

Gast-Wirt-Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken in Clathrat-Hydraten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Helge Nelson

– Februar 2014 –

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Physik - Experimentelle Physik III

1. Gutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer
2. Gutachter: Prof. Dr. Burkhard Geil

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Die sII-Hydrat-Struktur	2
1.2. Gast-Wirt-Wechselwirkung	3
1.3. Gastdynamik	6
1.4. Gitterdynamik	9
2. Dielektrische Spektroskopie	11
3. Magnetische Kernspinresonanz	15
3.1. Grundlagen der Deuteronen-NMR	15
3.2. Einfluss von dynamischen Prozessen	19
3.2.1. Spin-Gitter-Relaxation	20
3.2.2. Spin-Spin-Relaxation	24
3.3. Echo-Pulsfolgen	25
3.3.1. Das Festkörperecho	25
3.3.2. Das stimulierte Echo	27
4. Probenpräparation und Charakterisierung	29
4.1. Clathrat-Hydrate der sII-Struktur	29
4.1.1. Herstellung der Wachstumslösung	30
4.1.2. TMO-, DXL- und THF-Hydrat	31
4.1.3. THP- und DXN-Hydrat	31
4.1.4. CP-Hydrat	32
4.2. Röntgenuntersuchung der Hydratstruktur	33
4.2.1. Eisverunreinigung und Kristallisationsgeschwindigkeit	33
4.2.2. Eisanteil der NMR-Proben	36
5. Untersuchung der Gastdynamik	43
5.1. Dielektrische Spektroskopie	44
5.1.1. Vergleich der Hydratsysteme	48
5.1.2. Cyclopentan-Hydrat	53
5.2. Deuteronen-NMR	58
5.2.1. Linienformanalyse	58
5.2.2. Spin-Gitter-Relaxation	65
5.2.3. Spin-Spin-Relaxation	76
5.2.4. Stimulierte Echo-Spektroskopie	79

5.2.5. Arrhenius-Diagramm und Aktivierungsenergien	84
6. Gastinduzierte Gitterdefekte	87
6.1. NMR-Untersuchung der Gitterdynamik	87
6.2. Defektkonzentration des Gitters	89
7. Diskussion	93
7.1. Korrelationszeiten aus NMR und dielektrischer Spektroskopie	93
7.2. Anisotropie der Gastdynamik	97
7.3. Abhängigkeiten vom Gastdurchmesser	101
7.3.1. Schmelzpunkt der Clathrat-Hydrate	102
7.3.2. Dynamischer Käfigradius	103
7.3.3. Aktivierungsenergien	106
7.4. Wasserstoffbrücken zwischen Gast und Käfig?	108
8. Zusammenfassung	111
Literaturverzeichnis	113
A. Anhang	121
A.1. Deuteronen-Spektren der Gäste	121
A.2. Diffraktogramme der kristallisierten Gastmoleküle	122
A.3. Korrelationszeit im T_1 -Ratenmaximum	123
A.4. THF-Doppelclathrate	124
A.5. TMO-Hydrat der sI-Struktur	130
A.6. Amorphes THF-Hydrat	132
A.7. Anderson-Weiß-Theorie	135

1. Einleitung

Der Begriff *Clathrat-Hydrat* bezeichnet eine Gruppe von Einschlussverbindungen, bei denen Gastmoleküle unterschiedlicher Größe in einem käfigartigen Eisgitter eingelagert sind. Der bekannteste Vertreter dieser Gattung ist vermutlich das Methan-Hydrat, welches in riesigen Mengen auf dem Grund der Ozeane und in Permafrostböden gelagert ist [Slo03] [Col11]. Methan kann als fossiler Brennstoff genutzt werden, weshalb der Abbau dieser Hydrate von großem wirtschaftlichen Interesse ist. Allerdings ist das Methan-Hydrat nur unter hohen Drücken stabil, was die Umsetzung der Förderung erschwert. Des Weiteren hat Methan als Treibhausgas großen Einfluss auf das Weltklima, wenn es in die Atmosphäre gelangt [Kre09] [Bia11]. Unternehmen investieren mitunter viel Geld, um die Bildung von Methan-Clathraten in Gas- und Öl-Pipelines zu unterdrücken, die dort zu Ausfällen durch Verstopfung oder Beschädigung der Pipelines führen können [Slo03].

Als Speichermedium für Wasserstoff oder Kohlenstoffdioxid erregten Clathrat-Hydrate vor einigen Jahren Aufsehen, da sie im Vergleich zur Gasphase eine hohe Teilchendichte erreichen [Str07]. Für das (THF + H₂)-Doppelclathrat wird Wasserstoff in den kleinen Käfigen der Hydrat-Struktur eingelagert. Auf diese Weise erreicht man eine Wasserstoff-Befüllung von bis zu ein Gewichts-Prozent [Str09]. Auch zur Entsalzung von Meerwasser [Dav72] oder als Kühlmittel in Klimaanlageen [Nak08] können Clathrat-Hydrate eingesetzt werden.

Wissenschaftliches Interesse weckten Clathrat-Hydrate zum ersten Mal im Jahr 1811, als Davy bei der Untersuchung des Gefrierpunkts von chloriertem Wasser auf eine neue Art von Verbindung stieß [Dav11]. In den folgenden Jahrzehnten wurde eine Vielzahl weiterer Clathrat-Systeme entdeckt, die unter dem Namen *Gas-Hydrate* geführt wurden. Die genaue Komposition und Struktur dieser Hydrate blieb allerdings bis nach dem zweiten Weltkrieg ungeklärt. Besonders durch die Arbeiten von von Stackelberg konnten schließlich zwei verschiedene Strukturen identifiziert werden [Sta51], die sI-Struktur und sII-Struktur benannt wurden. Kleinere Gastmoleküle wie Kohlenstoffdioxid oder Methan, die in der Natur üblicherweise gasförmig auftreten, werden dabei in der sI-Struktur eingeschlossen. Größere Gastmoleküle wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, die bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck meist flüssig vorliegen, bilden Clathrat-Hydrate der sII-Struktur. Heute ist bekannt, dass zu diesen beiden kubischen Strukturen sI und sII zusätzlich noch mindestens eine hexagonale Hydrat-Struktur existiert, die deutlich seltener auftritt [Slo03].

Neben der Struktur dieser Clathrate sind die auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und dem Hydrat-Gitter von besonderer Bedeutung und bis heute nicht vollständig verstanden. Im Allgemeinen ist die Gast-Wirt-Wechselwirkung sehr schwach und es besteht keine chemische Bindung im eigentlichen Sinne. So prägte Powell den Begriff *clathrates* als „the structural combination of two substances which remain associated not through

strong attractive forces but because mutual binding of the molecules of one sort makes possible the firm enclosure of the other.“ [Pow48]

Erst vor wenigen Jahren wurden in mehreren Arbeiten mit Hilfe von Computer-Simulationen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen polaren ringförmigen Gastmolekülen und den Wassermolekülen des Käfigs gefunden [Ala09] [Buc12] [Kul11]. Experimentell wurde bisher hauptsächlich der Einfluss polarer Gastmoleküle auf die Struktur [Ala10b] [Uda11] und die Dynamik des Hydratgitters untersucht und die Unterschiede zu hexagonalem Eis herausgestellt [Ba11]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es die Gast-Wirt-Wechselwirkung über einen großen Temperaturbereich besser zu verstehen.

1.1. Die sII-Hydrat-Struktur

In dieser Arbeit werden Clathrat-Hydrate untersucht, bei denen Gastmoleküle in einem eisähnlichen Gitter eingeschlossen sind. Bei den Gastmolekülen handelt es sich zumeist um zyklische Äther-Moleküle, die zusammen mit Wasser als Clathrat-Hydrat der kubische sII-Struktur kristallisieren. Ohne die Anwesenheit der Gäste sind die Clathrat-Strukturen in der Regel nicht stabil. Die Raumgruppe der sII-Struktur ist $Fd\bar{3}m$ [Sta51] [Car73].

In Abbildung 1.1 sind die beiden Käfige der sII-Struktur dargestellt. Der größere Hexakaidekaeder wird mit Gastmolekülen wie zum Beispiel Tetrahydrofuran besetzt, während die kleineren Pentagondodekaeder in der Regel leer bleiben. Im Folgenden werden die Hexakaidekaeder der Einfachheit halber als *große Käfige* bezeichnet. Sie besitzen eine oktaedrische, nahezu sphärische Symmetrie und haben einen geometrischen Durchmesser von $d_{geo} = 9,4 \text{ \AA}$ [Dav72] [Kir03a]. Allerdings ragen die Sauerstoffatome des Gitter mit einem van der Waals Radius von etwa $1,4 \text{ \AA}$ in die Käfige hinein, sodass den Gästen nur ein *freier Durchmesser* von etwa $d = 6,6 \text{ \AA}$ zur Verfügung steht, vergleiche Seite 130 in Referenz [Dav72] und Tabelle 1 in Referenz [Dya91].

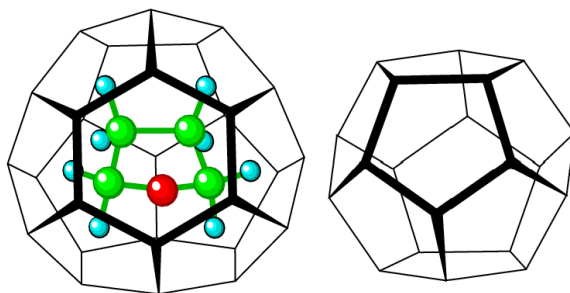


Abbildung 1.1.: Clathrat-Hydrate der sII-Struktur sind aus den beiden abgebildeten Käfigen aufgebaut: den großen Hexakaidekaedern (links), in denen Gastmoleküle eingeschlossen sind (hier Tetrahydrofuran), und den kleineren Pentagondodekaedern (rechts), die in der Regel unbesetzt bleiben. Die Hexakaidekaeder (Sechzehnflächner) sind aus zwölf Fünfecken und vier Sechsecken zusammengesetzt ($5^{12}6^4$) und besitzen einen mittleren geometrischen Durchmesser von $d_{geo} = 9,4 \text{ \AA}$. Die Pentagondodekaeder (Zwölfblächner) bestehen aus zwölf Fünfecken (5^{12}) und sind mit $d_{geo} = 7,8 \text{ \AA}$ etwas kleiner. Für die Gastmoleküle steht im Allgemeinen etwas weniger Raum im Käfig zur Verfügung. Abbildung entnommen aus [Kir03a].

Die Elementarzelle der sII-Struktur ist von kubischer Symmetrie und aus 136 Wassermolekülen und 8 Gastmolekülen aufgebaut [Sta51]. Sie besitzt eine Gitterkonstante von $a = 17,3 \text{ \AA}$ und ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt [Kir03b]. Bei Einlagerung von Gastmolekülen unterschiedlicher Größe ändert sich die Gitterkonstante der Elementarzelle um weniger als 1 % [Dya91], siehe auch Tabelle 7.1. Für alle Clathrat-Hydrate der sII-Struktur folgt für das Verhältnis von Wasser- zu Gastmolekülen bei vollständiger Besetzung der großen Käfige:

$$n_{H_2O} = 17 \cdot n_{Gast}. \quad (1.1)$$

Zur Herstellung der Proben werden also 17 Wassermoleküle pro Gastmolekül miteinander gemischt und anschließend kristallisiert, siehe dazu Kapitel 4.1. Auch SiO_2 kann unter Einschluss von Gastmolekülen diese Struktur ausbilden. Die Clathrate werden auch Clathrasile genannt und gehören zu einer Untergruppe der Zeolithe [Gie83] [Gie84].

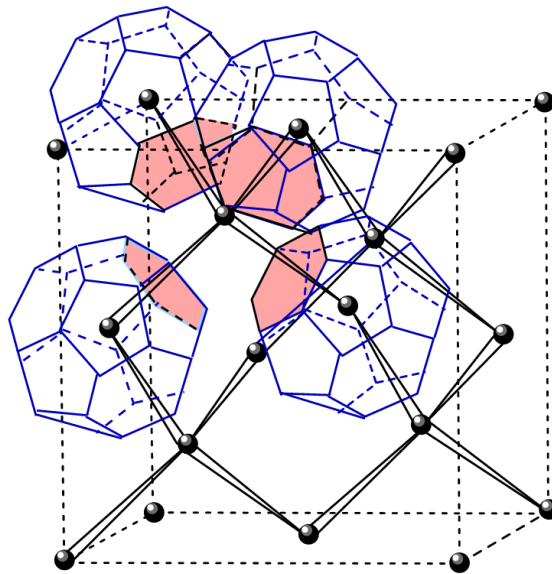


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der Elementarzelle von Clathrat-Hydraten der sII-Struktur. Die Elementarzelle besitzt eine kubische Symmetrie und hat eine Gitterkonstante von $a = 17,3 \text{ \AA}$. Die kleinen Pentagondodekaeder sind zur Vereinfachung nicht abgebildet. Die großen Hexakaidekaeder sind über ihre sechseckigen Flächen miteinander verbunden (rot). Die schwarzen Kugeln skizzieren die Position der Gastmoleküle. Die Raumgruppe der sII-Struktur ist $Fd3m$ [Sta51] [Car73]. Abbildung entnommen aus [Kir03b].

1.2. Gast-Wirt-Wechselwirkung

Die Gast-Wirt-Wechselwirkung ist die entscheidende Größe, welche die Eigenschaften von Clathraten bestimmt. Sie spielt eine wichtige Rolle bei der Kristallisation und ist notwendig für die Stabilität der Kristalle. So sind *gastfreie* Clathrate instabil und konnten bisher nur in Computer-Simulationen untersucht werden [Jac09]. Neben statischen Eigenschaften bestimmt die Gast-Wirt-Wechselwirkung auch die Dynamik der Gastmoleküle und schränkt

diese in ihrer isotropen Reorientierung ein [Dav71] [Now10]. Bei Clathrat-Hydraten beeinflusst die Gast-Wirt-Wechselwirkung außerdem die Gitterdynamik der Wassermoleküle und ist der entscheidende Faktor, der Clathrat-Hydrate von anderen Eisphasen unterscheidet [Ba11].

Bis zum heutigen Tag ist jedoch unklar, welche Wechselwirkungen für das Zusammenspiel von Gast- und Wirtsmolekülen in Clathrat-Hydraten entscheidend sind. Schon in den ersten wissenschaftlichen Arbeiten erkannte man, dass keine starken chemischen Bindungen zwischen Gast und Käfig existieren, was Clathraten auch den Namen *nicht stöchiometrische Verbindungen* einbrachte [Dav72]. Neben rein sterischen Effekten, die dazu führen, dass die Gastmoleküle im Hydrat-Gitter eingeschlossen bleiben, spielt vermutlich die van der Waals-Wechselwirkung eine wichtige Rolle. So schreibt Dyadin [Dya91]: „This interaction appears to be primarily of the van der Waals type, even for polar „guest“ molecules.“ Clathrat-Hydrate polarer Gastmoleküle, allen voran Tetrahydrofuran (THF), sind in der Literatur besonders intensiv untersucht worden [Dav78] [Yam87] [Dya91] [Jac97] [Sug05] [Ala09]. Allerdings ist immer noch unklar, welche Bedeutung die elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindungen für polare Gastmoleküle besitzen.

Erst vor wenigen Jahren wurden kurzlebige Wasserstoffbrückenbindungen zwischen polaren Gastmolekülen und einem Wassermolekül des Käfigs in Molekular-Dynamik-Simulationen [Ala09] [Kul11] und *ab initio* Simulationen [Buc12] entdeckt. Die Stärke und Lebensdauer dieser Wasserstoffbrücken hängt dabei von den Eigenschaften der Gäste ab. So steigt die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Wasserstoffbrücke, wenn der Abstand zwischen Gastmolekül und Käfig verringert wird [Ala09]. Dies kann durch die Einlagerung von Gastmoleküle ähnlicher Struktur aber unterschiedlichen Durchmessers, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran (THF: C_4H_8O) und Tetrahydropyran (THP: $C_5H_{10}O$), umgesetzt werden. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 1.3 die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gastmoleküle schematisch abgebildet.

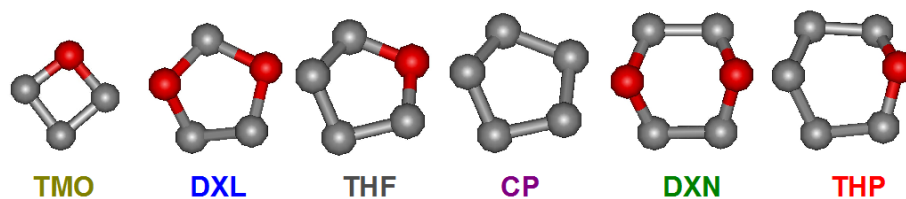


Abbildung 1.3.: Schematische Darstellung der verwendeten Gastmoleküle. Die grauen Kugeln stehen für CH_2 -Gruppen, die roten Kugeln stellen Sauerstoffatome dar. Es handelt sich bei allen Gästen um zyklische Moleküle unterschiedlicher Ringgröße, die kein Sauerstoffatom (CP), ein O-Atom (TMO, THF, THP) oder zwei O-Atome (DXL, DXN) besitzen. In Verbindung mit Wasser bilden alle Gäste Clathrat-Hydrate der sII-Struktur.

