierte Magnetisierungsaufbaukurven für EG in 2,1 nm-Poren mit 60 % und 90 % Füllgrad bei 290 K und 220 K zusammen mit einstufigen (schwarz) und zweistufigen (rot) KWW-Fitfunktionen. (b) Streckungsparameter β aus der KWW-Anpassung der Magnetisierungsaufbaukurven für die 4,9 nm- und 2,1 nm-Poren mit verschiedenen Füllgraden. Für die Anpassung der 2,1 nm-Aufbaukurven mit einem Füllgrad von 90 % sind die Ergebnisse mit einer KWW-Funktion (1st.) und mit zwei KWW-Funktionen (2st.) gezeigt.

chend beschreibt, wurde ein bimodaler Fit vorgenommen, wobei sich für beide Streckungsparameter $\beta = 1$ ergab. Auch für die überfüllten 4,9 nm-Poren zeigt sich ein verringerter Streckungsparameter bei Raumtemperatur, wobei sich stärkere Abweichungen für geringere Füllgrade zeigen. Insgesamt deutet alles daraufhin, dass sich auch bei der 2,1 nm-Pore 90 % ein Teil des Ethylenglykols außerhalb der Pore befindet. Bei tieferen Temperaturen gefriert dieser Teil, wodurch bei 220 K, genau wie bei den überfüllten 4,9 nm-Poren, zwei in den Relaxationszeiten deutlich unterscheidbare EG-Spezies vorliegen. Bei Raumtemperatur, wenn auch das externe EG flüssig ist, sind die beiden Relaxationszeiten aufgrund von Austausch zwischen den EG-Spezies deutlich näher, wodurch sie für die 4,9 nm-Poren nicht mehr auflösbar sind und lediglich zu einer höheren Heterogenität des Systems beitragen was zu einer Streckung der Magnetisierungskurve führt. Für die 2,1 nm-Poren ist der Dynamikunterschied zwischen Bulk bzw. externer Flüssigkeit und Flüssigkeit innerhalb der Poren größer, weswegen die beiden Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen aufgelöst werden können. Zu tieferen Temperaturen hin nimmt β ab, d.h. die Heterogenität des Systems erhöht sich.

In Abbildung 5.8 sind die mittleren ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$, welche aus Anpassungen des Magnetisierungsaufbaus mit Gleichung (3.38) erhalten wurden, zu sehen. Zunächst wird die Abhängigkeit des SGR-Verhaltens vom Füllgrad für die 4,9 nm-Poren betrachtet. Oberhalb der Schmelztemperatur von Bulk EG gibt es eine einzelne SGR-Stufe, die durch eine gemeinsame Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle \equiv \langle T_{1,n} \rangle$ gekennzeichnet ist. Bei diesen Temperaturen kann ein Austausch zwischen externen und internen EG-Komponenten auf der Millisekunden-Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus erwartet werden, so dass der beobachtete Wert von $\langle T_1 \rangle$ einer Mittelung des jeweiligen SGR-Verhaltens entspricht. Dementsprechend nimmt $\langle T_1 \rangle$ kontinuierlich von bulkartigen zu porentypischen Werten ab, wenn der Füllgrad verringert wird, wobei die Beobachtung, dass die ersteren länger sind als die letzteren, anzeigt, dass die geometrischen Einschränkungen durch die Poren zu einer Verlangsamung der EG-Dynamik führen. Für die 2,1 nm-Poren ist die EG-Dynamik innerhalb noch etwas stärker verlangsamt, was im direkten Vergleich von 4,9 nm 81 % und 2,1 nm 60 % deutlich zu erkennen ist. Diese weitere Verlangsamung reicht nun aus, dass bei einer Überfüllung wie sie bei der mittels Porenvolumen

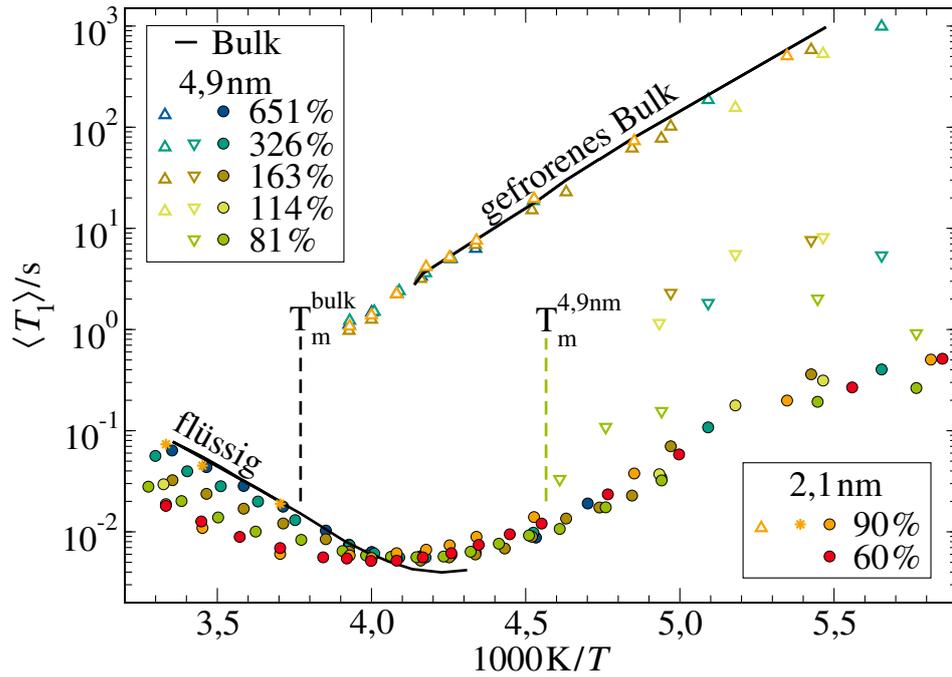


Abbildung 5.8: Temperaturabhängige mittlere ^2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ für 4,9 nm- und 2,1 nm-Poren mit verschiedenen Füllgraden im Vergleich zu Bulk (schwarze Linien). In den Porensystemen koexistieren bis zu drei EG-Spezies mit unterscheidbaren $\langle T_{1,n} \rangle$: interne Flüssigkeit (Kreise), interne feste Phase (nach unten zeigende Dreiecke) und externes Gefrorenes (nach oben zeigende Dreiecke). Aus den DSC-Messungen sind außerdem die Schmelztemperaturen von Bulk und EG in 4,9 nm-Poren eingezeichnet (vertikale gestrichelte Linien).

errechneten 90 %-Füllung wohl vorliegt, die Dynamik von externer (Sterne) und interner Flüssigkeit (Kreise) aufgelöst werden kann. Die Relaxationszeiten der externen Flüssigkeit stimmen mit denen von Bulk überein und sind trotz geringer Flüssigkeitsmengen nicht durch die Anwesenheit des Porensystems beeinflusst, weswegen die 2,1 nm-Pore mit 90 %-Füllung im Folgenden zu den überfüllten Poren dazu gezählt wird. Ein Vergleich der beiden 2,1 nm-Poren zeigt, dass die langsameren Relaxationszeiten der Probe mit 90 %- und die der 60 %-Füllung übereinstimmen.

Bei $T_m^b > T > T_m^c$ existiert gefrorenes externes EG neben flüssigem internem EG für überfüllte Poren, aber der Austausch zwischen beiden Spezies wird weitgehend unterdrückt, was zu zwei getrennten Relaxationszeiten führt. Die langen $\langle T_{1,n} \rangle$ -Zeiten von gefrorenem externem EG stimmen unabhängig von dem Überfüllungsgrad mit denen von kristallinem Bulk-EG überein, $\langle T_{1,c} \rangle$. Die kurzen $\langle T_{1,n} \rangle$ -Zeiten des flüssigen internen EG weisen ein Minimum auf, welches ebenfalls unabhängig vom Füllgrad ist und im Folgenden mittels nicht überfüllter Poren genauer analysiert wird. Diese Ergebnisse implizieren, dass die Reorientierungsdynamik der gefrorenen externen und flüssigen internen EG-Anteile nicht von der Menge an externem EG abhängt. Unterhalb von T_m^c ist basierend auf den DSC-Ergebnissen zu erwarten, dass zusätzlich zur kristallinen Matrix von externem EG, bei ausreichend hoher Füllung flüssige und feste EG-Anteile innerhalb der Silikaporen koexistieren. Dementsprechend ist eine dritte SGR-Komponente mit mittleren Spin-Gitter-Relaxationszeiten zu erwarten. Die feste interne EG-Phase und die zugehörige SGR-Stufe sind jedoch für mittelgroße Poren klein, wie bereits bei den Aufbaukurven diskutiert, was zu einer deutlichen Streuung der entsprechenden $\langle T_{1,n} \rangle$ -Daten führt. Um

die Anpassungsunsicherheiten zu verringern, ist die folgende quantitative SGR-Analyse auf Proben ohne externes EG beschränkt, dies ermöglicht eine Beschreibung des Magnetisierungsaufbaus durch einer Überlagerung von zwei SGR-Stufen.

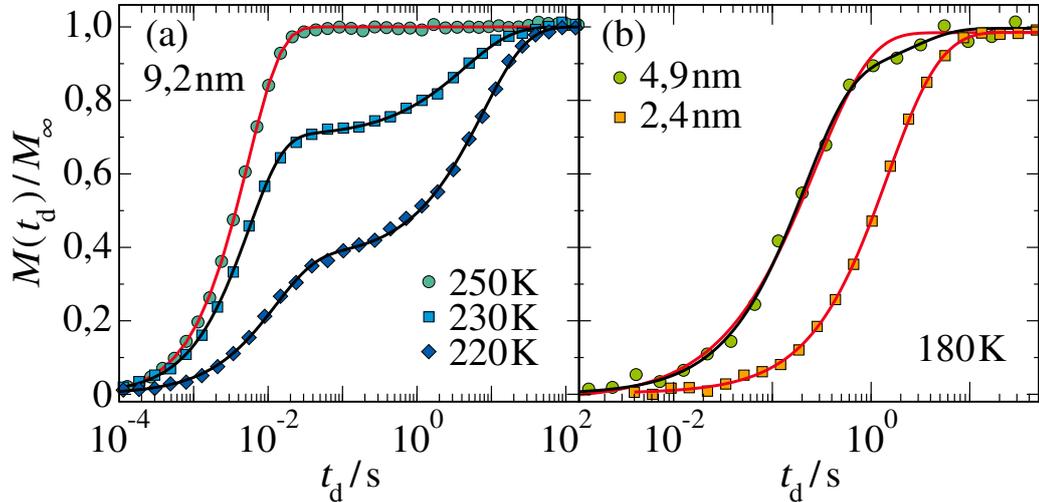


Abbildung 5.9: Normierte Magnetisierungsaufbaukurven für EG- d_4 in (a) 9,2 nm-Poren bei verschiedenen Temperaturen und (b) in 4,9 nm- und 2,4 nm-Poren bei 180 K zusammen mit monomodalen (rot) und bimodalen (schwarz) KWW-Fitfunktionen. Zur besseren Übersicht ist die Magnetisierungsaufbaukurve der 2,4 nm-Poren zu längeren Zeiten hin verschoben.

Abbildung 5.9 zeigt die normierten Magnetisierungsaufbaukurven $M(t_d)/M_\infty$ für Silikaporen mit verschiedenen Porendurchmessern ohne externes EG, was für die meisten Silikaporen bei $\sim 100\%$ -Füllung erfüllt ist. Für 9,2 nm-Poren sind monomodale und bimodale Magnetisierungsaufbauten jeweils oberhalb und unterhalb der Schmelztemperatur für diesen Porendurchmesser, welche mittels DSC ermittelt wurde $T_m^c = 241$ K, deutlich zu erkennen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass diese Bimodalität im Gegensatz zu überfüllten Poren auf koexistierenden flüssigen und gefrorenen EG-Anteilen innerhalb der Silikaporen zurückzuführen ist. Insbesondere erlauben es zwei Beobachtungen die Bimodalität durch koexistierende interne und externe EG-Spezies auszuschließen: Zum Ersten sollte überschüssiges EG bei einer Porenfüllung von 100 % nicht vorhanden sein, zum Anderen wird die langsame Stufe des Magnetisierungsaufbaus bei 250 K nicht beobachtet, während externes EG bei diesen Temperaturen bereits kristallin vorliegt. Für die mittelgroßen Poren erscheint zusätzlich zu einer schnellen exponentiellen ($\beta_1 \sim 1$) noch eine langsame nicht-exponentielle SGR-Stufe ($\beta_2 \sim 0.7$) beim Abkühlen nahe der Schmelztemperatur $T_m^c \approx 219$ K, deren Signalanteil jedoch klein ist, siehe Abbildung 5.9(b) für $d = 4,9$ nm, so dass die genaue Anfangstemperatur dieser Komponente einer gewissen Unsicherheit unterliegt. In früheren Arbeiten zu Wasser in mittelgroßen Poren konnten ähnliche schnelle exponentielle und langsame nicht-exponentielle SGR-Stufen auf koexistierende flüssige und feste Phasen von eingeschlossenem Wasser bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt werden.[49, 102, 103, 105, 106] Unter der Voraussetzung, dass die langsame Stufe im vorliegenden Fall mit eingeschlossenem kristallinem EG zusammenhängt, stimmen die Ergebnisse mit einem kleinen Schmelzpeak und damit einem geringen gefrierenden EG-Anteil in diesen Poren überein. In den kleinen Poren wird kein bimodaler Magnetisierungsaufbau beobachtet, siehe Abbildung 5.9(b) für $d = 2,4$ nm, was im Einklang mit dem Fehlen einer gefrierenden EG-Phase im Poreninneren in den DSC-Studien steht. Eine Koexistenz von flüssigem und kristallinem EG in ausreichend breiten Poren bei $T < T_m^c$ ermöglicht es daher, alle bisherigen Ergebnisse zu beschreiben. Andere Erklärungen für den bimodalen Magnetisierungsaufbau

können jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Beispielsweise schlagen Core-Shell-Modelle auch zwei dynamisch unterscheidbare EG-Phasen vor, einen schnellen, bulkartigen Kern und eine langsame wandadsorbierte Hülle, die auch unterschiedliche Glasübergangstemperaturen T_g aufweisen können. Unerklärt wäre bei diesem Modell jedoch, warum die langsame Randschicht in den kleineren Poren nicht mittels NMR messbar ist. Im Folgenden wird poreninternes EG, das zur langsamen SGR-Stufe bei $\sim 100\%$ -Füllung beiträgt, als „feste“ Phase bezeichnet, wobei der Begriff „fest“ sowohl mögliche kristalline als auch adsorbierte ungeordnete EG-Spezies einschließt.

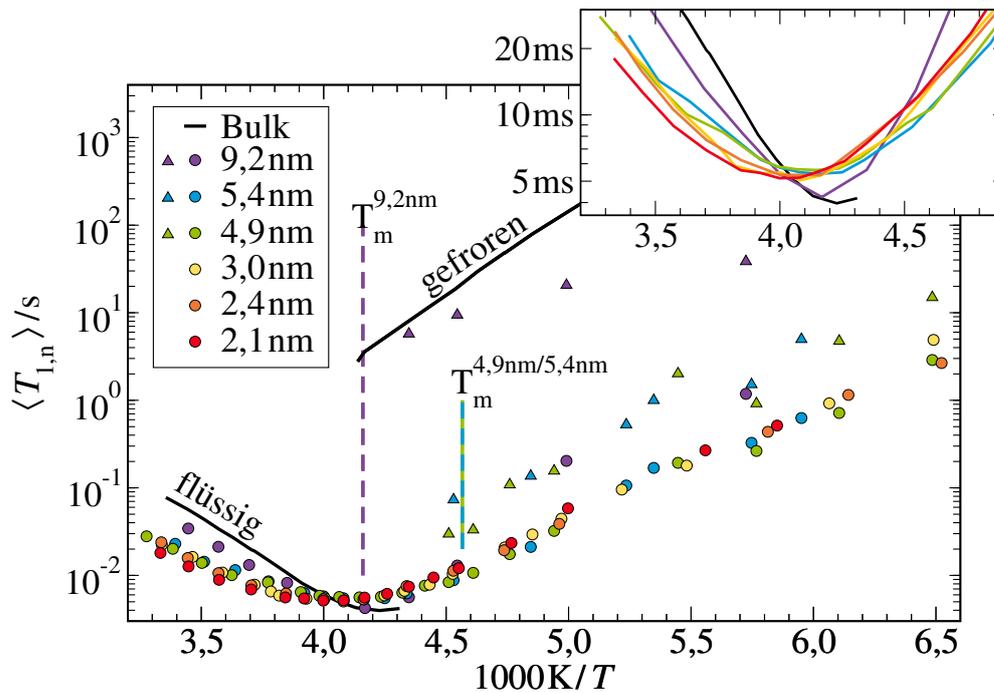


Abbildung 5.10: Temperaturabhängige mittlere ^2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von Bulk EG-d₄ (schwarze Linien) und EG-d₄ in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern mit einem Füllgrad von etwa 100% ohne externe Flüssigkeit. In den Porensystemen koexistieren bis zu zwei EG-Spezies mit unterscheidbaren $\langle T_{1,n} \rangle$: interne Flüssigkeit (Kreise) und eine interne feste Phase (Dreiecke). Aus den DSC-Messungen sind außerdem die Schmelztemperaturen von EG in 9,2 nm-, sowie 5,4 nm- und 4,9 nm-Poren eingezeichnet (vertikale gestrichelte Linien mit der entsprechenden Farbe). Der Einschub zeigt eine Vergrößerung des Minimumbereichs, zur besseren Übersicht sind hier alle Ergebnisse als Linien dargestellt.

Abbildung 5.10 zeigt mittlere ^2H -SGR-Zeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von EG-d₄ in Silikaporen mit unterschiedlichen Porendurchmessern bei $\sim 100\%$ -Füllung. Für die kleinen Poren mit $d \leq 3,0$ nm wird ein monoexponentieller Magnetisierungsaufbau im gesamten Temperaturbereich beobachtet und die entsprechenden $\langle T_1 \rangle$ -Werte zeigen ein Minimum nahe 245 K, was auf eine EG-Reorientierung mit einer Korrelationszeit von ca. 1 ns hinweist. Das SGR-Verhalten beider mittelgroßer Poren ($d = 4,9 - 5,4$ nm) ähnelt sich ebenfalls. Wie oben diskutiert, erscheint beim Abkühlen eine zusätzliche SGR-Komponente, die mit festem EG innerhalb des Confinements assoziiert ist. In den großen Poren ($d = 9,2$ nm) weist EG bei Raumtemperatur nahezu bulkartige $\langle T_1 \rangle$ -Werte auf. Das bimodale SGR-Verhalten in Bezug auf koexistierende flüssige und feste Anteile von eingeschlossenem EG setzt nahe der höheren Schmelztemperatur $T_m^c = 241$ K ein. Im Folgenden werden die mittleren SGR-Zeiten der flüssigen und festen Anteile

von eingeschlossenem EG als $\langle T_{1,l} \rangle$ und $\langle T_{1,s} \rangle$ bezeichnet. Für den eingeschlossenen Flüssigkeitsanteil hängen die $\langle T_{1,l} \rangle$ nur schwach vom Porendurchmesser ab.

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, konzentriert sich der Einschub in Abbildung 5.10 auf den Minimumsbereich. Das $\langle T_{1,l} \rangle$ -Minimum schiebt mit kleineren Porendurchmessern zu höheren Temperaturen, was einer verlangsamt EG-Reorientierung entspricht. Während diese Analyse der $\langle T_{1,l} \rangle$ -Minima für $d \leq 5,4$ nm unkompliziert ist, da für diese Systeme eine einzige SGR-Stufe im relevanten Temperaturbereich existiert, ist eine klare Interpretation des SGR-Verhaltens für $d = 9,2$ nm schwierig, da in diesem Fall eine partielle Kristallisation bei $T_m^c = 241$ K im Minimumsbereich auftritt. Um die Diskussion über die Art des flüssigen und festen eingeschlossenen EG-Anteils fortzusetzen, werden zunächst die wichtigsten Beobachtungen zusammen gefasst: Das Auftreten einer langsamen SLR-Stufe fällt mit der Existenz eines zweiten DSC-Schmelzpeaks zusammen. Diese Beobachtungen stützen die Vermutung, dass die langsame SGR-Stufe aus einer kristallinen EG-Phase, die sich während der teilweisen Kristallisation bei T_m^c bildet und bei niedrigeren Temperaturen mit einem flüssigen EG-Anteil innerhalb der Silikaporen koexistiert, resultiert. Darüber hinaus erlaubt die Koexistenz von Kristall und Flüssigkeit die Möglichkeit von zwei dynamisch unterscheidbaren Phasen, die auf der Millisekunden-Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus bestehen bleiben. Dies ist eine notwendige Voraussetzung für das beobachtete bimodale SGR-Verhalten,²³¹ selbst wenn die Reorientierungsdynamik im Bereich der Nanosekunden auftritt. Andererseits liefert dieses Szenario keine eindeutige Erklärung für die starke Porengrößenabhängigkeit von $\langle T_{1,s} \rangle$. Für den eingeschlossenen festen Anteil fällt auf, dass die $\langle T_{1,s} \rangle$ -Werte in den 9,2 nm-Poren deutlich größer als die in den mittelgroßen sind und bei mittleren Temperaturen denen des gefrorenen Bulks ähneln. Unterschiedliche $\langle T_{1,s} \rangle$ -Werte könnten darauf hinweisen, dass die feste Phase sich in den größeren Poren ungestörter ausbilden kann und damit dem gefrorenen Bulk ähnlicher ist, was erneut auf einen gefrorenen Bereich im Poreninneren hindeutet. In Core-Shell-Modellen befinden sich bei allen Temperaturen schnelle Moleküle in den Porenzentren und langsame in der Nähe der Porenwände, was mit den Ergebnissen von Simulationsstudien an wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten in Silikaporen übereinstimmt.^{10,74,157,232,233} Unter solchen Umständen werden zwei SGR-Stufen im gesamten Temperaturbereich beobachtet, es sei denn, der Austausch von Molekülen zwischen Kern- und Randbereichen auf der Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus führt zu einem gemittelten SGR-Verhalten. Im Rahmen dieses Modells würde das Auftreten eines bimodalen Magnetisierungsaufbaus darauf hinweisen, dass der Austausch auf der Zeitskala der $\langle T_{1,n} \rangle$ bei dieser Temperatur langsam wird. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass diese zeitliche Überschneidung in der Nähe der jeweiligen Schmelztemperatur T_m^c sowohl für mittelgroße als auch für große Poren auftritt. Darüber hinaus bieten Core-Shell-Modelle keine Erklärung für den starken Unterschied der $\langle T_{1,s} \rangle$ -Werte in diesen Bereichen, da die Dynamik von wandadsorbiertem EG kaum von den Porendurchmessern abhängen sollte.

Um die aus den ²H-SGR-Messungen erhaltenen Ergebnisse besser miteinander und später mit BDS- und Literaturdaten vergleichen zu können, wurde aus den $\langle T_{1,l} \rangle$ in Kombination mit der Kenntnis des Anisotropieparameters $\delta = 2\pi \cdot 125$ kHz Peak-Korrelationszeiten berechnet, siehe Abbildung 5.11. Hierbei ist zu beachten, dass die partielle Kristallisation die SGR-Analyse für die 9,2 nm-Poren behindert und deren so erhaltenen Korrelationszeiten möglicherweise fehlerbehaftet sind. Für die anderen Porensysteme liegt im $\langle T_{1,l} \rangle$ -Minimumsbereich ein monomodaler exponentieller Magnetisierungsaufbau vor, d.h. der Index n kann weggelassen werden und $T_1 = \langle T_1 \rangle$. Motiviert durch die folgenden BDS-Ergebnisse wird zur Berechnung der Peak-Korrelationszeiten eine Cole-Cole-Spektraldichte $J_2(\omega)$ in Gleichung (3.7) genutzt. Die obigen FC-Resultate legen zwar einen Havriliak-Negami-Form nahe, jedoch können in Festfeld-SGR-Experimenten die beiden Formparameter dieser Verteilung nicht unabhängig voneinander bestimmt werden. Anhand der T_1 -Minima-Höhen für die untersuchten Porendurchmesser ergeben sich für die Cole-Cole-Spektraldichte Breitenparameter $\alpha = 0,52 - 0,54$. Für Bulk EG-d₄ wird eine Cole-

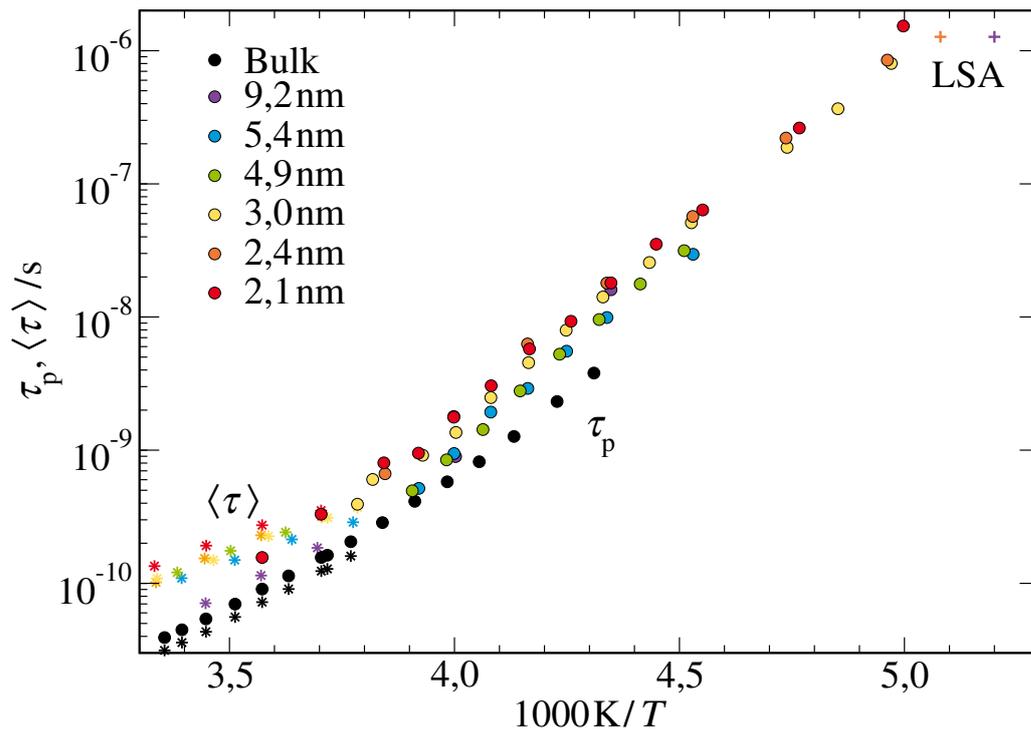


Abbildung 5.11: Temperaturabhängige Peak- und mittlere Korrelationszeiten aus den ^2H -SGR-Analysen von Bulk EG- d_4 und in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern. Zum Vergleich sind für die 9,2 nm- und 2,4 nm-Poren die Korrelationszeiten des Linienformübergangs, welches aus dem um das Curie-Gesetz bereinigten Signalminimum gewonnen werden, aufgetragen.

Davidson-Spektraldichte verwendet und ein Breitenparameter von $\gamma = 0,40$ bestimmt. In Abbildung 5.11 ist zu sehen, dass die resultierenden Peak-Korrelationszeiten τ_p der EG-Reorientierung zunehmen, wenn der Porendurchmesser verringert wird. Im Detail ist τ_p für $d = 2,1$ nm um den Faktor Drei länger als im Bulk. Darüber hinaus zeigen die Korrelationszeiten leichte Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten. Diese SGR-Studie ist nicht zuletzt wegen der Diskrepanz der FC- und BDS-Ergebnisse hinsichtlich der Form der Spektraldichte auf Temperaturen nahe dem T_1 -Minimum, bei denen die Peak-Korrelationszeiten τ_p kaum von der genauen Form abhängen, beschränkt.^{103,234} Zusätzlich zu den Peak-Korrelationszeiten, welche gerade für die Poren mit einem zweistufigen Magnetisierungsaufbau nicht zu tieferen Temperaturen hin ausgewertet werden können, sind in Abbildung 5.11 auch beispielhaft für die 9,2 nm- und 2,4 nm-Poren die Korrelationszeiten der Linienformübergang, welche aus dem um das Curie-Gesetz bereinigte Signalminimum gewonnen werden, aufgetragen. Auch hier zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen der großen und kleinen Pore. Für die 9,2 nm-Pore ergibt sich in guter Näherung bulkartige Dynamik, was auch die Analyse der SGR-Zeiten ergab.

Die SGR-Analyse bei Temperaturen weit über dem T_1 -Minimum kann um die mittleren Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$, siehe Gleichung (3.40), ergänzt werden. Abbildung 5.11 zeigt, dass es keinen signifikanten Unterschied zwischen mittleren und Peak-Korrelationszeiten für Bulk-EG gibt, was durch die Cole-Davidson-Verteilung erklärt wird. Im Gegensatz dazu ist für die Porensysteme aufgrund der verwendeten Cole-Cole-Verteilung zu erwarten, dass die mittleren Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ länger als die Peak-Korrelationszeiten τ_p sind. Aufgrund der starken Extrapolation ist jedoch keine eindeutige Aussage möglich. Ein Vergleich der mittleren Korrelationszeiten untereinander zeigt etwas stärkere Confinement-Effekte zwischen Bulk und kleinster Pore. Auch zeigen die 9,2 nm-Poren erneut eine

bulkähnliche und damit die schnellste Dynamik von eingeschlossenem EG. Zwischen mittleren und kleinen Poren gibt es in den mittleren Korrelationszeiten jedoch kaum noch Unterschiede, da der Wert von $\langle\tau\rangle$ zumindest für diese Poren von den weitgehend porengrößenunabhängigen Korrelationszeiten langsamer EG-Spezies nahe der Porenwände dominiert wird.

5.1.4 $^1\text{H-NMR-Diffusion}$

Um die EG-Translationsdynamik zu untersuchen, bieten sich $^1\text{H-SFG}$ -Messungen an. Abbildung 5.12 zeigt Diffusionsabfälle (a) von Bulk EG und (b,c) in 4,9 nm-Poren mit zwei verschiedenen Überfüllungsgraden. Im Detail werden STE-Messungen für zwei feste Mischzeiten t_m mit Hahn-Echodaten, die $t_m = 0$ entsprechen, verglichen. Ein hoher Füllgrad und eine niedrige Temperatur wurden für die Porensysteme verwendet, da gefrorenes externes EG die Porenausgänge unter solchen Bedingungen verschließt, wodurch verhindert wird, dass interne Flüssigkeit während der Diffusionsmessungen aus dem Poreninneren entweicht. Die Koexistenz von verschiedenen EG-Komponenten mit unterschiedlichen dynamischen Verhaltensweisen manifestiert sich in bimodalen STE-Zerfällen. Durch Variation von Füllgrad und Temperatur unter Berücksichtigung sehr unterschiedlicher Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 von Festkörpern und Flüssigkeiten zeigt sich, dass die externen und internen EG-Anteile den schnellen bzw. langsamen Zerfall verursachen. Explizit ist die T_2 -Zeit von gefrorenem EG kurz, so dass der schnelle Zerfall nicht die Diffusion der externen Komponente widerspiegelt, sondern vielmehr deren Spin-Spin-Relaxation. Im Gegensatz dazu ist die T_2 -Zeit von flüssigem EG lang und daher bietet der langsame Zerfall Zugang zur diffusiven Bewegung der internen Komponente, während die Spin-Spin-Relaxation nur zu einer geringfügigen Dämpfung führt.

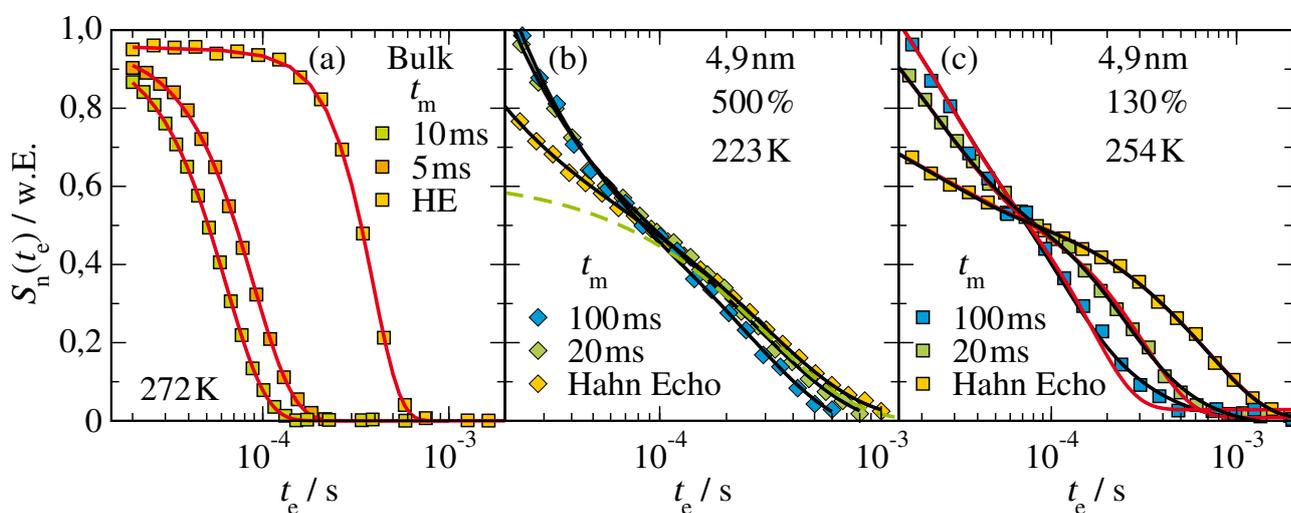


Abbildung 5.12: Ergebnisse der $^1\text{H-SFG}$ -Messungen an EG- h_6 (a) als Bulk bei 272 K, (b) in 4,9 nm-Poren mit einem Füllgrad von 500 % bei 223 K und (c) in 4,9 nm-Poren mit einem Füllgrad von 130 % bei 254 K. Als rote Linien sind die Fitanspassungen mittels freier Diffusion und in schwarz der 1D-Diffusion dargestellt. Außerdem ist für die 4,9 nm-Pore mit 500 % EG und einer Mischzeit von 20 ms als grüne gestrichelte Linie der Diffusionsabfall der internen Flüssigkeit mit der Dämpfung durch die Relaxation gezeigt. Zusätzlich ist für die Porensysteme bei kurzen Evolutionszeiten ein weiterer Relaxationsabfall durch extern gefroren Flüssigkeit berücksichtigt. Das Hahn-Echo entspricht näherungsweise der Mischzeit $t_m = 0$ s.

Dementsprechend wurde an die SFG-Abfälle eine gewichtete Überlagerung von Beiträgen externer und interner EG-Anteile angepasst. Im Detail wurde eine globale Datenanpassung für verschiedene feste Mischzeiten t_m durchgeführt, wobei die Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 beider EG-Spezies und der Selbstdiffusionskoeffizient D des eingeschlossenen EG-Anteils als gemeinsame Parameter behandelt wurden. Die diffusive Bewegung von externem EG wird vernachlässigt. Unter Berücksichtigung der zylindrischen Porengeometrie wird außerdem eine eindimensionale Diffusion angenommen, siehe Gleichung (3.53). Dieser Anpassungsansatz ermöglicht eine gemeinsame Beschreibung der Diffusionsdaten für verschiedene t_m -Werte und beschreibt die Daten deutlich besser als die freie Diffusion, was für die 4,9 nm-Pore mit 130 % EG in Abbildung 5.12(c) gezeigt ist. Im Gegensatz dazu werden SFG-Daten für Bulk-EG an das Modell der freien Diffusion, siehe Gleichung (3.51), angepasst.

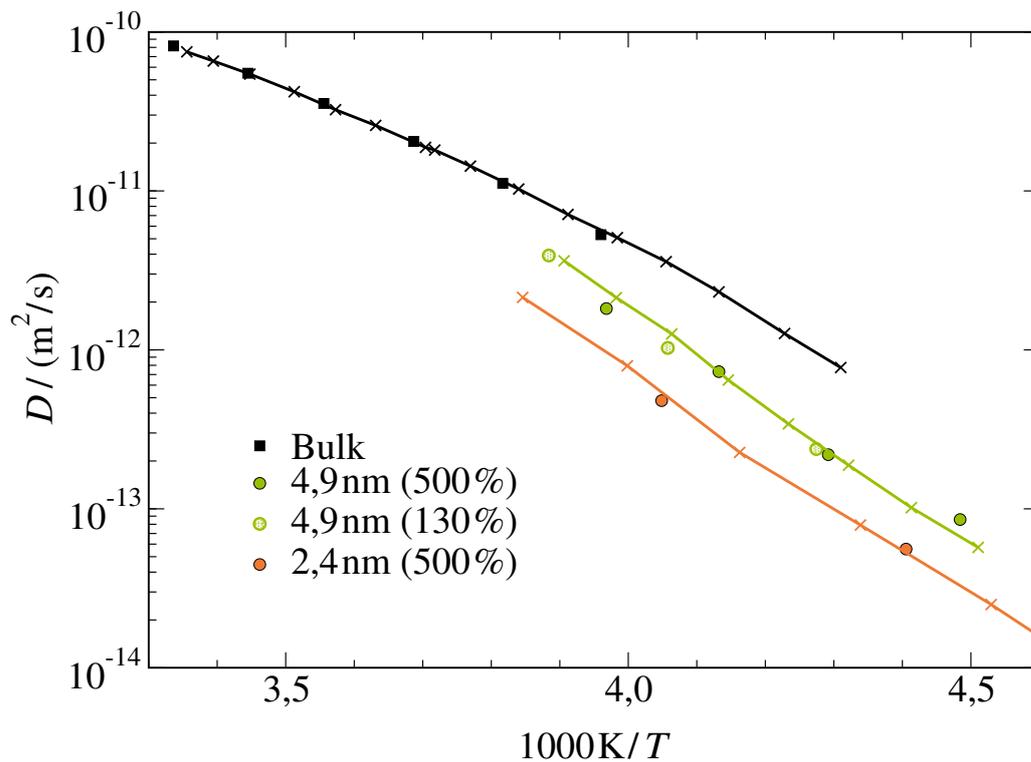


Abbildung 5.13: Temperaturabhängige Selbstdiffusionskoeffizienten D von Bulk und EG-h₆ in 4,9 nm- und 2,4 nm-Poren, welche aus der Anpassung der Diffusionsabfälle mittels Formel (3.51) für freie Diffusion und Formel (3.53) für eindimensionale Diffusion entsprechend erhalten wurden. Die Linien mit den X entsprechen Diffusionskoeffizienten welche mittels Stokes-Einstein-Debye-Gleichung aus den Korrelationszeiten der SGR-Analyse berechnet wurden. Die dafür genutzten hydrodynamischen Radien sind: $R_{H,Bulk} = 1,15 \text{ \AA}$, $R_{H,4,9 \text{ nm}} = 0,90 \text{ \AA}$ und $R_{H,2,4 \text{ nm}} = 0,80 \text{ \AA}$.

Abbildung 5.13 zeigt die so erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten D von Bulk-EG und EG in Silikaporen. Alle untersuchten Systeme zeigen eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten beim Abkühlen. Darüber hinaus verlangsamt sich die EG-Diffusion, wenn der Porendurchmesser verringert wird, was mit früheren Ergebnissen für die Diffusion von Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien übereinstimmt.^{15,109} Insbesondere sind die Selbstdiffusionskoeffizienten D in den kleinen Poren mit $d = 2,4 \text{ nm}$ nahezu eine Größenordnung kleiner als in der Bulkflüssigkeit. Für $d = 4,9 \text{ nm}$ beeinflusst eine Überfüllung von $\sim 130 \%$ oder $\sim 500 \%$ die Diffusionskoeffizienten nicht, was darauf hinweist, dass

die Diffusivität der Flüssigkeit im Poreninneren unabhängig von der Menge an externem EG ist. Die kurz- und langreichweitige bzw. Rotations- und Translationsdynamik von Bulk und geometrisch eingeschränktem EG kann über die Stokes-Einstein-Debye-Beziehung (SED), siehe (3.56), verknüpft werden. Offensichtlich sagt die SED-Beziehung eine Kopplung von lokaler Reorientierung und Translationsdynamik voraus, explizit $D \propto \tau_2^{-1}$. Um die Gültigkeit dieser Vorhersage für Bulk und EG im Poreninneren zu testen, werden die Korrelationszeiten $\tau_2 \equiv \tau_p$ aus den ^2H -SGR-Studien verwendet, um Diffusionskoeffizienten D zu berechnen, welche als Linien in Abbildung 5.13 dargestellt sind. Dabei werden die hydrodynamischen Radien für die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Diffusivitäten ausgewählt, was $R_H = 1,15 \text{ \AA}$ für Bulk, $R_H = 0,90 \text{ \AA}$ für $d = 4,9 \text{ nm}$ und $R_H = 0,80 \text{ \AA}$ für $d = 2,4 \text{ nm}$ ergibt. Die so erhaltenen hydrodynamischen Radien R_H von EG müssen mit großer Vorsicht betrachtet werden, da der SED-Ansatz keine Heterogenität der Dynamik berücksichtigt und vernachlässigt, dass Diffusionskoeffizienten und Korrelationszeiten unterschiedliche Mittelwerte über Mobilitätsverteilungen widerspiegeln, was starke Einflüsse haben kann. Beispielsweise hat eine kürzlich durchgeführte Simulationsstudie berichtet, dass der aus einer SED-Analyse erhaltene hydrodynamische Radius R_H beim Abkühlen für unterkühltes Wasser um fast eine Größenordnung abnimmt.²³⁵ Analoge Effekte können auftreten, wenn die Heterogenität der Dynamik bei einer geometrischen Beschränkung der Flüssigkeit zunimmt. Darüber hinaus sollte im vorliegenden Fall berücksichtigt werden, dass die Werte von R_H durch die Tatsache beeinflusst werden können, dass deuterierte und nicht-deuterierte Verbindungen in den Reorientierungs- bzw. Diffusionsstudien verwendet wurden. In Abbildung 5.13 ist zu sehen, dass die in den SFG-Studien gemessenen Diffusionskoeffizienten mit denen übereinstimmen, die aus den SGR-Daten im gesamten Einphasenregime berechnet wurden, was darauf hinweist, dass die SED-Beziehung gültig ist. Daher ist die lokale Reorientierung nicht nur für EG in der Bulkflüssigkeit, sondern auch für EG in Silikaporen an die Translationsdynamik gekoppelt. Im Gegensatz dazu implizierten analoge NMR-Studien einen Zusammenbruch der SED-Beziehung, wenn Wasser in mesoporöse Silikaporen eingeschlossen wird.¹⁰⁹

5.1.5 ^2H -STE-Messungen

Als Nächstes werden ^2H -STE-Messungen durchgeführt, um die EG-Reorientierung im stark unterkühlten Temperaturbereich zu untersuchen. In Anbetracht der obigen Ergebnisse ist zu beachten, dass EG-Spezies mit unterschiedlicher Dynamik zu den STE-Zerfällen beitragen können.

Ein stufenweiser Korrelationsverlust ist jedoch aufgrund einer deutlichen Verbreiterung der einzelnen Prozesse nicht unbedingt zu beobachten. Daher wird das unterschiedliche SGR-Verhalten dynamisch unterscheidbarer EG-Spezies ausgenutzt, um nach verschiedenen Beiträgen zu suchen. Insbesondere wird die Wartezeit t_d zwischen der Saturierung der ^2H -Magnetisierung und dem Beginn der STE-Messung variiert, sodass Beiträge von EG-Anteilen mit $T_{1,n} > t_d$ gegenüber denen mit $T_{1,n} < t_d$ unterdrückt werden. Abbildung 5.14 zeigt Korrelationsfunktionen $F_2(t_m)$, die für EG in Silikaporen mit (a) $d = 5,4 \text{ nm}$ und (b) $d = 2,4 \text{ nm}$ nach verschiedenen Relaxationswartezeiten t_d erhalten wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass $F_2(t_m)$ für EG in den kleinen Poren nicht von der Relaxationswartezeit abhängt. Dieses Ergebnis wird erwartet, da es in diesen Poren nur eine exponentielle SGR-Komponente mit dem zusätzlichen Korrelationszeitenabfall durch τ gibt und daher das SGR-Verhalten keine dynamische Unterscheidung zulässt. Im Gegensatz dazu wird bei Verringerung der Relaxationswartezeit t_d in teilrelaxierten Experimenten mit EG in den mittelgroßen Poren ein langsamerer Zerfall im Vergleich zu einem schnelleren unterdrückt. Eine analoge Unterdrückung kann bei anderen Temperaturen und für große Poren erhalten werden, was darauf hinweist, dass dynamisch unterscheidbare EG-Spezies koexistieren. Für eine quantitative Analyse der STE-Ergebnisse wurde an die Daten der untersuchten Wartezeiten t_d Gleichung (3.48) mit zwei EG-Anteilen n global angepasst. Dabei wurden die Parameter

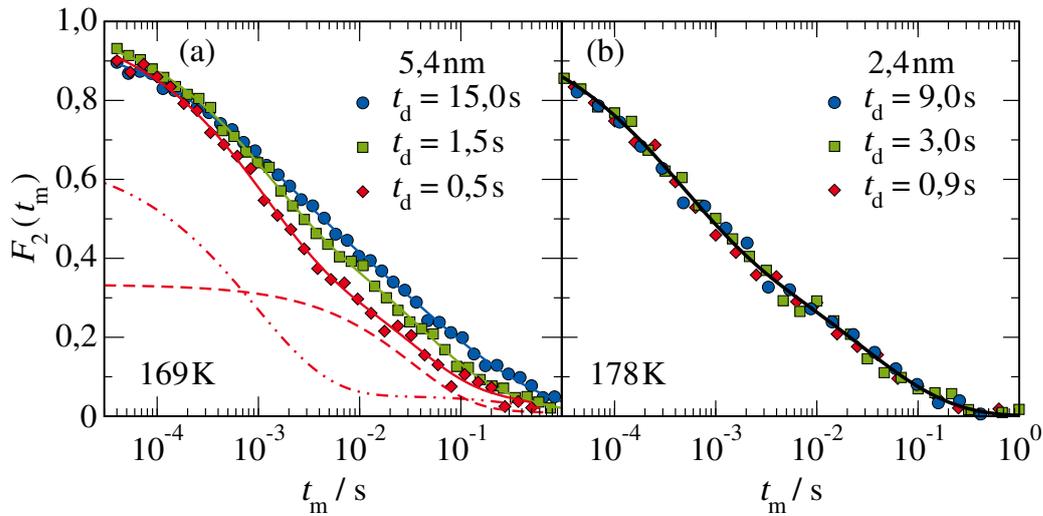


Abbildung 5.14: Normierte Korrelationsfunktion $F_2^{ss}(t_m) \approx F_2(t_m)$ von EG-d₄ (a) in 5,4 nm-Poren bei 169 K und (b) in 2,4 nm-Poren bei 178 K. STE-Zerfälle für verschiedene Wartezeiten t_d zwischen der Magnetisierungszerstörung und dem Beginn der STE-Messung werden verglichen. Die Anpassung mittels zwei Beiträgen der Formel (3.48) sind als Linien dargestellt. Außerdem sind für die 5,4 nm-Pore und einer Wartezeit von 0,5s die individuellen Beiträge zum Korrelationsverlust als gestrichelte und gepunktete Linie eingezeichnet.

des langsamen Abfalls einzeln für verschiedene t_d -Werte optimiert, während die der schnellen EG-Spezies gemeinsam betrachtet werden, um stabile Anpassungsergebnisse zu erhalten. Aus diesen Analysen wurden dann Peak-Korrelationszeiten τ_p , die den schnellen und langsamen F_2 -Zerfällen zugeordnet sind, bestimmt und in Abbildung 5.21 dargestellt.

5.1.6 BDS-Untersuchungen

Um den Temperatur- und Dynamikbereich der Untersuchungen zu erweitern, wurden zusätzlich Dielektrikmessungen im Tieftemperaturbereich durchgeführt. Bei diesen Temperaturen können flüssige und kristalline EG-Fractionen je nach Porengröße nebeneinander existieren. Die dielektrischen Verlustspektren $\varepsilon''(\nu)$ von EG-d₄ in 9,2 nm-, 5,4 nm- und 2,4 nm-Poren sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

Die dielektrischen Spektren setzen sich aus einem Leitfähigkeitsbeitrag und bis zu vier Relaxationsprozessen zusammen. Diese werden im Folgenden als P1 - P4 bezeichnet, wobei P1 der schnellste und P4 der langsamste Prozess ist. Die beiden schnelleren Prozesse P1 und P2 liegen nahe beieinander, sind jedoch bei näherer Analyse auflösbar. Beide Prozesse schieben temperaturabhängig in ähnlicher Weise durch den Frequenzbereich. Die Peakhöhe von P1 variiert nur geringfügig für die 2,4 nm-Poren, während sie beim Abkühlen für die 9,2 nm-Poren stark abnimmt. Die beiden langsameren Prozesse P3 und P4 werden teilweise durch den Leitfähigkeitsbeitrag verdeckt. P3 ist nur für die großen Poren vorhanden, P4 existiert unabhängig vom Porendurchmesser. Ein ähnlicher BDS-Prozess wurde auch für EG in Zeolithen berichtet und Maxwell-Wagner-Polarisationseffekten zugeschrieben.³⁹ Zusätzlich zu P1 - P4 gibt es Hinweise auf weitere BDS-Prozesse bei niedrigeren oder höheren Frequenzen, jedoch wird eine aussagekräftige Analysen durch den störenden Leitfähigkeitsbeitrag bzw. eine geringe Relaxationsstärke behindert.

In Abbildung 5.15(d) ist ein Vergleich der dielektrischen Verlustspektren $\varepsilon''(\nu)$ von EG in großen, mittleren und kleinen Poren bei 190 K dargestellt. Um die Porengrößenabhängigkeiten von P1 - P4 zu

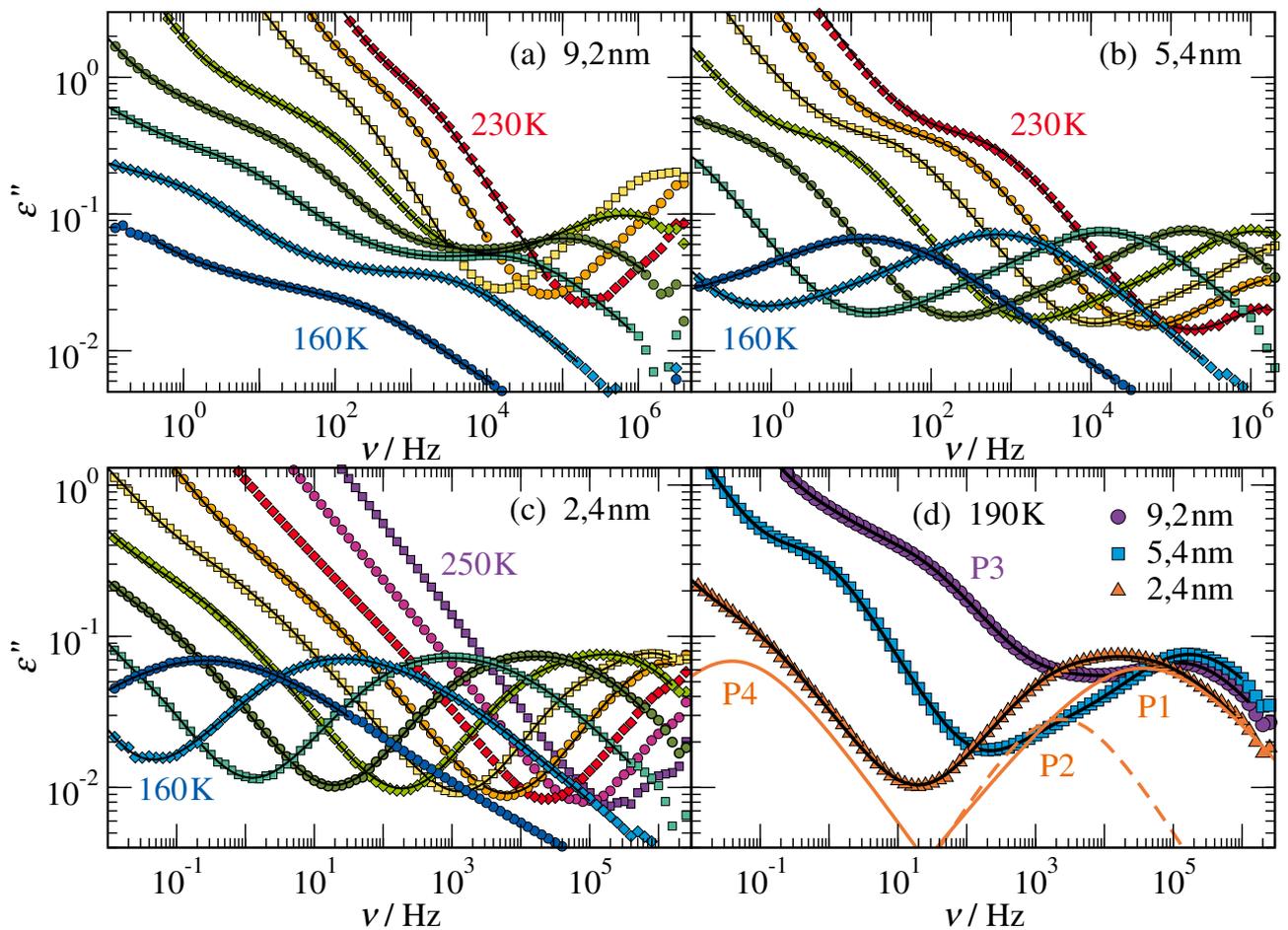


Abbildung 5.15: Dielektrische Verlustspektren ε'' von EG-d₄ (a) in 9,2 nm-Poren, (b) in 5,4 nm-Poren und (c) in 2,4 nm-Poren bei Temperaturen von 250 K bis 160 K mit $\Delta T = 10$ K. (d) Ein Vergleich der dielektrischen Spektren von EG-d₄ in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern bei 190 K. Die Linien entsprechen Anpassungen der Messdaten mittels Gleichung (3.64) mit einer Summe aus bis zu vier CC-Funktionen.

bestimmen, wird Gleichung (3.64) mit einer Summe aus bis zu vier CC-Funktionen an die BDS-Daten von EG in den untersuchten geometrischen Beschränkungen angepasst. In Übereinstimmung mit früheren Studien zu eingeschlossenen Flüssigkeiten beschreibt eine Überlagerung von CC-Prozessen die Ergebnisse für alle Durchmesser und Temperaturen am besten, was in Abbildung 5.16 gezeigt ist.

Die dielektrischen Spektren von Bulk-EG (Abbildung 5.16(a)) sind bei hohen Temperaturen (~ 270 K) Debye-artig und zeigen erst bei Temperaturen um die 250 K gerade auf der Hochfrequenzflanke Abweichungen, welche besser durch die CD-Funktion beschrieben werden können. Um die spektrale Form von P1 und P2 ohne Leitfähigkeitsbeitrag beschreiben zu können, wird die Ableitungen des Realteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon'_{\text{deriv}}$ betrachtet. In Abbildung 5.16(b) und (c) sind die Ableitungen $\varepsilon'_{\text{deriv}}$ für die 5,4 nm- bzw. 2,4 nm-Pore bei 170 K gezeigt. Bei den Dielektrikdaten der 2,4 nm-Poren ist deutlich zu erkennen, dass der Peak weder mit einer einzelnen Cole-Cole- (blau) noch einer Cole-Davidson-Funktion (rot) beschrieben werden kann, wobei die Cole-Cole-Spektraldichte bereits deutlich besser die Charakteristika beschreibt. Mit zwei Cole-Cole-Funktionen (schwarz) kann der Peak für

die 2,4 nm- und 5,4 nm-Poren über den gesamten Temperaturbereich gut wiedergegeben werden. Am Beispiel der 5,4 nm-Pore in Abbildung 5.16(b) ist außerdem zu sehen, dass eine Kombination aus einem Cole-Cole- und einem Cole-Davidson-Prozess (orange) die Daten nicht beschreiben kann, da hier vor allem die Hochfrequenzflanke eine deutlich andere Steigung aufweist.

P3 ist ein wesentlicher Beitrag des dielektrischen Verlusts der 9,2 nm-Poren, während dieser Prozess nicht erforderlich ist, um die BDS-Daten der beiden kleineren Poren zu beschreiben. Im Gegensatz dazu treten P1 und P2 für alle verwendeten Porengrößen auf, obwohl gemäß der DSC-Studien die BDS-Messungen im Einphasenregime für die kleinen Poren, aber im Zweiphasenregime für alle anderen Poren durchgeführt wurden. Dies wirft die Frage auf, ob diese BDS-Prozesse mit einer möglichen bimodalen Natur des Glasübergangsschritts zusammenhängen, der durch die DSC-Daten der kleinen Poren angedeutet wird, siehe Abbildung 5.2. Die Bimodalität des Glasübergangs und die dielektrische Stärke von P2 sind für die 2,4 nm-Poren am größten.

In Abbildung 5.15(d) ist durch das Auftragen der Einzelprozesse für die 2,4 nm-Poren mittels oranger Linien deutlich zu erkennen, dass in den kleinen Silikaporen P2 die höchste Intensität im Vergleich zu P1 aufweist. Dieses Verhältnis variiert jedoch temperaturabhängig, weswegen in Abbildung 5.17 die temperaturabhängigen Relaxationsstärken $\Delta\epsilon_{1,2}$ und Breitenparameter $\alpha_{1,2}$, welche aus der Anpassung der Dielektrikspektren von EG-d₄ in 2,4 nm-Poren für P1 und P2 erhalten wurden, dargestellt sind. Für diese Betrachtung liegt der Fokus auf den kleinen Poren, da hier die Anpassungen am zuverlässigsten sind. Beim Abkühlen ändern sich die Relaxationsstärken zunächst bis etwa 170 K kaum, bei noch niedrigeren Temperaturen wächst $\Delta\epsilon_2$ auf Kosten von $\Delta\epsilon_1$, obwohl weder DSC- noch NMR-Messungen Anhaltspunkte für koexistierende Phasen liefern. Ähnliche Beobachtungen wurden für andere wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien berichtet,^{17,236} was später noch ausführlicher diskutiert und verglichen wird. Darüber hinaus nehmen die Breitenparameter α_1 und α_2 bei sinkender Temperatur kontinuierlich ab, was darauf hinweist, dass sich P1 und P2 verbreitern. Daher zeigt keiner dieser BDS-Prozesse eine Zeit-Temperatur-Superposition, die üblicherweise für die α -Relaxation von glasbildenden Bulksystemen gefunden wird.

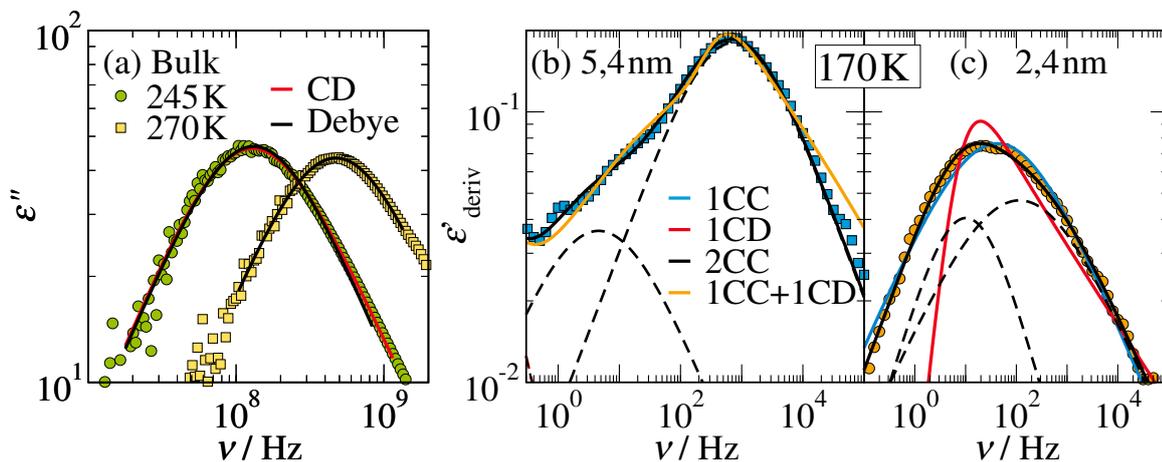


Abbildung 5.16: (a) Dielektrische Verlustspektren $\epsilon''(\nu)$ von Bulk-EG-d₄ bei 270 K und 245 K zusammen mit einer CD- (rot) und Debye-Anpassung (schwarz). Ableitungen des Realteils der dielektrischen Funktion ϵ'_{deriv} von EG-d₄ in (b) 5,4 nm- und (c) 2,4 nm-Poren bei 170 K zusammen mit den möglichen Suszeptibilitäten, wobei zwischen der Anpassung mit einem Cole-Cole- (blau) oder Cole-Davidson-Prozess (rot) und zwei Cole-Cole-Prozessen (schwarz) bzw. der Kombination aus einem Cole-Cole- und einem Cole-Davidson-Prozess (orange) unterschieden wird.

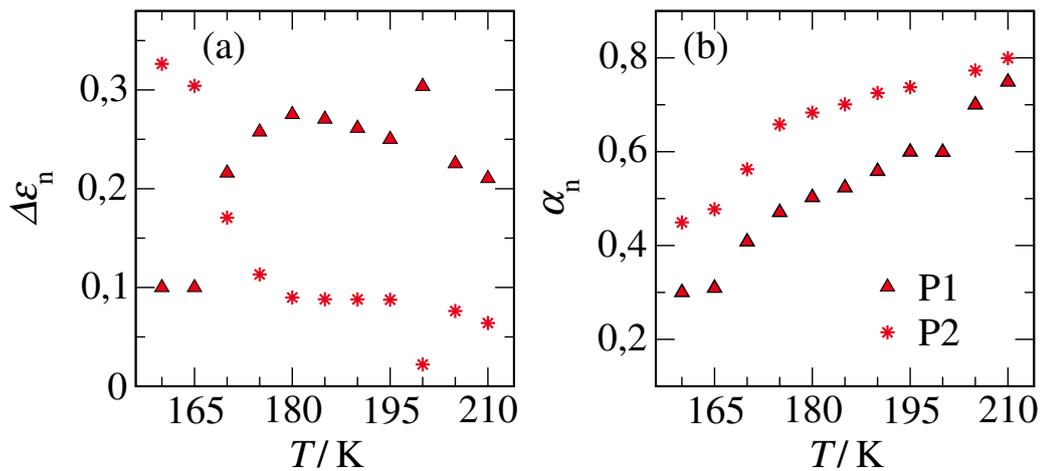


Abbildung 5.17: Temperaturabhängige (a) Relaxationsstärken $\Delta\epsilon_{1,2}$ und (b) Breitenparameter $\alpha_{1,2}$, die aus der Anpassung der Dielektrikspektren von EG-d₄ in 2,4 nm-Poren für P1 (Dreiecke) und P2 (Sterne) erhalten wurden.

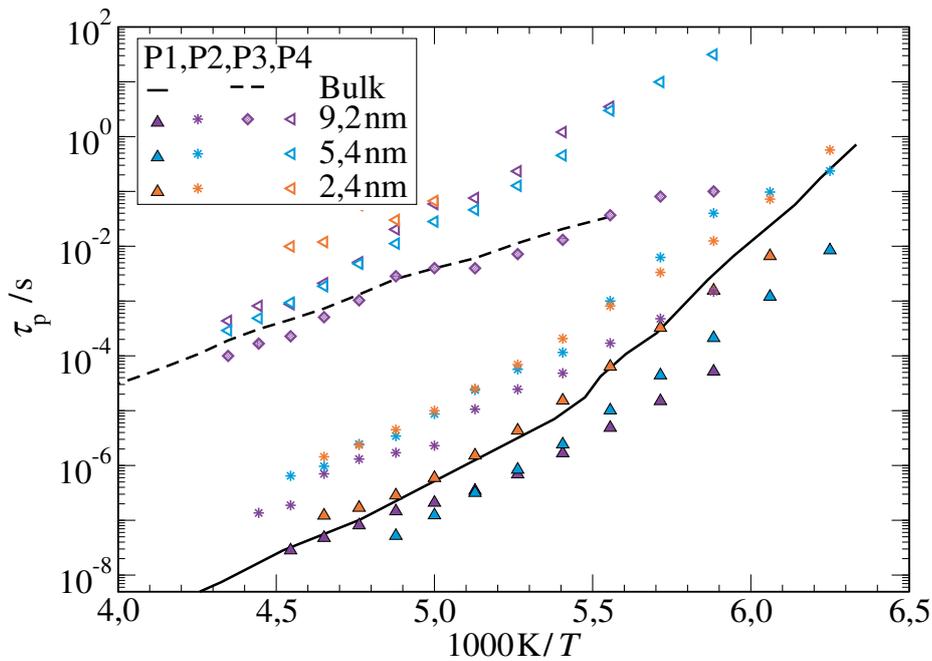


Abbildung 5.18: Temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_p der P1-P4-Prozesse aus den Dielektrikspektren von EG-d₄ in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern. Zum Vergleich sind vorherige Ergebnisse von EG-h₆ als unterkühlte Flüssigkeit eingezeichnet (schwarze durchgehende Linie).^{38,39} Zusätzlich sind als gestrichelte Linie Ergebnisse von BDS-Messungen an gefrorenem EG-d₄ zu sehen.

Abbildung 5.18 zeigt die Korrelationszeiten τ_p der beobachteten BDS-Prozesse P1 bis P4 von EG in Silikaporen mit verschiedenen Porendurchmessern. P1 und P2 haben eine ähnliche, aber nicht die gleiche Nicht-Arrhenius-Temperaturabhängigkeit, wie sie für eine α -Relaxation molekularer glasbildender

Flüssigkeiten typisch ist, wobei P2 im kompletten Temperaturbereich ungefähr eine Größenordnung langsamer ist als P1. Beide Prozesse haben in den großen Poren eine schwächere Temperaturabhängigkeit als in den kleineren Poren. Dieser Befund sollte jedoch aufgrund der für $d = 9,2$ nm in diesem Temperaturbereich beobachteten abnehmenden Amplitude mit einiger Vorsicht interpretiert werden, siehe Abbildung 5.15(a). In Übereinstimmung mit einer langsameren Dynamik bei kleineren geometrischen Einschränkungen im schwach unterkühlten Temperaturbereich weist P1 für die 2,4 nm-Poren längere Korrelationszeiten im Vergleich mit den größeren Porendurchmessern auf. Darüber hinaus sind P3 und P4 etwa 3 bis 4 Größenordnungen langsamer als P1 und P2. Im Gegensatz zu den letzteren Prozessen zeigen die ersteren eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit.

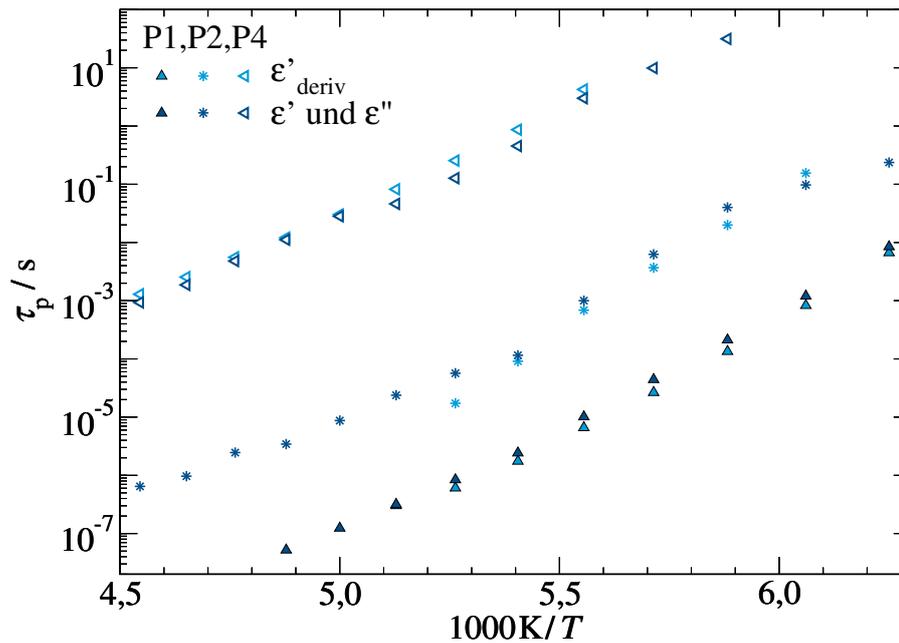


Abbildung 5.19: Ein Vergleich der temperaturabhängigen Peak-Korrelationszeiten τ_p der P1- (gefüllte, nach oben zeigende Dreiecke), P2- (Sterne), und P4-Prozesse (offene, nach links zeigende Dreiecke) aus den BDS-Daten von EG- d_4 in 5,4 nm-Poren welche sich aus der Anpassung des Imaginär- und Realteils der dielektrischen Funktion (dunkelblau) sowie der Ableitung des Realteils (hellblau) ergeben.

Weitere Erkenntnisse können erhalten werden, wenn die Korrelationszeiten von Bulk-EG^{38,39} und EG in den Silikaporen verglichen werden. Die für unterkühltes Bulk-EG angegebenen α -Relaxationszeiten stimmen mit den Zeitkonstanten von P1 in den kleinen Poren oberhalb von ~ 170 K überein, was impliziert, dass dieser Prozess mit der strukturellen Reorganisation von flüssigem EG im Confinement verbunden ist. Die α -Relaxation von Bulk-EG zeigt jedoch unterhalb von ~ 170 K eine stärkere Temperaturabhängigkeit als P1. Die Korrelationszeiten von P3 sind viel länger als die von P1, zusätzlich ist dieser Prozess nur in großen Poren beobachtbar. Ein Vergleich mit Ergebnissen von gefrorenem Bulk-EG zeigt, dass P3 der Reorientierungsdynamik einer signifikanten, aber möglicherweise verzerrten kristallinen Phase in diesen Poren entspricht. Im Gegensatz dazu werden P2 und P4 für Bulk-EG nicht beobachtet. Die Diskussion über die Ursprünge von P1 bis P3 wird später im Vergleich mit den NMR-Ergebnissen fortgesetzt. Auf eine weitergehende Diskussion von P4 wird verzichtet, da dieser wie bereits erwähnt als Maxwell-Wagner-Polarisationseffekt interpretiert wird.

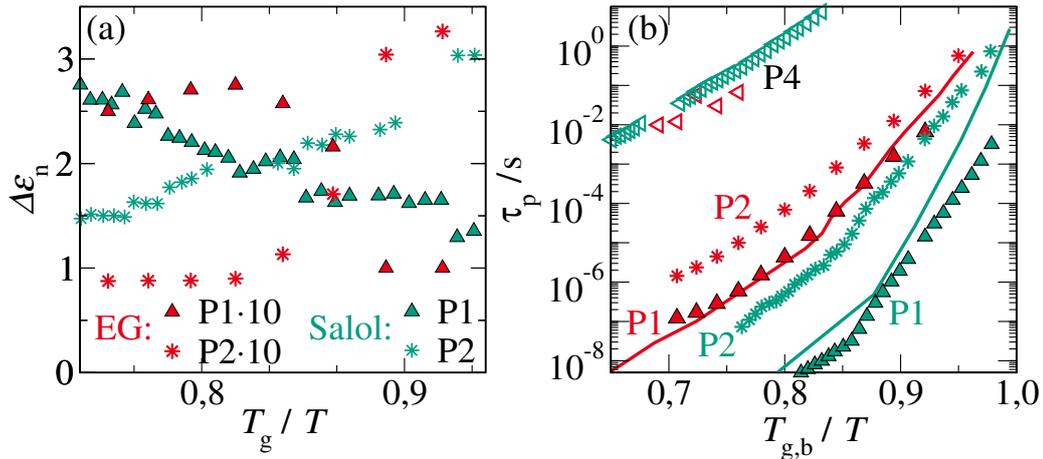


Abbildung 5.20: Vergleich der (a) temperaturabhängigen Relaxationsstärken $\Delta\varepsilon_n$ und (b) Korrelationszeiten τ_p der Bulkflüssigkeit (Linien), P1- (gefüllte, nach oben zeigende Dreiecke), P2- (Sterne) und P4-Prozesse (offene, nach links zeigende Dreiecke) aus den BDS-Daten von EG-d₄ in 2,4 nm-Poren und Salol in 7,5 nm-Poren.¹⁷ Korrelationszeiten für Bulk EG-h₆ sind aus früheren Arbeiten übernommen.^{38,39} Um die Vergleichbarkeit zu erhöhen, wurde die reduzierte Temperaturskala $T_{g,b}/T$ als Auftragung gewählt.

Da bei den Analysen teilweise Imaginär- und Realteil der dielektrischen Funktion oder die Ableitung des Realteils betrachtet wurden, wird in Abbildung 5.19 der Vergleich der so erhaltenen Korrelationszeiten τ_p aller Prozesse von EG-d₄ in 5,4 nm-Poren beispielhaft gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Analysen im Rahmen der Messunsicherheit zu den gleichen Ergebnissen kommen und deswegen analog genutzt werden können.

Abschließend ist in Abbildung 5.20 ein Vergleich der temperaturabhängigen Relaxationsstärken $\Delta\varepsilon_n$ und Korrelationszeiten τ_p von EG in kleinen Silikaporen mit denen von Salol in porösem Glas mit Porendurchmessern von 7,5 nm dargestellt, da sich einige Gemeinsamkeiten zeigen: Die beiden schnellsten Prozesse P1 und P2 haben eine ähnliche aber nicht identische Temperaturabhängigkeit. P1 stimmt mit dem α -Prozess der entsprechenden Bulkflüssigkeit überein, wird jedoch schneller in der Nähe der Glasübergangstemperatur T_g . P2 ist bei hohen Temperaturen langsamer als der Bulk α -Prozess, nähert sich diesem allerdings bei tieferen Temperaturen an. P2 wächst auf Kosten von P1 mit sinkender Temperatur im stark unterkühlten Bereich. Für Salol wurde diese BDS-Phänomenologie mittels eines Core-Shell-Modells und der Annahme, dass der Austausch zwischen den Molekülen in der Mitte und in den Wandregionen bei T_g auf der Reorientierungszeitskala liegt, erklärt.^{17,236} Insbesondere sagt dieser Ansatz voraus, dass scheinbar schnellere Korrelationszeiten beobachtet werden, wenn der dynamische Austausch relevant wird, da die untersuchten Korrelationsfunktionen nicht nur aufgrund der molekularen Reorientierung, sondern auch wegen des dynamischen Austauschs abfallen und dass der langsamere Prozess auf Kosten des schnelleren wächst. Andere Gemeinsamkeiten in der BDS-Relaxation von eingeschlossenem EG und Salol sind, dass im Gegensatz zum α -Prozess der Bulkflüssigkeit P1 und P2 sich beim Abkühlen verbreitern und dass P4, welcher auch für Salol einem Maxwell-Wagner-Prozess zugeordnet wurde, ähnliche Zeitkonstanten und Temperaturabhängigkeit aufweist. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten kann davon ausgegangen werden, dass die BDS-Befunde von EG und Salol weitgehend mit gleichen Systematiken entweder ähnlich eines Core-Shell-Modells oder mit einem gefrorenen poreninternen Bereich erklärbar sind.

5.1.7 Vergleich von DSC-, NMR- und BDS-Ergebnissen

Zum Schluss folgt nun der Vergleich der DSC-, BDS- und NMR-Ergebnisse. In Abbildung 5.21 sind zunächst die Korrelationszeiten der BDS-Prozesse P1 und P2 zusammen mit denen der SGR- und STE-Messungen für Bulk und EG-d₄ in Silikaporen gezeigt. Darüber hinaus sind Zeitkonstanten abgebildet, die aus den DSC-Ergebnissen unter Verwendung des Kriteriums $\tau(T_g^{on}) = 100\text{ s}$ erhalten wurden. Zum Vergleich sind Daten aus früheren BDS-Studien zur EG-Reorientierung in der unterkühlten Bulkflüssigkeit enthalten.³⁸ Für die Bulkflüssigkeit zeigt sich, dass BDS- und SGR-Korrelationszeiten einen gewissen Versatz aufweisen, jedoch eine ähnliche Nicht-Arrhenius-Temperaturabhängigkeit, die typisch für molekulare Glasbildner ist und zur Glasübergangstemperatur auf etwa einen Wert von 100 s extrapoliert, aufweisen. Diese Ergebnisse können damit begründet werden, dass BDS- und NMR-Studien Rotationskorrelationsfunktionen von Rang Eins bzw. Zwei untersuchen, sodass abhängig vom Reorientierungsmechanismus die entsprechenden Korrelationszeiten τ_1 und τ_2 sich um den Faktor drei unterscheiden können. Daher zeigt die Übereinstimmung der DSC-, BDS- und NMR-Ergebnisse, dass die Korrelationszeiten des α -Prozesses der unterkühlten Flüssigkeit weitgehend unbeeinflusst von möglicherweise unterschiedlichen Mengen zusätzlicher kristalliner Anteile sind,¹³⁴ die sich während dieser Zeit je nach Temperaturprotokoll bilden können.

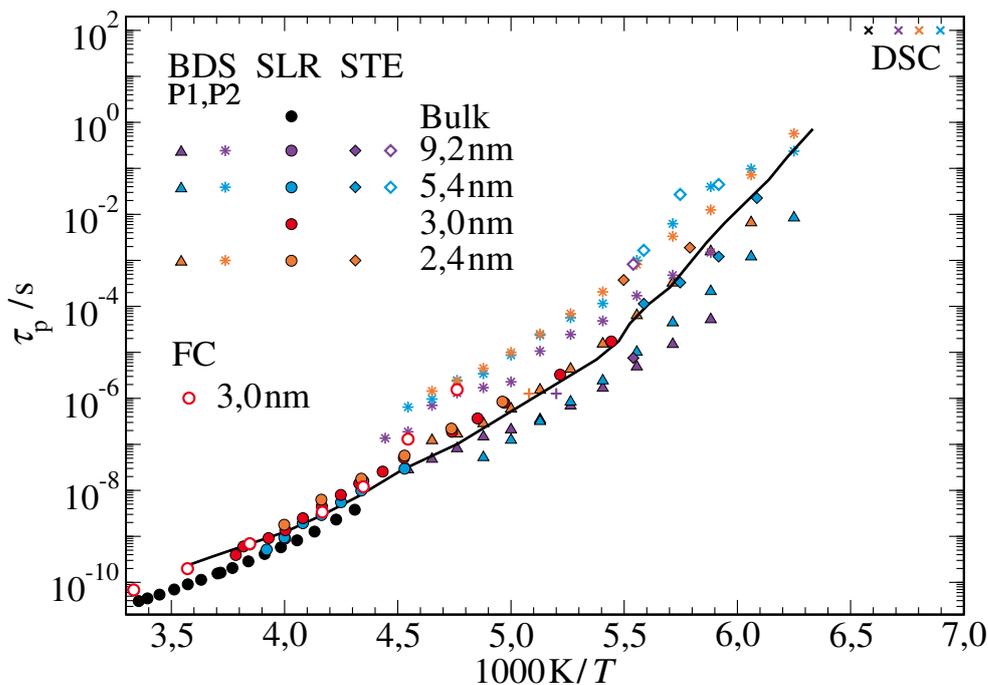


Abbildung 5.21: Temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_p von EG-d₄ in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern aus NMR- und BDS-Messungen. Der Einfachheit halber, sind nur die BDS-Prozesse P1 und P2 gezeigt. Zum Vergleich ist für die 9,2 nm- und 2,4 nm-Poren der Linienformübergang, welcher aus dem um das Curie-Gesetz bereinigten Signalminimum gewonnen wird, als Plus aufgetragen. Außerdem sind DSC-Zeitkonstanten mit dem Kriterium $\tau(T_g^{on}) = 100\text{ s}$ als Kreuze enthalten. BDS-Ergebnisse von unterkühltem EG-h₆ sind als schwarze Linie gezeigt.³⁸ Die FC-Korrelationszeiten ergaben sich aus den Shiftparametern der Masterkurve, siehe Abbildung 5.5.

Ein Vergleich der SGR-Ergebnisse miteinander zeigt, dass die Korrelationszeiten τ_p zu kleineren Poren-

durchmessern hin zunehmen und die Bulkodynamik am schnellsten ist, wobei für die mittelgroßen und großen Poren der auswertbare Temperaturbereich aufgrund einer weiteren Komponente im Magnetisierungsaufbau stark eingeschränkt ist. Unter den gegebenen Bedingungen liefert die SGR-Analyse einen Mittelwert über möglicherweise unterschiedliche dynamische Verhaltensweisen in verschiedenen Porenregionen. Die erhaltenen austauschgemittelten Korrelationszeiten erlauben es daher nicht zu unterscheiden, ob der größere Wert in den kleinen Poren auf eine gleichmäßig verlangsamter Dynamik in allen Porenbereichen zurückzuführen ist oder ob er durch einen höheren Anteil langsamer Moleküle in der Nähe der Porenwände relativ zu unveränderten bulkartigen Anteilen in der Porenmitte verursacht wird. Eine analoge Studie zur Wasser-Reorientierung in den gleichen Silikaporen ergab hingegen keine Hinweise auf eine Abhängigkeit von der Porengröße.¹⁰⁶ Dieser Unterschied legt nahe, dass EG-Moleküle stärker mit den Silikawänden interagieren als D₂O.

Bei tieferen Temperaturen können nun die Korrelationszeiten aus der NMR mit denen aus der BDS verglichen werden. Für EG in den 2,4 nm-Poren zeigt sich, dass die Korrelationszeiten des BDS-Prozesses P1 mit denen aus den SGR-Studien im überlappenden Temperaturbereich übereinstimmen, bis etwa 170 K der Bulkodynamik folgen und grob auf einen Wert von 100 s bei T_g extrapolieren. Diese Ergebnisse zeigen, dass P1 dem α -Prozess von geometrisch eingeschränktem EG zugeordnet werden kann. Im Gegensatz zum α -Prozess im Bulk zeigt P1 jedoch keine Zeit-Temperatur-Superposition, sondern verbreitert sich beim Abkühlen stark, siehe Abbildung 5.17. Während sich in den 2,4 nm-Poren zwei Dielektrikprozesse P1 und P2 über den gesamten Temperaturbereich zeigen, sind alle NMR-Analysen, sowohl SGR- als auch STE-Messungen, einstufig beim Magnetisierungsaufbau bzw. bestimmt durch die Relaxation und eine Korrelationszeit beim Korrelationsabfall, womit es keine Hinweise auf eine solche Bimodalität gibt. In Analogie zu Salol würde das gleichzeitige Vorhandensein und der Austausch zwischen bulkartigen EG-Anteilen im Porenzentrum und verlangsamten an den Porenwänden, die zu P1 bzw. P2 führen, es erlauben die BDS-Ergebnisse der 2,4 nm-Poren zu erklären. Darüber hinaus kann ein solches Core-Shell-Modell auch die NMR-Ergebnisse für diese Probe erklären, insbesondere die Beobachtung einstufiger statt zweistufiger Magnetisierungsaufbaukurven. Für SGR-Messungen ist es nicht erforderlich, dass die Austauschmittelung auf der Zeitskala der Korrelationsfunktion erfolgt, um das monomodale Verhalten zu beobachten, sondern es ist ausreichend, dass sie auf der Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus, die normalerweise viel länger ist, auftritt. Zum Beispiel haben P1 und P2 Korrelationszeiten von 1-10 μ s nahe 200 K, während T_1 auf der ms-Zeitskala ist. Somit kann ein Austausch von Molekülen zwischen verschiedenen Porenregionen das jeweilige SGR-Verhalten mitteln und einen gemeinsamen T_1 -Wert ergeben, während weiterhin unterscheidbare BDS-Prozesse beobachtet werden. Die gleichen Argumente gelten ebenfalls für ein Szenario, in dem sich eine bulkartige Flüssigkeit im Gleichgewicht mit gestörten kristallartigen Strukturen befindet, so dass es zum Austausch zwischen beiden EG-Spezies kommt. Beispielsweise können Kristallisationskeime ständig wachsen und zerfallen, da sie in den kleinen Poren ihre kritische Größe nicht erreichen können und daher in DSC-Studien unentdeckt bleiben. Dieser Ansatz wurde für die zwei BDS-Prozesse von Wasser in mesoporösen Silikaporen benutzt.¹⁰⁵ Im Fall von Wasser behindert eine schnelle Kristallisation jedoch den Vergleich mit Bulkodynamik. Unter Berücksichtigung von DSC- und NMR-Ergebnissen wurde daher vorgeschlagen, die beobachteten Prozesse auf flüssiges Grenzflächenwasser und stark gestörtes Eis zurückzuführen. Insgesamt erlauben es die vorliegenden EG-Ergebnisse nicht, zwischen Core-Shell- und Kristall-Flüssigkeits-Koexistenz zu unterscheiden. Andererseits ist keines dieser Modelle in noch kleineren geometrischen Einschränkungen anwendbar, was mit der Beobachtung von bulkartigen Dynamik in sehr engen Zeolithen in früheren Arbeiten übereinstimmt.^{38,39,41}

In den STE-Studien der 2,4 nm-Poren werden die zu P1 und P2 zugehörigen Dynamiken nicht aufgelöst. Im Prinzip wäre eine solche Auflösung möglich, da diese NMR-Methode im Gegensatz zur SGR-Analyse Korrelationsfunktionen direkt misst. Das STE-Zeitfenster ist jedoch höchstwahrscheinlich zu klein, was

in Kombination mit einem starken Überlapp der beiden breiten Prozesse eine Trennung verhindert. Daher ist zu erwarten, dass die STE-Zerfälle Beiträge von beiden Prozessen enthalten, was mit der Beobachtung, dass die STE-Korrelationszeiten τ_p für die 2,4 nm-Poren zwischen denen von P1 und P2 liegen, übereinstimmt.

Auch aus den FC-Messungen an EG-h₄ in 3,0 nm-Poren konnte mithilfe der Shiftfaktoren, welche sich aus der Masterkurve in Abbildung 5.5 ergeben, Korrelationszeiten bestimmt werden. Diese ergänzen die Korrelationszeiten der ²H-SGR-Analyse oberhalb von 230 K hervorragend und zeigen eine konstante Verlangsamung im Vergleich zur Bulkdynamik. Zudem stimmen die Daten sehr gut mit dem schnellsten dielektrischen Relaxationsprozess (P1) der BDS-Untersuchungen überein. Unterhalb von 230 K sind deutliche Unterschiede zwischen den FC- und SGR-Ergebnissen sichtbar. Dies kann darauf hindeuten, dass die Bildung einer Masterkurve unterhalb des Maximums nicht sinnvoll ist und FC-Korrelationszeiten bei diesen Temperaturen mit Vorsicht zu interpretieren sind.

Für EG in mittelgroßen und großen Poren verändert die Teilkristallisation das dynamische Verhalten bei tiefen Temperaturen stark. Für die 9,2 nm-Poren sind die Effekte besonders ausgeprägt. In diesem Fall zeigen DSC-, BDS- und NMR-Analysen konsistent, dass kristallines und flüssiges EG in den Poren unterhalb von $T_m^c = 241$ K koexistiert. Die Reorientierungsdynamik der kristallinen Phase führt zu BDS-Prozess P3 und zur langsamen SGR-Stufe mit $\langle T_{1,s} \rangle \approx \langle T_{1,c} \rangle$, vergleiche Abbildung 5.10. Diese Übereinstimmung impliziert, dass die Kristalle innerhalb der großen Poren definierte und geordnete Strukturen aufweisen und daher das für die flüssige Phase zugängliche Volumen stark einschränken. Entsprechend ist P1 schneller als der α -Prozess der Bulkflüssigkeit und nimmt mit Abkühlung ab. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die zugänglichen Volumina, höchstwahrscheinlich schmale Grenzflächenschichten, zu klein sind, um eine kooperative Dynamik zu ermöglichen, die mit der α -Relaxation von stark-unterkühltem EG verbunden ist. Gleichzeitig zeigt P2 unter diesen Bedingungen unveränderte Korrelationszeiten, jedoch ist dieser Prozess bei allen untersuchten Temperaturen sehr klein. Für die 5,4 nm-Poren werden P1 und P2 auch von bimodalen SGR- und STE-Verhaltensweisen begleitet. In diesen Poren ist der kristalline Anteil jedoch klein, was durch kleine Schmelzpeaks angezeigt wird, womit seine Struktur und Dynamik von gefrorenem Bulk-EG abweichen kann, z. B. wird weder ein BDS-Prozess P3 noch eine SGR-Stufe mit $\langle T_{1,n} \rangle = \langle T_{1,c} \rangle$ beobachtet. Dementsprechend liegen die Eigenschaften von P1 und P2 für die 5,4 nm-Poren zwischen dem Verhalten kleiner und großer Poren. Insbesondere nimmt die Intensität von P1 für tiefere Temperaturen nicht ab und seine Korrelationszeiten sind temperaturabhängig kürzer als die der Bulkflüssigkeit. Die Korrelationszeiten der beiden STE-Stufen stimmen in etwa mit denen für P1 und P2 für mittelgroße und große Poren überein, siehe Abbildung 5.21. Ein detaillierter Vergleich wird jedoch durch große Anpassungsunsicherheiten und Austauscheffekte für die STE behindert.

Damit wird die obige Diskussion über den Ursprung der langsamen SGR-Stufe abgeschlossen: Für die großen Poren kann der Kristallphase eine markante langsame Stufe mit $\langle T_{1,s} \rangle \approx \langle T_{1,c} \rangle$, welche sich bei T_m^c bildet, zugewiesen werden. Eine zusätzliche langsame Stufe, die mit P2 verknüpft ist und SGR-Zeiten zwischen $\langle T_{1,1} \rangle$ und $\langle T_{1,c} \rangle$ aufweisen sollte, ist nicht messbar. Dieser SGR-Beitrag kann aufgrund des dynamischen Austauschs von P1 und P2 fehlen, wie schon für die kleinen Poren diskutiert wurde. Alternativ kann er durch die deutliche SGR-Stufe der Kristallphase maskiert werden. Dreistufige Anpassungen sind möglich, aber aufgrund großer statistischer Unsicherheiten wird diese Analyse nicht durchgeführt. Für die mittelgroßen Poren ist die langsame Stufe durch $\langle T_{1,1} \rangle < \langle T_{1,s} \rangle < \langle T_{1,c} \rangle$ gekennzeichnet. Dies kann durch einen kleinen kristallinen Anteil mit gestörter Struktur und damit schnellerer Dynamik verursacht werden, was auch durch das Auftreten in der Nähe von T_m^c impliziert wird. Alternativ könnten die $\langle T_{1,s} \rangle$ mit der P2-Dynamik verknüpft sein und die in der DSC gemessene interne kristalline Phase wird nicht aufgelöst. Wenn dieses Szenario zutrifft, wird die langsame SGR-Komponente nicht über T_m^c beobachtet, da der dynamische Austausch bei höheren Temperaturen

schneller ist und wiederum das Verhalten von P1 und P2 mittelt und/oder weil das verwendete Solid-Echo keine Signale von Spezies mit Korrelationszeiten im Mikrosekundenbereich,¹⁸⁵ was für P2 in der Nähe von T_m^c gilt, fokussiert. In jedem Fall verursachen EG-Spezies mit unterschiedlichen strukturellen und dynamischen Eigenschaften die langsamen SGR-Beiträge, welche für verschiedene Porendurchmesser beobachtet werden.

5.1.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Dynamik von Ethylenglykol in SBA-15- und MCM-41-Silikaporen porengrößenabhängig untersucht. Die DSC-Ergebnisse zeigten einen deutlichen Confinementeffekt im Gefrier- und Schmelzverhalten. Mit kleineren Porendurchmessern verschieben sich diese Phasenübergänge zu niedrigeren Temperaturen hin, bis sie für kleine Porendurchmesser $d \leq 3,0$ nm nicht mehr auftreten. Insbesondere in den größten untersuchten Silikaporen mit einem Porendurchmesser von $d = 9,2$ nm führt die partielle Kristallisation bei niedrigen Temperaturen zur Koexistenz eines eingeschlossenen Kristalls und einer nicht gefrierfähigen Flüssigkeit. In Analogie zu Ergebnissen für andere Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien^{6,7} ist eine kristalline Phase in den Porencentren und eine flüssige Phase an den Porenwänden zu erwarten. In den kleinen Silikaporen sind keine Phasenübergänge in den DSC-Thermogrammen sichtbar, was daraufhin deutet, dass alle EG-Moleküle flüssig bleiben und bei Abkühlung glasartig erstarren. Für mittelgroße Silikaporen zeigte sich ein kleiner Gefrier- bzw. Schmelzpeak. Diese unterschiedlichen thermodynamischen Verhaltensweisen machen EG zu einem gut geeigneten Modellsystem, um den Einfluss partieller Kristallisation auf die Dynamik eingeschlossener wasserstoffbrückengebundener Flüssigkeiten zu untersuchen.

Das dynamische Verhalten von EG in Silikaporen unterscheidet sich im leicht und stark unterkühlten Temperaturbereich deutlich. Im ersteren Bereich sind alle EG-Moleküle innerhalb der Nanoporen flüssig, unabhängig von der Porengröße. Im letzteren Bereich existieren einphasige und zweiphasige Zustände innerhalb kleiner bzw. großer Silikaporen. Die Analyse der Resultate für unterschiedliche Füllgrade ermöglichte es, interne von externen EG-Anteilen zu unterscheiden, was zeigte, dass die beobachteten Rotations- und Translationsbewegungen der internen EG-Moleküle nicht von der Menge an externem EG abhängen.

Im schwach gekühlten Temperaturbereich zeigten NMR-Messungen deutlich, dass die gemittelte EG-Dynamik in kleineren Silikaporen verlangsamt ist: Die Peakkorrelationszeiten der Rotationsbewegung nehmen zu und die Selbstdiffusionskoeffizienten der Translationsbewegung nehmen ab, wenn der Porendurchmesser verringert wird. Relativ zur Bulkdynamik zeigen sich für den kleinsten untersuchten Porendurchmesser von $d = 2,4$ nm eine Verlangsamung um etwa den Faktor fünf bis zehn. Für die Bulkflüssigkeit und eingeschlossenes EG zeigen Korrelationszeiten und Diffusionskoeffizienten die gleiche Temperaturabhängigkeit. Daher gibt es keine Hinweise darauf, dass die Stokes-Einstein-Debye-Beziehung durch die geometrischen Einschränkungen zusammenbricht, was im Fall von Wasser vorkommen kann.¹⁰⁹ Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist es nicht möglich zu entscheiden, ob die beobachteten Änderungen in der gemittelten Rotations- und Translationsdynamik für kleinere Porendurchmesser auf eine gleichmäßig verlangsamte Bewegung in allen Porenbereichen oder auf höhere Anteile verlangsamer Moleküle in Nähe der Porenwände und eine kleinere Phase bulkartiger Flüssigkeit in den Porencentren zurückzuführen sind.

Im stark unterkühlten Temperaturbereich lassen sich EG-Spezies in den Silikaporen mit unterschiedlicher Dynamik unterscheiden. Das partielle Gefrieren in den großen Poren führt zu koexistierenden kristallinen und flüssigen Phasen, die langsame bzw. schnelle Bewegungen zeigen. Allerdings wurden auch in kleinen Poren, in denen DSC-Gefrierpeaks fehlen, zwei BDS-Prozesse für die interne EG-Dynamik beobachtet. Diese Bimodalität lässt sich entweder durch Kern-Schale-Modelle mit bulkartigen und

wandadsorbierten EG-Spezies im dynamischen Austausch erklären oder durch zeitliche Schwankungen zwischen flüssigkeitsähnlichen und feststoffähnlichen Zuständen, z. B. wenn Kristallisationskeime wachsen und zerfallen, weil sie ihre kritische Größe in den starken geometrischen Einschränkungen nicht erreichen können.

Somit bleibt der genaue Ursprung des langsameren BDS-Prozesses P2 unklar, der schnellere Prozess P1 hingegen setzt die Hochtemperatur-Relaxation fort und kann daher dem α -Prozess von EG innerhalb der Silikaporen zugeschrieben werden. Geometrische Einschränkungen im Nanometerbereich und partielle Kristallisation beeinflussen die Eigenschaften von P1 erheblich und stören eine systematische Porengrößenabhängigkeit der EG-Dynamik im stark unterkühlten Temperaturbereich. Im Gegensatz zum α -Prozess von Bulk-Glasbildnern liegt keine Zeit-Temperatur-Superposition, sondern eine Verbreiterung des Prozesses bei Abkühlung, was auf eine zunehmende dynamische Heterogenität hinweist, vor. Tritt darüber hinaus eine partielle Kristallisation auf, so dass die Flüssigkeit auf dünne Schichten zwischen Kristalliten und Wänden beschränkt ist, nimmt P1 mit sinkenden Temperaturen ab. Das bedeutet, dass der α -Prozess verschwindet, da bei Annäherung an den Glasübergang eine zunehmend kooperative Bewegung erforderlich ist, was durch die starken geometrischen Einschränkungen womöglich unterdrückt wird. Diese Unterdrückung der kooperativen Bewegung führt auch zu einer schwächeren Temperaturabhängigkeit, so dass die Peakkorrelationszeiten von P1 im hochviskosen Bereich in diesen Silikaporen schneller sind als im Bulk und dementsprechend die Glasübergangstemperaturen niedriger sind. Starke geometrische Einschränkung der Dynamik von EG verursachen jedoch keinen wie für Wasser vorgeschlagenen Fragil-Stark-Übergang.¹⁰⁵

5.2 Ethylenglykol-Wasser-Mischungen

Eine weitere Möglichkeit, um Flüssigkeiten mit einer hohen Kristallisationsneigung wie Wasser stark unterkühlen zu können, ist die Beimischung von niedermolekularen Alkoholen wie Ethylenglykol (EG). Wässrige EG-Mischungen zeigen relativ schwache Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten¹⁴⁷⁻¹⁵⁰ und eine Variation der EG-Konzentration ermöglicht es Mischungen zu erhalten, die partiell gefrieren oder bis zur Glasübergangstemperatur flüssig bleiben, wodurch sich eine Vielzahl an möglichen Phänomenen ergibt. In der vorliegenden Arbeit werden wässrige EG-Mischungen mit einer EG-Konzentration von 10 - 57 mol% untersucht, wobei das eutektische Verhältnis bei 32 mol% EG liegt. Die Verwendung von EG in der Mischung weist einen weiteren wichtigen Vorteil auf: Mittels ²H-NMR und der Deuterierung des EG-Moleküls an den Kohlenstoffen (HOCD₂CD₂OH) zusammen mit der Beimischung von protoniertem Wasser bzw. ¹H-NMR und der gegenteiligen Deuterierung der EG-Moleküle sowie der Verwendung von schwerem Wasser ist es möglich es selektiv die EG-Dynamik in der Mischung zu betrachten. Aus diesen Gründen eignen sich wässrige EG-Mischungen besonders gut, um den Einfluss der geometrischen Einschränkungen auf die Mischungen mit den verschiedenen EG-Konzentrationen sowie die Dynamikunterschiede durch die Variation der Porengrößen zu untersuchen.[†]

5.2.1 DSC-Untersuchung

Zunächst werden DSC-Messungen genutzt, um die Glasübergangstemperaturen T_G der untersuchten wässrigen EG-Lösungen zu bestimmen. In Abbildung 5.22 werden die DSC-Thermogramme der Aufheizvorgänge (a) für verschiedene wässrige EG-Lösungen abhängig von der EG-Konzentration im Bulk sowie in 5,4 nm-Poren und (b) für die 32 mol%-Mischung in Silikaporen mit unterschiedlichen Porendurchmessern gezeigt. Vorheriges schnelles Abkühlen (100 K/min) der Bulkflüssigkeiten ermöglicht es, Kristallisation zu vermeiden und definierte Glasübergangsstufen für alle Mischungen zu erhalten. Die Porensysteme wurden mit einer Kühlrate von 10 K/min abgekühlt, da keine Kristallisation die Messungen beeinträchtigt hat. Die Glasübergangstemperaturen der Bulksysteme $T_{G,B}$, siehe die vertikalen durchgezogenen Linien in Abbildung 5.22(a), steigen mit Erhöhung der EG-d₄-Konzentration: $T_{G,B} = 138,0$ K (10 mol%), 139,5 K (32 mol%), 144,0 K (57 mol%) und 152,0 K (100 mol%). Somit ist die α -Relaxation der tief unterkühlten wässrigen EG-Mischungen bei höheren EG-Konzentrationen langsamer. Bei weiterem Erhitzen beginnt die 10 mol%-Lösung (siehe Einschub) im Gegensatz zu den anderen Mischungen bei 200 K zu kristallisieren und schmilzt in einem breiten endothermen Peak um $T_m \sim 228$ K, d.h. deutlich unter dem Schmelzpunkt von Eis in 10 mol% EG+H₂O ($T_m = 258$ K)¹⁴³ und reinem EG, welches ebenfalls im Einschub zu sehen ist und einen Schmelzpeak bei höheren Temperaturen aufweist. Diese Diskrepanz kann darauf hindeuten, dass in den vorliegenden DSC-Messungen zusätzlich EG-Moleküle in die Eiskristalle eingeschlossen sind. Die Bildung von peritektischen Kristallen stimmt mit früheren Erkenntnissen für niedrig konzentrierte wässrige EG-Lösungen überein.¹⁶⁵

Um die Kurvenform der DSC-Thermogramme zu vergleichen, wurden die der Bulksysteme in Abbildung 5.22(a) mit den Faktoren 100 (10 mol%), 50 (32-54 mol%) und 30 (100 mol%) herunter skaliert, da in den Porenproben eine geringe Höhe des Glasübergangs bedingt durch eine kleinere Flüssigkeitsmenge vorliegt. Der Glasübergang ist generell für die eingeschlossenen Flüssigkeiten deutlich gestreckter als im Bulk. Dieses Auswaschen des Glasübergangs ist besonders dominant für die 32 mol% in den Poren mit Durchmessern kleiner als 5,4 nm. Diese Ausdehnung des Glasübergangsbereichs, welche mit einem unscharfen Beginn einhergeht, mindert die Aussagekraft der Glasübergangstemperatur $T_{G,P}$. Dennoch legen die Thermogramme nahe, dass die Konzentrationsabhängigkeit von T_g in den Poren schwächer ist

[†]Teile der Messungen wurden im Rahmen des Project-Proposals und der Masterarbeit von Philipp Monnard durchgeführt.^{237,238}

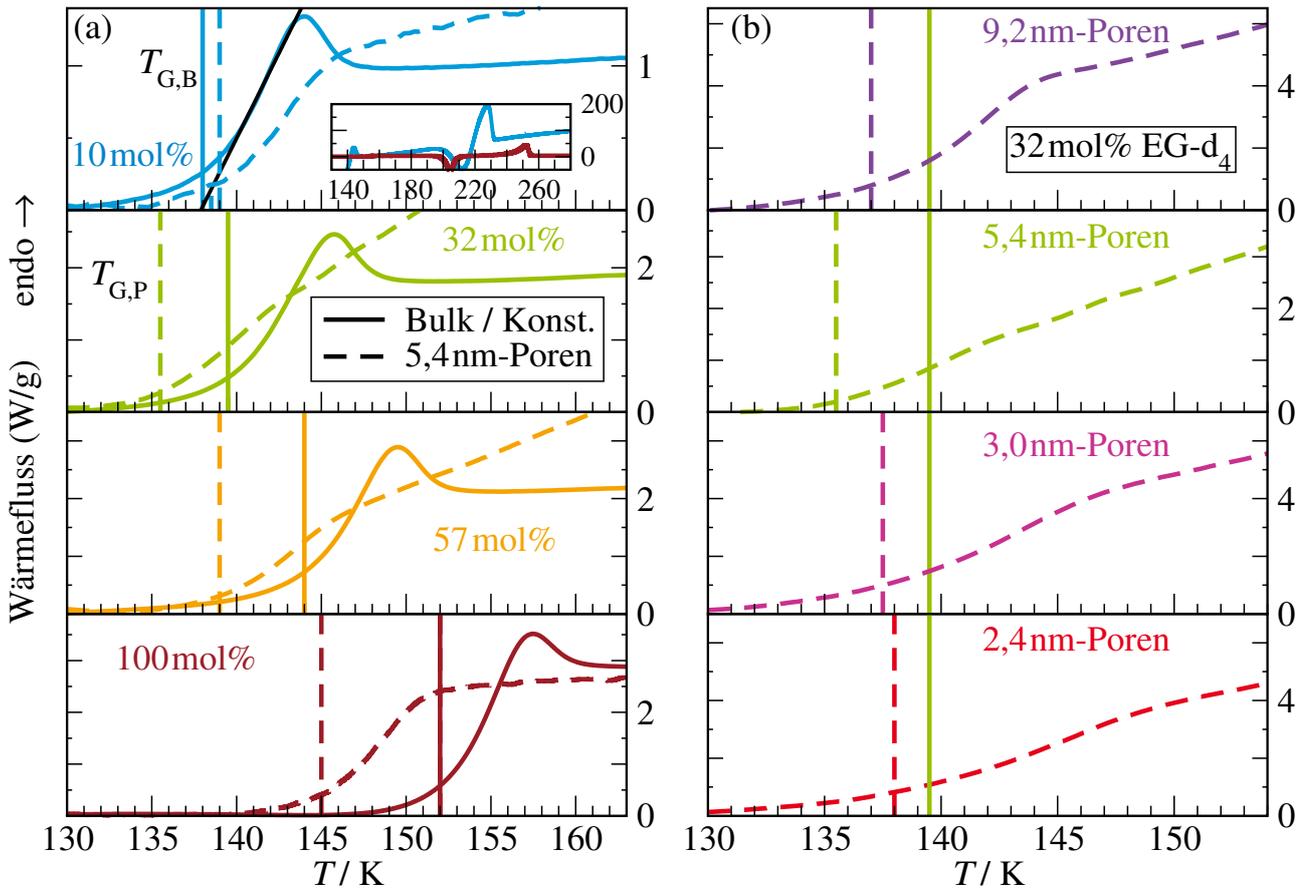


Abbildung 5.22: Links: DSC-Thermogramme von Bulk EG-d₄-H₂O-Mischungen (durchgezogene Linien) mit verschiedenen Molprozent an Ethylenglykol im Vergleich zu den Mischungen in 5,4 nm-Silikaporen (gestrichelte Linien). Für die 10 mol%-Mischung ist mittels einer schwarzen Linie die Bestimmung der Glasübergangstemperatur verdeutlicht. Zusätzlich ist für die 10 mol%-Mischung und reines EG der komplette Temperaturbereich in einem Einschub gezeigt. Um die DSC-Thermogramme von Bulk-mischungen mit denen in Silikaporen vergleichen zu können, sind erstere in der Höhe herunter skaliert, wobei sich folgende Divisoren ergaben: Konst. = 100 (10 mol%), 50 (32-54 mol%) und 30 (100 mol%). Rechts: DSC-Thermogramme von 32 mol% EG-d₄-H₂O-Mischungen in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern. Alle DSC-Thermogramme sind mit einer Heizrate von 10 K/min erhalten worden, wobei die vorherige Kühlrate bei den Bulk-mischungen 100 K/min und den Mischungen in den Silikaporen 10 K/min betrug. Die vertikalen Linien markieren die zugehörigen Glasübergangstemperaturen T_g entsprechend der Farbe für die jeweilige Mischung bzw. Porengröße. Schräge Basislinien wurden von allen gemessenen DSC-Kurven abgezogen.

als in der Bulkflüssigkeit. Ein ähnlicher Confinement-Effekt wurde bereits für andere Alkohollösungen in Silikaporen beobachtet und auf eine Mikrophasentrennung zurückgeführt, die durch unterschiedliche Wechselwirkungen der Bestandteile mit den inneren Oberflächen induziert wird.⁴³ Darüber hinaus weisen die Daten auf eine, wenn überhaupt, schwache Porengrößenabhängigkeit des Glasübergangs hin. Ein Vergleich der Glasübergangstemperaturen von den Bulkflüssigkeiten mit den Porensystemen

zeigt, dass entweder etwa gleich sind (10 mol% EG) oder für die eingeschlossenen Mischungen bei etwas tieferen Temperaturen liegen. Die Verschiebung der Glasübergangstemperaturen ist für hohe EG-Konzentrationen sowie für 5,4 nm-Poren am stärksten ausgeprägt. Wie bereits für die reine Flüssigkeit erwähnt, siehe Kapitel 5.1.1 kann dieser Unterschied in den Glasübergangstemperaturen jedoch teilweise durch die unterschiedlichen Kühlraten verursacht sein. Die DSC-Thermogramme zeigen im Gegensatz zu einigen der NMR- und BDS-Daten keine Hinweise auf eine Kristallisation der eingeschlossenen EG-Mischungen. Wir erwarten, dass diese scheinbare Diskrepanz aus den stark unterschiedlichen jeweiligen Messzeiten in Kombination mit einer sehr langsamen Kristallisation resultiert, die für verschiedene andere Alkohollösungen in Silikaporen berichtet wurde.^{9,44}

5.2.2 ¹H-NMR-Diffusion

Die ¹H-SFG-Messungen wurden an Mischungen aus EG-d₂ (\equiv EG-h₄) und D₂O durchgeführt, um durch die Isotopenselektivität Selbstdiffusionskoeffizienten D der EG-Moleküle zu erhalten. Um zu untersuchen, inwieweit eine Änderung der EG-Konzentration sowie die geometrische Einschränkung durch Silikaporen die Translationsdiffusion der EG-Moleküle in wässrigen Lösungen bei Umgebungstemperatur beeinflusst, ist in Abbildung 5.23(a) zunächst ein Vergleich der Diffusionsabfälle bei etwa 290 K gezeigt.

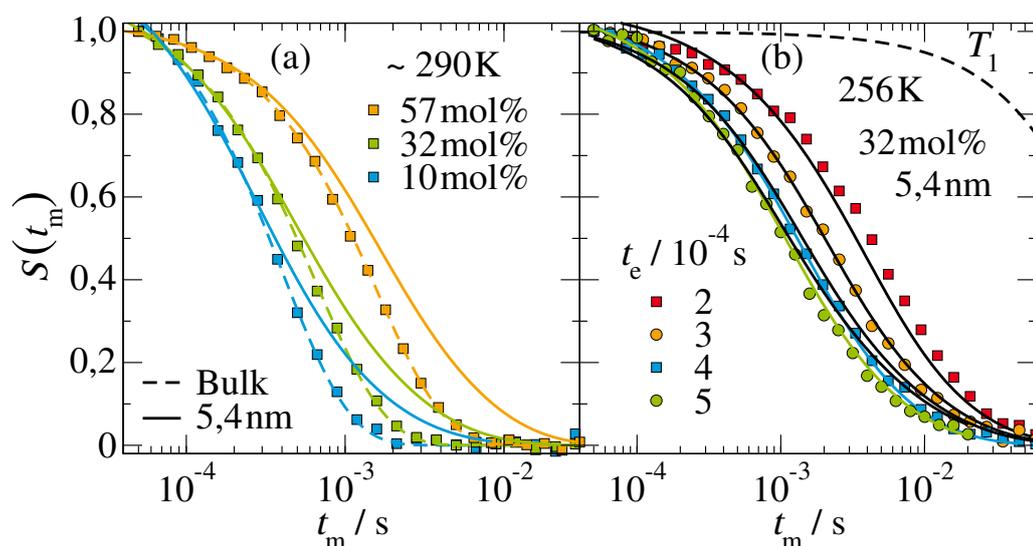


Abbildung 5.23: (a) Ergebnisse der ¹H-SFG-Messungen an EG-h₄+D₂O-Mischungen mit den angegebenen EG-Konzentrationen bei etwa 290 K. Die gestrichelten Linien entsprechen Fit anpassungen mittels freier Diffusion, siehe Gleichung (3.51). Um die Abfallkurven zu vergleichen, sind zusätzlich als durchgezogene Linie die skalierten Fitfunktionen mittels 1D-Diffusion der entsprechenden Mischung in 5,4 nm-Poren gezeigt. (b) Diffusionsabfälle für 32 mol% EG-h₄ in 5,4 nm-Poren bei 256 K für verschiedene Evolutionszeiten t_e . Die schwarzen Linien zeigen eine globale Anpassung mittels 1D-Diffusion, siehe Gleichung (3.53), für alle Evolutionszeiten. Außerdem ist für die beiden längsten Evolutionszeiten eine globale Anpassung gezeigt (farbige Linien). Zur besseren Abschätzung ist zusätzlich der Relaxationsabfall mit T_1 als gestrichelte schwarze Linie aufgetragen.

Mit steigender EG-Konzentration schieben die Abfälle zu längeren Zeiten hin, was einer langsameren Translationsdynamik entspricht. An die Messdaten der Bulkflüssigkeiten sind freie Diffusionsabfälle, siehe Gleichung (3.51), (gestrichelte Linien) angepasst. Da die Porensysteme bei einem anderen

Feldgradienten gemessen wurden, sind die absoluten Zeitkonstanten der Abfälle nicht vergleichbar. In 5.23(a) sind verschobene Abfälle der Porensysteme gezeigt, in denen der Effekt des unterschiedlichen Feldgradienten eliminiert wurde. Für die eingeschlossenen Flüssigkeiten liegt ein Signalanteil bei längeren Zeiten vor, was durch eine 1D-Diffusion-Fitfunktion, siehe Gleichung (3.53), beschrieben werden kann. Diese sind an die evolutionszeitenabhängigen Abfälle der 32 mol% EG-Mischung in 5,4 nm-Poren bei 256 K in Abbildung 5.23(b) angepasst. In schwarz ist ein globaler Fit für alle Evolutionszeiten, welcher die Signalabfälle vor allem für lange Mischzeiten nicht ausreichend wiedergibt zu sehen. Wie bereits in Kapitel 3.2.4 diskutiert, ist es wahrscheinlich, dass die EG-Moleküle gerade bei den kürzeren Evolutionszeiten und damit größeren experimentellen Längenskalen die Poren verlassen. Aus diesem Grund werden nur hinreichend lange Evolutionszeiten betrachtet. Eine globale Anpassung der beiden längsten Evolutionszeiten ist mittels farbiger Linien abgebildet und beschreibt deutlich besser den Verlauf der Messdaten.

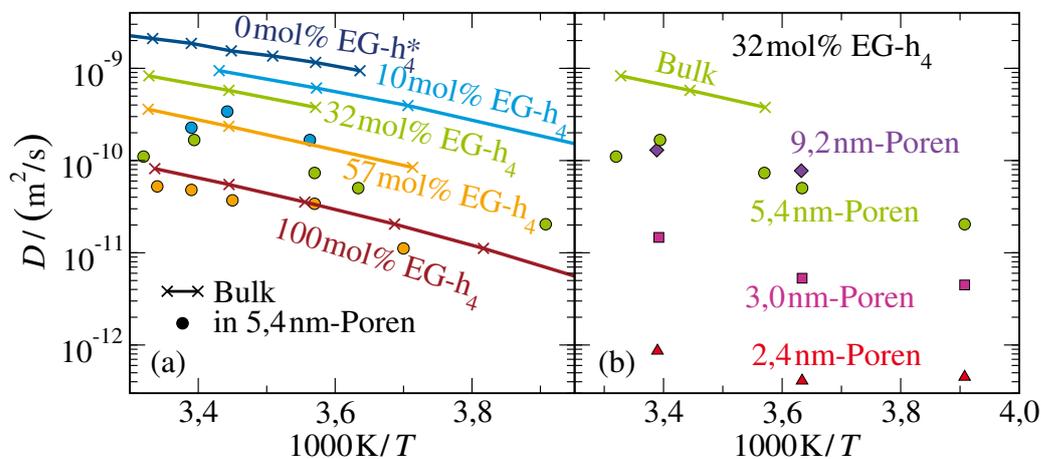


Abbildung 5.24: Temperaturabhängige Selbstdiffusionskoeffizienten D von Bulk EG- h_4 + D_2O -Mischungen (Linien) und in Silikaporen (Symbole) für die angegebenen (a) EG-Konzentrationen und (b) Porendurchmesser, welche aus der Anpassung der Diffusionsabfälle mittels Formel (3.51) für freie Diffusion und Formel (3.53) für eindimensionale Diffusion entsprechend erhalten wurden. Für den Vergleich der verschiedenen EG-Konzentrationen sind zusätzlich Diffusionskoeffizienten für reines EG- h_4 und D_2O ²³⁹, welche entsprechend als 100 mol% bzw. 0 mol% bezeichnet sind, gezeigt.

Abbildung 5.24 zeigt die temperaturabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten D der untersuchten Mischungen in Silikaporen zusammen mit den entsprechenden Daten für die Bulk-Gegenstücke sowie mit Ergebnissen für reines EG (100 mol%) und D_2O (0 mol%).²³⁹ Für alle Systeme zeigt sich oberhalb von 250 K eine monotone Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusion. Insbesondere nimmt die Diffusivität von EG zwischen reinem H_2O zu reinem EG stetig um etwas mehr als eine Größenordnung ab, während die Temperaturabhängigkeit leicht nicht-Arrhenius ist und kaum von der EG-Konzentration abhängt. In Abbildung 5.24(a) ist zu sehen, dass die geometrische Beschränkung der Mischungen durch die 5,4 nm-Silikaporen zu einer ähnlichen Abnahme der Diffusivität um den Faktor ~ 7 für alle untersuchten Zusammensetzungen im Bereich von 10–57 mol% EG führt. Abbildung 5.24(b) zeigt für die 32 mol% EG-Mischung den Einfluss der Porendurchmesser auf die Translationsdynamik. Eine Verringerung des Porendurchmessers auf 3,0 und 2,4 nm bewirkt eine Abnahme des Selbstdiffusionskoeffizienten D um fast zwei bzw. drei Größenordnungen. Somit hängen Confinement-Effekte der Translationsdynamik auf Längenskalen von mehreren hundert Nanometern, wenn überhaupt, nur schwach von der

EG-Konzentration ab, während der Porendurchmesser die Diffusivität massiv beeinflusst.

5.2.3 ^2H -NMR-Untersuchungen

Um die Reorientierungsdynamik im mäßig unterkühlten Bereich zu analysieren, wird eine ^2H -SGR-Untersuchung durchgeführt. Abbildung 5.25 zeigt den Magnetisierungsaufbau für EG- d_4 + H_2O - und EG- d_2 /EG- d_0 + D_2O -Mischungen bei 210 K. Eine einzelne SGR-Stufe wird für hohe (~ 57 mol%) EG-Konzentrationen in beiden Mischungsreihen beobachtet, was auf ergodische Systeme hinweist. Im Gegensatz dazu ist bimodales SGR-Verhalten für niedrige (~ 10 mol%) EG-Anteile deutlich zu erkennen. Diese Bimodalität impliziert die Existenz von zwei dynamisch unterscheidbaren Deuteronenspezies bei $T < T_m$, was in guter Übereinstimmung ist mit der partiellen Kristallisation dieser Mischungen in den DSC-Thermogrammen. Somit können die schnellen und langsamen SGR-Stufen den flüssigen bzw. kristallinen Anteilen zugeschrieben werden. Für die mittleren (~ 32 mol%) EG-Konzentrationen zeigte sich in einigen der Messungen eine schwache Bimodalität nahe 200 K (nicht gezeigt), was ein Zeichen für ein langsames teilweises Einfrieren in den lang andauernden NMR-Experimenten ist. Daher wird für diese Mischung und Temperaturen auf eine Bestimmung von Korrelationszeiten aus den SGR-Daten verzichtet.

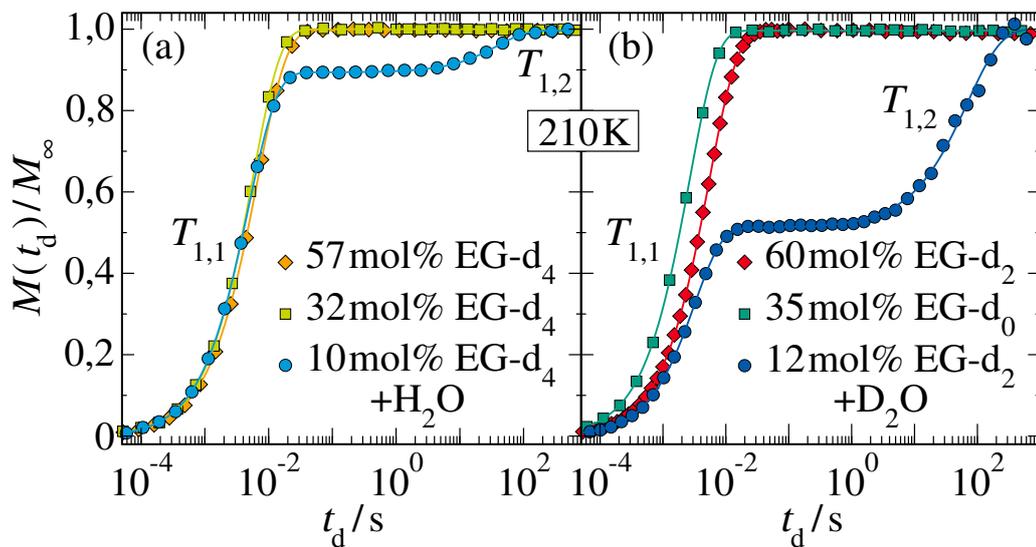


Abbildung 5.25: Normierte ^2H -Magnetisierungsaufbaukurven $M(t_d)/M_\infty$ für (a) EG- d_4 + H_2O - und (b) EG- d_2 + D_2O - bzw. EG- d_0 + D_2O -Mischungen mit den angegebenen EG-Molprozenten bei 210 K. Die Linien sind Anpassungen mittels Gleichung (3.38) mit einer bzw. zwei SGR-Stufen für Mischungen mit einem höheren (≥ 32 mol%) bzw. geringeren (≤ 12 mol%) EG-Anteil.

Für die EG-armen (~ 10 mol%) Mischungen ist die langsame Stufe relativ zur schnellen für EG- d_2 + D_2O deutlich ausgeprägter als für EG- d_4 + H_2O . Aufgrund der unterschiedlichen D_2O -Beiträge zu den ^2H -NMR-Signalen dieser Proben deutet diese Ungleichheit der Stufenhöhen darauf hin, dass der kristalline Anteil überwiegend aus Wasser besteht. Die kleine langsame Stufe für EG- d_4 + H_2O deutet daraufhin, dass die kristalline Phase kein reines Eis ist, sondern auch EG-Moleküle enthält, im Einklang mit den zuvor diskutierten DSC-Ergebnissen und der Überlegung, dass peritektische Kristalle bei niedrigen EG-Konzentrationen gebildet werden können.¹⁶⁵ Allerdings ist zu beachten, dass die verwendeten EG- d_4 -Moleküle eine Reinheit von 98 % aufweisen. Zusätzliche spektrale Messungen, siehe Abbildung 4.3 und Kapitel 4.1.2, zeigten deutlich, dass es einen zusätzlichen Anteil an austauschbaren

Deuteronen in den Hydroxygruppen gibt, die in eine Eisphase eingebaut werden und die langsame Stufe erzeugen können. Dennoch bestätigen die SGR-Ergebnisse, dass die Flüssigkeitsdynamik bei niedrigen Konzentrationen und Temperaturen im Gegensatz zu hohen EG-Konzentrationen einen kristallinen Volumenanteil aufweisen.

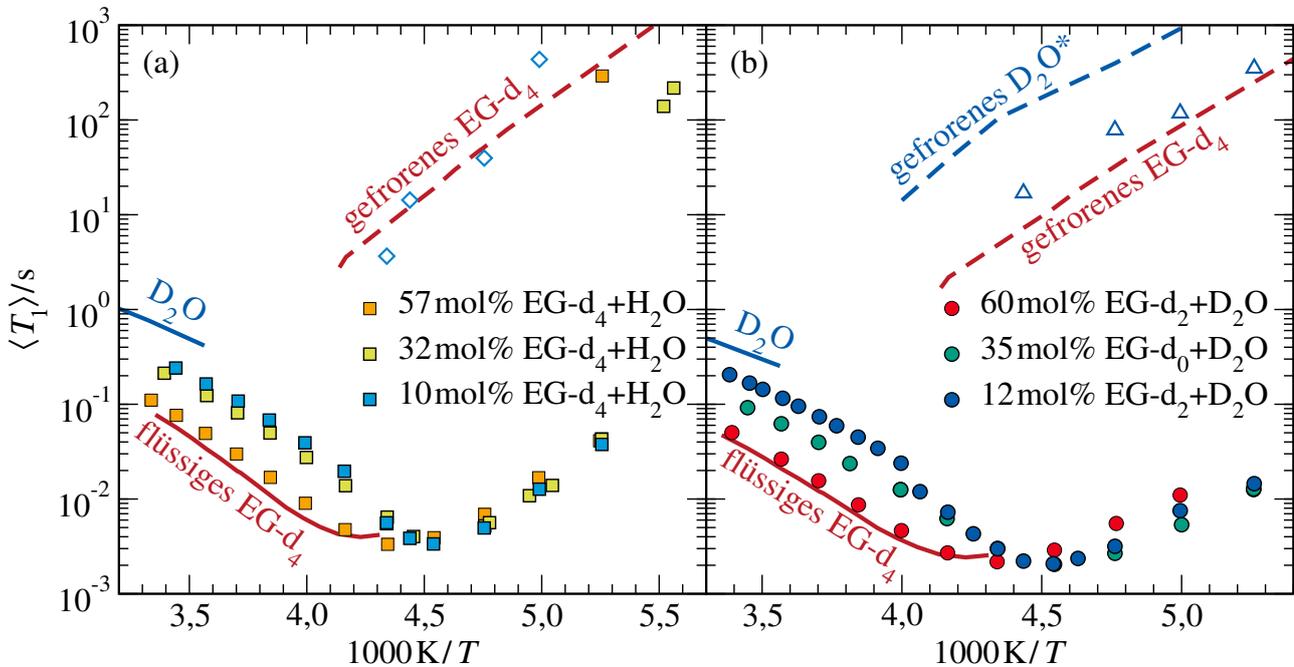


Abbildung 5.26: Temperaturabhängige mittlere ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ von (a) $\text{EG-d}_4+\text{H}_2\text{O}$ - und (b) $\text{EG-d}_2+\text{D}_2\text{O}$ - bzw. $\text{EG-d}_0+\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen mit den angegebenen EG-Konzentrationen. Für die 10 mol% EG-d_4 - und 12 mol% EG-d_2 -Mischungen können unterhalb von etwa 230 K zwei Relaxationszeiten aufgelöst werden. Zum Vergleich sind auch Ergebnisse für reines D_2O (durchgezogene blaue Linie) sowie flüssiges (durchgezogene rote Linie) bzw. gefrorenes (gestrichelte rote Linie) EG-d_4 , siehe Kapitel 5.1, und hexagonales D_2O -Eis²⁴⁰ (gestrichelte blaue Linie) gezeigt. Der Unterschiede in den Kopplungskonstanten einer C-D- bzw. O-D-Bindung wurde jeweils durch den Faktor $(\delta_{\text{O-D}}/\delta_{\text{C-D}})^2$ berücksichtigt.

In Abbildung 5.26 sind die ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ der (a) $\text{EG-d}_4+\text{H}_2\text{O}$ - und (b) $\text{EG-d}_2/\text{EG-d}_0+\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen aufgetragen. Zusätzlich sind Ergebnisse von reinem D_2O und EG-d_4 , siehe Kapitel 5.1, sowie hexagonalem D_2O -Eis²⁴⁰ gezeigt. Der Unterschiede in den Kopplungskonstanten einer C-D- bzw. O-D-Bindung wurde jeweils durch den Faktor $(\delta_{\text{O-D}}/\delta_{\text{C-D}})^2$ berücksichtigt. In Nähe der Raumtemperatur nimmt $\langle T_1 \rangle$ für beide Probenreihen mit Erhöhung der EG-Konzentration kontinuierlich ab, was auf eine Verlangsamung der EG- und D_2O -Reorientierungen hinweist. Mit Abkühlung zeigen die Mischungen mit hoher (~ 57 mol%) und niedriger (~ 10 mol%) EG-Konzentration qualitativ unterschiedliche ^2H -SGR-Verhalten. Für erstere zeigt $\langle T_1 \rangle$ einen kontinuierlichen Verlauf mit einem Minimum nahe 220 K, was auf eine Korrelationszeit von ~ 1 ns für die α -Relaxation hinweist. Für letztere wird die ^2H -SGR bimodal. Die längeren $\langle T_1 \rangle$ -Werte ähneln denen der kristallinen EG- und D_2O -Phasen, was bestätigt, dass es sich um gefrorene Anteile handelt. Die kürzeren $\langle T_1 \rangle$ -Werte der flüssigen Phase in den EG-armen Mischungen zeigen eine verstärkte Temperaturabhängigkeit bei Abkühlung auf 220 K, was bedeutet, dass die α -Relaxation schneller verlangsamt als in den EG-reiche

Mischungen. Dies wird wahrscheinlich durch partielle Kristallisation verursacht, denn die Bildung einer wasserreichen kristallinen Phase führt zu einer Anreicherung von EG in der flüssigen Phase, so dass sich das dynamische Verhalten dem von Mischungen mit höheren EG-Konzentrationen annähert und im Einklang mit den Ergebnissen bei Raumtemperatur einer Verlangsamung der α -Relaxation entspricht. Da zusätzlich die Dynamik von wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten zumeist in der Nähe von festen Oberflächen verlangsamt,^{9,10} ist zu erwarten, dass die Grenzflächen zwischen der flüssigen und festen Phase in der teilweise gefrorenen ~ 10 mol%-Mischung eine weitere Verlangsamung der Dynamik bedingt.

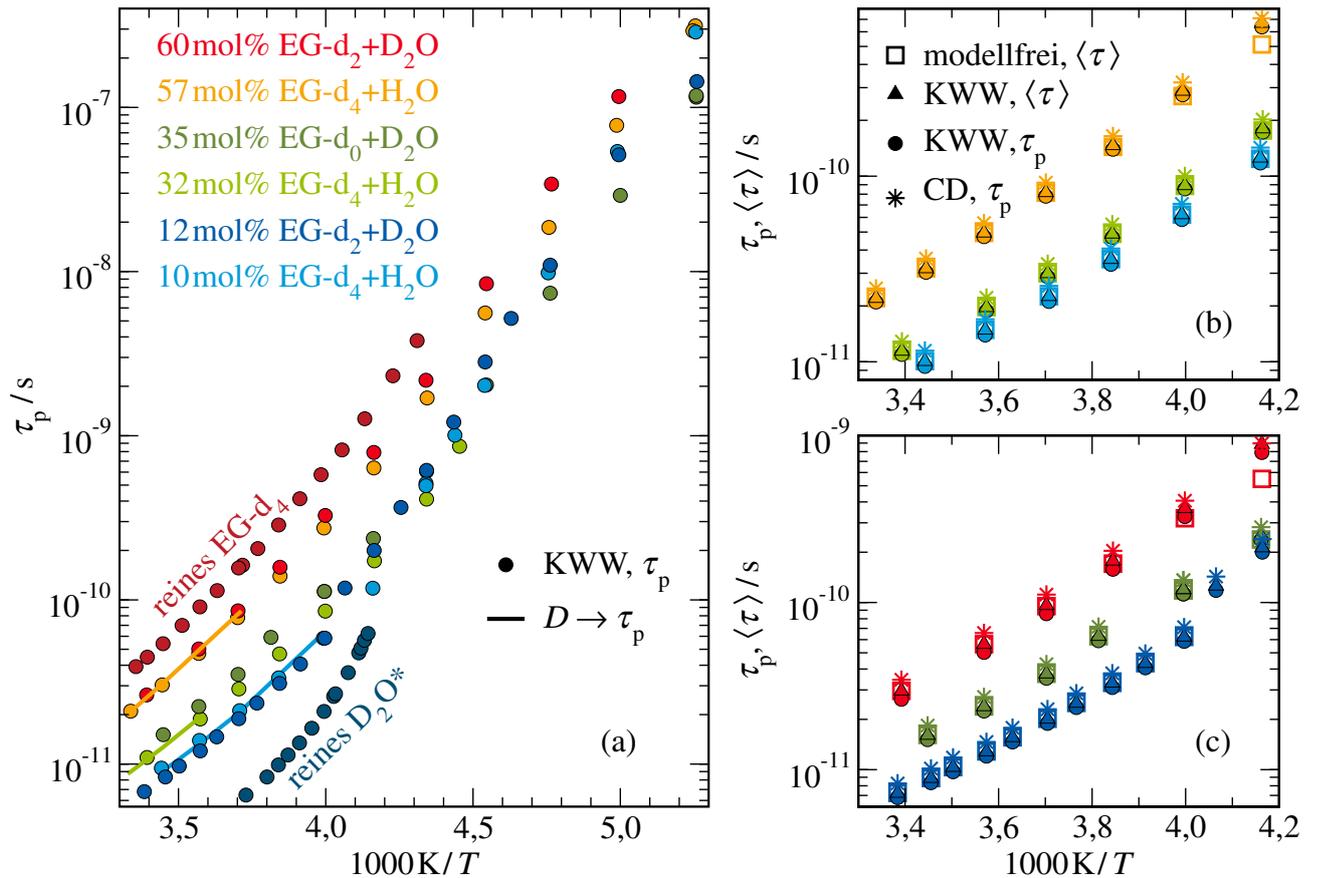


Abbildung 5.27: (a) Temperaturabhängige Peak-Korrelationszeiten τ_p der EG-d₄+H₂O- und EG-d₂+D₂O- bzw. EG-d₀+D₂O-Mischungen mit den angegebenen EG-Konzentrationen aus der ²H-SGR-Analyse mittels T_1 -Minima und KWW-Spektraldichte. Zusätzlich sind Ergebnisse für reines EG-d₄ und D₂O²⁴¹ aufgetragen. Die Linien entsprechen Korrelationszeiten, welche mit Hilfe der SED-Gleichung aus den EG-h₄-Diffusionsergebnissen berechnet wurden. Temperaturabhängige mittlere Korrelationszeiten der (b) EG-d₄+H₂O- und (c) EG-d₂+D₂O- bzw. EG-d₀+D₂O-Mischungen aus dem modellfreien Ansatz, $\langle \tau \rangle = \frac{3}{2} \cdot T_1^{-1} \delta^{-2}$, im Vergleich zu mittleren ($\langle \tau \rangle$) und Peak-Korrelationszeiten (τ_p) berechnet aus der SGR-Analyse mittels T_1 -Minima und KWW-Spektraldichte.

Um Korrelationszeiten zu bestimmen, wird die Exponentialität der ²H-SGR-Zeiten von der flüssigen Phase bei den untersuchten Temperaturen ausgenutzt, damit gilt $\langle T_1 \rangle = T_1$. Darüber hinaus ist durch die

Tabelle 5.1: KWW- und CD-Breitenparameter β aus den ^2H -SGR-Analysen der wässrigen EG-Mischungen

Mischung	β_{kww}	β_{cd}
12 mol% EG-d ₂ + D ₂ O	0,69	0,53
10 mol% EG-d ₄ + H ₂ O	0,69	0,54
35 mol% EG-d ₀ + D ₂ O	0,69	0,53
32 mol% EG-d ₄ + H ₂ O	0,71	0,57
60 mol% EG-d ₂ + D ₂ O	0,63	0,48
57 mol% EG-d ₄ + H ₂ O	0,70	0,56

BDS-Untersuchung an den gleichen Systemen, siehe nächstes Unterkapitel, die Form der Spektraldichte der α -Relaxation bekannt. Mit Hilfe der KWW-Spektraldichte ergeben sich aus den Höhen der T_1 -Minima für die Berechnung der Korrelationszeiten Streckparameter $\beta_k \approx 0.69$ für alle Mischungen, siehe Tabelle 5.1. Abbildung 5.27 zeigt die resultierenden Peak-Korrelationszeiten τ_p zusammen mit Ergebnissen für reines EG-d₄, siehe Kapitel 5.1.3, und D₂O.²⁴¹ Die ^2H -SGR liefert ähnliche Korrelationszeiten für die Mischungen EG-d₄+H₂O und EG-d₂/EG-d₀+D₂O, was darauf hinweist, dass EG und D₂O im mäßig unterkühlten Temperaturbereich eine ähnliche Reorientierungsdynamik aufweisen. Geringfügige Unterschiede können sich aus Isotopeneffekten ergeben, die mit der Verwendung von H₂O oder D₂O verbunden sind. Bei Raumtemperatur zeigen beide Probenreihen eine monotone Konzentrationsabhängigkeit, die sich zwischen den beiden reinen Systemen über etwas mehr als eine Größenordnung erstreckt. Bei tieferen Temperaturen zeigen die EG-armen Mischungen eine stärkere Temperaturabhängigkeit. Als Ergebnis werden die Korrelationszeiten der ~ 10 mol%- etwas länger als die der ~ 32 mol%-Mischung, was auf eine nicht monotone Konzentrationsabhängigkeit der α -Relaxation in diesem Temperaturbereich hinweist. Bei den niedrigsten untersuchten Temperaturen nähern sich die Korrelationszeiten der Mischungen einander an.

Da im Allgemeinen SGR-Korrelationszeiten von der verwendeten Spektraldichte abhängen,²⁴² ist zusätzlich eine Berechnung der Korrelationszeiten mittels CD-Form durchgeführt, was zu sehr ähnlichen Peak-Korrelationszeiten, siehe Abbildung 5.27(b) und (c), und Breitenparametern $\beta_{\text{cd}} \approx 0,54$, siehe Tabelle 5.1, führt. Außerdem ist in Abbildung 5.27(b) und (c) ein Vergleich der mittleren Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle$ gezeigt. Diese sind einerseits mit KWW-Spektraldichte sowie T_1 -Minimum und andererseits mit dem modellfreien Ansatz $T_1^{-1} = \frac{2}{3} \delta^2 \langle \tau \rangle$ direkt aus den T_1 -Werten im Limit ausreichend hoher Temperaturen berechnet. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der $\langle \tau \rangle$ -Werte. Alle diese Konsistenzen bestätigen die Gültigkeit der vorliegenden ^2H -SGR-Analyse.

Um die Kopplung von Rotations- und Translationsdynamik zu untersuchen und hydrodynamische Radien zu berechnen wird die Stokes-Einstein-Debye-Gleichung, siehe Gleichung (3.56), verwendet. Somit können die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten D in Rotationskorrelationszeiten umgerechnet werden. In Abbildung 5.27 ist zu sehen, dass die aus den ^1H -SFG-Diffusometriedaten berechneten Korrelationszeiten mit den τ_p aus den ^2H -SGR-Analyse übereinstimmen. Das deutet auf eine Translations-Rotations-Kopplung für alle untersuchten Mischungen im schwach unterkühlten Bereich hin. Bei diesem Vergleich wird der hydrodynamische Radius R_H so angepasst, dass die berechneten und gemessenen Korrelationszeiten die bestmögliche Übereinstimmung aufweisen, was zu unterschiedlichen hydrodynamischen Radien der EG-Moleküle in den untersuchten Systemen führt. Explizit ergeben sich die R_H -Werte von 2,1 Å (10 mol%) und 1,9 Å (32 und 57 mol%) für die wässrigen EG-Mischungen, welche größer sind als $R_H = 1,1$ Å für reines EG. Im Allgemeinen können solche Diskrepanzen auftreten, wenn die dynamische Heterogenität, die im SED-Ansatz vernachlässigt wird, für die zu vergleichenden Systeme unterschiedlich ist. Alternativ kann die Art der Translations-Rotations-Kopplung in gemischten und reinen Flüssigkeiten unterschiedlich sein.

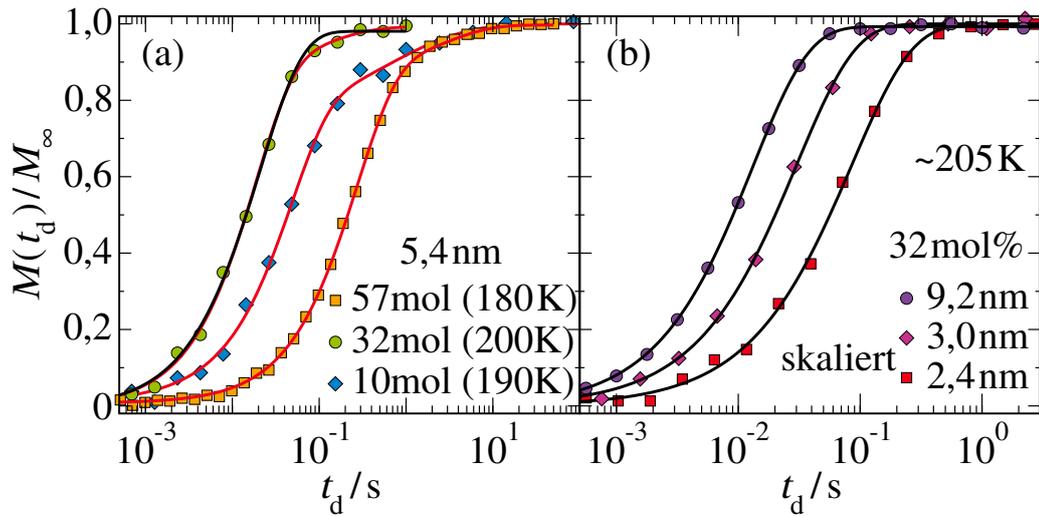


Abbildung 5.28: Normierte ^2H -Magnetisierungsaufbaukurven $M(t_d)/M_\infty$ für EG- d_4 + H_2O -Mischungen (a) in 5,4 nm-Poren mit den angegebenen EG-Molprozenten bei 180-200 K und (b) mit 32 mol% EG- d_4 in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern bei 205 K. Die Linien sind Anpassungen mittels Gleichung (3.38) mit einer (schwarze Linien) bzw. zwei SGR-Stufen (rote Linien). Es ist zu beachten, dass die Aufbaukurven für die 3,0 nm- und 2,4 nm-Poren zu längeren Zeiten hin verschoben sind, um trotz ähnlicher Spin-Gitter-Relaxationszeiten die Kurvenformen vergleichen zu können.

Um den Confinementeffekt auf die Rotationsbewegung zu untersuchen, wurde die ^2H -SGR-Analyse auch an wässrigen EG-Lösungen in Silikaporen durchgeführt. Für eine selektive Untersuchung der EG-Reorientierung werden mittels ^2H -SGR EG- d_4 + H_2O -Mischungen untersucht. Abbildung 5.28 zeigt für einige Beispielfälle den Magnetisierungsaufbau nach einer Sättigungspulsfolge. Für die Silikaporen mit $d = 5,4$ nm und alle EG-Konzentrationen wird die Haupt-SGR-Stufe in einem bestimmten Temperaturbereich von einer kleineren zu längeren Zeiten hin verschobenen Stufe begleitet, was darauf hinweist, dass zwei dynamisch unterscheidbare EG-Spezies koexistieren. Daher ist an diese Aufbaukurven eine gewichtete Superposition zweier gestreckter Exponentialfunktionen, siehe Gleichung (3.38), angepasst, was in Abbildung 5.28(a) für jeweils eine Temperatur beispielhaft durch die roten Linien verdeutlicht ist. Im Gegensatz dazu zeigen sich exponentielle Aufbaukurven für alle Porendurchmesser außer $d = 5,4$ nm, was einen direkten Zugang zu der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ermöglicht, siehe Abbildung 5.28(b). Die Analyse zeigt, dass die schnelleren und langsameren SGR-Stufen durch Streckungsparameter von $\beta_1 \approx 1$ bzw. $\beta_2 \approx 0,6$ gekennzeichnet sind. Somit ist die Haupt-SGR-Stufe für $d = 5,4$ nm wie für die anderen Porendurchmesser exponentiell, was eine Voraussetzung für die spätere quantitative SGR-Analyse ist.

In Abbildung 5.29(a) sind temperaturabhängige mittlere ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ von EG- d_4 + H_2O -Mischungen für verschiedene EG-Konzentrationen in 5,4 nm-Silikaporen im Vergleich zur Bulkflüssigkeit dargestellt. Für die Betrachtung der 5,4 nm-Silikaporen zeigt sich unabhängig von der EG-Konzentration ein Übergang bei etwa 230 K von monomodaler SGR bei hohen Temperaturen zu einem bimodalen Verhalten bei Abkühlung des Systems. Die schnellere SGR-Zeit durchläuft ein deutliches Minimum, welches auf eine EG-Reorientierungsdynamik mit einer Korrelationszeit von ~ 1 ns hinweist. Die längere SGR-Zeit nimmt im gesamten Existenzbereich monoton zu, was eine langsamere EG-Rotationsbewegung impliziert.

Mit steigender EG-Konzentration schieben die T_1 -Minima der schnelleren SGR-Stufe zu leicht höheren

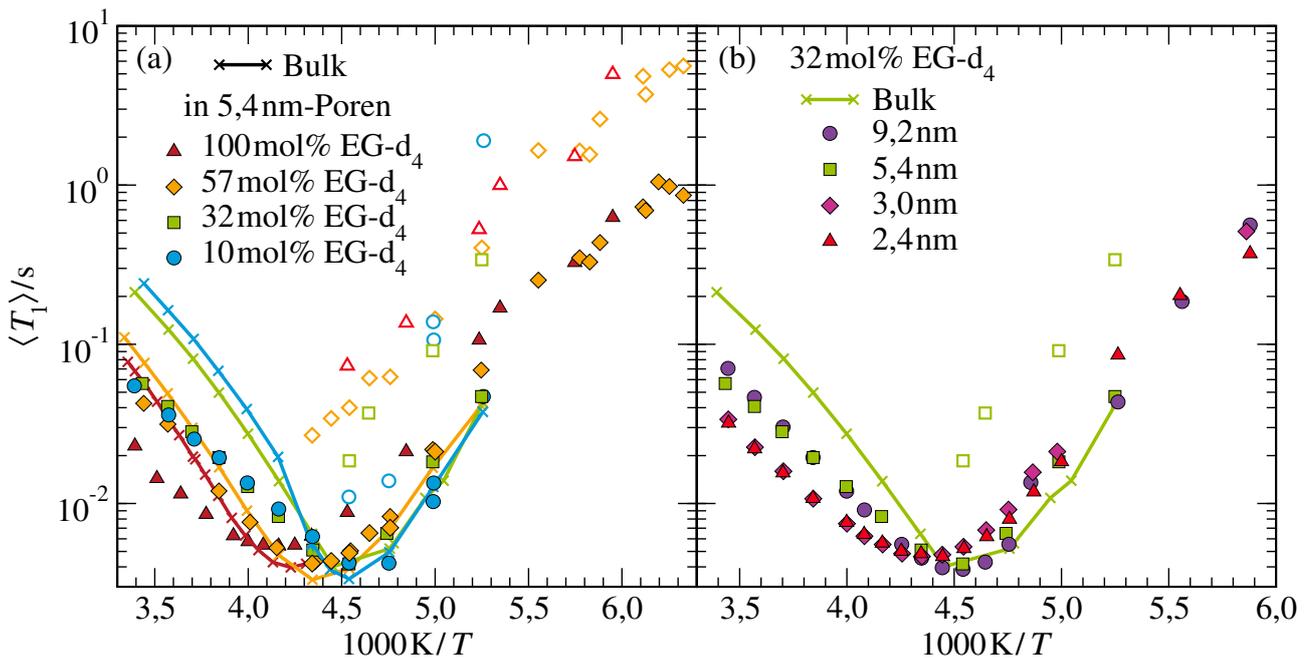


Abbildung 5.29: Temperaturabhängige mittlere ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ von EG- $\text{d}_4 + \text{H}_2\text{O}$ -Mischungen für (a) verschiedene EG-Konzentrationen als Bulkflüssigkeit (Linie) sowie in 5,4 nm-Silikaporen (Symbole) und (b) 32 mol%-EG- d_4 in diversen Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern im Vergleich zur Bulkflüssigkeit. Für die Mischungen in den 5,4 nm-Poren lässt sich der Magnetisierungsaufbau unterhalb von etwa 230 K durch eine schnelle (gefüllte Symbole) und eine langsamere (offene Symbole) Relaxationszeit beschreiben.

Tabelle 5.2: CC-Breitenparameter α aus den ^2H -SGR-Analysen der wässrigen EG-Mischungen in Silikaporen

Mischung	α_{cc}
10 mol% EG- d_4 in 5,4 nm-Poren	0,58
32 mol% EG- d_4 in 2,4 nm-Poren	0,63
32 mol% EG- d_4 in 3,0 nm-Poren	0,61
32 mol% EG- d_4 in 5,4 nm-Poren	0,77
32 mol% EG- d_4 in 9,2 nm-Poren	0,72
57 mol% EG- d_4 in 5,4 nm-Poren	0,68

Temperaturen, was einer verlangsamten EG-Reorientierung entspricht. Ein Vergleich der Minima mit den entsprechenden Bulk-Mischungen liefert jedoch nur geringe Confinement-Effekte. Zusammenfassend können die T_1 -Minima für die Poren- aber auch Bulksysteme auf die α -Relaxation zurückgeführt werden, wobei der geometrische Einschluss in den Silikaporen kaum die Zeitskala dieser Rotationsbewegung beeinflusst, anders als für die obigen Ergebnisse für die Translationsdynamik. Die höheren T_1 -Werte der Porensysteme in den Minima sind ein Zeichen für eine leicht erhöhte dynamische Heterogenität in den Silikaporen. Der Ursprung für die langsamere EG-Phase in den 5,4 nm-Poren ist schwerer zu bestimmen. Diese langsamere SGR-Stufe könnte durch einen Lösungsmittelüberschuss außerhalb der Poren bedingt sein, welcher nur für den Porendurchmesser $d = 5,4$ nm auftritt, z. B. als Folge von

Unsicherheiten bezüglich des spezifischen Porenvolumens. Allerdings unterscheiden sich die T_1 -Zeiten der langsameren SGR-Komponente in den Poren stark sowohl von denen der flüssigen als auch von denen der (teil-)kristallinen Bulkmischung. Dies könnte auf eine langsame EG-Phase innerhalb dieser Silikaporen hindeuten wie z.B. eine verlangsamte Randschicht oder ein gefrorener Porenkern. Jedoch bleibt die Frage unbeantwortet, warum dieses Phänomen auf eine bestimmte mittlere Porengröße beschränkt ist.

Mit Hilfe der Cole-Cole-Spektraldichte ergeben sich für die Berechnung der Korrelationszeiten Streckparameter $\alpha_{cc} = 0,6 - 0,8$ für alle Porensysteme, siehe Tabelle 5.2.

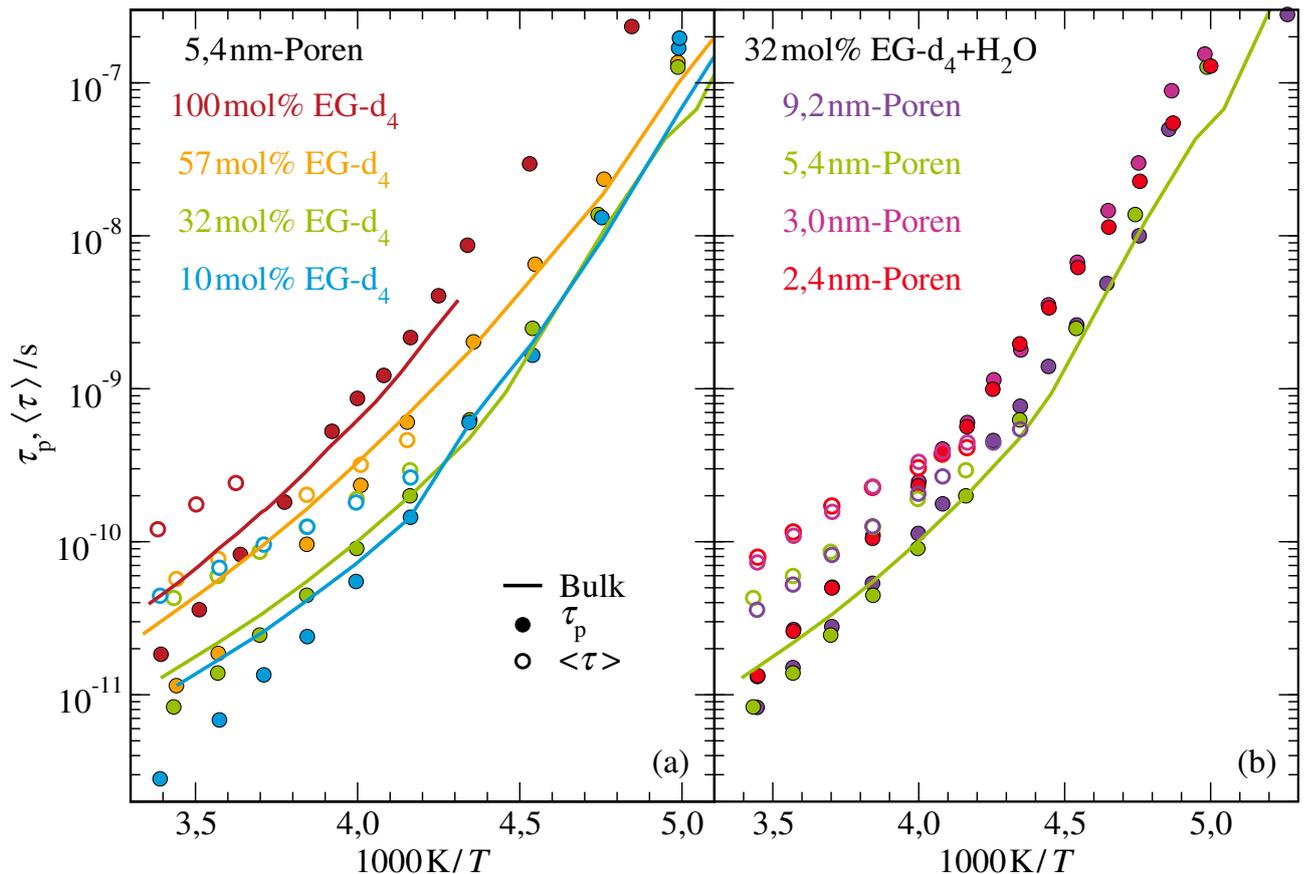


Abbildung 5.30: Temperaturabhängige Peak-Korrelationszeiten τ_p der EG-d₄+H₂O-Mischungen mit (a) den angegebenen EG-Konzentrationen in Poren mit $d = 5,4$ nm und (b) der 32 mol%-EG-d₄-Mischung für die verschiedenen Porendurchmesser aus der ²H-SGR-Analyse mittels T_1 -Minima und Cole-Cole-Spektraldichte im Vergleich zu mittlere Korrelationszeiten aus dem modellfreien Ansatz, $\langle \tau \rangle = \frac{3}{2} \cdot T_1^{-1} \delta^{-2}$. Zusätzlich sind die Peak-Korrelationszeiten der Bulk-mischungen als Linien aufgetragen.

Für eine quantitative SGR-Analyse können die mittleren Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle$ des α -Prozesses aus den T_1 -Werten bei Temperaturen deutlich über dem Minimum, siehe Gleichung (3.40) bestimmt werden. Abbildung 5.30 zeigt diese Zeitkonstanten zusammen mit den Peak-Korrelationszeiten τ_p , welche mithilfe einer CC-Spektraldichte aus den T_1 -Daten im Minimumbereich und den Breitenparametern α aus Tabelle 5.2 berechnet wurden. Zum Vergleich sind auch Peak-Korrelationszeiten der Bulk-mischungen gezeigt. Da sich im Bulk kaum Abweichungen zu den mittleren Korrelationszeiten ergaben,

siehe Abbildung 5.27(b), wird auf deren Darstellung verzichtet. Die mittleren Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ der Porensysteme mit $d = 5,4$ nm, in Abbildung 5.30(a), sind ungefähr viermal länger als die der Bulkflüssigkeiten für die 10 und 32 mol% EG-Mischungen, wohingegen der Unterschied weniger als einen Faktor zwei für die 57 mol%-System beträgt. Somit führt der Einschluss in die Silikaporen zu einer verringerten Konzentrationsabhängigkeit der α -Relaxation. Darüber hinaus zeigt die Analyse der mittleren Korrelationszeiten für die 32% EG-d₄+H₂O-Mischung, siehe Abbildung 5.30(b), dass $\langle\tau\rangle$ in den kleinen Poren mit Durchmessern von 2,4 nm und 3,0 nm um den Faktor fünf bis sechs länger sind als für die Bulkflüssigkeiten. Die mittleren Korrelationszeiten zeigen somit eine starke porengößenabhängige Verlangsamung der durchschnittlichen EG-Reorientierungsdynamik bei hohen Temperaturen. Dennoch ist der Einfluss auf die Rotationsbewegung deutlich schwächer als auf die Translationsdiffusion, die unter identischen Bedingungen um zwei bis drei Größenordnungen verlangsamt, siehe Abbildung 5.24. Ein Vergleich der mittleren und der Peak-Korrelationszeiten zeigt für alle Porensysteme starke Unterschiede, wobei die mittleren Korrelationszeiten um bis zu eine Größenordnung länger sind. Aufgrund der Verwendung von Cole-Cole-Spektraldichten ist diese Diskrepanz zu erwarten und war bereits wie in Abbildung 5.30(a) zu sehen, für reines EG in Silikaporen vorhanden. Längere mittlere Korrelationszeiten für die Cole-Cole-Spektraldichte ist bedingt durch deren signifikanten Langzeitbeiträge. In Kapitel 5.1 wurde am reinen System der Einfluss der verwendeten Spektraldichte gezeigt und auf die unterschiedlichen Ergebnisse von BDS- und FC-Messungen aufmerksam gemacht. Durch diese Unklarheiten sind Korrelationszeiten aus der T_1 -Minimumsauswertung weit ober- bzw. unterhalb der Minimumstemperatur mit gewissen Unsicherheiten behaftet. Da für die Porensysteme eine Cole-Cole- und nicht wie für die Bulk Mischung eine Cole-Davidson-Spektraldichte angenommen wurde, sind die Peak-Korrelationszeiten der Porenproben trotz verschobenem Minimum bei hohen Temperaturen kürzer und damit schneller als im Bulk. Diese Unterschiede sind vor allem durch die Wahl der Spektraldichten bedingt und haben eher keine physikalische Ursachen, wie schneller rotierende Moleküle innerhalb der Poren aufgrund fehlender intramolekularer Wasserstoffbrücken. Aus diesem Grund erscheint die Analyse auf Confinementeffekte in den Rotationskorrelationszeiten durch mittlere Korrelationszeiten plausibler.