Für Gastmoleküle die ein zweites Sauerstoffatom besitzen, wie Dioxolan (DXL: $C_3H_6O_2$) und Dioxan (DXN: $C_4H_8O_2$) konnten keine Wasserstoffbrücken zwischen Gast und Käfig nachgewiesen werden. Mit zwei O-Atomen steigt die Anzahl der aktiven Zentren, die an Wasserstoffbrücken teilnehmen könnten, aber die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung von Wasser-

stoffbrückenbindungen sinkt drastisch ab [Ala09]. Um dieses Ergebnis zu verstehen und auf die molekularen Eigenschaften der Gäste zurückzuführen, werden in der vorliegenden Arbeit weiterführende experimentelle Untersuchungen durchgeführt.

Mit der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen Gast und Käfig ist die Entstehung eines Bjerrum L-Defekts im Hydrat-Gitter verbunden [Ala09] [Buc12]. Als L-Defekt wird eine offene Wasserstoffbrücke in einem Eisgitters bezeichnet, welche zum Beispiel durch Drehungen der Wassermoleküle entstehen kann. Für eine detaillierte Beschreibung der Defektdynamik eines Eisgitters siehe Abschnitt 1.4 und Referenz [Pet99]. Die gastinduzierten Gitterdefekte führen trotz ihrer Kurzlebigkeit zu einer Beschleunigung der Protonen-Dynamik des Gitters [Tya02]. In Abbildung 1.4 ist eine Momentaufnahme aus der Simulation von Alavi et al. [Ala09] dargestellt, der eine Wasserstoffbrücke zwischen einem THF-Molekül und einem Wassermolekül des Käfigs zeigt. .

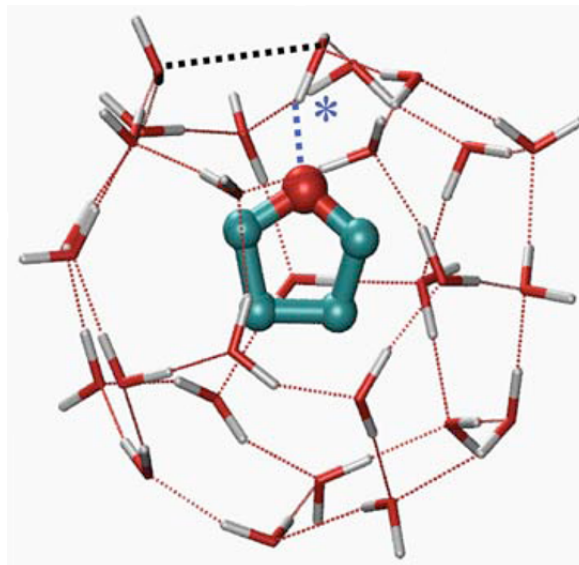


Abbildung 1.4.: Bild eines großen Käfigs der sII-Struktur besetzt durch ein THF-Molekül. In dieser Momentaufnahme bildet sich in der Simulation eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls und einem Wassermolekül des Käfigs (blau gestrichelte Linie). Eine Bindung der Gitter-Wassermoleküle wird aufgebrochen und es bildet sich ein partieller L-Defekt (schwarz gestrichelte Linie). Abbildung entnommen aus [Ala09].

Neben der Dynamik von Gast und Gitter spielt die Gast-Wirt-Wechselwirkung auch für die Entstehung und die Struktur der Clathrat-Hydrate eine wichtige Rolle [Bai13]. Sie sorgt für eine Einlagerung der Gastmoleküle in die Wirt-Käfige während der Kristallisation und regelt das Zusammenspiel der beiden Substanzen. Für polare Gastmoleküle lassen sich Hydrate auch durch die Exposition dünner Eisschichten mit Gastmolekülen bei tiefen Temperaturen unterhalb von 150 K herstellen [Buc12]. Dies ist ein systematischer Unterschied zu Hydraten unpolare Gastmoleküle und spricht für eine polare Wechselwirkung zwischen Gast und Gitter.

Der direkte experimentelle Nachweis von Wasserstoffbrücken zwischen Gast und Käfig gestaltet sich kompliziert, da das Hydratgitter konstant über eine Vielzahl von Wasserstoffbrücken

vernetzt ist und somit das Auffinden einer einzelnen speziellen, vermutlich kurzlebigen Bindung erschwert. Bisher wurde daher hauptsächlich der Einfluss polarer Gastmoleküle auf die Struktur oder die Dynamik des Hydratgitters untersucht [Ala10b] [Uda11] [Ba11] [Buc12]. Jacobs et al. untersuchten mit Hilfe der Protonen-NMR verschiedene Clathrat-Hydrate mit ringförmigen Gastmolekülen, die sich in ihrem Durchmesser und elektrischen Dipolmoment unterscheiden [Jac97]. Sie schlossen, dass der Durchmesser der entscheidende Parameter für die Dynamik der Gastmoleküle ist, während das Dipolmoment nur eine untergeordnete Rolle spielt. Allerdings untersuchten sie auch Hydrate des unpolaren Gastmoleküls Cyclopentan (CP: C_5H_{10}) und begründeten die abweichenden dynamischen Eigenschaften durch das Fehlen von Sauerstoffatomen im Gastmolekül: „The guest molecule CP is exceptional [... which is ...] possibly attributed to the nonpolarity of the guest and to the lack of oxygen atoms.“ Auch die Dynamik gänzlich anderer Gastmoleküle wurde mit der Zielsetzung, die Gast-Wirt-Wechselwirkung besser zu verstehen, untersucht [Rip04] [Ala10a].

In der vorliegenden Arbeit soll die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gast und Käfig in Clathrat-Hydraten überprüft werden und eine Abschätzung für die Wichtigkeit von van der Waals-Wechselwirkungen und polaren Wechselwirkungen gegeben werden. Außerdem soll der Zusammenhang zwischen der Gast-Wirt-Wechselwirkung und den molekularen Eigenschaften der Gäste, wie Molekülgröße, Gast-Gitter-Abstand, elektrisches Dipolmoment und Anzahl der Gast-Sauerstoffatome untersucht werden. Dafür werden Clathrat-Hydrate der in Abbildung 1.3 gezeigten Gastmoleküle besonders im Hinblick auf ihre Gast- und Gitterdynamik untersucht.

1.3. Gastdynamik

Aus der Untersuchung der Gastdynamik kann in Clathrat-Hydraten auf die Gast-Wirt-Wechselwirkung geschlossen werden, da die Gäste in der Regel nicht miteinander wechselwirken und nur durch die Clathrat-Käfige an ihrer freien Reorientierung gehindert werden [Dav72]. Davidson zeigte schon im Jahr 1971 [Dav71], dass die elektrostatischen Potentiale der Wassermoleküle die Gäste auf bevorzugte Orientierungen einschränken und dabei, aufgrund der vielen Möglichkeiten die Wassermoleküle eines Käfigs anzuordnen, eine breite Verteilung an unterschiedlichen Käfigpotentialen existiert [Tak13]. Auf diese Weise konnten die breiten NMR-Spektren des THF-Hydrats bei tiefen Temperaturen erklärt werden. Im Zentrum des Käfigs verschwindet das Gesamt-Dipolfeld der Gitter-Wassermoleküle nahezu, da diese eine Vielzahl von Orientierungen annehmen können und sich so statistisch herausmitteln [Dav72] [Gou75].

Mit Hilfe von Deuteronen-NMR-Messungen der Spin-Gitter-Relaxation [Dav72] und Experimenten der dielektrischen Spektroskopie [Gou73] wurde die Zeitskala der THF-Gastdynamik untersucht und den Einfluss des Käfigpotentials auf die Gastdynamik und die Linienformanalyse bestätigt [Bac01].

Im Oktaeder-Sprungmodell wurden diese Informationen zu einem konsistenten Sprungmodell für die THF-Gäste zusammengefügt und mit stimulierten Echo-Experimenten untermauert [Now09] [Now10]. Es zeigte sich, dass die Gastmoleküle Sprünge zwischen einer begrenzten

Anzahl an symmetrischen Vorzugsorientierungen durchführen und dabei jeweils unterschiedliche, verzerrende Potentiale des Käfigs spüren. Diese Potentiale verlieren mit zunehmender thermischer Energie an Gewicht und die Gastmoleküle können freier reorientieren.

Ein vielversprechender Ansatz die Gast-Wirt-Wechselwirkung zu untersuchen, ist der Vergleich von Hydrat-Systemen mit gleicher Struktur aber unterschiedlichen Gastmolekülen, wie zum Beispiel in der Arbeit von Jacobs et al. [Jac97]. Es zeigt sich, dass besonders die Größe des Gastmoleküls die Zeitskala der Gastdynamik stark beeinflusst, siehe Abbildung 1.5. Je besser die Gäste die Käfige ausfüllen, desto stärker wird die Wechselwirkung zwischen Gast und Gitter und die Korrelationszeit der Gäste steigt an. Das unpolare Gastmolekül Cyclopentan besitzt für seine Größe eine sehr kurze Korrelationszeit, was durch das Fehlen von Sauerstoffatome im Gast erklärt wird [Jac97]. Die Korrelationszeit des Gastmoleküls Propylenoxid ist kürzer als der Trend vorhersagt. Allerdings besitzt Propylenoxid eine CH_3 -Gruppe als Seitenarm, siehe den Einschub in Abbildung 1.5, und weicht daher auch strukturell von den anderen Gästen ab. Das elektrische Dipolmoment der Gastmoleküle spielt nach Jacobs et al. nur eine untergeordnete Rolle für die Bewegung der Gäste.

In diesem Zusammenhang soll in dieser Arbeit folgenden Fragestellungen nachgegangen werden: In wie weit lassen sich Gastdynamik und Gast-Wirt-Wechselwirkung allein über das Größenverhältnis von Gast und Gitter beschreiben? Welche Bedeutung besitzen polare Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen in diesem Zusammenhang?

Neben dem THF-Hydrat waren auch einige andere Clathrat-Hydrate, welche in der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind, Inhalt wissenschaftlicher Untersuchungen. Hier sollen kurz die Arbeiten aufgezählt werden, welche sich jeweils mit der Gast-Dynamik beschäftigen. Mittels dielektrischer Spektroskopie wurden die Clathrat-Hydrate der Gastmoleküle TMO und THF von Gough et al. untersucht [Gou73]. Das DXN-Hydrat wurde mit Hilfe von dielektrischer Spektroskopie und ^1H -NMR von Gough et al. untersucht [Gou75]. Das THP-Hydrat wurde bisher nur mittels Computer-Simulation untersucht [Ala09], während für das DXL-Hydrat nur die Gitterdynamik mit Hilfe dielektrischer Spektroskopie analysiert wurde [Ven67]. Davidson und Ripmeester geben eine gute Übersicht über die Gast- und Gitterdynamik verschiedener Clathrat-Hydrate und nehmen auf unveröffentlichte dielektrische Daten des DXL-Hydrats Bezug [Dav84].

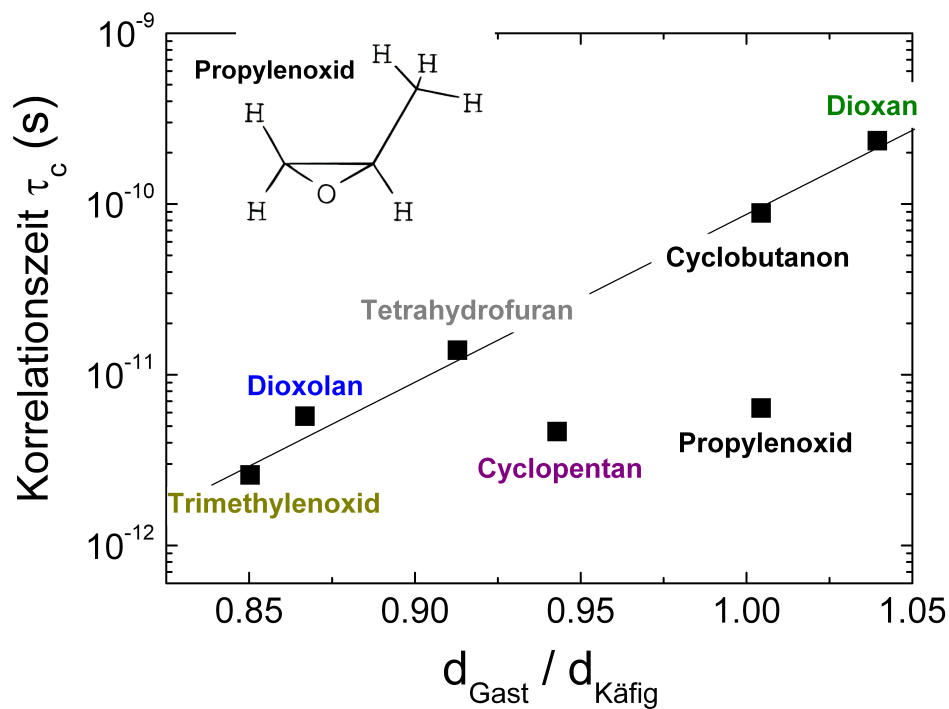


Abbildung 1.5.: Mittlere Rotations-Korrelationszeiten τ_c der Gastmoleküle in Abhängigkeit vom Durchmesser der Gastmoleküle geteilt durch den Käfigdurchmesser. Die Linie veranschaulicht den Trend. Je größer das Gastmolekül wird, desto langsamer ist seine Reorientierung. Ausnahmen bilden das unpolare Cyclopentan (C_5H_{10}) und Propylenoxid (C_3H_5O), das nicht vollständig ringförmig ist. Die Hydrate aller gezeigten Gastmoleküle gehören der *sII*-Struktur an. Abbildung erstellt nach [Jac97].

1.4. Gitterdynamik

Die Struktur und die Dynamik des Hydrat-Gitters ähnelt der von hexagonalem Eis [Sug05]. Dabei wird die Beweglichkeit der Wassermoleküle stark durch Gitterdefekte beeinflusst, die entweder thermisch aktiviert werden oder durch Zugabe von Dotierstoffen erzeugt werden können. Für eine ausführlichere Beschreibung sei dem Leser das Buch von Petrenko und Whitworth [Pet99], besonders Kapitel 4, nahegelegt. Für die Wasserdynamik in Eis sowie im Clathrat-Hydrat wurde jeweils ein langsamer und ein schneller Prozess gefunden, die mit der Translation und der Reorientierung der Wassermoleküle identifiziert werden konnten [Gei05] [Kir03b]. Die Bewegungsmechanismen sind also nahezu identisch, wobei sich die Zeitskalen um etwas mehr als eine Dekade unterscheiden, siehe Abbildung 1.6. Die Wassermoleküle des Hydrats besitzen kürzere Korrelationszeiten, da durch die Wechselwirkung der Gastmoleküle mit dem Käfig (partielle) L-Defekte induziert werden, welche die Protonendynamik beschleunigen [Tya02]. Die Gast-Wirt-Wechselwirkung beeinflusst also auch die Gitterdynamik der Hydrate und führt über induzierte L-Defekte zu kürzeren Korrelationszeiten. Einen Überblick sowohl der Gitter- als auch der Gastdynamik verschiedener Clathrat-Hydrate geben Davidson und Ripmeester [Dav84].

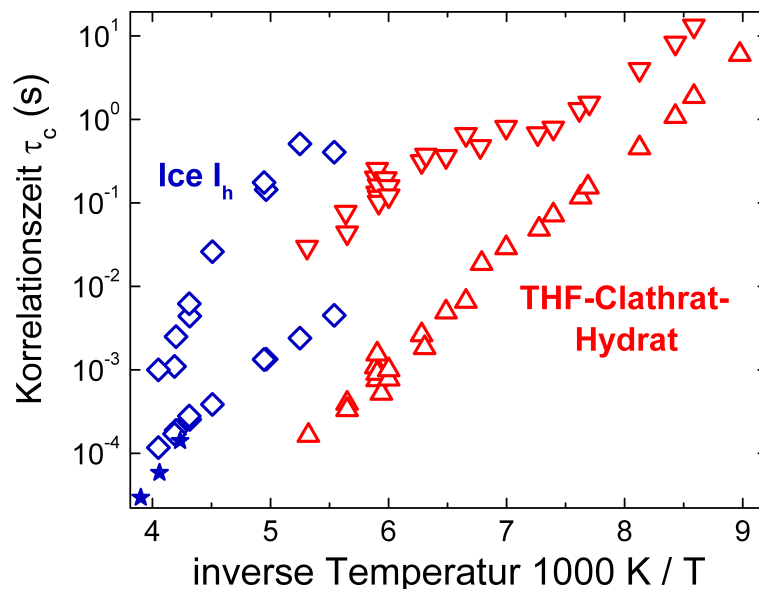


Abbildung 1.6.: Mittlere Korrelationszeiten τ_c der Wassermoleküle von Eis I_h und THF-Hydrat aufgetragen gegenüber der inversen Temperatur. Die Daten für hexagonales Eis (blaue Diamanten) wurden Referenz [Gei05] entnommen. Die Daten für das THF-Hydrat (rote Dreiecke) entstammen Referenz [Kir03b]. Um einen Vergleich mit den in dieser Arbeit untersuchten Clathrat-Hydraten zu ermöglichen, wurde auch eine Eisprobe hergestellt (blaue Sterne). Allerdings sind aufgrund der langen T_1 -Zeiten die Messungen sehr zeitaufwendig, weshalb nur wenige Korrelationszeiten bestimmt wurden. Für Eis I_h sowie das THF-Hydrat zeigt sich ein langsamer Prozess, der mit der Translation von Wassermolekülen in Verbindung gebracht wird und ein schneller Prozess, der mit der Reorientierung der Wassermoleküle identifiziert wird [Gei05].

2. Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie ist eine Methode, die über einen großen Frequenzbereich die Reorientierung von molekularen Dipolmomenten erfassen kann. Neben der hier gegebenen Einführung ist z.B. das Buch von Kremer [Kre04] zu empfehlen. In der vorliegenden Arbeit wird vor allem die Rotation der Gastmoleküle aufgelöst. Aber auch die Gitterdynamik der Wassermoleküle lässt sich mit dielektrischer Spektroskopie untersuchen. Man legt ein elektrisches Wechselfeld an die Probe an und misst über die Impedanz phasengetreu die induzierte Polarisation. In der Näherung der linearen Antwort ist die dielektrische Verschiebung des Materials \vec{D} von dem angelegten elektrischen Feld \vec{E} wie folgt abhängig:

$$\vec{D} = \epsilon^* \epsilon_0 \vec{E}. \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet ϵ^* die komplexe Dielektrizitätskonstante und $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm die elektrische Feldkonstante des Vakuums. Die Polarisation \vec{P} ergibt sich aus der Differenz der dielektrischen Verschiebung und der dielektrischen Verschiebung des Vakuums \vec{D}_0 :

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = \chi^* \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon^* - 1) \epsilon_0 \vec{E}. \quad (2.2)$$

$\chi^* = \epsilon^* - 1$ bezeichnet die komplexe dielektrische Suszeptibilität, welche die Antwort des Materials auf ein externes elektrisches Feld beschreibt.

Verwendet man elektrische Wechselfelder $U(t) = U_0 \cos(\omega t)$, erhält man die frequenzabhängigen Größen $\vec{P}(\omega)$ und $\epsilon^*(\omega)$. Die Ausrichtung der Dipole in einer Probe ist mit der molekularen Beweglichkeit verknüpft und im Allgemeinen stark temperaturabhängig. Bei periodischer Anregung existiert eine Phasenverschiebung zwischen dem externen Feld und der Polarisation der Probe, und die komplexe Dielektrizitätskonstante kann in einen Real- und Imaginärteil aufspalten werden:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega). \quad (2.3)$$

Der Realteil ϵ' wird dielektrische Konstante genannt und gibt den Grad der Polarisation der Probe an. Der Imaginärteil ϵ'' , der dielektrische Verlust, dient als Maß für die Leistung P , die pro Probenvolumen irreversibel in Wärme umgewandelt wird: $P = \omega \epsilon_0 \epsilon'' E^2$. Real- und Imaginärteil sind über die Kramers-Kronig-Relation verknüpft und tragen den selben Informationsgehalt. Ein Spektrum des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante ist schematisch in Abbildung 2.1 gezeigt. Durch Variation der Anregungsfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ kann auf die intrinsische Beweglichkeit polarer Moleküle geschlossen werden. Für den Fall, dass sich alle Dipole mit derselben Relaxationszeit τ ausrichten (Debye-Relaxator), gilt für

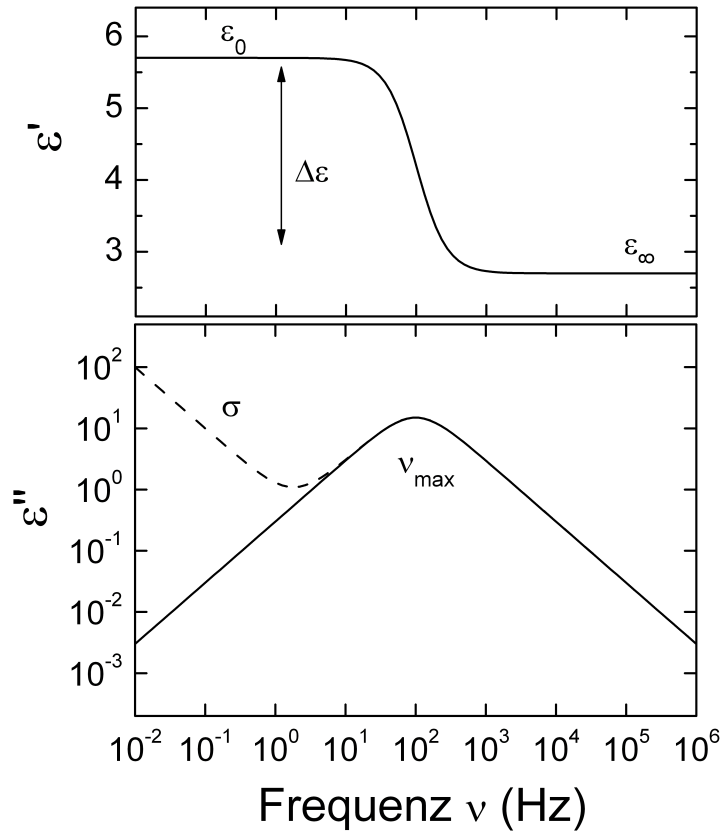


Abbildung 2.1.: Realteil ϵ' und Imaginärteil ϵ'' der Dielektrizitätskonstante für den Debye-Fall. An der Stelle des Wendepunktes des Realteils besitzt der Imaginärteil ein Maximum, aus dem die Zeitskala der Bewegung bestimmt werden kann. Hier stimmen Anregungsfrequenz und Relaxationsrate überein. Die gestrichelte Linie skizziert den Einfluss der Gleichstrom-Leitfähigkeit σ .

die Frequenzabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstante [Kre04]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.4)$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.5)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\Delta\epsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \Delta\epsilon\omega \cdot J_{BPP}(\omega). \quad (2.6)$$

Dabei ist $\Delta\epsilon = \epsilon_\infty - \epsilon_0$ die Höhe der Stufe der dielektrischen Konstante. Die Spektraldichte nach Bloembergen, Pound und Purcell [Blo48]

$$J_{BPP}(\omega) = \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.7)$$

beschreibt die Dynamik der Dipole für den Debye-Fall. Die Relaxationszeit τ wird typischerweise aus der Frequenz des dielektrischen Verlust-Maximums bei einer Temperatur als

$$\tau(T) = (2\pi \cdot \nu_{max})^{-1} \quad (2.8)$$

bestimmt. Zum besseren Vergleich mit NMR-Messungen wird $\tau = \tau_c$ auch als Korrelationszeit bezeichnet. In dieser Arbeit wird oft die Temperatur mit konstanter Rate geändert und der dielektrische Verlust bei mehreren konstanten Frequenzen gemessen. Auch dieses Verfahren führt zu einem Verlustpeak aus dessen Position auf die Relaxationszeit mit Formel 2.8 geschlossen werden kann. Für den Fall des Debye-Relaxators ist der Verlustpeak im Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante schmal, da nur eine Korrelationszeit beiträgt. In den meisten Fällen ist das Verlustspektrum breiter als ein Debye-Peak, da aufgrund von Unterschieden in der lokalen Umgebung der Dipole, eine Verteilung von Relaxationszeiten vorliegt.

Experimentelle Details

In dieser Arbeit wurden Messungen per Frequenz-Antwort-Analyse in einem Frequenzbereich zwischen 10^{-2} Hz und 10^6 Hz aufgenommen. Die Anregungsspannungen $U_0 = 1$ V sind so klein gewählt, dass das intrinsische Verhalten der Proben in guter Näherung durch die Messung nicht beeinflusst wird.

An einen Plattenkondensator, in dem sich die Probensubstanz befindet, wird eine Wechselspannung $U(t) = U_0 \cos(\omega t)$ angelegt, während Strom $I(t)$ und Spannung $U(t)$ phasengetreu mit einem α -Analyser der Firma Novocontrol gemessen werden. Bei sehr kleinen dielektrischen Verlusten wurde in einem kleineren Frequenzbereich von 50 Hz bis 20 kHz mit einer Andeen Hagerling 2700 A *High Precision Capacitance Bridge* gemessen. Die Probenzelle wird über einen Kryostaten mit Heliumkompressor temperiert, indem bei konstanter Kühlleistung die Heizleistung über einen *Cryogenic Temperature Controller* der Firma LakeShore geregelt wird. Für Messungen, bei denen ein kalter Einbau notwendig ist, damit die vorher kristallisierte Probe beim Einbau nicht schmilzt, wurde die Probenzelle an einem sogenannten *Tauchstab* direkt in eine Heliumkanne gehängt und die Temperatur über die Positionen der Probe und die Heizleistung eingeregelt.

Durch Messung der komplexen Impedanz $Z^*(\omega)$ kann unter Berücksichtigung der Phasenbeziehung zwischen Strom und Spannung der Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante bestimmt werden:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)}. \quad (2.9)$$

Die geometrische Kapazität des leeren Kondensators C_0 wird separat bestimmt und ist typischerweise $C_0 = 16$ pF (kleine Probenzelle am Tauchstab) oder 48 pF (Zelle am Helium-Kryostaten). Die Probenzellen sind aus Invar-Stahl gefertigt und bestehen aus einem Plattenkondensator mit kreisförmigen Elektroden, die durch eine Saphirscheibe voneinander isoliert sind. Der Plattenabstand der beiden Elektroden beträgt 50-60 μm .

3. Magnetische Kernspinresonanz

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren die Methoden der magnetischen Resonanzspektroskopie an Elektronen oder Atomkernen verwenden. Für die Kernspinresonanz seien an dieser Stelle die medizinisch genutzte Bildgebung [Bro11], die Analyse von chemischen Bindungen und Reaktionsraten [Waw11] und Verfahren zur Bestimmung von Struktur und Dynamik von Biomolekülen und Festkörpern genannt [SR94]. Durch die isotopenselektive Anregung ist es zudem möglich, gezielt Teilbereiche z.B. eines Moleküls zu untersuchen, was die Magnetische Kernspinresonanz (NMR) zu einer sehr erfolgreichen spektroskopischen Methode macht. In der vorliegenden Arbeit wurden isotopenmarkierte Proben mittels Deuteronen-NMR im homogenen Magnetfeld untersucht. Daher wird im folgenden Kapitel eine kurze Einführung in die Grundlagen und die quantenmechanische Beschreibung der NMR gegeben. Für ein weiterreichendes Studium empfehlen sich die Bücher von Abragam [Abr61] und Schmidt-Rohr und Spiess [SR94].

3.1. Grundlagen der Deuteronen-NMR

Bei der Analyse einer Substanz mit Hilfe der NMR-Spektroskopie werden Übergänge zwischen den Spins \vec{I} der Atomkerne angeregt und deren zeitliche Evolution unter dem Einfluss von lokalen elektromagnetischen Fluktuationen untersucht. Dies gelingt, da jeder Kernspin ($I > 0$) ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$:

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

trägt, das mit einem von Außen angelegten Magnetfeld wechselwirken kann. Das gyromagnetische Verhältnis γ ist eine kern-spezifische Konstante, welche die Kopplungsstärke zwischen Spin und Magnetfeld beschreibt. Für Deuteronen, die eine Spin $|\vec{I}| = 1$ tragen, beträgt $\gamma = 6,54 \text{ MHz/T}$ [Bio06]. \hbar ist das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Durch ein starkes homogenes Magnetfeld ($\vec{B}_0 \parallel \vec{e}_z$) spalten die vorher entarteten Energieniveaus E_m durch die Zeeman-Wechselwirkung in $2I + 1$ äquidistante Energiezustände auf:

$$E_m = -m\hbar\gamma B_0 = -m\hbar\omega_L, \tag{3.2}$$

deren Populationen dem Boltzmanngesetz folgen. Die magnetische Quantenzahl m kann dabei Werte von $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ annehmen. Für Deuteronen erhalten wir so die in Abbildung 3.1 dargestellten drei Energieniveaus. Mit Hilfe von Radiofrequenzpulsen der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma B_0$ können Übergänge zwischen diesen Energieniveaus angeregt werden, um das Spinsystem zu manipulieren. Dieses zusätzliche Feld $B_1 \vec{e}_x$ wird typischerweise

senkrecht zum Zeeman-Feld $B_0\vec{e}_z$ erzeugt.

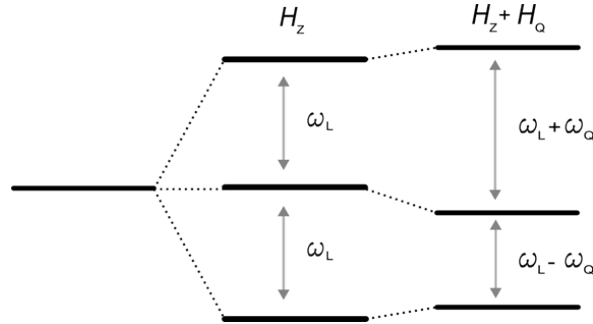


Abbildung 3.1.: Niveaufspaltung durch die Zeeman-Wechselwirkung H_Z für Deuteronen (Spin $|I| = 1$) unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes B_0 . Durch die Quadrupol-Wechselwirkung wird ein Übergang um die Quadrupolfrequenz ω_Q angehoben, der andere um ω_Q abgesenkt.

Die Zeitentwicklung des Spinsystems wird durch den Hamiltonoperator $H = H_{ext} + H_{int}$ beschrieben, der die externen sowie internen Wechselwirkungen beinhaltet. Für Deuteronen können in vielen Fällen alle internen Wechselwirkungen, wie beispielsweise die Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder die chemische Verschiebung, gegenüber der Quadrupol-Wechselwirkung vernachlässigt werden. Deuteronen besitzen als Spin $I = 1$ Teilchen ein starkes elektrisches Quadrupolmoment eQ , das mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) wechselwirkt. Der Gesamthamiltonoperator lässt sich somit auf einen Zeeman- und einen Quadrupol-Term reduzieren:

$$H_{ges} = H_Z + H_Q, \quad (3.3)$$

wobei für alle in dieser Arbeit betrachteten Fälle die Zeeman-Wechselwirkung um Größenordnungen stärker als die Quadrupol-Wechselwirkung ist (Hochfeld-Näherung). Der Zeemann-Anteil ist durch:

$$H_Z = -\gamma B_0 I_z = -\omega_L I_z \quad (3.4)$$

gegeben, während der Quadrupol-Term folgende Form hat [SR94]:

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} IVI. \quad (3.5)$$

Der EFG-Tensor V mit den Elementen $V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial\alpha\partial\beta}$ beschreibt die Ladungsverteilung am Kernort und zeigt im Allgemeinen in Richtung der Deuteron-Bindungsachse. Im Hauptachsensystem lässt sich der EFG-Tensor durch seine Diagonalelemente $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ charakterisieren. Zur vollständigen Beschreibung reichen dann der Anisotropieparameter $eq = V_{zz}$, der ein Maß für die Stärke der Quadrupolwechselwirkung ist und der Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, der die Abweichung des EFG-Tensors von der Axialsymmetrie angibt.

Nach Störungstheorie erster Ordnung erhält man im Laborsystem für Einquantenübergänge

($\Delta m = \pm 1$) folgende Resonanzfrequenzen ω :

$$\omega = \omega_L \pm \omega_Q. \quad (3.6)$$

Für die Quadrupolfrequenz ω_Q gilt [SR94]:

$$\omega_Q = \frac{1}{2} \delta_Q (3 \cos^2(\theta) - 1 - \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi)). \quad (3.7)$$

Die Winkel θ und ϕ beschreiben die Orientierung des EFG-Tensors im Laborsystem, in Bezug zum Zeeman-Feld B_0 . Für Deuteronen ist der Asymmetrieparameter in vielen Fällen $\eta = 0, 1$, sodass sich die Quadrupolfrequenz vereinfachen lässt:

$$\omega_Q = \frac{1}{2} \delta_Q (3 \cos^2(\theta) - 1). \quad (3.8)$$

Die Quadrupol-Kopplungskonstante δ_Q ist für $I = 1$ als

$$\delta_Q = \frac{3e^2qQ}{4\hbar} \quad (3.9)$$

definiert und nimmt für OD-Bindungen typischerweise einen Wert von $\delta_Q(\text{OD}) = 2\pi \cdot 161$ kHz an [Dav78] [Bac01]. Die Kopplungskonstante für CD-Bindungen ist typischerweise mit $\delta_Q(\text{CD}) = 2\pi \cdot 125$ kHz etwas kleiner [SR94].