5.2.4 BDS-Untersuchungen

BDS ermöglicht Einblicke in die Reorientierungsdynamik der wässrigen EG-Mischungen bei niedrigeren Temperaturen. Die dielektrischen Spektren $\varepsilon''(\nu)$ für 32 und 10 mol% EG-d₄+H₂O sind in Abbildung 5.31(a) und (b) zu sehen. Auf eine Darstellung der dielektrischen Spektren für die 57 mol%-Mischung über den kompletten Temperaturbereich wird verzichtet, da diese qualitativ sehr ähnlich zur 32 mol%-Lösung sind, wie bei 190 K in Abbildung 5.31(d) gezeigt. Für diese beiden Mischungen schiebt sich ein einzelner Prozess, die α -Relaxation, mit sinkenden Temperaturen zu niedrigeren Frequenzen. Auf der Hochfrequenzflanke der α -Relaxation ist bei tiefen Temperaturen etwa ab 160 K eine Schulter zu erkennen, was für die 32 mol%-Mischung in Abbildung 5.31(c) gezeigt ist. Diese Beobachtung wurde auch in früheren Studien an wässrigen Alkohollösungen gemacht und meistens einem generischen Wasserprozess, der oft als ν -Relaxation bezeichnet wird und sich von der α -Relaxation der Mischungen in der Nähe von T_g entkoppelt, zugeschrieben.^{113,116,139–141,167,168}

Für 10 mol% EG-d₄+H₂O zeigt sich ein komplexeres Relaxationsszenario mit drei Prozessen (P1–P3) sogar deutlich über T_g . Diese Relaxationen werden in der Ableitung von $\varepsilon'(\nu)$ besonders deutlich, weswegen diese im Vergleich der dielektrischen Verluste $\varepsilon''(\nu)$ für die verschiedenen EG-Konzentrationen bei 190 K in Abbildung 5.31(d) auch dargestellt ist. Der schnellste Prozess (P1) von 10 mol% EG-d₄+H₂O und die α -Relaxation der Mischungen mit höheren EG-Konzentrationen treten bei ähnlichen Frequenzen auf, was die Schlussfolgerung zulässt, dass es sich bei P1 um die α -Relaxation der 10 mol%-

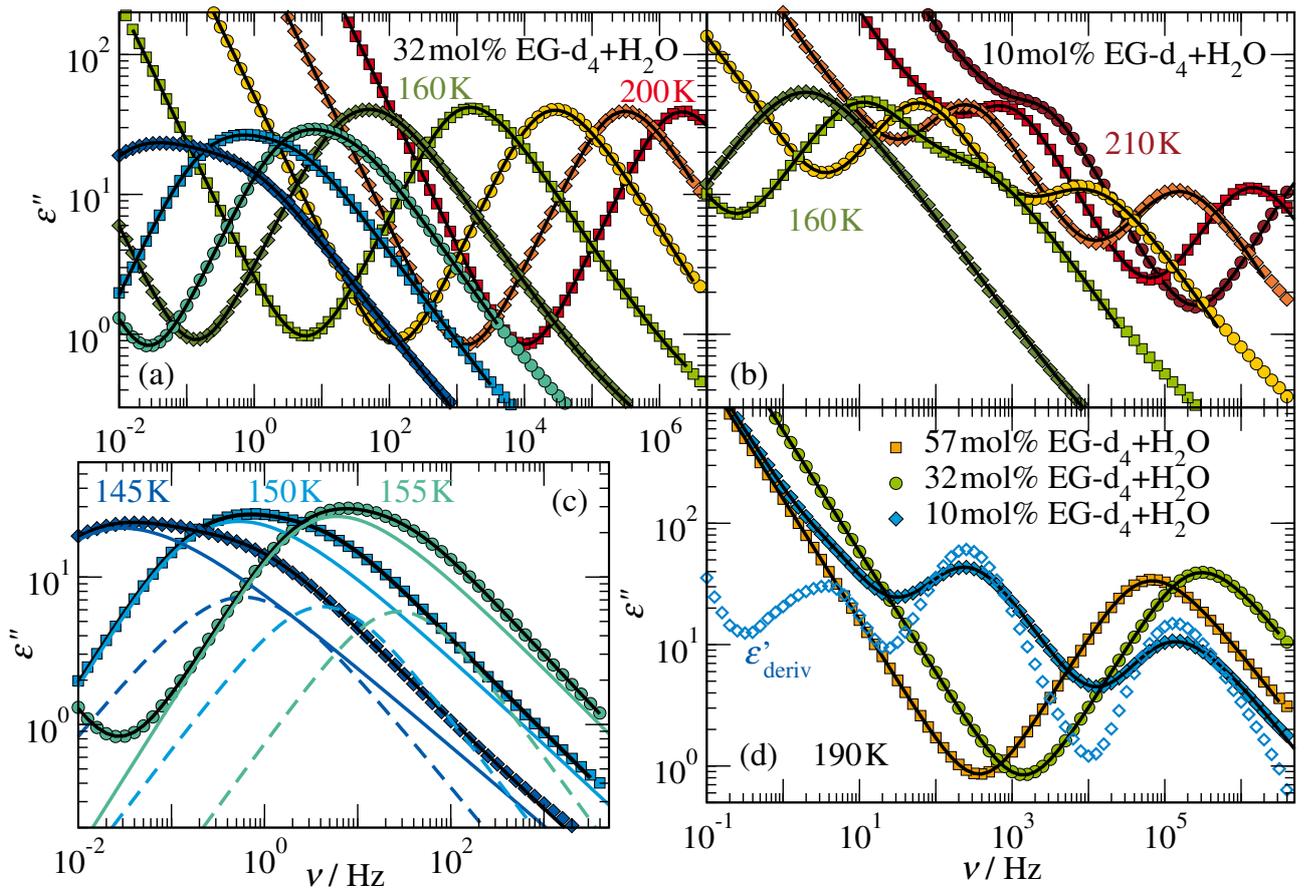


Abbildung 5.31: Dielektrische Verlustspektren ϵ'' von (a) 32 mol% EG-d₄+H₂O- und (b) 10 mol%-EG-d₄+H₂O-Mischungen bei Temperaturen von 210 K bis 160 K mit $\Delta T = 10$ K. Für die 32 mol% EG-d₄-Mischung sind außerdem die Temperaturen 155 K, 150 K und 145 K, welche gesondert in Bildabschnitt (c) gezeigt werden, abgebildet. (d) Ein Vergleich der dielektrischen Spektren ϵ'' von EG-d₄-H₂O mit den angegebenen EG-Konzentrationen bei 190 K. Für die 10 mol%-EG-d₄+H₂O-Mischung ist zusätzlich zu ϵ'' auch die Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion ϵ'_{deriv} gezeigt. Die schwarzen Linien entsprechen Anpassungen mittels Gleichung (3.64) mit einer KWW-Funktion für die 57 mol% EG-d₄- und 32 mol% EG-d₄-Mischungen sowie mit einer Summe aus bis zu drei CC-Funktionen für die 10 mol% EG-d₄-Mischungen. Für die 32 mol% EG-d₄-Mischung wurde unterhalb von 160 K ein weiterer CC-Prozess (gestrichelte farbige Linie) zu dem KWW-Prozess (durchgezogene farbige Linie) zur Anpassung der Daten genutzt.

Probe handelt. P1 hat jedoch eine kleinere Amplitude als die α -Relaxation der anderen Mischungen und liegt zwischen den Peaks der Proben mit höheren EG-Konzentrationen, was eine nicht-monotone Konzentrationsabhängigkeit der α -Relaxation impliziert, was in Übereinstimmung mit den obigen SGR-Ergebnissen bei ähnlichen Temperaturen ist. Die Bezeichnungen P3 und P4 werden für die nächst langsameren Bulkprozesse verwendet, um eine konsistente Benennung der Prozesse für die Bulk- und Porensysteme zu gewährleisten und es einen zusätzlichen schnelleren Prozess P2 in den Porensystemen gibt. Die intermediären (P3) und langsamen (P4) Prozesse der 10 mol%-Probe werden für die anderen

Mischungen nicht beobachtet und sind deutlich langsamer als die α -Relaxation. Diese Diskrepanzen zwischen den dielektrischen Spektren der EG-reichen und EG-armen Mischungen liegt wahrscheinlich daran, dass erstere bis T_g vollständig flüssig sind, während letztere teilweise gefriert.

Um Korrelationszeiten zu bestimmen, wird Gleichung (3.64) mit einer KWW- oder CD-Funktion bzw. einer Summe von bis zu drei CC-Funktionen an die komplexe dielektrische Permittivität $\varepsilon^*(\nu)$ der wässrigen EG-Mischungen angepasst. In Übereinstimmung mit früheren BDS-Ergebnissen für verschiedene wässrige Alkohollösungen^{139,166,167,191} zeigt sich, dass die α (P1)-Relaxation ähnlich gut durch eine KWW- oder CD-Funktion beschrieben werden kann, was auch zu ähnlichen Korrelationszeiten führt, weswegen sich die Präsentation auf die mittels KWW erhaltenen Werte fokussiert. Dies gilt auch für 10 mol% EG-d₄+H₂O, was die Schlussfolgerung, dass P1 auch in diesem System mit der α -Relaxation identifiziert werden kann, bestätigt. Andererseits werden die P3- und P4-Prozesse dieser Mischung gut durch CC-Funktionen interpoliert.

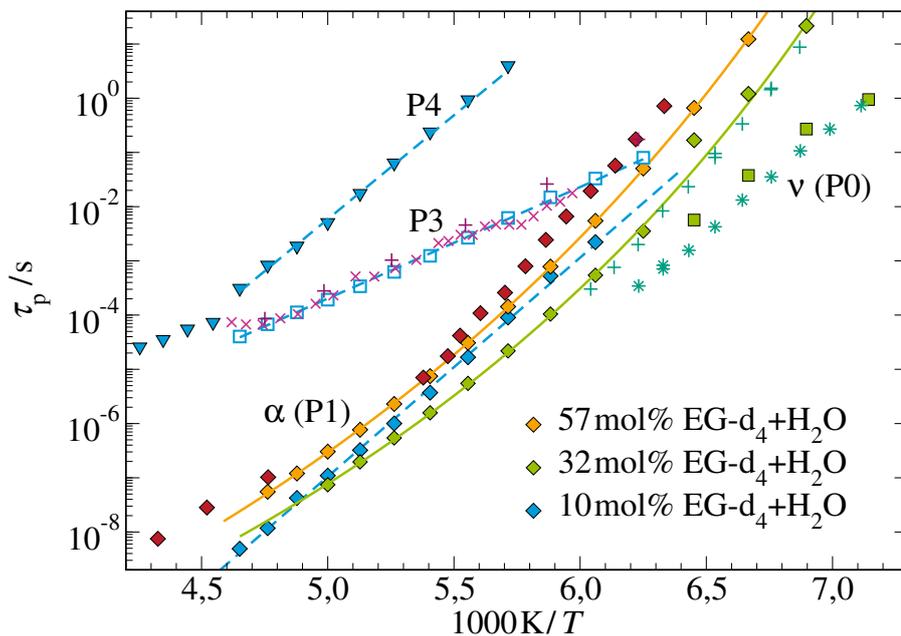


Abbildung 5.32: Temperaturabhängige Peak-Korrelationszeiten τ_p der Dielektrikprozesse P0-P3 der EG-d₄+H₂O-Mischungen. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien sind Datenanpassungen mittels VFT- bzw. Arrhenius-Funktionen. Zum Vergleich sind Literaturdaten für unterkühltes reines EG-h₆ (rote Diamanten),³⁸ Wasser-Glycerin-Mischungen (helllila x),¹⁷⁹ partiiellgefrorenes Wasser in Silikaporen (dunkellila +)¹⁰⁵ und 30 mol% EG-Wasser-Mischung (dunkelgrün: + für die α - und * für die ν -Relaxation) gezeigt.¹⁶⁸

In Abbildung 5.32 sind die aus diesen Anpassungen erhaltenen Peak-Korrelationszeiten τ_p gezeigt. Die Relaxationsverhalten für die höheren (≥ 32 mol%) und niedrigeren (10 mol%) EG-Konzentrationen unterscheiden sich stark: Im erstgenannten Konzentrationsbereich zeigt die α -Relaxation eine VFT-Temperaturabhängigkeit, siehe Gleichung (2.1), und verlangsamt sich mit steigender EG-Konzentration bis hin zum Grenzfall von reinem (100 mol%) EG.³⁹ Im Gegensatz dazu folgt die α -Relaxation der EG-armen Mischung einem Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 0,78$ eV im Tieftemperaturbereich. Darüber hinaus deuten die BDS-Korrelationszeiten darauf hin, dass die α -Relaxation der 10 mol%-Mischung bei hohen und niedrigen Temperaturen jeweils schneller ist als die der 32 mol%-Mischung, jedoch langsamer im Bereich von ~ 150 -220 K, was ein weiteres Indiz für eine

nicht-monotone Konzentrationsabhängigkeit der α -Relaxation in diesem Temperatureausschnitt ist. Die ersten Ergebnisse, dass sich die Mischungsdynamik sowohl in der Nähe von Raumtemperatur als auch des Glasübergangs mit steigender EG-Konzentration verlangsamt, stimmen mit den Ergebnissen der SFG-, SGR- und DSC-Messungen überein. Die Analyse der ν -Relaxation ist für 32 mol% EG-d₄+H₂O am einfachsten, da hier der Prozess am deutlichsten zu erkennen ist,¹⁶⁷ und daher auf diese Stichprobe beschränkt. In Übereinstimmung mit früheren BDS-Ergebnissen für wässrige EG-Lösungen^{113,167,168} wird deutlich, dass sich die ν -Relaxation von der α -Relaxation bei Abkühlung im hochviskosen Bereich trennt, sodass sich die Korrelationszeiten von beiden Prozessen bei T_g um etwa zwei Größenordnungen unterscheiden.

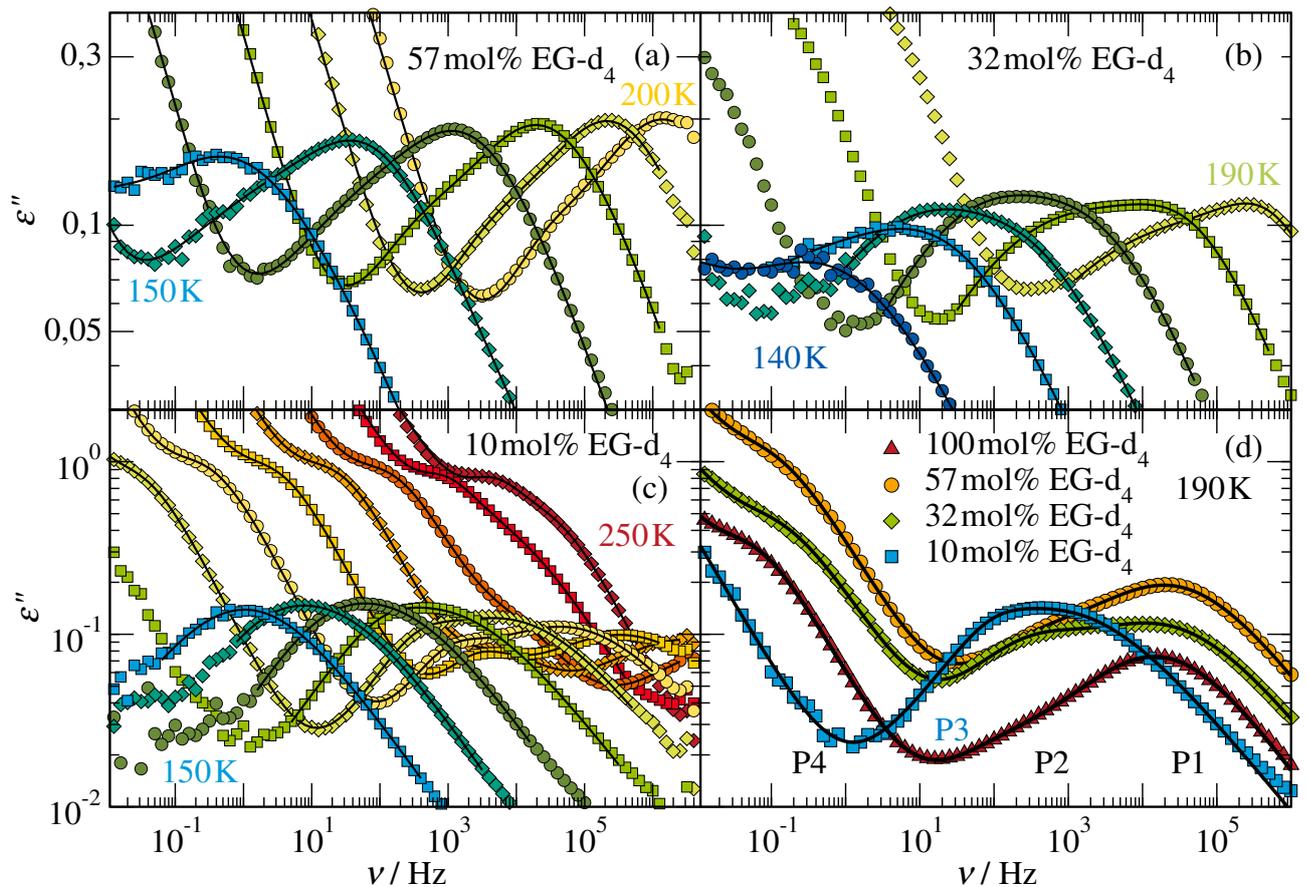


Abbildung 5.33: Dielektrische Verlustspektren ε'' von EG-d₄+H₂O-Mischungen in 5,4 nm-Silikaporen mit folgenden EG-Konzentrationen (a) 57 mol%, (b) 32 mol% und (c) 10 mol% bei Temperaturen von 250 K bis 140 K mit $\Delta T = 10$ K. (d) Ein Vergleich der dielektrischen Spektren ε'' von EG-d₄+H₂O mit den angegebenen EG-Konzentrationen in 5,4 nm-Poren bei 190 K. Die schwarzen Linien entsprechen Anpassungen mittels einem Leitfähigkeitsterm und bis zu drei weiteren Prozessen, wobei für den schnellsten Prozess P1 ähnlich zum Bulk eine KWW-Form angenommen wurde und die langsameren Prozesse mit Cole-Cole-Funktionen angepasst wurden.

Unterhalb des Schmelzpunktes $T_m \sim 228$ K der 10 mol% EG-d₄+H₂O-Mischung tritt der Prozess P3 auf. P3 ist bei hohen Temperaturen deutlich langsamer als die α (P1)-Relaxation, hat aber eine

schwächere Arrheniusartige Temperaturabhängigkeit ($E_a = 0,41$ eV), sodass beide Prozesse bei ~ 160 K zusammenlaufen und nicht mehr trennbar sind. Die Relaxationszeiten von P3 unterscheiden sich stark von denen von hexagonalem Eis,²⁴³ sind aber denen von einer Relaxation, die für Glycerin-Wasser-¹⁷⁹ und Protein-Wasser-Mischungen^{244,245} mit hohem Wassergehalt und für reines Wasser in Silikaporen, die ausreichend breit sind, um einen gefrierbaren Wasseranteil zu ermöglichen,^{44,106} berichtet wurde, sehr ähnlich. Ein Vergleich mit diesen Literaturdaten ist ebenfalls in Abbildung 5.32 gezeigt. In den erwähnten Untersuchungen wurden die beobachteten Prozesse entweder auf eisähnliches Grenzflächenwasser oder eine möglicherweise verzerrte Oberflächenphase zurückgeführt. P4 ist etwa fünf Größenordnungen langsamer als die α -Relaxation, hat aber im teilweise gefrorenen Zustand eine ähnliche Arrheniusartige Temperaturabhängigkeit ($E_a = 0,76$ eV). Daher wird P4 als ein Maxwell-Wagner-Prozess, der mit den Grenzflächen des strukturell heterogenen Materials assoziiert ist, identifiziert. Insgesamt unterstreichen die BDS-Messungen, dass die partielle Kristallisation bemerkenswerte Auswirkungen auf das dynamische Verhalten von EG-armen Mischungen hat.

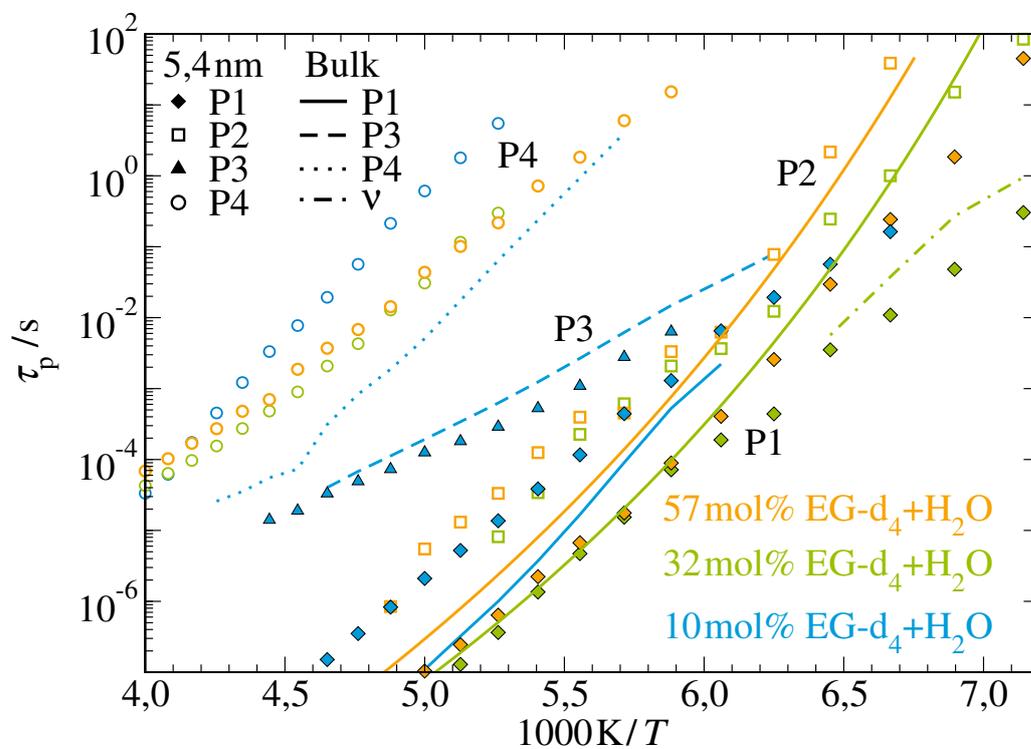


Abbildung 5.34: Temperaturabhängige Peak-Korrelationszeiten τ_p der Dielektrikprozesse P1-P3 von den verschiedenen EG-d₄+H₂O-Mischungen in 5,4 nm-Silikaporen. Die durchgezogenen, gestrichelten bzw. gepunkteten Linien sind zum Vergleich die BDS-Ergebnisse der entsprechenden Bulk-mischungen.

Abbildung 5.33 zeigt die dielektrischen Verlustspektren $\varepsilon''(\nu)$ der EG-d₄+H₂O Mischungen in den 5,4 nm-Silikaporen. Je nach Konzentration und Temperatur gibt es bis zu vier Relaxationsprozesse, die als P1–P4, wobei P1 der schnellste und P4 der langsamste ist, bezeichnet werden. Für die 57 mol% und 32 mol% EG-Lösungen schieben sich mit Variation der Temperatur jeweils zwei Prozesse, P1 und P2, gemeinsam durch den Frequenzbereich. Prozess P2 ist als Schulter auf der Niederfrequenzflanke von P1 für beide Mischungen ab 190 K zu sehen. Insbesondere im Fall der 32 mol% EG-Mischung gewinnt P2 beim Abkühlen relativ zu P1 an Intensität. Für die 10 mol% EG-Mischung sind zwei Prozesse

bei 200 K klar trennbar, nähern sich aber bei Temperaturabsenkung an. Für die Zuordnung dieser Prozesse ist es sinnvoll, die Ergebnisse der Mischungen mit hohen und niedrigen EG-Konzentrationen zu vergleichen. Es zeigt sich, dass der schnellere Prozess der 10 mol%-Mischung ähnliche Frequenzen wie P2 der 32 mol%- und 57 mol%-Mischung aufweist, während der langsamere Prozess für die niedrige EG-Konzentration kein Gegenstück in den anderen Mischungen hat und daher als P3 bezeichnet wird. Darüber hinaus zeigen alle Systeme einen zusätzlichen niederfrequenten Prozess P4. Nach früheren BDS-Studien zu Flüssigkeiten in geometrischen Einschränkungen wird P4 als Maxwell-Wagner-Prozess identifiziert und nicht näher betrachtet.

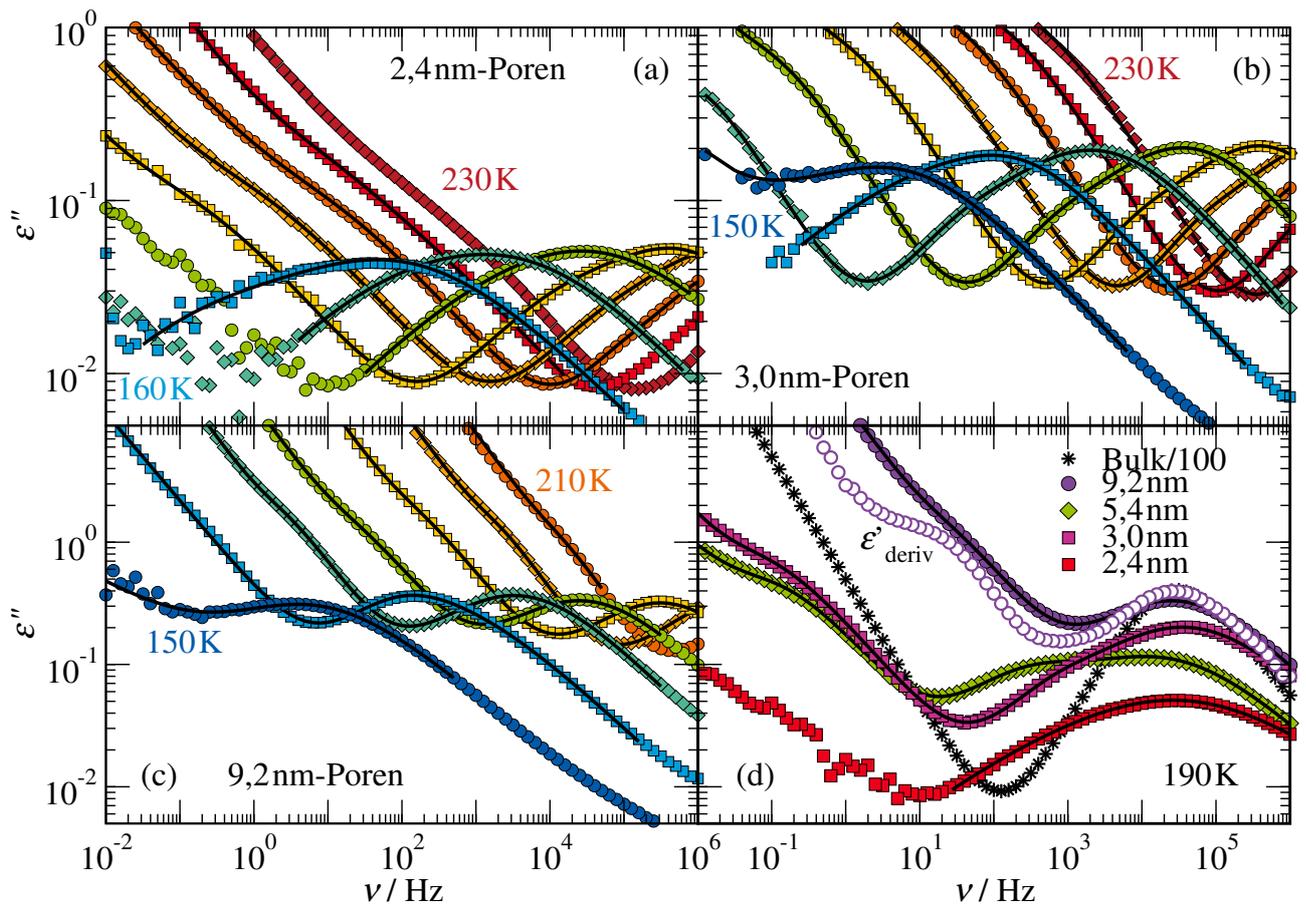


Abbildung 5.35: Dielektrische Verlustspektren ϵ'' von 32 mol% EG- d_4 + H_2O -Mischungen in (a) 2,4 nm-, (b) 3,0 nm- und (c) 9,2 nm-Silikaporen bei Temperaturen von 230 K bis 150 K mit $\Delta T = 10$ K. (d) Ein Vergleich der dielektrischen Spektren ϵ'' von 32 mol% EG- d_4 - H_2O in Silikaporen mit den angegebenen Durchmessern bei 190 K. Zusätzlich ist das dielektrische Spektrum der Bulkflüssigkeit dividiert durch 100 und die Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion ϵ'_{deriv} (offene lila Kreise), die durch Leitfähigkeit überlagerte Prozesse besser sichtbar macht, für die EG-Mischung in 9,2 nm-Poren gezeigt. Die schwarzen Linien entsprechen Anpassungen mittels einem Leitfähigkeitsterm und bis zu drei weiteren Prozessen, wobei für den schnellsten Prozess P1 ähnlich zum Bulk eine KWW-Form angenommen wurde und die langsameren Prozesse mit Cole-Cole-Funktionen angepasst wurden.

Die Anpassung einer Überlagerung eines Leitfähigkeitsterms mit bis zu vier CC-Prozessen, sie-

he Gleichung (3.64), an diese BDS-Spektren liefert gute Interpolationen. Die resultierenden Peak-Korrelationszeiten $\tau_p \equiv \tau$ sind in Abbildung 5.34 dargestellt. P1 ist um etwa eine Größenordnung schneller als P2, beide Prozesse haben aber eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Im Gegensatz dazu zeigt P3 eine deutlich schwächere Temperaturabhängigkeit. Ein Vergleich mit den Bulk-Korrelationszeiten zeigt, dass P1 für die 32 mol% und 57 mol% EG-Mischungen nahe 200 K, mit dem α -Prozess der Bulk-Mischungen übereinstimmt, während P2 nicht im Bulk zu finden ist. Das deutet daraufhin, dass P1 durch eine bulkähnliche Phase im Poreninneren und P2 durch eine verlangsamte Phase zum Beispiel in der Nähe der Porenwände bedingt sind. Unterhalb von ungefähr 165 K ist P1 jedoch schneller als der α -Prozess und näher am ν -Prozess der Bulk-Mischungen, was darauf hindeutet, dass letzterer Prozess, der für verschiedene wässrige Systeme beobachtet wurde, sich auch in den vorliegenden BDS-Daten bei Annäherung an T_g zeigt. Abgesehen von diesen Tieftemperatureffekten hängt P1 weniger von der EG-Konzentration als der Bulk- α -Prozess ab. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die EG-Konzentration im Porenzentrum aufgrund einer bevorzugten Adsorption an den Silikawände von der nominalen abweicht. Für die 10 mol% EG-Lösung stimmt P3 mit einem Relaxationsprozess überein, der verschiedenen teilgefrorenen wässrigen Systemen gemeinsam ist und auch für die entsprechende Bulk-Mischung beobachtet wurde. Die Existenz dieses Prozesses könnte zeigen, dass die 10 mol% EG-Mischung nicht nur im Bulk, sondern auch in den Silikaporen mit einem Durchmesser von 5,4 nm partiell gefrieren kann. Diese Vermutung liefert auch eine Begründung für die Unterdrückung von P1 für diese Mischung. Unter der Annahme, dass ein nennenswerter Anteil der Porenvolumina, insbesondere der zentralen Bereiche, eingefroren ist, ist es wahrscheinlich, dass ein bulkähnlicher α -Prozess und damit P1 nicht mehr auftritt, sondern vielmehr die gesamte Flüssigkeitsdynamik durch Interaktionen mit Silikawänden oder kristallinen Oberflächen, was zur P2-Grenzflächenrelaxation führt, bedingt ist. Alternativ könnte die Existenz von P3 auch bedeuten, dass sich ein Teil der 10 mol%-Mischung außerhalb der Silikaporen befindet und dort ähnlich wie die Bulkflüssigkeit ohne Silikaporen gefriert.

Der Einfluss der Porengröße auf das dielektrische Verhalten wird für die 32 mol% EG-d₄+H₂O-Mischung untersucht. In Abbildung 5.35 sind die temperaturabhängigen dielektrischen Verlustspektren $\epsilon''(\nu)$ für verschiedene Porendurchmesser d zu sehen. Es wird eine insgesamt schwache Porengrößenabhängigkeit beobachtet. Abbildung 5.36 zeigt die aus der CC-Anpassung, siehe Gleichung (3.64), der dielektrischen Spektren erhaltenen Peak-Korrelationszeiten. Oberhalb von ~ 165 K ist die Zeitskala von P1 im untersuchten Bereich von $d = 2,4\text{--}9,2$ nm unabhängig vom Porendurchmesser und stimmt mit den Korrelationszeiten der α -Relaxation im Bulk überein. Ebenso werden die P2-Korrelationszeiten mit Ausnahme von den 9,2 nm-Poren kaum von der Porengröße beeinflusst. Für $d = 9,2$ nm ist P2 nicht nur viel langsamer, sondern weist auch eine deutlich höhere Intensität auf. Daher ist es fraglich, ob der P2-Prozess in den größten Silikaporen denselben physikalischen Ursprung hat wie der in den kleineren Poren. Unterhalb von ~ 165 K gehen die oben diskutierten Effekte des ν -Prozesses mit einer leichten Porengrößenabhängigkeit von P1 und P2 einher. Die Koexistenz mehrerer sich überlagernder Relaxationsprozesse führt jedoch zu größeren statistischen Unsicherheiten in der Analyse. Zum Beispiel führt das Hinzufügen eines weiteren CC-Prozesses zur Berücksichtigung der ν -Relaxation zu keinen stabilen Anpassungen.

Insgesamt stimmen die Beobachtungen durch die Abbildungen 5.35 und 5.36 mit der obigen Vermutung überein, dass P1 und P2 der Reorientierungsdynamik der EG-Mischung jeweils im zentralen und Grenzflächenporenbereich entsprechen. Allerdings hängt das Verhältnis ihrer Relaxationsstärken nicht systematisch von der Porengröße ab. Die unterschiedlichen Zeitskalen von P1 und P2 implizieren, dass die Siliciumdioxidwände die strukturelle Relaxation der 32 mol% EG-Lösung schwach abhängig von der Porengröße und in einem breiten Temperaturbereich um etwa eine Größenordnung verlangsamen. Dieser Effekt der Porenwände weist jedoch nur eine kurze Reichweite auf, da selbst im Inneren von Poren mit einem Durchmesser von 2,4 nm eine bulkartige α -Relaxation vorliegt.

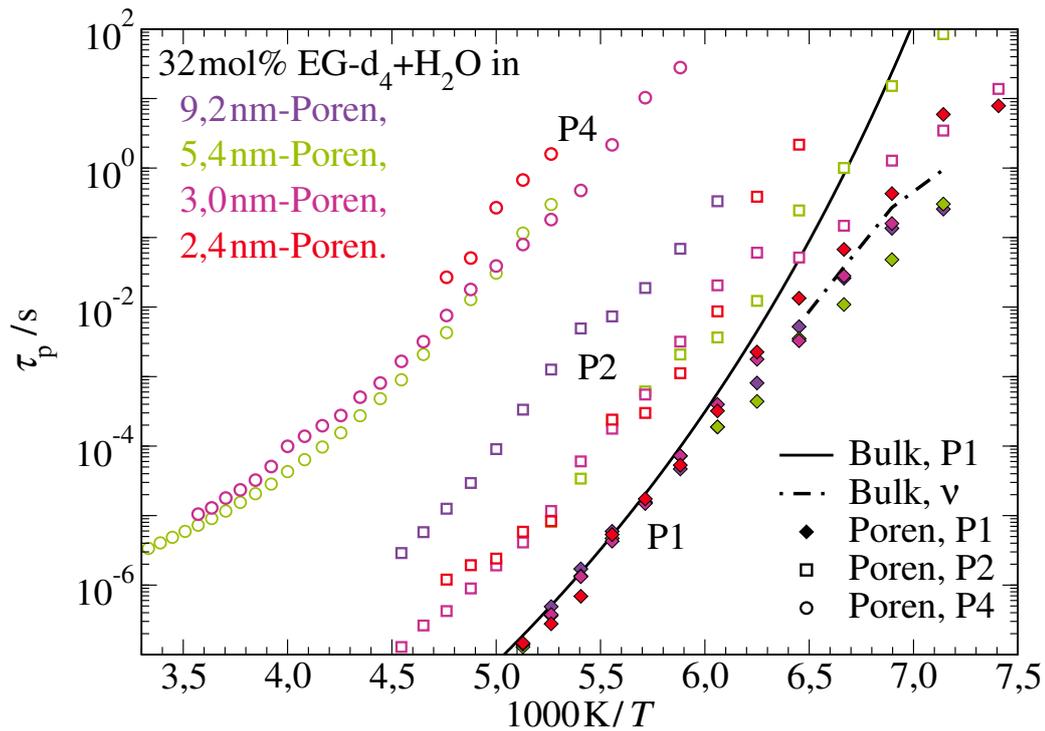


Abbildung 5.36: Temperaturabhängige Peak-Korrelationszeiten τ_p der Dielektrikprozesse P1, P2 und P4 der 32 mol% EG-d₄+H₂O-Mischung in den verschiedenen Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern. Die schwarze Linie zeigt zum Vergleich die BDS-Ergebnisse der entsprechenden Bulk Mischung.

5.2.5 Vergleich von DSC, NMR und BDS

Abschließend wurden bei tiefen Temperaturen zusätzlich ²H-STE-Experimente durchgeführt, um langsame Rotationsbewegungen im hochviskosen Bereich zu untersuchen. Konkret wurde $F_2^{ss}(t_m)$ für eine kurze Evolutionszeit $\delta t_e \ll 1$, sodass $F_2^{ss}(t_m) = F_2(t_m)$ gilt, gemessen. Abbildung 5.37 zeigt Ergebnisse für 32 mol% EG-d₄+H₂O (in rot) und 35 mol% EG-d₀+D₂O (in blau) bei (a) 149 K und (b) 144 K. Für diese mittleren EG-Konzentrationen sind die α - und ν -Relaxationen am besten trennbar und die untersuchten Temperaturen liegen unterhalb der α - ν -Aufspaltung, siehe Abbildung 5.32. Dennoch sind die Korrelationszerfälle sehr breit, aber nicht zweistufig, sodass eine Unterscheidung der beiden Prozesse nicht möglich ist. Daher liefern Anpassungen von $F_2^{ss}(t_m)$ keine zuverlässigen Korrelationszeiten der α - und ν -Relaxationen. Dennoch ist ersichtlich, dass $F_2^{ss}(t_m)$ für EG-d₄+H₂O langsamer zerfällt als für EG-d₀+D₂O, insbesondere in der Nähe von T_g . Da der Zerfall im ersteren Fall lediglich die EG-Dynamik widerspiegelt, während er im letzteren durch beide Komponenten bedingt ist, deutet der Unterschied der STE-Zerfälle darauf hin, dass die EG-Reorientierung im tief unterkühlten Bereich langsamer ist als die D₂O-Reorientierung. Während der vorherigen SGR-Analyse zeigten sich keine Unterschiede in der Dynamik der Komponenten im schwach unterkühlten Temperaturbereich, siehe Abbildung 5.27. Diese Diskrepanz könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Mischungskomponenten unterschiedliche stark an der ν -Relaxation beteiligt sein.

Die Korrelationszerfälle $F_2^{ss}(t_m)$ wurden ebenfalls für längere Evolutionszeiten t_e gemessen, was nicht gezeigt ist. Die Abfälle für 32 mol% EG-d₄+H₂O und 35 mol% EG-d₀+D₂O wurden für längere Evolutionszeiten schneller, was darauf hindeutet, dass weder EG noch D₂O einen reinen Zufallssprung- oder

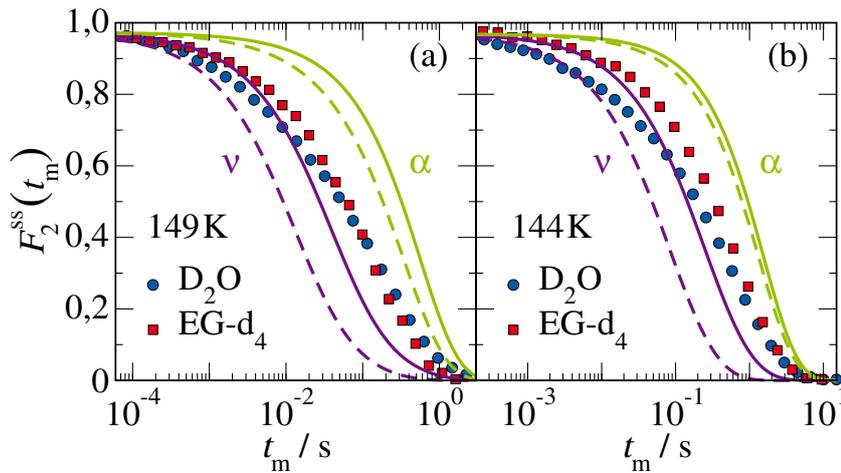


Abbildung 5.37: Normierte Korrelationsfunktionen $F_2^{ss}(t_m)$ der 32 mol% EG-d₄+H₂O- (rot) und 35 mol% EG-d₀+D₂O-Mischungen (blau) für eine Evolutionszeit von $t_e = 4 \mu\text{s}$ bei (a) 149 K und (b) 144 K. Die grünen und violetten durchgezogenen Linien sind die Korrelationsfunktionen der α - bzw. ν -Relaxationen, erhalten aus den Anpassungen der dielektrischen Prozesse der 32 mol% EG-d₄+H₂O-Mischung durch Fourier-Transformation. Um einen möglichen Unterschied zwischen den Korrelationsfunktionen F_1 und F_2 zu berücksichtigen, zeigen die gestrichelten Linien diese Daten mit einer um den Faktor drei reduzierten Zeitkonstante. Um die Situation bei den STE-Messungen nachzuahmen, wurden die BDS-Korrelationsfunktionen mit dem experimentell ermittelten SGR-Dämpfungsfaktor multipliziert. Die um den Faktor drei reduzierte Differenz zwischen den ursprünglichen (durchgezogenen Linien) und verschobenen (gestrichelten) Korrelationsfunktionen des α -Prozesses, insbesondere bei 144 K, zeigt, dass die SGR-Dämpfung den berechneten Zerfall merklich beeinflusst, oder anders ausgedrückt, die α -Relaxation verlässt das STE-Zeitfenster bei der niedrigeren Temperatur.

Großwinkel-Reorientierungsmechanismus aufweisen und daher die Zeitskalen der Korrelationsfunktionen F_1 und F_2 bis zu einem Faktor drei voneinander abweichen können.¹⁸⁵ Durch diese Messungen war es möglich die SGR-Dämpfung der STE-Zerfälle, insbesondere $T_{1,Q}$, aus globalen Anpassungen von $F_2^{ss}(t_m)$ -Daten für verschiedene t_e -Werte zu bestimmen. Um Einblicke in die Beteiligung der Molekülspezies an den α - und ν -Relaxationen zu erhalten, werden die STE-Abfälle in Abbildung 5.37 zusätzlich mit den BDS-Ergebnissen verglichen. Explizit erfolgt die Betrachtung der STE-Korrelationsfunktionen zusammen mit BDS-Korrelationsfunktionen, die durch Fourier-Transformation der Anpassungsergebnisse für die α - und ν -Relaxationen erhalten wurden. Die BDS-Ergebnisse sind zusätzlich gedämpft durch $T_{1,Q}$, um die tatsächliche Situation der NMR-Messung nachzuahmen. In vorherigen Studien wurde die ν -Relaxation als reiner Wasserprozess eingeordnet, was zur Folge hätte, dass die EG-Moleküle in der Mischung nicht an der ν -Relaxation beteiligt sind und ihre Korrelationsfunktionen lediglich durch die α -Relaxation bestimmt werden. Im Gegensatz zeigt der Vergleich in Abbildung 5.37 deutlich, dass die STE-Korrelationsfunktion von EG-d₄+H₂O, welche durch die EG-Reorientierung bestimmt ist, deutlich schneller abfällt als die α -Korrelationsfunktion. Dieser Befund bleibt unverändert, wenn zusätzlich beachtet wird, dass NMR-Korrelationsfunktionen aufgrund der unterschiedlichen Ordnung der Legendre-Polynome um bis zu einen Faktor von drei schneller abfallen können als ihre BDS-Gegenstücke und wenn man die SGR-Dämpfung der STE-Zerfälle berücksichtigt. Daraus folgt, dass auch die EG-Moleküle zur ν -Relaxation beitragen. Dennoch impliziert ein Vergleich der STE-Korrelationsfunktionen für die Mischungen EG-d₄+H₂O und EG-d₀+D₂O, dass die Wassermoleküle den Hauptbeitrag zum ν -Prozess

liefern. Explizit fallen die STE-Korrelationsfunktionen von EG-d₀+D₂O, die Beiträge sowohl der EG- als auch der D₂O-Reorientierungen erhalten, deutlich innerhalb des Zeitfensters ab, das basierend auf den BDS-Ergebnissen für die α - und ν -Prozesse erwartet wird, ab, allerdings insbesondere bei kürzeren Zeiten, in denen die ν -Relaxation auftritt, deutlich schneller als bei EG-d₄+H₂O. Unter der Annahme, dass die ν -Relaxation mit der Johari-Goldstein- β -Relaxation übereinstimmt, ist der Befund konsistent mit einem EG-Beitrag mit einer kooperativen Natur dieser sekundären Relaxation, die in Studien zu Mischungen von van-der-Waals-Glasbildnern vorgeschlagen wurde, überein.¹¹⁵

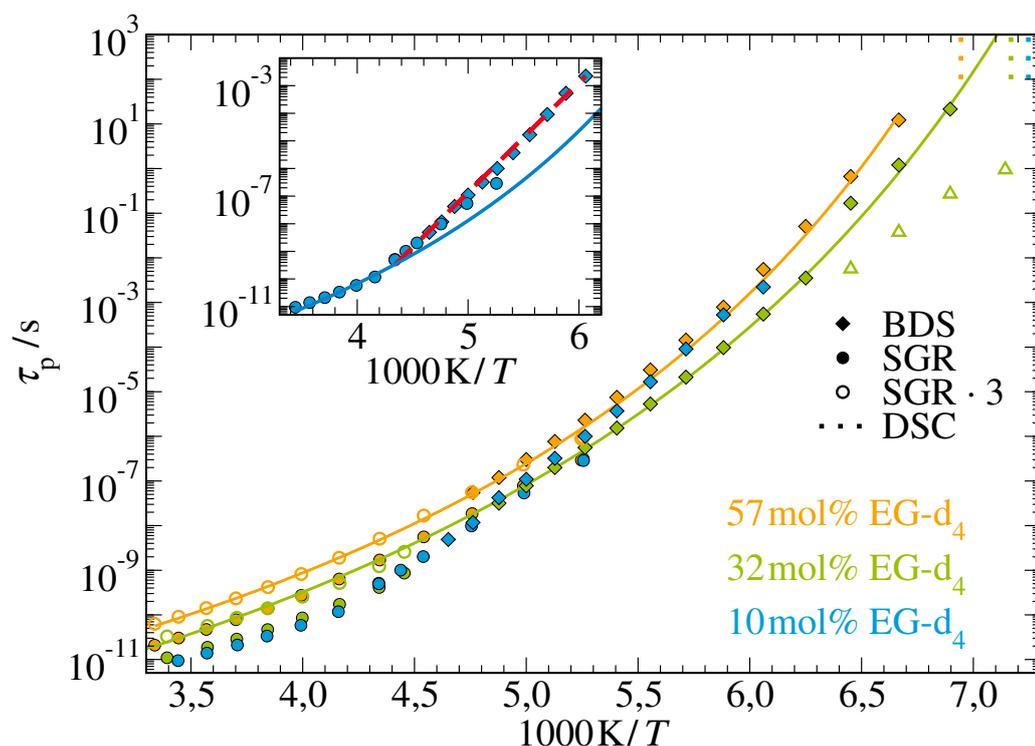


Abbildung 5.38: Korrelationszeiten τ_p für den α -Prozess der EG-d₄+H₂O-Mischungen aus den SGR- und BDS-Analysen unter Verwendung der KWW-Spektraldichte. Für die 32- und 57 mol% EG-d₄-Mischungen werden die tatsächlichen (ausgefüllte Kreise) und die mit drei multiplizierten (offene Kreise) SGR-Korrelationszeiten gezeigt. Letztere werden durch die jeweiligen BDS-Korrelationszeiten (durchgezogene Rauten) fortgesetzt, wie durch gemeinsame VFT-Anpassungen (durchgezogene Linien) angezeigt. Für die 10 mol% EG-d₄-Mischung verdeutlicht der Einschub einen Übergang von fragilem (VFT, durchgezogene Linie) zu starkem (Arrhenius, gestrichelte Linie) Verhalten. Die senkrechten Linien geben die Glasübergangstemperaturen T_g aus den DSC-Messungen an. Für die 32 mol% EG-d₄-Mischung sind auch die Korrelationszeiten τ_p des ν -Prozesses enthalten (offene Dreiecke).

Weitere Erkenntnisse liefert ein Vergleich der DSC-, BDS- und NMR-Ergebnisse in Abbildung 5.38. Es sind alle Korrelationszeiten der α - und ν -Relaxationen, die aus den BDS- und SGR-Studien der EG-d₄+H₂O-Mischungen erhalten wurden, dargestellt. Die glasartige Verlangsamung ist über etwa 12 Größenordnungen beginnend bei Raumtemperatur bis zum Glasübergang deutlich zu erkennen. Für die hohen (≥ 32 mol%) EG-Konzentrationen zeigt sich eine konstante Verschiebung zwischen den BDS- und SGR-Korrelationszeiten. Diese Diskrepanz kann durch die Tatsache, dass diese Methoden die Korrelationsfunktionen F_1 bzw. F_2 untersuchen, erklärt werden. Insbesondere setzen die BDS-Korrelationszeiten

die SGR-Zeiten gut fort, wenn letztere mit einem Faktor von drei multipliziert werden. Ein solches Szenario wird für isotrope Rotationsbewegungen erwartet, wobei $\tau_1 = 3\tau_2$ gilt. Für die niedrige 10 mol% EG-Konzentration stimmen die BDS- und SGR-Korrelationszeiten ohne Skalierung überein, was $\tau_1 = \tau_2$ impliziert. Dies kann darauf hindeuten, dass sich der Rotationsmechanismus von Kleinwinkelsprüngen in den komplett flüssigen Systemen zu Großwinkelsprüngen in der teilkristallinen ändert. In Übereinstimmung mit dieser Hypothese wurden für Flüssigkeiten in geometrischen Einschränkungen größere Sprungwinkel berichtet als für Bulkflüssigkeiten. Eine unterschiedliche Probenmorphologie kann sich aus unterschiedlichen Temperaturprotokollen, die mit deutlich kürzeren Messzeiten in den BDS- als in den SGR-Studien verbunden sind, ergeben. Der Einschub in Abbildung 5.38 zeigt einen dynamischen Übergang von nicht-Arrhenius- (fragil) zu Arrhenius-artigem (stark) Verhalten durch die partielle Kristallisation der EG-armen Mischung. Da die Fragilität von Flüssigkeiten meist auch an Grenzflächen zu Festkörpern verringert ist,^{10,80,157} könnte dieser Übergang für die 10 mol%-Mischung durch das Entstehen von Flüssigkeit-Feststoffgrenzflächen aufgrund partieller Kristallisation verursacht werden. Bei tiefen Temperaturen stimmen die α -Relaxationszeiten in etwa mit denen aus DSC-Messungen ermittelten Glasübergangstemperaturen T_g überein. Im Gegensatz dazu ist die ν -Relaxation bei T_g ungefähr zwei Größenordnungen schneller.

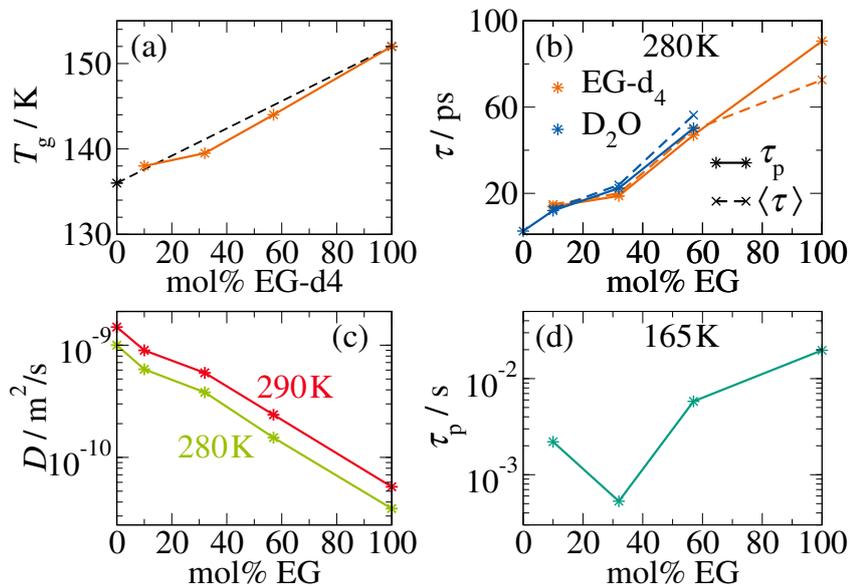


Abbildung 5.39: Konzentrationsabhängigkeit der Glasübergangstemperaturen und Korrelationszeiten: (a) T_g von EG-d₄+H₂O zusammen mit Ergebnissen für reines EG-d₄ und H₂O^{246,247}, (b) Peak- (Sterne) und mittlere (Kreuze) Korrelationszeiten für EG-d₄+H₂O (orange) und EG-d₂/d₀+D₂O (blau) aus der SGR-Analyse bei 280 K, (c) Diffusionskoeffizienten D der EG-Moleküle bei 280 K sowie 290 K und (d) Peak-Korrelationszeiten für EG-d₄+H₂O aus den dielektrischen Spektren bei 165 K zusammen mit früheren BDS-Ergebnissen für unterkühltes reines (100%) EG-h₆.³⁹

Abbildung 5.39 zeigt verschiedene Größen als Funktion der EG-Konzentration. Bei niedrigen und hohen Temperaturen ist die Konzentrationsabhängigkeit monoton. Die Glasübergangstemperatur sowie die α -Korrelationszeiten steigen und die Selbstdiffusionskoeffizienten sinken mit steigender EG-Konzentration, was konsistent auf eine Verlangsamung der Moleküldynamik beider Komponenten hinweist, siehe Abbildung 5.39(a)–(c). Es gibt keine lineare Konzentrationsabhängigkeit im gesamten Bereich, aber die vorliegenden Ergebnisse sind nicht ausreichend um zu entscheiden, ob die schwächere Variation zwischen

etwa 10 und 32 mol% mit einer Bildung von bevorzugtem EG-H₂O/D₂O-Komplexen zusammenhängt oder nicht. Im Gegensatz dazu ist die Konzentrationsabhängigkeit bei mittleren Temperaturen, z. B. 165 K, nicht monoton, siehe Abbildung 5.39(d). Insbesondere bei EG-armen Systemen führt das fraktionelle Einfrieren zu einer Akkumulation von EG in der flüssigen Phase, was wiederum eine langsamere Dynamik als basierend auf der nominellen Zusammensetzung erwartbar zur Folge hat. Auf den ersten Blick mag es verwundern, dass diese Verzögerung der α -Relaxation und damit das nicht-monotone Verhalten nicht bis T_g erhalten bleibt, allerdings bedingt die partielle Kristallisation auch einen Wechsel von Nicht-Arrhenius- zu Arrhenius-artigem Verhalten, was wiederum zu einem erneuten Kreuzen der Korrelationszeiten der Mischungen mit niedrigen und mittleren EG-Konzentrationen im tief unterkühlten Bereich führt.

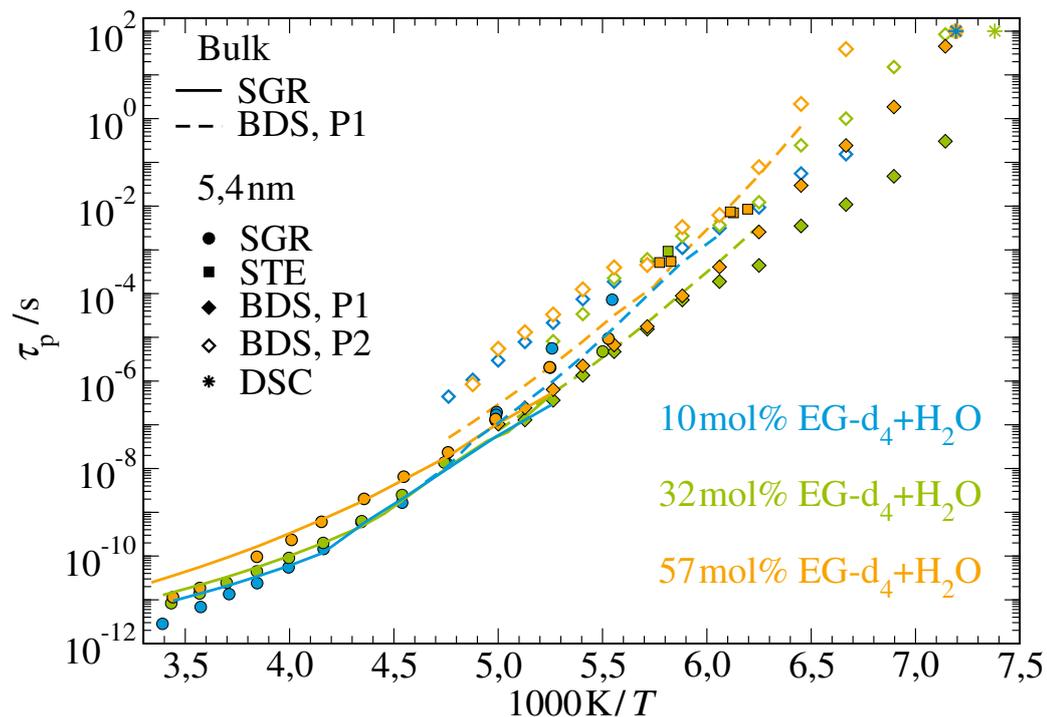


Abbildung 5.40: Korrelationszeiten τ_p der verschiedenen EG-d₄+H₂O-Mischungen in den 5,4 nm-Poren aus den SGR- und BDS-Analysen. Zur besseren Übersicht wurde der Vergleich auf die dielektrischen Prozesse P1 und P2 beschränkt. Zusätzlich sind Korrelationszeiten der Bulk-mischungen aus der SGR-(durchgezogene Linien) und BDS-Analyse (gestrichelte Linien) dargestellt. Für die Bulksysteme ist ausschließlich der dielektrische Prozess P1 gezeigt.

Abbildung 5.40 vergleicht die Korrelationszeiten aus den SGR-, BDS- und DSC-Studien der EG-d₄+H₂O-Mischungen in den Silikaporen mit einem Durchmesser von 5,4 nm. Für die 57 mol% EG-Mischung stimmen die Korrelationszeiten des BDS-Prozesses P1 mit denen aus den SGR- und DSC-Experimenten überein. Dies ist vor allem aus zwei Gründen nicht trivial: Zum einen untersuchen BDS- und SGR-Messungen die Korrelationsfunktionen F_1 bzw. F_2 , und die entsprechenden Korrelationszeiten τ_1 und τ_2 unterscheiden sich im Grenzbereich der isotropen Reorientierung, das heißt Kleinwinkelsprünge, um den Faktor drei wohingegen diese Differenz kleiner wird, wenn es sich um Großwinkelsprünge handelt. Tatsächlich zeigte sich $\tau_1/\tau_2 \approx 3$ für die EG-Rotationsdynamik in der Bulk-mischung, siehe Abbildung 5.38. Im Gegensatz dazu deutet $\tau_1/\tau_2 \approx 1$ auf einen Umorientierungsmechanismus mit großem

Winkel innerhalb der Silikaporen hin. Dazu passend wurden für eingeschlossenes Glycerin von größeren Sprungwinkeln als für Bulk-Glycerin berichtet.¹²⁵ Zum anderen können Diskrepanzen zwischen den Methoden auftreten, da der SGR-Ansatz selektiv die EG-Reorientierung untersucht, während die BDS- und DSC-Experimente auch Beiträge der Wasserdynamik enthalten. Somit impliziert die beobachtete Übereinstimmung der jeweiligen Korrelationszeiten, dass beide Komponenten des eingeschlossenen Gemischs eine ähnliche Dynamik aufweisen, was in Übereinstimmung mit den Bulkergebnissen ist. Die Ähnlichkeit der EG- und Wasserdynamik bezieht sich auf die an der Strukturrelaxation beteiligten Bewegungen, da P1 eine Korrelationszeit von $\tau_p \approx 100$ s bei T_g aufweist, was diesen Prozess als α -Relaxation der eingeschlossenen Mischung identifiziert.

Für die eingeschlossene 32 mol% EG-Mischung stimmen die BDS-Ergebnisse von P1 mit den SGR-Daten überein, allerdings nicht mit dem beobachteten T_g -Wert. Die letztere Diskrepanz ist vermutlich eine Folge des Einsetzens der schnelleren ν -Relaxation. Für die Bulk Mischung trennt sich die ν - von der α -Relaxation beim Abkühlen in der Nähe der Glasübergangstemperatur, siehe Abbildung 5.32.^{113,168} Für die Mischung in den Silikaporen können die beide Prozesse nicht aufgelöst werden, aber es ist zu erwarten, dass die Entstehung und Entkopplung der schnelleren ν -Relaxation die beobachteten Peakpositionen beeinflusst, was zu reduzierten τ_p -Werten führt. Da die ν -Relaxation einen überproportionalen Beitrag von der Wasserkomponente erhält, sollte dieser Effekt für wasserreiche Mischungen relevanter sein. Daher sollte der Effekt für die 32 mol% EG- stärker sein als für die 57 mol% EG-Mischung, im Einklang dazu ist die P1-Korrelationszeiten kürzer als 100 s bei T_g für die erstere aber nicht für letztere Mischung. Für die 10 mol% EG-Mischung in den 5,4 nm-Silikaporen stimmen SGR- und BDS-Korrelationszeiten nicht überein. Dies könnte durch die unterschiedlichen Temperaturabläufe für die NMR- und BDS-Messungen bedingt sein: Während bei ersteren die Temperaturen zwischen den Messungen abgekühlt wurden, sind die Dielektrikmessungen von tiefen Temperaturen zu Raumtemperatur hin gemessen worden. Dadurch könnte das System während der SGR-Analysen noch vollständig flüssig und bei den BDS-Messungen teilkristallin gewesen sein. Unter solchen Umständen würden die SGR-Experimente die Dynamik im gesamten Porenvolumen untersuchen und damit Korrelationszeiten liefern, die denen des bulkartigen α (P1)-Prozesses der komplett flüssigen 32 mol% und 57 mol% EG-Mischung ähneln. Im Gegensatz dazu würden die BDS-Experimente die Dynamik in den Grenzflächenbereichen zwischen Silikawänden und Eiskristalliten im Porenzentrum untersuchen. Diese Dynamik sollte der der Grenzflächendynamik in den anderen Porensystemen, BDS-Prozess P2, entsprechen während der bulkartige P1-Prozess unterdrückt werden würde. Dies ist auch in der 10 mol% EG-Bulk Mischung zu sehen, durch die partielle Kristallisation zeigte sich eine deutliche Verlangsamung der α -Relaxation, siehe Abbildung 5.32.

Abbildung 5.41 zeigt die Abhängigkeit der SGR-, BDS- und DSC-Korrelationszeiten für die 32 mol% EG-Mischung vom Porendurchmesser. Die BDS-Prozesse P1 und P2 weisen weitgehend porendurchmesserunabhängige Korrelationszeiten auf. P1 stimmt mit der α -Relaxation der Bulk Mischung überein bis die ν -Relaxation bei ~ 165 K einsetzt, was zeigt, dass selbst im Porenkern der Silikaporen mit nur 2,4 nm-Porendurchmesser eine bulkartige Dynamik auftritt und sich somit der Einfluss der Silikawände auf die α -Relaxation nicht über mehr als ~ 1 nm erstreckt. P2 ist nahezu temperaturunabhängig um den Faktor ~ 30 langsamer als P1. Dementsprechend sind P1 und P2 der strukturellen Relaxation in der Nähe des Porenzentrums bzw. der Porenwand zugeschrieben. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen ergab eine Simulationsstudie an einer wässrigen EG-Mischung in einer Pore aus amorphem Siliciumdioxid, dass die Strukturrelaxation an der Wand stark verlangsamt ist und dass der Effekt zum Porenzentrum hin schnell abnimmt, so dass sich bulkartiges Verhalten in einem Abstand von ~ 1 nm von der Wand entfernt zeigt.¹⁵⁷

Im Gegensatz zu den BDS-Daten nehmen die SGR-Peak-Korrelationszeiten τ_p mit abnehmendem Porendurchmesser um etwa den Faktor zwei zu. Die SGR-Korrelationszeiten stimmen mit denen für P1

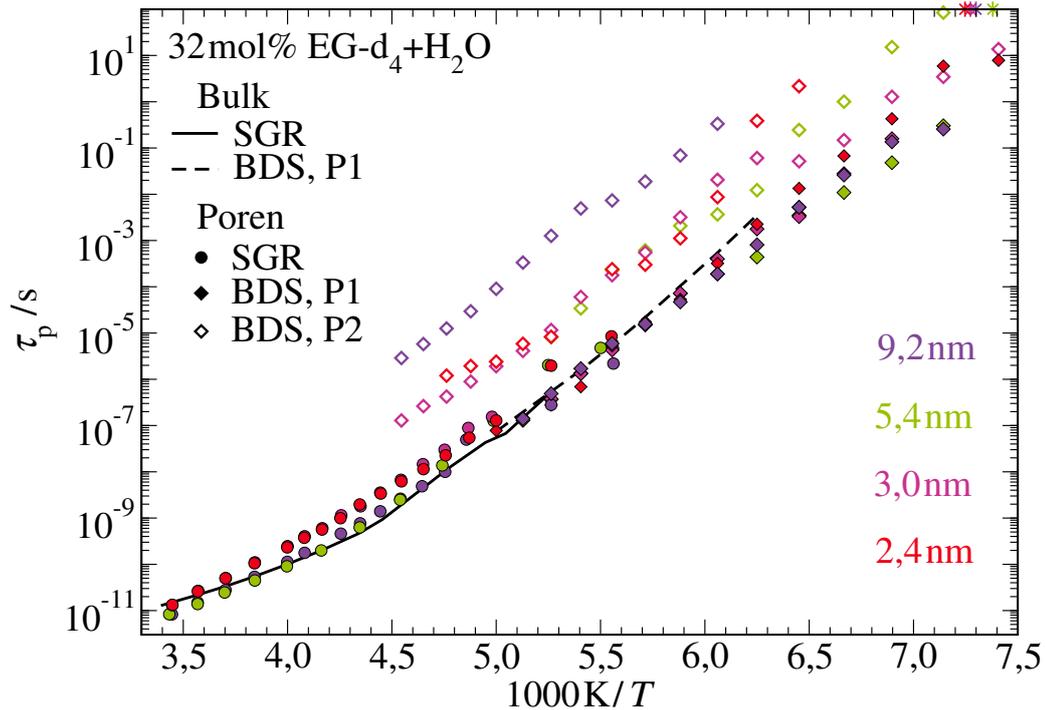


Abbildung 5.41: Korrelationszeiten τ_p der 32 mol% EG- d_4 +H₂O-Mischung in den verschiedenen Silikaporen aus den SGR- und BDS-Analysen. Zur besseren Übersicht wurde der Vergleich auf die dielektrischen Prozesse P1 und P2 beschränkt. Zusätzlich sind Bulk-Korrelationszeiten aus der SGR-(durchgezogene Linien) und BDS-Analyse (gestrichelte Linie) dargestellt. Für das Bulksystem ist ausschließlich der dielektrische Prozess P1 gezeigt.

in den größeren Silikaporen überein, wohingegen sie in den kleineren Poren länger sind. Ebenso sind die mittleren SGR-Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle$ in den kleineren Silikaporen ungefähr doppelt so lang wie in den größeren (siehe Abbildung 5.30(b)). Um die scheinbare Diskrepanz zwischen den Methoden zu erklären, muss berücksichtigt werden, dass der Austausch von Molekülen zwischen dem Poreninneren und Bereichen an den Grenzflächen die BDS- und NMR-Daten unterschiedlich beeinflusst. Insbesondere spiegeln die T_1 -Zeiten eine Mittelung des Verhaltens in verschiedenen Porenregionen wider. Bei Annahme eines einfachen Kern-Schale-Modells, einer idealen zylindrischen Geometrie und der Annahme, dass nur eine Lage EG-Moleküle an den Wänden zu den Randprozessen beitragen, ergeben sich Verhältnisse von $\langle \tau \rangle / \tau_{\text{bulk}}$ von etwa drei für $d = 9,2$ nm und von sechs für $d = 2,4$ nm, was in etwa mit den Unterschieden der Korrelationszeiten für die 32 mol% EG-Mischung durch die Silikaporen überein stimmt. Somit kann eine Zuordnung der BDS-Prozesse P1 und P2 zu strukturellen Relaxation im Porenzentrum bzw. an den Porenwänden zusammen mit einem Austausch von Molekülen zwischen diesen Regionen die in der SGR-Analyse beobachtete Porengrößenabhängigkeit erklären.

Um die Rotations- und Translationsdynamiken der EG-Moleküle miteinander zu vergleichen, wird die Stokes-Einstein-Debye-Relation, siehe Gleichung (3.56), verwendet. Für die SED-Überprüfung werden D - und $\langle \tau \rangle$ -Werte, die aus den Arrhenius-Anpassungen der Diffusionskoeffizienten bzw. mittleren Korrelationszeiten erhalten wurden, genutzt, um die Streuung der experimentellen Daten zu minimieren. Abbildung 5.42 zeigt das Produkt $D \cdot \langle \tau \rangle$ für die Bulkflüssigkeiten und die Mischungen in den Silikaporen. Die Werte des Produkts sind für die Bulkmischungen konzentrationsunabhängig und entsprechen hydrodynamischen Radien von $R_{H,\text{Bulk}} \approx 2$ Å. Im Gegensatz dazu variieren sie mit

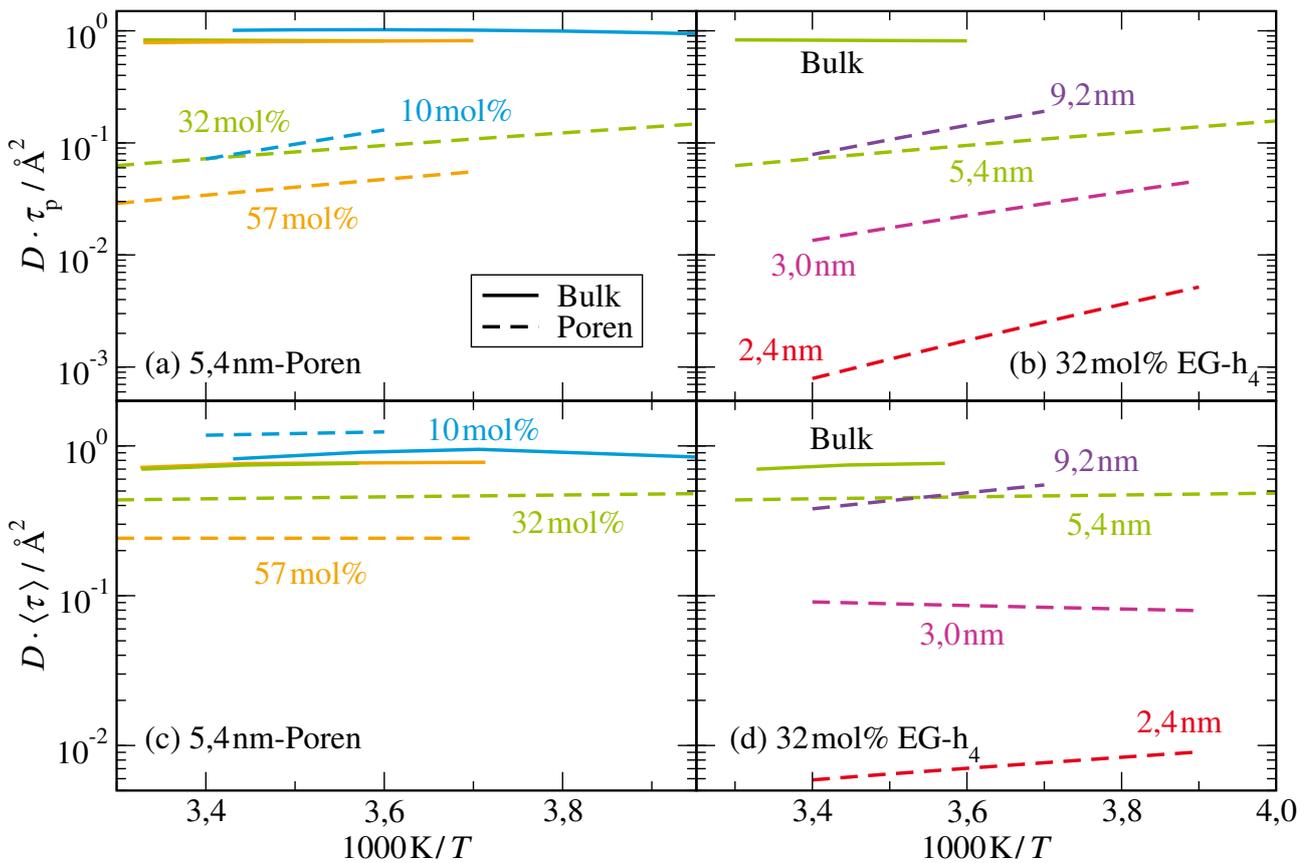


Abbildung 5.42: Überprüfung der SED-Gleichung mittels (a-b) Peak-Korrelationszeiten aus den T_1 -Minima bzw. (c-d) mittlerer Korrelationszeiten aus der Näherung bei hohen Temperaturen. Es ist jeweils der Vergleich für (a,c) die verschiedenen EG-Mischungen in den 5,4 nm-Silikaporen und für (b,d) die 32 mol% EG-Mischung abhängig vom Porendurchmesser gezeigt.

der Mischungszusammensetzung und dem Porendurchmesser in den Porensystemen, wobei die leichte Temperaturabhängigkeit höchstwahrscheinlich ein Artefakt aus den experimentellen Unsicherheiten bezüglich der Diffusionskoeffizienten ist. Insbesondere bei einer Verringerung des Porendurchmessers auf 2,4 nm verringert sich $D \cdot \langle \tau \rangle$ um etwa zwei Größenordnungen auf einen Wert von $\sim 10^{-2} \text{ \AA}^2$, was zu unphysikalisch kleinen hydrodynamischen Radien von $R_{H,2.4 \text{ nm}} < 0,2 \text{ \AA}$ führt. Das zeigt, dass der Diffusionskoeffizient zu einer gegebenen Korrelationszeit in den kleinen Silikaporen viel kleiner ist, was auf deutlich stärkere Confinementeffekte für die Translationsdiffusion als für die Rotationsdynamik hinweist. Für reines EG in den identischen Silikaporen mit $d = 2,4 \text{ nm}$ galt $D \cdot \langle \tau \rangle \approx 10^0 - 10^{-1} \text{ \AA}^2$ im gleichen Temperaturbereich, siehe Kapitel 5.1. Daher ist die Diffusion bei gleicher Porengröße relativ zur Reorientierung für EG in der wässrigen Mischung stärker verlangsamt als in der reinen Flüssigkeit, was bedeutet, dass der Effekt nicht nur Folge von Unregelmäßigkeiten der Porenstruktur sein kann.

5.2.6 Zusammenfassung

Durch die Kombination von NMR-, BDS- und DSC-Studien konnte ein umfassender Einblick in die Translations- und Rotationsdynamik wässriger EG-Mischungen im Bulk und in Silikaporen gewonnen

werden. Das dynamische Verhalten wurde über etwa zwölf Größenordnungen in der Zeit und von Umgebungstemperatur bis hin zum Glasübergang analysiert. Eine Variation der EG-Konzentration zwischen 10 und 57 mol% sowie des Porendurchmessers zwischen 2,4 und 9,2 nm verdeutlichte weitere Abhängigkeiten. Die DSC-, ^1H - und ^2H -NMR- sowie BDS-Ergebnisse zeigten übereinstimmend, dass eine partielle Kristallisation einen starken Einfluss auf die Glasdynamik wässriger EG-Mischungen hat. In den NMR-Studien an vollständig flüssigen Bulk-mischungen nahe Raumtemperatur ergab sich eine monotone, aber leicht nichtlineare Verlangsamung der Moleküldynamik mit steigender EG-Konzentration. Darüber hinaus konnte mithilfe unterschiedlich deuterierten Mischungen und der NMR-Isotopenselektivität deutlich gemacht werden, dass EG- und Wasser-Dynamiken auf sehr ähnlichen Zeitskalen ablaufen.

NMR-SFG-Diffusometrie-Studien zeigten, dass die EG-Diffusion mit Verringerung des Porendurchmessers stark verlangsamt. Insbesondere sind die Diffusionskoeffizienten bei Umgebungstemperatur in den kleinsten Silikaporen um fast drei Größenordnungen kleiner als in der Bulk-mischung. Zum Vergleich: Für reines EG und reines H_2O ,¹⁰⁹ verursachten die identischen Silikaporen eine Diffusionsverzögerung von etwa einer Größenordnung. Diese Unterschiede implizieren, dass die enorme Verlangsamung der EG-Diffusion in den eingeschlossenen Mischungen nicht auf unregelmäßige Porenformen, z. B. Einschnürungen, zurückzuführen ist, sondern eher auf einem Mischungseffekt beruht. Zum Beispiel kann eine bevorzugte Wechselwirkung der EG-Moleküle mit den Siliziumdioxidwänden Ursprung des Phänomens sein. Eine Kombination von SFG- und SGR-Studien, welche die Translations- bzw. Rotationsbewegungen (α) verknüpft, ermöglichte die Überprüfung der Stokes-Einstein-Debye-Beziehung, welche zumindest für die EG-Moleküle eingehalten wird. Allerdings waren die so erhaltenen hydrodynamischen Radien in den Mischungen signifikant größer als in reinem EG, was darauf hindeutet, dass die Mischungen unterschiedliche dynamische Heterogenität und/oder Bewegungsmechanismen aufweisen. Zusätzlich zeigten sich für die Mischungen vor allem in den kleinsten Silikaporen unphysikalisch kleine hydrodynamische Radien, was auf deutlich stärkere Confinementeffekte für die Translationsdiffusion als für die Rotationsdynamik hinweist.

Bei niedrigeren Temperaturen war die Glasdynamik der Bulk-mischungen mit verschiedenen Zusammensetzungen qualitativ unterschiedlich. Für die EG-reichen Systeme blieb das für die α -Relaxation bei Umgebungstemperatur beobachtete Nicht-Arrhenius-artige Verhalten bis zur Glasübergangstemperatur T_g unverändert. Insbesondere die Rotationskorrelationszeiten der BDS-Studien setzten die aus der SGR-Analyse erhaltenen zu niedrigeren Temperaturen gut fort, wenn der Unterschied um Faktor drei zwischen $l = 1$ (BDS) und $l = 2$ (SGR) Rotationskorrelationsfunktionen bei isotroper Rotationsdiffusion miteinbezogen wird. Außerdem stimmten die Korrelationszeiten der α -Relaxation mit den T_g -Werten der DSC-Messungen überein.

Bei EG-armen Bulk-Mischungen beeinflusst die partielle Kristallisation die α -Relaxation stark. Vor allem verursachte sie eine Verlangsamung der Flüssigkeitsdynamik und einen Übergang von nicht-Arrhenius-(fragil) zu Arrhenius-artigem (stark) Verhalten. Die verlangsamte α -Relaxation war wahrscheinlich durch einen Anstieg der EG-Konzentration in der verbleibenden flüssigen Phase nach dem Teilgefrieren bedingt. Dementsprechend zeigte sich, dass die kristalline Phase, die sich aus den verwendeten Temperaturprotokollen ergibt, überwiegend, aber nicht ausschließlich aus Wassermolekülen besteht. Darüber hinaus war zu vermuten, dass die Wechselwirkung der Flüssigkeit mit den Oberflächen der Kristalle im teilweise gefrorenen Zustand die Dynamik stark beeinflusst. Interessanterweise zeigte eine weitere BDS-Relaxation (P2) der EG-armen Mischung bei $T < T_m$ sehr ähnliche Korrelationszeiten wie Prozesse von teilweise gefrorenen wässrigen Systemen,^{44,106,179,244,245} aber nicht wie die von hexagonalem Eis. Diese Übereinstimmung zwischen verschiedenen teilweise gefrorenen Systemen implizierte einen gemeinsamen Wasserreorientierungsprozess, der durch den Kontakt mit eisähnlichen oder anderen festen Phasen und an Oberflächen verbunden ist.

Partielle Kristallisation führte auch zu einer nichtmonotonen Konzentrationsabhängigkeit der α -Relaxation der Bulk-Mischungen in bestimmten Temperaturbereichen. Explizit können EG-Mischungen, die niedrigere nominale EG-Konzentrationen als nicht gefrierende Referenzlösungen aufweisen, während des partiellen Einfrierens höhere tatsächliche EG-Konzentrationen erreichen und zeigen daher eine langsamere α -Relaxation. Dieses nicht-monotone Verhalten hielt jedoch nicht bis T_g an, da das Arrhenius-Verhalten der teilgefrorenen Lösungen zu einer schwächeren Temperaturabhängigkeit führte als das Nicht-Arrhenius-Verhalten der vollständig flüssigen Lösungen in dem hochviskosen Regime und damit zu einem erneuten Kreuzen der Korrelationszeiten von Mischungen mit unterschiedlichen nominellen EG-Konzentrationen.

Die Confinementeffekte waren für die Reorientierungsdynamik der EG-Wasser-Mischungen in den Silikaporen viel schwächer als für die Translationsdynamik. Die BDS-Ergebnisse der eingeschlossenen EG-Mischungen zeigten jedoch eine ausgeprägte dynamische Heterogenität. Speziell für die vollständig flüssigen Mischungen mit ausreichend hohen EG-Konzentrationen sind zwei Relaxationsprozesse, P1 und P2, die weitgehend unabhängig von Temperatur, Konzentration und Porendurchmesser um mehr als eine Größenordnung zeitlich voneinander getrennt sind, zu beobachten. Daher wurden P1 und P2 einer strukturellen Relaxation nahe des Porenzentrums bzw. der Porenwand zugeschrieben. Die Ergebnisse zeigten, dass das Bulkverhalten im Porenzentrum aller untersuchten Silikaporen wiederhergestellt wird, was impliziert, dass der Bereich der Wandeffekte auf den α -Prozess ~ 1 nm nicht überschreitet. Das ist konsistent mit den Ergebnissen einer Simulationsstudie an einem solchen System.¹⁵⁷ In der NMR-SGR-Analyse wurde eine leichte Abhängigkeit der Reorientierungsdynamik vom Porendurchmesser beobachtet. Der Effekt kann mithilfe eines Kern-Schale-Modell unter Berücksichtigung eines Austauschs von Molekülen zwischen den Regionen, was dazu führt, dass SGR-Experimente eine Mittelung der schnelleren Kern- und langsameren Schalendynamik untersucht, und der Abhängigkeit der Kern- und Schalenanteile vom Porendurchmesser erklärt werden.

Detaillierte Vergleiche der SGR-, BDS- und DSC-Ergebnisse für die Mischungen in den Silikaporen mit den Bulkflüssigkeiten zeigten, dass die α -Relaxation in den Nanoporen eine schwächere Konzentrationsabhängigkeit aufweist als im Bulk. Eine bevorzugte Adsorption an den inneren Oberflächen, so dass die Konzentration in großen Teilen der Pore von der nominalen abweicht, könnte diesen Effekt erklären. In Übereinstimmung mit dieser Vermutung zeigte ein Simulationsansatz einer wässrigen EG-Lösung in einer Silikapore starke Gradienten der lokalen Konzentration im Grenzflächenbereich.¹⁵⁷ Darüber hinaus wurde in früheren Studien zu anderen wässrigen Alkohollösungen ein ähnliches Argument angeführt, um eine reduzierte Konzentrationsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g in Silikaporen zu erklären.^{43,44}

Für niedrige EG-Konzentrationen zeigte sich eine einzelne verzögerte strukturelle Relaxation anstelle von koexistierenden P1- und P2-Prozessen in der BDS, wahrscheinlich bedingt durch die partielle Kristallisation, obwohl die DSC-Thermogramme keine Gefrier- bzw. Schmelzereignisse aufwiesen. Durch die teilweise Kristallisation der Mischung kann nun eine von den Wänden beeinflusste strukturelle Relaxation in engen Bereichen zwischen den Siliziumdioxidoberflächen und Eiskristalliten stattfinden. Konsequenterweise zeigte sich ein weiterer BDS-Relaxationsprozess P3, der für verschiedene teilkristalline wässrige Systeme beschrieben und auch in der entsprechend Bulk Mischung gefunden wurde, für die niedrig konzentrierte EG-Lösung in den Silikaporen.

Insgesamt zeigen die vorliegenden Ergebnisse vielfältige Confinementeffekte auf die Translations- und Rotationsdynamik von EG-Mischungen, sowie unterschiedliche Auswirkungen des partiellen Gefrierens auf die Glasdynamik. Ähnliche Phänomene sollten auch für andere wässrige Alkohollösungen auftreten. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass diese Phänomene verschiedene wichtige Auswirkungen auf ihr Verhalten bei niedrigen Temperaturen in biologischen, geologischen und technologischen Umgebungen haben.

5.3 DMSO-Wasser-Mischungen

Wässrige Mischungen von Dimethylsulfoxid (DMSO) sind aufgrund der amphiphilen Natur von DMSO weit verbreitet. Effekte auf die Dynamik der Mischung aufgrund geometrischer Einschlüsse sind jedoch für diese Flüssigkeitsgemische weniger erforscht. Da DMSO keine austauschbaren Protonen aufweist, hat diese Mischung den großen Vorteil, dass mittels der Beimischung von schwerem Wasser zu protoniertem DMSO und $^2\text{H-NMR}$ selektiv die Wasserdynamik betrachtet werden kann. Umgedreht kann mithilfe der $^1\text{H-SFG}$ -Messungen, deuteriertem DMSO und protoniertem Wasser ausschließlich die Wasserdiffusion analysiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Silikaporen auf die Wasserdynamik porengößenabhängig untersucht.[‡]

5.3.1 $^2\text{H-NMR}$ -Untersuchungen

Um die Rotationsdynamik zu untersuchen, wurden zunächst $^2\text{H-NMR}$ -Experimente an 66 mol% D_2O -DMSO- h_6 - und H_2O -DMSO- d_6 -Mischungen durchgeführt. Aufgrund dieser Deuterierungen kann mittels $^2\text{H-NMR}$ selektiv ausschließlich die Wasser- oder DMSO-Dynamik betrachtet werden. In Abbildung 5.43 sind normierte $^2\text{H-NMR}$ -Magnetisierungsaufbaukurven von (a) $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-}h_6$ bei $\sim 160\text{ K}$ und (b) $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-}d_6$ bei $\sim 270\text{ K}$ als Bulk und in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern gezeigt. Die farbigen Linien entsprechen Anpassungen der Datenpunkte mittels einer KWW- (durchgezogene Linien) bzw. zwei KWW-Funktionen (gestrichelte Linien), siehe Gleichung (3.38). Für die Wasserdynamik ist bei tieferen Temperaturen deutlich eine zweite Komponente im Magnetisierungsaufbau, welche in der Bulkflüssigkeit nicht vorliegt, zu erkennen. Da die Untersuchungen an DMSO bei mittleren und tiefen Temperaturen durch die Methylgruppenrotation dominiert wird, sind hier die höheren Temperaturen im Fokus. Bei 270 K sind deutliche Unterschiede zwischen Bulk- und Dynamik von eingeschlossenem DMSO zu sehen. Zusammen mit den Wasserergebnissen kann nun geschlussfolgert werden, dass sich beide Mischungskomponenten innerhalb der Poren befinden und es zu keiner weitreichenden Entmischung kommt.

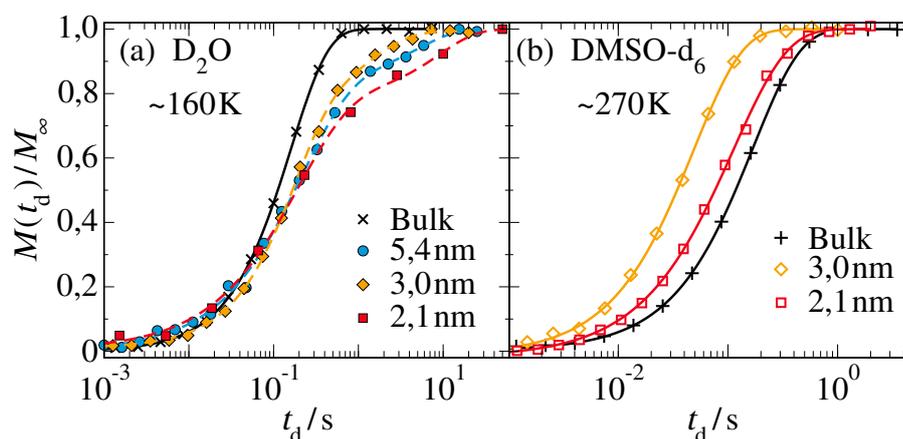


Abbildung 5.43: Normierte $^2\text{H-NMR}$ -Magnetisierungsaufbaukurven von (a) $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-}h_6$ und (b) $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-}d_6$ als Bulk und in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern bei (a) $\sim 160\text{ K}$ und (b) $\sim 270\text{ K}$. Die farbigen Linien entsprechen Anpassungen der Datenpunkte mittels einer KWW- (durchgezogene Linien) bzw. zwei KWW-Funktionen (gestrichelte Linien), siehe Gleichung (3.38).

[‡]Teile der Messungen wurden im Rahmen des Project-Proposals von Nail Karabas durchgeführt.²⁴⁸

In Abbildung 5.44 sind die aus den Anpassung der Magnetisierungsaufbaukurven erhaltenen mittleren Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ für (a) $D_2O+DMSO-h_6$ und (b) $H_2O+DMSO-d_6$ für die Bulkflüssigkeit und eingeschlossen in den Silikaporen aufgetragen. Zusätzlich sind Bulkmessungen an $D_2O+DMSO-h_6$ aus vorherigen Arbeiten ergänzt.²⁴⁹ Für die Wasserdynamik zeigt sich eine porengrößenabhängige Verlangsamung: Die Dynamik in den größten Silikaporen (5,4 nm) ist dem Bulk am ähnlichsten, hier ist das T_1 -Minimum nur minimal zu höheren Werten und Temperaturen verschoben, was auf eine etwas heterogenere und langsamere Dynamik hinweist. Außerdem ist die Hochtemperaturflanke deutlich flacher als beim Bulk, was bei ähnlichen Minima ein Zeichen teilweise verlangsamter Dynamik oder von zusätzlichen langsamen Beiträgen zur spektralen Dichte ist. Dies ist allerdings schwierig auszuwerten, da für Bulk und Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien unterschiedliche Spektraldichten angenommen werden.^{9,76,250} Die T_1 -Minima schieben für kleinere Porendurchmesser weiter zu höheren Werten und Temperaturen. Dies zeigt deutlich, dass die Wasserdynamik in den kleineren Poren noch heterogener und langsamer ist. Unterhalb von ~ 195 K erscheint in den Magnetisierungsaufbaukurven eine zweite dynamisch unterscheidbare Wasserspezies, deren $\langle T_1 \rangle$ -Werte aufgrund der geringen Signalamplitude leicht verrauscht sind und nicht von der Porengröße abzuhängen scheinen.

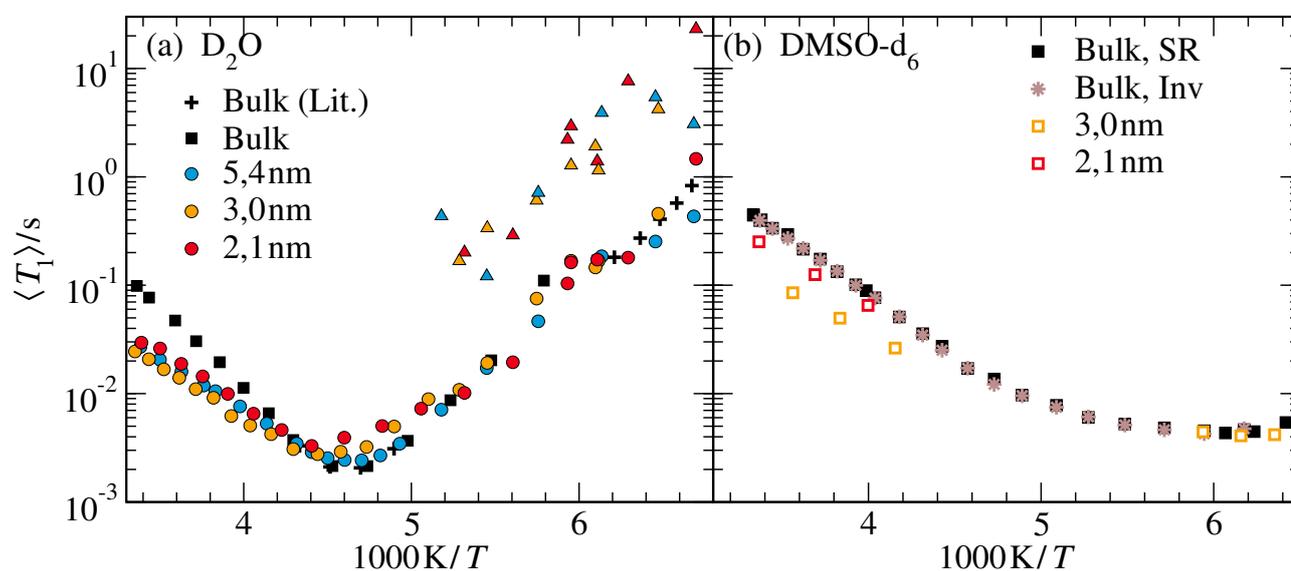


Abbildung 5.44: Temperaturabhängige mittlere 2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von (a) $D_2O+DMSO-h_6$ und (b) $H_2O+DMSO-d_6$ als Bulk (schwarze Kreuze bzw. Plus/Stern) und in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern. In den Porenproben koexistieren bis zu zwei Wasser-Spezies mit unterscheidbaren $\langle T_{1,n} \rangle$: interne Flüssigkeit (Kreise) und eine interne feste Phase (Dreiecke).

Eine vergleichbare zweite Komponente wurde bereits für reines Wasser in diesen Silikaporen gefunden und einem festkörperartigen Anteil im Poreninneren zugeordnet.^{102,106} Allerdings kann diese langsamere Spezies auch durch Moleküle an den Porenwänden oder durch die Silanolgruppen der Silikaporen nach Deuteronenaustausch verursacht werden. Da eine ähnliche zweite Stufe im Magnetisierungsaufbau auch bei Flüssigkeiten, die aufgrund ihrer Deuterierung nicht austauschen wie z. B. Ethylenglykol- d_4 , auftreten, wäre es äußerst unwahrscheinlich, dass die Silanolgruppen eine identische Dynamik aufweisen. 2H -NMR-Untersuchungen von Wasser in oberflächenmodifizierten Silikaporen zeigte aber ebenfalls eine zweite dynamisch unterscheidbare langsamere Spezies.²⁵¹

Die $\langle T_1 \rangle$ -Zeiten der DMSO-Dynamik sind in Abbildung 5.44(b) zu sehen. Die isotrope Reorientierung des Moleküls wird jedoch von der Methylgruppenrotation überdeckt, weswegen das Minimum die Methylgruppensdynamik repräsentiert. Dennoch ist bei hohen Temperaturen ein deutlicher Unterschied zwischen Bulk- und Confinementproben sichtbar, was nicht durch die Methylgruppenrotation oder DMSO außerhalb der Poren erklärbar ist. Die DMSO- d_6 -Messungen zeigen somit, dass durch die Poren keine Entmischung mit einer Komponente außerhalb der Silikaporen vorliegt.

Abschließend sind in Abbildung 5.45 die Korrelationszeiten aus der SGR-Analyse gezeigt. Um Korrelationszeiten mithilfe der T_1 -Minima der D_2O -DMSO-Systeme zu berechnen, wurde für die Bulk Mischung eine Cole-Davidson- und für die Porensysteme eine Cole-Cole-Spektraldichte angenommen. Dies ist eine weit verbreitete Annahme für Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien, insbesondere für reines D_2O .^{49,103,250}

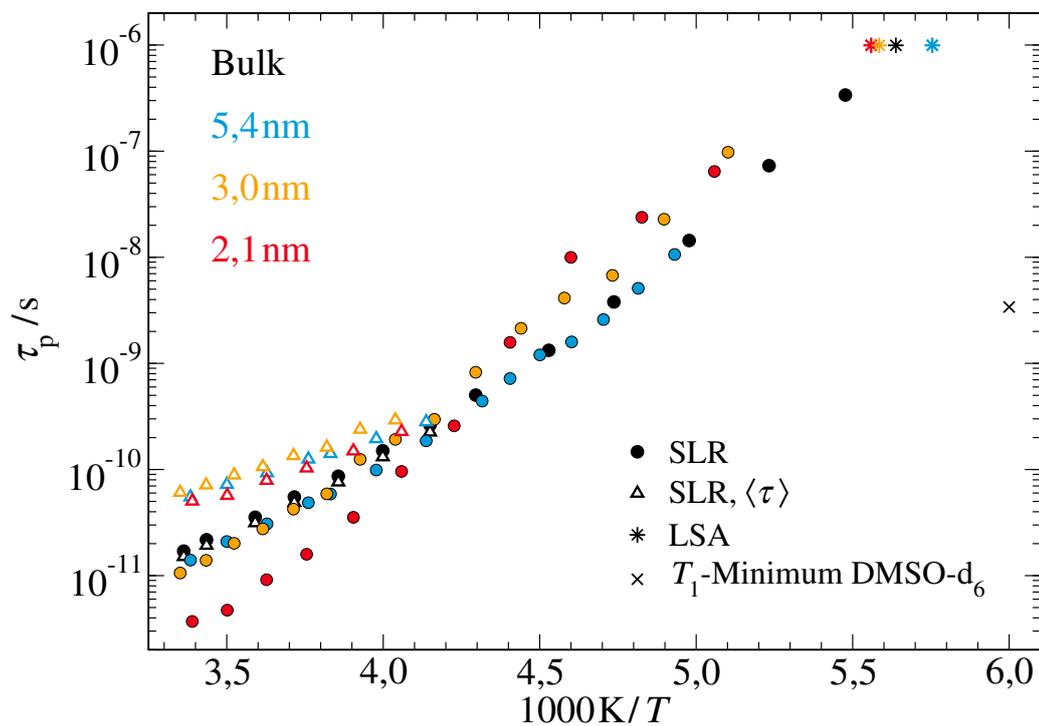


Abbildung 5.45: Temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_p aus den 2H -SGR-Analysen (Kreise) von Bulk $D_2O+DMSO-h_6$ und eingeschlossen in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern. Zum Vergleich sind die Linienformübergänge (Sterne), welche aus den um das Curie-Gesetz bereinigten Signalminima gewonnen werden, aufgetragen. Außerdem sind mittleren Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle$ (offene Dreiecke), welche mittels $T_1^{-1} \approx \frac{2}{3} \delta^2 \langle \tau \rangle$ aus den Hochtemperatur- T_1 errechnet wurden aufgetragen.

Ein Vergleich der SGR-Korrelationszeiten (Kreise) weist für die 5,4 nm-Pore auf eine bulkähnliche oder gar schnellere Dynamik bei hohen Temperaturen hin. Der Korrelationszeitenverlauf zeigt für die kleineren Silikaporen große Abweichungen zum Bulkverhalten. Das könnte allerdings gerade für die 2,1 nm-Poren aufgrund des Abknicken in der Temperaturabhängigkeit darauf hindeuten könnte, dass die Wahl der Spektraldichte ungeeignet ist, wodurch die Korrelationszeiten oberhalb des T_1 -Minimums zu kurz sind. Dies wurde für reines Ethylenglykol aufgrund der FC-Messungen, welche eine Havriliak-Negami-Spektraldichte zeigten, vermutet, siehe Kapitel 5.1.2. Für die 3,0 nm-Poren sind diese Unterschiede vor allem unterhalb von 220 K präsent. Auch die kleinen Silikaporen zeigen bei hohen

Temperaturen eine minimal (3,0 nm) oder stark (2,1 nm) beschleunigte Dynamik verglichen mit der Bulkdynamik. Die 2,1 nm-Poren weisen auch die größten Abweichungen in der Temperaturabhängigkeit auf: Bei ungefähr 225 K kreuzen die Korrelationszeiten der kleinsten Pore die des Bulks, was mit dem Temperaturbereich zusammen fällt, bei dem die 3,0 nm-Poren eine Verlangsamung im Vergleich zum Bulk aufweisen. Die Dynamik in den 2,1 nm-Poren scheint unterhalb von 225 K stärker verlangsamt als die Wasserdynamik in 3,0 nm-Silikaporen. Eine so stark unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten für die 2,1 nm-Poren wurde bereits für reines Wasser¹⁰³ und Ethylenglykol fest gestellt, siehe Kapitel 5.1. Das weist auf eine Poren- und keine Flüssigkeitencharakteristika hin.²²⁸

Neben den Peak-Korrelationszeiten τ_p , welche aus dem T_1 -Minimum mit einer gewählten Spektraldichte errechnet werden, sind auch mittlere Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ (offene Dreiecke) in Abbildung 5.45 dargestellt. Ohne die Annahme einer Spektraldichte können bei hohen Temperaturen mittels $T_1^{-1} \approx \frac{2}{3}\delta^2\langle\tau\rangle$ Korrelationszeiten bestimmt werden. Für die Bulkflüssigkeit sind diese sehr ähnlich zu den Peak-Korrelationszeiten τ_p . Für die Bulkmessungen wurde eine Cole-Davidson-Spektraldichte, welche einen Langzeit-Cutoff aufweist, genutzt. Somit ist es nicht verwunderlich, dass mittlere und Peak-Korrelationszeiten sehr nah zusammen liegen. Für die Porensysteme wurde hingegen die Cole-Cole-Verteilung mit signifikanten Langzeitbeiträgen verwendet, wodurch die mittleren Korrelationszeiten $\langle\tau\rangle$ länger als die Peak-Korrelationszeiten τ_p sind. Bei diesen Systemen sind die mittleren Korrelationszeiten fast eine Größenordnung langsamer und weisen eine viel schwächere Temperaturabhängigkeit auf, was auf eine breiter werdende Verteilung oder eine ungeeignete Spektraldichte in der Auswertung für die Peak-Korrelationszeiten hinweist.

Zusätzlich sind die Linienformübergänge, kurz LSA (Sterne), welche aus den um das Curie-Gesetz bereinigten Signalminima der SGR-Messungen gewonnen werden, aufgetragen. Diese zeigen eine Beschleunigung in den großen (5,4 nm) und eine leicht porengrößenabhängige Verlangsamung in den kleinen Silikaporen:

$$T_{\text{LSA}, 5,4 \text{ nm}} < T_{\text{LSA}, \text{Bulk}} < T_{\text{LSA}, 3,0 \text{ nm}} \approx T_{\text{LSA}, 2,1 \text{ nm}}.$$

Die Verlangsamung ist jedoch geringer als in den Korrelationszeiten aus den T_1 -Minima und alle LSA im Vergleich mit diesen etwas zu höheren Temperaturen hin verschoben.

5.3.2 ¹H-NMR-Diffusion

Neben der Rotationsdynamik können auch Translationsbewegungen mittels NMR untersucht werden: Um die Selbstdiffusion zu analysieren, bieten sich ¹H-SFG-Messungen an. Erneut können mittels geeigneter Deuterierung beide Mischungspartner selektiv betrachtet werden. Abbildung 5.46 zeigt Diffusionsabfälle von (a) H₂O+DMSO-d₆ und (b) D₂O+DMSO-h₆ in 3,0 nm-Poren bei 256 K bzw. 230 K, wobei die Silikaporen nominell voll gefüllt sind. Die Abfälle der verschiedenen Evolutions- bzw. Mischzeiten werden global mit einem Diffusionskoeffizienten D durch Formel (3.53) für die eindimensionale Diffusion angepasst (durchgezogene schwarze Linien), wodurch sich für jede Temperatur ein Diffusionskoeffizient ergibt. Eine eindimensionale Diffusion wird für die Porensysteme aufgrund der zylindrischen Geometrie der Silikaporen angenommen.¹⁰⁹ Die Anpassung mittels eindimensionaler Diffusion gibt die Messdaten auch für lange Evolutions- und Mischzeiten sehr gut wieder. Zusätzlich sind Bulkdaten, welche aufgrund fehlender geometrischer Einschränkungen mit freier Diffusion angepasst wurden, bei einer kurzen Evolutions- bzw. Mischzeit und gleicher Temperatur gezeigt, gestrichelte Linie in Abbildung 5.46. Hier zeigen sich vor allem für die Wasserdynamik große Unterschiede und es ist zu erkennen, dass die Bulkdifffusion deutlich schneller ist.

Die aus den Anpassungen erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten D für H₂O+DMSO-d₆ (gefüllte Kreise) und D₂O+DMSO-h₆ (offene Kreise) sind in Abbildung 5.47 dargestellt. Die Flüssigkeit in den 5,4 nm-Poren zeigt bulkähnliches Verhalten. Die absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten sowie

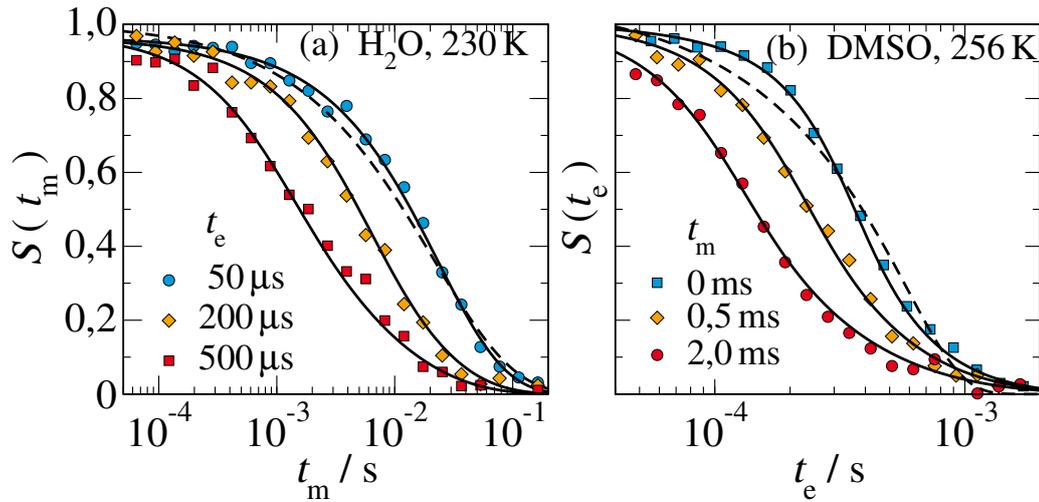


Abbildung 5.46: Ergebnisse der ^1H -SFG-Messungen von (a) $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-d}_6$ und (b) $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-h}_6$ in 3,0 nm-Poren bei 256 K bzw. 230 K. Die Abfälle bei verschiedenen Evolutions- bzw. Mischzeiten wurden global mittels Formel (3.53) angepasst, was als schwarze Linien gezeigt ist. Die gestrichelte Linie entspricht Bulkdaten bei der gleichen Temperatur und kurzen Evolutions- bzw. Mischzeiten.

deren Temperaturabhängigkeit ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Eine Verkleinerung der Porendurchmesser zeigt nun Confinement-Effekte: Die Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in den 3,0 nm-Poren sind etwa um den Faktor Drei geringer als im Bulk, weisen jedoch eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf. Wird der Porendurchmesser auf 2,1 nm verkleinert, verringern sich die Diffusionskoeffizienten weiter und die Temperaturabhängigkeit ändert sich. Bei hohen Temperaturen unterscheiden sich die Translationsdynamiken der Wasser-DMSO-Mischung in den 3,0 nm- und 2,1 nm-Poren etwa um den Faktor Fünf. Dies ändert sich jedoch mit Abkühlung und die Werte nähern sich an. Solche Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit für die kleinsten Silikaporen wurde bereits für die Korrelationszeiten der SGR-Analysen fest gestellt, jedoch in die andere Richtung. Wahrscheinlich sind diese Effekte auf eine Charakteristika der 2,1 nm-Silikaporen zurückzuführen, da solche Effekte auch für reines Wasser in diesen Poren auftrat.²²⁸ Eventuell könnte eine breite Verteilung an Porendurchmessern oder Fehler in der Synthese dazu führen.

Um die kurz- und langreichweitige bzw. Rotations- und Translationsdynamik von Bulk und geometrisch eingeschränktem Wasser in Wasser-DMSO-Mischungen zu vergleichen, wird die Stokes-Einstein-Debye-Beziehung (SED) verwendet, siehe (3.56). So konnte aus den Korrelationszeiten der SGR-Analyse für D_2O -DMSO- h_6 -Mischungen Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Diese sind als gestrichelte Linien in Abbildung 5.47 dargestellt und erlauben somit einen Vergleich der Temperaturabhängigkeiten. Für die hydrodynamischen Radien ergab sich: $R_{\text{H,Bulk}} = 2,5 \text{ \AA}$, $R_{\text{H,5,4 nm}} = 2,3 \text{ \AA}$, $R_{\text{H,3,0 nm}} = 2,2 \text{ \AA}$ und $R_{\text{H,2,1 nm}} = 0,5 \text{ \AA}$. Die hydrodynamischen Radien werden vom Bulk hin zu den kleineren Porendurchmessern immer geringer, was durch den sinkenden Bewegungsradius oder der höheren Heterogenität bedingt sein könnte. Allerdings ist zu erwähnen, dass ^1H -SFG-Messungen für die untersuchten Systeme nicht geeignet sind, um hydrodynamische Radien zu bestimmen und es sich hier lediglich um eine Abschätzung handelt. Ein Vergleich der gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten mit den aus der SGR-Analyse berechneten zeigt, dass für Wasser in der Bulk Mischung aber auch für Wasser in den 5,4 nm-Poren eine Kopplung zwischen Rotations- und Translationsdynamik vorliegt. Für die kleineren Poren weicht die Temperaturabhängigkeit leicht (3,0 nm) bzw. stark (2,1 nm) voneinander ab. Da für

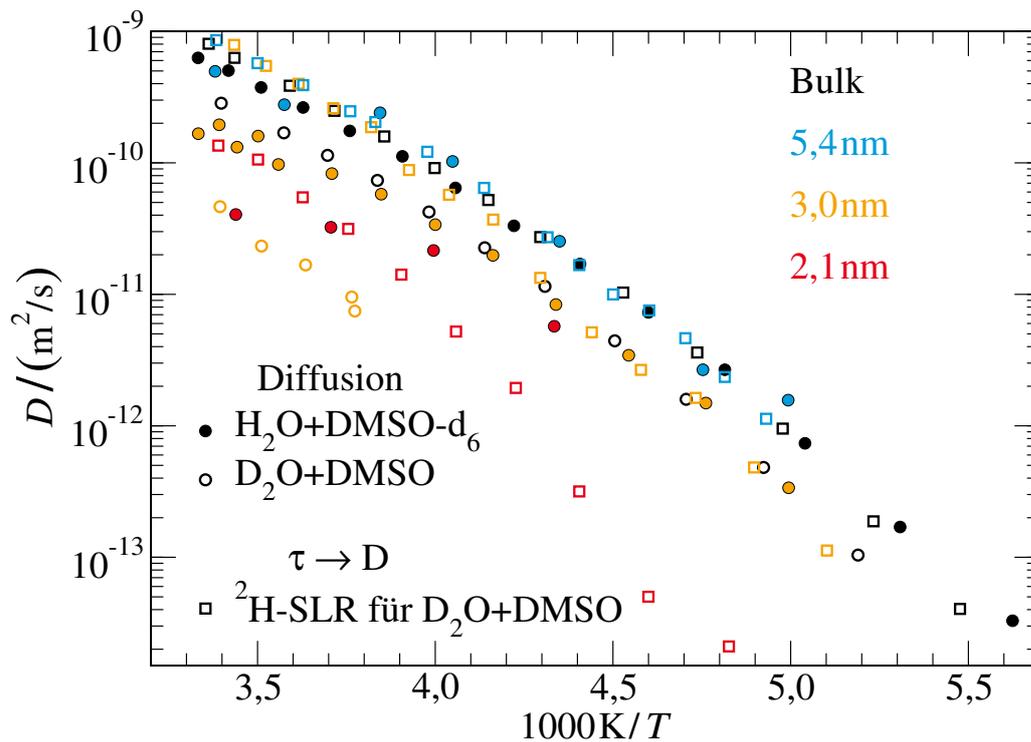


Abbildung 5.47: Temperaturabhängige Selbstdiffusionskoeffizienten D , welche aus der Anpassung der Diffusionsabfälle mittels Formel (3.51) für freie Diffusion und Formel (3.53) für eindimensionale Diffusion entsprechend erhalten wurden, von Bulk $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-d}_6$ (gefüllte schwarze Kreise) und $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO}$ (offene schwarze Kreise), sowie in verschiedenen Silikaporen eingeschlossen. Die gestrichelten Linien entsprechen Diffusionskoeffizienten welche mittels Stokes-Einstein-Debye-Gleichung aus den Korrelationszeiten der SGR-Analyse für $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-h}_6$ berechnet wurden. Die dafür genutzten hydrodynamischen Radien sind: $R_{\text{H,Bulk}} = 2,5 \text{ \AA}$, $R_{\text{H,5,4 nm}} = 2,3 \text{ \AA}$, $R_{\text{H,3,0 nm}} = 2,2 \text{ \AA}$ und $R_{\text{H,2,1 nm}} = 0,5 \text{ \AA}$.

die 5,4 nm-Poren Confinementeffekte generell eher gering sind, könnte es darauf hinweisen, dass eine solche Entkopplung durch den Einschluss in kleinere Silikaporen bedingt sein könnte. Jedoch birgt die Wahl der Spektraldichte eine gewisse Unsicherheit, worauf die Änderung der Korrelationszeitentemperaturabhängigkeit für die 2,1 nm-Poren hinweisen könnte. Bemerkenswert ist, dass ein Zusammenbruch der SED-Gleichung auch bei größeren Porendurchmessern für reines Wasser beobachtet wurde.¹⁰⁹ Der Mischungspartner DMSO könnte die Einflüsse der eingeschränkten Geometrie auf die Wasserdynamik abmildern. Ein mögliches Szenario wäre, dass sich die DMSO-Moleküle an den Porenwänden befinden und eine wasserreichen Phase im Poreninneren vorliegt. Diese partielle Entmischung könnte für die kleineren Porendurchmesser dann nicht mehr möglich sein, was den Zusammenbruch der SED-Gleichung erklären könnte.

Die Selbstdiffusion der DMSO-Moleküle wurde ebenfalls mittels $^1\text{H-SFG}$ -Messungen an $\text{D}_2\text{O-DMSO-h}_6$ -Mischungen untersucht. Im Bulk ergibt sich ein Faktor von 2,5 zwischen DMSO- und Wasserdynamik, wobei die DMSO-Dynamik langsamer ist, was aufgrund des Größenunterschieds der Moleküle nicht verwunderlich ist. Die Temperaturabhängigkeit hingegen ist sehr ähnlich, was auf eine gekoppelte Dynamik hindeutet und eine komplette Entmischung unwahrscheinlich macht. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der DMSO-Moleküle sind durch den Einschluss in den 3,0 nm-Poren stark verlangsamt (etwa

um den Faktor Neun). Das zeigt erneut, dass sich auch die DMSO-Moleküle innerhalb der Silikaporen befinden. Im Vergleich zur Wasserdynamik sind die Confinement-Effekte durch die 3,0 nm-Poren auf die DMSO-Dynamik deutlich stärker. Es könnte aber auch ein Hinweis darauf sein, dass sich die DMSO-Moleküle vermehrt an den Porenwänden aufhalten, wodurch sie häufiger mit den Poren interagieren und dadurch verlangsamt werden.

5.3.3 ^2H -STE-Messungen

Um Aufschlüsse über die Dynamik bei tieferen Temperaturen zu erhalten, wurden ^2H -STE-Messungen zunächst an der Bulkflüssigkeit und anschließend an den Porensystemen durchgeführt. In Abbildung 5.48 sind die Spin-Alignment-Messungen an der Bulkflüssigkeit (a) $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-h}_6$ und (b) $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-d}_6$ zusammen mit Anpassungen durch die Formel (3.48) mit einem Relaxationsabfall, welcher global für alle Evolutionszeiten optimiert wurde, von 143 K bzw. 153 K bis 166 K gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Korrelationsabfälle mit höheren Temperaturen zu kürzeren Zeiten schieben. Zusätzlich nehmen die Streckungsparameter zu. Bei den höchsten Temperaturen (offene Symbole) ist ein deutliches Plateau vor dem Relaxationsabfall zu erkennen. Das zeigt, dass für D_2O schon ein großer Anteil des Abfalls vor dem Messfenster statt findet und deswegen eventuell nicht die richtige Zeitkonstante ermittelt wird. Da die so ermittelten Korrelationszeiten allerdings weiterhin die Temperaturabhängigkeit der tieferen Temperaturen fortsetzen, werden sie trotzdem in der weiteren Diskussion berücksichtigt.

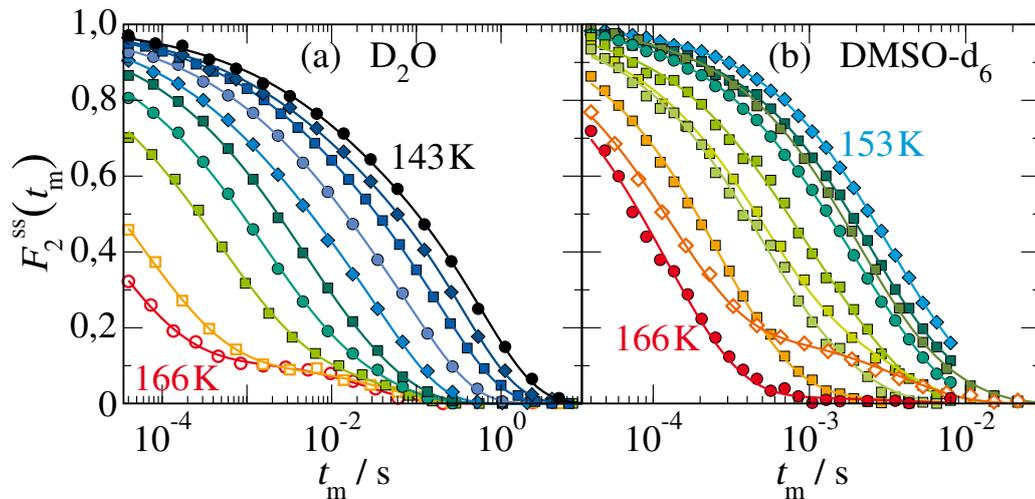


Abbildung 5.48: Normierte Korrelationsfunktion $F_2^{ss}(t_m) \approx F_2(t_m)$ von (a) $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-h}_6$ und (b) $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-d}_6$ von 143 K bzw. 153 K bis 166 K. Als Linien sind die Anpassungen mittels Formel (3.48) dargestellt.

Zusätzlich zu den SA-Messungen, wurde auch die Zeeman-Sequenz für $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-h}_6$ und $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-d}_6$ genutzt. Bei dieser Pulsfolge ist der Relaxationsabfall durch das mittels SGR messbare T_1 gegeben, wodurch weniger Fitparameter optimiert werden müssen. Die so erhaltenen Korrelationsabfälle $F_2^{cc}(t_m)$ von $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-d}_6$ sind für beispielhafte Evolutionszeiten ($5 \mu\text{s}$, $\sim 20 \mu\text{s}$, $\sim 40 \mu\text{s}$) bei 153 K, 160 K und 165 K in Abbildung 5.49(a) dargestellt. Ein Vergleich der Abfälle für die kürzesten Evolutionszeiten zeigt, dass dieser kaum temperaturabhängig ist. Wird die Restkorrelation F_∞ , welche in Abbildung 5.49(b) gezeigt ist, berücksichtigt, wird deutlich, dass diese Abfälle durch die Relaxation dominiert werden. Aufgrund der Methylgruppenrotation sind die Spin-Gitter-Relaxationszeiten deutlich verkürzt. Aus die-

sem Grund sind die Korrelationszeiten für kurze t_e , welche in Abbildung 5.49(c) aufgetragen sind, eher weniger aussagekräftig für die Gesamtdynamik. Die Korrelationszeiten laufen für lange Evolutionszeiten auf ein Plateau, dessen Wert für die jeweilige Temperatur dann in Abbildung 5.45 im Vergleich mit anderen Korrelationszeiten dargestellt ist. Die geringe Evolutionszeitabhängigkeit der Korrelationszeiten deutet auf Großwinkelsprünge hin. Die Evolutionszeitabhängigkeiten der Restkorrelation F_∞ ist für die verschiedenen Temperaturen stark unterschiedlich, was auf einen Wechsel im Bewegungsmechanismus hindeuten kann. Allerdings laufen alle F_∞ auf ein Plateau bei 0,4-0,5 für lange Zeiten. Es ist jedoch zu beachten, dass die Bestimmung der Evolutionszeitabhängigkeiten von F_∞ aufgrund der kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeiten beeinträchtigt sein kann.

Ein Vergleich, siehe Abbildung 5.49(b), mit den Ergebnisse für isotrope Reorientierung (schwarz)²⁰⁶, Drei-Platz-Sprünge (rot) und π -Flips (blau)²²⁵ zeigt, dass diese Modelle bei keiner Temperatur den Bewegungsmechanismus ausreichend wiedergeben können. Wahrscheinlich liegt eine Mischung der Bewegungsmechanismen vor. Bei der höchsten Temperatur $T = 165\text{ K}$ ist in dem Korrelationsabfall ein deutliches Plateau und durch die Normierung auf das Signalmaximum der Fitfunktion eine geringere Amplitude für lange Evolutionszeiten erkennbar.

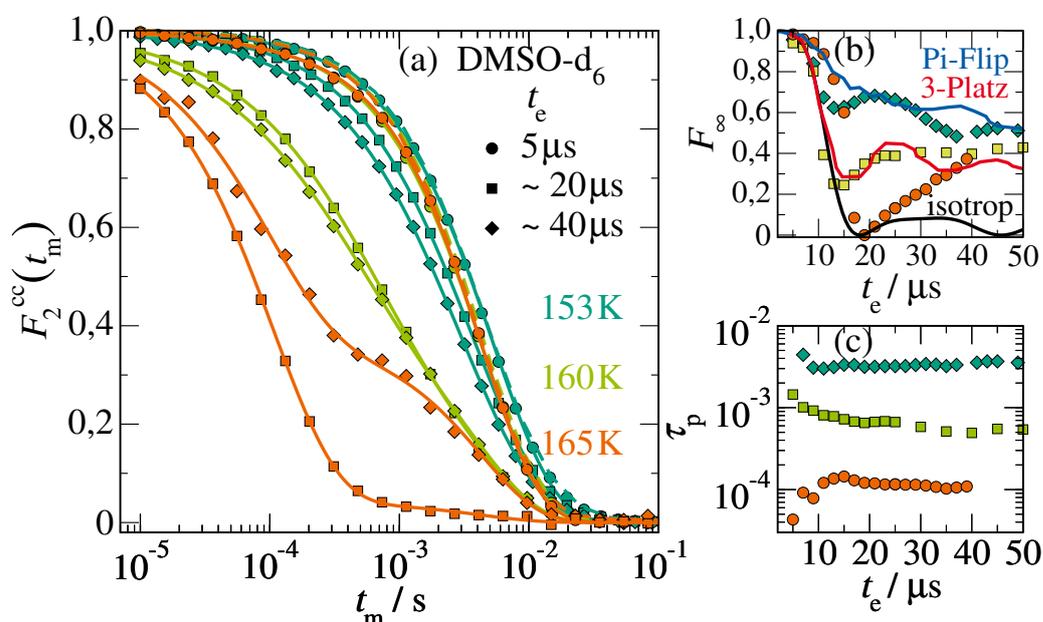


Abbildung 5.49: (a) Normierte Korrelationsfunktion $F_2^{cc}(t_m)$ von $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-d}_6$ im Bulk für beispielhafte Evolutionszeiten ($5\ \mu\text{s}$, $\sim 20\ \mu\text{s}$, $\sim 40\ \mu\text{s}$) bei 153 K, 160 K und 165 K. Als Linien sind die Anpassung mittels Formel (3.48), wobei die Relaxation (gestrichelte Linien) mit Saturation-Recovery-Messungen bestimmt wurde, dargestellt. Die aus den Anpassungen erhaltenen evolutionszeitabhängigen Fitparameter (b) F_∞ und (c) τ_p sind zusätzlich abgebildet. Um den Verlauf der F_∞ zu vergleichen sind errechnete Werte für eine isotrope Reorientierung (schwarz),²⁰⁶ Drei-Platz-Sprung- (rot) und π -Flip-Bewegungen (blau)²²⁵ ergänzt.

Diese Beobachtungen deuten daraufhin, dass eventuell schnelle Anteile der Korrelationszeitenverteilung schon zerfallen sind und die so erhaltenen Korrelationszeiten langsamer als die vorliegende Dynamik sein könnten. Außerdem steigen die Korrelationszeiten mit längeren t_e und die Restkorrelation fällt auf ein Minimum von Null, bis sie dann wieder linear ansteigen. Um zuverlässigere Aussagen über die Dynamik treffen zu können, wären insgesamt aufgrund der durch die Mittelung mit der Methylgruppenrotation kleinen Kopplungskonstante noch längere Evolutionszeiten wünschenswert gewesen. Allerdings ist durch

das Einhalten der Bedingung $t_e \ll t_m$ kein großer Spielraum für längere Evolutionszeiten.

In Abbildung 5.50 sind nun die Korrelationsfunktionen $F_2^{ss}(t_m)$ und $F_2^{cc}(t_m)$ von $D_2O+DMSO-h_6$ in 3,0 nm-Poren gezeigt. Die SA-Messungen, siehe Abbildung 5.50(a), werden für die kürzeste Evolutionszeit $t_e = 4,6 \mu s$ bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Alle Abfälle sind mit $\beta \approx 0,1$ deutlich gestreckt, was auf eine stark heterogene Dynamik hinweist. Auch ist zu erkennen, dass die Signalmaximalwerte, welche mittels Fitwerten normiert sind, abnehmen. Eine solche systematische Abnahme deutet auf schnelle Anteile der Korrelationsfunktion, welche vor der Messung bereits zerfallen sind, hin. Aus diesem Grund können die erhaltenen Korrelationszeiten bei höheren Temperaturen länger als die der Dynamik zugrunde liegenden Werte sein.¹⁸³

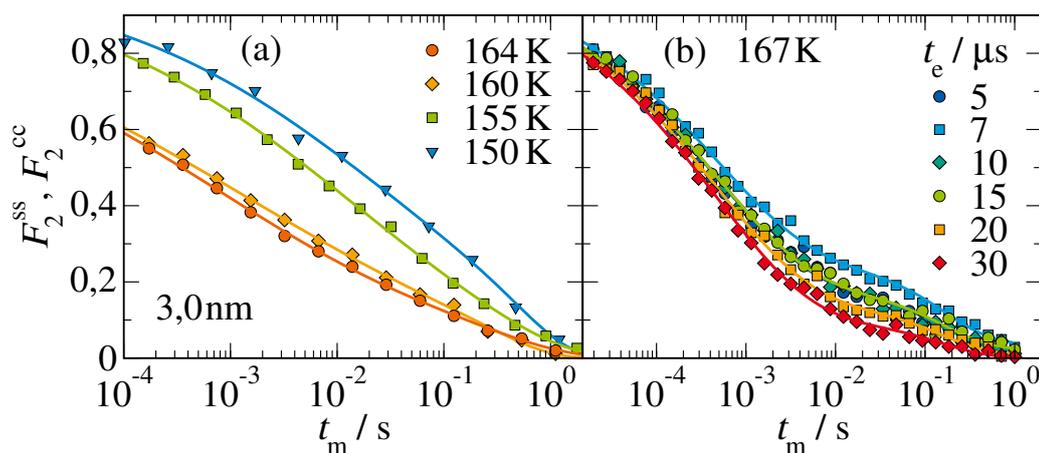


Abbildung 5.50: Normierte Korrelationsfunktion (a) $F_2^{ss}(t_m)$ bei verschiedenen Temperaturen ($t_e = 4,6 \mu s$) und (b) $F_2^{cc}(t_m)$ bei verschiedenen Evolutionszeiten ($T=167 K$) von $D_2O+DMSO-h_6$ in 3,0 nm-Poren. Als Linien sind die Anpassung mittels Formel (3.48) dargestellt

Um einen Einblick in das unterliegende Bewegungsmodell zu geben, sind bei 167 K die Korrelationsabfälle der Zeeman-Sequenz für verschiedene Evolutionszeiten in Abbildung 5.50(b) dargestellt. Da sich in den Relaxationsmessungen zwei dynamisch unterscheidbare Komponenten auflösen lassen, sind zwei Relaxationsabfälle mit den aus der SGR-Analyse vorgegeben T_1 und β_{rel} berücksichtigt. Unter der Annahme, dass die Korrelationszeiten der langsamen Wasserspezies im Relaxationsabfall verborgen sind, wird lediglich eine Korrelationszeit angepasst. Die so erhaltene Korrelationszeiten sind evolutionszeitenunabhängig. Der Streckungsparameter β nimmt mit der Evolutionszeiten zu. Deutlich ist zu erkennen, dass die Restkorrelation F_∞ mit t_e von 0,10 bis 0,18 variiert. Höhere Restkorrelation als für eine isotrope Reorientierung zu erwarteten können durch eine langsame Komponente, welche mit einem längeren T_1 zerfällt, erklärt werden. Für eine genaue Analyse des Bewegungsmechanismen ist die Punktdichte allerdings zu gering.

Die DMSO-Dynamik innerhalb der Poren wurde ebenfalls mittels Zeeman-Sequenz analysiert, siehe Abbildung 5.51. Die normierten Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ von $H_2O+DMSO-d_6$ sind für beispielhafte Evolutionszeiten $5 \mu s$, $10 \mu s$ und $30 \mu s$ bei 164 K, 164 K und 168 K in Abbildung 5.51(a) gezeigt. Es sind für alle Temperaturen die Abfälle für die längsten gemessenen Evolutionszeiten (Diamanten) dargestellt. Diese sind nahezu identisch, womit es eher unwahrscheinlich ist, dass ausschließlich die Dynamik des α -Prozesses gemessen wurde. Der Relaxationsabfall der entsprechenden SGR-Messung, als schwarze Linie abgebildet, verhindert wie bei der Bulkflüssigkeit die Beobachtung des Korrelationsabfalls für die kürzeste Evolutionszeit. Dies ist auch in der Auftragung der Restkorrelation F_∞ über die Evolutionszeiten in Abbildung 5.51(b) für alle untersuchten Temperaturen zu erkennen. Die

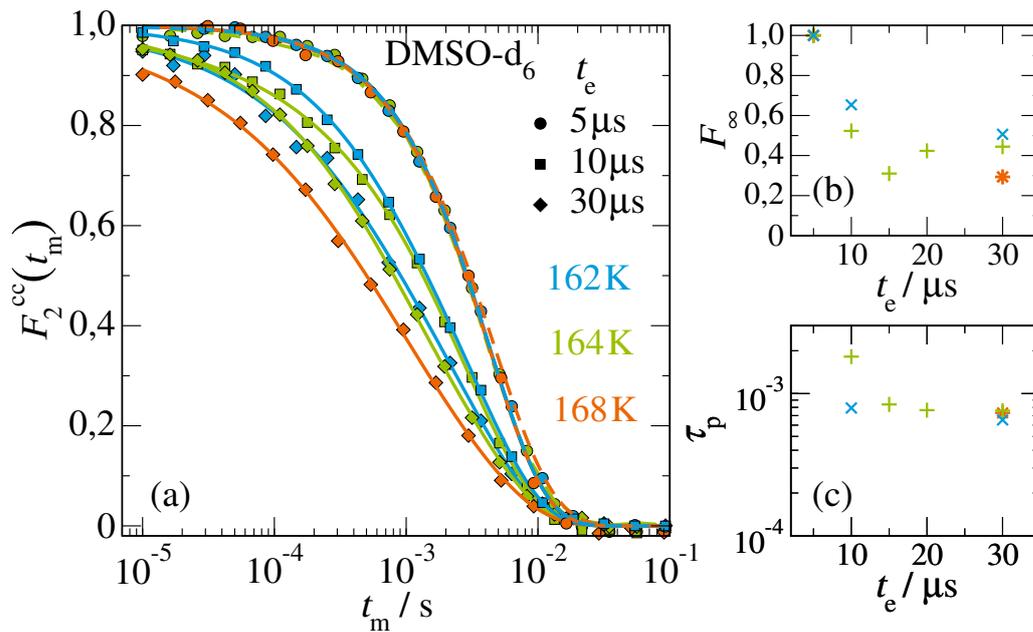


Abbildung 5.51: (a) Normierte Korrelationsfunktion $F_2^{cc}(t_m)$ von $H_2O+DMSO-d_6$ in 3,0 nm-Poren für beispielhafte Evolutionszeiten ($5 \mu s$, $10 \mu s$, $30 \mu s$) bei 162 K, 164 K und 168 K. Als Linien sind die Anpassung mittels Formel (3.48), wobei die Relaxation (gestrichelte Linien) mit Saturation-Recovery-Messungen bestimmt wurde, dargestellt. Die aus den Anpassungen erhaltenen evolutionszeitenabhängigen Fitparameter (b) F_∞ und (c) τ_p .

Restkorrelation nimmt mit längeren Evolutionszeiten ab, erreicht aber nie die Null, was erneut auf eine anisotrope Reorientierung hinweist. Abbildung 5.51(c) zeigt zusätzlich die aus der Anpassung erhaltenen Korrelationszeiten, welche weder evolutionszeit- noch temperaturabhängig sind. Dies ist auch im Vergleich der verschiedenen Korrelationsabfälle erkennbar. Die Temperaturunabhängigkeit der Korrelationszeiten und Restkorrelationen ist für die reine Flüssigkeit nicht aufgetreten und kann ein Confinementeffekt oder eine Problematik mit der genutzten Messmethode sein.

5.3.4 BDS-Untersuchungen

Im Tieftemperaturbereich wurden BDS-Messungen durchgeführt um den Temperatur- und Dynamikbereich der Untersuchungen zu erweitern. Wie die SGR-Analyse zeigt, können in diesem Temperaturbereich dynamisch unterscheidbare Wasserspezies koexistieren. Die dielektrischen Verlustspektren $\varepsilon''(\nu)$ von $D_2O+DMSO-h_6$ in 3,0 nm-Poren sind in Abbildung 5.52 dargestellt.

Abbildung 5.52(a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion. Für das Porensystem werden insgesamt vier Prozesse P1 - P4 beobachtet mit P1 als schnellsten und P4 als langsamsten Prozess. Daher können alle dielektrischen Spektren mit einer Überlagerung von bis zu vier Cole-Cole-Funktionen, siehe Gleichung (3.64), beschrieben werden. Eine Parametrisierung als Überlagerung von mehreren Cole-Cole-Prozessen hat sich bereits für andere Flüssigkeiten in geometrischen Einschränkungen bewährt.²⁵²⁻²⁵⁴ Genauer betrachtet zeigen die Relaxationsprozesse der eingeschlossenen Flüssigkeit im Vergleich zum Bulk eine Verbreiterung auf der Niederfrequenzflanke. Dieses Phänomen wird mittels Core-Shell-Modell durch langsame Moleküle an den Porenwänden erklärt.^{10,80,157}

Eine genaue Betrachtung der einzelnen Prozesse zeigt: P1 und P2 liegen nahe beieinander, sind dennoch gut trenn- bzw. analysierbar und zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Die beiden

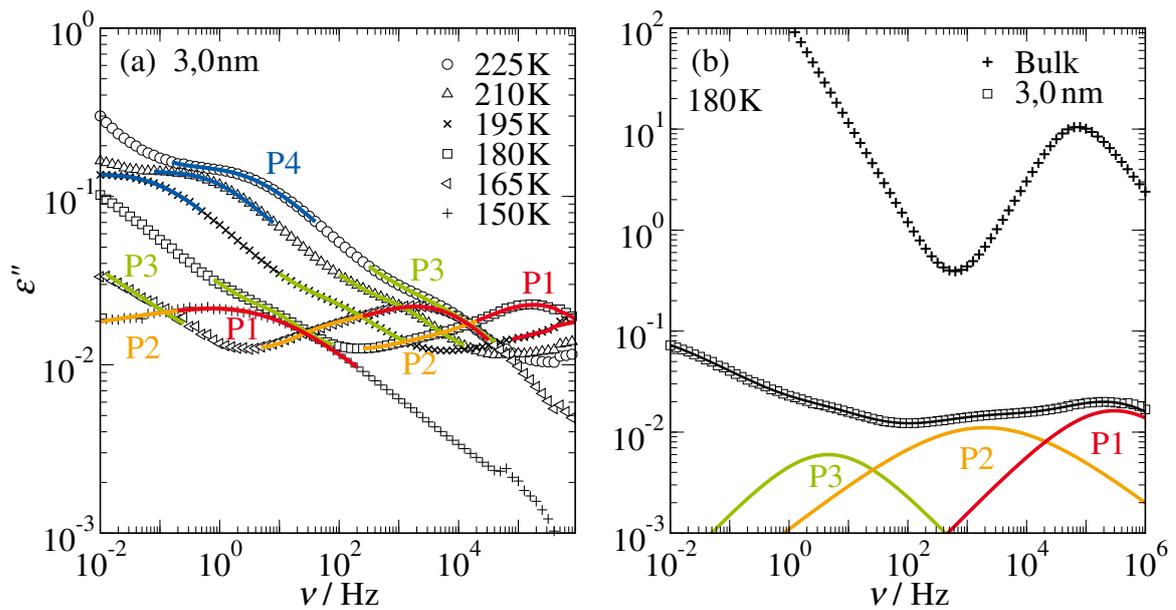


Abbildung 5.52: Dielektrische Verlustspektren $\epsilon''(\nu)$ von $D_2O+DMSO-h_6$ in 3,0 nm-Poren (a) bei verschiedenen Temperaturen und (b) bei 180 K im Vergleich zur Bulkflüssigkeit (schwarze Plus).²⁴⁹ Die schwarze Linie entspricht der gesamten Fitfunktion, siehe Gleichung (3.64) mit einer Summe aus bis zu vier CC-Funktionen und die einzelnen Cole-Cole-Prozesse P1 (rot), P2 (orange), P3 (grün) und P4 (blau) sind als farbige Linien gekennzeichnet.

niederfrequenteren Prozesse P3 und P4 liegen teilweise in der Leitfähigkeit bzw. P3 wird durch P4 verdeckt. Dennoch sind beide Prozesse klar als Schultern zu identifizieren und zu analysieren. Der langsamste Prozess P4, welcher eine hohe dielektrische Stärke aufweist und bei etwa 195 K den experimentellen Frequenzbereich verlässt, kann vergleichbar mit anderen Porensystemen auf Maxwell-Wagner-Grenzflächenpolarisation zurückgeführt werden,^{17,252} weswegen im Folgenden von einer weiteren Analyse abgesehen wird.

Im Vergleich mit den BDS-Daten der Bulkflüssigkeit,²⁴⁹ in Abbildung 5.52(b), fällt auf, dass es in den Porensystemen mehr und breitere Dielektrikprozesse als im Bulk gibt, was auf eine heterogenere Reorientierungsdynamik in den geometrischen Einschränkungen hinweist. Zusätzlich ist die dielektrische Stärke der Porenprozesse deutlich kleiner, was durch die geringere Flüssigkeitsmenge in den Porensystemen oder durch die erhöhte Heterogenität des Systems und somit der höheren Anzahl an Prozessen bedingt ist. Ein Vergleich der Dynamik zeigt, dass die Zeitskala des Bulk- α -Prozesses zwischen P1 und P2 liegt. Für die Streckungsparameter α_{cc} von P1 und P2 gilt: $\alpha_{cc,P1,P2} \approx 0,3 - 0,6$. Von ähnlich gestörter Dynamik in eingeschränkten Geometrien wurde bereits in vorherigen Untersuchungen berichtet und auf eine breite Verteilung der Korrelationszeiten zurückgeführt.^{9,14,51}

Die aus den Anpassungen der dielektrischen Spektren erhaltenen temperaturabhängigen Korrelationszeiten τ_p der Prozesse P1-P3 sind im Vergleich zum Bulk- α -Prozess²⁴⁹ in Abbildung 5.53 dargestellt. P1 zeigt eine leicht schwächere Temperaturabhängigkeit als die Bulkdynamik und ist um mindestens eine Größenordnung schneller. P2 ist bei mittleren Temperaturen etwas langsamer als der Bulkprozess, unterhalb von 160 K haben sich diese Unterschiede allerdings aufgelöst. Es ist zu vermuten, dass P1 und P2 mit der Strukturrelaxation der eingeschlossenen Flüssigkeit verbunden sind. Um die Prozesse P1 und P2 mit P3 zu vergleichen, zeigt der Einschub die Korrelationszeiten von Prozess P3 in Abhängigkeit von denen der schnelleren P1 bzw. P2 aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle Prozesse eine

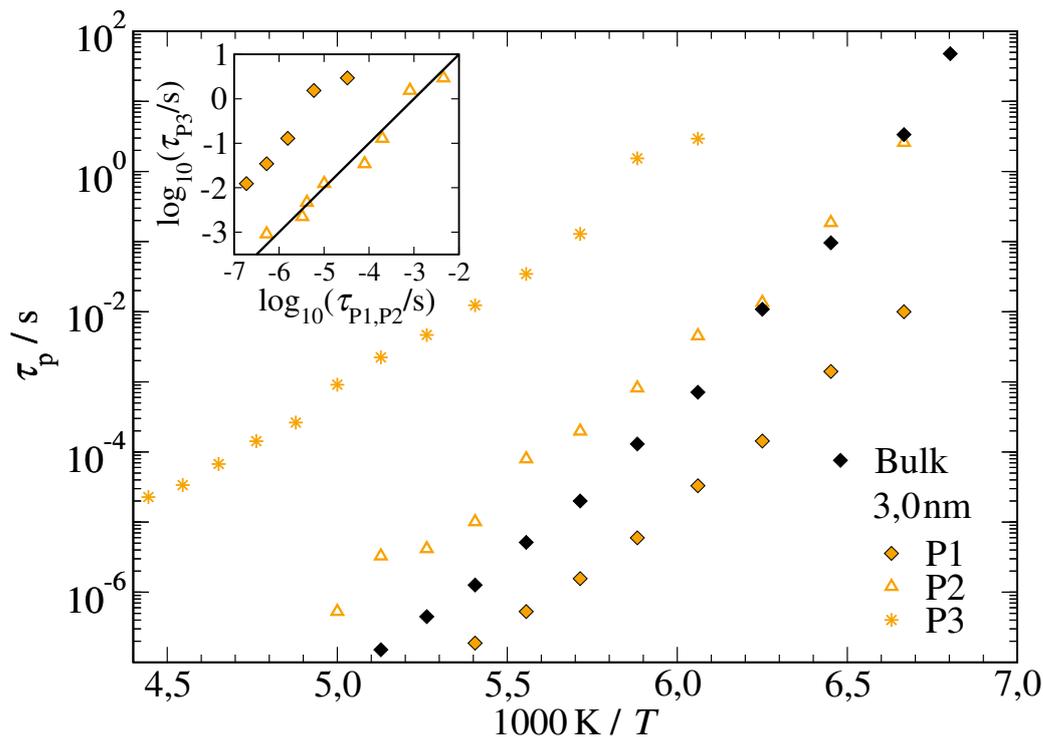


Abbildung 5.53: Temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_p der P1-P3-Prozesse aus den Dielektrikspektren von $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-}h_6$ in 3,0 nm-Silikaporen im Vergleich zum Bulk (schwarze Diamanten).²⁴⁹ Der Einschub zeigt die Korrelationszeiten von P3 (Sterne) in Abhängigkeit von P1 (gefüllte Diamanten) und P2 (offene Dreiecke), wobei die Gerade eine lineare Abhängigkeit mit $\tau_{P3}/\tau_{P1} = 10^3$ kennzeichnet.

sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit haben. Außerdem ist P3 um den Faktor 1000 langsamer als P1 (schwarze Gerade). Dieser Befund legt nahe, dass auch Prozess 3 mit der strukturellen Reorganisation innerhalb der geometrischen Einschränkungen zusammenhängt, allerdings ist seine mikroskopische Ursache aufgrund der komplizierten Interpretation der dielektrischen Spektren von inhomogenen Medien schwer fassbar.

5.3.5 Vergleich von NMR und BDS

Abschließend folgt ein Vergleich der NMR- und BDS-Ergebnisse. Dazu sind in Abbildung 5.54 die Korrelationszeiten τ_p der eutektischen Wasser-DMSO-Mischung in 3,0 nm-Silikaporen im Vergleich mit Bulkergebnissen gezeigt. Aus der BDS-Analyse an eingeschränktem $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-}h_6$ sind der Einfachheit halber nur die Prozesse P1 und P2 dargestellt. Für die Bulkflüssigkeit wurden frühere BDS-Ergebnisse an $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO-}h_6$ ergänzt.²⁴⁹ Um auch Aussagen über die Dynamik bei tieferen Temperaturen machen zu können, wurden außerdem die Korrelationszeiten aus den diversen STE-Messungen aufgetragen. Für die Untersuchungen der Bulkdynamik wurden Sin-Sin-Messungen sowohl an $\text{D}_2\text{O-DMSO-}h_6$ - (offene schwarze Quadrate) als auch an $\text{H}_2\text{O-DMSO-}d_6$ -Mischungen (schwarze Plus) durchgeführt. Im zugänglichen Temperaturbereich, welcher für die $\text{DMSO-}d_6$ -Messungen aufgrund der schnellen SG-Relaxation deutlich kleiner ist, stimmt die beobachtete Dynamik der verschiedenen Systemen überein. Somit zeigt sich auch bei tiefen Temperaturen keinerlei Entmischungen im Bulk. Den postulierten Übergang von fragilem zu starkem Verhalten der Wasserdynamik, der für reines Wasser

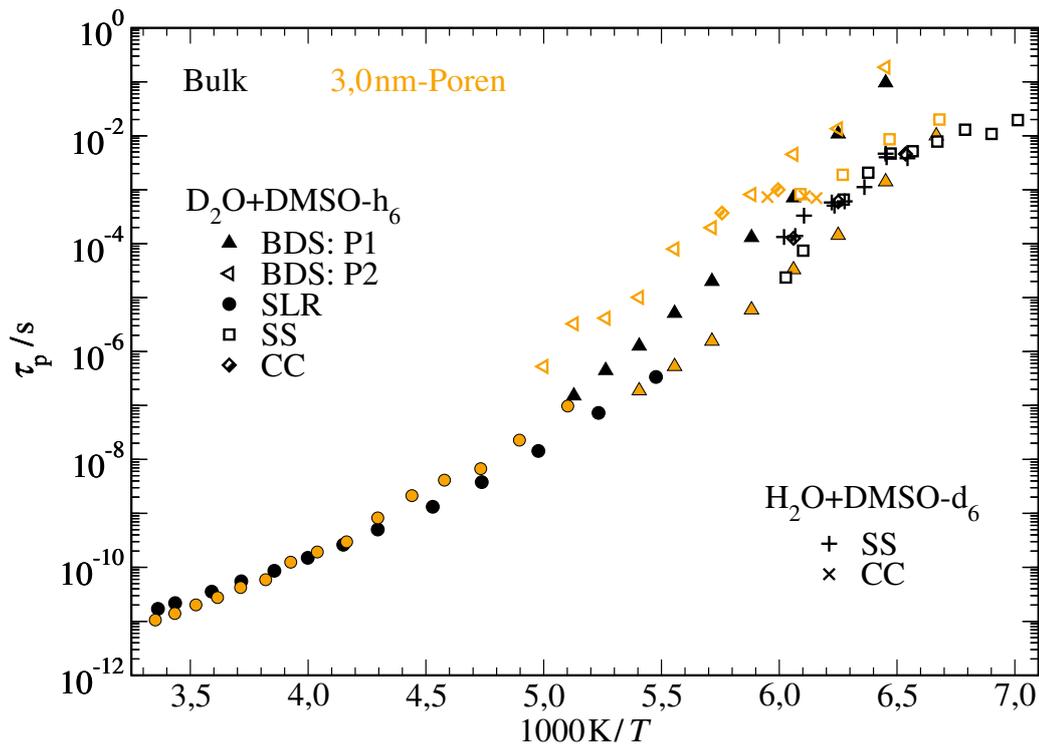


Abbildung 5.54: Temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_p von Wasser-DMSO als Bulk und in 3,0 nm-Silikaporen aus NMR- und BDS-Messungen. Der Einfachheit halber, sind nur die BDS-Prozesse P1 und P2 gezeigt. Zusätzlich sind die Korrelationszeiten aus den STE-Messungen dargestellt: Sin-Sin für D_2O (Quadrate), Sin-Sin für $DMSO-d_6$ (Plus), CC für D_2O (schraffierte Diamanten) und CC für $DMSO-d_6$ (Kreuze). Außerdem sind vorherige BDS-Messungen an Bulk $D_2O+DMSO-h_6$ ergänzt.²⁴⁹

in eingeschränkten Geometrien bei $T = 225\text{ K}$ beobachtet wurde,^{14,255,256} gibt es für die Wasser-DMSO-Mischung nicht. Um Effekte durch die verwendete Pulssequenz auszuschließen, wurden außerdem auch STE mit der Zeeman-Sequenz aufgenommen. Diese sind für die D_2O - $DMSO-h_6$ -Mischung (schwarze schraffierte Diamanten) ebenfalls in Abbildung 5.45 dargestellt. Es zeigt sich kein Unterschied in den Korrelationszeiten, womit diese im Rahmen der Messungenauigkeit weder von der verwendeten STE-Pulssequenz noch von der Deuterierung der Mischung abhängen. Für die Cos-Cos-Sequenz wurde bei einer Evolutionszeitenvariation nur eine minimale Abhängigkeit der Korrelationszeit von t_e festgestellt, wobei die Werte für die längsten Evolutionszeiten auf ein Plateau liefen und dieser Wert in Abbildung 5.45 gezeigt ist. Bei den Sin-Sin-Messungen wurde die kürzeste Evolutionszeit von $t_e = 4,6\ \mu\text{s}$ gewählt.

Zusätzlich zu den STE-Analysen der Bulkdynamik wurde auch die der Mischung in den 3,0 nm-Poren untersucht: Die Sin-Sin-Messungen an D_2O - $DMSO-h_6$ zeigen für tiefe Temperaturen eine leichte Verlangsamung in den Korrelationszeiten bei gleicher Temperaturabhängigkeit verglichen mit Bulk, was vor allem durch die deutlich gestreckteren Abfallkurven in den Poren bedingt ist. Zusätzlich wurden Sin-Sin- und Cos-Cos-Messungen an H_2O - $DMSO-d_6$ in den Silikaporen durchgeführt. Die so erhaltenen Korrelationszeiten weichen systematisch von der Temperaturabhängigkeit der Wasserdynamik in den Poren zu längeren Zeiten hin ab. Solche Abweichungen können durch einen Wechsel im Bewegungsmechanismus oder dem Erreichen der experimentellen Grenzen, welche jedoch bei deutlich

kürzeren Korrelationszeiten liegen, erklärt werden. Im Vergleich mit den BDS-Korrelationszeiten, in Abbildung 5.54, wird dieses Phänomen weiter diskutiert.

Insgesamt zeigen alle Analysen der SGR-NMR eine leichte Verlangsamung der Dynamik im Vergleich zum Bulk für die kleineren Silikaporen ($d \leq 3,0$ nm) und eine bulkähnliche oder beschleunigte Dynamik in den 5,4 nm-Poren. Aufgrund der verschiedenen zugänglichen dynamischen Bereiche überlappen SGR- und BDS-Analyse kaum. Eine Extrapolation deutet daraufhin, dass durch SGR eine mittlere Dynamik der beiden BDS-Prozesse gemessen wird. Dies könnte bezüglich der Interpretation mittels Core-Shell-Modell für die beiden BDS-Prozesse zum Beispiel bedeuten, dass P1 eine sehr schnelle Dynamik im Poreninneren und P2 verlangsamte Moleküle an den Porenwänden abbildet. Im Gegensatz dazu ist die Interpretation der SLR-Ergebnisse: Die zweite Komponente im Magnetisierungsaufbau, welche wahrscheinlich gefrorenen Anteilen entspricht, wäre somit nicht in den BDS-Messungen auflösbar oder durch P3 überdeckt, wobei dieser BDS-Prozess aufgrund seiner Temperaturabhängigkeit nicht in Frage kommt.

Die STE-Messungen an den Silikaporen-Systemen scheinen zunächst ähnlich der Dynamik von P2, wobei die STE-Korrelationszeiten dann mittig zwischen P1 und P2 liegen und bei den tiefsten Temperaturen eher von P1 dominiert zu sein scheinen. Auch hier kann die NMR nicht zwischen diesen beiden Prozessen unterscheiden und je nach Temperatur ist ein anderer Prozess dominierend. Alternativ könnten diese Ergebnisse auch durch eine Verschiebung der BDS-Korrelationszeiten um einen konstanten Faktor erklärbar sein. BDS- und SGR-Messungen untersuchen jeweils F_1 - bzw. F_2 -Korrelationsfunktionen der α -Relaxation, sodass sich die entsprechenden Korrelationszeiten je nach Reorientierungsmechanismus um den Faktor drei unterscheiden können, wobei $\tau_1 = 3 \cdot \tau_2$ für zufällige Kleinwinkelsprünge gilt.^{249,257} Dann würden die SGR- und STE-Daten in etwa zu Prozess P2 passen. Dies wird bestätigt, wenn die Bulkresultate betrachtet werden. Denn auch hier gibt es eine konstante Verschiebung zwischen NMR- und BDS-Korrelationszeiten. Allerdings weisen die Korrelationszeiten in den STE-Messungen, wenn es sich bei der vorliegenden Dynamik um Kleinwinkelsprünge handelt, eine Evolutionszeitenabhängigkeit auf, was für die wässrigen DMSO-Mischungen nicht beobachtet werden konnte.

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen für die Bulk Mischung²⁴⁹ spaltete sich ein β -Prozess vom α -Prozess nahe der Glasübergangstemperatur T_g ab. Die Eigenschaften dieses β -Prozesses sind in den Silikaporen und in der Bulk Mischung ähnlich. Darüber hinaus ähneln sie denen des universellen ν -Prozesses in verschiedenen wässrigen Systemen. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten kann der β -Prozess mit dem ν -Prozess identifiziert werden. Konsequenterweise zeigten ²H-STE-Studien, dass dieser Prozess eine D₂O-Reorientierung beinhaltet. Die beobachtete Abwesenheit von Confinementeffekten zeigt, dass der ν -Prozess eine lokalere Relaxation als der α -Prozess ist.

5.3.6 Zusammenfassung

Durch die Kombination von BDS- und NMR-Methoden konnte die Rotations- und Diffusions-Moleküldynamik, die an der glasartigen Erstarrung wässriger DMSO-Bulkmischungen und in verschiedenen Silikaporen beteiligt ist, analysiert werden. Diese Analyse war auf die eutektische Zusammensetzung, um eine gute Glasbildungsfähigkeit der Lösungen sicherzustellen, beschränkt. Sowohl die Bulkflüssigkeit als auch die eingeschlossenen Mischungen weisen die allgemeinen Eigenschaften von glasbildenden Flüssigkeiten auf. In Übereinstimmung mit dem Bulkverhalten zeigten BDS- und NMR-Messungen, dass der α -Prozess der eingeschlossenen wässrigen DMSO-Lösungen durch eine nicht-Arrhenius-Temperaturabhängigkeit und nicht-exponentielle Zeitabhängigkeit gekennzeichnet ist. Im Vergleich zum Bulk ist dieser Prozess in den Nanoporen mäßig verlangsamt und heterogener. Das zeigt sich durch ansteigende Rotationskorrelationszeiten τ und sinkende Selbstdiffusionskoeffizienten D , wenn der Porendurchmesser auf $d = 2,8$ nm verkleinert wird. Die heterogenere Dynamik des α -Prozesses bedingt verbreiterte BDS-Prozesse

I(a/b) und höhere T_1 -Minima.