Wie an Formel 3.8 zu erkennen, ist der entscheidende Parameter der Quadrupol-Wechselwirkung der Winkel θ zwischen der Bindungsachse des Deuterons und dem Zeeman-Feld. Die Resonanzfrequenz jedes Deuterons ist also direkt abhängig von der Orientierung seiner Bindungsachse. In einer Pulverprobe sind die Kristallite zufällig orientiert, sodass alle Winkel θ gleichverteilt auftreten, und man im statischen Grenzfall ein sogenanntes Pakespektrum, wie in Abbildung 3.2, erhält.

Für Deuteronen findet man in vielen Fällen $\eta = 0, 1$, was dazu führt, dass die Singularitäten ein wenig nach innen einknicken und der Abstand der Singularitäten $\Delta\nu_{sing}$ etwas kleiner als δ_Q wird.

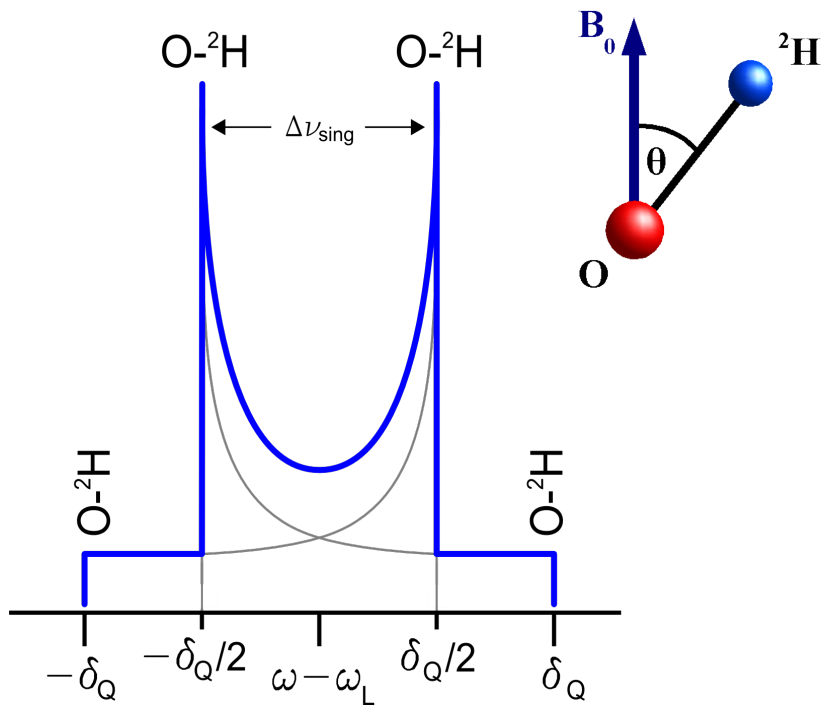


Abbildung 3.2.: Pulverspektrum für Spin $I = 1$ Kerne im statischen Grenzfall für $\eta = 0$ und der Kopplungskonstante δ_Q . Die Quadrupol-Frequenz $\omega_Q = \omega - \omega_L$ ist abhängig von der Orientierung der Deuteron-Bindungsachsen. Am Wassermolekül sind die Orientierung, außen an der Stufe 0° und an den Singularitäten 90° , schematisch dargestellt. [SR94]

3.2. Einfluss von dynamischen Prozessen

Die NMR ist eine Methode, die ideal geeignet ist neben der Struktur einer Probe auch Dynamik auf einer Zeitskala von Nanosekunden bis zu mehreren Sekunden nachzuweisen. In dieser Arbeit wurden folgende Methoden angewandt, um dynamische Prozesse des Eisgitters und vor allem der Gastmoleküle aufzulösen: Linienformanalyse, Messung der Spingitter-Relaxationszeiten T_1 und Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 , sowie Untersuchung von Orientierungs-Autokorrelationsfunktionen mit Hilfe von stimulierten Echo-Experimenten.

Lokale elektromagnetische Wechselfelder, hervorgerufen zum Beispiel durch Fluktuationen der Quadrupol-Wechselwirkung in der Probe, beeinflussen die zeitliche Entwicklung des Spinsystems. Diese Fluktuationen lassen sich durch eine temperaturabhängige Spektraldichte $J(\omega, T)$ beschreiben, wobei ω hier die Frequenz ist, bei der die Spektraldichte abgetastet wird. Im einfachsten Fall reicht neben der Amplitude genau eine Zeitkonstante τ_c aus, um die Fluktuationen bei einer Temperatur festzulegen. Man erhält die Spektraldichte nach Bloembergen, Pound und Purcell [Blo48], siehe auch Gleichung 2.7 im Kapitel 2 über dielektrische Spektroskopie:

$$J_{BPP}(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (3.10)$$

Mit dieser Spektraldichte ist eine monoexponentielle Korrelations-Funktion $C(t)$ verknüpft:

$$C(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right). \quad (3.11)$$

In den meisten Fällen unterscheiden sich jedoch die lokalen Umgebungen der Spins, mit denen jeweils unterschiedliche Korrelationszeiten τ_c verknüpft sind. Im Experiment ist man sensitiv auf den Mittelwert dieser Verteilung und man detektiert häufig eine gestreckt exponentielle Korrelationsfunktion der Form

$$C(t) \propto \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_c}\right)^\beta\right), \quad (3.12)$$

wobei der Streckungsparameter β die Abweichung von monoexponentiellem Korrelationsverlust beschreibt. Diese Heterogenität der lokalen Umgebungen führt auch für die Spektraldichte zu einer breiteren Verteilung an Korrelationszeiten τ_c , die man mit der Cole-Davidson-Spektraldichte $J_{CD}(\omega)$ beschreiben kann [Bec88]:

$$J_{CD}(\omega) = \frac{1}{\omega} \frac{\sin(\beta_{CD} \arctan(\omega \tau_c))}{(1 + \omega^2 \tau_c^2)^{\frac{\beta_{CD}}{2}}}. \quad (3.13)$$

Die Fluktuationen der Spinumgebung werden vermittelt über die Quadrupol-Wechselwirkung oder die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und können zu Relaxation der Magnetisierung führen. In einem typischen NMR-Experiment wird die Besetzung der Energieniveaus manipuliert und damit aus dem Gleichgewicht gebracht. Die Blochschen Gleichungen [Blo46], siehe Gleichung 3.14 und 3.15, beschreiben klassisch wie die Komponenten der Magnetisierung zurück in den

durch die Boltzmannverteilung definierten Gleichgewichtszustand relaxieren:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1}, \quad (3.14)$$

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}(t)}{T_2}. \quad (3.15)$$

Die Magnetisierung in Richtung des Zeeman-Feldes ($M_z || B_0$) relaxiert mit der Zeitkonstante T_1 , der Spin-Gitter-Relaxationszeit. Die Magnetisierung senkrecht zum Zeeman-Feld ($M_{x,y} \perp B_0$) relaxiert mit der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 . Im Folgenden soll kurz auf die Grundlagen und Auswertung dieser beiden Relaxationszeiten eingegangen werden.

3.2.1. Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxation wird für Deuteronen üblicherweise durch die Quadrupol-Wechselwirkung dominiert. Mit einer Kopplungsstärke von 125 kHz bis 160 kHz ist sie ca. eine Größenordnung stärker als die heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung, deren Kopplungsstärke im Bereich von 10 kHz liegt. Für kleine Asymmetrie-Parameter $\eta \leq 0,1$ wird die quadrupolare Spin-Gitter-Relaxationsrate $\frac{1}{T_1}$ durch folgende Gleichung beschrieben [Abr61] [Tor82]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} \delta_{eff}^2 [J(\omega) + 4J(2\omega)], \quad (3.16)$$

wobei δ_{eff} den fluktuierenden Anteil der Kopplungskonstante bezeichnet und die Spektraldichten $J(\omega)$ die Informationen über die dynamischen Prozesse beinhalten.

Für den Fall, dass die Fluktuationen der Quadrupol-Wechselwirkung zu vernachlässigen sind, ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung meist die nächst stärkere relaxationswirksame Wechselwirkung. Für dipolare Relaxation detektiert an Kern i , der an Kern s koppelt gilt [Abr61]:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_i^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{r^6} \left[\frac{1}{12} 6J(\omega_s - \omega_i) + \frac{3}{2} J(\omega_i) + \frac{3}{4} 4J(\omega_i + \omega_s) \right]. \quad (3.17)$$

Hierbei steht S für den Spin von Kern s . Der entscheidende Parameter der Dipol-Kopplung ist der Abstand r zwischen den beiden Kernen, der in sechster Potenz eingeht. In dieser Arbeit ist der Fall der heteronuklearen Dipol-Kopplung detektiert an einem Deuteron (Kern i), das an mehrere Protonen (Kerne s) koppelt, von besonderer Bedeutung. Gleichung 3.17 lässt somit weiter vereinfachen [Abr61] [Kir03a]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \gamma_D^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{r_{DH}^6} \left[\frac{1}{3} J(\omega_H - \omega_D) + J(\omega_D) + 2J(\omega_H + \omega_D) \right]. \quad (3.18)$$

Die Resonanzfrequenzen von Deuteron und Proton sind über

$$\omega_H \pm \omega_D = \left(\frac{\gamma_H}{\gamma_D} \pm 1\right) \omega_D = (6,514 \pm 1) \omega_D \quad (3.19)$$

verknüpft. Einsetzen von 3.19 in Gleichung 3.18 führt schlussendlich zu:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \gamma_D^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{r_{DH}^6} \left[\frac{1}{3} J(5,514 \cdot \omega_D) + J(\omega_D) + 2J(7,514 \cdot \omega_D) \right]. \quad (3.20)$$

In Abbildung 3.3 sind Relaxationsraten $\frac{1}{T_1}$ für verschiedene Parameter gegenüber der Korrelationszeit τ_c eingezeichnet. Die Korrelationszeit wiederum hängt von der Temperatur üblicherweise über ein Arrhenius-Gesetz ab:

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (3.21)$$

Für eine Reorientierung muss die Energie E_A aufgebracht werden. k_B steht für die Boltzmannkonstante und τ_0 ist die inverse Anklappfrequenz.

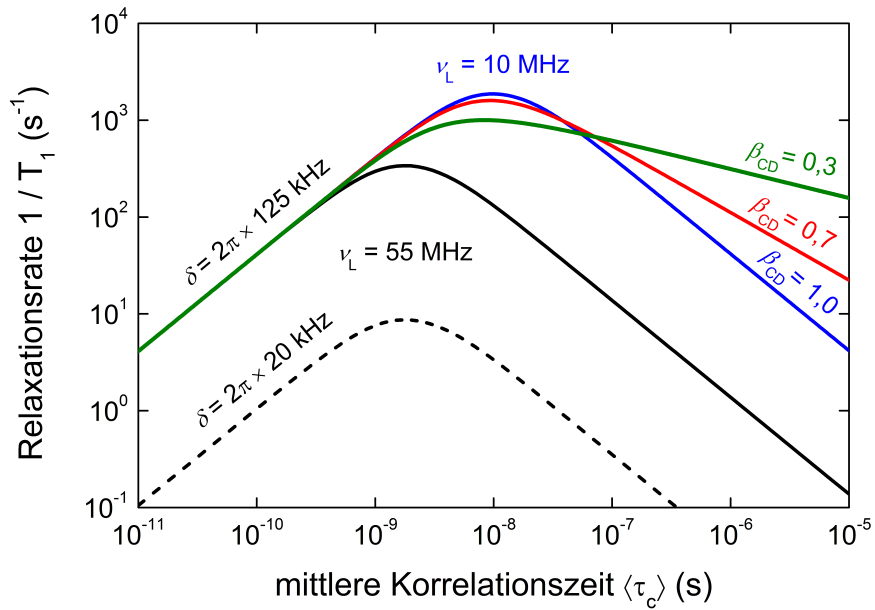


Abbildung 3.3.: Korrelationszeiten abhängige Spin-Gitter-Relaxationsraten $1/T_1$ für unterschiedliche Larmorfrequenzen $\nu_L = \frac{\omega}{2\pi}$, Kopplungskonstanten δ und Verteilungsbreiten β_{CD} . Alle durchgezeichneten Linien besitzen die gleiche Kopplung von $\delta = 2\pi \cdot 125$ kHz. Für $\nu_L = 55$ MHz (schwarz) wird die Verteilung mit $\delta = 2\pi \cdot 20$ kHz nach unten verschoben (gestrichelt). Bei $\nu_L = 10$ MHz (bunt) ist der Einfluss von β_{CD} gezeigt. Die Steigung der Tieftemperaturflanke nimmt linear mit β_{CD} ab.

Die Position und die Höhe den Ratenmaximums hängt von der Larmorfrequenz $\nu_L = \frac{\omega}{2\pi}$ ab. Außerdem werden die Absolutwerte der T_1 -Raten durch den fluktuierenden Anteil der Kopplungsstärke $\delta = \delta_{eff}$ bestimmt. Für quadrupolare Relaxation erwartet man eine Kopplung von ca. 125 kHz. Die Kopplungsstärke der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist deutlich kleiner und liegt für die Deuteron-Proton-Kopplung im Bereich von etwa 10 kHz. Die Hochtemperatur-Flanke der Relaxationsraten für $\omega_L \tau_c < 1$ gibt direkt Aufschluss über die Temperaturabhängigkeit von τ_c . Bei Auftragung von $\frac{1}{T_1}$ gegenüber der inversen Temperatur $1/T$ lässt sich direkt die Aktivierungsenergie E_A aus der Steigung der Hochtemperaturflanke

ablesen. Für $\beta_{CD} = 1$ geht die Cole-Davidson-Verteilung, Formel 3.13, in die BPP-Verteilung, Formel 3.10, über. Für $\beta_{CD} < 1$ wird die Cole-Davidson-Verteilung asymmetrisch und der Tieftemperaturast der Verteilung erhält eine um β_{CD} geringere Steigung, vergleiche Formel 3.13. Zusätzlich verändert sich mit $\beta_{CD} < 1$ die Höhe des Maximums gemäß [Qi00]:

$$T_{1,max,BPP}^{-1}/T_{1,max,CD}^{-1} = 3,75 - 10,21\beta_{CD} + 16,46\beta_{CD}^2 - 13\beta_{CD}^3 + 4\beta_{CD}^4. \quad (3.22)$$

Dieses Polynom gilt nur für den Bereich $0,3 < \beta_{CD} < 1$. Des Weiteren verschiebt sich mit $\beta_{CD} < 1$ auch die Position des T_1 -Ratenmaximums. Beide Abhängigkeiten sind auch in Abbildung 3.3 dargestellt, vergleiche die Kurven für $\beta_{CD} = 1$ (blaue Kurve) und $\beta_{CD} = 1$ (grüne Kurve).

Für die Temperatur des T_1 -Ratenmaximums kann die mittlere Korrelationszeit $\langle\tau_c\rangle$ berechnet werden. Für die Deuteronen-NMR ergibt sich im BPP-Fall (für $\beta_{CD} = 1$):

$$\omega\langle\tau_c\rangle = \omega\tau_c = 0,616. \quad (3.23)$$

Im allgemeinen Fall ist dieser Wert allerdings von der Verteilungsbreite β_{CD} abhängig, siehe die blaue Kurve in Teil a) von Abbildung 3.4. Zusätzlich hängt aber auch die mittlere Korrelationszeit von der Verteilungsbreite ab:

$$\langle\tau_c(\beta_{CD})\rangle = \tau_c \cdot \beta_{CD}. \quad (3.24)$$

In Teil b) von Abbildung 3.4 ist das Verhalten von $\omega\langle\tau_c\rangle$ (rote Kurve) im Maximum der Cole-Davidson-Verteilung von der Verteilungsbreite β_{CD} dargestellt. Während $\omega\tau_c$ für kleine $\beta_{CD} \rightarrow 0$ ansteigt und divergiert, sinkt $\omega\langle\tau_c(\beta_{CD})\rangle$ mit abnehmendem β_{CD} vom BPP-Grenzfall 0,616 bis auf einen Wert 0,43 und kann durch folgendes Polynom (gestrichelte grüne Linie in Abbildung 3.4) genähert werden:

$$\omega\langle\tau_c\rangle = 0,425 + 0,467\beta_{CD} - 0,548\beta_{CD}^2 + 0,385\beta_{CD}^3 - 0,113\beta_{CD}^4. \quad (3.25)$$

Für $\beta_{CD} \approx 0,3$, wie es für die in dieser Arbeit untersuchten Clathrat-Hydrate typisch ist, ergibt sich $\omega\langle\tau_c\rangle \approx 0,52$.