Die geometrischen Einschränkungen wirkten sich auf verschiedene dynamische Modi unterschiedlich aus. In NMR-Diffusionsstudien konnte durch die Isotopenselektivität der Methode die Diffusivitäten für beide Komponenten der Mischung getrennt betrachtet werden. Die Silikaeinschlüsse bewirkten eine stärkere Abnahme der Selbstdiffusionskoeffizienten der DMSO-Moleküle als die der H_2O -Moleküle, was den Unterschied in der Mobilität der in der Bulk Mischung vorhandenen Komponenten verstärkte. Diese speziesabhängige Verlangsamung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass DMSO stärker mit den Silikawänden wechselwirkt als H_2O und/oder der Anteil der mit den Wänden wechselwirkenden Molekülen höher ist, wenn das Größenverhältnis zwischen Silikapore und Molekül kleiner ist. Die Mischungen in den Silikaporen zeigten im Gegensatz zum Bulksystem einen Zusammenbruch der SED-Beziehung, wenn die Silikaporen ausreichend klein sind. Das heißt, dass in diesen Systemen die Temperaturabhängigkeit ihrer Reorientierung und Diffusionsdynamik unterschiedlich ist. In früheren Studien wurde ein solcher SED-Zusammenbruch auch für eingeschlossenes Wasser¹⁰⁹ beobachtet, während er für Ethylenglykol oder EG-Wasser-Mischungen, siehe Kapitel 5.1 und 5.2, nicht auftrat. Die meisten der Beobachtungen zum α -Prozess von eingeschlossenen wässrigen DMSO-Lösungen können mithilfe des Kern-Schale-Modells erklärt werden. Explizit ist der Anteil schneller Moleküle in den Zentrumsregionen relativ zu dem langsamer Moleküle in den Randbereichen in Silikaporen mit kleineren Porendurchmessern geringer, was zu einer Verlangsamung des mittleren dynamischen Verhaltens führt. Darüber hinaus führen diese Mobilitätsgradienten zu einer ausgeprägteren dynamischen Heterogenität. Für Wasser-DMSO-Mischungen hat sich ein weiterer Prozess vom α -Prozess nahe der Glasübergangstemperatur T_g ab gespaltet, wobei sich die Eigenschaften dieses ν -Prozesses durch die geometrischen Einschränkungen nicht verändert hat. Dies zeigt, dass der ν -Prozess eine lokalere Relaxation als der α -Prozess ist.

5.4 Glycerin

Um Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien zu charakterisieren, ist der Vergleich zwischen Bulk und Confinement über einen großen Temperaturbereich wünschenswert. Dies ist jedoch für kristallisationsfreudige Systeme wie Wasser oder Ethylenglykol nicht möglich. Glycerin, auch ein wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeit, hingegen ist ein guter Glasbildner, was den direkten Vergleich von Bulk und Confinement ermöglicht. Die Studie an Glycerin in Silikaporen erfolgte in kooperativer Zusammenarbeit mit Max Weigler,²²⁸ weswegen in diesem Kapitel lediglich die wichtigsten Erkenntnisse für einen späteren Vergleich mit den anderen Porensystemen, siehe Kapitel 5.5, zusammengefasst werden.

5.4.1 ²H-NMR-Untersuchungen

Zunächst wird die Reorientierung der C-D-Bindungen von teildeutertem Glycerin-d₅ mittels ²H-NMR betrachtet. Mit Spin-Gitter-Relaxations(SCR)-Messungen konnten aus den Magnetisierungsaufbaukurven temperaturabhängige mittlere Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 , welche in Abbildung 5.55(a) für Bulk und Glycerin in Silikaporen mit Porendurchmessern von 2,1 nm, 2,4 nm und 2,8 nm abgebildet sind, erhalten werden. Alle untersuchten Proben weisen ein T_1 -Minimum in der Nähe von $T_{\min} = 290$ K auf. Die Temperaturen der Minima unterscheiden sich um maximal 3 K, was auf kleine Effekte durch das Confinement auf die Glycerindynamik hinweist. Diese Confinementeffekte sind porengrößenabhängig: In den kleinsten Poren (2,1 nm) scheint es keine Änderungen in den SCR-Zeitkonstanten im Vergleich zum Bulk zu geben, für die beiden größeren Porendurchmesser (2,4 nm; 2,8 nm) sind die T_1 -Minima zu längeren Relaxationszeiten und zu höheren Temperaturen hin verschoben, was auf eine breitere Korrelationszeitenverteilung $G(\log\tau_2)$ und einer langsameren Dynamik als im Bulk hinweist. Diese Verschiebung ist für die größte untersuchte Pore (2,8 nm) am deutlichsten ausgeprägt. Da die Moleküle in den kleineren Poren aufgrund der geringeren Volumina und dem höheren Oberflächenanteil allerdings stärker beeinflusst sein müssten, liegt die Vermutung nahe, dass Glycerin sich nicht oder nur zum Teil in den kleineren Silikaporen befindet.

Zusätzlich wurden, um die zugängliche Zeitskala der Bewegung von Glycerin in Silikaporen zu erweitern, STE-Messungen im Tieftemperaturbereich durchgeführt. Hierbei werden zwei Analysen betrachtet, Spin-Alignment- und Zeeman-Messungen. Mittels Spin-Alignment-Messungen wurde die langsame Reorientierung der C-D-Bindung von Glycerin in MCM-41 mit Porendurchmessern von 2,1 nm und 2,8 nm temperaturabhängig untersucht. In Abbildung 5.55(b) sind die normierten Korrelationsabfälle $F_2^{\text{ss}}(t_m)$ für die 2,8 nm- und 2,1 nm-Poren mit Evolutionszeiten von $t_e = 2 \mu\text{s}$ bei 204 K zusammen mit dem Korrelationsabfall von Bulk-Glycerin mit $t_e = 4 \mu\text{s}$ bei einer vergleichbaren Temperatur gezeigt. Der Vergleich der Korrelationsabfälle für die kleinen Poren und die Bulkflüssigkeit zeigt, dass hier keine signifikanten Unterschiede vorliegen. Im Gegensatz erscheint der Signalabfall für die größere Pore bimodal, wodurch für die Beschreibung eine erhöhte Restkorrelation F_∞^{ss} notwendig ist. Alternativ zu einer größeren Restkorrelation können die Abfälle der 2,8 nm-Poren für 210 K und 216 K unter der Annahme, dass Relaxation einen relativ geringen Einfluss hat, mit der Summe von zwei KWW-Funktionen beschrieben werden.²²⁸ Die Überlagerung zweier KWW-Funktionen ist durch eine Superposition von dynamisch unterscheidbaren Glycerin-Spezies erklärbar. Da die Korrelationsabfälle jedoch nicht eindeutig sind und für die Nutzung zweier KWW-Funktionen starke Annahmen getroffen werden müssen, wird in dieser Auswertung die Anpassung mit nur einer KWW-Funktion und der Relaxation mit $T_{1,Q}$ als freiem Parameter und $\beta_Q = 1$ präferiert, die resultierende Zeitkonstante des schnellen Abfalls wird dadurch nicht beeinflusst. Mit Gleichung (3.13) können aus diesen Werten die Peak-Korrelationszeiten τ_p berechnet werden, die in Abbildung 5.58 zusammen mit anderen NMR-

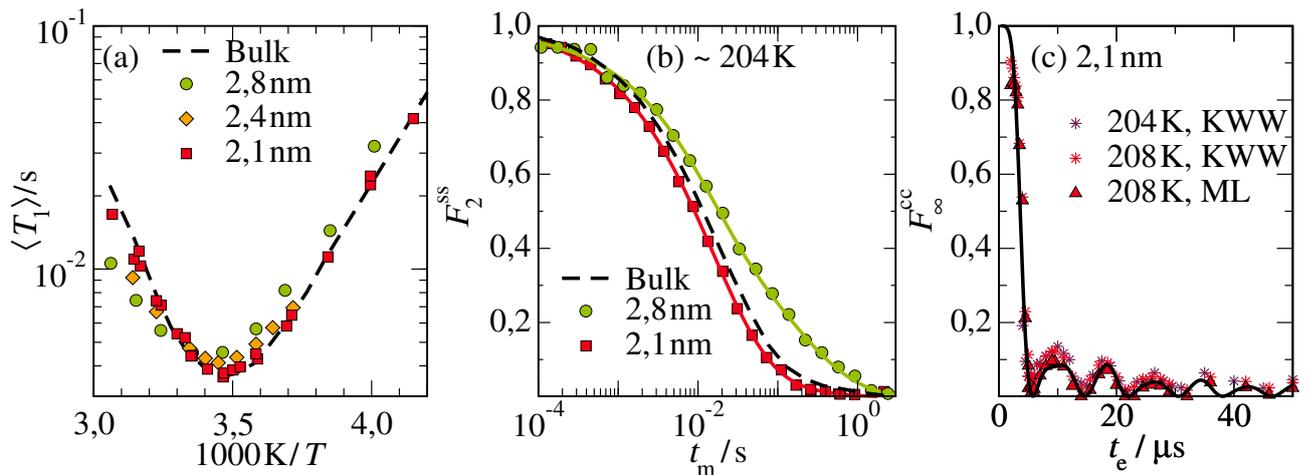


Abbildung 5.55: (a) Temperaturabhängige mittlere Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 für Bulk sowie Glycerin- d_5 in 2,8 nm-, 2,4 nm- und 2,1 nm-Poren. (b) Normierte Korrelationsabfälle F_2^{ss} bei 204 K für Bulk sowie Glycerin- d_5 in 2,8 nm- und 2,1 nm-Poren. (c) Restkorrelation F_∞^{cc} für Glycerin- d_5 in 2,1 nm-Poren bei 204 K und 208 K aus Anpassungen der Korrelationsabfälle F_2^{cc} mit ML- und KWW-Funktionen .

und BDS-Ergebnissen zu sehen sind.

Außerdem wurde mit Hilfe der Zeeman-Sequenz die Dynamik von Glycerin in der 2,1 nm-Pore auf Veränderungen des Reorientierungsmechanismus durch die geometrischen Einschränkungen im Confinement getestet. Die Korrelationsabfälle $F_2^{cc}(t_m)$ für verschiedene Evolutionszeiten t_e wurden mittels KWW- oder ML-Funktion, vgl. Kapitel 3.2.2, und einem Relaxationsterm angepasst. Die Parameter T_1 und β_{rel} wurden aus zusätzlichen Saturation-Recovery-Messungen übernommen. Beide Fit-Funktionen geben die experimentellen Daten gut wieder. Die so erhaltenen evolutionszeitabhängigen Restkorrelationen F_∞^{cc} sind in Abbildung 5.55(b) für 204 K und 208 K zusammen mit errechneten Werte für isotrope Reorientierung (siehe Gleichung (3.48)) dargestellt. Im Vergleich mit den errechneten Ergebnissen zeigen die mittels MLF-Anpassung erhaltenen experimentellen Werte eine sehr gute Übereinstimmung, wohingegen die aus der KWW-Anpassung erhaltenen Ergebnisse systematisch etwas oberhalb liegen. Trotz dieser kleinen systematischen Abweichungen zeigt die Evolutionszeitenabhängigkeit der Restkorrelation unabhängig von der verwendeten Fitformel eine isotrope Reorientierung der CD-Bindung der Glycerinmolekülen in den 2,1 nm-Poren, was auch dem Verhalten im Bulk entspricht und erneut keine Confinementeffekte in den kleinen Poren zeigt, was auch durch die Untersuchung der erhaltenen Korrelationszeiten und einem Vergleich mit RW-Simulationen bestätigt wird.²²⁸

5.4.2 BDS-Untersuchungen

Um weitere Aussagen über die Glycerindynamik machen zu können, wurden außerdem Dielektrikmessungen an Glycerin- d_5 in Silikaporen mit 2,1 nm und 2,8 nm Porendurchmessern durchgeführt. Durch den Vergleich mit NMR-Ergebnissen an denselben Poren und Literaturdaten zeigte sich, dass für Dielektrikmessungen die Probenpräparation von essentieller Bedeutung ist. Die Proben mit dem Namenszusatz *Ar* wurden unter Argonatmosphäre gemischt und in die Dielektrikmesszellen gefüllt. In einem vorherigen Präparationsdurchgang waren die Silikaporen während des Befüllens und Umfüllens an der Luft, wie es auch für die NMR-Proben üblich war, wobei die NMR-Röhrchen eine kleinere

Öffnung aufweisen und deutlich schneller luftdicht verschlossen waren. In Abbildung 5.56 ist der dielektrische Verlust ϵ'' von Glycerin- d_5 in 2,1 nm- und 2,8 nm-Silikaporen für beide Präparationsweisen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Strukturrelaxation jeweils im Temperaturbereich von 185 K bis 240 K das experimentelle Frequenzfenster durchläuft. Ein Vergleich der beiden Präparationsweisen verdeutlicht, dass die Präparation an Luft die dielektrische Stärke erhöht (die Kurven sind auf der y-Achse nach oben verschoben) und die Dynamik beschleunigt, was sich durch eine Verschiebung zu höheren Frequenzen zeigt. Beide Beobachtungen deuten daraufhin, dass durch die hohe Hygroskopizität des Glycerins und/oder der Silikaporen ein nicht vernachlässigbarer Anteil Wasser aus der Umgebungsluft aufgenommen wurde. Zusätzlich ist die skalierte Bulkmesung bei 210 K gezeigt.¹⁷⁹ Es ist deutlich zu erkennen, dass der Hauptprozess der unter Argon-Atmosphäre präparierten Porensysteme eine bulkähnliche Dynamik aufweist, jedoch in der Form stark abweicht. Für die an Luft präparierten Systeme hingegen sind die Maximapositionen zu höheren Frequenzen hin verschoben. Dieser Effekt ist in der 2,1 nm-Pore stärker ausgeprägt als für die größeren Poren. Insgesamt weist die spektrale Form in den Porensystemen stark von einem Cole-Davidson, welcher zur Anpassung der Bulkdaten verwendet wurde, ab. Diese Verbreiterung ist charakteristisch für Porensysteme und deutet auf eine heterogenere Dynamik hin.

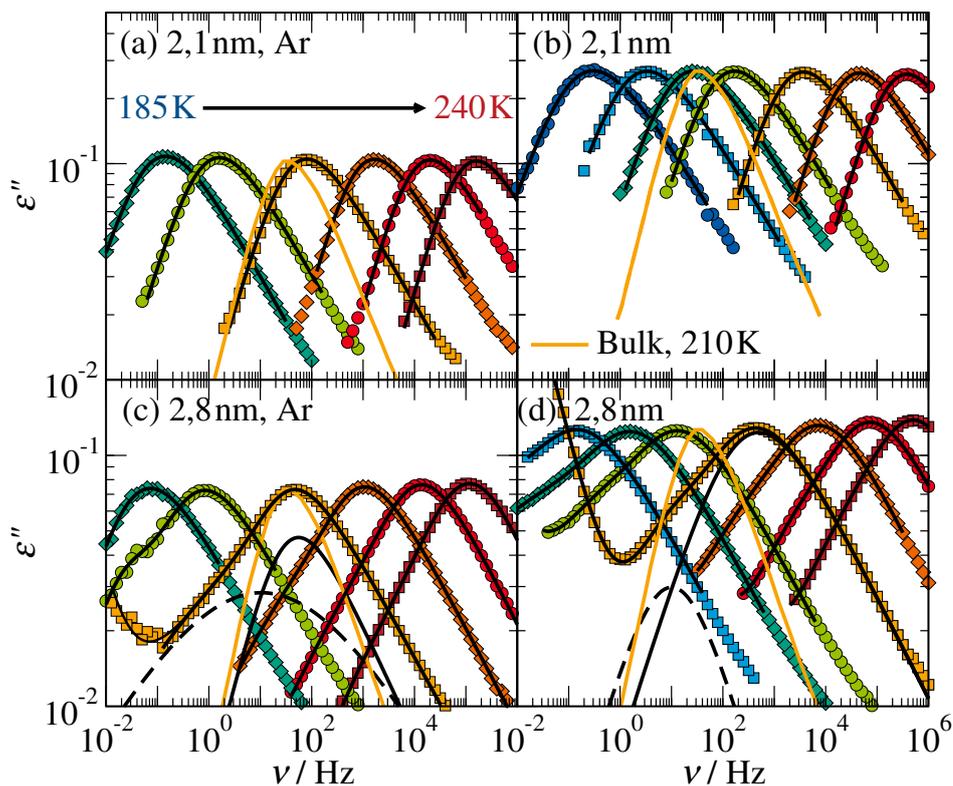


Abbildung 5.56: Temperaturabhängige dielektrische Spektren ϵ'' von Glycerin- d_5 in 2,1 nm-Silikaporen (a) unter Argon-Atmosphäre und (b) an Luft präpariert, und in 2,8 nm-Silikaporen (c) unter Argon-Atmosphäre und (d) an Luft präpariert. Die schwarzen Linien entsprechen den Anpassungen mit einer Havriliak-Negami-Funktion für die 2,1 nm- bzw. einer HN- und einer Cole-Cole-Funktion für die 2,8 nm-Poren, was für 210 K (orange Quadrate) durch die Einzelfunktionen verdeutlicht ist (HN- als durchgezogene Linie, CC-Funktion als gestrichelte Linie). Zusätzlich ist als orange Linie jeweils die skalierte Bulkmesung bei 210 K gezeigt.¹⁷⁹

Die spektrale Form der dielektrischen Kurven kann für die 2,1 nm-Pore mittels einer Havriliak-Negami-Funktion, siehe Gleichung (3.64), sehr gut beschrieben werden. Für den größeren Porendurchmesser wird zur Beschreibung der Niederfrequenzflanke eine zusätzliche Cole-Cole-Funktion benötigt. In Abbildung 5.56 sind für 210 K die Einzelkurven zur Verdeutlichung gezeigt. Dieser langsame Signalanteil ist in seiner dielektrischen Stärke unbeeinflusst durch die Präparationsweise, weswegen er in der unter Argon-Atmosphäre präparierten Probe einen höheren Signalanteil hat. Eine verlangsamte Komponente in den 2,8 nm-Poren bestätigt die angenommene Überlagerung von zwei dynamisch unterscheidbaren Magnetisierungsanteilen bei den STE-Messungen, welche aber aufgrund der Uneindeutigkeit in den Daten im Fit ignoriert wurde. Ähnliche Effekte wurden bereits für andere Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien nachgewiesen und mit einer langsameren Randschicht erklärt.^{11,17,258}

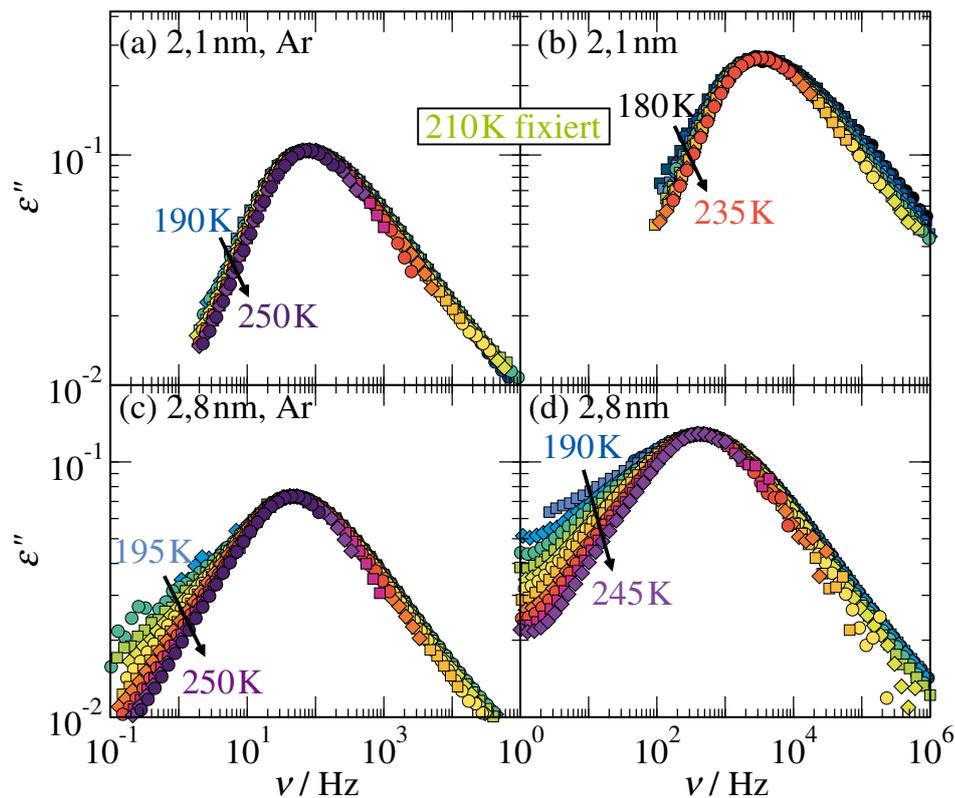


Abbildung 5.57: Dielektrische Masterkurven: In x-Richtung auf die 210 K-Kurve verschobene Spektren ϵ'' von Glycerin- d_5 in 2,1 nm (a, b) und in 2,8 nm Silikaporen (c, d) jeweils unter Argon (a, c) und Luft (b, d) präpariert.

Ein Vergleich der unter Argon-Atmosphäre präparierten Proben zeigt, dass die Form des Hauptprozesses kaum vom Porendurchmesser abhängt und durch nahezu identische HN-Funktionen beschrieben werden kann. Dies deutet auf eine durch das Confinement unbeeinflusste Komponente entweder in der Porenmitte oder außerhalb der Pore hin. Eine genauere Betrachtung der Maxima, welche für die Korrelationszeitenbestimmung ausgewertet werden, zeigt, dass die Dynamik in den kleineren Poren minimal schneller und damit bulkähnlicher ist. Außerdem kann der zusätzliche langsame Prozess auf der Niederfrequenzflanke, welcher einer langsamen Randschicht zugeordnet werden kann, nur bei der größeren Pore beobachtet werden. All dies scheint zusammen mit der SGR- und STE-Analyse daraufhin zu deuten, dass sich das Glycerin in der kleinen Pore größtenteils oder komplett außerhalb der Pore befindet. Aufgrund der Verbreiterung des dielektrisch Prozesses der 2.1 nm-Poren im Vergleich

zum Bulk kann jedoch ausgeschlossen werden, dass sich die komplette Flüssigkeit außerhalb der Pore befindet.

Um die Gültigkeit der Frequenz-Temperatur-Superpositionsprinzip zu überprüfen, wurden alle dielektrischen Spektren auf der ν -Achse verschoben und auf die fixierte Messung bei 210 K geschoben, was in Abbildung 5.57 für alle untersuchten Proben gezeigt ist. Die sogenannten Masterkurven verdeutlichen, dass für die 2,1 nm-Poren keine temperaturabhängigen Formveränderungen der dielektrischen Spektren vorliegen und die Breite des HN-Prozesses für alle untersuchten Proben in guter Näherung über den gesamten Temperaturbereich konstant ist, was für die 2,8 nm-Poren vor allem an der Niederfrequenzflanke sichtbar ist. Ferner deuten die Masterkurven der 2,8 nm-Poren auf eine Temperaturabhängigkeit des zusätzlichen niederfrequenten Prozesses hin. Eine Frequenz-Temperatur-Superposition wird hauptsächlich für α -Prozesse einfacher Flüssigkeiten beobachtet, wohingegen langsamere Prozesse üblicherweise eine komplexere Temperaturabhängigkeit zeigen.²⁵⁹ Die erfüllte Frequenz-Temperatur-Superposition in der kleinen Pore könnte erneut daraufhin weisen, dass großteils Bulkdynamik vorliegt, d.h. das Glycerin befindet sich nur teilweise oder gar nicht in den 2,1 nm-Poren.

5.4.3 Vergleich der Korrelationszeiten

Um abschließend alle Analysen miteinander und mit Literaturdaten vergleichen zu können, sind in Abbildung 5.58 die temperaturabhängigen Maximumkorrelationszeiten τ_p dargestellt. Für die NMR-Analyse hat eine weitere Präparation unter Argon-Atmosphäre gezeigt, dass die zuvor präparierten Proben keinen signifikanten Wasseranteil aufgenommen haben. Aus diesem Grund sind diese NMR-Messungen zusammengefasst mit den BDS-Proben, welche unter Argon-Atmosphäre hergestellt wurden und tragen keinen Zusatz. Die BDS-Probencharge, welche an Luft präpariert wurde und starke Abweichungen zu den NMR- und BDS-Ergebnissen zeigt, wird im Folgenden mit dem Zusatz „nass“ versehen.

Um aus den Spin-Gitter-Relaxationszeiten Korrelationszeiten zu erhalten, wurde eine Cole-Cole-Spektralform angenommen und nur die Werte um das T_1 -Minimum ausgewertet, um den Einfluss der genutzten Spektraldichte zu minimieren. Zusätzlich wurden aus den Hochtemperatur-Relaxationszeiten mittels $T_1^{-1} \approx \frac{2}{3}\delta^2\langle\tau\rangle$ mittlere Korrelationszeiten berechnet, die unabhängig von der gewählten Spektraldichte sind. Die Ergebnisse stimmen mit denen aus der Auswertung des T_1 -Minimums überein, was daraufhin deutet, dass keine Verteilung der Relaxationszeiten vorliegt. Das ist im Allgemeinen unerwartet für eingeschlossene Flüssigkeiten und zeigt wie marginal die Confinementeffekte für Glycerin in Silikaporen sind. Für alle untersuchten Systeme passen die Korrelationszeiten aus den verschiedenen Methoden sehr gut zusammen und zeigen eine für Glasbildner typische Vogel-Fulcher-Tamann-Temperaturabhängigkeit.

Ein Vergleich der Proben, bei denen die mögliche Adsorption von Wasser aus der Umgebungsluft keine Rolle spielt, mit Bulksystem zeigt, dass die Rotationsdynamik abgesehen von der Verbreiterung des BDS-Prozesses über den kompletten Temperaturbereich nicht oder nur minimal durch das Confinement beeinflusst ist. Für die 2,8 nm-Poren sind die Korrelationszeiten beider dielektrischer Prozesse aufgetragen. Der schnellere Hauptprozess zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Bulkdaten,¹⁷⁹ wohingegen der langsamere Cole-Cole-Prozess um knapp eine Größenordnung langsamer ist.

Eine Auswertung der STE-Messungen mittels zwei Korrelationszeiten zeigt eine Übereinstimmung beider Prozesse mit SLR- und BDS-Korrelationszeiten.²²⁸ Für die 2,1 nm-Pore zeigen sich nur sehr geringe Abweichungen zur Bulkdynamik, was erneut darauf hindeutet, dass sich keine ausreichende Menge Glycerin innerhalb der Poren befindet.

Zusätzlich sind Literaturdaten von Glycerin in MCM-41-Poren aufgetragen: BDS-Untersuchungen an einer 2,1 nm-Pore³⁴ und NMR-Analysen von Glycerin in 2,8 nm-Poren⁹ zeigen eine signifikante porengößenabhängige Beschleunigung der Dynamik im Vergleich zur Bulkflüssigkeit, was zunächst

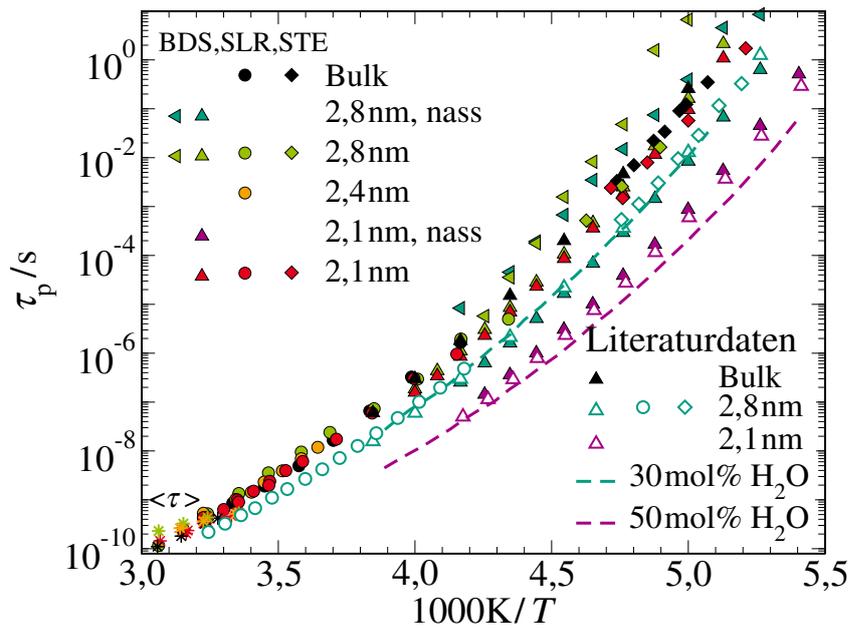


Abbildung 5.58: Temperaturabhängige Maximumkorrelationszeiten τ_p der BDS- und NMR-Analyse von Glycerin- d_5 in 2,8 nm-, 2,4 nm- und 2,1 nm-Poren im Vergleich zu Bulk. Für einen Literaturvergleich sind außerdem Dielektrikergebnisse an Glycerin im Bulk¹⁷⁹ und in 2,1 nm-Poren³⁴ sowie Wasser-Glycerin-Mischungen¹⁷⁹ gezeigt. Zusätzlich sind ²H-NMR-Daten von Glycerin- d_5 in 2,8 nm-Silikaporen dargestellt.⁹ Zur besseren Übersicht ist außerdem ein VFT-Fit (schwarze Linie), siehe Gleichung (2.1), an die Bulkergebnisse angepasst.

als Confinement-Effekte interpretiert wurde. Dies kann nun mit Hilfe der hier vorliegenden präparations sensitiven Analyse widerlegt werden: Die an Luft präparierten Messungen an den 2,1 nm- und 2,8 nm-Poren (in Abbildung 5.58 mit dem Zusatz „nass“ versehen) entsprechen den Literaturdaten und die zuvor schon gemessene Beschleunigung kann nun anhand des Vergleichs mit binären Wasser-Glycerin-Mischungen¹⁷⁹ durch Wasseradsorption aus der Umgebungsluft erklärt werden. Durch diese Abschätzung wird deutlich, dass bei der 2,8 nm-Probe eine Wasserkonzentration von 30 mol% und bei der 2,1 nm-Probe sogar ein Wasseranteil von 50 mol% vorliegen könnte.

Zusammengefasst bedeutet dies, dass zuvor an Glycerin gemessene Confinement-Effekte auf die hohe Hygroskopie der Silikaporen und des Glycerins im Zusammenspiel mit dem deutlichen Einfluss auf die Glycerindynamik von kleinen Wasserkonzentrationen zurückzuführen sind. Aufgrund der Molekülgröße scheint Glycerin für eine Analyse in Silikaporen mit einem Porendurchmesser kleiner als 2,8 nm nicht geeignet zu sein. Oberhalb dieser kritischen Porengröße befindet sich eine ausreichende Menge Glycerinmoleküle innerhalb der Poren, sodass Effekte auf die Dynamik messbar sind: Eine verlangsamte Glycerinphase an den Porenwänden zusammen mit einer bulkartigen Phase in der Porenmitte oder eine verlangsamte Glycerinphase im Poreinneren zusammen mit Bulkglycerin außerhalb der Pore ist möglich.

5.4.4 Zusammenfassung

Durch die Untersuchungen an Glycerin in Silikaporen konnte ein bestehender Widerspruch in der Literatur aufgelöst werden: Molekulardynamische Simulationen zeigten längere Relaxationszeiten und signifikante Verbreiterungseffekte.¹²⁷ Im Gegensatz dazu wurde mittels dielektrischer Spektroskopie

eine Beschleunigung der strukturellen α -Relaxation von Glycerin in Silikaporen ermittelt.^{9,33,34} Mittels NMR- und dielektrischer Spektroskopie wurde die Abhängigkeit der Korrelationszeiten von dem Wasserstoffbrückenbindungssystemen Glycerin in Silikaporen abhängig vom Porendurchmesser über einen breiten Temperaturbereich analysiert. Die Probenvorbereitung eines so hygroskopischen Systems wie Glycerin in Silikaporen hat einen großen Einfluss auf die experimentelle Beobachtungen. So konnte mittels Präparation unter Umgebungsatmosphäre zuvor beobachtete Beschleunigungen der Korrelationszeiten von Glycerin in Silikaporen im Vergleich zur Bulkdynamik reproduziert werden. Mittels Präparation unter Argonatmosphäre zeigten sich minimale Confinementeffekte wie eine leichte Verlangsamung der Dynamik und eine Verbreiterung der Dielektrikspektren für die größeren Silikaporen (2,8 nm).

Für die kleineren Nanoporen mit einem Porendurchmesser von 2,1 nm konnte die Analyse eine bulkartige Dynamik im kompletten Temperaturbereich feststellen, was daraufhin deutet, dass sich der Großteil der Flüssigkeit nicht in der Pore befindet.

5.5 Vergleich der Porensysteme

Es wurden verschiedene wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten in MCM-41- und SBA-15-Silikaporen untersucht. Insgesamt konnte so ein Porendurchmesserbereich von 2,1 nm bis 9,2 nm analysiert werden. Bei allen Porensystemen haben sich in der Dielektrik zwei Prozesse gezeigt, die jeweils eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Der schnellere Prozess zeigte eine bulkartige Dynamik und wurde als P1 bezeichnet. P2 hingegen war um etwa eine Größenordnung verlangsamt. Mithilfe des Kern-Schale-Modells wurden die Prozesse P1 und P2 jeweils einer bulkähnlichen Phase im Porenzentrum und einer dynamisch langsameren wandadsorbierten Schicht zugeordnet.

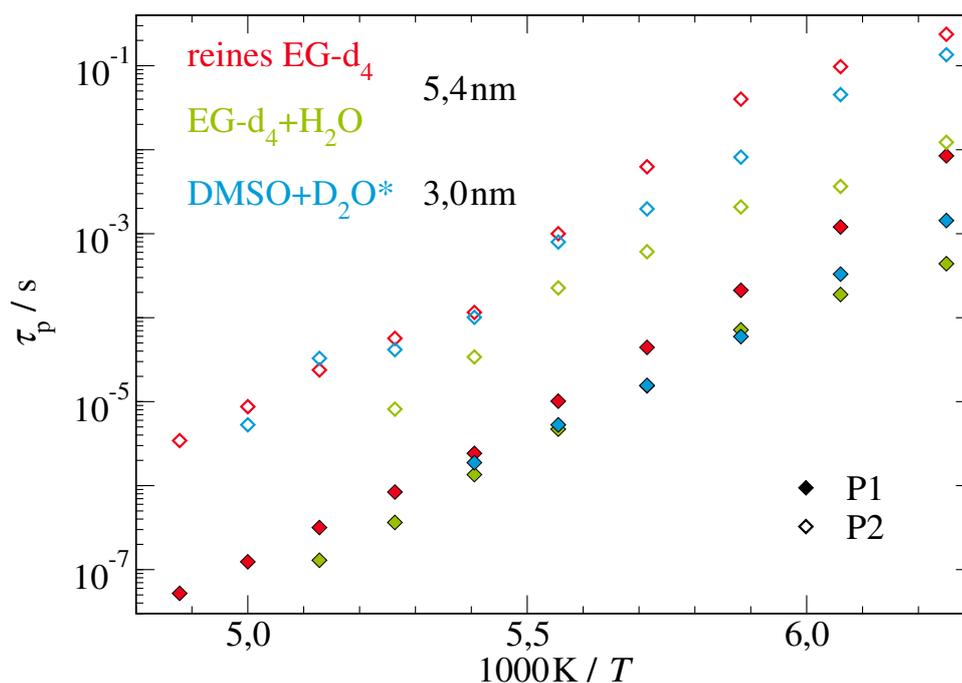


Abbildung 5.59: Temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_p der BDS-Prozesse P1 (gefüllte Diamanten) und P2 (offene Diamanten) von reinem EG-d₄ (rot), EG-d₄+H₂O (grün) und DMSO-D₂O (blau) in Silikaporen mit den angegebenen Porendurchmessern. Reines EG und die EG-Wassermischung sind in 5,4 nm-Silikaporen, die DMSO-Wassermischung in 3,0 nm-Poren. Für die wässrigen Systeme ist jeweils die eutektische Mischung abgebildet. Die Korrelationszeiten der DMSO-Wassermischung sind mit dem Faktor 10 multipliziert.

In Abbildung 5.59 ist ein Vergleich der Peak-Korrelationszeiten von den BDS-Prozessen P1 und P2 für reines EG und die eutektischen Wassermischungen in den Silikaporen gezeigt. Auf eine Darstellung der Korrelationszeiten von Glyzerin in 2,8 nm-Silikaporen wurde verzichtet, da diese um mehr als vier Größenordnungen langsamer sind und eine steilere Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die Dynamik von reinem EG und EG-Wassermischungen in 5,4 nm-Poren ist bei höheren Temperaturen sehr ähnlich und entspricht der Dynamik von wässrigem DMSO, wenn dessen Korrelationszeiten mit dem Faktor 10 multipliziert worden. Lediglich bei Temperaturen unterhalb von 170 K zeigen sich Abweichungen: Die Temperaturabhängigkeit von P1 der wässrigen Mischungen ändert sich im Vergleich zum reinen EG-System. Für wässriges EG knicken sogar beide BDS-Prozesse ab und zeigen eine geringere Temperaturabhängigkeit. Dieses Phänomen wurde in den Einzelkapiteln bereits diskutiert und auf die Existenz des für Wasser und Wassermischungen typischen ν -Prozesses zurückgeführt. Dieser ν -Prozess spaltet

in den Bulksystemen ab etwa 160 K vom α -Prozess ab und weist eine deutlich geringere Temperaturabhängigkeit auf. In den Porensystemen war es aufgrund des P2-Prozesses im ähnlichen Frequenzbereich nicht möglich, einen weiteren Relaxationsprozess aufzulösen, weswegen nur zu vermuten ist, dass dessen Existenz zu einem Abknicken der resultierenden Korrelationszeit führt. Interessanterweise ändert P2 im DMSO-Wassersystem seine Temperaturabhängigkeit nicht und folgt weiterhin der vom reinen EG-System. Das könnte darauf hindeuten, dass der ν -Prozess im wässrigen EG dominanter ist als im DMSO. Von beiden Mischungen wurde das eutektische Verhältnis der Komponenten verwendet, d.h. ein Wasseranteil von 78 mol% im EG- und 66 mol% im DMSO-System. Somit ist der Wasseranteil in der EG-Mischung höher, was den stärkeren Einfluss des ν -Prozesses erklären könnte. Einflüsse möglicher schneller DMSO-Prozesse, welche die Unterschiede der Dynamik im DMSO-Wasser- im Vergleich zum EG-Wasser-System bewirken, können nicht ausgeschlossen werden.

In den ^2H -NMR-Messungen hat sich in den Magnetisierungsaufbaukurven bei Temperaturen unterhalb von etwa 225 K bzw. 200 K für das reine EG und die wässrigen Mischungen eine verlangsamte zweite Komponente gezeigt. Die Dynamik dieser Lösungsmittelphase zeigte eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die Relaxationszeiten der schnellen bulkartigen Moleküle, war jedoch um knapp eine Größenordnung verlangsamt. Auch hier bietet sich zunächst das Kern-Schalen-Modell ähnlich wie bei den BDS-Beobachtungen an, allerdings passen die gemessenen Eigenschaften der verlangsamten Phase wie eine Maximaltemperatur sowie Minimalporengröße für das Auftreten der Bimodalität nicht zu einer wandadsorbierten Schicht. Für reines EG zeigt sich die Bimodalität in den Magnetisierungsaufbaukurven nur für Porendurchmesser, die größer als 3,0 nm sind. Genau diese Systeme zeigten in den DSC-Thermogrammen einen zweiten verschobenen Schmelzpeak, was für eine intern gefrorene EG-Phase spricht. Wäre die zweite Magnetisierungskomponente dagegen von einer Randschicht an den Porenwänden müsste ihr Anteil am Gesamtsignal für kleineren Silikaporen ansteigen. Für die D_2O -DMSO-Systeme konnte die dynamisch unterscheidbare Wasserphasen bis zu einem Porendurchmesser von 2,1 nm gemessen werden. Für Glycerin hingegen zeigte sich keine verlangsamte Schicht in den 2,8 nm-Poren. Diese Beobachtungen unterstützen die Hypothese eines gefrorenen Porenkerns, der je nach Molekül eine unterschiedlich große minimale Porengröße benötigt. Unklar bleibt jedoch warum sich diese gefrorene Phase bei den wässrigen EG-Systemen für alle untersuchten Konzentrationen in den 5,4 nm-Poren bildet, aber nicht für die eutektische Mischung in kleineren oder größeren Silikaporen.

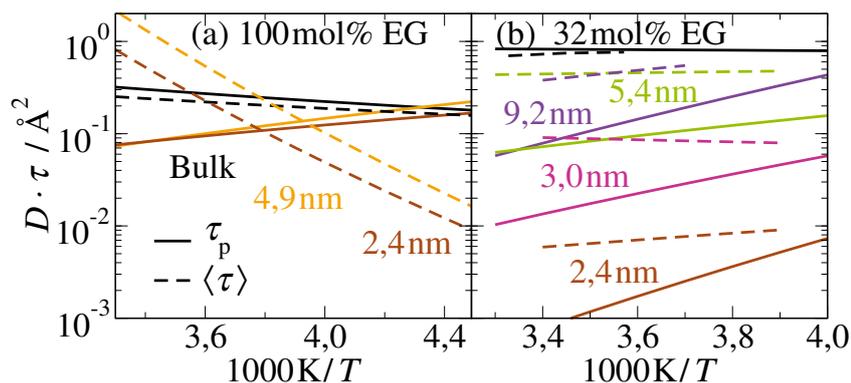


Abbildung 5.60: Überprüfung der SED-Gleichung mittels Peak-Korrelationszeiten τ_p aus den T_1 -Minima (durchgezogene Linien) und mittleren Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle$ aus der Hochtemperaturnäherung (gestrichelte Linien) für (a) reines EG- d_4 und (b) 32 wt% EG- d_4 + H_2O in verschiedenen großen Silikaporen.

In den Diffusionsuntersuchungen, an reinem EG und den wässrigen Mischungen durchgeführt, zeigten

sich starke Confinementeffekte. Für reines EG sind die Diffusionskoeffizienten der Flüssigkeit in den 2,4 nm-Poren um fast eine Größenordnung kleiner als die des Bulksystems. Für die Wasser-DMSO-Systeme ergeben sich je nach untersuchtem Molekül andere Verlangsamungen: Die Wasserdynamik ist in den 5,4 nm-Poren bulkartig, in den 3,0 nm-Poren um den konstanten Faktor Drei verlangsamt und in den 2,1 nm-Poren ändert sich die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten im Vergleich zum Bulksystem mit einer maximalen Verlangsamung von über einer Größenordnung. Abhängig von der Porengröße gilt die SED-Relation, also eine Kopplung zwischen Rotations- und Translationsdynamik, in 5,4 nm-Poren, für kleinere Porengrößen jedoch nicht mehr. Interessant ist, dass diese Kopplung für reines Wasser bereits bei größeren Porendurchmessern zusammenbricht.¹⁰⁹ Bei einer Betrachtung der DMSO-Dynamik in den wässrigen DMSO-Porensystemen zeigt sich eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten, aber eine deutlich stärkere Verlangsamung (etwa Faktor Neun) durch den Einschluss in den 3,0 nm-Poren als für das Wasser. Das könnte darauf hindeuten, dass die Mischungspartner unterschiedlich stark mit den Silikawänden wechselwirken. Für die EG-Wassermischungen zeigte sich eine konzentrationsunabhängige Verlangsamung in den 5,4 nm-Silikaporen im Vergleich zur Bulkdynamik um etwa den Faktor sieben. Für die eutektische Mischung ergaben sich starke porengrößenabhängige Effekte: Die Diffusionskoeffizienten der Mischungen in den 9,2 nm- und 5,4 nm-Poren waren sehr ähnlich. Für die 3,0 nm-Poren stärker verlangsamt bis zu einem Faktor zwischen Bulk- und Porendynamik von drei Größenordnungen für die 2,4 nm-Poren. Ähnlich starke Effekte durch den Einschluss in den kleinen Silikaporen konnte weder mit SGR- noch mit BDS-Analysen bestätigt werden, was zu unphysikalisch kleinen hydrodynamischen Radien führte.

Ob eine Kopplung von Rotations- und Translationsdynamik in den EG-Systemen beobachtet werden konnte war abhängig von den gewählten Korrelationszeiten aus der SGR-Analyse, was in Abbildung 5.60(a) für reines EG und (b) wässriges EG dargestellt ist. Um Datenschwankungen aufgrund Messungenauigkeiten auszublenden wurden jeweils Arrhenius-Fits an die Korrelationszeiten bzw. Diffusionskoeffizienten miteinander multipliziert. Für reines EG in Silikaporen gibt es eine leichte Änderung in $D \cdot \tau_p$ (etwa Faktor Drei), wobei der Multiplikand mit steigender Temperatur zunimmt, und eine große Variation um über zwei Größenordnungen in $D \cdot \langle \tau \rangle$. Die kleinen Abweichungen von einem konstanten $D \cdot \tau_p$ könnte ein Artefakt durch die Arrhenius-Anpassungen sein. Dennoch zeigt dieser Vergleich einen deutlichen Einfluss der gewählten Korrelationszeiteauswertung: Die Diffusionskoeffizienten weisen für reines EG die gleiche Temperaturabhängigkeit auf wie die τ_p aus der T_1 -Minimumsauswertung mit einer Cole-Cole-Spektraldichte. Für wässriges EG ist dieser Effekt auch vorhanden, aber ins Gegenteil gedreht: Für die Peak-Korrelationszeiten ergibt sich eine Variation in $D \cdot \tau_p$ um maximal eine Größenordnung, wobei der Multiplikand erneut zunimmt. Eine Zunahme des Multiplikanden deutet darauf hin, dass die Verlangsamung der Rotationsdynamik mit steigender Temperatur zunimmt. Bei der Betrachtung von $D \cdot \langle \tau \rangle$ hingegen zeigen sich kaum Abweichungen von einer Konstanten. Das bedeutet, dass für wässriges EG die Diffusionskoeffizienten die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die $\langle \tau \rangle$ aus der Hochtemperaturnäherung, welche eher einer Cole-Davidson-Spektraldichte zugeordnet werden kann. So kann je nach betrachteter Korrelationszeit eine Translations-Rotationskopplung bestätigt werden. Die Unterschiede in der Einhaltung der SED-Relation liegen wahrscheinlich in den verwendeten Spektraldichten selbst. Es scheint als wäre bei hohen Temperaturen für reines EG die Cole-Cole- und für wässriges EG in Silikaporen die Cole-Davidson-Spektraldichte angebrachter. Weder durch die Diffusionsmessungen noch durch SGR-Analysen ist die Spektraldichte direkt zugänglich. Die in der BDS für einen anderen Temperaturbereich gemessenen Form der Prozesse (Cole-Cole) muss aufgrund der unterschiedlichen Legendre-Polynome und vermessenen Vektoren nicht für die NMR-Messungen gelten oder darauf hindeuten, dass die vorliegende Spektraldichte temperaturabhängig ist. An reinem EG in Silikaporen durchgeführte FC-Messungen deuten hingegen auf die noch komplexere Havriliak-Negami-Form hin, jedoch passten die so ermittelten Streckungsparameter nicht zu dem mittels $^2\text{H-NMR}$

gemessen T_1 -Minimum.

Insgesamt konnte durch einen Vergleich verschiedener wasserstoffbrückenbildender Flüssigkeiten in Silikaporen mit diversen Porendurchmessern einige für alle Systeme gültige Confinement-Effekte wie eine verlangsamte Randschicht identifiziert werden. Je nach Molekülgröße kann sich bei anderen Porendurchmessern eine möglicherweise intern gefrorene Komponente bilden, auch wenn das Bulksystem bei ähnlichen Temperaturen nicht kristallisiert. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Glycerinmoleküle, welche die größte Molmasse aufweisen, sich nicht oder nur teilweise in den Nanoporen befinden, wodurch wahrscheinlich der Vergleich mit den anderen Systemen behindert wird. Bei wässrigen Mischungen zeigten sich bei tieferen Temperaturen außerdem hinweise auf den für Wasser typischen ν -Prozess.

6 Flüssigkeiten in biologischen Matrizen

6.1 Ethylenglykol

In diesem Kapitel wird zunächst das reine EG in Elastin-, Lysozym- und Ficollmatrizen mittels DSC, BDS und NMR untersucht. Hierbei werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum viel untersuchten Verhalten von Wasser in diesem weichen Confinements herausgearbeitet. Die Lösungsmittelkonzentration für die Elastin- und Lysozymmatrizen beträgt für alle durchgeführten Experimente 37 wt% EG-d₄. Für die Ficollsysteme werden EG-Konzentrationen von 67 wt% und 37 wt% untersucht, um den typischen Abstand zwischen den Makromolekülen zu verändern und damit die charakteristische Einschlussgröße ähnlich der Porendurchmesser für die Silikaporen zu variieren.

6.1.1 DSC-Messungen

Um eine Kristallisation der Systeme auszuschließen und Glasübergangstemperaturen zu bestimmen, wurden DSC-Messungen an EG-d₄ im Bulk und in Elastin- bzw. Lysozymmatrizen, sowie 67 wt% und 37 wt% EG-d₄ in Ficollmatrizen durchgeführt. Bei allen untersuchten Systemen konnte für die verwendeten Kühl- und Heizraten keine Kristallisation festgestellt werden.

Die Glasübergangstemperaturen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min nach Abkühlflüssen mit der gleichen Kühlrate für die biologischen Systeme bzw. mit einer Kühlrate von 100 K/min zur weitgehenden Unterdrückung von Kristallisation für die Bulkflüssigkeit. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Glasübergang für EG in eingeschränkten Geometrien deutlich verbreitert im Vergleich zur Bulkmessung. Dieses Verbreitern des Glasübergangs ist von der Lösungsmittelkonzentration abhängig und für die geringeren EG-Anteile deutlich stärker. Durch die abnehmende Steigung der Glasübergangsstufe im DSC-Thermogramm ist die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen T_g mit größeren Unsicherheiten behaftet. Die bestimmten Glasübergangstemperaturen T_g sind in Abbildung 6.1 als vertikale Linie in der entsprechenden Farbe dargestellt. Für das Bulksystem ist mittels brauner gestrichelter Linie auch die Bestimmung der T_g veranschaulicht. Die so erhaltenen Glasübergangstemperaturen, denen eine Korrelationszeit von etwa 100 s zugeordnet wird, sind:

$$T_{g,\text{Bulk}} = 153 \text{ K} < T_{g,\text{Elastin}} = 155 \text{ K} < T_{g,67\text{Ficoll}} = 156 \text{ K} < T_{g,\text{Lysozym}} = 159 \text{ K} < T_{g,37\text{Ficoll}} = 168 \text{ K}.$$

Die Analyse des Glasübergangs zeigt, dass das Bulksystem die geringste Glasübergangstemperatur und damit verbunden die schnellste α -Relaxation aufweist. Vor allem unter Berücksichtigung der stark verbreiterten Übergänge sind die Glasübergangstemperaturen der Elastin- und Lysozymsysteme sowie der Ficollprobe mit der höheren EG-Konzentration (67 wt%) näherungsweise gleich. Zusätzlich ist der Glasübergang der beiden Ficollproben stark von der Lösungsmittelkonzentration abhängig: Je geringer der Lösungsmittelanteil, desto höher sind die Glasübergangstemperaturen und damit verbunden langsamer ist die Dynamik. Das Ficollsystem mit der gleichen EG-Konzentration von 37 wt% wie bei den Proteinen zeigt einen um etwa 10 K verschobenen Glasübergang, was deutlich in den DSC-Thermogrammen in Abbildung 6.1(b) zu erkennen ist und nicht im Rahmen der Messungenauigkeiten durch die aufgeweichten Übergänge erklärbar ist.

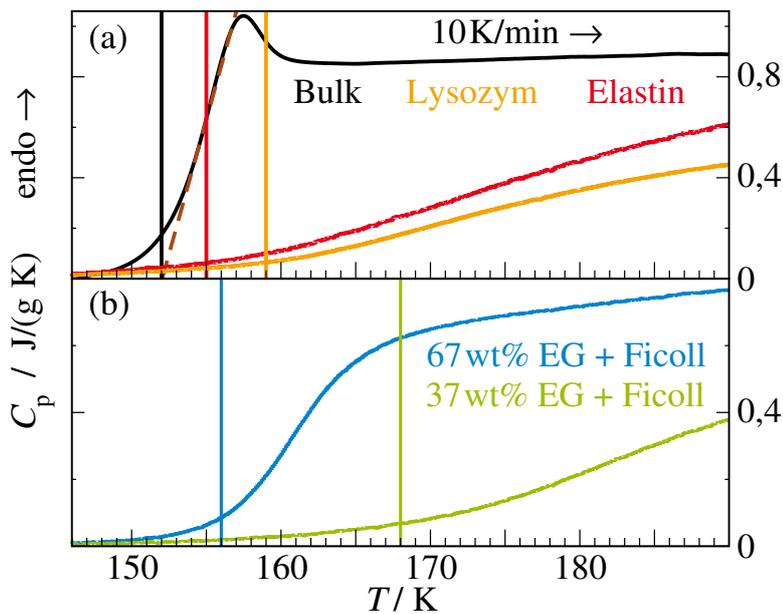


Abbildung 6.1: DSC-Thermogramme von (a) Bulk-EG-d₄ und in Elastin- bzw. Lysozymmatrizen, sowie (b) 67 wt% und 37 wt% EG-d₄ in Ficollmatrizen mit einer Heizrate von 10 K/min nach Abkühlfläufen mit der gleichen Kühlrate für die biologischen Systeme bzw. mit einer Kühlrate von 100 K/min für die Bulkflüssigkeit um Kristallisation zu unterdrücken. Die vertikalen Linien zeigen die Glasübergangstemperaturen T_g an. Ihre Bestimmung wird für das Bulk durch eine gestrichelte braune Linie visualisiert. Schräge Basislinien wurden von allen gemessenen DSC-Kurven abgezogen.

Insgesamt zeigen die DSC-Analysen, dass bei den verwendeten Kühl- und Heizraten in keinem der untersuchten Systeme ein Gefrierprozess stattfindet. Außerdem sind die Glasübergangstemperaturen für alle biologischen Systeme tiefer, d.h. die Dynamiken sind langsamer, als für das Bulksystem. Zusätzlich zeigt sich, dass die Dynamik in den Ficollmatrizen mit sinkender Lösungsmittelkonzentration langsamer wird. Der Vergleich zwischen den Protein- und Zuckersystemen deutet darauf hin, dass die Proben mit der gleichen Lösungsmittelkonzentration nicht die gleiche α -Relaxation zeigen, sondern die 67 wt%-Ficoll-Probe eine ähnliche Glasübergangstemperatur aufweist wie die 37 wt%-Protein-Systeme, was vermutlich zufällig ist.

6.1.2 BDS-Untersuchungen

Um den Einfluss der verschiedenen weichen Confinements auf die EG-Dynamik zu untersuchen, wurden zunächst Dielektrikmessungen durchgeführt. Da teilweise Prozesse durch die Leitfähigkeit überdeckt sind, ist eine Betrachtung der Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon'_{\text{deriv}}(\nu)$ sinnvoll. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2 für die verschiedenen Systeme im Temperaturbereich von 170 K bis 230 K gezeigt. Für alle Systeme zeigen sich mehrere Prozesse, die temperaturabhängig durch den zugänglichen Frequenzbereich schieben.

Für EG-d₄ in Lysozym- und Elastinmatrizen, siehe Abbildung 6.2(a) und (b), sind sehr unterschiedliche Formen der dielektrischen Spektren zu sehen.

In Abbildung 6.2(c) und (d) sind die Ableitungen des Realteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon'_{\text{deriv}}(\nu)$ für 67 wt% und 37 wt% EG in Ficollmatrizen gezeigt. Im Vergleich zu den Proteinsystemen sind die

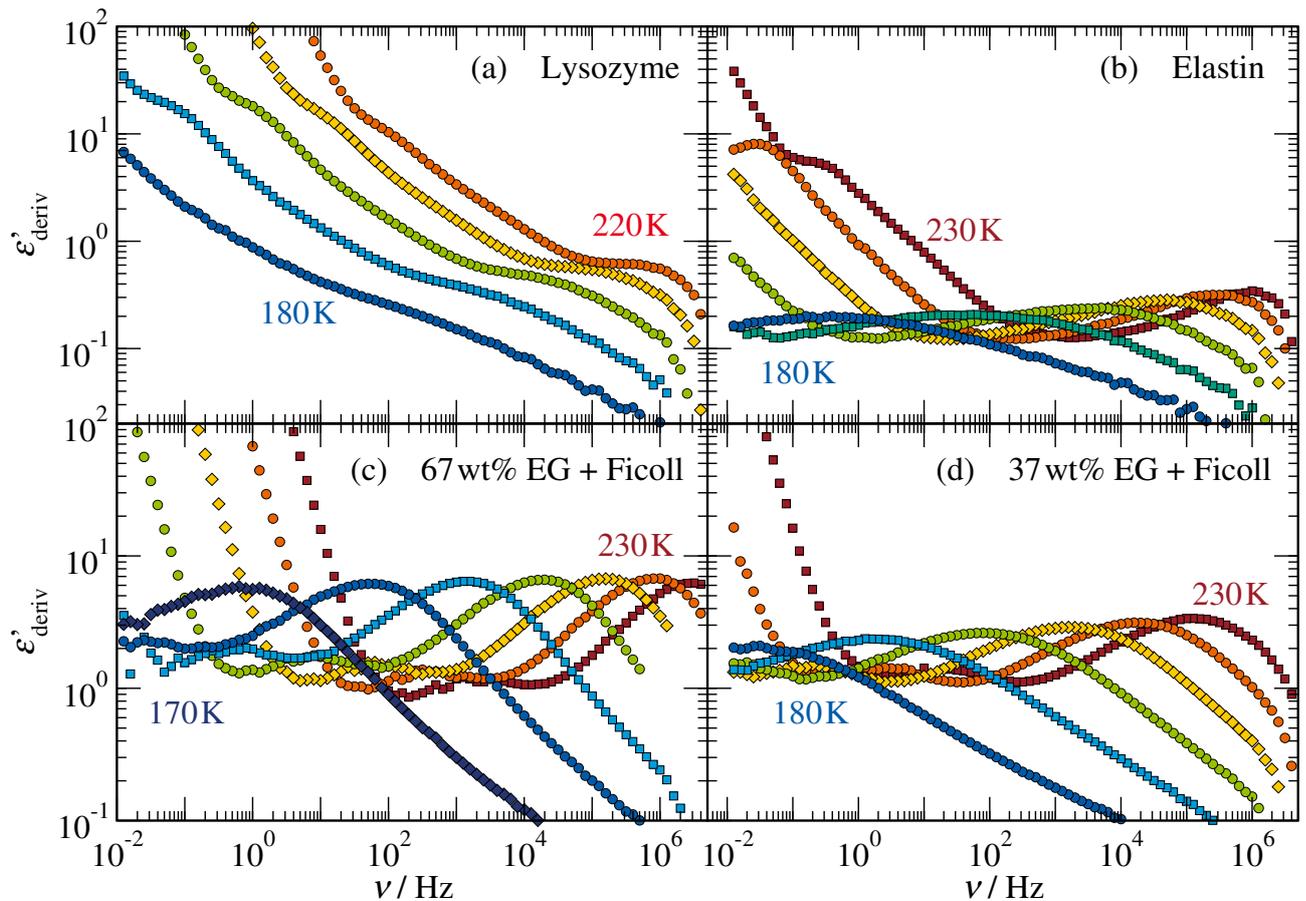


Abbildung 6.2: Ableitungen des Realteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon'_{\text{deriv}}$ von Ethylenglykol in (a) Lysozym- und (b) Elastinmatrizen bei verschiedenen Temperaturen. Außerdem sind $\varepsilon'_{\text{deriv}}$ von (c) 67 wt% und (d) 37 wt% EG in Ficollmatrizen gezeigt. Für die Temperaturschritte gilt $\Delta T = 10 \text{ K}$.

einzelnen Prozesse für die Zuckerproben besser zu unterscheiden. Die Form der dielektrischen Spektren ist für beide Ficollsysteme ähnlich, aber deutlich verschoben zu höheren Frequenzen für die höhere Lösungsmittelkonzentration, was einer schnelleren Dynamik entspricht. Zusätzlich wird das verbreiterte Hauptmaximum, was aus zwei Prozessen gebildet wird, mit steigender EG-Konzentration höher, was darauf hindeuten könnte, dass P1 und P2 in ihrer dielektrischen Stärke zunehmen und es sich hierbei um Lösungsmittelprozesse handelt. Andererseits könnten die beiden Hauptprozesse in dem 37 wt%-EG-System verbreitern, da die Lösungsmitteldynamik bei geringerem Flüssigkeitsanteil heterogener wird. Beide Überlegungen deuten darauf hin, dass es sich bei den beiden schnellen Prozessen um Lösungsmitteldynamik handelt. Genaueres kann jedoch erst bei genauerer Betrachtung der Prozesse gefolgert werden. Für beide Zuckersysteme ist deutlich getrennt von P1 und P2 ein weiterer langsamerer Prozess zu beobachten, welcher etwa vier Größenordnungen vom ersten Maximum verschoben ist und eine geringere dielektrische Stärke aufweist. Die Abstände der einzelnen Prozesse zueinander scheint sich nicht zu ändern, was auf ähnliche Temperaturabhängigkeiten der Korrelationszeiten hindeutet.

Nach dieser ersten allgemeinen Betrachtung der dielektrischen Spektren für verschiedene Temperaturen folgt nun eine genauere Analyse der einzelnen Prozesse, welche gut mittels Cole-Cole-Funktionen,

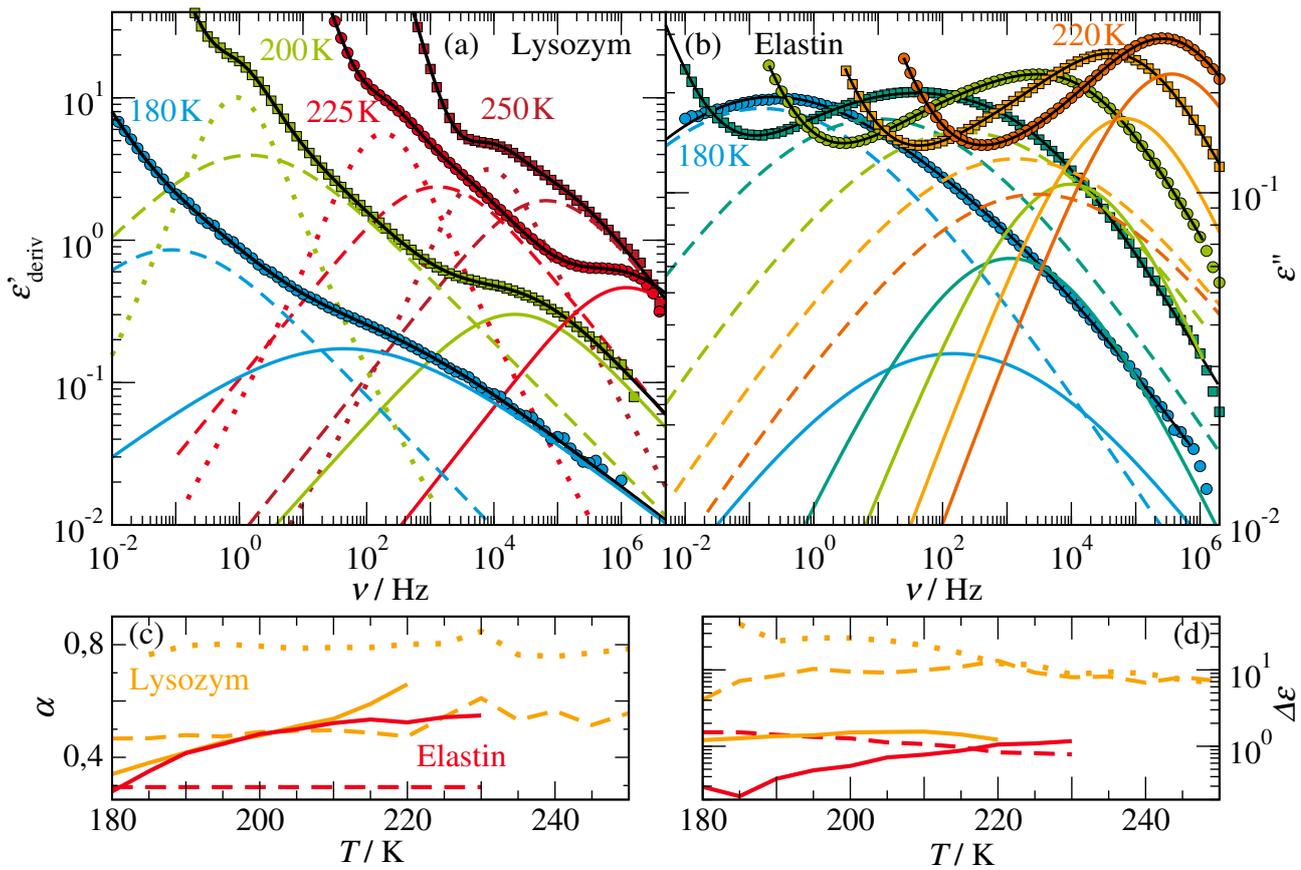


Abbildung 6.3: (a) Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion ϵ'_{deriv} von EG-d₄ in Lysozymmatrizen bei Temperaturen von 250 K bis 160 K mit $\Delta T = 10$ K und (b) dielektrische Verlustspektren ϵ'' von EG-d₄ in Elastinmatrizen bei den angegebenen Temperaturen. Die schwarzen Linien entsprechen Anpassungen der Messdaten durch Gleichung (3.64) mit bis zu drei Cole-Cole-Prozessen. Außerdem sind die Einzelprozesse als farbige Linien dargestellt, wobei die durchgehenden P1, die gestrichelten P2 und die gepunkteten Linien P3 abbilden. Vergleich der (c) Breitenparameter α und (d) dielektrischen Stärken $\Delta\epsilon$ für die bis zu drei Prozessen der beiden Proteinsysteme.

siehe Gleichung (3.64), beschrieben werden konnten. In Abbildung 6.3 sind nun die Einzelprozesse der dielektrischen Funktion ϵ'_{deriv} bzw. der dielektrischen Verlustspektren ϵ'' von EG-d₄ in Lysozym- bzw. Elastinmatrizen für ausgewählte Temperaturen dargestellt. Für beide Proteinsysteme ist der schnellste Prozess, im Folgenden als P1 bezeichnet, sehr ähnlich mit vergleichbaren dielektrischen Stärken und temperaturabhängigen Maxima. Bei beiden Systemen ist zu erkennen, dass der schnellste Prozess P1 mit sinkender Temperatur verbreitert, was auch die Breitenparameter α in Abbildung 6.3(c) zeigen. Bei EG in Elastin liegt der nächst langsamere Prozess, der mit P2 benannt wird, nahe an P1 und bildet bei den meisten Temperaturen mit diesem einen breiten Peak. Der dritte Prozess im Elastinsystem ist um vier bis fünf Größenordnungen langsamer und wird im Folgenden nicht weiter diskutiert. Aufgrund der langen Korrelationszeiten, der enormen dielektrischen Stärke und der weder durch KWW-, noch HN-Funktionen beschreibbaren Form handelt es sich wahrscheinlich um Elektrodenpolarisation oder andere Dielektrikartefakte.

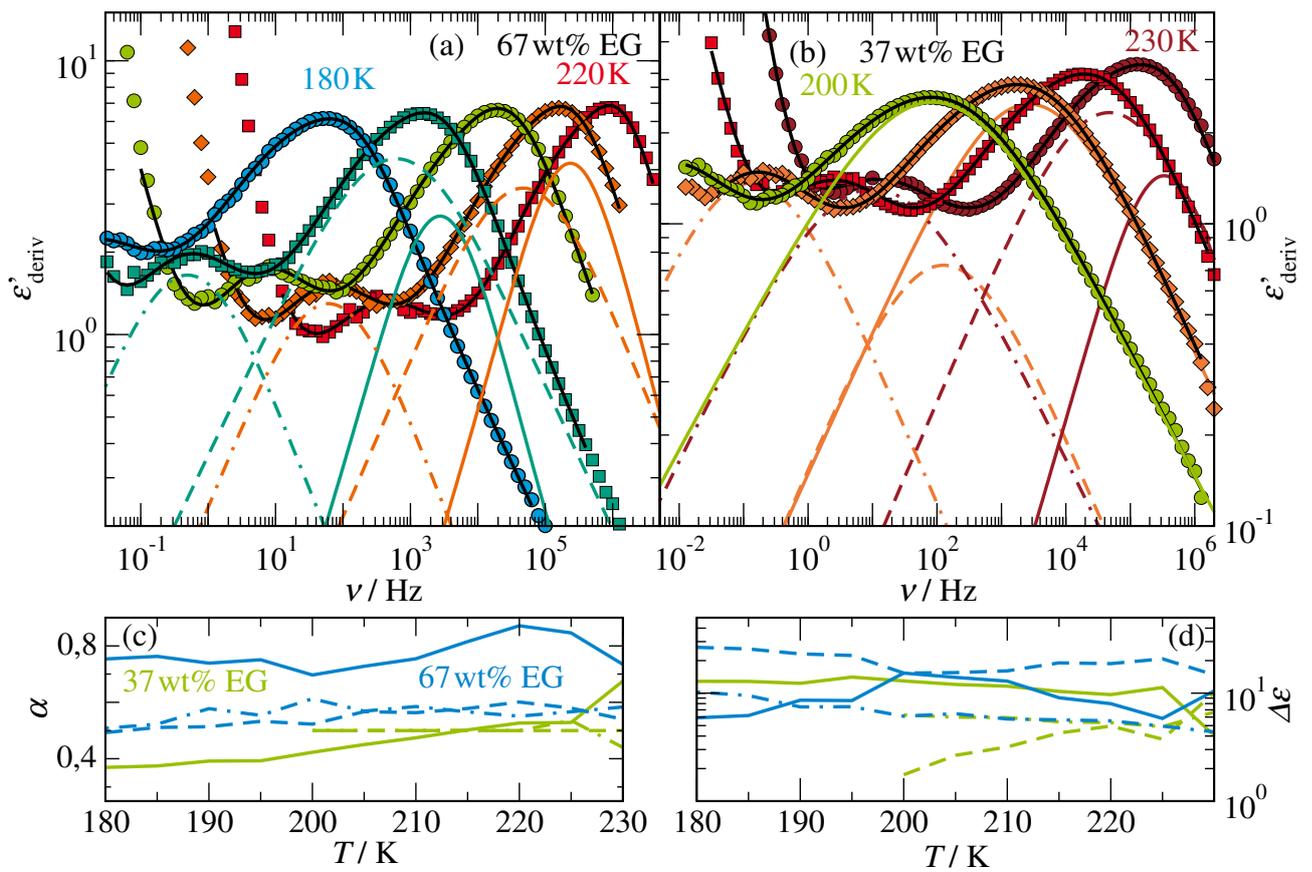


Abbildung 6.4: Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion ϵ'_{deriv} von (a) 67 wt% und (b) 37 wt% EG-d₄ in Ficollmatrizen bei verschiedenen Temperaturen mit $\Delta T = 10$ K. Die schwarzen Linien entsprechen Anpassungen der Messdaten durch Gleichung (3.64) mit bis zu drei Cole-Cole-Prozessen. Außerdem sind die Einzelprozesse als farbige Linien dargestellt, wobei die durchgehenden P1, die gestrichelten P2 und die gepunktstrichelten Linien P3 abbilden. Vergleich der (c) Breitenparameter α und (d) dielektrischen Stärken $\Delta\epsilon$ für die bis zu drei Prozessen der beiden Ficollsysteme.

Der nächst langsamere Prozess P2 ist im Lysozymsystem deutlich getrennter von P1 als im Elastin und weist eine höhere dielektrische Stärke auf. Dieser Prozess ist jedoch teilweise vom noch langsameren P3, welcher die höchste dielektrische Stärke hat, verdeckt. Im Vergleich zu Elastin ist P3 im Lysozymsystem um etwa drei Größenordnungen schneller und wird deswegen in der weiteren Diskussion berücksichtigt. Da Protein und Lösungsmittel an den dielektrischen Prozessen teilhaben können, ist zunächst keine Aussage über die Ursachen bzw. Zuordnung der Prozesse möglich. Alle anderen Prozesse weisen temperaturunabhängige Breitenparameter auf. Die dielektrische Stärke von P1 im Elastinsystem nimmt außerdem mit sinkender Temperatur ab. Das hat zusammen mit der Abnahme des Breitenparameters zur Folge, dass P1, welcher bei 220 K deutlich dominanter als P2 ist, mit sinkenden Temperaturen im Vergleich zu P2 stark abnimmt und bei 180 K nur noch eine Schulter in der Niederfrequenzflanke von P2 ist. Ähnliches wurde bereits für EG in Silikaporen beobachtet, siehe Kapitel 5.1.6. In diesen Systemen wurde P1 einer bulkähnlichen Lösungsmittelphase und P2 einer an den Silikawänden verlangsamte Randschicht zugeordnet. In den biologischen Systemen könnte analog P1 eine schnelle

Lösungsmittelphase ohne direkten Kontakt zu den Matrizen und P2 hingegen eine Flüssigkeitsschicht direkt an den Grenzflächen, welche aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Makromolekül stark verlangsamt, sein.

In Abbildung 6.4(a) und (b) sind zusätzlich für die Ficollsysteme die Einzelprozesse der Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon'_{\text{deriv}}$ bei beispielhaften Temperaturen dargestellt. Diese Veranschaulichung der Zusammensetzung der dielektrischen Spektren ist vor allem für das Hauptmaximum, welches aus den zwei Prozessen P1 und P2 besteht, sinnvoll. Die relativen Anteile der beiden Prozesse sind nur schwach temperaturabhängig. Abbildung 6.4(c) und (d) zeigt die temperaturabhängigen Breitenparameter α und dielektrischen Stärken $\Delta\varepsilon$ für die bis zu drei Prozesse der beiden Ficollsysteme, wobei die Parameter schwache Temperaturabhängigkeiten besitzen. Hier sind auch die deutlichsten Unterschiede zwischen den beiden Zuckersystemen sichtbar: Während der schnellste Prozess P1 in beiden Systemen eine vergleichbare dielektrische Stärke besitzt, ist er für niedrigere Lösungsmittelkonzentrationen stark verbreitert und eher ähnlich zu den Prozessen P2 und P3. Bei 180 K ist der Breitenparameter α für das 37 wt%-System nur etwa halb so groß. Diese Beobachtung unterstützt die These, dass es sich bei P1 um einen vom Lösungsmittel hervorgerufenen Prozess handelt. Der jeweils nächst langsamere Prozess P2 weist für beide Systeme ähnliche Breitenparameter auf, ist jedoch für das System mit dem höheren EG-Anteil stärker ausgeprägt.

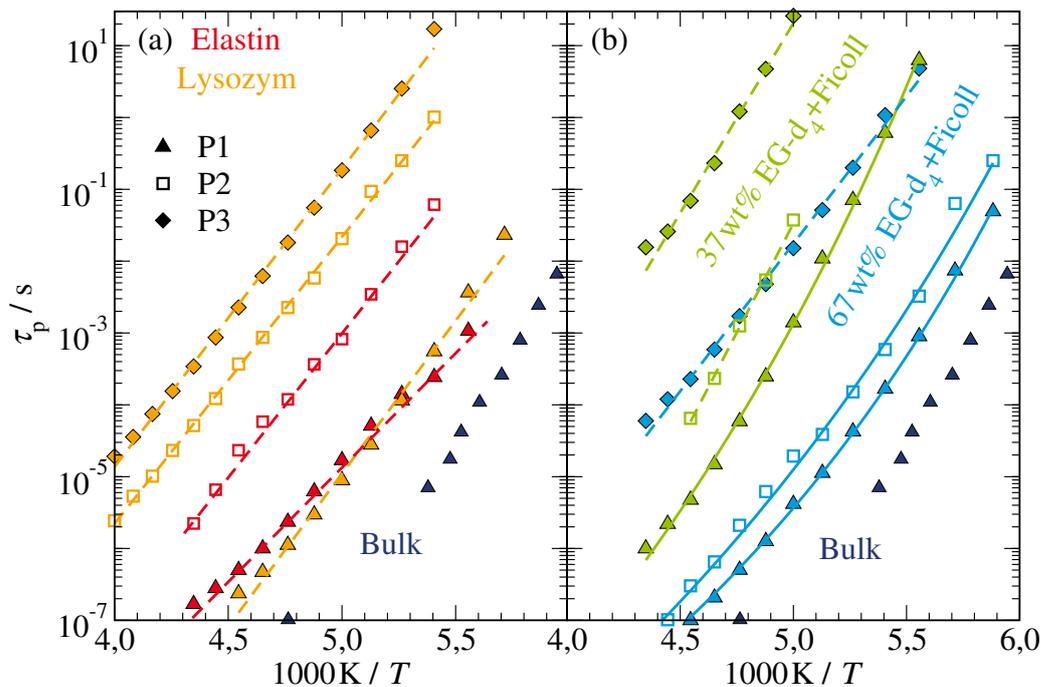


Abbildung 6.5: Temperaturabhängige Peak-Korrelationszeiten τ_p der P1-P3-Prozesse aus den Dielektrikspektren von EG-d₄ in (a) Elastin- und Lysozymmatrizen, sowie (b) der zwei EG-Konzentrationen für die Ficollsysteme. Zur Beschreibung der Temperaturbereich sind zusätzlich VFT- (durchgezogene Linien) und Arrhenius-Anpassungen (gestrichelte Linien) mit den Parametern in Tabelle 6.1 gezeigt. Zum Vergleich sind außerdem Literaturdaten von unterkühltem EG-h₆ (dunkelblaue Dreiecke) eingezeichnet.^{38,39}

In Abbildung 6.5 sind nun die aus den Anpassungen der Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon'_{\text{deriv}}$ mit Cole-Cole-Funktionen erhaltenen temperaturabhängigen Peak-Korrelationszeiten τ_p der Prozesse P1-P3 dargestellt. Für den Vergleich mit dem Bulksystem sind zusätzlich Literaturdaten

Tabelle 6.1: Parameter der Arrhenius- und Vogel-Fulcher-Tamman-Anpassungen der Korrelationszeiten aus den BDS-Spektren, welche in Abbildung 6.5 gezeigt sind.

Arrhenius-Anpassungen				
System	Prozess	τ_{∞}/s	E_A/eV	
Elastin	P1	$1,6 \cdot 10^{-21}$	0,63	
	P2	$5,6 \cdot 10^{-21}$	0,81	
Lysozym	P1	$6,7 \cdot 10^{-27}$	0,84	
	P2	$8,1 \cdot 10^{-22}$	0,77	
	P3	$1,5 \cdot 10^{-21}$	0,84	
67 wt% EG + Ficoll	P3	$5,1 \cdot 10^{-23}$	0,82	
37 wt% EG + Ficoll	P2	$1,5 \cdot 10^{-32}$	1,20	
	P3	$6,4 \cdot 10^{-23}$	1,09	

Vogel-Fulcher-Tamman-Anpassungen				
System	Prozess	τ_{∞}/s	B/K	T_v/K
67 wt% EG + Ficoll	P1	$1,6 \cdot 10^{-14}$	1743	110
	P2	$6,4 \cdot 10^{-16}$	2425	98
37 wt% EG + Ficoll	P1	$6,8 \cdot 10^{-17}$	2794	109

von unterkühltem EG-h₆ eingezeichnet.^{38,39} Es ist zu sehen, dass alle Prozesse langsamer sind als die Bulkdynamik, es also keine durch das Makromolekül unbeeinflussten EG-Moleküle in den Systemen gibt. Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem Ausbleiben eines Gefrierpeaks in den DSC-Thermogrammen der Confinement-Systeme, da reines EG im Bulk bei kleinen Kühlraten eine hohe Kristallisationsneigung aufweist.