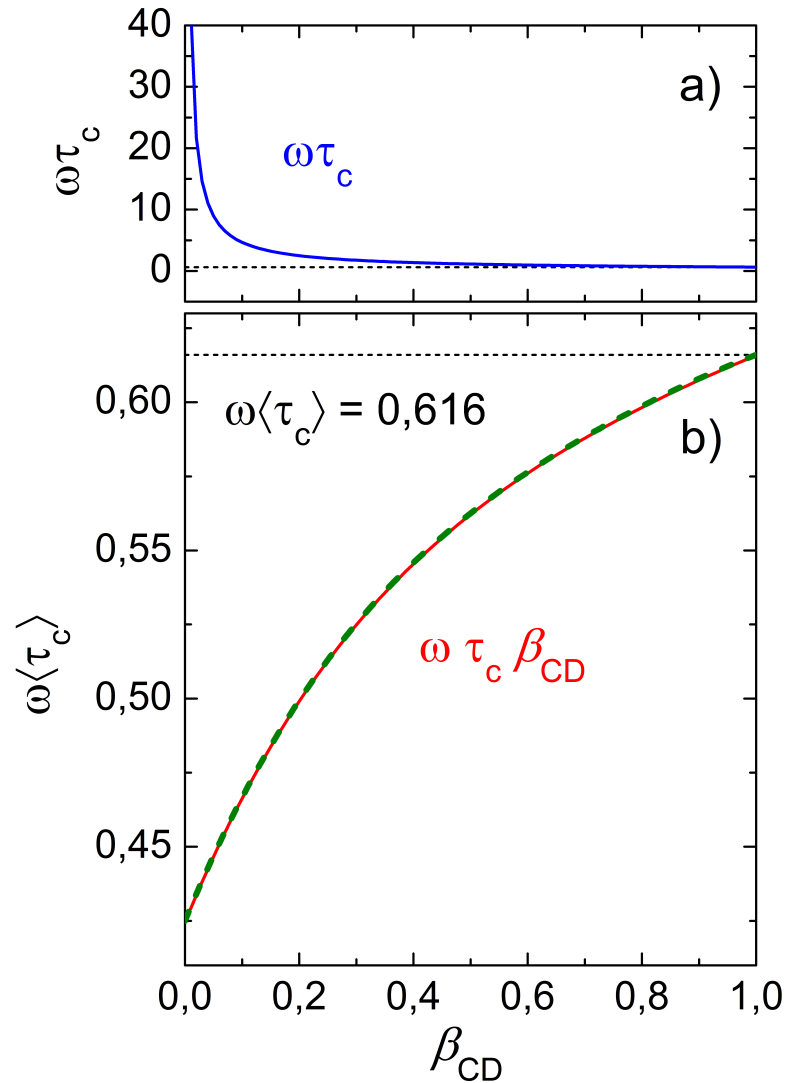


Abbildung 3.4.: Teil a): Abhängigkeit des Cole-Davidson-Parameters $\omega\tau$ (blaue Kurve) im Maximum von der Verteilungsbreite β_{CD} . Für kleine $\beta_{CD} \rightarrow 0$ steigt $\omega\tau$ stark an. Die gestrichelte Linie gibt den BPP-Grenzfall für $\beta_{CD} = 1$ an.
 Teil b): Unter Verwendung der mittleren Korrelationszeit $\langle\tau_c\rangle = \tau_c\beta_{CD}$ sinkt $\omega\langle\tau_c\rangle$ (rote Kurve), da mit dem abnehmendem β_{CD} multipliziert wird. Als Näherung kann folgendes Polynom (grüne gestrichelte Linie) genutzt werden: $\omega\langle\tau_c\rangle = 0,425 + 0,467\beta_{CD} - 0,548\beta_{CD}^2 + 0,385\beta_{CD}^3 - 0,113\beta_{CD}^4$. Aus diesen Werten wird die mittlere Korrelationszeit für die Temperatur des T_1 -Ratenmaximums abgeschätzt.

3.2.2. Spin-Spin-Relaxation

Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist ebenfalls eine Messgröße für die molekulare Beweglichkeit. Im Temperaturbereich des spektralen Übergangs zeigt T_2 ein Minimum, aus dem sich die Rotations-Korrelationszeit bestimmen lässt [Die95]:

$$\tau_c \approx \delta_{eff}^{-1}. \quad (3.26)$$

Für die Spin-Spin-Relaxationszeit ist die Relaxationsrate T_2^{-1} maximal, wenn die Zeitskala der Fluktuationen gleich dem fluktuierenden Anteil der inversen Kopplungskonstante ist $\tau \approx \delta_{eff}^{-1}$ [Die95]. Für einen isotropen Bewegungsprozess einer Deuteron-Bindungsachse ist die Korrelationszeit dann in der Größenordnung von wenigen μs . Üblicherweise ändert sich im gleichen Temperaturbereich auch die Linienform vom starren zum dynamisch verschmälerten Spektrum und Zweiphasenspektren sind messbar [Rös90]. Für hohe Temperaturen, im sogenannten schnellen Grenzfall $\tau \gg \delta_{eff}^{-1}$, kann man aus der Form des dynamisch verschmälerten Spektrums häufig auf die Sprunggeometrie schließen. [SR94]

Für Deuteronen findet sich häufig $\tau_c \approx T_{2,min} = 1 \dots 10 \mu s$ im Bereich des T_2 -Minimums. Der exakte Wert hängt nach Formel 3.26 von dem fluktuierenden Anteil der Kopplung δ_{eff} und damit von der Anisotropie des Sprungprozesses ab. T_2 bedingt durch molekulare Rotation lässt sich wie folgt allgemein beschreiben [Abr61] [Die95]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} \delta_{eff}^2 [3J(\omega_Q) + 5J(\omega_L) + 2J(2\omega_L)]. \quad (3.27)$$

Hierbei beschreibt $J(\omega)$ die Spektraldichte und $J(\omega_Q)$ bedeutet, dass die Fluktuationen bei der Quadrupolfrequenz $\omega_Q \ll \omega_L$ abgetastet werden. Falls die Fluktuationen durch eine einzige Korrelationszeit beschrieben werden können gilt $J(\omega) = J_{BPP}(\omega)$, vergleiche Formel 3.10. Im allgemeineren Fall liegt den Fluktuationen eine Verteilung von Korrelationszeiten zugrunde und Cole-Davidson-Spektraldichten, vergleiche Formel 3.13, finden Verwendung. Die minimale Relaxationszeit $T_{2,min}$ hängt dabei von der Breite der Korrelationszeiten-Verteilung ab, die durch den Cole-Davidson-Parameter β_{CD} beschrieben wird.

Aus dem Quotienten von Gleichung 3.27 für anisotrope ($\delta_{eff} < \delta_Q$) und isotrope ($\delta_{eff} = \delta_Q$) Reorientierung lässt sich durch die Messung von $T_{2,min}$ der fluktuierende Anteil der Quadrupolkopplung und damit die Korrelationszeit im T_2 -Minimum unter Verwendung von Gleichung 3.26 bestimmen [Nel13]:

$$\frac{T_{2,min}^{iso}}{T_{2,min}} = \left(\frac{\delta_{eff}}{\delta_Q} \right)^2. \quad (3.28)$$

In Abhängigkeit von δ_{eff} und β_{CD} lässt sich $T_{2,min}$ wie folgt berechnen:

$$\frac{1}{T_{2,min}} = \frac{1}{2} \delta_{eff}^2 \left[\frac{3}{\omega_Q} \frac{\sin(\beta_{CD} \arctan(\omega_Q \tau_c))}{(1 + (\omega_Q \tau_c)^2)^{\beta_{CD}/2}} + 5J_{CD}(\omega_L) + 2J_{CD}(2\omega_L) \right] \quad (3.29)$$

$$= \frac{1}{2} \delta_{eff}^2 \left[\frac{3}{\omega_Q} \frac{\sin(\beta_{CD} \arctan(1))}{(2)^{\beta_{CD}/2}} + \dots \right]. \quad (3.30)$$

Hierbei wurde $\omega_Q \tau_c = 1$ im T_2 -Minimum verwendet. Die Spektraldichten $J_{CD}(\omega_L) + J_{CD}(2\omega_L)$ lassen sich ebenfalls explizit berechnen, sind aber für $\omega_Q = 2\pi \cdot 125$ kHz und $\omega_L = 2\pi \cdot 55,5$ MHz etwa 5 Größenordnungen kleiner als der erste Term und für diese Rechnung daher vernachlässigbar. Dies führt in guter Näherung zu:

$$\frac{1}{T_{2,min}} = \frac{3}{2} \left[\frac{1}{\omega_Q} \frac{\sin(\beta_{CD} \arctan(1))}{(2)^{\beta_{CD}/2}} \right]. \quad (3.31)$$

Für $\beta_{CD} = 1$ geht die Cole-Davidson-Spektraldichte in die BPP-Form über und das Ergebnis vereinfacht sich zu:

$$\frac{1}{T_{2,min}} = \frac{3}{4} \delta_{eff}^2 \omega_Q^{-1}. \quad (3.32)$$

Diezemann und Silescu [Die95] geben in ihrer Arbeit für dieselbe Näherung

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} \delta_{eff}^2 \tau_c \quad (3.33)$$

an. Beide Ergebnisse sind für $\omega_Q^{-1} = \tau_c$ im T_2 -Minimum bis auf einen Faktor $\frac{1}{2}$ identisch, der sich aus der Berechnung von $J(0)$ anstatt $J(\omega_Q)$ ergibt. Die Verwendung von $J(0)$ lässt sich allerdings nicht auf Cole-Davidson-Spektraldichten übertragen. In Referenz [Nel13] wird der Einfachheit halber $T_{2,min}^{iso} \approx 1 \mu s$ angenommen, was die unterschiedlichen Annahmen in der Literatur veranschaulicht.

3.3. Echo-Pulsfolgen

In dieser Arbeit wurden Echo-Experimente angewendet, bei denen der Amplitudenabfall eines Echos auf Relaxationszeiten oder Korrelationszeiten schließen lässt. Zur Bestimmung von Relaxationszeiten wird ein einfaches Festkörperecho verwendet. Durch stimulierte Echo-Experimente ist der Korrelationszerfall der Orientierung von Deuteron-Bindungen direkt zugänglich. Die Experimente werden dabei typischerweise mit einer Sättigungssequenz gesteuert, durch welche die Magnetisierung isotrop verteilt wird. So wird ein definierter Ausgangszustand erzeugt, ohne abwarten zu müssen, bis die Magnetisierung vollständig in ihren Gleichgewichtszustand relaxiert ist. Auf diese Weise kann ein Experiment deutlich schneller wiederholt werden.

3.3.1. Das Festkörperecho

Das Festkörperecho gehört zum Standardrepertoire der Festkörper-NMR. Es handelt sich um eine einfache Zweipuls-Echosequenz durch die Wechselwirkungen quadratisch oder bilinear in I_z refokussiert werden können. Sie wird genutzt, um Spektren aufzunehmen und die Relaxationszeiten T_1 und T_2 zu bestimmen.

Nach einer Sättigungspulsfolge, siehe Abbildung 3.5, wird durch den ersten 90° -Puls die Magnetisierung nach einer Wartezeit t_w in die Transversalebene geklappt. Dort dephasiert sie aufgrund von lokalen Wechselfeldern, zum Beispiel Fluktuationen der Quadrupolfrequenz und

relaxiert mit der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 . Durch den zweiten um $\pi/2$ phasenverschobenen 90° -Puls nach der Zeitspanne Δ , wird die Zeitentwicklung umgekehrt und die Spins werden refokussiert. So entsteht wiederum nach der Zeit Δ ein Magnetisierungs-Maximum, das Echo genannt wird. Durch einen Phasenzklus aus acht einzelnen Experimenten, in dem die Richtung der Pulse zyklisch variiert wird, können experimentell Ungenauigkeiten herausgemittelt werden.

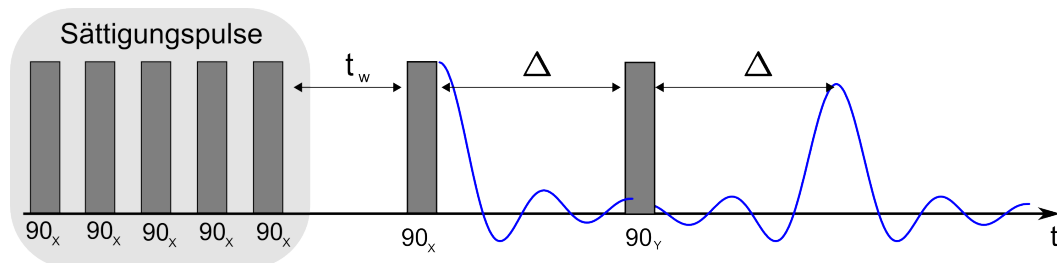


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung einer Festkörperecho-Pulsfolge mit Sättigung. Durch zwei phasenverschobene 90° -Pulse lässt sich ein Echo erzeugen, dessen Amplitude abhängig von der Wartezeit t_w und dem Pulsabstand Δ ist. So lassen sich durch systematische Variation dieser Größen die Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestimmen.

Durch systematische Variation der Wartezeit t_w oder des Pulsabstandes Δ können mit einem Festkörperecho Relaxationszeiten bestimmt werden. Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 wird aus dem Abfall der Echoamplitude bei Variation des Pulsabstandes Δ und fester Wartezeit t_w ermittelt.

Bei festem Pulsabstand Δ wird die Echoamplitude in Abhängigkeit von der Wartezeit t_w gemessen und somit die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt. Hierbei handelt es sich um das sogenannte Zeitmittel $\langle T_1 \rangle$, das für breite Verteilungen der Relaxationszeiten vom Ratenmittel $1/\langle T_1^{-1} \rangle$ abweichen kann. Ein schneller Mittelungsprozess kann dann dazu führen, dass Ratenmittel und Zeitmittel identisch sind. Nach Geil und Hinze [Gei93] ist auch das Ratenmittel der Spin-Gitter-Relaxationszeit experimentell zugänglich. Dazu misst man die Steigung des Magnetisierungsaufbaus für kurze Zeiten $t_w \ll T_1$. Für die Relaxationsfunktion $\Phi(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0}$ gilt:

$$\Phi(t) \propto \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1} \right)^{1-\nu} \right] \quad (3.34)$$

$$\Phi(t) = \int_0^\infty dT_1 V(T_1) \left(1 + \frac{t}{T_1} + \dots \right). \quad (3.35)$$

Hier wurde die Exponentialfunktion entwickelt und $V(T_1)$ steht für die Verteilung der Relaxationszeiten, die sich auch im Streckungsparameter ν widerspiegelt. Für kurze Zeiten erhält man aus dem linearen Anteil der Steigung der Relaxationsfunktion das Ratenmittel

der inversen Relaxationszeit:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = -\langle T_1^{-1} \rangle. \quad (3.36)$$

3.3.2. Das stimulierte Echo

Durch stimulierte Echo-Experimente lässt sich molekulare Dynamik auf der Zeitskala von ms bis s nachweisen. In ein Festkörperecho-Experiment wird ein dritter Puls, siehe Abbildung 3.6, nach der sogenannten Präparationszeit t_p eingefügt, der die Phase der Spins speichert. Während der Mischzeit t_{mix} relaxiert die Magnetisierung mit T_1 , bevor durch den dritten 90° -Puls ein Echo erneut nach t_p erzeugt wird. Wenn ein Spin aufgrund eines Sprungprozesses seine Quadrupolfrequenz während der Mischzeit ändert, kann er nicht refokussiert werden und er trägt nicht zum Echo bei. Die Echoamplitude nimmt daher zu fortschreitenden Mischzeiten t_{mix} ab. Durch den in Abbildung 3.6 gezeigten vierten Puls kann das Echo aus der Totzeit des Spektrometers heraus geschoben werden, was es möglich macht mit Präparationszeiten kleiner als $10 \mu\text{s}$ zu messen.

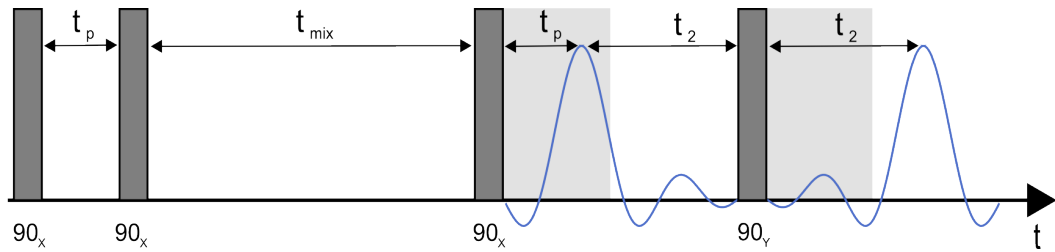


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung einer stimulierten Echo-Pulsfolge. Es handelt sich um ein $\cos\text{-}\cos$ - oder auch Zeeman-Experiment. Durch das stimulierte Echo ist die Orientierungs-Autokorrelationsfunktion direkt zugänglich. Die Totzeit des Spektrometers ist grau hinterlegt.

In dieser Arbeit wurden die Cosinus-Komponenten der transversalen Magnetisierung gespeichert, also ein Experiment in Zeeman-Ausführung angewandt. Für die Orientierung der Deuteron-Bindungsachse vor und nach der Mischzeit gilt folgende Zweizeitigen-Orientierungs-Autokorrelationsfunktion:

$$F_2^{cc}(t_p, t_{mix}) = \langle \cos(\omega_Q(t_{mix})t_p) \cos(\omega_Q(0)t_p) \rangle. \quad (3.37)$$

Die äußeren Klammern $\langle \dots \rangle$ bezeichnen das Ensemblemittel. Die Präparationszeit legt hierbei die Winkel- oder Frequenzauflösung des Experiments fest. Für kleine t_p führen nur große Frequenzänderungen in ω_Q , also große Änderungen der Orientierung, zu Korrelationsverlust. Wird t_p groß gewählt, ist man auch auf Kleinwinkelsprünge sensitiv.

Bei langen Mischzeiten $t_{mix} \gg \tau_c$ wird die Orientierung der Deuteronen-Bindungsachsen unabhängig von der Mischzeit, da jedes Deuteron viele Sprungprozesse durchgeführt hat. Die Korrelation zwischen Anfangs- und Endzustand ist zerstört. Jegliche Magnetisierung $M(t_m \rightarrow \infty)/M(0) = Z$, die dennoch vorhanden ist, lässt auf eine endliche Anzahl der möglichen Quadrupol-Frequenzen schließen. Im Grenzfall langer Präparationszeiten ergibt sich für die

Anzahl N der magnetisch unterscheidbaren Orientierungen der Deuteronenbindungen in der Probe: $\lim_{t_p \rightarrow \infty} Z = \frac{1}{N}$.

Außerdem relaxiert die Magnetisierung während der Wartezeit mit T_1 , was die Echoamplitude letztendlich auf Null abfallen lässt. Da die Spin-Gitter-Relaxationszeit zusätzlich in einem separaten Experiment bestimmt wird, kann ihr Einfluss auf die Korrelationsfunktion jedoch herausgerechnet werden.

4. Probenpräparation und Charakterisierung

4.1. Clathrat-Hydrate der sII-Struktur

In dieser Arbeit werden mehrere Clathrat-Systeme untersucht, die alle der kubischen sII-Struktur angehören und somit isostrukturell zueinander sind, vergleiche Kapitel 1.1. Dies bietet die Grundlage für den Vergleich der Messungen an den Clathrat-Hydraten unterschiedlicher Gastmoleküle. In diesem Abschnitt wird auf die Präparation, das heißt die Herstellung der Wachstumslösungen und eine möglichst eisfreie Kristallisation der Proben, eingegangen. Es wurden gast- sowie gitterdeuterte Proben hergestellt und untersucht. Die protonierten Gastsustanzen sowie deuteriertes Wasser wurden bei Sigma Aldrich gekauft. Allein Trimethylenoxid (TMO) wurde bei VWR erstanden. Für die Herstellung der gastdeuterten Proben wurde entsalzenes bidestiliertes Wasser verwendet. Die Gastmoleküle Cyclopentan (CP), Dioxolan (DXL) und Tetrahydropyran (THP) wurden von Herbert Zimmermann am MPI Mainz mit Deuteronen angereichert. Für den Grad der Deuterierung der Gastsustanzen siehe Tabelle 4.2. Die deuterten Gastmoleküle Tetrahydrofuran (THF) und Dioxan (DXN) wurden wieder bei Sigma Aldrich gekauft. Einen Überblick über die verwendeten Clathrat-Hydrat-Systeme und ihre Abkürzungen findet sich in Tabelle 4.1.

Substanz	Formel	Abkürzung	M_{mol} (g/mol)	T_s (°C)
Wasser	H ₂ O	H ₂ O	18,02	0
Trimethylenoxid	C ₃ H ₆ O	TMO	58,08	-9,2 [Car73]
Cyclopentan	C ₅ H ₁₀	CP	70,13	7,2 [Whi08]
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	THF	72,11	4,4 [Dav72]
1,3-Dioxolan	C ₃ H ₆ O ₂	DXL	74,08	-3,0 [Car73]
Tetrahydropyran	C ₅ H ₁₀ O	THP	86,13	-0,8 [Dya95]
1,4-Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	DXN	88,11	-12,3 [Car73]

Tabelle 4.1.: *Verwendete Gastmoleküle, die im großen Käfig der sII-Clathrat-Struktur eingebaut werden. Die Angaben beziehen sich auf protonierte Substanzen. Für deuterte Chemikalien vergrößert sich die molare Masse um 1 g/mol pro Deuteron. Der Schmelzpunkt T_s des zugehörigen Clathrat-Hydrats steigt unter Verwendung von deuteriertem Wasser um 3 bis 4 °C [Pet99].*

Eine graphische Darstellung der Gastmoleküle ist in Abbildung 4.1 gegeben.

Für viele Hydrat-Systeme hat sich herausgestellt, dass eine langsame Kristallisation im Eisfach eines handelsüblichen Kühlschranks bei -18 °C zu einem sehr guten Hydrat- zu Eisanteil in der Probe führt. Dafür wird die Wachstumslösung in geeigneten Anteilen aus Gastsustanz

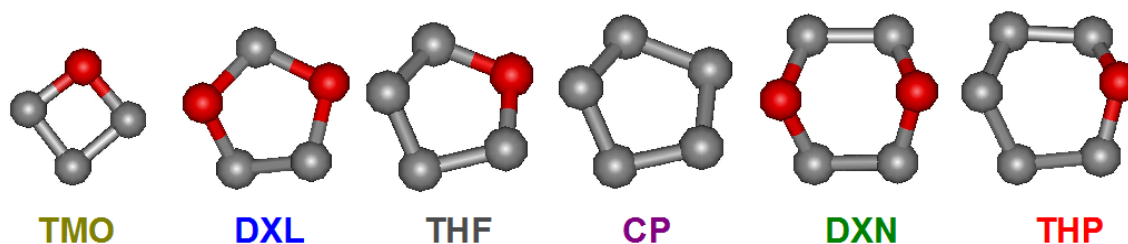


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der verwendeten Gastmoleküle, vergleiche Abbildung 1.3. Die grauen Kugeln stehen für CH₂-Gruppen, die roten Kugeln stellen Sauerstoffatome dar.

und Wasser gemischt und in einem NMR-Röhrchen aus Glas unter Vakuum luftdicht abgeschmolzen. Für Experimente der dielektrischen Spektroskopie werden Flüssigkeitszellen mit Wachstumslösung gefüllt und im Eisfach oder im Kryostaten kristallisiert. In der Regel wurden für dielektrische Messungen Proben aus deuteriertem Wasser und protonierten Gästen verwendet, da die deuterierten Gastsustanzen besonders wertvoll sind.

Durch Streuexperimente wurde der Anteil der Eiskontamination in den Proben in Abhängigkeit von der Kühlrate und damit von der Kristallisationsgeschwindigkeit untersucht, siehe Abschnitt 4.2.1. Es stellt sich heraus, dass eine langsame Kristallisationsgeschwindigkeit zu einem geringeren Eisanteil in den Proben führt als eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit. Daher empfiehlt es sich, die Probe ungefähr einen Tag bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes T_s kristallisieren zu lassen.

Die Herstellung der Wachstumslösung und einige Eigenheiten der Präparation für die unterschiedlichen Hydrat-Systeme werden im Folgenden einzeln erläutert.

4.1.1. Herstellung der Wachstumslösung

Die Wachstumslösungen wurden in einem Erlenmeyerkolben angesetzt, indem man etwa 1 g des Gastmoleküls in den Kolben pipettiert und anschließend die entsprechende Menge Wasser hinzufügt. Diese berechnet sich nach:

$$m_{Wasser} = 17 \cdot \frac{M_{Wasser}}{M_{Gast}} m_{Gast}, \quad (4.1)$$

da das molare Verhältnis von Gitter- zu Gastmolekül für alle Clathrate der kubischen sII-Struktur dem Verhältnis 17:1 entspricht. Da die Gastchemikalien flüchtig sind, empfiehlt es sich schnell zu arbeiten und alle Gefäße immer direkt wieder zu verschließen. Anschließend werden die Lösungen im Kühlschrank bei +5 °C aufbewahrt. Die Verhältnisse m_{Wasser}/m_{Gast} sind für gast- sowie gitterdeuterierte Wachstumslösungen in Tabelle 4.2 angegeben. Da ein geringer Überschuss an Gastmolekülen die eisfreie Kristallisation begünstigt wurde ein Verhältnis von

$$n_{Wasser} = (16,8 \pm 0,2) n_{Gast} \quad (4.2)$$

angemischt, wobei der Fehler der Waage gegenüber systematischen Fehlern vernachlässigt werden kann. Im restlichen Teil der Arbeit werden die Proben der Einfachheit halber zum Beispiel mit $\text{Gast} \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ bezeichnet.

Probe	m_{D_2O}/m_{Gast}	Probe	$m_{H_2O}/m_{Gast-dx}$
TMO · 16,8 D ₂ O	5,8	TMO-d ₃ · 16,8 H ₂ O	4,7
CP · 16,8 D ₂ O	4,8	CP-d ₆ · 16,8 H ₂ O	4,0
THF · 16,8 D ₂ O	4,7	THF-d ₈ · 16,8 H ₂ O	3,8
DXL · 16,8 D ₂ O	4,5	DXL-d ₂ · 16,8 H ₂ O	4,0
THP · 16,8 D ₂ O	3,9	THP-d ₄ · 16,8 H ₂ O	3,3
DXN · 16,8 D ₂ O	3,8	DXN-d ₈ · 16,8 H ₂ O	3,1

Tabelle 4.2.: Massenverhältnis zum Ansetzten der Wachstumslösung für das gast- sowie gitterdeuterte Hydrat. TMO-d₃ · 16,8 H₂O wurde nicht gemessen, sondern nur in gitterdeuterte Form.

4.1.2. TMO-, DXL- und THF-Hydrat

Clathrat-Hydrate der Gastmoleküle TMO, DXL und THF lassen sich als Einkristall im Wasserbad durch Impfung der unterkühlten Flüssigkeit mit einer kalten Nadel, wie in Referenz [Now10] beschrieben, herstellen. So kann für das THF-Hydrat, dessen Kristallisationstemperatur oberhalb von 0 °C liegt, eine eisfreie Kristallisation der Probe gewährleistet werden. Allerdings ist es möglich, dass beim Umfüllen der Hydrat-Kristalle ins NMR-Probenröhrchen oder die Dielektrizelle, Eis aus der Luftfeuchtigkeit der Luft an der Oberfläche der Probe kondensieren. Daher werden in dieser Arbeit auch für diese Systeme die Wachstumslösung erst in ein Probenröhrchen gefüllt und anschließend bei −18 °C kristallisiert. Für dotierte Hydrate, z.B. mit Kaliumhydroxid (KOH), eignet sich ein Kristallisationsverfahren durch Abschrecken der Probe in flüssigem Stickstoff. Für DXL- und THF-Hydrat entstehen auch auf diesem Weg kaum Eisverunreinigungen in der Probe. Das Phasendiagramm von DXL und Wasser ist in Referenz [Mor71] gegeben.

4.1.3. THP- und DXN-Hydrat

Hydrat-Proben der Gastmoleküle THP und DXN können nicht durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff hergestellt werden, da auf diesem Weg fast ausschließlich Eis kristallisiert. Hier eignet sich das langsame Kristallisieren der Probe kurz unterhalb des Schmelzpunkts. Auch bei langsamer Kristallisation entsteht eine nicht zu vernachlässigende Eisphase in der Probe, da die Gastmoleküle wegen ihrer Größe schlechter in die Käfige eingebaut werden als DXL und THF. Außerdem ist THP bei Raumtemperatur nur bis zu einem Verhältnis von ca. 1:26 in Wasser löslich [Dya95], was durch einen weißlichen Nebel der Probenlösung bei einem Verhältnis von 1:17 bei Raumtemperatur zu erkennen ist. Allerdings wird die Lösung im Eisbad bei 0 °C durchsichtig, wodurch zu hoffen ist, dass während der Kristallisation keine Phasentrennung herrscht. Das DXN-Wasser-Phasendiagramm ist in Referenz [Mor71] gegeben.

4.1.4. CP-Hydrat

Cyclopentan mischt sich als unpolares Gastmolekül nicht mit Wasser, weshalb ein aufwendigeres Kristallisationsverfahren angewendet werden muss. Dabei werden zuerst Clathrat-Kristalle hergestellt und dann nachträglich gemörsert und ins Probenbehältnis abgefüllt. Dafür bietet sich eine Kristallisationstemperatur kurz oberhalb des Gefrierpunkts von Eis an. Die Wachstumslösung wird in einem Erlenmeyerkolben in einem temperierten Ethylenglykol-Wasser-Bad bei $+2\text{ °C}$ (für $\text{CP-d}_6 \cdot 16,8\text{ H}_2\text{O}$) in einem Umwälz-Thermostat kristallisiert. Eine vollständige Kristallisation der Probe wird nur durch regelmäßiges Schütteln und kurzes Eintauchen in flüssigen Stickstoff erreicht. So werden die beiden Substanzen gut gemischt und man erzeugt Kristallisationskeime. Außerdem soll das Eintauchen in flüssigen Stickstoff ein Aufbrechen der Hydratkruste um die Cyclopentantröpfchen bewirken [Jac97], sodass Gastmoleküle und Wasser wieder in Berührung kommen und die Kristallisation fortschreiten kann. Dieser Prozess kann einige Tage dauern, bevor die fertigen Kristalle auch im Kühlschrank bei $+5\text{ °C}$ stabil sind.

Um eine NMR- oder Dielektrikprobe herzustellen, wird in einer Styroporwanne mit flüssigem Stickstoff das Glasröhrchen oder die Dielektrizelle mit gemörserten Pulver der Kristalle befüllt und anschließend versiegelt. Dabei wird auf der Oberfläche eines Messingblocks gearbeitet, sodass die Temperatur der von flüssigem Stickstoff entspricht, aber die Kristalle nicht weggeschwemmt werden. Außerdem wird mit zusätzlichen Messingzylindern weiter Stickstoff verdampft, um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu unterbinden. Kristallisationsversuche mit einem Tensid (SPAN 65), das für die Mischung von CP und Wasser sorgen soll, wie in [Whi08] beschrieben, stellten sich als weniger erfolgreich heraus. Es entstanden immer nasse Kristalle bzw. ein Kristall-Lösungs-Gemisch, das nicht getrocknet werden konnte, ohne auch die Hydratkristalle zu schmelzen.

4.2. Röntgenuntersuchung der Hydratstruktur

Um die Struktur der hergestellten Clathrat-Proben zu verifizieren und den Eisanteil, der neben der Hydratstruktur häufig unerwünschter Weise entsteht, zu bestimmen, wurden Pulver-Röntgendiffraktions-Experimente durchgeführt. Eine erste Reihe von Messungen entstand an der Universität Innsbruck in der Gruppe von Thomas Loerting mit einem kommerziellen Diffraktionsspektrometer von Siemens Model D 5000. Bei diesen Messungen wurde besonders auf die Kristallisationstemperatur eingegangen und der Anteil der Eisverunreinigung für unterschiedliche Präparationstechniken bestimmt.

In einer zweiten Messreihe wurden die zuvor mit Hilfe der NMR untersuchten gitterdeuterten Hydrat-Proben, siehe Kapitel 5, an der Beamline BL9 [Kry07] am Elektronen-Speicherring DELTA in Dortmund in der Gruppe von Metin Tolan charakterisiert. Hier konnte direkt nachgewiesen werden, dass alle untersuchten Proben der Hydratstruktur sII zugehörig sind. Zusätzlich wurde das Mengenverhältnis der zwei Phasen Clathrat-Hydrat und Eis in den NMR-Proben quantitativ bestimmt, was für die Interpretation der NMR-Messungen eine wichtige Information darstellt.

Die Ergebnisse der Phasenanteilsbestimmung sind in Gewichts-Prozent (wt%) angegeben. Die Dichten von hexagonalem Eis und den Clathrat-Hydraten sind vergleichbar, sodass die Anteilsangabe in Näherung auch in Volumen-Prozent oder Molenbruch gültig ist. Eis I_h besitzt mit $\rho = 0,92 \text{ gcm}^{-3}$ eine leicht höhere Dichte als das THF-Hydrat mit $\rho = 0,89 \text{ gcm}^{-3}$. Die Dichte der Clathrat-Hydrate hängt allerdings von der molaren Masse des Gastmoleküls ab. Da in der Auswertung zum Teil THF-Moleküle repräsentativ für alle Gäste verwendet wurden, konnte der Dichteunterschied zwischen den einzelnen Clathrat-Systemen dort nicht berücksichtigt wird.

4.2.1. Eisverunreinigung und Kristallisationsgeschwindigkeit

Für die vier Clathrat-Hydrate mit den Gastmolekülen Dioxolan (DXL), Tetrahydrofuran (THF), Dioxan (DXN) und Tetrahydropyran (THP) wurden Proben auf verschiedene Weise kristallisiert und anschließend untersucht. Einerseits wurde Wachstumslösung mit einem Verhältnis von 17 Wassermolekülen pro Gastmolekül langsam in einem handelsüblichen Tiefkühlfach bei ca. $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Andererseits wurden Proben in flüssigem Stickstoff abgeschreckt, wobei die Wachstumslösung einmal direkt in flüssigen Stickstoff getropft wurde und einmal in einem kleinen Glasgefäß in den Stickstoff gestellt wurde. Die Kristallisation im Glasgefäß entspricht in etwa der Herstellung in einem NMR-Röhrchen. Bei diesen drei Verfahren unterscheiden sich insbesondere die Kühlraten und damit verknüpft die Kristallisationsgeschwindigkeiten. Alle Proben wurden zu feinem Pulver gemörsert und Diffraktogramme für Streuwinkel von $2\theta = 12^\circ \dots 55^\circ$ mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ wurden aufgenommen. Bei der Auswertung wurden die Diffraktogramme der bekannten Strukturen von hexagonalem Eis und Clathrat-Hydrat mit variablem relativen Verhältnis an die Messdaten angepasst [Bau]. Neben der erwünschten Hydrat-Phase kristallisiert häufig auch hexagonales Eis I_h und damit verbunden freie Gastmoleküle.