Abbildung 6.5(a) zeigt die Korrelationszeiten der Proteinsysteme: Für P1 ergeben sich ähnliche Korrelationszeiten, welche eine arrheniusartige Temperaturabhängigkeit aufweisen, jedoch mit unterschiedlichen Steigungen, wie in Tabelle 6.1 zu sehen ist. Der zweite Prozess P2 ist im Elastinsystem um etwa eine Größenordnung schneller als für Lysozym. Die Korrelationszeiten der beiden Lysozym-Prozesse P2 und P3, welche eine sehr ähnliche arrheniusartige Temperaturabhängigkeit zeigen, unterscheiden sich um den Faktor sieben.

Abbildung 6.5(b) zeigt die Korrelationszeiten der beiden Ficollsysteme: Im Gegensatz zu den Proteinsystemen weisen vor allem die jeweils schnellsten Prozesse P1 eine VFT-Temperaturabhängigkeit auf. P1 und P2 zeigen jeweils eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit, die in erster Näherung mit der von P3 übereinstimmt. Die Aktivierungsenergie von P3 ist für die beiden Zuckersysteme jedoch stark verschieden, wobei das System mit dem geringeren Lösungsmittelanteil eine stärkere Steigung aufweist. Ein Vergleich der beiden Systeme zeigt, dass mit geringerer Lösungsmittelkonzentration die Korrelationszeiten stark verlangsamen. P1 des 37 wt% EG+Ficoll-Systems ist bei hohen Temperaturen um etwa zwei und bei tieferen Temperaturen um bis zu vier Größenordnungen langsamer als der schnellste Prozess der 67 wt% EG+Ficoll-Probe. Aufgrund der stark unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten kann P1 des 37 wt% EG+Ficoll-Systems auch nicht mit einem langsameren Prozess des Systems mit mehr Lösungsmittel identifiziert werden. Erstaunlich ist, dass, wie bereits bei Betrachtung der Spektren vermutet, P1 des 67 wt% EG+Ficoll-Systems in etwa ähnliche Korrelationszeiten aufweist wie die Proteinsysteme, welche eine Lösungsmittelkonzentration von 37 wt% haben. Das deutet darauf hin, dass EG in den Zuckermatrizen im untersuchten Temperaturbereich stärker verlangsamt, eventuell weil

die Lösungsmittelmoleküle weiter in die Ficollmatrizen eindringen können als bei den Proteinen oder stärkere Wechselwirkungen zwischen Makromolekül und Lösungsmittel in diesen Systemen vorhanden sind. Die Übereinstimmung der Dynamiken des 67 wt% Ficoll-Systems mit den Proteinsysteme kann zufällig zustande kommen oder eine partielle Entmischung andeuten.

6.1.3 ^2H -NMR-Untersuchungen

Mit ^2H -NMR-Untersuchungen können selektiv die deuterierten Mischungskomponenten betrachtet werden, wenn kein Deuteroneaustausch stattfindet. Vorbereitende Untersuchungen des gekauften EG-d₄, siehe Abbildung 4.3, zeigten jedoch, dass etwa 10 % des Signalanteils durch Deuterone an den Sauerstoffen kommen. Die ^2H -NMR-Experimente detektieren zwar vornehmlich aber nicht ausschließlich das EG-Verhalten, da aufgrund von Deuteroneaustausch auch die Makromoleküle zum Signal beitragen. Durch die Verwendung von EG-d₂ als Lösungsmittel, welches ausschließlich an den Sauerstoffen deuteriert ist, wie in Abbildung 4.3 gezeigt ist, kann der Signalanteil des Makromoleküls auf bis zu 50 % erhöht werden.

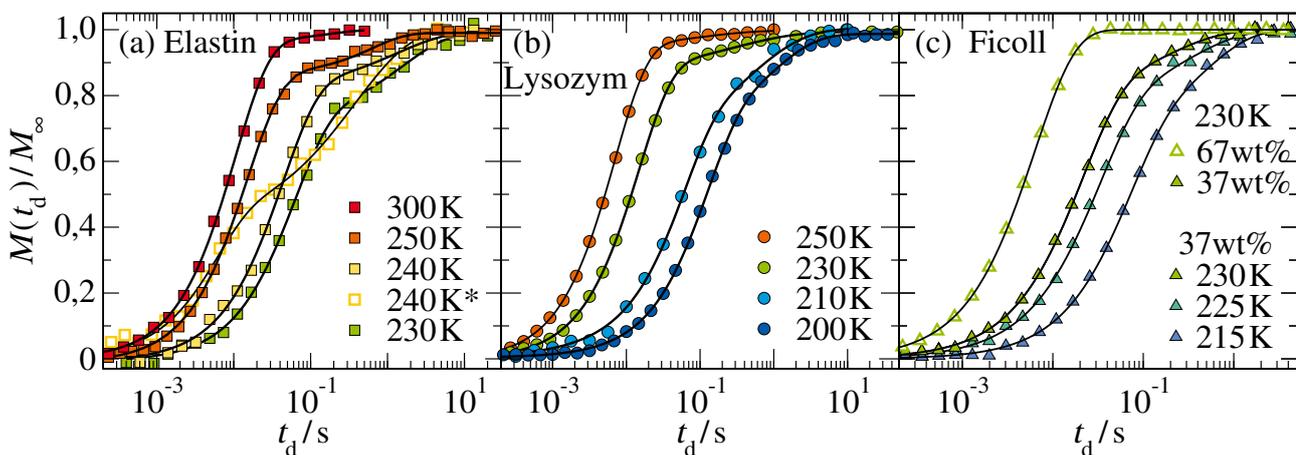


Abbildung 6.6: Normierte Magnetisierungsaufbaukurven von EG-d₄ in (a) Elastin-, (b) Lysozym- und (c) Ficollmatrizen mit bimodalen KWW-Fitfunktionen bei verschiedenen Temperaturen. (a) Für Elastin ist bei 240 K ein Vergleich der verschiedenen Deuterierungen von EG gezeigt, da die mit Stern markierte Aufbaukurve von EG-d₂ in Elastin (offene Quadrate) mit dem gleichen Lösungsmittelgehalt in Gewichtsprozent ist. (c) Für die Ficollsysteme ist außerdem ein Vergleich der beiden EG-Konzentrationen bei 230 K gezeigt, wobei die Aufbaukurve der 67 wt%- durch unausgefüllte und die der 37 wt%-Probe durch ausgefüllte Dreiecke dargestellt ist.

In Abbildung 6.6 sind nun die normierten ^2H -Magnetisierungsaufbaukurven von EG-d₄ in Elastin-, Lysozym- und Ficollmatrizen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Für alle Systeme zeigt sich in einem bestimmten Temperaturbereich, teilweise bereits ab 300 K, ein bimodales Verhalten. Die zweite Stufe ist je nach Makromolekül, Deuterierung des Lösungsmittel und Temperatur unterschiedlich stark ausgeprägt. Für Elastin zeigt sich eine besonders deutliche Bimodalität in den Aufbaukurven, wie in Abbildung 6.6(a) gezeigt ist. Der Anteil der langsameren Komponente am Gesamtmagnetisierungsaufbau kann weiter erhöht werden, wenn als Lösungsmittel von EG-d₄, welches nur etwa 10 % austauschbare Deuterone hat, zu EG-d₂ (offene Quadrate bei 240 K) mit einem Anteil von 100 % Deuterone an den

Sauerstoffatomen gewechselt wird. Dieses Phänomen konnte auch bei Lysozym beobachtet werden und ist temperaturunabhängig. Das deutet darauf hin, dass die langsamere Magnetisierungsaufbaukomponente durch die Makromoleküle verursacht wird. Ähnliches konnte bereits für Wasser in biologischen Systemen beobachtet werden.^{9,76}

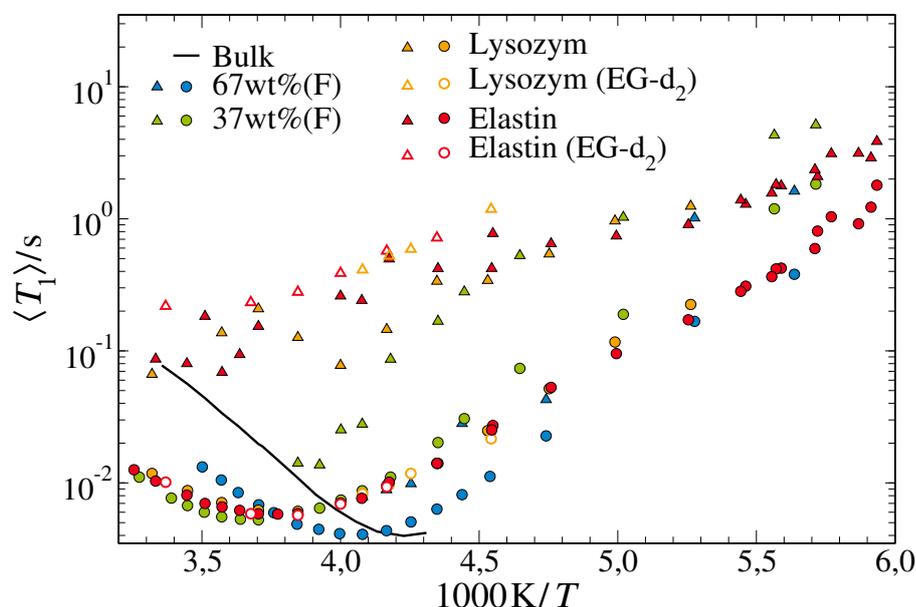


Abbildung 6.7: Temperaturabhängige mittlere ^2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von Bulk EG-d₄ (schwarze Linien) und EG-d₄ in Lysozym-, Elastin- und Ficollmatrizen. In den biologischen Systemen koexistieren bis zu zwei Deuteronen-Spezies mit unterscheidbaren $\langle T_{1,n} \rangle$: kürzere Relaxationszeiten mit Minimum (Kreise) und längere Relaxationszeiten ohne Minimum (Dreiecke). Zusätzlich ist ein Vergleich für EG-d₄ (ausgefüllte Symbole) und EG-d₂ (unausgefüllte Symbole) in Lysozym- und Elastinmatrizen gezeigt, wobei die T_1 -Werte der schnellen EG-d₂-Phase aufgrund der anderen Kopplungskonstante der O-D- anstelle der C-D-Bindung bei EG-d₄ mit dem Faktor $(\delta_{\text{O-D}}/\delta_{\text{C-D}})^2$ multipliziert wurden.

Jedoch erscheint der Signalanteil mit längerem T_1 größer als die maximal 5% Deuteronen, die durch Deuteronenaustausch die Dynamik des Makromoleküls wiedergeben. Ein größer erscheinender Makromolekülsignalbeitrag kann durch den Reduktionsfaktor erklärt werden. Alternativ kann vermutet werden, dass auch ein Teil der Deuteronen am Lösungsmittel an der Makromoleküldynamik teilnimmt, eventuell durch den Einschluss in engeren Bereichen der Matrizen. Aufgrund der teilweisen Deuterierung der OH-Bindungen am EG-d₄-System kann darüber leider keine abschließende Aussage getroffen werden. Ein Vergleich der beiden Proteinsysteme, siehe Abbildung 6.6, miteinander zeigt, dass sich ähnliche bimodale Magnetisierungsaufbaukurven für Lysozym zeigen, jedoch mit einer deutlich geringeren langsameren Komponente. Diese Beobachtung könnte die Hypothese der gefangenen Lösungsmittelmoleküle unterstützen, da der Anteil dieser so sehr immobilen Flüssigkeitsmoleküle stark unterschiedlich für verschiedene Proteinsysteme sein könnte. Hingegen sind Gründe, warum die austauschbaren Deuteronen im Lösungsmittel weniger stark mit Lysozym als mit Elastin tauschen sollten zunächst unintuitiver. Die Magnetisierungsaufbaukurven des Ficollsystems mit 37 wt% EG, siehe Abbildung 6.6(c), zeigen bei tieferen Temperaturen ein sehr ähnliches Verhalten zu den Proteinsystemen mit der gleichen EG-Konzentration. Allerdings verschwindet die Bimodalität für die Zuckerproben bei Temperaturen um die 260 K. Der Abstand zwischen den zwei relativ schnellen dynamisch unterscheidbaren Magnetisierungs-

aufbaukomponenten ist für das Ficollsystem mit einem höheren Lösungsmittelgehalt deutlich kleiner und oberhalb von 240 K nicht mehr auflösbar. Das deutet daraufhin, dass der Deuteronenaustausch in den Ficollsystemen schneller ist und es zu einer gemittelten Dynamik kommt.

Ein Vergleich der temperaturabhängigen mittleren ^2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ aus einer Anpassung der Magnetisierungsaufbaukurven mit bis zu zwei KWW-Funktionen zeigt, dass die Komponente mit den jeweils kürzeren Relaxationszeiten $T_{1,1}$ ein T_1 -Minimum im untersuchten Temperaturbereich aufweist, welches im Vergleich mit dem Bulksystem zu höheren Temperaturen hin verschoben ist, wohingegen dies für die zweite Komponente mit $T_{1,2}$ nicht der Fall ist. Ein weiteres wichtiges Merkmal zur Zuordnung verschiedener dynamisch unterscheidbarer Magnetisierungsaufbaukomponenten ist deren Streckungsparameter β . Der Magnetisierungsaufbau für den Anteil mit $T_{1,1}$ war bis auf die tiefsten Temperaturen exponentiell, während die Anpassung der längeren Relaxationsstufe mit einem Streckungsparameter $\beta = 0,6$ die experimentellen Daten gut wiedergeben konnte. All diese Befunde ermöglichen nun eine Zuordnung der zwei Relaxationszeiten: Für die 37 wt%-EG-Systeme, was die Proteinsysteme beinhaltet, scheint die schnellere Komponente mit $T_{1,1}$ der durch die Anwesenheit des Makromoleküls verlangsamten Lösungsmittelphase zu entsprechen. Dieser Anteil, welcher durch die Grenzflächen induziert scheint, ist bei hohen Temperaturen und im Bereich des Minimums bei etwa 265 K nicht von der Art des Makromoleküls abhängig, was nicht den Beobachtungen der Dielektrikmessungen entspricht. Nach der Korrektur aufgrund der anderen Kopplungskonstante der O-D- anstelle der C-D-Bindungen sind die Relaxationszeiten für EG-d₄ und EG-d₂ gleich. Die langsamere Komponente mit $T_{1,2}$ hingegen scheint aufgrund der Eigenschaften wie bereits an den Magnetisierungsaufbaukurven diskutiert und durch den Vergleich mit den EG-d₂-Systemen bestätigt teilweise oder komplett durch mit dem Makromolekül ausgetauschte Deuteronen bedingt zu sein. Wie bereits erwähnt, könnte ein Teil dieses dynamischen Anteils auch durch sehr stark in den Makromolekülen gefangenen EG-Moleküle verursacht sein. Im Vergleich mit den $T_{1,2}$ der EG-d₂-Systeme sind die mit EG-d₄ als Lösungsmittel auch etwas kürzer, was ein Zeichen dafür sein könnte. Aufgrund eines fehlenden Gefrierpeaks in den DSC-Thermogrammen bei der geringen Kühlrate und keinen bulkähnlichen Dynamiken in den Relaxationszeiten, kann ausgeschlossen werden, dass Lösungsmittelmoleküle, welche keinen Kontakt zu den Matrizen haben, für die 37 wt% Lösungsmittelkonzentration vorhanden sind.

Für die Ficollsysteme scheint das dynamische Verhalten noch ein wenig komplexer: Das Minimum der schnellen $T_{1,1}$ -Komponente schiebt mit der Lösungsmittelkonzentration zu niedrigeren Temperaturen, was einer schnelleren Dynamik mit höherer EG-Konzentration entspricht. Auch für das 67 wt% EG-System gibt es keine Lösungsmittelmoleküle, welche überhaupt nicht durch das Ficoll beeinflusst werden. Die Confinementeffekte sind lediglich geringer, was einem T_1 -Minimum bei niedrigeren Temperaturen und geringeren Werten als für das 37 wt% EG-System gleichkommt. Die langsamere Komponente mit der längeren Relaxationszeit $T_{1,2}$ für 37 wt% Lösungsmittel entspricht bei tieferen Temperaturen der der Proteinsysteme. Lediglich bei Temperaturen oberhalb von 250 K scheint die langsamere Komponente nicht unabhängig vom verwendeten Makromolekül zu sein. Für das Ficollsystem ändert sich die Temperaturabhängigkeit von $T_{1,2}$ ab etwa 210 K, oberhalb dieser Temperatur zeigen die $T_{1,2}$ eine stärkere Steigung und nähern sich den $T_{1,1}$ an. Dieses Verhalten kann durch den chemischen Austausch der Deuteronen im Lösungsmittel und am Ficoll in diesem mittleren Temperaturbereich erklärt werden. Bei den höchsten Temperaturen ist die Dynamik des Zuckers dann im Gegensatz zu den Proteinen nicht mehr von der Lösungsmitteldynamik unterscheidbar. Das zeigt, dass der chemische Austausch für das Ficollsystem deutlich anders ist als für Lysozym und Elastin. Bei einem höheren Lösungsmittelanteil ist die langsamere Zuckerkomponente, die der Proteindynamik entspricht, für keine Temperaturen mehr auflösbar. Für das 67 wt% EG-Ficollsystem zeigten sich unterhalb von 240 K zwei dynamisch unterscheidbare Magnetisierungsaufbaukomponenten. Die langsameren $T_{1,2}$ des 67 wt%-Systems scheinen den $T_{1,1}$ der Probe mit dem geringeren Lösungsmittelanteil zu entsprechen.

Die $T_{1,1}$ des 67 wt%-Systems zeigen ein Minimum bei etwa 245 K, was ungefähr 10 K höher ist als für das Bulksystem und etwa 20 K tiefer als für die 37 wt%-Proben. Die zwei unterhalb von etwa 240 K dynamisch unterscheidbaren Phasen des 67 wt% EG-Ficollsystem könnten einerseits für die $T_{1,2}$ einer Mischung der Zucker- und stark an den Grenzflächen verlangsamten EG-Schicht und andererseits für $T_{1,1}$ einer bulkähnlicheren Lösungsmittelphase, welche dennoch durch die Ficollmatrizen oder die stark verlangsamten EG-Moleküle in der Grenzflächenschicht beeinflusst werden, entsprechen.

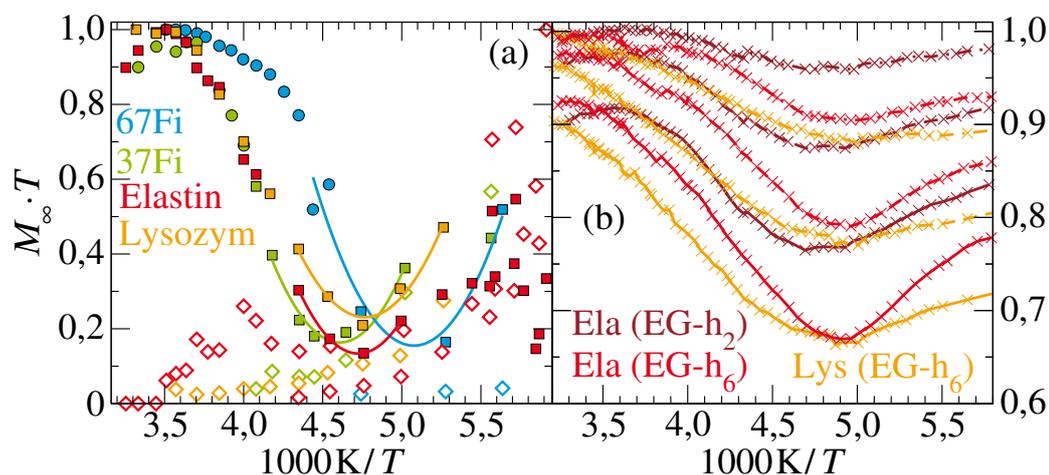


Abbildung 6.8: Reduktionsfaktoren der (a) ^2H - und (b) ^1H -NMR-Analyse: (a) Für die Elastin-, Lysozym- und Ficollsysteme sind die Signalbeiträge beider Komponenten im Magnetisierungsaufbau gezeigt. Für die schnelle Komponente (gefüllte Symbole) ist außerdem ein Parabelfit an das um den Curiefaktor korrigierte Signalminimum gezeigt. (b) Für die Proteinsysteme sind die mit der Temperatur multiplizierten Echoamplituden, welche mittels TREV4-Pulssequenz für die drei Echozeiten $8\ \mu\text{s}$ (durchgezogene Linien), $12\ \mu\text{s}$ (gestrichelte Linien) und $16\ \mu\text{s}$ (gepunktstrichelte Linien) gemessen wurden, dargestellt, Näheres dazu im Text.

Neben den mittleren ^2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ geben auch die um den Curie-Faktor korrigierten Intensitäten Auskunft über die vorliegende Dynamik. In Abbildung 6.8 sind die Reduktionsfaktoren der Solid-Echo-Amplituden aus den ^2H - und ^1H -NMR-Analysen gezeigt. Die Minima der Signalintensitäten in den ^2H -Magnetisierungsaufbaukurven entsprechen einer Korrelationszeit von $\tau = \frac{1}{2\pi \cdot 125.000\text{Hz}} \approx 1,2\ \mu\text{s}$, welche im Allgemeinen auch abhängig vom Echo-Abstand ist.²³⁴ Eine Verschiebung des Reduktionsfaktorminimums hin zu tieferen Temperaturen ist gleichbedeutend mit einer schnelleren Dynamik in diesem Temperaturbereich. Die schnellen Anteile in den Aufbaukurven, welche mit $T_{1,1}$ relaxieren, zeigen alle ein Signalminimum, welches für die Proteinsysteme bei etwa 210 K und das 37 wt%-Ficollsystem bei etwa 215 K liegt. Die Systeme mit der gleichen Lösungsmittelkonzentration zeigen demnach wieder eine vergleichbare Dynamik, im Gegensatz zu den in der Dielektrik gemachten Beobachtungen. Das Signalminimum der 67 wt%-Probe hingegen ist bei 195 K, was einer Verschiebung um 20 K mit steigender Lösungsmittelkonzentration entspricht.

Mittels TREV4-Pulssequenz wurden zusätzlich die Reduktionsfaktoren der ^1H -NMR für die Proteinsysteme bei drei Echozeiten $8\ \mu\text{s}$, $12\ \mu\text{s}$ und $16\ \mu\text{s}$ gemessen, wobei die Korrelationszeit der Dynamik bei der Temperatur des Minimums gerade der Echozeit entspricht.^{203,204} Die so erhaltenen Korrelationszeiten sind in Abbildung 6.10 zusammen mit den anderen Ergebnissen der NMR-, BDS- und DSC-Analysen dargestellt. Für alle untersuchten Systeme ist nur jeweils ein Minimum bei etwa 205 K zu sehen. Das bedeutet, dass die Protonen- und Lösungsmitteldynamiken nicht aufgelöst werden können oder nur eine der Dynamiken in dem untersuchten Temperaturbereich die entsprechenden Korrelationszeiten

aufweist. Ein Vergleich der Reduktionsfaktorminima für EG-h₂ und EG-h₆ in Elastinmatrizen zeigt keine Abweichungen in der Dynamik, lediglich die Höhe der Minima variiert, was mit der geringeren Protonendichte zusammenhängen könnte. Auch der Vergleich des Elastin- mit dem Lysozysystem zeigt kaum dynamische Unterschiede. Die Dynamik der beiden Proteinsysteme ist erneut sehr ähnlich, wobei die Minima des Lysozysystems leicht zu tieferen Temperaturen hin verschoben sind, was einer minimal schnelleren Dynamik entspricht. Diese Unterschiede sind jedoch sehr gering, kleiner als 5 K, und könnte auch ein Messartefakt sein. Für alle untersuchten Systeme schiebt das Signalminimum für kürzere Echozeiten leicht zu tieferen Temperaturen, was einer Beschleunigung der Dynamik bei Abkühlung entspricht. Diese Beobachtung ist unphysikalisch und passt nicht zu den anderen bisher gemachten Beobachtungen an diesen Systemen, weswegen die Auflösung der Minima wahrscheinlich schlechter ist als diese Unterschiede, wodurch auch die Differenz zwischen den Proteinsystemen nicht aussagekräftig ist.

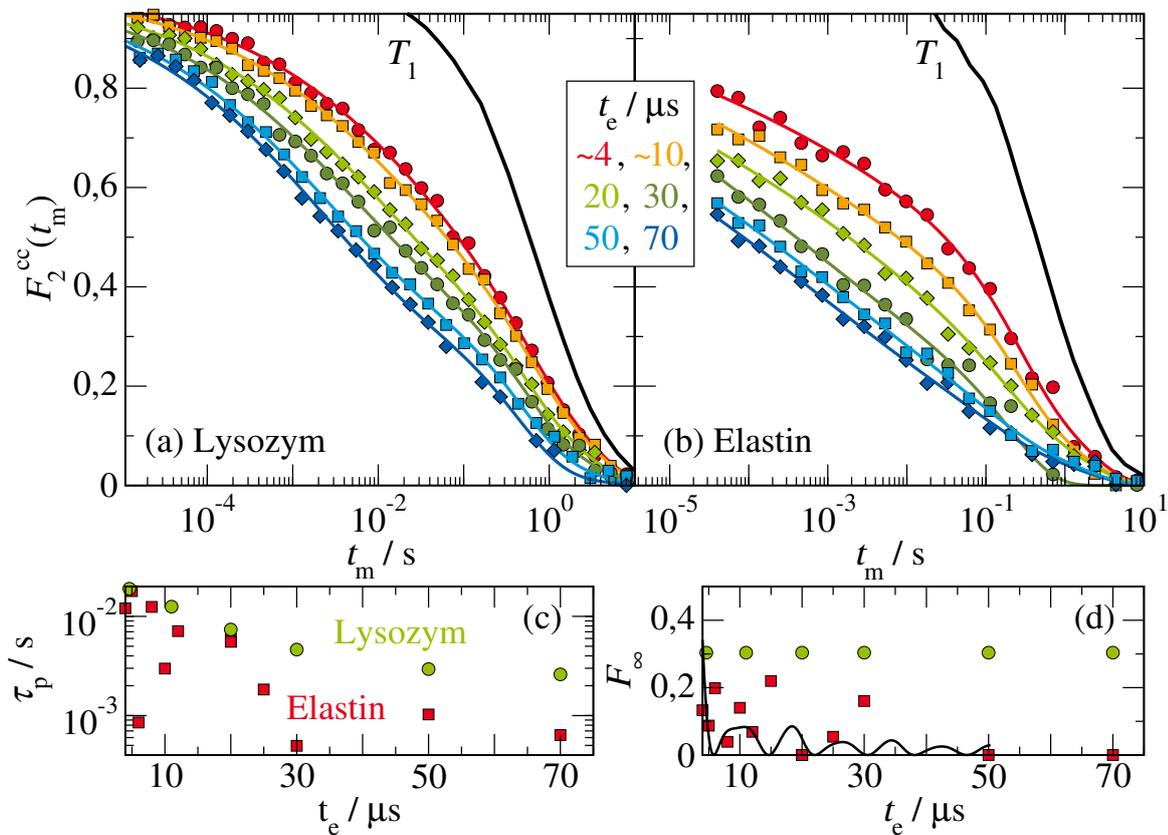


Abbildung 6.9: Normierte Korrelationsfunktion $F_2^{cc}(t_m)$ von EG-d₄ in (a) Lysozym- und (b) Elastinmatrizen für beispielhafte Evolutionszeiten ($\sim 4 \mu s$, $\sim 10 \mu s$, $20 \mu s$, $30 \mu s$, $50 \mu s$ und $70 \mu s$) bei ~ 180 K. Als farbige Linien sind die Anpassungen mittels Formel (3.48), wobei die Relaxation (schwarze Linien) mit Saturation-Recovery-Messungen bestimmt wurde, dargestellt. (c) τ_p und (d) F_∞ sind zusätzlich abgebildet. Um den Verlauf der F_∞ zu vergleichen sind errechnete Werte für eine isotrope Reorientierung (schwarze Linie) ergänzt.²⁰⁶

In Abbildung 6.9(a-b) sind die normierten Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ von EG-d₄ in Lysozym- und Elastinmatrizen für beispielhafte Evolutionszeiten bei etwa 180 K gezeigt. Für alle Messungen ist zu erkennen, dass die STE-Intensität zunächst durch Dynamik und anschließend durch Spinn-Gitter-Relaxation abnimmt. An alle Abfälle wurde Formel (3.48) mit einem Relaxationsabfall durch

$T_{1,1}$ angepasst, da bei diesen Temperaturen bimodale Magnetisierungsaufbaukurven vorlagen, wurde zusätzlich noch die weitere Relaxationszeit $T_{1,2}$ berücksichtigt. Beide Spin-Gitter-Relaxationszeiten wurden durch vorherige Saturation-Recovery-Messungen bestimmt. Für beide Systeme sind die STE-Abfälle abhängig von der verwendeten Evolutionszeit. Es zeigen sich kürzere Korrelationszeiten für längere Evolutionszeiten, wie in Abbildung 6.9(c) zu sehen ist. Außerdem können die Abfälle für längere Evolutions- und Mischzeiten nicht mit einer Restkorrelation von Null, was einer isotropen Reorientierung entspricht, beschrieben werden, siehe Abbildung 6.9(d). Das zeigt, dass die Dynamik der EG-Moleküle in den Proteinmatrizen bei tieferen Temperaturen nicht isotrop ist, sondern durch die geometrischen Einschränkungen ein komplexeres Verhalten vorliegt. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Lösungsmitteldynamik in den beiden Proteinsystemen sehr ähnlich ist: Die Korrelationszeiten unterscheiden sich nur minimal, aber unterschiedliche Restkorrelationen führen zu verschiedenen Formen des Abfalls. Das kann darauf hindeuten, dass, obwohl die Dynamiken auf ähnlichen Zeitskalen ablaufen, andere Arten der Reorientierungen in den beiden Proteinmatrizen vorliegen.

6.1.4 Vergleich der DSC-, NMR- und BDS-Analysen

In diesem Abschnitt erfolgt nun der Vergleich der DSC-, BDS- und NMR-Ergebnisse. In Abbildung 6.10 sind zunächst die Korrelationszeiten des BDS-Prozesses P1 zusammen mit denen der SGR- und STE-Messungen für EG-d₄ im Bulksystem und eingeschlossen in Ficoll- und Proteinmatrizen gezeigt. Zusätzlich sind auch Korrelationszeiten aus den DSC-Messungen mit dem Kriterium $\tau(T_g) = 100$ s sowie aus den Signalminima der ¹H- und ²H-NMR aufgetragen.

Im Vergleich mit den Ergebnissen des α -Prozesses im Bulksystem wird eine deutliche Verlangsamung der Dynamik durch die Makromoleküle sichtbar. Diese Confinementeffekte sind in der NMR-Analyse unabhängig von der Art des Makromoleküls und stärker ausgeprägt für 37 wt% als für 67 wt% Lösungsmittelkonzentration. Die Korrelationszeiten aus den T_1 -Minima, welche für alle biologischen Systeme mit der Cole-Cole-Spektraldichte ausgewertet wurden, liegen für die 37 wt% Lösungsmittel-Proben sehr nah beieinander, wobei das EG in den Ficollmatrizen noch minimal langsamer zu sein scheint als in den Proteinmatrizen. Zwischen Elastin und Lysozym sind die Unterschiede der Korrelationszeiten aus den T_1 -Minima, den Reduktionsfaktoranalysen und den STE-Messungen marginal. Auch in den Korrelationszeiten des dielektrischen P1-Prozesses und der Glasübergangstemperaturanalyse mit den DSC-Thermogrammen, welche aufgrund der stark verbreiterten Übergänge für die biologischen Systeme mit gewissen Unsicherheiten behaftet ist, gibt es im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede zwischen den beiden Proteinsystemen.

Da der Vergleich der verschiedenen Makromoleküle in der NMR-Analyse vor allem auf hohe Temperaturen beschränkt war, zeigten sich kaum Effekte. Das ändert sich für die Auswertung der BDS-Spektren: Hier gibt es große Unterschiede in den Korrelationszeiten des schnellsten Prozesses für das 37 wt%-EG-Ficoll-System und den Proteinproben mit der gleichen Lösungsmittelkonzentration. Das Zuckersystem zeigt eine deutlich langsamere und stärker temperaturabhängige Dynamik bei den tieferen Temperaturen. Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem deutlichen Unterschied in den Glasübergangstemperaturen aus der DSC, welche die BDS-Korrelationszeiten zu tieferen Temperaturen hin geeignet ergänzen. In der Dielektrik zeigt das 67 wt%-EG-Ficoll-System eine den Proteinsystemen ähnliche Dynamik, wenn der schnellste Prozess P1 verglichen wird. Ein Vergleich aller Systeme über den kompletten Temperaturbereich zeigt, dass die Dynamik der Zuckersysteme bei hohen und tiefen Temperaturen unterschiedlich zu den Proteinsystemen passen. Das deutet darauf hin, dass die Lösungsmitteldynamik nicht, wie zuvor durch die NMR-Analyse vermutet, unabhängig von der Art des Makromoleküls, sondern im Rahmen des Korrelationszeitenvergleichs nur für die beiden Proteine gleich ist. Das Lösungsmittel in den Zuckermatrizen durchläuft eine stärker temperaturabhängige Dynamik als in den Proteinsystemen.

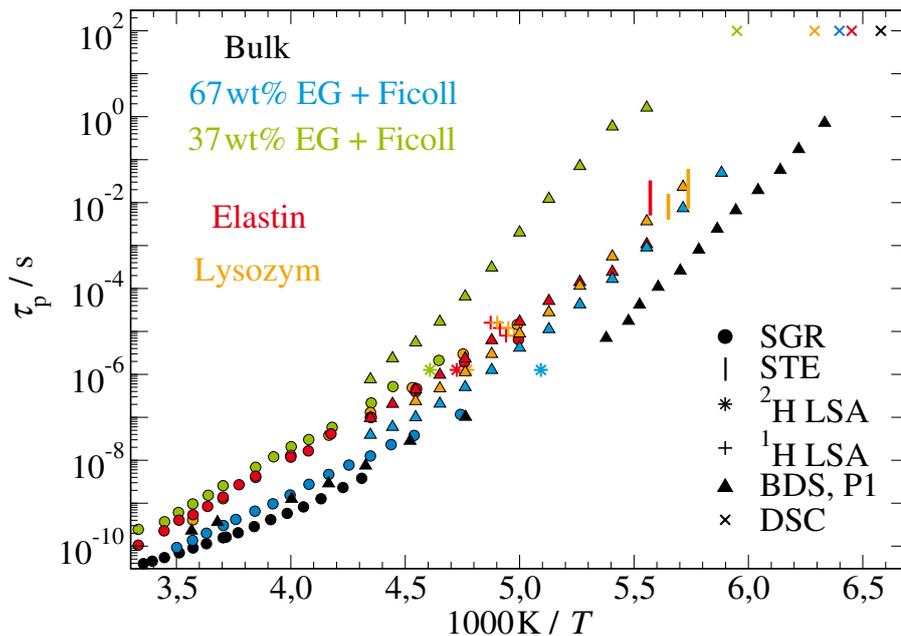


Abbildung 6.10: Temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_p von EG-d₄ in Ficoll-, Elastin-, und Lysozymmatrizen aus NMR- und BDS-Messungen. Für die STE-Messungen ist mittels einer vertikalen Linie der Korrelationszeitenbereich angegeben, wobei die Korrelationszeiten mit steigenden Evolutionszeiten kürzer werden. Der Übersichtlichkeit halber sind für die BDS nur Korrelationszeiten des P1-Prozesses gezeigt. Zum Vergleich ist außerdem der Linienformübergang, welcher aus dem um das Curie-Gesetz bereinigte ²H-NMR-Signalminimum gewonnen wird, (Sterne) und die Korrelationszeiten aus der ¹H-NMR-Reduktionsfaktoranalyse (Plus) aufgetragen. Zusätzlich sind DSC-Zeitkonstanten mit dem Kriterium $\tau(T_g^{on}) = 100\text{ s}$ (Kreuze) enthalten. BDS-Ergebnisse von unterkühltem EG-h₆ sind als schwarze Linie gezeigt.³⁸

Dies bestätigen alle Korrelationszeiten der verschiedenen Methoden, welche insgesamt gut zusammen passen. Im Vergleich zwischen den diversen Methoden gibt es lediglich kleinere Abweichungen für das 37 wt%-Ficoll-System im Übergangsbereich zwischen den Korrelationszeiten aus der NMR mit der T_1 -Auswertung und der BDS. Da in den ²H-Magnetisierungsaufbaukurven zwei dynamisch unterscheidbare Komponenten auftreten, ist die Extrapolation mithilfe des T_1 -Minimums auf Korrelationszeiten für Temperaturen, bei denen ein bimodales Verhalten vorliegt, mit größeren Unsicherheiten behaftet. Interessant ist, dass sich in diesem Temperaturbereich die Temperaturabhängigkeit von $T_{1,2}$ ändert, was darauf hindeutet, dass ein möglicher chemischer Austausch die Relaxationszeiten nicht mehr beeinflusst.

Der Vergleich der Korrelationszeiten hat gezeigt, dass der schnellste Prozess in den dielektrischen Spektren gut die Dynamik aus den NMR-Analysen zu tieferen Temperaturen fortsetzt und auch zu den mittels DSC-Thermogrammen ermittelten Glasübergängen passt. Das deutete darauf hin, dass es sich hierbei um die strukturelle α -Relaxation des Lösungsmittels handelt. Die Frage bleibt, welchen Ursprung die anderen Prozesse aus der Dielektrik haben und ob sie beispielsweise mit der zweiten dynamisch unterscheidbaren Komponente in den ²H-Magnetisierungsaufbaukurven identifiziert werden können. Da aus diesen Relaxationszeiten aufgrund eines nicht vorhandenen Minimums keine Korrelationszeiten berechnet werden können, sind in Abbildung 6.11 T_1 -Zeiten, welche mit Cole-Cole-Fitparametern aus den Korrelationszeiten der BDS-Prozesse berechnet wurden, im Vergleich mit den experimentell ermittelten gezeigt. Für die Proteinsysteme, siehe Abbildung 6.11(a), passen die aus den

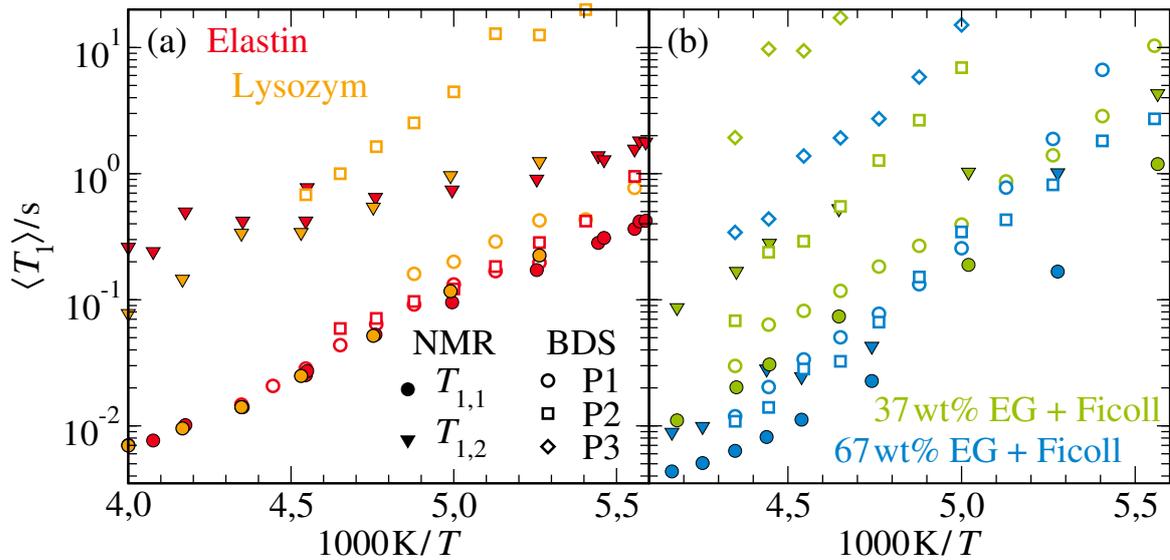


Abbildung 6.11: Temperaturabhängige mittlere ^2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von EG-d₄ in (a) Elastin- und Lysozymmatrizen bzw. (b) Ficollmatrizen aus NMR- und BDS-Messungen. Zum Vergleich mit den NMR-Ergebnissen sind aus den BDS-Prozessen P1-P3 berechnete $\langle T_1 \rangle$ gezeigt.

P1 berechneten Relaxationszeiten gut zu den $T_{1,1}$ -Werten, was auch der Korrelationszeitenvergleich gezeigt hatte. Unterschiede sind nun für den langsameren BDS-Prozess P2 deutlich sichtbar: Während dieser für das Elastinsystem ähnliche T_1 wie P1 zeigt, obwohl die Korrelationszeiten aber eben auch die Streckungsparameter der Dielektrikprozesse unterschiedlich waren, sind die für das Lysozysystem berechneten Spin-Gitter-Relaxationszeiten deutlich langsamer. Die Temperaturabhängigkeit bleibt jedoch für beide Systeme gleich, was zur Folge hat, dass auch für das Lysozysystem die Relaxationszeiten von P2 nicht zur langsameren Komponente aus den NMR-Messungen passen. Die T_1 von P3 für dieses System sind noch langsamer und nicht mehr im abgebildeten Zeitbereich.

Für die Ficollsysteme, siehe Abbildung 6.11(b), entsprechen die berechneten T_1 -Zeiten aus den BDS-Messungen bei mittleren Temperaturen in etwa denen aus den NMR-Experimenten. Hierbei ist zu beachten, dass die Relaxationszeiten von P1 und P2 für das 67 wt%-System in etwa auf den experimentellen Daten der langsameren Magnetisierungsaufbaukomponente, welche der schnellen des 37 wt%-Systems entspricht, liegen. Aufgrund der ähnlichen Relaxationszeiten und experimentellen Unsicherheiten in den verschiedenen Messmethoden kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei P1 und P2 in diesem System um die beiden in der NMR trennbaren dynamischen Spezies handelt. Die Unterschiede in den Relaxationszeiten des dielektrischen P1-Prozesses der beiden Ficollsysteme ist deutlich geringer als in den Korrelationszeiten, was auf die verschiedenen Streckungsparameter zurückzuführen ist. Für das 37 wt%-System sind die Relaxationszeiten des P1-Prozesses ein wenig langsamer als die $T_{1,1}^{37wt} = T_{1,2}^{67wt}$. Trotz dieser und der für das 67 wt%-System beobachteten kleineren Abweichung zwischen den Relaxationszeiten von P1 und der jeweils schnellsten Magnetisierungskomponente ist anzunehmen, dass es sich bei diesen Prozessen um die α -Relaxation des Systems handelt. Für beide Ficollsysteme zeigt sich die Bimodalität in den Magnetisierungsaufbaukurven erst bei Temperaturen tiefer als das entsprechende T_1 -Minimum. Das deutet darauf hin, dass die Korrelationszeiten aus der NMR, welche der α -Relaxation des jeweiligen Lösungsmittels zugeordnet wurde, einer Mittelung, wahrscheinlich durch den schnellen chemischen Austausch bedingt, über die beiden Magnetisierungskomponenten entspricht und womöglich nicht die α -Relaxation des Lösungsmittels wiedergibt. Die

Unterschiede bei tieferen Temperaturen zwischen den Relaxationszeiten der schnellen Komponente und der für P1 berechneten könnten nun darauf hindeuten, dass es auch in der Dielektrik nicht möglich ist die α -Relaxation komplett von der Zuckerdynamik zu trennen. Die Relaxationszeiten der langsameren Dielektrikprozesse schneiden bei den für die BDS höchsten Temperaturen die T_1 -Zeiten der langsameren Magnetisierungsaufbaukomponente des 37 wt%-Systems, welche einer schnellen Zuckerdynamik zugeordnet wurden. Zu tieferen Temperaturen hin zeigen die Dielektrikprozesse jedoch eine deutlich andere Temperaturabhängigkeit, weswegen keiner dieser langsamen Prozesse der Magnetisierungskomponente $T_{1,2}$ zu entsprechen scheint.

Der Spin-Gitter-Relaxationszeitenvergleich zeigte, dass die langsamere Komponente aus den ^2H -Magnetisierungsaufbaukurven in den BDS-Spektren nicht aufgelöst werden konnte und außerdem viele BDS-Prozesse nicht mithilfe der NMR beobachtet werden konnten. Durch den Vergleich der Korrelations- und Relaxationszeiten aus den beiden Methoden konnten somit wichtige Informationen gezogen werden: Der dielektrische Prozess P1 und die $T_{1,1}$ aus den NMR-Messungen entsprechen der α -Relaxation des Lösungsmittels. Für das Elastin- und 67 wt%-Ficollsystem sind die berechneten Relaxationszeiten aus P1 und P2 jeweils nahezu identisch, was zeigte, dass diese beiden Prozesse vor allem in den Proteinsystemen mit der NMR nicht aufgelöst werden können. Für die Zuckersysteme deutete der Relaxationszeitenvergleich an, dass es sich bei den Korrelationszeiten aus der NMR und BDS womöglich nicht um die α -Relaxation des Lösungsmittels, sondern eine auch mit der Zuckerdynamik gemittelten Relaxation handelt.

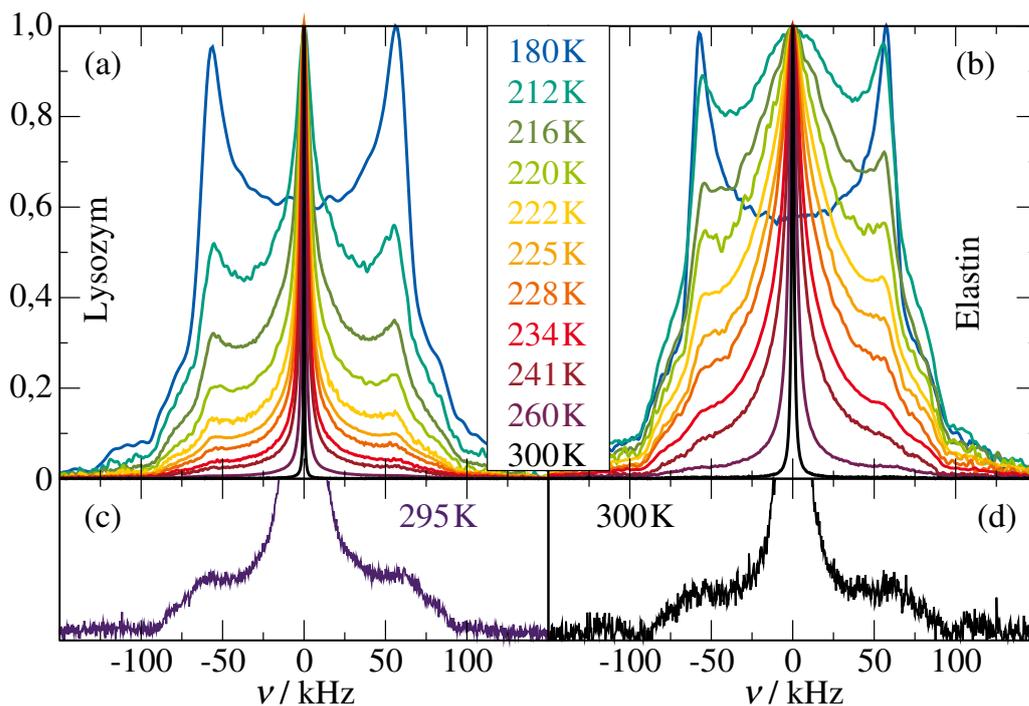


Abbildung 6.12: Normierte beispielhafte ^2H -NMR-Spektren von EG- d_4 in (a) Lysozym- und (b) Elastin-matrizen im Temperaturbereich von 300 - 180 K. Vergrößerung des Pakespektrums bei Raumtemperatur für (c) Lysozym und (d) Elastin.

Um zusätzliche Informationen über die Bewegungsmechanismen der Deuteronen des Lösungsmittels zu erhalten, können die Spektren betrachtet werden, siehe Kapitel 3.2.1. Ein Lorentzspektrum, siehe Abbildung 3.2, ergibt sich bei schneller Dynamik, $\tau \ll \delta^{-1}$, wenn die statischen Wechselwirkungen

herausgemittelt werden. Bei Abkühlung des Systems wird die Dynamik verlangsamt und es kommt zu Übergangsspektren, welche aus einer Kombination eines Lorentz- und Pakespektrums bestehen, bis bei tiefen Temperaturen und langsamer Dynamik, $\tau \gg \delta^{-1}$, ein Pakespektrum vorliegt. Diese temperaturabhängigen ^2H -NMR-Spektren von EG- d_4 in Lysozym- und Elastinmatrizen im Temperaturbereich von 300 - 180 K sind in Abbildung 6.12 zu sehen. Während der Linienformübergang vom Lorentz zum Pakespektrum des Ethylenglykols in diesem Temperaturbereich beobachtbar ist, ist die Dynamik der ausgetauschten Deuteronen am Protein bis Raumtemperatur so langsam, dass auch bei 300 K ein Pakeanteil im Spektrum sichtbar ist. Dies zeigen Abbildung 6.12(c) und (d) für beide Proteinsysteme, wobei dieser Signalanteil so gering ist, dass er in der Auftragung in den anderen Bildteilen nicht zu sehen ist. Sowohl die Proteindynamik als auch der Deuteronenaustausch sind auf der Mikrosekundenzeitskala des Linienform-Experiments und somit auch bei Raumtemperatur vernachlässigbar. Ein Vergleich des Linienformübergangs von EG in Lysozym- und Elastinmatrizen, siehe Abbildung 6.12(a) und (b), zeigt, dass es im Übergangsbereich für das Elastinsystem deutlich breitere Lorentzanteile des Spektrums gibt. Für Lysozym sind die Lorentzanteile schmäler, dafür aber im Vergleich zum Pakeanteil höher. Diese Unterschiede in der Spektrenform deutet auf leicht unterschiedliche geometrische Bewegungsmechanismen hin.

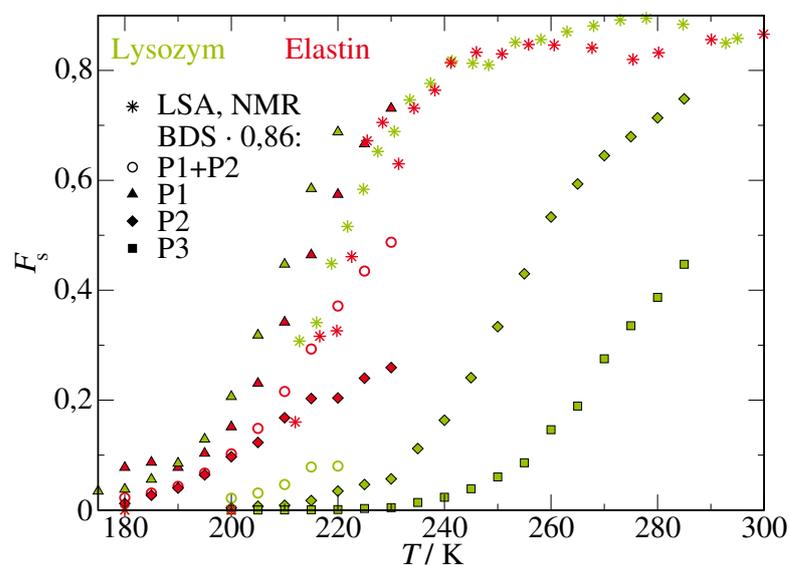


Abbildung 6.13: Gewichtungsfaktor des Lorentzanteils aus den ^2H -NMR-Spektren im Vergleich zu den berechneten Werten aus den Fitparametern der BDS-Messungen von EG- d_4 in Lysozym- und Elastinmatrizen. Durch den Faktor 0,86 wird der Pakeanteil in den NMR-Spektren bei Raumtemperatur berücksichtigt.

Eine weitere Analysemöglichkeit der ^2H -NMR-Spektren ist die Betrachtung des Signalanteils durch das Lorentzspektrum. Zu diesem Zweck wurde der zentrale Bereich des Spektrums mit einer bzw. zwei Lorentzfunktionen für das Lysozym- bzw. Elastinsystem angepasst. Mithilfe der Fitparameter konnte nun der Lorentzanteil vom Gesamtsignal, welches durch Integration des Gesamtspektrums erhalten wurde, berechnet werden. Da in den Proteinsystemen nur das Lösungsmittel am Linienformübergang beteiligt ist, siehe Abbildung 6.12(c) und (d), kann der Gewichtungsfaktor des Lorentzanteils aus den ^2H -NMR-Spektren helfen die dielektrischen Prozesse zuzuordnen. Für die BDS-Prozesse P1 bis P3 wurde mithilfe der Fitparameter aus der Anpassung mit Cole-Cole-Funktionen die Verteilung der Korrelationszeiten berechnet und der Anteil, dessen Dynamik das Kriterium $\tau < \delta^{-1}$ erfüllt, bestimmt.

Außerdem wurde der Lorentzanteil für die Summe aus P1 und P2 berechnet, wobei die Einzelprozesse mit ihren dielektrischen Stärken gewichtet sind. Da für das Lysozysystem die Gesamtsumme aller Dielektrikprozesse und die Summe aus den Prozessen P2 und P3 aufgrund der hohen dielektrischen Stärke von P3 sehr geringe Werte im Bereich des Linienformübergangs der NMR-Messungen hat, wurde auf deren Darstellung verzichtet. Um die berechneten Gewichtungsfaktoren aus der BDS nun mit den experimentell bestimmten NMR-Werten zu vergleichen, muss noch beachtet werden, dass auch bei Raumtemperatur die ausgetauschten Deuteronen am Protein ein Pakespektrum aufweisen und deswegen der Lorentzanteil im beobachteten Temperaturbereich nicht bis Eins geht. Aus diesem Grund wurden die Dielektrikwerte mit dem Plateauwert aus der NMR multipliziert. Trotz unterschiedlicher Spektrenformen, siehe Abbildung 6.12(a,b), sind die Gewichtungsfaktoren des Lorentzanteils der NMR-Spektren für beide Proteinsysteme im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Das bestätigt erneut, dass die Korrelationszeiten des Lösungsmittels unabhängig von der Proteinsorte sind. Der Vergleich des Lorentzanteils aus der NMR und BDS zeigt, dass P1 ein wenig schneller ansteigt als die NMR-Werte. Da durch die Anpassung der Spektrenmitte mit Lorentzfunktionen jedoch eine gewisse Unsicherheit einhergeht und der Unterschied bei den tiefsten Temperaturen methodisch bedingt ist, kann davon ausgegangen werden, dass P1 in beiden Proteinsystemen ein Lösungsmittelprozess ist. Für die Elastinprobe ist die Summe aus P1 und P2 aufgrund der höheren dielektrischen Stärke von P2 bei den höchsten auswertbaren Temperaturen vergleichbar mit den NMR-Werten, weswegen eine Beteiligung von P2 für das Elastinsystem am Lösungsmittelprozess der NMR nicht ausgeschlossen werden kann. Für das Lysozysystem zeigt sich ein anderes Szenario: Die beiden langsameren Dielektrikprozesse P2 und P3 sind deutlich getrennt von dem NMR-Linienformübergang. Für dieses System ist klar, dass nur P1 für den Linienformübergang in der NMR verantwortlich sein kann. Um P2 oder P3 mit der langsameren Komponente im Magnetisierungsaufbau zu identifizieren, müsste in dem Temperaturbereich, wo der Lorentzanteil dieses Prozesses ansteigt, auch der verbleibende Pakeanteil in den NMR-Spektren abnehmen. Da dies jedoch nicht der Fall ist und der Pakeanteil im Rahmen der Messgenauigkeit oberhalb von etwa 250 K konstant bleibt, passen beide langsameren Dielektrikprozesse des Lysozysystems nicht zur zweiten Komponente in den NMR-Messungen, welcher der Proteindynamik zugeordnet wurde. Es wird somit deutlich, dass P2 und P3 keine α -Relaxation der Proteindynamik sind.

Die NMR liefert weitere Möglichkeiten die langsameren Dielektrikprozesse zu untersuchen und möglicherweise ihre dynamischen Ursachen zu identifizieren. Diese langsamen Relaxationsprozessen könnten durch die Proteindynamik zustande kommen. In den NMR-Messungen können durch den Deuteronenaustausch zwischen den EG-d₄-Molekülen, welche auch Deuteronen in O-D-Bindungen aufweisen, siehe Abbildung 4.3, und dem Makromolekül auch die Proteindynamik untersucht werden. Um zu untersuchen, ob es sich bei den langsameren BDS-Prozessen um Proteindynamik handelt, sind STE-Messungen an den Proteinsystemen bei Temperaturen oberhalb des Linienformübergangs, welcher dem Lösungsmittel zugeordnet werden konnte, durchgeführt worden. Mögliche Korrelationsabfälle, welche nicht durch Relaxation bedingt sind, sind in diesem Temperaturbereich auf Proteindynamik zurückzuführen. Bei diesen Temperaturen liegen die Korrelationszeiten von P3 des Lysozysystems im STE-Messfenster, welches Korrelationszeiten von etwa 30 ns bis 1 s umfasst. Für das Elastinsystem hingegen konnte kein BDS-Prozess nachgewiesen werden, welcher einen möglichen Korrelationsabfall bewirken könnte. In Abbildung 6.14 sind nun die normierten Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ von EG-d₄ in Lysozym- und Elastinmatrizen in diesem Temperaturbereich gezeigt. Bei allen Temperaturen wurde zusätzlich auch die Spin-Gitter-Relaxation gemessen wurde. Mit den zwei SG-Relaxationszeiten, welche als feste Parameter genutzt werden, wurde nun der STE-Abfall angepasst, wodurch deutlich wird, dass die hinteren beiden Abfälle durch $T_{1,1}$ und $T_{1,2}$ bedingt sind. Zusätzlich zum Korrelationsverlust durch Relaxation zeigen sich bei kurzen Mischzeiten Abweichungen. In diesem Bereich liegt ein zusätzlicher

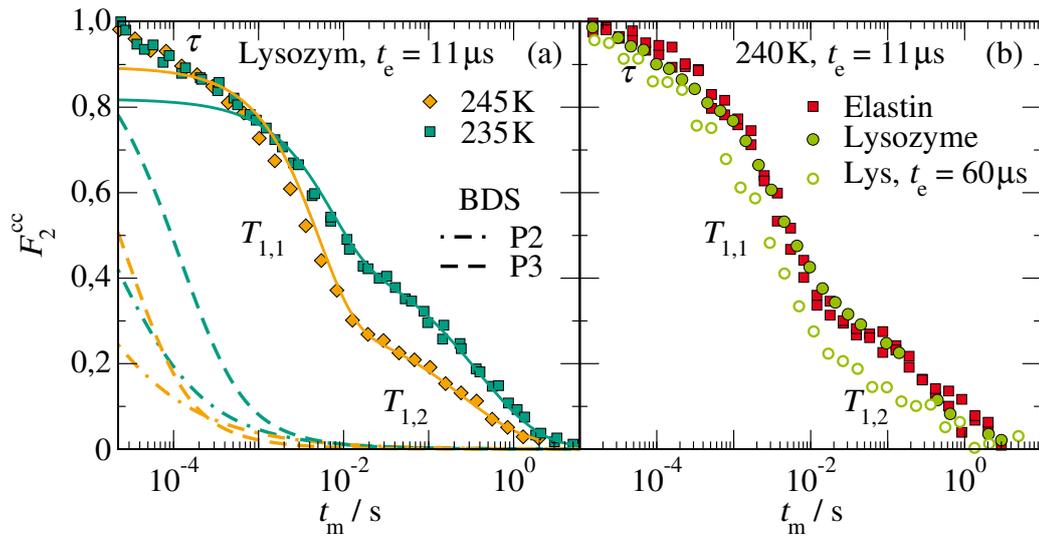


Abbildung 6.14: Normierte vollrelaxierte Korrelationsfunktion $F_2^{cc}(t_m)$ von EG-d₄ in Lysozym- und Elastinmatrizen. (a) Vergleich der STE-Abfälle für EG in Lysozym für eine Evolutionszeit von $t_e = 11 \mu s$ bei 235 und 245 K mit Korrelationsabfällen, welche aus den BDS-Prozessen berechnet wurden, hierbei entsprechen die Abfälle durch P1 den gestrichelten und für P2 den gepunktstrichelten Linien. Als farbige durchgehende Linien sind jeweils die Anpassungen der STE-Abfälle mit Abfällen durch die zwei Spin-Gitter-Relaxationszeiten, welche mit Saturation-Recovery-Messungen bestimmt und festgehalten wurde, dargestellt. (b) Vergleich der STE-Abfälle für beide Proteinsysteme mit einer Evolutionszeit $t_e = 11 \mu s$ bei 240 K. Außerdem ist als offene Kreise der Korrelationsabfall für das Lysozymsystem und die Evolutionszeit $t_e = 60 \mu s$ gezeigt.

kleiner Abfall mit einer Korrelationszeit τ vor. In Abbildung 6.14(a) sind die Korrelationsabfälle für das Lysozymsystem bei 235 K und 245 K mit einer Evolutionszeit von $t_e = 11 \mu s$ gezeigt. Zusätzlich zu den STE-Abfällen sind auch mit den BDS-Fitparametern berechneten Abfälle für die Prozesse P2 und P3 bei diesen Temperaturen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass P2 in etwa zu dem in den STE-Messungen bestimmten zusätzlichen Korrelationsabfall passt. Diese Korrelationszeiten aus den STE-Abfällen sind weder von der Evolutionszeit, der Temperatur noch der Art des Proteins abhängig, siehe auch Abbildung 6.14(b). Die fehlende Temperaturabhängigkeit und das Auftreten für das Elastinsystem deuten eher darauf hin, dass es sich bei diesem Korrelationsabfall um einen Messartefakt handeln könnte. Nichtsdestotrotz zeigt die Analyse, dass es sich weder bei P2 noch P3 um eine α -Relaxation des Lysozymsystems handeln kann, da die Korrelation bei längeren Mischzeiten großteils mit $T_{1,1}$ und $T_{1,2}$ abfällt. Mögliche lokale Bewegungen der Proteinmatrix sind demnach wahrscheinlicher als Ursache dieser Dielektrikprozesse.

Um die Dynamik bei 240 K weiter zu analysieren, wurden zusätzlich Solid-Echo-Spektren von EG-d₄ in Lysozym- und Elastinmatrizen bei verschiedenen Echozeiten τ_{SE} aufgenommen, siehe Abbildung 6.15. Erneut wurde ausgenutzt, dass Änderungen in den Pakespektren bei diesen Temperaturen durch die Proteindynamik bedingt sein muss, da das Lösungsmittel noch eine Lorentzlinie zeigt. Für beide Systeme nimmt die Intensität zwischen Lorentzlinie und Pakesingularitäten mit längeren Echozeiten ab. Das zeigt deutlich, dass es sich bei der zugrunde liegenden Dynamik nicht um die α -Relaxation sondern um eine kleinwinklige Dynamik wie einen β -Prozess handelt.^{113–116} Für das Lysozymsystem, siehe Abbildung 6.15(a) ist zusätzlich zu dem Pakespektrum mit einer Kopplungskonstante von

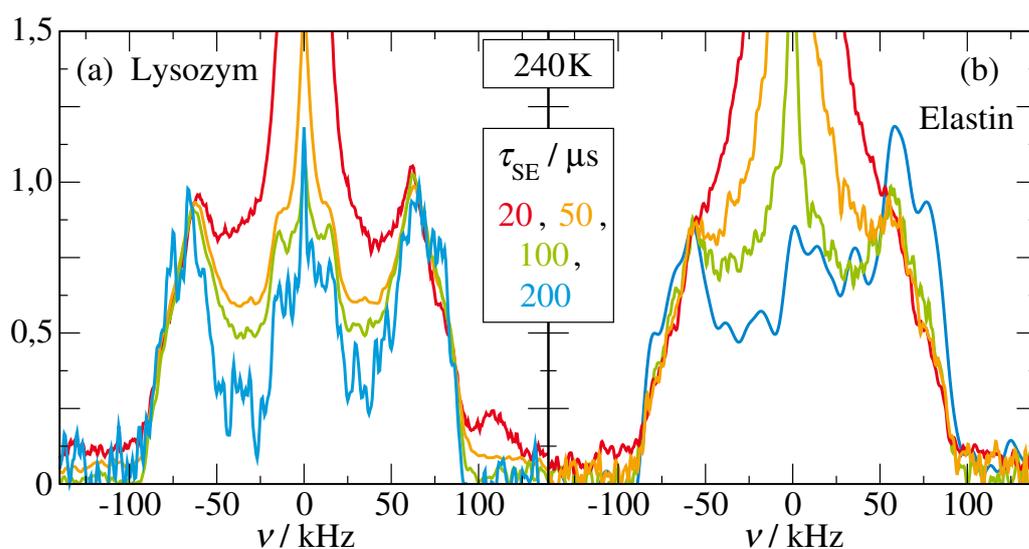


Abbildung 6.15: Normierte Solid-Echo-Spektren von EG-d₄ in (a) Lysozym- und (b) Elastinmatrizen bei 240 K für verschiedene Echozeiten τ_{SE}

125 kHz ein bewegungsverschmälertes Pake-Spektrum bei längeren Echozeiten sichtbar. Solch ein schmaleres Pakespektrum ist typisch für schnell rotierende Molekülgruppen wie bei C-D₃- oder auch N-D₃⁺-Gruppen, welche im Protein vorliegen und für die kürzeste Echozeit durch den dominanten Lorentzanteil verdeckt sind. Trotz geringerer Signalqualität der Elastinprobe zeigt sich für dieses System kein bewegungsverschmälertes Pakespektrum und die Pakemitte nimmt weniger stark ab, was auf die unterschiedlichen Anteile von Aminosäuren mit N-D₃⁺-Gruppen der Proteine zurückzuführen ist.

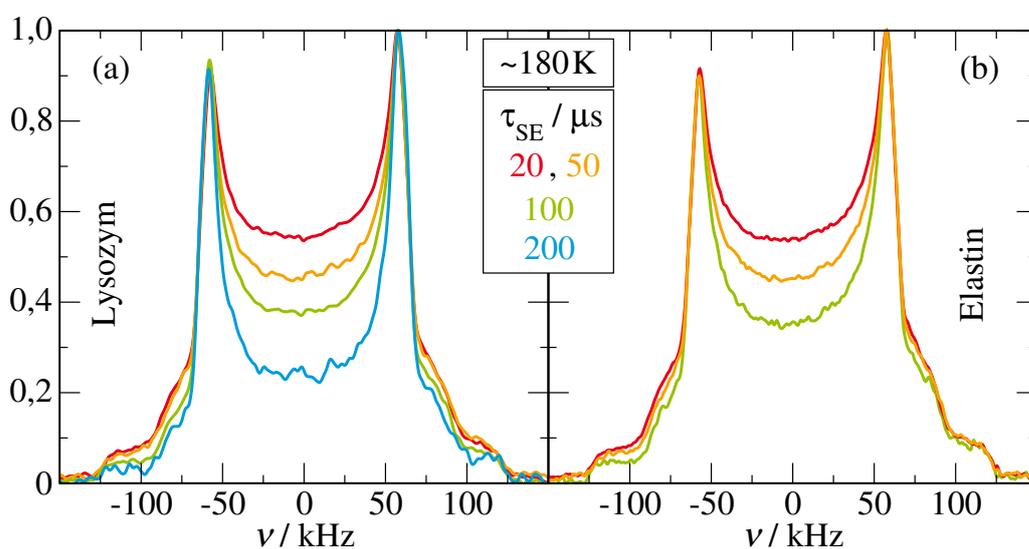


Abbildung 6.16: Normierte Solid Echo-Spektren von EG-d₄ in (a) Lysozym- und (b) Elastinmatrizen bei 180 K für verschiedene Echozeiten τ_{SE}

Diese Analyse der vorliegenden Dynamik durch die Variation der Echozeiten der Solid Echo-Spektren wurde ebenfalls bei 180 K durchgeführt, siehe Abbildung 6.16. In diesem Temperaturbereich ist das

Lösungsmittel bereits durch den Linienformübergang und es ist kein verbleibender Lorentzanteil mehr sichtbar. Für beide Proteinsysteme nimmt die Pakemitte mit steigenden Echozeiten ähnlich stark ab, was erneut ein Anzeichen auf kleinwinklige Dynamiken, wie sie für einen β -Prozess beobachtet ist. Diese Analyse deutet zusammen mit den sinkenden Breitenparameter in den BDS-Spektren und der nicht-isotropen STE-Abfälle darauf hin, dass es sich auch bei der Lösungsmitteldynamik in diesem Temperaturbereich um eine Sekundärrelaxation handeln könnte. Genauere Analysen wurden bereits an Phycocyanin durchgeführt.²⁶⁰

6.1.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Dynamik von Ethylenglykol in Elastin-, Lysozym- und Ficollmatrizen mit DSC, NMR und BDS analysiert. Alle drei Methoden zeigten übereinstimmend, dass in den untersuchten Systemen alle EG-Moleküle durch das jeweilige Makromolekül verlangsamt sind und es keine bulkähnliche Phase gibt. Dementsprechend ergaben sich zu höheren Temperaturen hin verschobene und deutlich verbreiterte Glasübergänge im Vergleich zur Bulkkurve aber keine Gefrierpeaks in den DSC-Thermogrammen. Die Dynamik der Proteinsysteme war beim Glasübergang ähnlich zu der Ficoll-Probe mit der höheren EG-Konzentration und nicht zu dem deutlich langsameren System mit 37 wt% EG, wobei dies auch dem Lösungsmittelanteil der Proteinsysteme entspricht. Die aus der DSC-Analyse erhaltenen Korrelationszeiten der Glasübergangstemperatur vervollständigten im Rahmen gewisser Unsicherheiten, welche durch die teilweise sehr verbreiterten Übergänge bedingt waren, gut die Korrelationszeiten des P1-Prozess aus der dielektrischen Spektroskopie und die aus der T_1 -Minimumsanalyse für die schnelle Komponente im ^2H -Magnetisierungsaufbau.

Diese Prozesse bzw. Magnetisierungskomponenten wurden für die Proteinsysteme jeweils mit der Relaxation des Lösungsmittel identifiziert. Alle untersuchten Systeme wiesen in der SGR-Analyse in einem gewissen Temperaturbereich eine Bimodalität der Aufbaukurven auf, wobei die jeweils kürzeren Relaxationszeiten ein Minimum durchlaufen und in Korrelationszeiten umgerechnet werden konnten. Da für die Proteinsysteme ab Raumtemperatur die Dynamik beider Komponenten unterschieden werden konnte, beeinflusste diese Bimodalität nicht die Auswertung der α -Relaxation. Die Bimodalität der Aufbaukurven für die Zuckersysteme setzte jedoch erst bei Temperaturen unterhalb des T_1 -Minimums ein, weswegen davon ausgegangen werden muss, dass die Korrelationszeiten aus der SGR-Analyse einer Mittelung der beiden Komponenten, welche für das 37 wt%-System der Lösungsmittel- und Zuckerdynamik zugeordnet wurden, wahrscheinlich durch chemischen Austausch bedingt, entsprechen. Die langsamere Komponente des 67 wt%-Systems lag auf der schnellen der Zuckerprobe mit einer geringeren Lösungsmittelkonzentration. Die andere Komponente des 67 wt%-Systems zeigte eine etwas schnellere Dynamik, aber dennoch verlangsamt im Vergleich zur Bulkflüssigkeit. Das deutet darauf hin, dass auch in diesem System mit der höchsten untersuchten EG-Konzentration alle Lösungsmittelmoleküle durch das Makromolekül verlangsamt sind, dieser Confinementeffekt für zwei bei tieferen Temperaturen dynamisch unterscheidbaren EG-Fraktionen unterschiedlich stark ist. Es könnte sein, dass nur die langsamere Schicht direkt an der Grenzfläche zum Makromolekül ist und der schnellere Anteil nun durch diese Grenzflächenschicht ebenfalls verlangsamt wird. Die langsamere Komponente in den Magnetisierungsaufbaukurven des Elastin- und Lysozysystems zeigte eine proteinähnliche Dynamik und ein Vergleich des Lösungsmittels EG-d₄ mit EG-d₂ ergab, dass es diese teilweise oder komplett durch mit dem Makromolekül ausgetauschte Deuteronen bedingt zu sein schien. Allerdings scheint für die EG-d₄-Systeme aufgrund der etwas kürzeren Relaxationszeiten und des hohen Signalanteils, der nicht zum Anteil austauschbarer Deuteronen passt, ein Teil dieser dynamischen Fraktion auch durch sehr stark in den Makromolekülen gefangenen EG-Moleküle verursacht zu sein.

Auch in der BDS zeigten sich neben dem Prozess P1, welcher der Relaxation des Lösungsmittels

zugeordnet wurde, weitere langsamere Prozesse. Diese dielektrischen Prozesse können durch die Makromoleküldynamik verursacht sein. Ein Vergleich der Spin-Gitter-Relaxationszeiten, welche mithilfe der Fitparameter aus den Dielektrikspektren berechnet wurden, mit den experimentell ermittelten NMR-Werten zeigte deutlich, dass keiner der beobachteten BDS-Prozesse die Temperaturabhängigkeit der langsameren NMR-Komponente aufwies. Für das Elastinsystem zeigte dieser Vergleich, dass beide Prozesse P1 und P2 aufgrund sehr ähnlicher Relaxationszeiten in der NMR nicht auflösbar sind. Durch eine Analyse der ^2H -NMR-Spektren und durch die Korrelationsfunktion berechnete Gewichtungsfaktoren für die BDS-Prozesse konnte ein weiterer Vergleich zeigen, dass der Linienformübergang der NMR durch den dielektrischen Prozess P1 bedingt ist. Diese Beobachtung bestätigt die Korrelationszeitenanalyse. Für das Lysozymsystem konnte eine Beteiligung der langsameren Prozesse P2 und P3 am Linienformübergang ausgeschlossen werden. Zusätzliche STE- und Solid-Echo-Spektren-Analysen bestätigten, dass es sich bei diesen Prozessen nicht um eine α -Relaxation des Proteins, wie in der Literatur postuliert,^{254,261,262} sondern wahrscheinlich eher um lokale Fluktuationen des Proteinrückgrats handelt.

Insgesamt konnte die Dynamik von EG in biologischen Matrizen über viele Größenordnungen mit verschiedenen Methoden analysiert werden. Es zeigten sich übereinstimmend starke Confinementeffekte. Für höhere Lösungsmittelkonzentrationen steigt der Abstand zwischen den Makromolekülen und damit die Confinementgröße, sodass die Confinement-Effekt kleiner werden. Zwischen den Proteinsystemen unterschied sich die Dynamik kaum. Die Zuckersysteme hingegen zeigten eine deutlich verschiedene Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten und es ist zu vermuten, dass nur zufällig die Dynamik des 37 wt%-Ficollsystems in der SGR-Analyse und die des P1-Prozesses im 67 wt%-Ficollsystem aus der BDS-Analyse ähnlich zu den Proteinsystemen ist. Durch die Kombination der verschiedenen Methoden konnte die Relaxation des Lösungsmittels identifiziert werden. Weitere langsame Prozesse bzw. Komponenten in der BDS und NMR wurden der Proteinrelaxation zugeschrieben, wobei diese eher einem β -Prozess entspricht.

6.2 Ethylenglykol-Wasser-Mischungen im Vergleich zu reinem EG

Die eutektischen wässrigen EG-Mischungen sind besonders gut für die Confinementuntersuchungen geeignet, da das Bulksystem erst bei sehr niedrigen Temperaturen kristallisiert und deswegen ein Vergleich der Dynamiken über einen großen Bereich möglich ist. Durch eine geeignete Deuterierung des EG-Moleküls kann mittels $^2\text{H-NMR}$ selektiv die EG-Dynamik betrachtet werden. In diesem Kapitel wird die Dynamik der eutektischen Ethylenglykol-Wasser-Mischung in Elastin- sowie Ficollmatrizen untersucht und mit dem reinen EG in diesen biologischen Systemen verglichen. Bei allen Analysen wird die Mischung EG- d_4 + H_2O verwendet, wodurch etwa 95 % des Signals in den $^2\text{H-NMR}$ -Messungen von EG-Molekülen stammt. Um die Vergleichbarkeit mit den reinen EG-Systemen zu erhöhen, wurde der Molanteil des Lösungsmittels konstant gehalten, was zu leicht anderen Gewichtsprozenten, welche sich auf den Lösungsmittelanteil im Bezug auf das Makromolekül und nicht auf das Verhältnis zwischen Wasser und EG beziehen, führt: 23 wt% EG-Wasser entsprechen mit dieser Voraussetzung 37 wt% reinem EG.

6.2.1 BDS-Untersuchungen

Mithilfe der dielektrischen Spektroskopie kann ein Einblick in die Dynamik des Systems über große Temperaturbereiche hinweg gewonnen werden. In Abbildung 6.17 sind die dielektrischen Verlustspektren ϵ'' von EG- d_4 + H_2O in Elastin- und Ficollmatrizen bei Temperaturen von 230 K bzw. 220 K bis 140 K zusammen mit Anpassungen durch Gleichung (3.64) mit bis zu zwei Cole-Cole-Prozessen gezeigt.

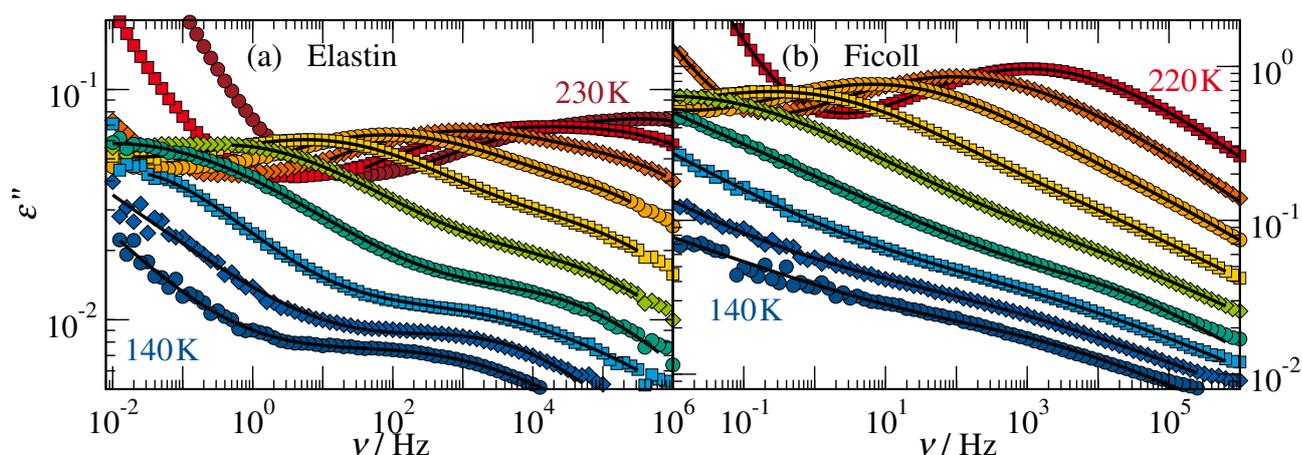


Abbildung 6.17: Dielektrische Verlustspektren ϵ'' von EG- d_4 + H_2O in (a) Elastin- und (b) Ficollmatrizen bei Temperaturen von 230 K bzw. 220 K bis 140 K mit $\Delta T = 10$ K. Die schwarzen Linien entsprechen Anpassungen durch Gleichung (3.64) mit bis zu zwei Cole-Cole-Prozessen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich für beide Systeme ein dielektrischer Prozess mit fast konstanter Höhe temperaturabhängig durch das spektrale Fenster schiebt. Dieser dominante Prozess wird im Folgenden als P1 bezeichnet. Zusätzlich ist für tiefere Temperaturen besonders deutlich ein weiterer schnellerer Prozess P0 auf der Niederfrequenzflanke des Hauptprozesses zu erkennen. Dieser Prozess ist um mindestens eine Größenordnung kleiner und um zwei bis vier Größenordnungen schneller als P1, wobei P0 für das Elastinsystem deutlich ausgeprägter ist.

Eine genauere Analyse dieser beiden Prozesse auch im Vergleich mit dem reinen EG-System ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Abbildung 6.18(a)-(b) zeigt zunächst die dielektrischen Verlustspektren ϵ''

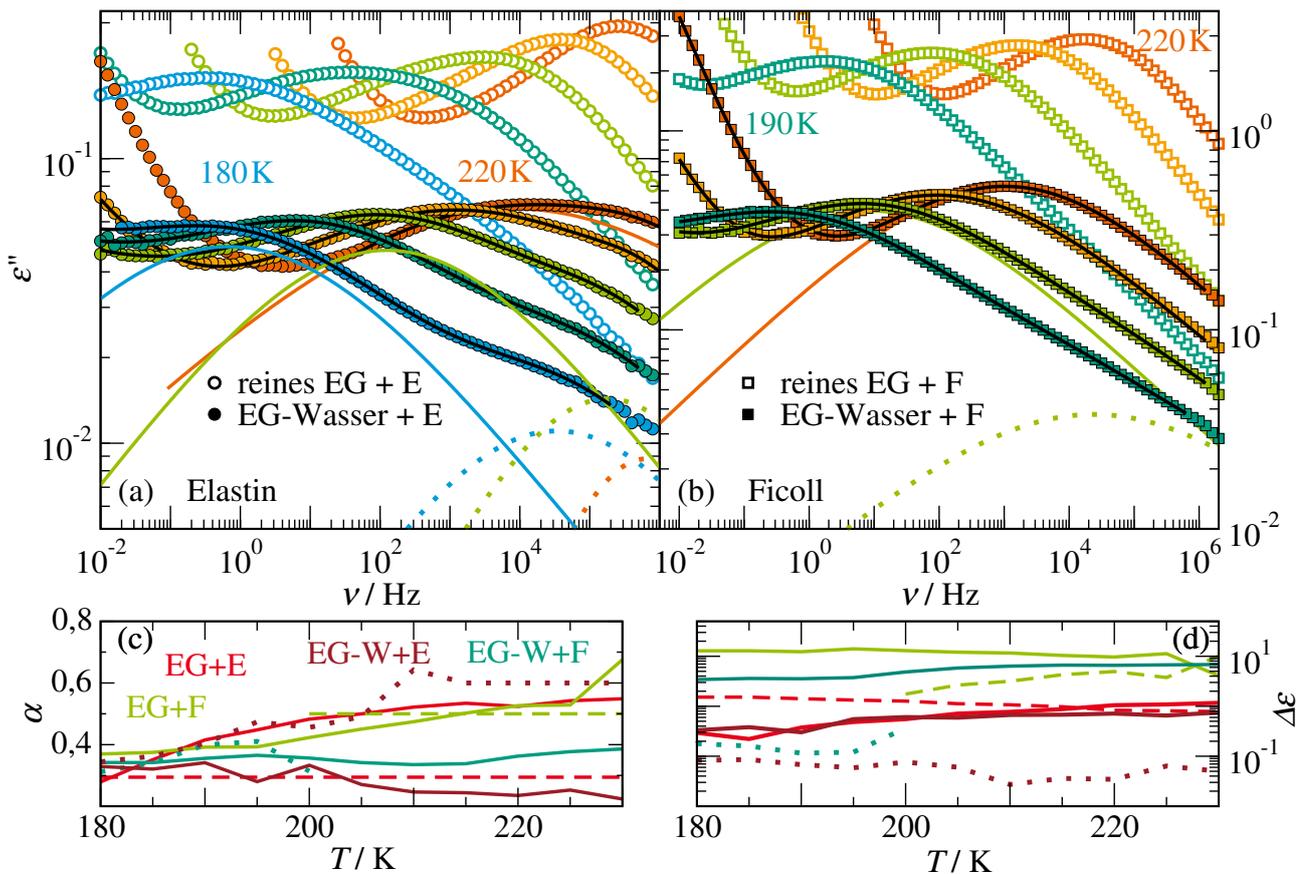


Abbildung 6.18: Dielektrische Verlustspektrern ϵ'' von EG-d₄+H₂O (gefüllte Symbole) in (a) Elastin- und (b) Ficollmatrizen bei Temperaturen von 220 K bis 180 K bzw. 190 K mit $\Delta T = 10$ K im Vergleich zu dielektrischen Spektren von reinem Ethylenglykolsystemen (unausgefüllte Symbole). Die schwarzen Linien entsprechen Anpassungen durch Gleichung (3.64) mit bis zu zwei Cole-Cole-Prozessen, die für zwei Temperaturen beispielhaft gezeigt sind (P1 als durchgezogene und P0 als gepunktete Linie). Temperaturabhängige (c) Breitenparameter α und (d) Relaxationsstärken $\Delta\epsilon$, die aus der Anpassung erhalten wurden.

von EG-d₄+H₂O in Elastin- und Ficollmatrizen im Temperaturbereich von 220 K bis 180 K sowie die entsprechenden Spektren der reinen EG-Systeme. Zunächst ist deutlich zu erkennen, dass der Hauptpeak in den reinen EG-Systemen deutlich höher ist als in den Mischungen, was wahrscheinlich auf die höhere Absolutmenge an Lösungsmittel im reinen System zurückzuführen ist. Dieses Maximum ist für reines EG außerdem deutlich verbreitert und aus zwei Prozessen zusammengesetzt. In den Mischungen ist dieser Hauptpeak nur durch Prozess P1, der in den Mischungen deutlich breiter ist als P1 im reinen System bedingt. Die Breitenparameter α und dielektrischen Stärken $\Delta\epsilon$, siehe Abbildung 6.18(c) bzw. (d), des P1-Prozesses in den wässrigen EG-Mischungssystemen sind nahezu konstant während erstere für reines EG in den biologischen Matrizen zu tieferen Temperaturen hin abnehmen. Hier sind eher Ähnlichkeiten mit dem nächst langsameren Prozess P2 des reinen Systems, dessen Breitenparameter konstant waren, zu beobachten. Im Elastinsystem sind die Breitenparameter α des P1-Prozesses des Mischsystems nahezu identisch mit denen des P2-Prozesses aus dem reinen System. Es ist auch zu sehen, dass die Relaxationsstärken von P0, zu dem es keinen vergleichbaren Prozess im reinen System

gibt, um ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind als von P1. Es ist zu vermuten, dass es sich bei P1 um die α -Relaxation der Mischungssysteme handelt, wobei diese im Vergleich zu reinem EG deutlich verlangsamt ist, was zunächst aufgrund der schnelleren Wasserdynamik unintuitiv erscheint. Alternativ könnte es sich bei dem Prozess P1 im Mischsystem um den P2-Prozess aus dem reinen System handeln. Eine Verlangsamung oder das Ausbleiben des P1-Prozess des reinen Systems in den Mischungen ist zunächst unintuitiv und wird in der Betrachtung der Korrelationszeiten, welche später in Abbildung 6.21 gezeigt werden, zusammen mit den NMR-Ergebnissen weiter diskutiert.

6.2.2 ^2H -NMR-Untersuchungen

Auch für die wässrigen EG-Mischungen in Ficoll- und Elastinmatrizen werden zunächst um einen Überblick über die EG-Dynamik zu erhalten ^2H -SGR-Experimente in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt. Abbildung 6.19 zeigt den normierten Aufbau der ^2H -Magnetisierung $M(t_d)/M_\infty$ für EG- d_4 + H_2O in Elastin- und Ficollmatrizen. In beiden Systemen ist eine deutliche Bimodalität der Aufbaukurven in einem gewissen Temperaturbereich, sichtbar. Die langsamere Magnetisierungskomponente mit $T_{1,2}$ ist im Elastinsystem deutlich ausgeprägter. Dies ist auch für reines EG der Fall. Ein Vergleich der Mischungen mit dem reinen Lösungsmittel zeigen für das Elastinsystem kaum Abweichungen, im Ficollsystem hingegen schon: Die langsamere Relaxationsstufe ist im Mischungssystem deutlicher und hat einen größeren Signalanteil oder längere Relaxationszeiten.

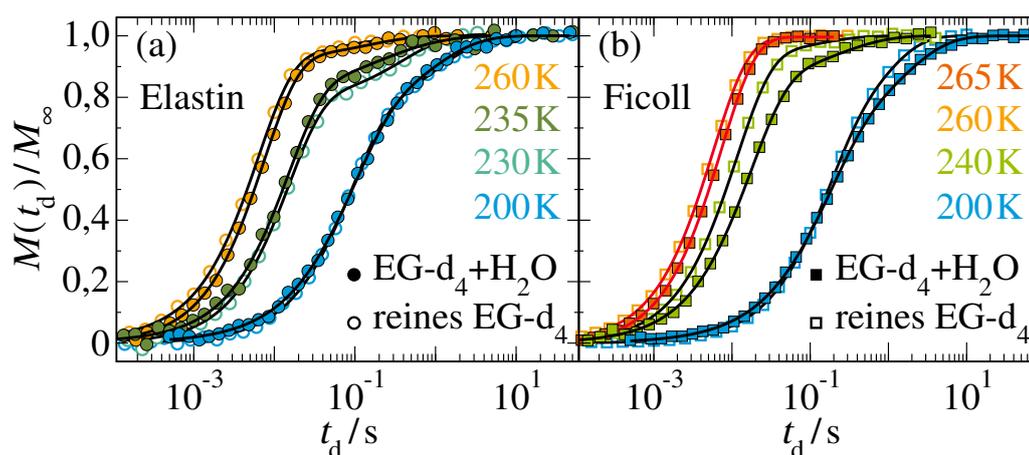


Abbildung 6.19: Normierte Magnetisierungsaufbaukurven von EG- d_4 + H_2O (gefüllte Symbole) in (a) Elastin- und (b) Ficollmatrizen im Vergleich zu den entsprechenden reinen EG- d_4 -Systemen in diesen Confinements (offene Symbole). Die Linien entsprechen monomodalen (roten) bzw. bimodalen (schwarzen) KWW-Fitfunktionen, siehe Gleichung (3.38).

In Abbildung 6.20 sind die mittleren ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$, welche aus Anpassungen des Magnetisierungsaufbaus mit Gleichung (3.38) erhalten wurden, zu sehen. Zunächst wird der Einfluss des Makromoleküls auf die schnelle Lösungsmitteldynamik betrachtet: Die Relaxationszeiten $T_{1,1}$ der schnellen Magnetisierungskomponente sind in beiden biologischen Systemen im Vergleich zur Bulkodynamik stark verlangsamt, was einem T_1 -Minimum bei höheren Temperaturen entspricht. Dieser Confinementeffekt ist mit einer Verschiebung von etwa 50 K für die wässrige EG-Mischung besonders stark. Zusätzlich sind die T_1 -Minima in den biologischen Systemen bei längeren T_1 -Zeiten, was auf eine höhere Heterogenität des Systems hinweist. Erstaunlich ist, dass, obwohl die Dynamik der Bulk Mischung deutlich schneller ist als die von reinem EG, die Lösungsmitteldynamik in Elastin-

und Ficollmatrizen für die wässrige EG-Mischung und reines EG nahezu identisch ist. Die Minima der Mischungen sind lediglich ein wenig höher, was auf eine weiter gesteigerte Heterogenität durch die Beimischung von Wasser hindeutet. Die EG-Dynamik scheint durch die Anwesenheit des Makromoleküls viel stärker beeinflusst als durch das Wasser, was bedeuten könnte, dass sich EG bevorzugt an den Grenzflächen aufhält und es zu einer teilweisen Entmischung kommt. Ein alternatives Szenario ist, dass die Makromoleküle auch die Wasserdynamik so stark verlangsamen, sodass es keinen Unterschied mehr zwischen reinem EG und wässrigem EG gibt.

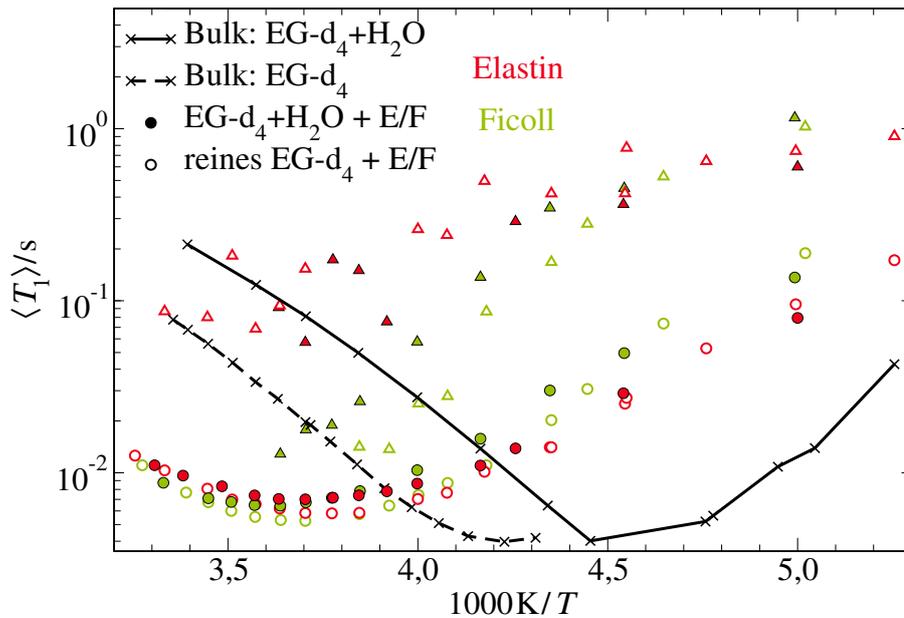


Abbildung 6.20: Temperaturabhängige mittlere ^2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von Bulk 32 mol% EG- d_4 + H_2O (schwarze Linien) und in Elastin- bzw. Ficollmatrizen (gefüllte Symbole) im Vergleich zu reinem EG- d_4 (gestrichelte Linie) sowie in Elastin- und Ficollmatrizen (offene Symbole). In den biologischen Systemen koexistieren bis zu zwei Deuteronen-Spezies mit unterscheidbaren $\langle T_{1,n} \rangle$: Flüssigkeit (Kreise) und protein-ähnliche Phase (nach oben zeigende Dreiecke).

Die langsamere Komponente im Magnetisierungsaufbau ist für das Elastinsystem unbeeinflusst durch die Beimischung von Wasser, im Ficollsystem, wie bereits anhand der Magnetisierungsaufbaukurven diskutiert, jedoch schon, allerdings nur zu Beginn der Bimodalität: Die langsamere Komponente spaltet für wässriges EG bereits bei höheren Temperaturen von der Lösungsmitteldynamik ab. Eine früher einsetzende Bimodalität der Magnetisierungskurven deutet darauf hin, dass die Beimischung von Wasser den chemischen Austausch zwischen EG-Molekülen in der Mischung und Ficoll verlangsamt.

6.2.3 Vergleich der Korrelationszeiten aus BDS und NMR

Abschließend folgen in Abbildung 6.21 die Peak-Korrelationszeiten aus den NMR- und BDS-Analysen der EG- d_4 + H_2O -Mischung als Bulkflüssigkeit und in Elastin- bzw. Ficollmatrizen im Vergleich zu den reinen EG- d_4 -Systemen in diesen Confinements, vergleiche Kapitel 6.1. Die Dynamik der Bulksysteme unterscheidet sich um mindestens eine Größenordnung, wobei die Mischung eine schnellere Dynamik aufweist. Wie bereits diskutiert, verschwinden diese Unterschiede im Beisein der Makromoleküle weitgehend. Die Korrelationszeiten aus der SGR-Analyse zeigen keine bzw. nur geringe Unterschiede für das Elastin- bzw. Ficollsystem zwischen reinem EG und wässrigem EG als Lösungsmittel.

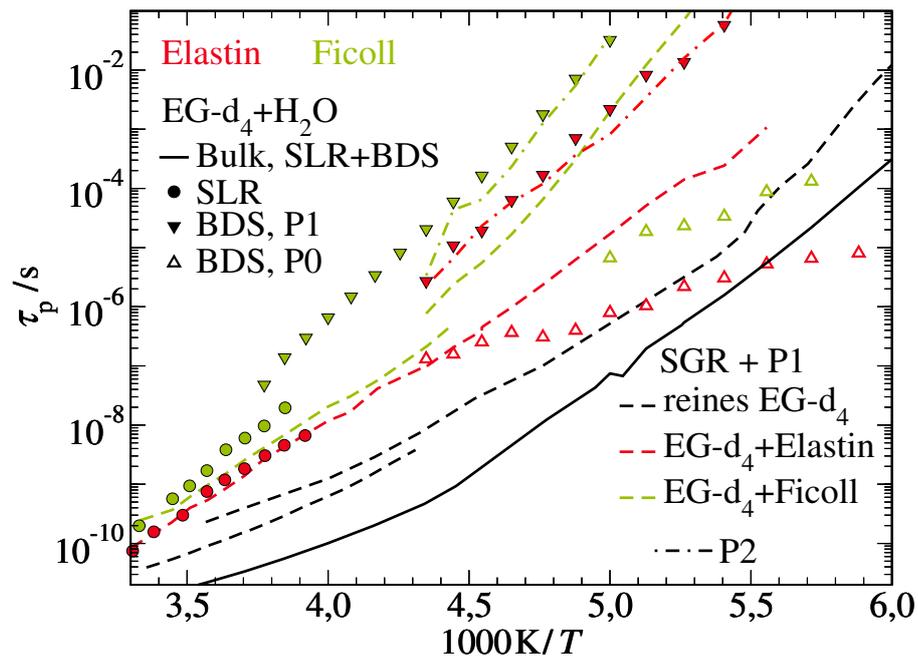


Abbildung 6.21: Temperaturabhängige Peak-Korrelationszeiten τ_p aus NMR- und BDS-Analysen von 32 mol% EG-d₄+H₂O als Bulkflüssigkeit (schwarze Linie) und in Elastin- bzw. Ficollmatrizen (Symbole) im Vergleich zu reinem EG-d₄ im Bulk (durchgezogene Linie) sowie in Elastin- und Ficollmatrizen (gestrichelte Linien für SGR und P1, gepunktstrichelte Linien für P2).

Die Korrelationszeiten aus den Cole-Cole-Anpassungen der dielektrischen Spektren des Hauptprozesses P1 für die EG-Wasser-Mischung entsprechen den jeweils langsameren P2-Prozessen der reinen Systeme. Der schnellste Prozess P1 des reinen EG, welcher die SGR-Korrelationszeiten zu tieferen Temperaturen hin fortgeführt hat und als α -Relaxation des Lösungsmittels identifiziert wurde, ist in den Mischungen nicht mehr vorhanden. Es könnte auch sein, dass der langsamere Prozess P2 die α -Relaxation des Lösungsmittels in der Mischung ist. Jedoch ist die Ursache des schnelleren P1-Prozess des reinen Systems dann unbekannt. Da in der Dielektrik sowohl EG- als auch Wasserdynamik gemessen wird, ist umso fraglicher, wieso der P1-Prozess des reinen EG-System entweder in der Mischung verschwindet oder stark verlangsamt ist. Es könnte sein, dass der Prozess P1 des reinen EG-Systems durch eine Lösungsmittelphase verursacht wurde, welche etwas weiter vom Makromolekül entfernt und dadurch weniger stark verlangsamt ist, und P2 in diesem System von den EG-Moleküle an den Grenzflächen verursacht wird. Für die Mischung wurde nun der Molanteil des Lösungsmittels gleich gehalten, wodurch eine aufgrund der geringeren Molekülgröße von Wasser ein geringerer Volumenanteil an Flüssigkeit beigefügt wurde und dadurch eventuell nur noch eine Grenzflächenschicht übrig bleibt.

Ein weiterer Unterschied ist, dass für EG-Wasser in Elastin- und Ficollmatrizen ein anderer schneller Prozess P0 mit einer deutlich schwächeren Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Der Korrelationszeitenverlauf von P0 erinnert stark an einen β -Prozess. Die Dynamik ist jedoch zu schnell und in einem höheren Temperaturbereich, als dass es sich um den für Wasser typischen ν -Prozess, der erst ab 160 K für die EG-Wasser-Bulkmischung vom α -Prozess abspaltet,¹⁶⁸ handeln könnte. Für die reinen EG-Systeme ergaben sich Anzeichen für einen weiteren schnellen Relaxationsprozess bei tiefen Temperaturen, allerdings konnte dieser aufgrund der Überlagerung durch P1 nicht ausgewertet werden. Dementsprechend könnte es sich bei P0 um einen möglichen β -Prozess von EG, der eventuell durch die

Beimischung von Wasser beeinflusst und erst durch das Ausbleiben von P1 messbar ist, oder einen β -Prozess der EG-Wasser-Mischung, den es für die reinen Systeme nicht gibt, handeln. Alternativ könnte es sich bei P0 auch um die Hauptrelaxation des Lösungsmittels handeln, welche durch die Beimischung von Wasser stark beschleunigt wird, allerdings ist die schwache Temperaturabhängigkeit eher untypisch für eine α -Relaxation.

6.2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Dynamik der eutektischen Ethylenglykol-Wassermischung in Elastin- und Ficollmatrizen mit BDS und NMR analysiert. Zur besseren Interpretation der Ergebnisse wurde direkt ein Vergleich mit den reinen EG-Systemen vorgenommen. In der SGR-Analyse zeigten sich durch die Beimischung von Wasser keine Unterschiede in der Dynamik der biologischen Systeme, wenn der Molanteil des Lösungsmittels konstant gehalten wurde, obwohl die Dynamik der wässrigen EG-Mischung im Bulk deutlich schneller ist als reines EG. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits für die EG-Wasser-Mischungen in Silikaporen gemacht, siehe Kapitel 5.5, und könnten auf eine partielle Entmischung hinweisen. Wie für die reinen EG-Makromolekül-Systeme zeigten sich bimodale Magnetisierungsaufbaukurven im kompletten Temperaturbereich für Elastin und ab etwa 270 K für Ficoll. Das Auftreten der Bimodalität des Ficollsystems setzt für die Mischung bei leicht höheren Temperaturen ein, was darauf hindeutet, dass die Beimischung von Wasser den chemischen Austausch zwischen EG- und Ficollmolekülen beeinflusst oder das Auftreten der zweiten Relaxationsstufe von dem Gewichtsanteil und nicht wie die Dynamik vom Molanteil des Lösungsmittels abhängt.

Im Gegensatz zur NMR, zeigten sich in den dielektrischen Spektren deutliche Unterschiede zwischen reinem und wässrigem EG als Lösungsmittel in den biologischen Systemen. Durch die Beimischung von Wasser ist die α -Relaxation des reinen Lösungsmittels entweder verschwunden oder stark verlangsamt. Eine Verlangsamung der Lösungsmitteldynamik in der wässrigen EG-Mischung wäre umso verwunderlicher, da die Beimischung von Wasser die EG-Dynamik ohne Anwesenheit eines Makromoleküls stark beschleunigt und mit der dielektrischen Spektroskopie auch die Wasserdynamik gemessen wird. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei diesem geringen Lösungsmittelgehalt, welcher einem sehr starken Confinement entspricht, die α -Relaxation unterdrückt. Für EG-Wasser in Elastin- und Ficollmatrizen trat außerdem ein β -Prozess auf, welcher ein Sekundärprozess des Ethylenglykols, der für die reinen Systeme lediglich durch einen anderen Relaxationsprozess verdeckt wurde, oder der EG-Wasser-Mischung sein könnte.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass durch die Anwesenheit der Makromoleküle und der damit verbundenen Grenzflächen der Einfluss durch die Beimischung von Wasser auf die EG-Dynamik reduziert wurde, wie es auch für die EG-Wasser-Mischungen in den Silikaporen beobachtet wurde, siehe Kapitel 5.2. Die reduzierte Konzentrationsabhängigkeit im Confinement ist vermutlich durch partielle Entmischung bedingt.

6.3 Wasser und weitere wässrige Mischungen

Wasser ist wohl der mit Abstand bekannteste Vertreter der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten. Zum Beispiel ermöglicht erst die Interaktion von Wasser mit Proteinen das Leben.² Neben der hohen biologischen Relevanz rücken die vielen Anomalien Wasser in den wissenschaftlichen Fokus.^{20,22,24} Dennoch bleiben die Ursachen der Wasseranomalien großteils unbekannt.^{25,27,29} Aufgrund der starken Kristallisationsneigung ermöglicht die Beimischung von Kosolvenzien wie DMSO und TMAO in entsprechenden Konzentrationsbereichen eine deutliche Unterkühlung des Systems,²⁴⁹ was den Vergleich zwischen eingeschlossener Mischung und Bulk Mischung über einen weiten Temperaturbereich erlaubt. In diesem Kapitel wird die Wasserdynamik als reines Lösungsmittel und in DMSO- sowie TMAO-Mischungen in biologischen Systemen mit NMR- und BDS-Messungen betrachtet. Da der Fokus auf der Wasserdynamik liegt, wird zumeist deuteriertes Wasser mit protonierten Mischungspartnern in der ²H-NMR untersucht. Um die Vergleichbarkeit der Systemen zu erhöhen, wurde der Molanteil des Lösungsmittels konstant gehalten, was zu leicht anderen Gewichtsprozenten führt: 22 wt% reines D₂O und 27 wt% (D₂O+6 mol/l TMAO) sind vergleichbar mit 37 wt% D₂O+DMSO. Ergänzende Messungen zeigten, dass die Bulk Mischung von TMAO-Wasser mit einem geringeren TMAO-Gehalt gefrieren, weswegen alle gezeigten TMAO-Systeme eine TMAO-Konzentration von 6 mol/l aufweisen.

6.3.1 ²H-NMR-Untersuchung

Um die Reorientierungsdynamik im mäßig unterkühlten Bereich zu analysieren, werden ²H-SGR-Messungen durchgeführt. Abbildung 6.22 zeigt die normierten ²H-Magnetisierungsaufbaukurven von reinem D₂O in Lysozymmatrizen und D₂O+6 mol/l TMAO in Elastinmatrizen bei verschiedenen Temperaturen. Zum Vergleich ist bei 220 K zusätzlich eine Aufbaukurve von D₂O+DMSO in Lysozymmatrizen abgebildet.¹¹

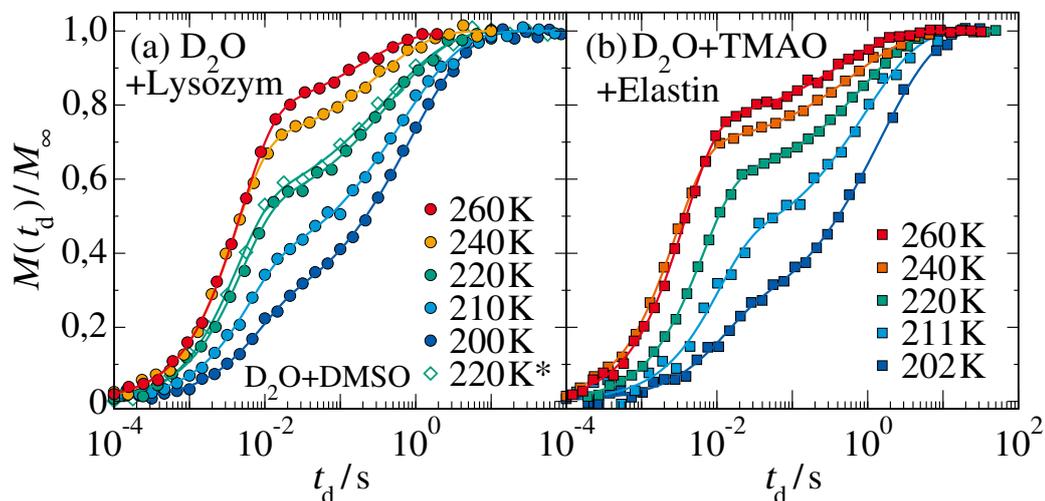


Abbildung 6.22: Normierte Magnetisierungsaufbaukurven von (a) D₂O in Lysozymmatrizen und (b) D₂O+6 mol/l TMAO in Elastinmatrizen bei verschiedenen Temperaturen. (a) Zum Vergleich ist bei 220 K auch eine Aufbaukurve von D₂O+DMSO in Lysozymmatrizen (offene Symbole) gezeigt.¹¹ Die farbigen Linien entsprechen bimodalen KWW-Fitfunktionen, siehe Gleichung (3.38).

Für alle Proteinsysteme ergeben sich unter Raumtemperatur bimodale Aufbaukurven. Ähnlich wie bei

vorherigen Untersuchungen an Wasser in Proteinmatrizen⁷⁶ ergeben sich durch die Anpassung zweier KWW-Funktionen an die Magnetisierungsaufbaukurven Streckungsparameter $\beta_1 = 1$ und $\beta_2 \approx 0,6$ für die schnelle Komponente mit $T_{1,1}$ und die langsamere Komponente mit $T_{1,2}$. Die Zuordnung, dass es sich bei der schnelleren Magnetisierungsaufbaukomponente um die Lösungsmitteldynamik und bei der langsameren Komponente um ausgetauschte Deuteronen in den Proteinmatrizen handelt, bietet sich an. Die Aufbaukurven für reines D₂O und D₂O-DMSO in Lysozymmatrizen sehen sehr ähnlich aus und weisen einen vergleichbaren Anteil der langsameren Komponente auf. Das deutet darauf hin, dass die Beimischung von DMSO den Deuteronenaustausch zwischen Wasser und der Lysozymmatrizen nicht beeinflusst oder behindert, außerdem ergeben sich keine Änderungen in der Wasserdynamik, wenn der Lösungsmittelanteil gleich bleibt. Das zeigt, dass die Wasserdynamik vor allem durch das Makromolekül und nicht durch das Kosolvens DMSO beeinflusst wird.

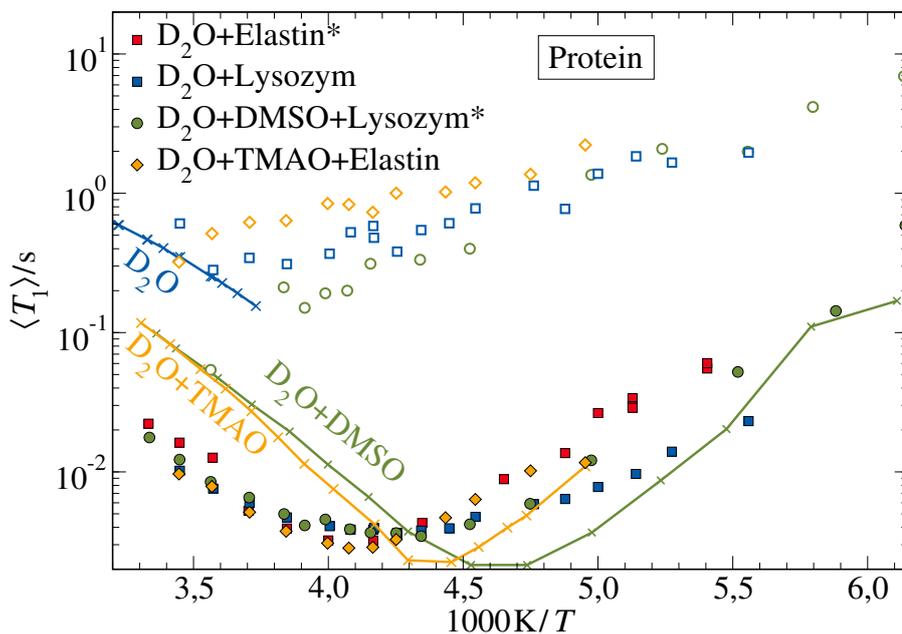


Abbildung 6.23: Temperaturabhängige mittlere ²H-Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von D₂O-Elastin- und D₂O+TMAO-Elastin-Systemen im Vergleich zu reinem D₂O, sowie D₂O+DMSO und D₂O+TMAO im Bulk. Zusätzlich sind Ergebnisse für D₂O in Elastin²³⁴ und D₂O+DMSO in Lysozymmatrizen¹¹ gezeigt. Die Wasser-Elastin-Daten sind skaliert, um die verschiedenen Larmorfrequenzen zu berücksichtigen.

Einen Vergleich der Dynamiken über den kompletten Temperaturbereich ermöglicht die gemeinsame Darstellung der temperaturabhängigen mittleren ²H-Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von D₂O und D₂O+TMAO in Elastinmatrizen sowie reinem D₂O, D₂O+DMSO und D₂O+TMAO in Abbildung 6.23. Zusätzlich sind Ergebnisse für D₂O in Elastin²³⁴ und D₂O+DMSO in Lysozymmatrizen¹¹ gezeigt.

Für alle Systeme zeigen sich starke Confinementeffekte: Die Lösungsmitteldynamik ist durch die Makromoleküle stark verlangsamt und deutlich heterogener, was einem T_1 -Minimum bei höheren Temperaturen und längeren Zeiten entspricht. Es ist eindeutig zu erkennen, dass obwohl sich die Bulkdynamik von reinem Wasser und den wässrigen Mischungen stark voneinander unterscheiden, diese Diskrepanz für die Wasserdynamik im Lösungsmittel um den Minimumsbereich für die verschiedenen Mischungen und Proteine nicht mehr vorhanden ist. Eine genauere Betrachtung der schnellen Komponente zeigt, dass diese für die verschiedenen Proteine leicht voneinander abweicht: Die T_1 -

Minima der Lysozymsysteme sind deutlich breiter und bei leicht höheren Relaxationszeiten sowie etwas tieferen Temperaturen. Die Minima der Elastinsysteme hingegen sind sehr schmal und gerade im Tieftemperaturbereich steigen die Relaxationszeiten etwas stärker an.

Auch für die langsameren $T_{1,2}$ -Zeiten, welche typisch für solche zweiten Relaxationszeiten kein Minimum im Temperaturbereich durchlaufen, zeigen sich leichte Unterschiede in den verschiedenen Systemen, welche jedoch nicht sehr groß sind. Die Relaxationszeiten der Lysozymsysteme scheinen leicht kürzer zu sein, wobei auch lösungsmittelabhängige Unterschiede beobachtet werden können.

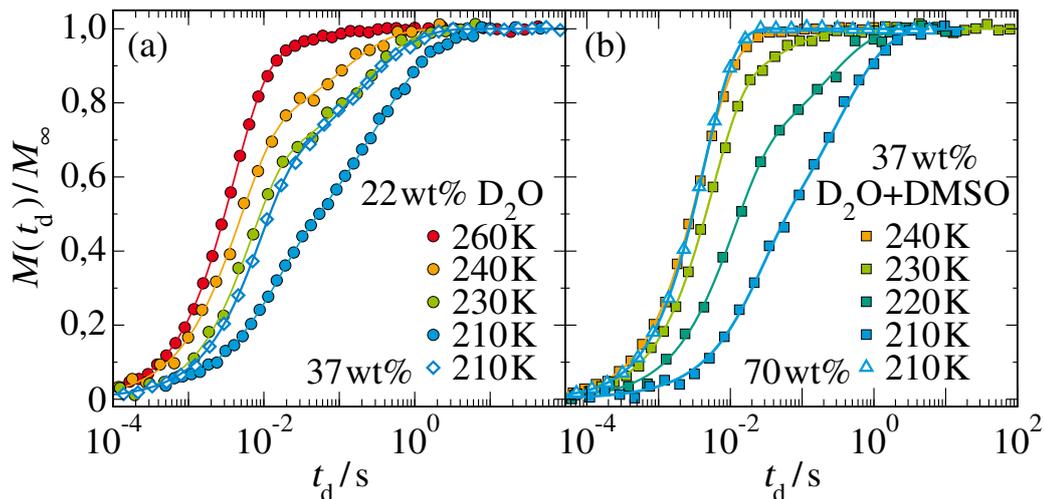


Abbildung 6.24: Normierte Magnetisierungsaufbaukurven von (a) D_2O und (b) $D_2O+DMSO$ in Ficollmatrizen bei verschiedenen Temperaturen. Zum Vergleich ist jeweils bei 210 K auch eine Aufbaukurve einer anderen Lösungsmittelkonzentration (offene Symbole) gezeigt. Die farbigen Linien entsprechen monomodalen und bimodalen KWW-Fitfunktionen, siehe Gleichung (3.38).

In Abbildung 6.24 sind nun normierte Magnetisierungsaufbaukurven von D_2O und $D_2O+DMSO$ in Ficollmatrizen bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Lösungsmittelanteilen dargestellt. Auch für die Ficollsysteme zeigt sich eine Bimodalität der Magnetisierungsaufbaukurven, allerdings nur in einem bestimmten Temperaturbereich und nicht in der Nähe von Raumtemperatur wie für die Proteinsysteme. Der Vergleich zweier Wasserkonzentrationen bei 210 K, siehe Abbildung 6.24(a), zeigt, dass die zweite langsamere Komponente deutlich von der Variation der Lösungsmittelkonzentration von 22 wt% auf 37 wt% beeinflusst wird. Die langsameren Relaxationszeiten des 37 wt%- und 22 wt%-Systems scheinen zueinander um etwas 20 K verschoben, wobei die des Systems mit geringerer Lösungsmittelkonzentration langsamer sind. Diese Beobachtung zeigt, dass sich die zweite T_1 -Zeit stark ändert und deutlich von der Lösungsmittelkonzentration abhängt.

Die Abhängigkeit von der Lösungsmittelkonzentration ist für das Wasser-DMSO-System noch größer: Ein Vergleich der 37 wt%- und 70 wt%- $D_2O+DMSO$ -Systeme bei 210 K macht deutlich, dass die langsamere Relaxationskomponente, welche mit der Zuckerdynamik zusammenhängen könnte, für die höhere Lösungsmittelkonzentration auch für solch eine tiefere Temperatur nicht vorliegt. Da für beide Systeme Deuteronen des Wassers mit dem Zucker austauschen können, muss die Zuckerdynamik im 70 wt%-System entweder so schnell sein, dass sie von der Wasserdynamik nicht unterscheidbar ist oder Mittelungsprozesse wie chemischer Austausch eine Auflösung beider Dynamiken verhindern.

Die aus der Anpassung von ein oder zwei KWW-Funktionen an die 2H -Magnetisierungsaufbaukurven erhaltenen temperaturabhängigen mittleren 2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von D_2O und $D_2O+DMSO$ in

Ficollmatrizen mit verschiedenen Lösungsmittelkonzentrationen sind in Abbildung 6.25 im Vergleich mit reinem D₂O sowie D₂O+DMSO dargestellt.

Die Dynamik des Bulksystems verlangsamt sich deutlich durch die Zugabe von DMSO bei hohen Temperaturen. Außerdem ist die Kristallisation für D₂O+DMSO unterdrückt und es ist die Relaxationszeiten der flüssigen Mischung bis zu tiefen Temperaturen hin zu ermitteln wodurch ein Vergleich mit den Ficollsystemen ermöglicht wird.

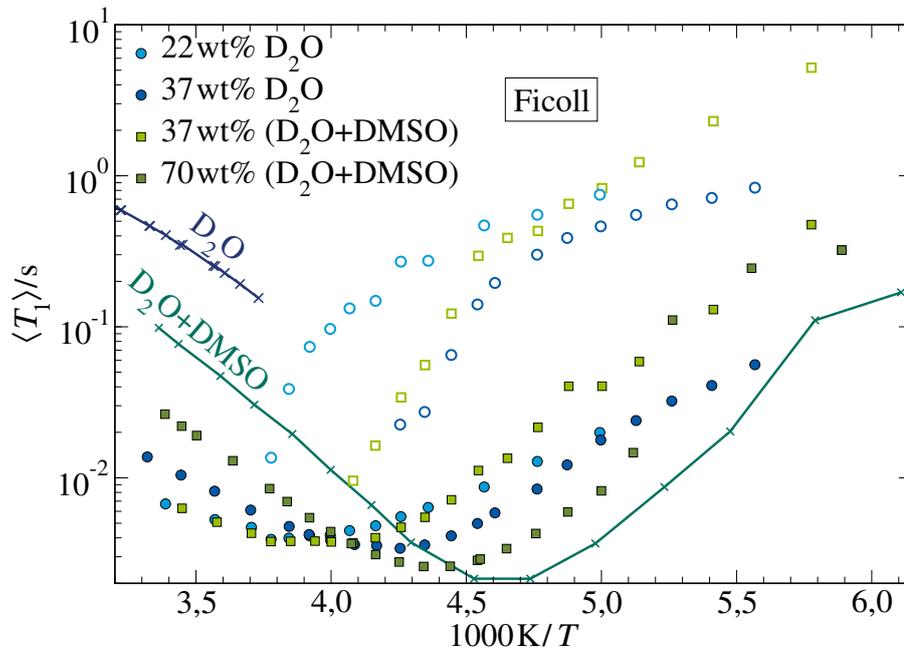


Abbildung 6.25: Temperaturabhängige mittlere ²H-Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von D₂O und D₂O+DMSO in Ficollmatrizen mit verschiedenen Lösungsmittelkonzentrationen im Vergleich zu reinem D₂O und D₂O+DMSO.

Für alle Ficollsysteme mit einer Lösungsmittelkonzentration kleiner als 40 wt% ergeben sich in einem bestimmten Temperaturbereich bimodale Magnetisierungsaufbaukurven, die einem $T_{1,1}$ mit einem Minimum und einem ansteigenden $T_{1,2}$ entsprechen. Ein Vergleich der $T_{1,1}$ mit den Relaxationszeiten des 70 wt%- und dem Bulksystem zeigt deutlich, dass die Dynamik in den Ficollmatrizen stark verlangsamt, was mit geringerer Lösungsmittelkonzentration weiter zunimmt. Außerdem ergeben sich mit kleineren Lösungsmittelmengen auch höhere Relaxationszeiten im Minimum, was zeigt, dass die Heterogenität in den Systemen ansteigt. Die Dynamik des 22 wt%-D₂O-Systems ist hierbei mit der der 37 wt%-D₂O+DMSO-Probe vergleichbar. Da der Molanteil des Lösungsmittels der Systeme gleich ist, ist das ein Zeichen, dass die Teilchenzahl relevant für die Dynamik ist.

Ein Vergleich der zweiten Komponente zeigt, dass diese bei gleichen Gewichtsprozenten des Lösungsmittels bei ähnlichen Temperaturen auftritt und eine vergleichbare Dynamik aufweist. Für die geringere Lösungsmittelkonzentration startet die Bimodalität in den Magnetisierungsaufbaukurven schon bei höheren Temperaturen. Für alle drei Systeme steigt die zweite Relaxationszeit zunächst stark mit Abkühlung an bis sie bei Werten um die 0,3s abknickt und eine Temperaturabhängigkeit wie für Proteinsysteme besitzt. In diesem Tieftemperaturbereich entspricht die langsamere Relaxationszeit wahrscheinlich der Zuckerdynamik, welche aufgrund von Deuteronenaustausch messbar ist. Im vorderen Temperaturbereich mit der stärkeren Steigung kreuzt vermutlich die Zeitskala des chemischen Austauschs zwischen den Deuteronenspezies die des Magnetisierungsaufbaus, weswegen die T_1 -Zeiten

von den zuvor gemittelten monomodalen Werten bis zu den Relaxationszeiten der Zuckerdynamik ansteigen. Die Geschwindigkeit des chemischen Austausch bei hohen Temperaturen und das damit verbundene Einsetzen der Bimodalität ist nun von der Lösungsmittelmenge abhängig, wobei der chemische Austausch mit einer größeren Menge an Lösungsmittel schneller wird.

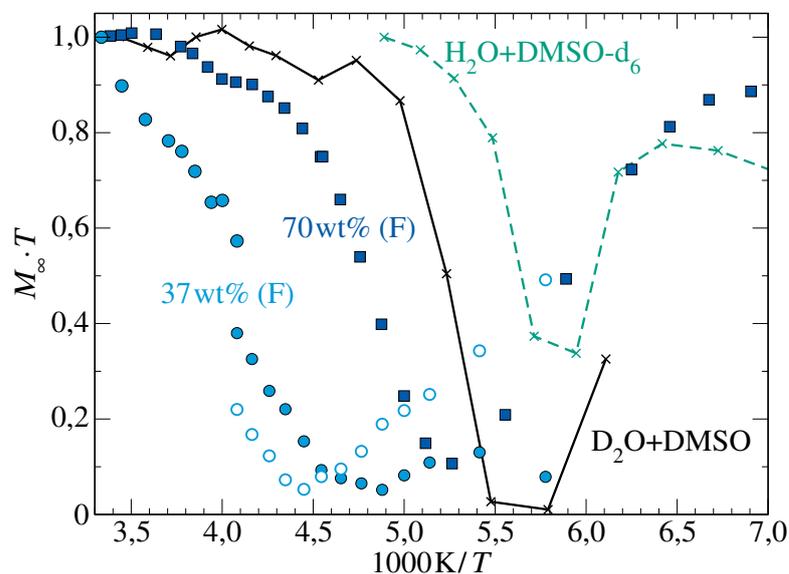


Abbildung 6.26: Die um das Curie-Gesetz korrigierten Solid-Echoamplituden der Wasser-DMSO-Systeme. Bei den Ficollsystemen wurde $D_2O+DMSO$ als Lösungsmittel verwendet. Für die 37 wt%- $D_2O+DMSO$ -Ficoll-Probe sind die Reduktionsfaktoren beider Signalbeiträge im Magnetisierungsaufbau gezeigt.

Neben den Relaxationszeiten liefern die um das Curie-Gesetz korrigierten Solid-Echoamplituden in Abbildung 6.26 weitere Informationen über die Dynamik der Wasser-DMSO-Systeme. Die Dynamik im Signalminimum entspricht dabei einer Korrelationszeit $\tau \approx \delta^{-1} \approx 1 \mu s$, die in Abbildung 6.31 zusammen mit weiteren Korrelationszeiten der Systeme gezeigt sind. Ein Vergleich der Minima zeigt, dass die Bulksysteme $D_2O+DMSO$ und $H_2O+DMSO-d_6$ mit gleicher Konzentration die schnellste Dynamik aufweisen. Das Minimum des am DMSO deuterierten Systems liegt bei deutlich tieferen Temperaturen, was auf eine schnellere Dynamik hindeutet, aber auch durch die geringere Kopplungskonstante des DMSO- d_6 -Moleküls durch die Methylgruppenrotation verursacht sein könnte. Mit Zugabe des Ficolls verlangsamt die Dynamik stark, wobei diese Verlangsamung mit sinkender Lösungsmittelmenge verstärkt wird. Für das 37 wt%-Ficollsystem ergaben sich bimodale Magnetisierungsaufbaukurven ab etwa 250 K, was deutlich in den Signalamplituden zu sehen ist. Der Signalanteil der zweiten Komponente scheint bei etwa 225 K auch ein Minimum zu durchlaufen, allerdings ist unklar, ob dies ein wirkliches Signalminimum ist oder ob eventuell der chemische Austausch, der bis zu etwa dieser Temperatur die Steigung der Relaxationszeiten bestimmt, für die Abnahme des Signalanteils verantwortlich ist.

Um etwaige Entmischungen der Wasser-DMSO-Systeme auszuschließen, wurden auch 2H -NMR-Messungen an $H_2O+DMSO-d_6$ -Proben durchgeführt. In Abbildung 6.27 sind die temperaturabhängigen mittleren 2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von $H_2O+DMSO-d_6$ als Bulk, mit TMAO versetzt und in Ficollmatrizen gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass unterhalb von etwa 200 K keine Unterschiede in der Dynamik der verschiedenen Systeme vorliegt. Das ist auf die Molekülstruktur von DMSO- d_6 zurückzuführen: DMSO besitzt zwei Methylgruppen, welche nun deuteriert sind und deren Rotationsdynamik untersucht wird. Aufgrund der Struktur der C- D_3 -Gruppen kommt es zu einer schnellen

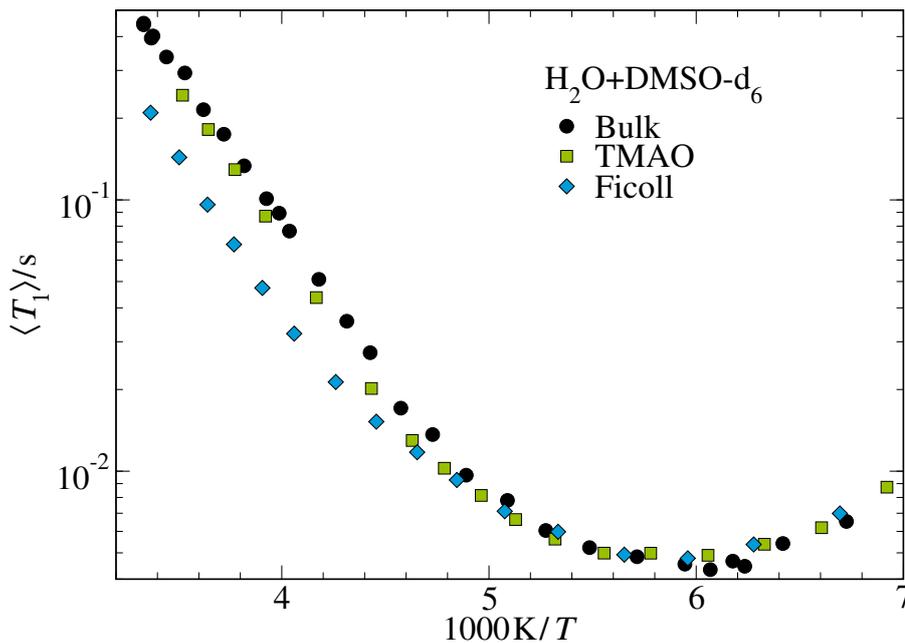


Abbildung 6.27: Temperaturabhängige mittlere ^2H -Relaxationszeiten $\langle T_{1,n} \rangle$ von $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-d}_6$ als Bulk, mit 6 mol/l TMAO versetzt und in Ficollmatrizen

Methylgruppenrotation, die für tiefere Temperaturen die Spin-Gitter-Relaxation komplett bestimmt und auch im restlichen Temperaturbereich keine Bestimmung eines T_1 -Minimums, das zur isotropen Reorientierung von DMSO gehört, zulässt. Dennoch zeigen die Relaxationszeiten leichte Änderungen nach der Beimischung von TMAO und eine deutliche Verlangsamung der Dynamik in den Ficollmatrizen. Damit ist gezeigt, dass auch die DMSO-Moleküle durch die TMAO- bzw. Ficollbeigabe beeinflusst und verlangsamt werden. Eine komplette Entmischung von Wasser und DMSO kann somit ausgeschlossen werden.

6.3.2 ^1H -NMR-Diffusionsmessungen

Neben der Rotationsdynamik können mittels NMR-Messungen in einem statischen Feldgradienten auch die Translationsbewegungen analysiert werden. Abbildung 6.28 zeigt die Ergebnisse der ^1H -SFG-Messungen an H_2O -DMSO- d_6 in Ficollmatrizen. Die Diffusionsabfälle verändern mit Änderung der Temperaturen stark ihre Form, was für die Evolutionszeit $t_e = 20 \mu\text{s}$ in Abbildung 6.28(a) zu sehen ist. Für die meisten Temperaturen zeigen sich bimodale Abfallkurven, die aber je nach Temperaturbereich durch unterschiedliche dynamische Szenarien bedingt sind.

Bei hohen Temperaturen, in Abbildung 6.28(b) stellvertretend für 290 K gezeigt, ergeben sich für verschiedene Evolutionszeiten bei kurzen und längeren Mischzeiten zwei Abfälle, die beide aber unterschiedlich stark mit den Evolutionszeiten schieben. Dementsprechend werden diese getrennt voneinander durch die Anpassung zweier freier Diffusionsfunktionen, siehe Gleichung (3.51), bestimmt und jeweils der Wasser- und Zuckerdiffusion zugeordnet. Da der Hauptaugenmerk der Analyse auf der Wasserdynamik liegt, wurden nur die kleineren Diffusionskoeffizienten, welche der Wasserdiffusion in den Ficollmatrizen entsprechen, für die weitere Diskussion berücksichtigt.

Bei tieferen Temperaturen, wie in Abbildung 6.28(c) beispielhaft für 210 K dargestellt, waren die Abfälle im homogenen Magnetfeld unabhängig von den Evolutionszeiten. Um das Peschier-Modell, siehe

Gleichung (3.54), nutzen zu können, wurden die gleichen Messungen in homogenen Magnetfeld und in Anwesenheit eines statischen Feldgradienten durchgeführt. Durch die Anpassung der Abfallkurven im homogenen Feld konnte nun die Austauschparameter bestimmt werden, welche im nächsten Schritt für die Anpassung der Abfallkurven im Magnetfeld mit statischem Feldgradienten benötigt werden. Im mittleren Temperaturbereich war es leider nicht möglich die Wasserdiffusion zu bestimmen, da in diesem Bereich keine zwei getrennten Diffusionsabfälle vorlagen, der Austausch aber noch zu schnell war um das Peschier-Modell zu verwenden.

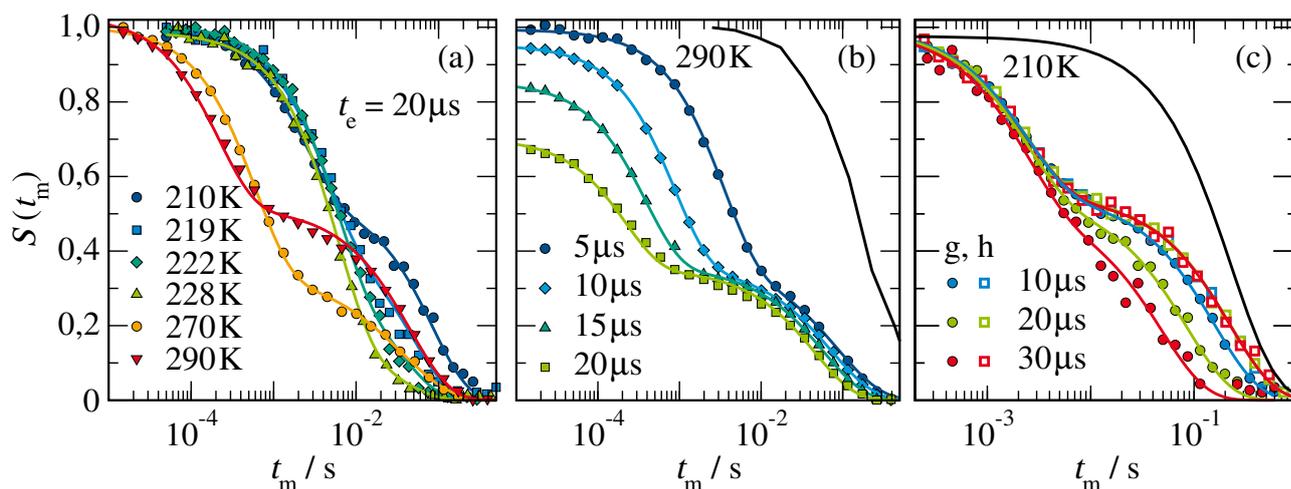


Abbildung 6.28: Ergebnisse der ^1H -SFG-Messungen an H_2O -DMSO- d_6 in Ficollmatrizen (a) für die Evolutionszeit $t_e = 20 \mu\text{s}$ bei verschiedenen Temperaturen, für verschieden Evolutionszeiten bei (b) 290 K und (c) 210 K. Die Anpassung bei (b) höheren Temperaturen erfolgte mittels zweier freie Diffusionsfunktionen, siehe Gleichung (3.51) und bei (c) tieferen Temperaturen mittels Peschier-Modell, siehe Gleichung (3.54), wofür zusätzliche Messungen im homogenen Feld (offene Symbole) notwendig sind. Als schwarze Linie ist außerdem die Spin-Gitter-Relaxation gezeigt.

Die so für die Wasserdynamik in Ficollmatrizen erhaltenen temperaturabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten D sind in Abbildung 6.29 dargestellt. Für die bessere Einschätzung der Translationsdynamik sind zusätzlich Diffusionskoeffizienten der Wasser- und DMSO-Moleküle der Bulk Mischung aufgetragen, wobei die Translationsdynamik von DMSO um etwa den Faktor Zwei langsamer ist als für das Wasser aber mit der gleichen Temperaturabhängigkeit, was für eine Kopplung der Dynamiken und gegen eine Entmischung im Bulksystem spricht. Aufgrund des höheren Molekulargewichts ist eine langsamere Dynamik der DMSO-Moleküle im Vergleich zum Wasser zu erwarten. Die aus den Korrelationszeiten der SGR-Analyse berechneten Diffusionskoeffizienten von D_2O +DMSO zeigen außerdem, dass für das Bulksystem eine Kopplung zwischen Rotations- und Translationsdynamik vorliegt.

Durch die Beimischung von 2 mol l TMAO- d_9 wird die Translationsdynamik der DMSO-Moleküle in der Wasser-DMSO-Mischung um etwa den Faktor 1,5 verlangsamt, wobei sich die Temperaturabhängigkeit leicht ändert und die DMSO-Dynamik in Anwesenheit von TMAO bei hohen Temperaturen stärker abfällt.

Die Translationsdynamik der Wassermoleküle in wässrigem DMSO verlangsamt um den Faktor Fünf in den Ficollmatrizen, wobei dies erneut mit einer leichten Änderung der Temperaturabhängigkeit einhergeht und die Steigung der Diffusionskoeffizienten des Ficollsystems bei hohen Temperaturen leicht

über denen der Bulk Mischung liegt. In Diffusionskoeffizienten umgerechnete Korrelationszeiten der SGR-Analyse an $D_2O+DMSO+Ficoll$ zeigen, dass es durch die Ficollmatrizen zu einer Entkopplung der Translations- und Rotationsdynamik kommt. Dies wurde bereits für die Wasserdynamik in Silikaporen beobachtet und auf Confinementeffekte zurück geführt.¹⁰⁹ Jedoch ist zu beachten, dass es für das $D_2O+DMSO+Ficoll$ etwa im T_1 -Minimum zu einer Bimodalität der Magnetisierungskurven kommt, was eine eindeutige Zuordnung der Korrelationszeiten aus der SGR-Analyse zur Wasserdynamik für einen größeren Temperaturbereich in Frage stellt.

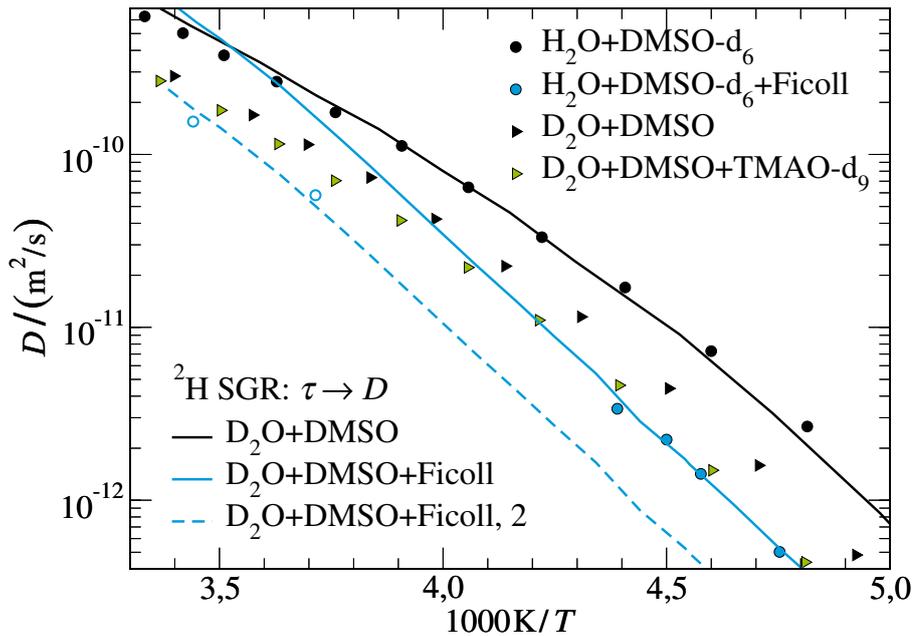


Abbildung 6.29: Temperaturabhängige Selbstdiffusionskoeffizienten D von Bulk $H_2O+DMSO-d_6$ und $D_2O+DMSO-h_6$ sowie $H_2O+DMSO-d_6+Ficoll$ und $D_2O+DMSO+TMAO-h_6$, welche aus der Anpassung der Diffusionsabfälle mittels Formel (3.51) für freie Diffusion und Gleichung (3.54) für das Peschier-Modell entsprechend erhalten wurden. Die Linien entsprechen Diffusionskoeffizienten welche mittels Stokes-Einstein-Debye-Gleichung aus den Korrelationszeiten der SGR-Analyse berechnet wurden. Für das Ficollsystem wurden die Korrelationszeiten jeweils an die Tieftemperaturmessungen (durchgezogene Linie) und die Hochtemperaturmessungen (gestrichelte Linie) angepasst. Die dafür genutzten hydrodynamischen Radien sind: $R_{H,H_2O+DMSO-d_6} = 5,0 \text{ \AA}$, $R_{H,Ficoll 1} = 4,3 \text{ \AA}$ und $R_{H,Ficoll 2} = 2,4 \text{ \AA}$.

Durch die Umrechnung der Korrelationszeiten aus der SGR-Analyse in Diffusionskoeffizienten können mittels Stokes-Einstein-Debye-Gleichung hydrodynamischen Radien berechnet werden. Für das Ficollsystem wurden um die beiden Temperaturbereiche der Diffusion abzudecken zwei hydrodynamischen Radien bestimmt. Die optimale Übereinstimmung der Translations- und Rotationsbewegungen ergab sich für $R_{H,H_2O+DMSO-d_6} = 5,0 \text{ \AA}$, $R_{H,Ficoll 1} = 4,3 \text{ \AA}$ und $R_{H,Ficoll 2} = 2,4 \text{ \AA}$. Beide hydrodynamische Radien für Wasser in den DMSO-Mischungen eingeschlossen in Ficollmatrizen sind kleiner als im Bulk und weisen auf stärkere Confinementeffekte für die Translations- als für die Rotationsdynamik hin. Der physikalische Ursprung für die beiden hydrodynamischen Radien für das Ficollsystem ist jedoch unklar.

6.3.3 BDS-Messungen

Um den Temperatur- und Dynamikbereich der Untersuchungen zu erweitern, wurden zusätzlich BDS-Messungen im Tieftemperaturbereich an den Wasser-DMSO-Mischungen in Ficollmatrizen durchgeführt. Abbildung 6.30(a-b) zeigt die Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon'_{\text{deriv}}$ von D₂O+DMSO in Ficollmatrizen mit jeweils einer Lösungsmittelkonzentration von 70 wt% und 37 wt% bei verschiedenen Temperaturen zusammen mit Anpassungen durch Formel (3.64) mit zwei Cole-Cole-Prozessen.

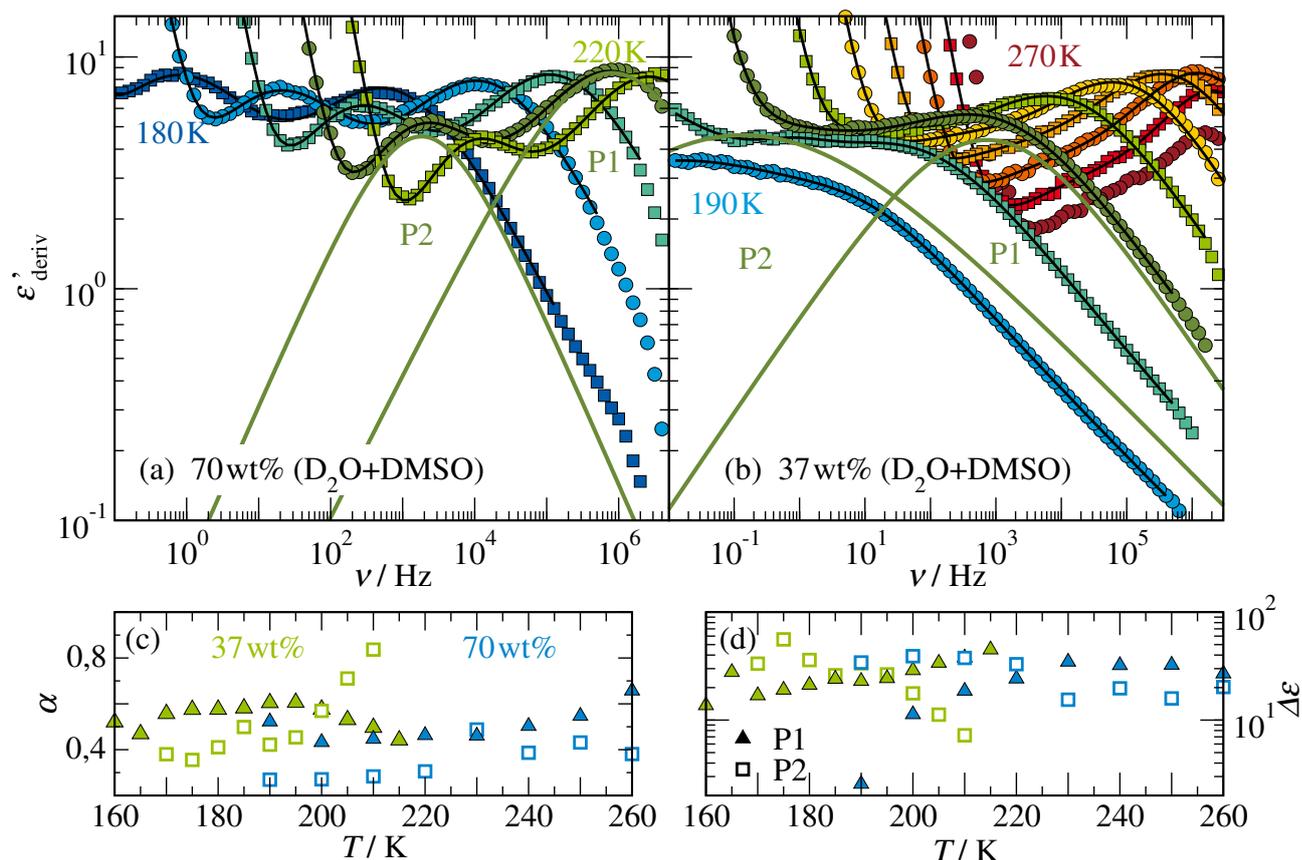


Abbildung 6.30: Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon'_{\text{deriv}}$ von D₂O+DMSO in Ficollmatrizen mit einer Lösungsmittelkonzentration von (a) 70 wt% und (b) 37 wt% bei verschiedenen Temperaturen mit $\Delta T = 10$ K. Die schwarzen Linien entsprechen Anpassungen durch Formel (3.64) mit zwei Cole-Cole-Prozessen, welche für 220 K jeweils als dunkelgrüne Linie gezeigt sind. Vergleich der (c) Breitenparameter α und (d) dielektrischen Stärken $\Delta\varepsilon$ für die beiden Prozessen der Ficollsysteme, wobei die gefüllten Symbole die Parameter von P1 und die offenen Symbole die von P2 zeigen.

Ein Vergleich der beiden Systeme ergibt, dass die Dynamik mit geringerer Lösungsmittelkonzentration um einige Größenordnungen verlangsamt. In beiden Systemen erfolgt die Beschreibung der dielektrischen Spektren mit zwei Cole-Cole-Prozessen, die deutlich voneinander getrennt sind und eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigen, und einer weiteren Steigung, die auf einen zusätzlichen sehr langsamen Prozess wie durch Elektrodenpolarisation bedingt, hinweisen könnte. In der Form der Spektren unterscheiden sich die Prozesse der beiden Systeme, beispielhaft für 220 K gezeigt, in den Breitenparametern

und in den relativen Höhen: P2 ist bei dieser Temperatur deutlich breiter für das System mit der geringeren Lösungsmittelkonzentration. Ein Vergleich der Breitenparametern α und der dielektrischen Stärken $\Delta\epsilon$ der Prozesse über den gesamten Temperaturbereich ist in Abbildung 6.30(c-d) zu sehen. Während die beiden jeweils schnellsten Prozesse P1 im kompletten Temperaturbereich sehr vergleichbare Breitenparameter α aufweisen, welche in etwa konstant sind, unterschieden sich die dielektrischen Stärken im mittleren Temperaturbereich, wo diese für P1 des 70 wt%-Systems stark abfallen. Für das 70 wt%-System sind die Breitenparameter des P2-Prozesses auch temperaturunabhängig, wobei sie etwas kleiner als für P1 sind. Im Gegensatz dazu fallen die α -Werte des 37 wt%-Systems von über 0,8 auf 0,4 mit sinkender Temperatur ab. Die dielektrischen Stärken im 37 wt%-System der beiden Prozesse kreuzen sich bei etwa 190 K, wobei die von P1 mit sinkenden Temperaturen leicht abfallen und die von P2 ansteigen. Die dielektrischen Stärken von P2 im 70 wt%-System sind mit denen von P1 bis auf deren Abfall unterhalb von 220 K vergleichbar.

Die Analyse der Breitenparameter und dielektrischen Stärken zeigt, dass die beiden schnelleren Prozesse P1 der Ficollsysteme miteinander vergleichbare Charakteristika aufweisen. Das deutet darauf hin, dass diese Prozesse die Strukturrelaxation des Lösungsmittels sind und mit kleineren Lösungsmittelkonzentrationen stark verlangsamen.

6.3.4 Vergleich der SGR- und BDS-Messungen

Abschließend erfolgt in Abbildung 6.31 eine gemeinsame Darstellung der temperaturabhängigen Korrelationszeiten τ_p aus NMR- und BDS-Analysen von D₂O+DMSO als Bulkflüssigkeit (BDS-Daten aus²⁴⁹) und in Ficollmatrizen mit einem Lösungsmittelanteil von 70 wt% und 37 wt%.

Für alle Systeme ist jeweils ein Versatz zwischen BDS- und NMR-Korrelationszeiten zu sehen, der für die Bulk Mischung am kleinsten und für das 37 wt%-System am größten ist. Dieser Versatz lässt sich nicht ausschließlich auf die unterschiedlichen gemessenen Legendre-Polynome zurückzuführen.

Insgesamt zeigen alle Untersuchungen deutliche Confinementeffekte durch die Ficollmatrizen, welche mit sinkender Lösungsmittelkonzentration stärker werden.

Die Korrelationszeiten des 37 wt%-Systems aus der BDS-Analyse zeigen im Vergleich mit der 70 wt%-Probe, dass beide Prozesse mit geringerer Lösungsmittelkonzentration entweder um drei Größenordnungen verlangsamt sind oder P1 des 37 wt%-Systems P2 des 70 wt%-Systems entspricht. Es könnte sich bei P1 des Systems mit dem höheren Lösungsmittelanteils um eine bulkähnlichere Flüssigkeitsschicht handeln, welche etwas weiter von den Grenzflächen entfernt ist, aber dennoch beeinflusst wird durch die umliegende langsamere Flüssigkeitsphase (P2). Anhand der Breitenparameter α und dielektrischen Stärken $\Delta\epsilon$ können leider aufgrund des leichten Rauschens und der schwach ausgeprägten Unterschiede keine weiteren Aussagen über die physikalischen Ursachen der beiden Prozesse getroffen werden. Mit Verringerung der Lösungsmittelkonzentration verschwindet nun diese Schicht und alle Flüssigkeitsmoleküle interagieren mit den Grenzflächen des Makromoleküls. Alternativ könnte es sich bei P1 für das 37 wt%-System um die gemeinsame Dynamik von Zucker- und Lösungsmittelmolekülen handeln, wie in der SGR-Analyse beobachtet. Der langsamere Prozess P2 des 37 wt%-Systems könnte dementsprechend durch Lösungsmittelmoleküle, die noch stärker in den Ficollmatrizen eingeschlossen sind, oder um einen Zuckerprozess handeln, welcher für das andere System verdeckt war.

Die STE-Messungen deuten auf das Abknicken des für Wassersysteme typischen ν -Prozesses von der α -Relaxation hin. Ein direkter Vergleich mit Korrelationszeiten aus den BDS-Messungen an der eutektischen EG-Wasser-Mischung, siehe Abbildung 5.32, bestätigt dies. Somit kann gezeigt werden, dass der für Wasser typische ν -Prozess auch in Bulk Mischungen mit verschiedenen Kosolvenzien und bei Einschluss in Ficollmatrizen bei genügend hoher Lösungsmittelkonzentration auftritt.

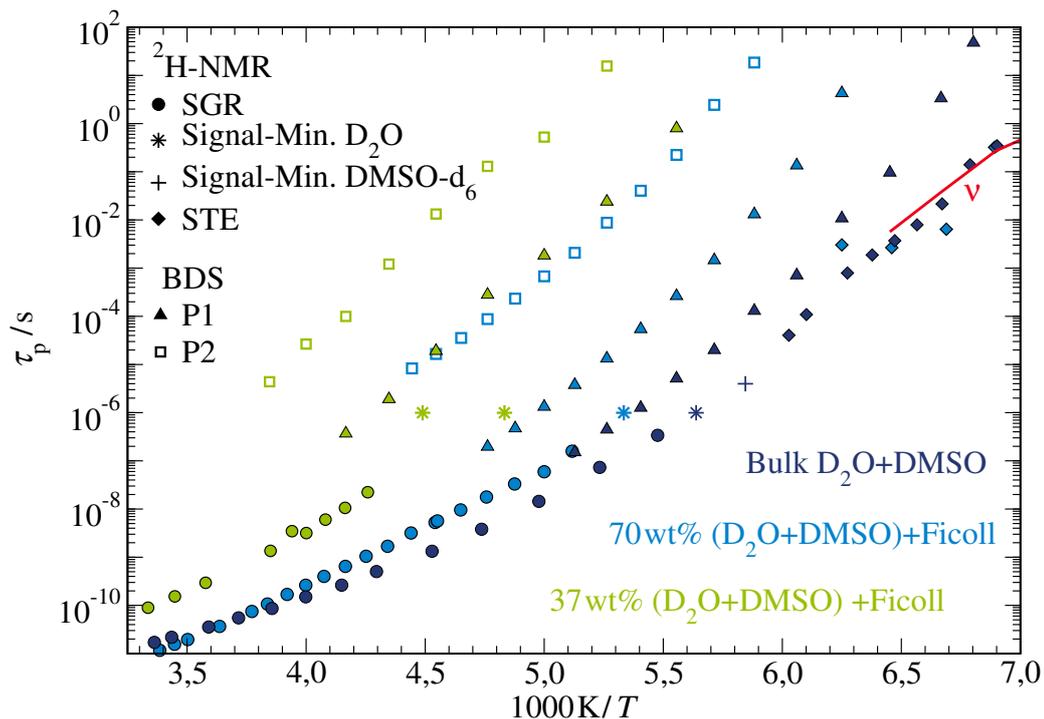


Abbildung 6.31: Temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_p aus NMR- und BDS-Analysen von $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO}$ als Bulkflüssigkeit (dunkelblau) und in Ficollmatrizen mit einem Lösungsmittelanteil von 70 wt% (hellblau) und 37 wt% (hellgrün). Es sind Korrelationszeiten aus den Signalminima für die Messungen an $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO}$ (Stern) und $\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO-d}_6$ (Plus) sowie von den STE-Messungen (Diamanten) gezeigt. Zusätzlich sind Korrelationszeiten des ν -Prozesses aus der Dielektrik für die eutektische EG-Wasser-Mischung, siehe Abbildung 5.32, abgebildet.

6.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Wasserdynamik in verschiedenen Systemen mit NMR- und BDS-Untersuchungen analysiert. Unabhängig von dem Lösungsmittel zeigten sich in den NMR- und BDS-Analysen deutliche Confinementeffekte auf die Dynamik. Die Lösungsmitteldynamik verlangsamte sehr deutlich in den biologischen Matrizen. Diese Confinementeffekte wurden mit abnehmender Lösungsmittelkonzentration stärker.

Für die Proteinsysteme ergaben sich im kompletten Temperaturbereich durch den langsamen Deuteronaustausch zwischen Wasser und Makromolekül bimodale ^2H -Magnetisierungsaufbaukurven, unabhängig davon ob als Lösungsmittel reines Wasser, wässriges DMSO oder TMAO betrachtet wurde. Obwohl in den Bulksystemen große dynamische Unterschiede vorlagen, war die Wasserdynamik in allen Proteinsystemen unabhängig von den weiteren Kosolvenzien DMSO und TMAO bei gleichem Molanteil des Lösungsmittels vergleichbar. Das zeigt, dass die Grenzflächeninteraktionen zwischen Wasser und Proteinmatrizen die Dynamik deutlich stärker beeinflussen und Effekte durch die Beimischungen von DMSO oder TMAO durch die dominierende Wechselwirkung mit dem Makromolekül deutlich verringert werden.

Die ^2H -Magnetisierungsaufbaukurven von D_2O und $\text{D}_2\text{O}+\text{DMSO}$ in Ficollmatrizen zeigten nur in bestimmten Temperaturbereichen unterhalb von Raumtemperatur ein bimodales Verhalten, welches für höhere Lösungsmittelkonzentrationen komplett unterdrückt wurde. Auch für die Zuckersysteme ergaben

sich bei vergleichbaren Molanteilen an Flüssigkeit ähnliche Relaxationszeiten der Wasserdynamik in reinem Wasser und in wässrigen DMSO als Lösungsmittel, obwohl in den Bulkflüssigkeiten starke Unterschiede in der Dynamik vorlagen. Die zweite Relaxationsstufe in den Ficollsystemen mit einer geringeren Lösungsmittelkonzentration trat abhängig vom Gewichtsanteil des Lösungsmittels auf, stieg zunächst stark mit Abkühlung an, bis sich die Temperaturabhängigkeit verringerte. Ein ähnlicher Verlauf wurde bereits für die zweite Magnetisierungskomponente in Ficollsystemen mit Ethylenglykol und EG-Wasser-Mischungen als Lösungsmittel beobachtet und weist daraufhin, dass in diesem Temperaturbereich der chemische Austausch auf der Zeitskala des Magnetisierungsaufbaus stattfindet. Zusätzliche ^2H -NMR-Messungen an H_2O -DMSO- d_6 mit dem Kosolvens TMAO oder in Ficollmatrizen zeigten, dass auch die DMSO-Dynamik durch TMAO oder die biologischen Matrizen verlangsamt und somit eine komplette Entmischung ausgeschlossen werden kann.