Für alle Hydrate zeigt sich, dass bei einer langsamen Kristallisation weniger Eisverunrei-

gungen entstehen, als durch Abschrecken der Probe in flüssigem Stickstoff. Beispielhaft ist in Abbildung 4.2 für DXL-Hydrat das Diffraktogramm und der daraus berechnete Hydrat- zu Eisanteil für die verschiedenen Kristallisationsverfahren dargestellt. Für langsame Kristallisation bei -18 °C ist ausschließlich Hydrat der sII-Struktur entstanden und keine Eisverunreinigungen. Durch schnelles Abkühlen in flüssigem Stickstoff erhält man entweder 63 wt% Hydrat- und 37 wt% Eisanteil (im Glas) oder ein Hydrat- zu Eisverhältnis von 35 wt% zu 65 wt% (Tropfen). Die Unsicherheit dieser Auswertung liegt bei ca. 5 wt%.

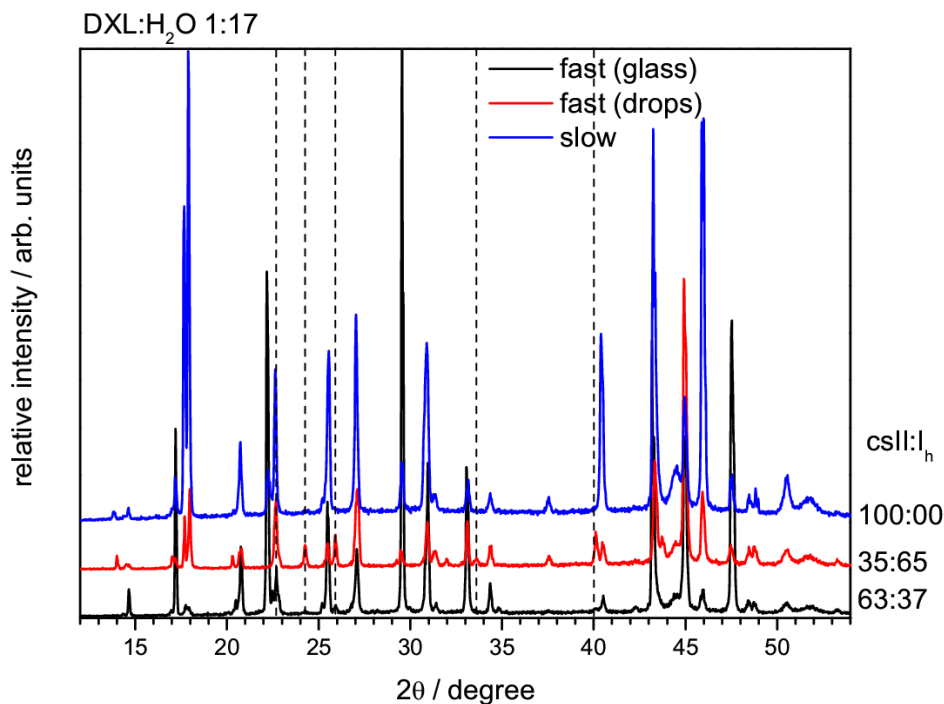


Abbildung 4.2.: Vergleich der Diffraktogramme von DXL-Hydrat bei unterschiedlichen Kristallisationsverfahren: Lösung in flüssigen Stickstoff getropft (rot); im Glasröhrchen abgeschreckt (schwarz); bei -18 °C langsam kristallisiert (blau). Die Positionen der Braggpeaks von Eis I_h sind als gestrichelte vertikale Linien dargestellt. Das Hydrat- zu Eisverhältnis ist rechts neben der Abbildung angegeben. Langsame Kristallisation erzeugt die geringste Eisverunreinigung und fast ausschließlich Clathrat-Hydrat der sII-Struktur. Peaks der Gastsubstanz wurden nicht berücksichtigt.

Außerdem zeigen die Hydratproben mit den größeren Gastmolekülen DXN und THP mehr Eisanteile als Proben mit den kleineren Gastmolekülen DXL und THF. Bei hohen Kühlraten ist der Hydratanteil von DXN und THP sogar vernachlässigbar, während für DXL und THF auch hier die Hydratstruktur noch deutlich nachzuweisen ist. In Abbildung 4.3 sind Diffraktogramme für $\text{DXN} \cdot 17\text{ H}_2\text{O}$ gezeigt. Als beste Methode mit dem größten Hydratanteil stellt sich für alle Systeme die langsame Kristallisation bei -18 °C heraus. Hierbei entstehen für DXL und THF Eisverunreinigungen unter 5 wt%. Bei DXN und THP sind Eis- und Hydratanteil in etwa gleich groß. Bragg-Reflexe, die hier durch Gastmoleküle auftreten, werden in der Auswertung nicht berücksichtigt und erschweren die quantitative Bestimmung des Eisanteils, sodass die Anpassung nicht konvergiert.

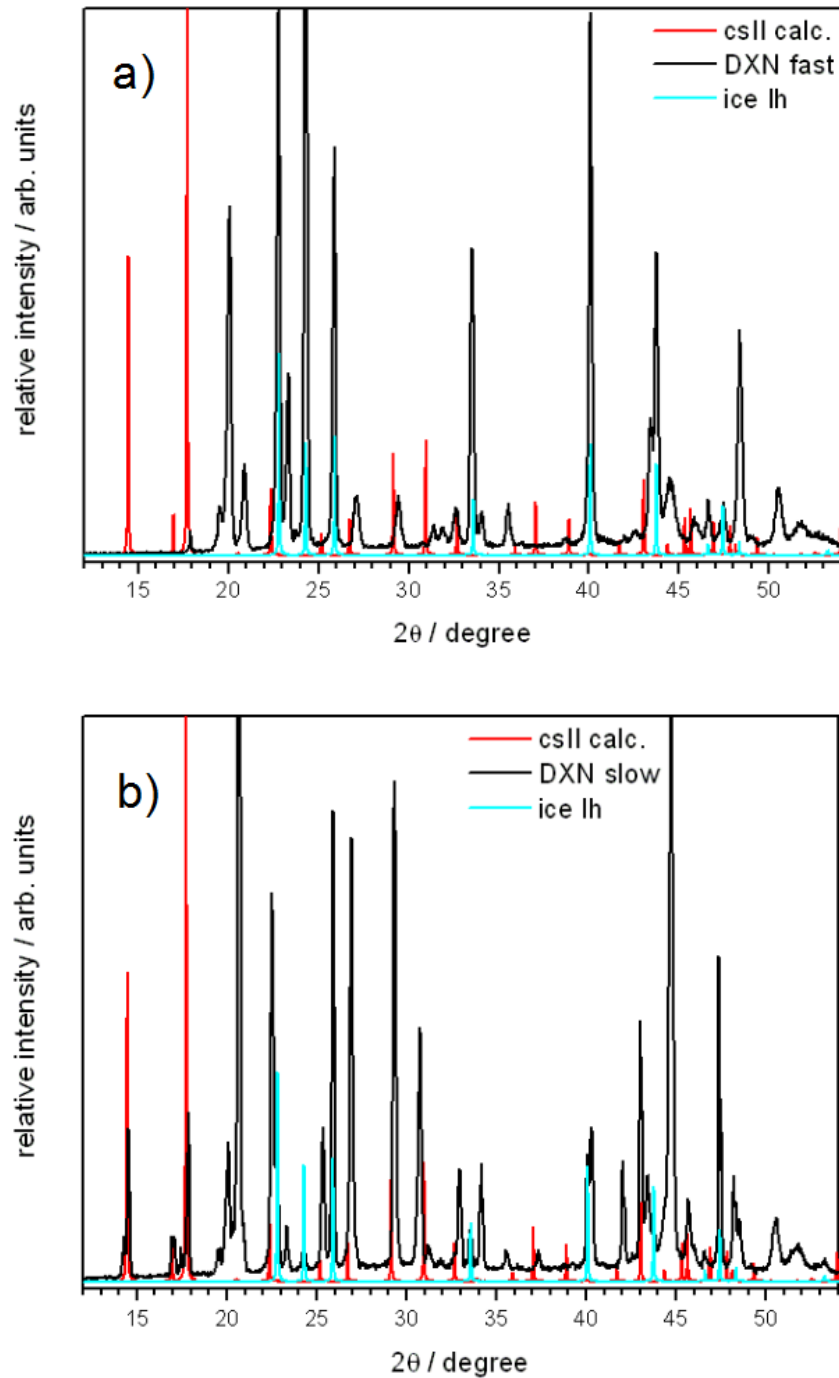


Abbildung 4.3.: Vergleich der Diffraktogramme des DXN-Hydrats bei unterschiedlichen Kristallisationsverfahren. Zusätzlich zu der Messkurve (schwarz) sind die berechneten Intensitäten für hexagonales Eis (cyan) und die ideale sII-Hydrat-Struktur (rot) gezeigt. a) Durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff kristallisierte Probe. Es ist nahezu kein Hydrat nachzuweisen. Neben den Eisreflexen erkennt man bei $2\theta = 20^\circ$ Reflexe der Gastsubstanz. b) Durch langsame Kristallisation ist deutlich mehr Hydrat in der Probe kristallisiert, vergleiche die Peaks bei $2\theta = 14,4^\circ$ und $17,5^\circ$. Allerdings ist immer noch ein großer Eisanteil vorhanden. Eine quantitative Auswertung der Daten war nicht möglich.

4.2.2. Eisanteil der NMR-Proben

Bei einer zweiten Serie von Messungen wurden bei einer deutlich kleineren Photon-Wellenlänge von $\lambda = 0,4592 \text{ \AA}$ die zuvor untersuchten NMR-Proben charakterisiert. Die Möglichkeit, nicht nur ähnlich hergestellte, sondern die mit den NMR-Messungen identischen Proben auf ihre Struktur hin zu überprüfen, stand hierbei im Vordergrund. Unterschiede, die sonst für nominell gleiche Proben während der Präparation auftreten können, z.B. kann Eis aus der Luftfeuchtigkeit auf den Proben kristallisieren, können so ausgeschlossen werden.

Für diese Messreihe wurden die NMR-Proben aus protonierten Gastmolekülen und deuteriertem Wasser verwendet, da die mit Deuteronen angereicherten Gastsubstanzen zum Teil sehr wertvoll sind.

Es wurden die Strukturen der Hydratproben der Gastmoleküle TMO, CP, THF, DXL, THP und DXN untersucht. Die Raumgruppe aller untersuchten Clathrat-Hydrate wurde zu $Fd\bar{3}m$ bestimmt, wie auch von Stackelberg und Müller [Sta51] und Carbonnel und Rosso [Car73] nachgewiesen [Wir]. Zur Kontrolle wurden auch pulverisiertes Eis I_h und die Diffraktogramme aller kristallisierten Gastmoleküle in reiner Form gemessen. Diese sind im Anhang in Abbildung A.2 dargestellt. Alle Proben wurden in Glasröhrchen mit ca. 1 mm Wandstärke eingeschlossen und darin auch gemessen. Der amorphe Streubeitrag eines leeren Glasröhrchens wurde unabhängig bestimmt und in allen Messreihen als Untergrund abgezogen.

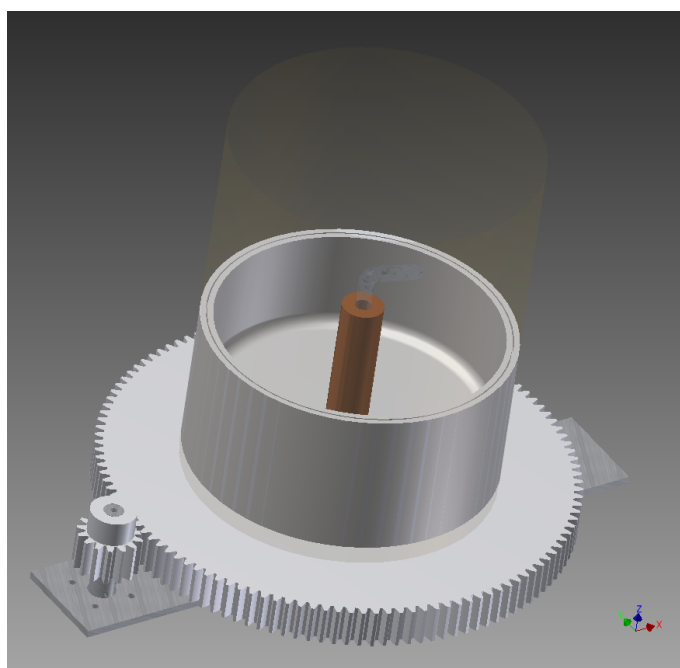


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der Probenhalterung aus Teflon, die für diese Messreihe entworfen wurde. Die Probenröhrchen aus Glas werden in einem Kupferträger platziert, um guten thermischen Austausch zu gewährleisten. Der gesamte Aufbau lässt sich drehen, um eine bessere Mittelung zu ermöglichen. Die Teflonwanne wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt und eine Kaptonfolie hält die Stickstoffatmosphäre und verhindert ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit.

Die Probenröhrchen wurden in einem drehbaren mit flüssigem Stickstoff gekühlten Proben-

halter aus Kupfer untersucht. Der Aufbau ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Eine Schutzfolie aus Kapton, die eine Stickstoffatmosphäre um die Probe gewährleistet und somit Eisablagerungen durch Luftfeuchtigkeit auf der Oberfläche des Probenröhrchens verhindert, wurde von außen mit Druckluft angepustet. Dadurch wurde auch eine Vereisung der Folie verhindert. Um eine möglichst gute Mittelung der mit Kristalliten durchsetzten Pulverprobe zu gewährleisten, wurde die Probe während der Belichtung mindestens 10 mal um sich selbst gedreht. Es wurden für jede Substanz mehrere Aufnahmen mit unterschiedlichen Belichtungszeiten aufgenommen.



Abbildung 4.5.: Aufnahme der Debye-Scherrer-Ringe am MAR345 Detektor für eine DXL-Hydrat-Probe. Der Detektor mit Durchmesser 345 mm befand sich mit 340 mm beim minimalen Abstand zur Probe, sodass Streuwinkel bis etwa 27° detektiert werden können. In der unteren Halbebene wird Intensität durch den Tisch der Probenhalterung abgeschirmt.

Die gestreuten Intensitäten werden von einem MAR354 Detektor registriert. Als Beispiel ist in Abbildung 4.5 das Streubild einer DXL-Hydrat-Probe gezeigt, auf der deutlich Debye-Scherrer Ringe zu erkennen sind. Trotz Drehung der Probe während der Datenaufnahme enthält das Diffraktogramm stärker belichtete Punkte, die durch Vorzugsrichtungen in der Probe entstehen. Die Probe besteht also zumindest zum Teil aus größeren Kristalliten. Die untere Halbebene des Detektors wurde teils durch den Tisch der Probenhalterung abgeschirmt, weshalb nur die obere Halbebene ausgewertet wurde. Die Integration der Debye-Scherrer-Ringe mit konstantem Radius über die obere Halbebene des Detektors führt zum Intensitätsprofil $I(2\theta)$, siehe Abbildung 4.6.

Man erkennt deutlich den amorphen Streubeitrag des Glasröhrchens, in Abbildung 4.6 rot dargestellt. Dieser wurde abgezogen, um das Diffraktogramm des Hydrats zu erhalten (grün). In Abbildung 4.7 sind die Diffraktogramme für die untersuchten Hydrat-Systeme mit den

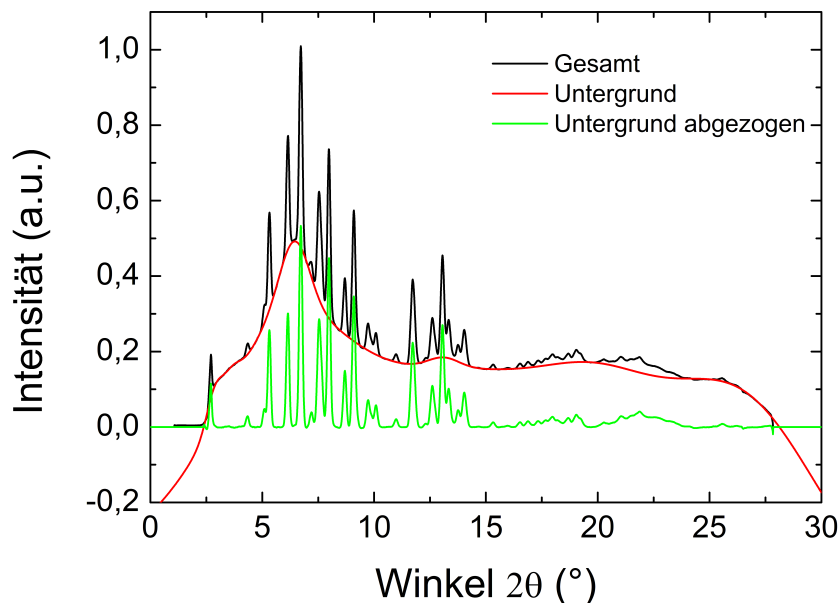


Abbildung 4.6.: *Diffraktogramm des DXL-Hydrats. Intensität gegenüber Streuwinkel 2θ . Der amorphe Streubeitrag des Glasröhrchens (rot) wurde abgezogen, um das Intensitätsprofil der Hydratprobe (grün) zu erhalten.*

Gastmolekülen TMO, DXL, THF, DXN, THP und CP gezeigt.