Neben der Rotations- wurde auch die Translationsbewegung von Wasser in dem Wasser-DMSO-Ficoll-System mithilfe von statischen Feldgradienten untersucht. Die so ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten zeigten auch für die Translationsbewegung eine deutliche Verlangsamung durch den Einschluss in die Ficollmatrizen. Die Kopplung zwischen Rotations- und Translationsdynamik konnte für die Wasser-DMSO-Mischung bestätigt werden, wobei die Diffusionsbewegungen der DMSO-Moleküle aufgrund des größeren Molekulargewichts langsamer war als für die Wassermoleküle. Ähnliche Temperaturabhängigkeiten widersprachen erneut einer möglichen Entmischung. Die Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in dem Ficollsystem spiegelten die Temperaturabhängigkeit der Bulkflüssigkeit wider, die jedoch nicht der der Korrelationszeiten des Zuckersystems entspricht und auf einen möglichen Zusammenbruch der Stokes-Einstein-Debye-Gleichung hinweist, wobei diese Interpretation dadurch dass die Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen der gemittelten Dynamik der Lösungsmittel- und Ficollmoleküle entsprechen eine geringere Aussagekraft für die Lösungsmitteldynamik aufweist. Zusätzliche BDS-Messungen an den Wasser-DMSO-Ficoll-Systemen mit einer Variation der Lösungsmittelkonzentration zeigten, dass die Dynamik mit sinkendem Flüssigkeitsanteil stärker als in den NMR-Messungen verlangsamt. Ein direkter Vergleich der Korrelationszeiten von NMR- und BDS-Analysen offenbarte einen Versatz, der größer als Drei war. Erneut ist das ein Hinweis auf einen unterschiedlichen Einfluss des Austauschs in NMR- und BDS-Messungen. Außerdem zeigten STE-Messungen die Abspaltung des für Wasser typischen ν -Prozesses in der Bulk Mischung sowie in dem Ficollsystem mit der höheren Lösungsmittelkonzentration. Das zeigt, dass diese Sekundärrelaxation weder durch das Kosolvens DMSO noch durch den Einschluss in Ficollmatrizen unterdrückt wird.

6.4 Vergleich der biologischen Systeme

In diesem Kapitel werden nun die Beobachtungen für die verschiedenen Lösungsmittel in den diversen biologischen Matrizen miteinander verglichen, um mögliche Gemeinsamkeiten und Unterschiede festzustellen. Es wurde die Dynamik von reinem EG und Wasser sowie verschiedener Wasser-Mischungen in Elastin-, Lysozym- und Ficollmatrizen mittels NMR- und BDS-Untersuchungen analysiert.

Für alle Systeme zeigten sich deutliche Confinementeffekte wie eine starke Verlangsamung und zunehmende Heterogenität der Lösungsmitteldynamik sowie eine Unterdrückung möglicher Gefrierprozesse der reinen Flüssigkeiten. Die Lösungsmitteldynamik in den Zuckersystemen ist deutlich abhängig vom Lösungsmittelanteil und verlangsamt, wenn dieser verringert wird.

Bemerkenswert ist, dass die Konzentrationsabhängigkeit in Mischungen schwächer im Confinement ist als in Bulksystemen. So wird die EG-Dynamik kaum durch die Beimischung von Wasser beeinflusst und die Wasserdynamik in der reinen Flüssigkeit und in wässrigen DMSO oder TMAO, während die Kosolvenzien die Bulkdynamik wiederum sehr stark beeinflussen. Das zeigt, dass die Interaktion des Lösungsmittels mit den Grenzflächen der Makromoleküle dominanter ist als die Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelkomponenten selbst.

Bei hohen Temperaturen zeigte sich die Lösungsmitteldynamik in den SGR-Analysen unabhängig vom Makromolekül. Für die Protein- und Zuckersysteme ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Temperaturabhängigkeiten der Korrelationszeiten nun Unterschieden in der Dynamik des Temperaturbereichs, welcher mittels BDS-Analysen untersucht wurde.

Außerdem wurden Confinementeffekte durch die Ficollmatrizen auf die Wasserdiffusion in wässrigem DMSO untersucht. Auch auf die Translationsdynamik hat das weiche Confinement einen starken Einfluss und es kommt zu deutlichen Verlangsamungen. In Diffusionskoeffizienten umgerechnete Korrelationszeiten der SGR-Analyse an $D_2O+DMSO+Ficoll$ deuten eine Entkopplung der Translations- und Rotationsdynamik durch die Ficollmatrizen an.

Für die Proteinsysteme ergaben sich für alle untersuchten Lösungsmittel im kompletten Temperaturbereich bimodale 2H -Magnetisierungsaufbaukurven, wobei die Relaxationszeiten der langsameren Komponente bei den untersuchten Temperaturen kein Minimum durchlaufen und kontinuierlich mit sinkender Temperatur ansteigen. Außerdem zeigte die langsamere Relaxationskomponente temperaturunabhängige Streckungsparameter $\beta \approx 0,6$ und war im Elastinsystem stärker ausgeprägt. Die langsamere Relaxationsstufe wurde für alle Proteinsysteme mit der Proteindynamik, welche durch austauschende Deuteronen sichtbar wurde, identifiziert. Die Ethylenglykol-Untersuchungen deuteten an, dass die zweite Magnetisierungskomponente nicht allein durch die Deuteronen am Protein verursacht wird, sondern dass auch ein Teil des Lösungsmittels, der sich dicht am Protein bzw. in den Proteinmatrizen befindet, dynamisch an die Makromoleküle gekoppelt ist.

Auch für die Zuckersysteme mit einer Lösungsmittelkonzentration kleiner als 40 wt% zeigte sich eine zu den Proteinen ähnliche zweite Relaxationskomponente in den Magnetisierungsaufbaukurven, jedoch erst im mittleren Temperaturbereich. Das Auftreten der Bimodalität in der SGR-Kurven setzt für alle untersuchten Systeme abhängig vom Gewichts- und nicht Molanteil des Lösungsmittels ein, wobei es für kleinere Gewichtsprozentage bei höheren Temperaturen startet. Auch die Temperaturabhängigkeit der zweiten Relaxationsstufe ist für alle untersuchten Lösungsmittel ähnlich: Für das Ficollsystem änderte sich die Temperaturabhängigkeit der langsamen Relaxationszeiten temperaturabhängig. Für mittlere Temperaturen zeigen die $T_{1,2}$ eine stärkere Steigung bis sie die Zeitskala der langsameren Relaxationsstufe der Proteinsysteme erreichen, deren Verhalten sie dann folgen. In diesem Tieftemperaturbereich entspricht die zweite Relaxationskomponente dann der Zuckerdynamik, welche nicht abhängig vom Lösungsmittel ist. Bei mittleren Temperaturen beeinflusst wahrscheinlich chemischer Austausch der Deuteronen zwischen Lösungsmittel und Ficoll die Relaxationszeiten. Dadurch ist bei

noch höheren Temperaturen die Matrixdynamik im Gegensatz zu den Proteinsystemen nicht mehr von der Lösungsmitteldynamik unterscheidbar. Bei einem höheren Lösungsmittelanteil war die langsamere Zuckerkomponente unabhängig vom Lösungsmittel für keine Temperaturen mehr auflösbar.

Zusätzlich zeigten alle untersuchten Systeme mehr als einen dielektrischen Prozess, wobei für das EG-System eine weiterführende NMR-Analyse der langsameren Prozesse durchgeführt wurde. Diese ergab, dass es sich bei den Proteinprozessen nicht um α -Relaxationen, sondern vielmehr lokale kleinwinklige Bewegungen handelt.

Insgesamt konnte durch die Variation der Lösungsmittel gezeigt werden, dass es für die Protein- und Zuckersysteme einige universelle Confinementeffekte gibt, die vom Molanteil der Flüssigkeit abhängen. Obwohl es für die Elastin- und Lysozymsysteme kleine Unterschiede im Bewegungsmechanismus gab, ist die Lösungsmitteldynamik in diesen Proteinsystemen ähnlich. Die Ficollmatrizen jedoch tauschen vermehrt mit den Lösungsmittelmolekülen aus und es kommt zu einer Mittelung der Dynamik bei hohen Temperaturen, was die Interpretation der Ergebnisse erschwert. Der chemische Austausch, der wahrscheinlich für mittlere Temperaturen auf der experimentellen Zeitskala liegt, ist für die verschiedenen Lösungsmittel nur vom Volumenanteil der Flüssigkeit und von der Art des Makromoleküls abhängig.

7 Zusammenfassung

Da wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten in geometrischen Einschlüssen, sogenannten Confinements, von hoher biologischer und technologischer Relevanz sind, ist es von grundlegender Bedeutung den Einfluss des Confinements auf die Flüssigkeitsdynamik zu verstehen. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die Dynamik der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten Ethylenglykol (EG) und Glycerin sowie wässriger EG- und Dimethylsulfoxid(DMSO)-Mischungen in harten und weichen Confinements mittels Kernspinresonanz(NMR)- und breitbandiger dielektrischer Spektroskopie (BDS) sowie Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Durch die Kombination der Methoden konnten Korrelationszeiten über einen großen dynamischen Bereich ermittelt und miteinander verglichen werden, wodurch weitere Informationen über die vorliegenden Systeme und Bewegungsmechanismen erhalten wurden. Durch den Vergleich der verschiedenen Flüssigkeiten und wässrigen Mischungen wurden sowohl universelle Confinementeffekte als auch spezielle von der Flüssigkeit abhängige Charakteristika identifiziert.

Zunächst wurde der Einfluss auf die Flüssigkeitsdynamik durch den Einschluss von reinem EG und Glycerin sowie der wässrigen EG- und DMSO-Mischungen in nanoporöses Silikamaterial ermittelt. Aufgrund der wohldefinierten zylindrischen Porengeometrie und den variablen Porenradien im Nanometerbereich wurden alle harten geometrischen Einschränkungen in der vorliegenden Arbeit mittels MCM-41- und SBA-15-Silikaporen mit Porendurchmessern zwischen 2,1 nm und 9,2 nm realisiert. Es zeigte sich durch den Vergleich mit der entsprechenden Bulkdynamik für alle untersuchten Systeme eine Verlangsamung und gestiegene Heterogenität der Flüssigkeitsdynamik in den Silikaporen, welche für die verschiedenen untersuchten Flüssigkeiten und Porendurchmesser unterschiedlich stark ausgeprägt waren. In der ^2H -NMR-Analyse äußert sich das durch eine porengrößenabhängige Verschiebung der T_1 -Minima zu höheren Temperaturen und längeren Zeiten.

Für reines Glycerin, welches unter den untersuchten Flüssigkeiten die höchste Molmasse aufweist, waren die Confinement-Effekte am geringsten ausgeprägt: Die Glycerindynamik in den kleinsten Silikaporen unterschied sich wenig bis gar nicht von der Bulkdynamik. Erst mit steigendem Porendurchmesser zeigten sich auch für Glycerin, jedoch relativ schwach, die Confinement-Effekte, welche für die anderen Flüssigkeiten und Mischungen schon in den kleinsten Silikaporen sichtbar waren. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass sich Glycerin aufgrund der Molekülgröße nicht oder nur teilweise in den untersuchten Silikaporen befindet. Der Anteil an interner Flüssigkeit nimmt mit steigendem Porendurchmesser zu, weswegen die Confinementeffekte stärker werden. Dadurch, dass sich Glycerin wahrscheinlich nicht komplett in den Silikaporen befindet, ist ein Vergleich mit anderen Flüssigkeiten schwierig. Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Confinementeffekte an Glycerin stehen im Gegensatz zu zuvor in der Literatur berichteten Beschleunigungen der Glycerindynamik in Silikaporen im Vergleich zur Bulkflüssigkeit. Diese Beschleunigung, welche zunächst als Confinement-Effekt interpretiert wurde, konnte durch die Verwendung von Argonatmosphäre während der Präparation unterdrückt werden, was zeigt, dass diese durch Anreicherung von Wasser im stark hygroskopischen System verursacht wird. Diese Interpretation ist im Einklang mit Beobachtungen an Glycerin-Wasser-Mischungen, die gezeigt haben, dass sich die Dynamik schon mit kleinen Wasserkonzentration deutlich beschleunigt.¹⁷⁹

Bei allen untersuchten Flüssigkeiten und wässrigen Mischungen in Silikaporen konnte in den dielektri-

schen Spektren zusätzlich zu den Effekten auf die bulk-ähnliche Relaxation ein zweiter, um etwa eine Größenordnung verlangsamter Flüssigkeitsanteil nachgewiesen werden. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Literatur bereits für Salol in Silikaporen beobachtet und mithilfe des Kern-Schale-Modells durch einen bulk-ähnlichen Flüssigkeitsanteil im Poreninneren und einer dynamisch langsameren Schicht an den Porenwänden erklärt.¹⁷ Diese Hypothese wird vor allem durch Beobachtungen an reinem EG in kleinen Silikaporen, wie einem bimodalen Glasübergang und einer höheren dielektrischen Stärke des langsameren Prozesses im Vergleich zu der des schnelleren, gestützt.

Abgesehen vom Glycerin zeigten sich für die anderen Systeme darüber hinaus viele weitere Gemeinsamkeiten in den Confinement-Effekten. Besonders prägnant war die Bimodalität in den ²H-Magnetisierungsaufbaukurven, welche in der Literatur bereits für reines Wasser in Silikaporen nachgewiesen und mit einer gefrorenen Komponente im Poreninneren erklärt wurde.^{49,103,106} Die zweite Stufe in den Aufbaukurven war selbst dann sichtbar, wenn das Bulk-System in diesem Temperaturbereich noch komplett flüssig war. Dennoch deuten diverse Beobachtungen darauf hin, dass es sich um eine gefrorene Phase handelt. So gibt es abhängig von der Molekülgröße der untersuchten Flüssigkeit eine Porengröße und Temperatur ober- bzw. unterhalb derer diese Bimodalität auftritt. Die Streckungsparameter dieser Magnetisierungskomponente deuten außerdem daraufhin, dass es sich um einen stark heterogenen Flüssigkeitsanteil handelt, was für eine stark gestört gefrorene Komponente zu erwarten ist. Zusätzlich zeigten DSC-Thermogramme für reines EG in mittleren und großen Silikaporen einen von der Porengröße abhängigen Schmelzpeak, welcher nicht mehr für die kleinsten Silikaporen auftrat, was im Einklang mit den monomodalen Aufbaukurven dieser Porensysteme ist.

Um die potentielle Mobilität der konstituierenden Teilchen des Confinements zu erhöhen, wurden neben den starren Silikaporen auch das verzweigte, hydrophile Polysaccharid Ficoll, das globuläre Protein Lysozym sowie das Faserprotein Elastin als weiche geometrische Beschränkungen verwendet. Für die Untersuchungen im weichen Confinement wurden Wasser, EG und verschiedene Wasser-Mischungen mit einem Lösungsmittelanteil im Bereich von 22 wt% bis 70 wt% betrachtet. Unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels zeigten sich für alle Systeme deutliche Confinementeffekte wie eine starke Verlangsamung und gestiegene Heterogenität der Lösungsmitteldynamik sowie eine Unterdrückung möglicher Gefrierprozesse. Die Confinement-Effekte unterschieden sich für die beiden untersuchten Proteine nicht voneinander. In der Zuckermatrix war die Lösungsmitteldynamik stark abhängig vom Lösungsmittelanteil und verlangsamte, wenn dieser verringert wurde. Unabhängig von der Art des Makromoleküls ergaben sich bei gleichem Lösungsmittelanteil viele Ähnlichkeiten in der Dynamik. Die Lösungsmitteldynamik war unbeeinflusst durch die Beimischung von Kosolventen, wenn der Molanteil der Flüssigkeit konstant bleibt. Dies steht im Kontrast zu starken Effekten durch Kosolventen auf die Bulk-Dynamik. Das weist darauf hin, dass die Interaktionen zwischen Makromolekülgrenzflächen und Lösungsmittelmolekülen deutlich stärker ist als die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelkomponenten.

Zusätzlich trat für alle weichen Confinements bei geringem Lösungsmittelanteil eine zweite Relaxationskomponente in den ²H-NMR-Magnetisierungsaufbaukurven auf. Diese Deuteronenspezies wies unabhängig von Makromolekül und Lösungsmittelzusammensetzung ähnliche Relaxationszeiten und Streckungsparameter auf. Wie schon bei vorherigen Untersuchungen an reinem Wasser und Wassermischungen in Proteinmatrizen^{9,76,234} konnte diese Magnetisierungskomponente der Makromoleküldynamik zugeordnet werden. Aufgrund des unerwartet hohen Signalanteils dieser Komponente in den EG-Systemen, kann vermutet werden, dass zusätzlich zum Makromolekül selbst auch Lösungsmittelmoleküle, welche wahrscheinlich durch den Einschluss in kleineren Matrizenbereichen dynamisch stark an das Makromolekül gekoppelt sind, an dieser Relaxationskomponente beteiligt ist. Während diese Bimodalität in den Proteinsystemen im gesamten untersuchten Temperaturbereich auftritt, führt chemischer Austausch zwischen Zucker- und Lösungsmittelmolekülen bei höheren Temperaturen zu

einer gemittelten Dynamik beider Komponenten. Zusätzlich zeigte der Vergleich zwischen BDS- und NMR-Analysen, dass es sich bei den langsameren dielektrischen Prozessen, welche der Proteindynamik zugeordnet wurden, nicht um α -Relaxationen sondern vielmehr um kleinwinklige, lokale Bewegungen handelt.

Zusätzlich ergaben sich unabhängig von der Beschaffenheit der geometrischen Einschränkungen Gemeinsamkeiten in den Confinement-Effekten. Der Einfluss auf die Translationsdynamik der Flüssigkeitsmoleküle durch den Einschluss in die Silikaporen und Ficollmatrizen, welche mittels ^1H -NMR-Messungen in Anwesenheit eines statischen Feldgradienten durchgeführt wurden, zeigte sich durch eine starke Verringerung der Selbstdiffusionskoeffizienten und war deutlich stärker als der Einfluss auf die Rotationsdynamik. Dieser Unterschied war für die EG-Moleküle in wässrigen Mischungen am stärksten ausgeprägt. Zusätzlich zeigte sich, dass die EG-Moleküle im reinen System und in den Wassermischungen die Stokes-Einstein-Debye-Gleichung erfüllen, welche die Rotations- und Translationsdynamiken in Beziehung zueinander setzt. Das zeigt, dass für diese Porensysteme die beiden Dynamiken unabhängig von den Porendurchmessern nicht entkoppeln. Im Gegensatz dazu ist der Zusammenbruch der Stokes-Einstein-Debye-Gleichung für die Wasserdynamik in Silikaporen beobachtet worden.¹⁰⁹ Da dies in der vorliegenden Arbeit auch für die Wasserdynamik in wässrigem DMSO für kleine Silikaporen und in den Ficollmatrizen beobachtet wurde, scheint die Entkopplung molekülabhängig und somit charakteristisch für die Wasserdynamik zu sein.

BDS- und NMR-Untersuchungen an reinem Wasser in Silikaporen^{101,102,252} und Wassermischungen¹⁶⁸ zeigten eine Sekundärrelaxation, welche bei tiefen Temperaturen von der strukturellen α -Relaxation des Systems abkoppelt. Dieser sogenannte ν -Prozess konnte für verschiedene Kosolvenzien in den Bulk-mischungen sowie für die wässrigen Mischungen in den Silikaporen und bei Einschluss in Ficollmatrizen mit genügend hohem Lösungsmittelanteil nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen bestätigen die Universalität dieser Sekundärrelaxation in Wassersystemen. Isotopenselektive NMR-Analysen an wässrigen EG-Mischungen in Silikaporen zeigten jedoch, dass der ν -Prozess nicht ausschließlich durch die Wassermoleküle in der EG-Mischung zustande kommt, sondern auch die EG-Moleküle zu dieser Sekundärrelaxation beitragen.

In dieser Arbeit konnten somit durch die Kombination verschiedener Analysemethoden stark ausgeprägte, universelle Confinementeffekte auf die Flüssigkeitsdynamik durch den Einschluss in starre Silikaporen und weichere Protein- sowie Zuckermatrizen ermittelt werden. Für alle untersuchten Systeme zeigte sich eine Verlangsamung sowie gestiegene Heterogenität der Flüssigkeitsdynamik in den jeweiligen Confinements. Diese Confinementeffekte waren in den Porensystemen für die verschiedenen Flüssigkeiten unterschiedlich deutlich ausgeprägt. Während die Glycerindynamik nur leicht durch den Einschluss beeinflusst wurde, zeigten sich für die EG-Wasser-Mischungen eine besonders stark verlangsamte EG-Dynamik. In den Makromolekül-Systemen waren die Effekte durch den Einschluss in das weiche Confinement im Vergleich zu den Silikaporen stärker ausgebildet und unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels.

Literatur

- [1] T. Steiner. „The hydrogen bond in the solid state“. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 41 (2002), S. 48–76.
- [2] P. Ball. „Water as an Active Constituent in Cell Biology“. In: *Chemical Reviews* 108 (2008), S. 74–108.
- [3] R. J. Ellis und A. P. Minton. „Join the Crowd“. In: *Nature* 425 (2003), S. 27–28.
- [4] R. Ravindra, S. Zhao, H. Gies und R. Winter. „Protein Encapsulation in Mesoporous Silicate: The Effects of Confinement on Protein Stability Hydration, and Volumetric Properties“. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 12224–12225.
- [5] B. Bagchi. „Water Dynamics in the Hydration Layer around Proteins and Micelles“. In: *Chemical Reviews* 105 (2005), S. 3197–3219.
- [6] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan und M. Sliwinska-Bartkowiak. „Effects of Confinement on Freezing and Melting“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006), R15–R68.
- [7] M. Vogel. „NMR Studies on Simple Liquids in Confinement“. In: *The European Physical Journal Special Topics* 189 (2010), S. 47–64.
- [8] M. Heyden, S. Ebbinghaus und R. Winter. „Das Innere der Zelle: Ein komplexes Lösungsmittel“. In: *Chemie in unserer Zeit* 51 (2017), S. 26–33.
- [9] 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“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (2018).
- [10] J. Geske, M. Harrach, L. Heckmann, R. Horstmann, F. Klameth, N. Müller, E. Pafong, T. Wohlfromm, B. Drossel und M. Vogel. „Molecular Dynamics Simulations of Water, Silica, and Aqueous Mixtures in Bulk and Confinement“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 232 (2018), S. 1187–1225.
- [11] D. Demuth, M. Reuhl, M. Hopfenmüller, N. Karabas, S. Schoner und M. Vogel. „Confinement Effects on Glass-Forming Aqueous Dimethyl Sulfoxide Solutions“. In: *Molecules* 25 (2020).
- [12] M. Alcoutlabi und G. B. McKenna. „Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), R461–R524.
- [13] R. Richert. „Dielectric spectroscopy and dynamics in confinement“. In: *European Physical Journal: Special Topics* 189 (2010), S. 37–46.
- [14] S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson, M. Vogel und L. Xu. „Confined Water as Model of Supercooled Water“. In: *Chemical Reviews* 116 (2016), S. 7608–7625.
- [15] H. Matsubara, F. Pichierri und K. Kurihara. „Mechanism of Diffusion Slowdown in Confined Liquids“. In: *Physical Review Letters* 109 (2012), S. 197801.

-
- [16] F. Klameth, P. Henritzi und M. Vogel. „Static and dynamic length scales in supercooled liquids: Insights from molecular dynamics simulations of water and tri-propylene oxide“. In: *The Journal of Chemical Physics* 140 (2014), S. 144501.
- [17] M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow und F. Kremer. „Dielectric Investigations of the Dynamic Glass Transition in Nanopores“. In: *Physical Review E* 54 (1996), S. 5377–5390.
- [18] S. Gradmann, P. Medick und E. A. Rössler. „Glassy Dynamics in Nanoconfinement as Revealed by ^{31}P NMR“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009), S. 8443–8445.
- [19] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo und V. Venuti. „Neutron Scattering Study and Dynamic Properties of Hydrogen-Bonded Liquids in Mesoscopic Confinement. 1. The Water Case“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106.42 (2002), S. 10884–10894.
- [20] A. P. Wills und G. F. Boeker. „The Dependence of the Diamagnetism of Water upon Its Temperature“. In: *Physical Review* 46 (1934), S. 907–909.
- [21] E. W. Lang und H.-D. Lüdemann. „Anomalies of Liquid Water“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 21 (1982), S. 315–329.
- [22] J. R. Errington und P. G. Debenedetti. „Relationship between structural order and the anomalies of liquid water“. In: *Nature* 409 (2001), S. 318–321.
- [23] P. Kumar, G. Franzese und H. E. Stanley. „Predictions of Dynamic Behavior under Pressure for Two Scenarios to Explain Water Anomalies“. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), S. 105701.
- [24] D. Corradini, M. Rovere und P. Gallo. „A route to explain water anomalies from results on an aqueous solution of salt“. In: *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010), S. 134508.
- [25] V. Teboul und A. P. Kerasidou. „Specific properties of supercooled water in light of water anomalies“. In: *Molecular Simulation* 45 (2019), S. 304–309.
- [26] F. Martelli. „Unravelling the contribution of local structures to the anomalies of water: The synergistic action of several factors“. In: *The Journal of Chemical Physics* 150 (2019), S. 94506.
- [27] Y. Lee, Y. Lee, S. Jeong und Y. Kumar A. and Jho. „Two Local States of Ambient Water“. In: *Journal of the Korean Physical Society* 76 (2020), S. 1–7.
- [28] R. Shi und H. Tanaka. „Direct Evidence in the Scattering Function for the Coexistence of Two Types of Local Structures in Liquid Water“. In: *Journal of the American Chemical Society* 142 (2020), S. 2868–2875.
- [29] Rui Shi und Hajime Tanaka. „The anomalies and criticality of liquid water“. In: *Proceedings of the National Academy of Science USA* 117.43 (2020), S. 26591–26599.
- [30] Y. B. Mel’nichenko, J. Schüller, R. Richert, B. Ewen und C.-K. Loong. „Dynamics of hydrogen-bonded liquids confined to mesopores: A dielectric and neutron spectroscopy study“. In: *The Journal of Chemical Physics* 103.6 (1995), S. 2016–2024.
- [31] W. Zheng und S. L. Simon. „Confinement effects on the glass transition of hydrogen bonded liquids“. In: *The Journal of Chemical Physics* 127.19 (2007), S. 194501.
- [32] I. Skarmoutsos, E. N. Koukaras, G. E. Froudakis, G. Maurin und E. Klontzas. „Confinement Effects on the Properties of Polar Hydrogen-Bonded Fluids: A Showcase on Methanol Adsorbed in Three-Dimensional Pillared Graphene and Carbon Nanotube Networks“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124.42 (2020), S. 22959–22971.
- [33] T. Blochowicz, E. Gouirand, A. Fricke, T. Spehr, B. Stühn und B. Frick. „Accelerated dynamics of supercooled glycerol in soft confinement“. In: *Chemical Physics Letters* 475.4 (2009), S. 171–174.

-
- [34] K. Elamin, H. Jansson, S. Kittaka und J. Swenson. „Different behavior of water in confined solutions of high and low solute concentrations“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013), S. 18437–18444.
- [35] J. Zhang, G. Liu und J. Jonas. „Effects of Confinement on the Glass Transition Temperature of Molecular Liquids“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992), S. 3478–3480.
- [36] P. Pissis, D. Daoukaki-Diamanti, L. Apekis und C. Christodoulides. „The glass transition in confined liquids“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 6.21 (1994), S. L325–L328.
- [37] G. Barut, P. Pissis, R. Pelster und G. Nimtz. „Glass Transition in Liquids: Two versus Three-Dimensional Confinement“. In: *Physical Review Letters* 80 (16 1998), S. 3543–3546.
- [38] A. Huwe, F. Kremer, P. Behrens und W. Schwieger. „Molecular Dynamics in Confining Space: From the Single Molecule to the Liquid State“. In: *Physics Review Letters* 82 (1999), S. 2338–2341.
- [39] A. Huwe, F. Kremer, J. Kaßrger, P. Behrens, W. Schwieger, G. Ihlein, O. Weiß und F. Schuth. „Molecular Dynamics in Zeolitic Host Systems“. In: *Journal of Molecular Liquids* 86 (2000), S. 173–182.
- [40] P. Medick, T. Blochowicz, M. Vogel und E. Rössler. „Comparing the Dynamical Heterogeneities in Binary Glass Formers and in a Glass Former Embedded in a Zeolite - a ^2H NMR Study“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 307–310 (2002), S. 565–572.
- [41] Ö. F. Erdem und D. Michel. „Molecular dynamics of ethylene glycol adsorbed in NaX: NMR and broadband dielectric spectroscopy studies“. In: *Chemical Physics Letters* 418 (2006), S. 454–458.
- [42] G. Schiro, A. Cupane, S. E. Pagnotta und F. Bruni. „Dynamic Properties of Solvent Confined in Silica Gels Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007), S. 4746–4551.
- [43] K. Elamin, H. Jansson und J. Swenson. „Dynamics of Aqueous Binary Glass-Formers Confined in MCM-41“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015), S. 12978–12987.
- [44] M. Sattig, K. Elamin, M. Reuhl, J. Swenson und M. Vogel. „Dynamics of DiPGME-Water Mixtures in Mesoporous Silica“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017), S. 6796–6806.
- [45] R. Mhanna, P. Catrou, S. Dutta, R. Lefort, I. Essafri, A. Ghoufi, M. Muthmann, M. Zamponi, B. Frick und D. Morineau. „Dynamic Heterogeneities in Liquid Mixtures Confined in Nanopores“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 124.15 (2020), S. 3152–3162.
- [46] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan und M. Sliwinska-Bartkowiak. „Phase Separation in Confined Systems“. In: *Reports on Progress in Physics* 62 (1999), S. 1573–1659.
- [47] 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“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011), S. 655–663.
- [48] M. Brodrecht, E. Klotz, C. Lederle, H. Breitzke, B. Stühn, M. Vogel und G. Buntkowsky. „A Combined Solid-State NMR, Dielectric Spectroscopy and Calorimetric Study of Water in Lowly Hydrated MCM-41 Samples“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 232 (2017).
- [49] 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“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 232 (2018), S. 1041–1058.

-
- [50] 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“. In: *Langmuir* 35 (2019), S. 5890–5901.
- [51] J. Swenson und S. Cervený. „Dynamics of deeply supercooled interfacial water“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 27 (2014), S. 033102.
- [52] G. Buntkowsky, M. Vogel und R. Winter. „Properties of Hydrogen-Bonded Liquids at Interfaces“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 232 (2018).
- [53] M. Gao, C. Held, S. Patra, L. Arns, G. Sadowski und R. Winter. „Crowders and Cosolvents-Major Contributors to the Cellular Milieu and Efficient Means to Counteract Environmental Stresses“. In: *ChemPhysChem* 18 (2017), S. 2951–2972.
- [54] S. Weißheit, M. Kahse, K. Kämpf, A. Tietze, M. Vogel, R. Winter und C. M. Thiele. „Elastin-like Peptide in Confinement: FT-IR and NMR T_1 Relaxation Data“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 232 (2018), S. 1239–1261.
- [55] D. Venturoli und B. Rippe. „Ficoll and Dextran vs. Globular Proteins for Testing Glomerular Permselectivity: Effects of Molecular Size, Shape, Charge, and Deformability“. In: *American Journal of Physiology-Renal Physiology* 288 (2005), F605–F613.
- [56] W. H. Fissell, C. L. Hofmann, R. Smith und M. H. Chen. „Size and Conformation of Ficoll as Determined by Size-Exclusion Chromatography followed by Multiangle Light Scattering“. In: *American Journal of Physiology-Renal Physiology* 298 (2010), F205–F208.
- [57] B. Bhushan, J. N. Israelachvili und U. Landman. „Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale“. In: *Nature* 374 (1995), S. 607–616.
- [58] J. C. T. Eijkel und A. van den Berg. „Nanofluidics: what is it and what can we expect from it?“ In: *Microfluidics and Nanofluidics* 1 (2005), S. 249–267.
- [59] L. Bocquet und E. Charlaix. „Nanofluidics, from bulk to interfaces“. In: *Chemical Society Reviews* 39 (2010), S. 1073–1095.
- [60] D. G. Haywood, A. Saha-Shah, L. A. Baker und S. C. Jacobson. „Fundamental Studies of Nanofluidics: Nanopores, Nanochannels, and Nanopipets“. In: *Analytical Chemistry* 87 (2014), S. 172–187.
- [61] B. Hille. „Ionic channels in excitable membranes. Current problems and biophysical approaches“. In: *Biophysical Journal* 22 (1978), S. 283–294.
- [62] K. Takata. „Aquaporins: water channel proteins of the cell membrane“. In: *Progress in Histochemistry and Cytochemistry* 39 (2004), S. 1–83.
- [63] R. John Ellis. „Macromolecular crowding: obvious but underappreciated“. In: *Trends in Biochemical Sciences* 26 (2001), S. 597–604.
- [64] P. Pissis, J. Laudat, D. Daoukaki-Diamanti und A. Kyritsis. „Structure and Dynamic Properties of Water Confined in Small Volumes“. In: *Hydrogen Bond Networks*. Dordrecht, Netherlands: Springer, 1994, S. 425–432.
- [65] 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“. In: *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008), S. 054702.
- [66] J. Swenson, R. Bergman und W. S. Howells. „Quasielastic neutron scattering of two-dimensional water in a vermiculite clay“. In: *The Journal of Chemical Physics* 113 (2000), S. 2873–2879.

-
- [67] J. A. Forrest und K. Dalnoki-Veress. „The glass transition in thin polymer films“. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 94 (2001), S. 167–195.
- [68] S. Cervený, Á. Alegria und J. Colmenero. „Universal features of water dynamics in solutions of hydrophilic polymers, biopolymers, and small glass-forming materials“. In: *Physical Review E* 77 (2008), S. 031803.
- [69] J. A. Ippolito, R. S. Alexander und D. W. Christianson. „Hydrogen bond stereochemistry in protein structure and function“. In: *Journal of Molecular Biology* 215 (1990).
- [70] Y. Levy und J. N. Onuchic. „Water Mediation in Protein Folding and Molecular Recognition“. In: *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* 35 (2006).
- [71] K. Fumino, M. Peppel T. and Geppert-Rybczyńska, D. H. Zaitsau, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, M. Köckerling und R. Ludwig. „The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), S. 14064.
- [72] N. E. Levinger. „Water in Confinement“. In: *Science* 298.5599 (2002), S. 1722–1723.
- [73] M.-C. Bellissent-Funel. „Status of Experiments Probing the Dynamics of Water in Confinement“. In: *The European Physical Journal E* 12.1 (2003), S. 83–92.
- [74] P. Gallo, M. Rovere und S.-H. Chen. „Dynamic Crossover in Supercooled Confined Water: Understanding Bulk Properties through Confinement“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010), S. 729–733.
- [75] H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, G. Franzese, P. Kumar, F. Mallamace, M. G. Mazza, K. Stokely und L. Xu. „Liquid Polymorphism: Water in Nanoconfined and Biological Environments“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), S. 284101.
- [76] S. A. Lusceac, M. R. Vogel und C. R. Herbers. „²H and ¹³C NMR studies on the temperature-dependent water and protein dynamics in hydrated elastin, myoglobin and collagen“. In: *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics* 1804 (2010), S. 41–48.
- [77] 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“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011), S. 641–654.
- [78] K. L. Ngai, S. Capaccioli und A. Paciaroni. „Nature of the Water Specific Relaxation in Hydrated Proteins and Aqueous Mixtures“. In: *The Journal of Chemical Physics* 424 (2013), S. 37–44.
- [79] J. Swenson und S. Cervený. „Dynamics of Deeply Supercooled Interfacial Water“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 27 (2015), S. 033102.
- [80] M. Rosenstihl, K. Kämpf, F. Klameth, M. Sattig und M. Vogel. „Dynamics of Interfacial Water“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 407 (2015), S. 449–458.
- [81] M.-C. Bellissent-Funel, A. Hassanali, M. Havenith, R. Henchman, P. Pohl, F. Sterpone, D. van der Spoel, Y. Xu und A. E. Garcia. „Water Determines the Structure and Dynamics of Proteins“. In: *Chemical Reviews* 116 (2016), S. 7673–7697.
- [82] J. Swenson. „Possible Relations between Supercooled and Glassy Confined Water and Amorphous Bulk Ice“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018), S. 30095–30103.
- [83] J. Hedström, J. Swenson, R. Bergman, H. Jansson und S. Kittaka. „Does Confined Water Exhibit a Fragile-to-Strong Transition?“ In: *The European Physical Journal Special Topics* 141 (2007), S. 53–56.

-
- [84] S. Khodadadi, S. Pawlus und A. P. Sokolov. „Influence of Hydration on Protein Dynamics: Combining Dielectric and Neutron Scattering Spectroscopy Data“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008), S. 14273–14280.
- [85] S. Cerveny, F. Barroso-Bujans, A. Alegria und J. Colmenero. „Dynamics of Water Intercalated in Graphite Oxide“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), S. 2604–2612.
- [86] K. 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“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016), S. 10992–10999.
- [87] J. K. H. Fischer, P. Sippel, D. Denysenko, P. Lunkenheimer, D. Volkmer und A. Loidl. „Supercooled Water Confined in a Metal-Organic Framework“. In: *Communications Physics* 3 (2020), S. 95.
- [88] S. Jähnert, F.V. Chavez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff und G. H. Findenegg. „Melting and Freezing of Water in Cylindrical Nanopores“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008), S. 6039–6051.
- [89] 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“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), S. 1440–1443.
- [90] S. Kittaka, S. Takahara, H. Matsumoto, Y. Wada, T. J. Satoh und T. Yamaguchi. „Low temperature phase properties of water confined in mesoporous silica MCM-41: Thermodynamic and neutron scattering study“. In: *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013), S. 204714.
- [91] O. Mishima und H. E. Stanley. „The Relationship Between Liquid, Supercooled and Glassy Water“. In: *Nature* 396 (1998), S. 329–335.
- [92] P. G. Debenedetti. „Supercooled and Glassy Water“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), R1669–R1726.
- [93] F. Stallmach, J. Kärger, C. Krause, M. Jeschke und U. Oberhagemann. „Evidence of Anisotropic Self-Diffusion of Guest Molecules in Nanoporous Materials of MCM-41 Type“. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), S. 9237–9242.
- [94] M A Ricci, F Bruni, P Gallo, M Rovere und A K Soper. „Water in Confined Geometries: Experiments and Simulations“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 12.8A (2000), A345–A350.
- [95] A. Scodinu und J. T. Fourkas. „Comparison of the Orientational Dynamics of Water Confined in Hydrophobic and Hydrophilic Nanopores“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), S. 10292–10295.
- [96] 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“. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), S. 117802.
- [97] M. Febles, N. Perez-Hernandez, C. Perez, M. L. Rodriguez, C. Foces-Foces, M. V. Roux, E. Q. Morales, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach und J. D. Martin. „Distinct Dynamic Behaviors of Water Molecules in Hydrated Pores“. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), S. 10008–10009.
- [98] J. Swenson, H. Jansson und R. Bergman. „Relaxation Processes in Supercooled Confined Water and Implications for Protein Dynamics“. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 247802.

-
- [99] M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe und S. Namba. „Calorimetric Study of Water’s Glass Transition in Nanoscale Confinement, Suggesting a Value of 210 K for Bulk Water“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011), S. 14023–14029.
- [100] M. Erko, G. H. Findenegg, N. Cade, A. G. Michette und O. Paris. „Confinement-induced structural changes of water studied by Raman scattering“. In: *Physical Reviews B* 84 (2011), S. 104205.
- [101] F. Bruni, R. Mancinelli und M. A. Ricci. „Multiple Relaxation Processes Versus the Fragile-to-Strong Transition in Confined Water“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), S. 19773–19779.
- [102] M. Sattig und M. Vogel. „Dynamic Crossovers and Stepwise Solidification of Confined Water: A 2H NMR Study“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (2014), S. 174–178.
- [103] M. Sattig, S. Reutter, F. Fujara, M. Werner, G. Buntkowsky und M. Vogel. „NMR studies on the temperature-dependent dynamics of confined water“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014), S. 19229–19240.
- [104] Z. Wang, P. Le, K. Ito, J. B. Leao, 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“. In: *The Journal of Chemical Physics* 143 (2015), S. 114508.
- [105] C. Lederle, M. Sattig und M. Vogel. „Effects of Partial Crystallization on the Dynamics of Water in Mesoporous Silica“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018), S. 15427–15434.
- [106] M. Weigler, M. Brodrecht, G. Buntkowsky und M. Vogel. „Reorientation of Deeply Cooled Water in Mesoporous Silica: NMR Studies of the Pore-Size Dependence“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 123 (2019), S. 2123–2134.
- [107] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann und H. E. Stanley. „Phase Behaviour of Metastable Water“. In: *Nature* 360 (1992), S. 324–328.
- [108] F. Mallamace, C. Branca, C. Corsaro, N. Leone, J. Spooren, H. E. Stanley und S.-H. Chen. „Dynamical Crossover and Breakdown of the Stokes-Einstein Relation in Confined Water and in Methanol-Diluted Bulk Water“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010), S. 1870–1878.
- [109] M. Weigler, E. Winter, B. Kresse, M. Brodrecht, G. Buntkowsky und M. Vogel. „Static field gradient NMR studies of water diffusion in mesoporous silica“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (2020), S. 13989–13998.
- [110] G. Tammann und W. Hesse. „Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 156.1 (1926), S. 245–257.
- [111] Jacques Rault. „Origin of the Vogel–Fulcher–Tammann law in glass-forming materials: the bifurcation“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 271.3 (2000), S. 177–217.
- [112] L Dagdug und L S García-Colín. „Theoretical framework for the Arrhenius equation in strong glasses“. In: *Journal of Condensed Matter Physics* 11.10 (1999), S. 2193–2198.
- [113] Seiichi Sudo, Sosuke Tsubotani, Mayumi Shimomura, Naoki Shinyashiki und Shin Yagihara. „Dielectric study of the α and β processes in supercooled ethylene glycol oligomer–water mixtures“. In: *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004), S. 7332–7340.
- [114] S. Capaccioli, K. L. Ngai und N. Shinashiki. „The Johari-Goldstein β -Relaxation of Water“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007), S. 8197–8209.

-
- [115] D. Bock, R. Kahlau, B. Micko, B. Pötschner, G. J. Schneider und E. A. Rössler. „On the Cooperative Nature of the β -Process in Neat and Binary Glasses: A Dielectric and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Study“. In: *The Journal of Chemical Physics* 139 (2013), S. 064508.
- [116] S. Capaccioli, K. L. Ngai, S. Ancherbak, M. Bertoldo, G. Ciampalini, M. Shahin Thayyil und Li-Min Wang. „The JG β -Relaxation in Water and Impact on the Dynamics of Aqueous Mixtures and Hydrated Biomolecules“. In: *The Journal of Chemical Physics* 151 (2019), S. 034504.
- [117] W. Gorbatschow, M. Arndt, R. Stannarius und F. Kremer. „Dynamics of H-Bonded Liquids Confined in Nanopores“. In: *Europhysics Letters* 35 (1996), S. 719–724.
- [118] D. Kilburn, P. E. Sokol, V. García Sakai und M. Ashraf Alam. „Confinement Induces both Higher Free Volume and Lower Molecular Mobility in Glycerol“. In: *Applied Physics Letters* 92.3 (2008), S. 033109.
- [119] A. A. Levchenko, P. Jain, O. Trofymuk, P. Yu, A. Navrotsky und S. Sen. „Nature of Molecular Rotation in Supercooled Glycerol under Nanoconfinement“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010), S. 3070–3074.
- [120] T. R. Prisk, M. Tyagi und P. E. Sokol. „Dynamics of Small-Molecule Glass Formers Confined in Nanopores“. In: *The Journal of Chemical Physics* 134 (2011), S. 114506.
- [121] W. K. Kipnusu, M. Elsayed, W. Kossack, S. Pawlus, K. Adrjanowicz, M. Tress, E. U. Mapesa, R. Krause-Rehberg, K. Kaminski und F. Kremer. „Confinement for More Space: A Larger Free Volume and Enhanced Glassy Dynamics of 2-Ethyl-1-Hexanol in Nanopores“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6 (2015), S. 3708–3712.
- [122] R. Richert. „Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 62 (2011), S. 65–84.
- [123] S. Capponi, S. Napolitano, N. R. Behrnd, G. Couderc, J. Hulliger und M. Wübbenhorst. „Structural Relaxation in Nanometer Thin Layers of Glycerol“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), S. 16696–16699.
- [124] A. Fillmer, C. Gainaru und R. Böhmer. „Broadened Dielectric Loss Spectra and Reduced Dispersion Strength of Viscous Glycerol in a Connective Tissue Protein“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010), S. 743–746.
- [125] C. R. Herbers, D. Sauer und M. Vogel. „ ^2H NMR Studies of Glycerol Dynamics in Protein Matrices“. In: *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012), S. 124511.
- [126] M. Lannert, A. Müller, E. Gouirand, V. Talluto, M. Rosenstihl, T. Walther, B. Stühn, T. Blochowicz und M. Vogel. „Glycerol in Micellar Confinement with Tunable Rigidity“. In: *The Journal of Chemical Physics* 145 (2016), S. 234511.
- [127] R. Busselez, R. Lefort, Q. Ji, F. Affouard und D. Morineau. „Molecular dynamics simulation of nanoconfined glycerol“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.47 (2009), S. 11127–11133.
- [128] E. Stefanutti, L. E. Bove, G. Lelong, M. A. Ricci, A. K. Soper und F. Bruni. „Ice Crystallization Observed in Highly Supercooled Confined Water“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (2019), S. 4931–4938.
- [129] E. Gonzalez Solverya, E. de la Llave, D. A. Scherlis und V. Molinero. „Melting and Crystallization of Ice in Partially Filled Nanopores“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011), S. 14196–14204.

-
- [130] G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F. C. Wang, R. R. Nair, U. Kaiser, H. A. Wu, A. K. Geim und I. V. Grigorieva. „Square Ice in Graphene Nanocapillaries“. In: *Nature* 519 (2015), S. 443.
- [131] E. B. Moore, J. T. Allen und V. Molinero. „Liquid-Ice Coexistence below the Melting Temperature for Water Confined in Hydrophilic and Hydrophobic Nanopores“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), S. 7507–7514.
- [132] K. Domin, K.-Y. Chan, H. Yung, K. E. Gubbins, M. Jarek, A. Sterczynska und M. Sliwinska-Bartowiak. „Structure of Ice in Confinement: Water in Mesoporous Carbons“. In: *Journal of Chemical Engineering Data* 61 (2016), S. 4252–4260.
- [133] N. Kastelowitz und V. Molinero. „Liquid-Ice Oscillations in Nanoconfined Water“. In: *ACS Nano* 12 (2018), S. 8234–8239.
- [134] C. Gao, G.-Y. Zhou, Y. Xu und T.-C. Hua. „Glass transition and enthalpy relaxation of ethylene glycol and its aqueous solution“. In: *Thermochimica Acta* 435 (2005), S. 38–43.
- [135] S. S. N. Murthy. „Some Insight into the Physical Basis of the Cryoprotective Action of Dimethyl Sulfoxide and Ethylene Glycol“. In: *Cryobiology* 36 (1998), S. 84–96.
- [136] S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney und A. K. Soper. „Molecular Segregation observed in a concentrated alcohol-water solution“. In: *Nature* 416 (2002), S. 829–832.
- [137] A. Puzenko, Y. Hayashi, Y. E. Ryabov, I. Balin, Y. Feldman, U. Kaatze und R. Behrends. „Relaxation Dynamics in Glycerol–Water Mixtures: I. Glycerol-Rich Mixtures“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.12 (2005), S. 6031–6035.
- [138] N. Shinyashiki, S. Sudo, S. Yagihara, A. Spanoudaki, A. Kyritsis und P. Pissis. „Relaxation processes of water in the liquid to glassy states of water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007), S. 205113.
- [139] J. Sjöström, J. Mattsson, R. Bergman, E. Johansson, K. Josefsson, D. Svantesson und J. Swenson and. „Dielectric Secondary Relaxation of Water in Aqueous Binary Glass Formers“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), S. 10452–10456.
- [140] K. Elamin, J. Sjöström, H. Jansson und J. Swenson. „Calorimetric and Relaxation Properties of Xylitol-Water Mixtures“. In: *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012), S. 104508.
- [141] D. Sauer, B. Schuster, M. Rosenstihl, S. Schneider, V. Talluto, T. Walther, T. Blochowicz, B. Stühn und M. Vogel. „Dynamics of water-alcohol mixtures: Insights from nuclear magnetic resonance, broadband dielectric spectroscopy, and triplet solvation dynamics“. In: *The Journal of Chemical Physics* 140 (2014), S. 114503.
- [142] F. Mallamace, C. Corsaro, D. Mallamace, S. Vasi, C. Vasi und H. E. Stanley. „Some Considerations on the Transport Properties of Water-Glycerol Suspensions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 144 (2016), S. 014501.
- [143] D. R. Cordray, L. R. Kaplan, P. M. Woyciesjes und T. F. Kozak. „Solid-Liquid Phase Diagram for Ethylene Glycol + Water“. In: *Fluid Phase Equilib.* 117 (1996), S. 146–152.
- [144] S. S. N. Murthy. „Experimental Study of the Dynamics of Water and the Phase behavior of the Supercooled Aqueous Solutions of Propylene Glycol, Glycerol, Poly(ethylene glycol)s, and Poly(vinylpyrrolidone)“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), S. 6955–6962.
- [145] J. L. Dashnau, N. V. Nucci, K. A. Sharp und J. M. Vanderkooi. „Hydrogen Bonding and the Cryoprotective Properties of Glycerol/Water Mixtures“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 13670–13677.

-
- [146] Ken-ichiro Murata und H. Tanaka. „General Nature of Liquid-Liquid Transition in Aqueous Organic Solutions“. In: *Nature Communications* 4 (2013), S. 2844.
- [147] J.-Y. Huot, E. Battistel, R. Lumry, G. Villeneuve, J.-F. Lavallee, A. Anusiem und C. Jolicoeur. „A comprehensive thermodynamic investigation of water-ethylene glycol mixtures at 5, 25, and 45°C“. In: *Journal of Solution Chemistry* 17 (1988), S. 601–636.
- [148] Yudu Cheng, Monique Page und Carmel Jolicoeur. „Comparative study of hydrophobic effects in water/alcohol and water/ethylene glycol, water/ethanolamine, water/ethylenediamine, and water/2-methoxyethanol systems“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993), S. 7359–7363.
- [149] N. G. Tsierkezos und I. E. Molinou. „Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K“. In: *Journal of Chemical Engineering Data* 43.6 (1998), S. 989–993.
- [150] Muhammad Rusdi, Yoshikiyo Moroi, Hiromichi Nakahara und Osamu Shibata. „Evaporation from Water–Ethylene Glycol Liquid Mixture“. In: *Langmuir* 21.16 (2005), S. 7308–7310.
- [151] P. Wang, J. J. Kosinski, A. Anderko, R. D. Springer, M. M. Lencka und J. Liu. „Ethylene Glycol and Its Mixtures with Water and Electrolytes: Thermodynamic and Transport Properties“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.45 (2013), S. 15968–15987.
- [152] Fulvio Corradini, Luigi Marcheselli, Lorenzo Tassi und Giuseppe Tosi. „Ethane-1,2-diol–water solvent system: relative permittivity as a function of temperature and binary composition“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89 (1 1993), S. 123–127.
- [153] A. Chaudhari und S.-L. Lee. „A computational study of microsolvation effect on ethylene glycol by density functional method“. In: *The Journal of Chemical Physics* 120.16 (2004), S. 7464–7469.
- [154] E. L. Hommel, J. K. Merle, G. Ma, C. M. Hadad und H. C. Allen. „Spectroscopic and Computational Studies of Aqueous Ethylene Glycol Solution Surfaces“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.2 (2005), S. 811–818.
- [155] R. M. Kumar, P. Baskar, K. Balamurugan, S. Das und V. Subramanian. „On the Perturbation of the H-Bonding Interaction in Ethylene Glycol Clusters upon Hydration“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 116.17 (2012), S. 4239–4247.
- [156] Y. Chen, Y. Ozaki und M. A. Czarnecki. „Molecular structure and hydrogen bonding in pure liquid ethylene glycol and ethylene glycol–water mixtures studied using NIR spectroscopy“. In: *Physikalische Chemie Chemical Physics* 15 (42 2013), S. 18694–18701.
- [157] R. Schmitz, N. Müller, S. Ullmann und M. Vogel. „A molecular dynamics simulations study on ethylene glycol-water mixtures in mesoporous silica“. In: *The Journal of Chemical Physics* 145 (2016), S. 104703.
- [158] A. Kaiser, M. Ritter, R. Nazmutdinov und M. Probst. „Hydrogen Bonding and Dielectric Spectra of Ethylene Glycol–Water Mixtures from Molecular Dynamics Simulations“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 120.40 (2016), S. 10515–10523.
- [159] D. B. Fenneman. „Pulsed high-voltage dielectric properties of ethylene glycol/water mixtures“. In: *Journal of Applied Physics* 53.12 (1982), S. 8961–8968.
- [160] D. Bohne, S. Fischer und E. Obermeier. „Thermal, Conductivity, Density, Viscosity, and Prandtl-Numbers of Ethylene Glycol-Water Mixtures“. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 88 (1984), S. 739–742.

-
- [161] M. Zahn, Y. Ohki, D.B. Fenneman, R.J. Gripshover und V.H. Gehman. „Dielectric properties of water and water/ethylene glycol mixtures for use in pulsed power system design“. In: *Proceedings of the IEEE* 74 (1986), S. 1182–1221.
- [162] A.C. Kumbharkhane, S.M. Puranik und S.C. Mehrotra. „Temperature dependent dielectric relaxation study of ethylene glycol-water mixtures“. In: *Journal of Solution Chemistry* 21 (1992), S. 201–212.
- [163] G. Ternström, A. Sjöstrand, G. Aly und A. Jernqvist. „Mutual Diffusion Coefficients of Water + Ethylene Glycol and Water + Glycerol Mixtures“. In: *Journal of Chemical Engineering Data* 41.4 (1996), S. 876–879.
- [164] S. S. N. Murthy. „Phase Behavior of the Supercooled Aqueous Solutions of Dimethyl Sulfoxide, Ethylene Glycol, and Methanol As Seen by Dielectric Spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101.31 (1997), S. 6043–6049.
- [165] M. Matsugami, T. Takamuku, T. Otomo und T. Yamaguchi. „Thermal Properties and Mixing State of Ethylene Glycol–Water Binary Solutions by Calorimetry, Large-Angle X-ray Scattering, and Small-Angle Neutron Scattering“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110.25 (2006), S. 12372–12379.
- [166] Naoki Shinyashiki, Seiichi Sudo, Wataru Abe und Shin Yagihara. „Shape of dielectric relaxation curves of ethylene glycol oligomer–water mixtures“. In: *The Journal of Chemical Physics* 109 (1998), S. 9843–9847.
- [167] S. Sudo, N. Shinyashiki und S. Yagihara. „The dielectric relaxation of supercooled ethyleneglycol-water mixtures“. In: *Journal of Molecular Liquids* 90.1 (2001), S. 113–120.
- [168] S. Capaccioli und K. L. Ngai. „Resolving the controversy on the glass transition temperature of water?“ In: *The Journal of Chemical Physics* 135.10 (2011), S. 104504.
- [169] D. H. Rasmussen und A. P. MacKenzie. „Phase Diagram for the System Water–Dimethylsulphoxide“. In: *Nature* 220.5174 (1968), S. 1315–1317.
- [170] K. J. Packer und D. J. Tomlinson. „Nuclear spin relaxation and self-diffusion in the binary system, dimethylsulphoxide (DMSO)+water“. In: *Transactions of the Faraday Society* 67 (1971), S. 1302.
- [171] I. A. Borin und M. S. Skaf. „Molecular association between water and dimethyl sulfoxide in solution: A molecular dynamics simulation study“. In: *The Journal of Chemical Physics* 110.13 (1999), S. 6412–6420.
- [172] J. Catalán, C. Díaz und F. García-Blanco. „Characterization of Binary Solvent Mixtures of DMSO with Water and Other Cosolvents“. In: *The Journal of Organic Chemistry* 66.17 (2001), S. 5846–5852.
- [173] A. Vishnyakov, A. P. Lyubartsev und A. Laaksonen. „Molecular Dynamics Simulations of Dimethyl Sulfoxide and Dimethyl Sulfoxide-Water Mixture“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 105.10 (2001), S. 1702–1710.
- [174] H. N. Bordallo, K. W. Herwig, B. M. Luther und N. E. Levinger. „Quasi-elastic neutron scattering study of dimethyl-sulfoxide–water mixtures: Probing molecular mobility in a nonideal solution“. In: *The Journal of Chemical Physics* 121.24 (2004), S. 12457.
- [175] A. Wulf und R. Ludwig. „Structure and Dynamics of Water Confined in Dimethyl Sulfoxide“. In: *ChemPhysChem* 7.1 (2006), S. 266–272.

-
- [176] X. Zhang, Z. Wang, Z. Chen, H. Li, L. Zhang, J. Ye, Q. Zhang und W. Zhuang. „Molecular Mechanism of Water Reorientation Dynamics in Dimethyl Sulfoxide Aqueous Mixtures“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* (2020).
- [177] A. Sanz und K. Niss. „Liquid Dynamics in Partially Crystalline Glycerol“. In: *The Journal of Chemical Physics* 146 (2017), S. 044502.
- [178] Ken-ichiro Murata und H. Tanaka. „Liquid-Liquid Transition without Macroscopic Phase Separation in Water-Glycerol-Mixture“. In: *Nature Materials* 11 (2012), S. 436–443.
- [179] I. Popov, A. Greenbaum (Gutina), Al. P. Sokolov und Y. Feldman. „The puzzling first-order phase transition in water–glycerol mixtures“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.27 (2015), S. 18063–18071.
- [180] X.-Y. Guo, T. Watermann und D. Sebastiani. „Local Microphase Separation of a Binary Liquid under Nanoscale Confinement“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 118.34 (2014), S. 10207–10213.
- [181] M. F. Harrach, B. Drossel, W. Winschel, T. Gutmann und G. Buntkowsky. „Mixtures of Isobutyric Acid and Water Confined in Cylindrical Silica Nanopores Revisited: A Combined Solid-State NMR and Molecular Dynamics Simulation Study“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), S. 28961–28696.
- [182] T. Muthulakshmi, D. Dutta, Priya Maheshwari und P. K. Pujari. „Evidence for confinement induced phase separation in ethanol–water mixture: a positron annihilation study“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 30.2 (2017), S. 025001.
- [183] M. Vogel. „2H-NMR-Untersuchung der Sekundärrelaxation in organischen Glasbildnern“. Diss. Bayreuth, 2000.
- [184] F. Noack und G. Held. „Zur Definition von Relaxationszeit und Korrelationszeit in magnetischen Resonanzexperimenten“. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* 210 (1968), S. 60–69.
- [185] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und E. Rössler. „Dynamics of supercooled liquids and glassy solids“. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 39 (2001), S. 191–267.
- [186] R. Kohlrausch. „Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche“. In: *Annalen der Physik* 167.1 (1854), S. 56–82.
- [187] G. Williams und D. C. Watts. „Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function“. In: *Transactions of the Faraday Society* 66 (1970), S. 80–85.
- [188] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound. „Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption“. In: *Physical Review* 73 (1948), S. 679–712.
- [189] P. A. Beckmann. „Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids“. In: *Physics Reports* 171 (1988), S. 85–128.
- [190] D. W. Davidson und R. H. Cole. „Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol“. In: *The Journal of Chemical Physics* 19.12 (1951), S. 1484–1490.
- [191] Y. Hayashi, A. Puzenko und Y. Feldman. „Slow and fast dynamics in glycerol-water mixtures“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006), S. 4696–4703.
- [192] R. Díaz-Calleja. „Comment on the Maximum in the Loss Permittivity for the Havriliak–Negami Equation“. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 8924–8924.
- [193] M. A. Shampo und R. A. Kyle. „Edward M. Purcell – Nobel Prize for Magnetic Resonance Imaging“. In: *Mayo Clinic Proceedings* 72 (1997), S. 585.

-
- [194] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1961.
- [195] P. T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, 1991.
- [196] M. H. Levitt. *Spin Dynamics Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Second edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2008, S. 714.
- [197] M. J. Duer. *Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*. Wiley, 2008.
- [198] P. T. Landsberg. „Nobel Lectures in Physics, 1901-1921“. In: *Physics Bulletin* 18 (1967), S. 151.
- [199] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert und A. Heuer. „Silver dynamics in silver iodide/silver phosphate glasses studied by multi-dimensional ^{109}Ag NMR“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), S. 3237–3245.
- [200] D. Demuth. „Experimentelle Untersuchungen zur Dynamik in Protein-Lösungsmittel-Systemen“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2019.
- [201] K. Takegoshi und C.A. McDowell. „A “magic echo” pulse sequence for the high-resolution NMR spectra of abundant spins in solids“. In: *Chemical Physics Letters* 116.2 (1985), S. 100–104.
- [202] S. Matsui. „Solid-state NMR imaging by magic sandwich echoes“. In: *Chemical Physics Letters* 179.1 (1991), S. 187–190.
- [203] 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“. In: *The Journal of Chemical Physics* 152.23 (2020), S. 234503.
- [204] R. Fehete, D. E. Demco und B. Blümich. „Chain orientation and slow dynamics in elastomers by mixed magic-Hahn echo decays“. In: *The Journal of Chemical Physics* 118.5 (2003), S. 2411–2421.
- [205] M. Sattig. „Dynamics of water and aqueous solutions in geometrical confinement“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2016.
- [206] R. Böhmer und G. Hinze. „Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuteron nuclear magnetic resonance spectroscopy“. In: *The Journal of Chemical Physics* 109 (1998), S. 241–248.
- [207] R. Garrappa. „Numerical Evaluation of Two and Three Parameter Mittag-Leffler Functions“. In: *SIAM Journal on Numerical Analysis* 53 (2015), S. 1350–1369.
- [208] M. Becher. „NMR-Studien der molekularen Dynamik in ionischen Flüssigkeiten und Polymer-elektrolyten“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2019.
- [209] J. E. Tanner. „Use of the Stimulated Echo in Diffusion Studies“. In: *The Journal of Chemical Physics* 52 (1970), S. 2523–2526.
- [210] B. Geil. „Measurements of translational molecular diffusion using ultrahigh magnetic field gradient NMR“. In: *Concepts Magn. Reson.* 10 (1998), S. 299–321.
- [211] M. Rosenstihl. „Untersuchung der Translationsdynamik von Wasser in Proteinmatrizen mit Hilfe von Feldgradienten-NMR“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [212] R. Valiullin, Hrsg. *Diffusion NMR of Confined Systems. Fluid Transport in Porous Solids and Heterogeneous Materials*. New Developments in NMR. The Royal Society of Chemistry, 2017.
- [213] G. Fleischer und F. Fajara. „NMR, Basic Principles and Progress“. In: *Solid-State NMR I Methods*. Hrsg. von P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld und J. Seelig. 1. Aufl. Bd. 30. NMR. Springer Berlin Heidelberg, 1994, S. 159–207.

-
- [214] L. J. C. Peschier, J. A. Bouwstra, J. de Bleyser, H. E. Junginger und J. C. Leyte. „Cross-Relaxation Effects in Pulsed-Field-Gradient Stimulated-Echo Measurements on Water in a Macromolecular Matrix“. In: *Journal of Magnetic Resonance, Series B* 110 (1996), S. 150–157.
- [215] C. J. F. Böttcher und P. Bordewijk. *Theory of Electric Polarization*. Elsevier, 1978.
- [216] F. Kremer und A. Schönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [217] M. Wübbenhorst und J. Turnhout. „Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 305 (Dez. 2012), S. 40–49.
- [218] O. Petrov. „3.22 NMR-Spektroskopie Fortgeschrittenenpraktikum: Abteilung B Fachbereich Physik“. In: (2020).
- [219] M. Scheuermann, A. Gädke, S.A. Lusceac, B Geil und F. Fujara. „Magnetische Kernspinresonanz zum Studium der molekularen Dynamik“. In: (2009).
- [220] R. Wipf. „Einfluss von Polymeren auf Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, untersucht mit dielektrischer Spektroskopie“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [221] B. Kuttich, C. Lederle und B. Stühn. „Water Dependence of the Dielectric β -Relaxation in Poly(ϵ -Caprolactone)“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 139 (2013), S. 244907.
- [222] M. Appel. *Structure and dynamics of polymer containing AOT-based microemulsions*. Masterarbeit. 2011.
- [223] D. R. Cordray, L. R. Kaplan, P. M. Woyciesjes und T. F. Kozak. „Solid - liquid phase diagram for ethylene glycol + water“. In: *Fluid Phase Equilibria* 117.1-2 (1996), S. 146–152.
- [224] D. B. Wong, K. P. Sokolowsky, M. I. El-Barghouthi, E. E. Fenn, C. H. Giammanco, A. L. Sturlaugson und M. D. Fayer. „Water Dynamics in Water/DMSO Binary Mixtures“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 116.18 (2012), S. 5479–5490.
- [225] M. Sattig. „ ^2H -NMR study on the dynamical behaviour of heavy water in hard confinement“. Masterarbeit. Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [226] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka und G. D. Stucky. „Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores“. In: *Science* 279 (1998), 548 LP –552.
- [227] M. Brodrecht. „Synthese und Charakterisierung hochgeordneter peptidmodifizierter Silicananoporen als Modellsysteme für biologische Hybridmaterialien“. Diss. Darmstadt: Technische Universität, 2019.
- [228] M. Weigler. „Untersuchung der lokalen und langreichweitigen Wasserdynamik in eingeschränkten Geometrien“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2019.
- [229] M. Reuhl. „Charakterisierung der Dynamik von Ethylenglykol in hartem Confinement durch NMR-Messungen und Dielektrische Spektroskopie“. Masterarbeit. Technische Universität Darmstadt, 2017.
- [230] Heln Jansson, Rikard Bergman und Jan Swenson. „Relation between Solvent and Protein Dynamics as Studied by Dielectric Spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 24134–24141.
- [231] D. E. Woessner. „Nuclear Transfer Effects in Nuclear Magnetic Resonance Pulse Experiments“. In: *The Journal of Chemical Physics* 35 (1961), S. 41–48.

-
- [232] C. Allolio, F. Klameth, M. Vogel und D. Sebastiani. „Ab Initio H₂O in Realistic Hydrophilic Confinement“. In: *ChemPhysChem* 15 (2014), S. 3955–3962.
- [233] M. F. Harrach, F. Klameth, B. Drossel und M. Vogel. „Effect of the hydroaffinity and topology of pore walls on the structure and dynamics of confined water“. In: *The Journal of Chemical Physics* 142 (2015), S. 034703.
- [234] M. Vogel. „Origins of Apparent Fragile-to-Strong Transitions of Protein Hydration Waters“. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), S. 225701.
- [235] T. Kawasaki und K. Kim. „Spurious violation of the Stokes–Einstein–Debye relation in supercooled water“. In: *Scientific Reports* 9 (2019), S. 8118.
- [236] R. Stannarius, F. Kremer und M. Arndt. „Dynamic Exchange Effects in Broadband Dielectric Spectroscopy“. In: *Physical Review Letters* 75 (1995), S. 4698–4701.
- [237] P. Monnard. „Untersuchung der Dynamik von unterschiedlich konzentrierten Ethylenglykol-Wasser-Mischungen durch NMR-Messungen und Dielektrische Spektroskopie“. Project-Proposal. Technische Universität Darmstadt, 2020.
- [238] P. Monnard. „Untersuchung der Dynamik von Ethylenglykol-Wasser-Mischungen in hartem Confinement durch NMR-Messungen und Dielektrische Spektroskopie“. Masterarbeit. Technische Universität Darmstadt, 2020.
- [239] M. Reuhl, P. Monnard und M. Vogel. „Effects of partial crystallization on the glassy slowdown of aqueous ethylene glycol solutions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 155.22 (2021), S. 224501.
- [240] 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“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013), S. 9308–9314.
- [241] J. Qvist, C. Mattea, E. P. Sunde und B. Halle. „Rotational dynamics in supercooled water from nuclear spin relaxation and molecular simulations“. In: *The Journal of Chemical Physics* 136.20 (2012), S. 204505.
- [242] C. P. Lindsey und G. D. Patterson. „Detailed Comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson Functions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 73 (1980), S. 3348–3357.
- [243] G. P. Johari, S. J. Jones und F. C. Frank. „Dielectric properties of polycrystalline D₂O ice Ih (hexagonal)“. In: *Proceedings of the Royal Society A*. 349.1659 (1976), S. 467–495.
- [244] C. Gainaru, A. Fillmer und R. Böhmer. „Dielectric Response of Deeply Supercooled Hydration Water in Connective Tissue Proteins Collagen and Elastin“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009), S. 12628–12631.
- [245] 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“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011), S. 655–663.
- [246] G. Johari, A. Hallbrucker und E. Mayer. „The glass–liquid transition of hyperquenched water“. In: *Nature* 330 (1987), S. 552–553.
- [247] A. Hallbrucker, E. Mayer und G. P. Johari. „The heat capacity and glass transition of hyperquenched glassy water“. In: *Philosophical Magazine B* 60.2 (1989), S. 179–187.
- [248] N. Karabas. „NMR-Untersuchungen der Dynamik wässriger Mischungen in unterschiedlichen Umgebungen“. Project-Proposal. Technische Universität Darmstadt, 2018.

-
- [249] S. A. Lusceac, C. Gainaru, D. A. Ratzke, M. F. Graf und M. Vogel. „Secondary Water Relaxation in a Water/Dimethyl Sulfoxide Mixture Revealed by Deuteron Nuclear Magnetic Resonance and Dielectric Spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011), S. 11588–11596.
- [250] T. Miyatou, R. Ohashi, T. Ida, S. Kittaka und M. Mizuno. „An NMR study on the mechanisms of freezing and melting of water confined in spherically mesoporous silicas SBA-16“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016), S. 18555–18562.
- [251] 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“. In: *The Journal of Chemical Physics* 154 (2021), S. 114702.
- [252] J. Sjöström, J. Swenson, R. Bergman und S. Kittaka. „Investigating hydration dependence of dynamics of confined water: Monolayer, hydration water and Maxwell–Wagner processes“. In: *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008), S. 154503.
- [253] S. Roy und R. Richert. „Dielectric spectroscopy study of myoglobin in glycerol-water mixtures“. In: *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics* 1844 (2014), S. 323–329.
- [254] M. Nakanishi und A. P. Sokolov. „Protein dynamics in a broad frequency range: Dielectric spectroscopy studies“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 407 (2015), S. 478–485.
- [255] A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, C.-W. Yen und S.-H. Chen. „Fragile-to-strong liquid transition in deeply supercooled confined water“. In: *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004), S. 10843–10846.
- [256] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, U. Wanderlingh, L. Liu, C.-Y. Mou und S. H. Chen. „The fragile-to-strong dynamic crossover transition in confined water: nuclear magnetic resonance results“. In: *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006), S. 161102.
- [257] G. Diezemann, R. Böhmer, G. Hinze und H. Sillescu. „Reorientational dynamics in simple supercooled liquids“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 235-237 (1998), S. 121–127.
- [258] M. Reuhl, M. Weigler, M. Brodrecht, G. Buntkowsky und M. Vogel. „Nuclear Magnetic Resonance and Broadband Dielectric Spectroscopy Studies on the Dynamics of Ethylene Glycol in Mesoporous Silica“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020), S. 20998–21012.
- [259] M. H. Jensen, C. Gainaru, C. Alba-Simionesco, T. Hecksher und K. Niss. „Slow rheological mode in glycerol and glycerol–water mixtures“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (3 2018), S. 1716–1723.
- [260] K. Kämpf, B. Kremmling und M. Vogel. „Vanishing amplitude of backbone dynamics causes a true protein dynamical transition: ²H NMR studies on perdeuterated C-phycoerythrin“. In: *Physical Review E* 89 (3 2014), S. 032710.
- [261] K.L. Ngai, S. Capaccioli und A. Paciaroni. „Dynamics of hydrated proteins and bio-protectants: Caged dynamics, α -relaxation, and β -relaxation“. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* 1861.1, Part B (2017). Science for Life – Recent Advances in Biochemical and Biophysical Methods, S. 3553–3563.
- [262] S. Capaccioli, L. Zheng, A. Kyritsis, A. Paciaroni, M. Vogel und K. L. Ngai. „The Dynamics of Hydrated Proteins Are the Same as Those of Highly Asymmetric Mixtures of Two Glass-Formers“. In: *ACS Omega* 6.1 (2021), S. 340–347.

Wissenschaftlicher Werdegang

seit 01/2018	Technische Universität Darmstadt Promotionsstudium
10/2017 - 12/2017	Technische Universität Darmstadt Wissenschaftliche Hilfskraft
08/2016 - 01/2017	Kungliga Tekniska Högskola Stockholm Erasmus-Austauschprogramm
04/2016 - 09/2017	Technische Universität Darmstadt Masterstudium der Physik
10/2011 - 3/2016	Technische Universität Darmstadt Bachelorstudium der Physik

Publikationen

- [1] M. Sattig, K. Elamin, M. Reuhl, J. Swenson und M. Vogel:
„Dynamics of DiPGME-Water Mixtures in Mesoporous Silica“
in *The Journal of Physical Chemistry C* 121, 6796-6806 (2017)
- [2] M. Reuhl, M. Weigler, M. Brodrecht, G. Buntkowsky und M. Vogel:
„Nuclear Magnetic Resonance and Broadband Dielectric Spectroscopy Studies
on the Dynamics of Ethylene Glycol in Mesoporous Silica“
in *The Journal of Physical Chemistry C* 124, 2098-21012 (2020)
- [3] D. Demuth*, M. Reuhl*, M. Hopfenmüller, N. Karabas, S. Schoner und M. Vogel:
„Confinement Effects on Glass-Forming Aqueous Dimethyl Sulfoxide Solutions“
in der Spezialausgabe „Physical Chemistry of Aqueous Solutions
and Glass Forming Systems“ von *Molecules* 25, 4127 (2020)
*geteilte Erstautorenschaft
- [4] M. Reuhl, P. Monnard, M. Vogel:
„Effects of Partial Crystallization on the Glassy Slowdown of
Aqueous Ethylene Glycol Solutions“
in *The Journal of Chemical Physics* 155, 224501 (2021)
- [5] M. Reuhl, P. Monnard, M. Vogel:
„Confinement Effects on Glass-Forming Mixtures: Insights From a Combined
Experimental Approach to Aqueous Ethylene Glycol Solutions in Silica Pores“
in *The Journal of Chemical Physics* 156, 084506 (2022) als „Editor’s Pick“
- [6] M. Reuhl, M. Vogel:
„The Dynamics of Ethylene Glycol in Lysozyme and Elastin Matrices:
A NMR and BDS Study“
in Bearbeitung

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, 24.01.2022

Melanie Pia Reuhl

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Professor Michael Vogel für das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit zur Promotion bedanken. Ohne seinen Rat, seine Unterstützung und außerordentlich gute Betreuung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die vorherrschende familiäre Atmosphäre haben die letzten Jahre zu einer besonders schönen Zeit gemacht und erschweren den Abschied ungemein. Vielen Dank an die komplette Arbeitsgruppe Vogel für die guten Ratschläge, schöne Zeit, gemeinsamen Mittagspausen und Unterstützung. Besonders möchte ich hierbei die gelungene Zusammenarbeit mit Max Weigler hervorheben. Zusätzlich möchte ich mich noch mal bei Verena Fella, Sarah Schneider und Elisa Steinrücken für das allzeit offene Ohr und die Möglichkeit des Austauschs, der auch oft über die Promotion hinaus sehr wertvoll war, bedanken. Außerdem bedanke ich mich bei Nail Karabas und Philipp Monnard, die ich bei ihren Abschlussarbeiten begleiten durfte und durch deren Zusammenarbeit ich eine Möglichkeit für persönlichen Wachstum bekam.

Mein größter Dank geht an Dominik Demuth, der mich immer unterstützt hat und an den ich mich jederzeit wenden konnte, auch wenn ich manchmal mit sarkastischen Antworten zurecht kommen musste. Außerdem möchte ich mich bei Dominik für das Korrekturlesen der Arbeit und die vielen hilfreichen Ratschläge seit meiner Bachelorarbeit bedanken.

Auch die Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen hat die Arbeit bereichert. Hier ist vor allem die Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Blochowicz zu erwähnen und ich danke Florian Pabst und Till Böhmer für ihre geduldige Unterstützung. Außerdem möchte ich mich bei dem Arbeitskreis von Prof. Buntkowsky, besonders bei Martin Brodrecht, bedanken.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei Schering, Mathilda, Hans-Martin, Oxford und Magnex bedanken. Ohne ihre Unterstützung wären keine der NMR-Messungen möglich gewesen. Auch die BDS- und DSC-Apparaturen verdienen meinen Dank.

Besonderer Dank geht außerdem an meine wunderbare Familie, die mich immer unterstützt und hinter mir steht. Vielen Dank für eure Liebe, offenen Ohren und das Wissen, dass ich mich immer auf euch verlassen kann. Ihr gebt mir den Glauben an mich und meine Fähigkeiten. Vielen Dank auch an meine Freunde, die mich in dieser Zeit begleitet und unterstützt haben. Außerdem bedanke ich mich bei meinen tollen Mitbewohnern Sebastian, Linus und Simba, die mich gerade während des Schreibprozesses in der Corona-Pandemie emotional unterstützt und meine sich ausbreitende Zimmerpflanzenliebe toleriert haben. Zusätzlich möchte ich mich bei Sebastian für seine Unterstützung bei der Gestaltung der Zusammenfassungen danken. Durch deinen Blick von außen wurden diese deutlich verständlicher. Ohne die Unterstützung meines Emotional-Support-Katers Linus wäre gerade die Endphase der Promotion mit der sozialen Isolation deutlich schwieriger auszuhalten gewesen. Vielen Dank auch an meine Zimmerpflanzen, die noch am Leben sind und mein Home-Office grüner und deutlich schöner gestalten.

Nicht bedanken möchte ich mich bei meinem Mittelstufe-Physiklehrer, der mit seiner veralteten Ansicht, dass Physik nichts für Mädchen sei, keinen Beitrag zu dieser Arbeit oder meiner positiven Entwicklung beigetragen hat.