Die Bragg-Peaks stammen zu großen Teilen von der sII-Hydratstruktur. Aber auch hexagonales Eis, zu erkennen an den drei Reflexe bei $2\theta = 6,5^\circ, 7,2^\circ, 7,7^\circ$, ist in der Probe kristallisiert. Um einen ersten Eindruck des Verhältnisses zu erhalten, kann man die Intensitäten bei $2\theta = 6,2^\circ$, die nur in der Hydratstruktur auftritt, und $2\theta = 7,2^\circ$, die nur für hexagonales Eis auftritt, vergleichen. Man erkennt, dass TMO-, DXL- und THF-Hydrat wenig Eisverunreinigungen beinhalten, während für die anderen drei Systeme, DXN, THP und CP, größere Eisanteile in der Probe vorhanden sind.

Die Positionen der Bragg-Reflexe sind für beide Strukturen, Hydrat [Jon03] [Kir04] und Eis [Pet57], aus der Literatur bekannt.

Durch Anpassung der bekannten Eis- und Hydratstruktur lässt sich der Verhältnis der beiden Anteile in jeder Probe bestimmen. Dabei wurde immer mindestens zwei Diffraktogramme pro Hydratsystem ausgewertet und jeweils eine Anpassung mit THF als Gastmolekül im großen Käfig der sII-Hydratstruktur durchgeführt. Die genaue Position der Atome des Gastmoleküls ist leider nur für THF bekannt. Allerdings sind sich alle Gastmoleküle von ihrer Struktur sehr ähnlich, sodass ein THF-Molekül anstatt der anderen Gäste ein sinnvolle Näherung darstellt. Als Test wurde eine zweite Anpassung an jede Messkurve durchgeführt, bei der die Käfige als unbesetzt angenommen wurden und nur der Gitterbeitrag berücksichtigt wurde. Diese Auswertung führt zu größeren relativen Fehlern von ungefähr ± 10 wt% und liefert systematisch größere Eisverunreinigungen der Proben, als die Auswertung, bei der die Gastmoleküle durch THF ersetzt werden. Ein Vergleich der beiden Anpassungsmethoden ist in Abbildung 4.8 beispielhaft für DXL-Hydrat dargestellt.

Die angepasste Kurve setzt sich aus den Strukturen von hexagonalem Eis und THF-Hydrat zusammen. Der einzige Fitparameter ist der relative Anteil von Eis- und Hydratphase. Wenn kein THF in den Käfigen angenommen wird, sind besonders für kleine Streuwinkel große Abweichungen von den Messdaten erkennbar. Der Eisanteil in der Probe wird durch diese Art der Auswertung also überschätzt. Deshalb werden die Ergebnisse der Auswertung, bei denen ein THF-Molekül als Gast angenommen wird, für alle Hydrate im Folgenden verwendet.

Die Anpassung gibt allerdings auch mit THF als Gastmolekül nicht alle Reflexintensitäten richtig wieder, was vermutlich an den Vorzugsrichtungen in der Probe liegt, die aufgrund der Existenz von größeren Kristalliten vorherrschen. Um diesen Aspekt zu quantifizieren, wurde neben dem Fit über das gesamte Spektrum noch sieben weitere Anpassungen über Teilbereiche des Diffraktogramms durchgeführt. Aus diesen Teilbereichen ergeben sich leicht andere Eis- zu Hydratanteile mit relativen Abweichungen von 1 bis 5 %. Die Abweichungen dieser Teilauswertungen von der Auswertung des Gesamtspektrums dienen als gute Abschätzung für den Fehler der verwendeten Methode.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 4.3 aufgelistet. Das TMO-Hydrat besitzt mit nur 4 wt% den geringste Eisanteil. Auch für das THF- und DXL-Hydrate lassen sich mit Eisanteilen von 11 wt% und 20 wt% noch recht gute Proben herstellen. Für die Gastmoleküle DXN, THP und CP liegt der Eisanteil der hergestellten Proben mit 50 wt%, 61 wt% und 55 wt% sehr hoch und wir sind auf die dynamische Trennung von Clathrat und Eis angewiesen. Zusätzlich zu den Eisanteilen wurden die Gitterkonstanten a der Elementarzelle bestimmt, die in Tabelle 4.3 aufgelistet sind. Man erkennt eine Zunahme der Gitterkonstante mit zunehmendem Durchmesser des Gastmoleküls von TMO nach THP.

Probe	Hydratanteil (wt%)	Eisanteil (wt%)	a (Å)
TMO · 17 D ₂ O	96 ± 1	4 ± 1	17,05
CP · 17 D ₂ O	45 ± 2	55 ± 2	17,18
THF · 17 H ₂ O	89 ± 2	11 ± 2	17,11
DXL · 17 D ₂ O	80 ± 2	20 ± 2	17,11
THP · 17 D ₂ O	39 ± 5	61 ± 5	17,22
DXN · 17 D ₂ O	50 ± 4	50 ± 4	17,17

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der Anteilsbestimmungen der Phasen, die in den untersuchten Clathrat-Hydrat-Proben auftreten. Wenig Eisverunreinigung entsteht für die Hydrate der Gastmoleküle TMO, DXL und THF. Ein großer Anteil an hexagonalem Eis ist im CP-, THP- und DXN-Hydrat nachzuweisen, was durch die erschwerte Herstellung der Proben bedingt ist, siehe dazu Kapitel 4.1. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle a sind ebenfalls bestimmt worden und bis auf 0,01 Å genau.

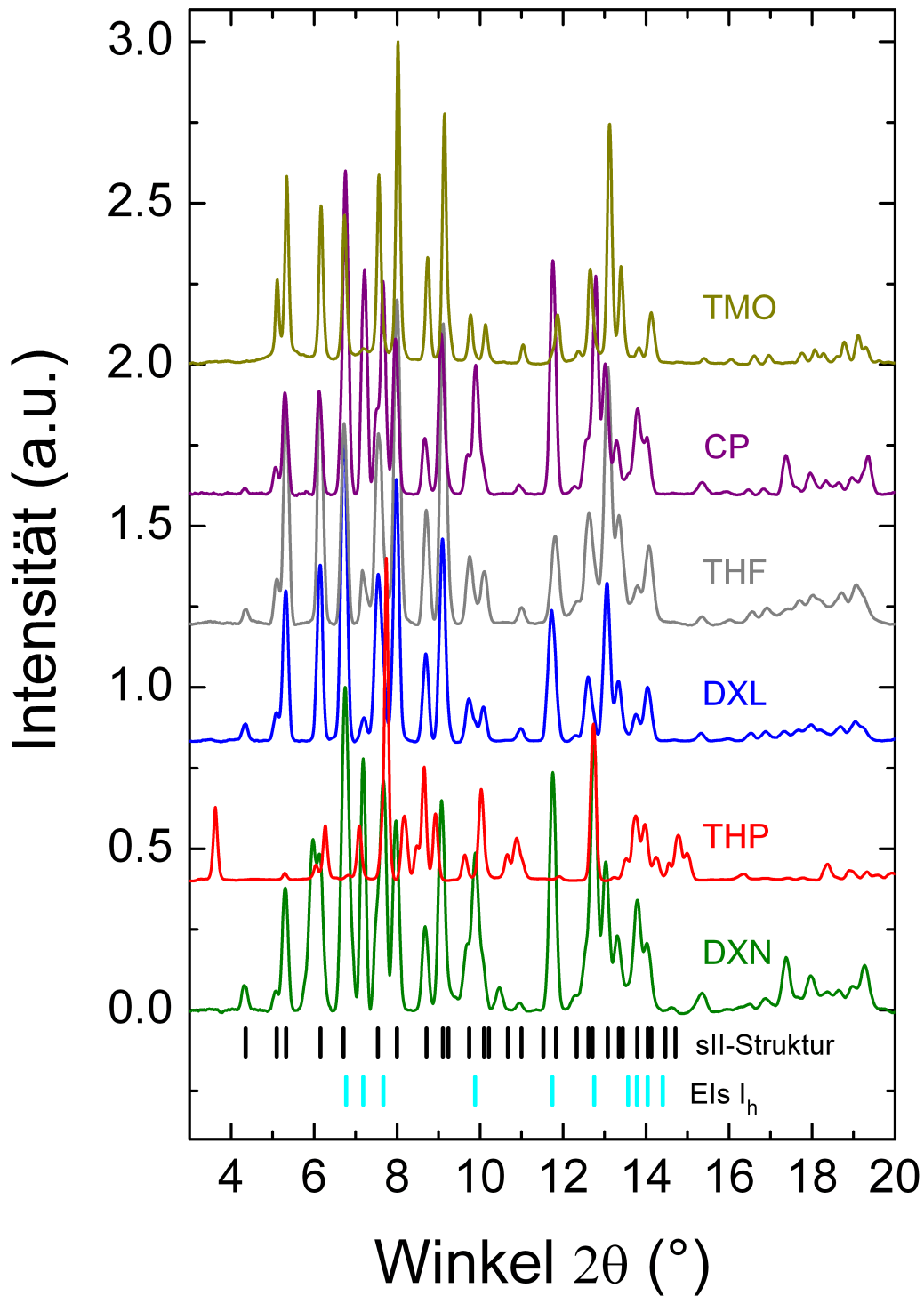


Abbildung 4.7.: Auf den höchsten Peak normierte Diffraktogramme der untersuchten Hydrate. Die Reflexpositionen von hexagonalem Eis (cyan) und der sII-Hydratstruktur (schwarz) sind im unteren Bereich der Abbildung angedeutet.

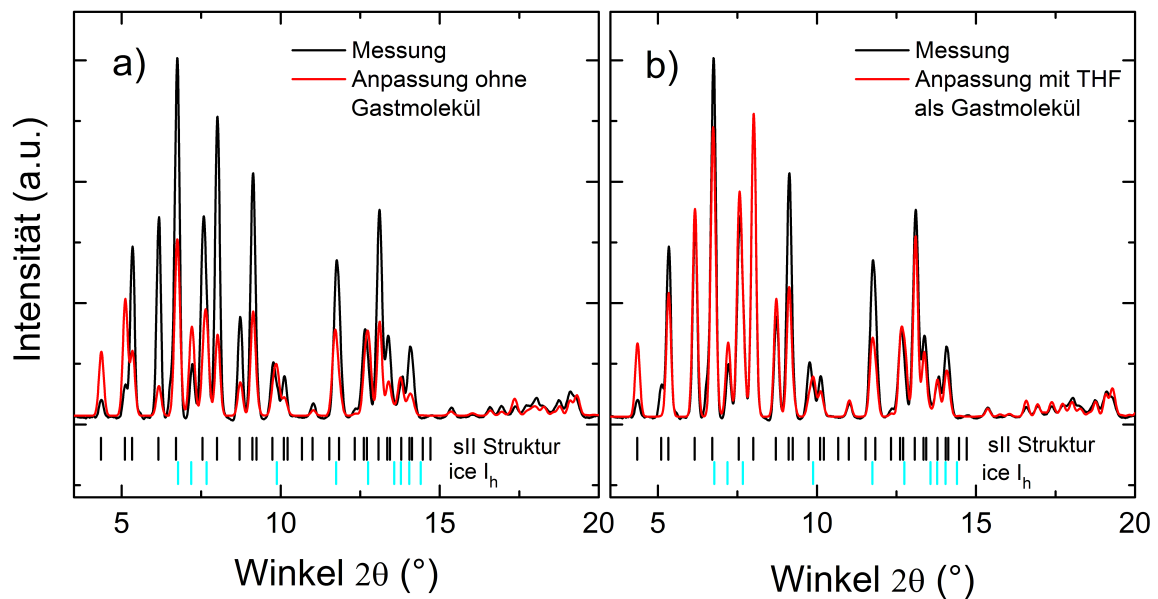


Abbildung 4.8.: *Diffraktogramm des DXL-Hydrats. An das gemessene Streubild (rot) wurde eine Überlagerung aus hexagonalem Eis und THF-Hydrat angepasst. Einziger Fitparameter ist dabei das relative Verhältnis von Eis- zu Clathratanteil. a) Anpassung ohne Gastmolekül. b) Anpassung mit THF als Gastmolekül, dessen Position im Gegensatz zu DXL aus der Literatur bekannt ist. Bei der Anpassung ohne Gastmolekül entstehen größere Abweichungen bei kleinen Streuwinkeln.*

5. Untersuchung der Gastdynamik

In der vorliegenden Arbeit wurde die Dynamik der Gastmoleküle Trimethylenoxid (TMO), 1,3-Dioxolan (DXL), Tetrahydrofuran (THF), Cyclopentan (CP), 1,4-Dioxan (DXN) und Tetrahydropyran (THP) mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie (DS) und der Kernspinresonanz (NMR) an Deuteronen untersucht. Über die Analyse der Gastdynamik soll auf die Wechselwirkung zwischen Gast und Gitter geschlossen werden. Insbesondere wird die Abhängigkeit der Gast-Reorientierung von dem Moleküldurchmesser und dem Dipolmoment der Gastmoleküle untersucht. In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten Informationen über die Gastmoleküle zusammengefasst. In der vorliegenden Arbeit wurden die Durchmesser d der Gastmoleküle aus atomaren Volumina nach Edward [Edw70] berechnet. Dies dient als Grundlage, um die Ergebnisse der unterschiedlichen Hydrate vergleichen zu können.

Gastmolekül	Formel	Abkürzung	T_s (°C)	d (Å)	μ (D)
Trimethylenoxid	C_3H_6O	TMO	-9,2 [Car73]	4,78	1,94 [McC63]
1,3-Dioxolan	$C_3H_6O_2$	DXL	-3,0 [Car73]	4,95	1,47 [McC63]
Tetrahydrofuran	C_4H_8O	THF	4,4 [Dav72]	5,21	1,63 [McC63]
Cyclopentan	C_5H_{10}	CP	7,2 [Whi08]	5,46	≈ 0 [McC63]
1,4-Dioxan	$C_4H_8O_2$	DXN	-12,3 [Car73]	5,35	0,4 [McC63]
Tetrahydropyran	$C_5H_{10}O$	THP	-0,8 [Dya95]	5,58	1,58 [Rao72]

Tabelle 5.1.: Auflistung der Gastmoleküle der untersuchten Clathrat-Hydrate mit Schmelzpunkt T_s . Die wichtigsten Parameter, die Einfluss auf die Gastdynamik und die Gast-Wirt-Wechselwirkung haben dürften sind der Moleküldurchmesser d und das Dipolmoment μ der Gastmoleküle. Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten sind die Moleküldurchmesser aus atomaren Volumina nach Edward [Edw70] berechnet.

Für das THF-Hydrat wurde von Nowaczyk ein detailliertes Sprungmodell für die Reorientierung der Gäste erarbeitet [Now09] [Now10]. Siehe dazu auch Kapitel 1.3. Dabei wird die oktaedrische Symmetrie der Käfige berücksichtigt und dass die THF-Moleküle nur wenige präferierte Orientierungen im Käfig annehmen. In Neutronenstreuungs-Experimenten [Yam95] wurden sechs bevorzugte THF-Orientierungen nachgewiesen und auch in MD-Simulationen [Kul11] wurde für unterschiedliche Gastmoleküle jeweils eine endliche Anzahl an bevorzugten Orientierungen gefunden. Die statisch ungeordneten Wassermoleküle des Käfigs beeinflussen über ihr elektrostatisches Potential [Dav71] die Dynamik der Gastmoleküle und führen so zu Verzerrungen, sodass der Gast in jedem Käfig leicht unterschiedliche Positionen einnimmt. Auf diese Weise lassen sich die breiten gaußartigen NMR-Spektren der Gastmoleküle erklären. Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit der Gastmoleküle zu und das verzerrende Potential des Käfigs verliert gegenüber den thermischen Fluktuationen an Ge-

wicht [Now09] [Now10]. Die Gastmoleküle reorientieren bei höheren Temperaturen weniger eingeschränkt und die spektrale Breite nimmt ab. Ungefähr bei Temperaturen von 200 K werden die Wassermoleküle des Gitters dynamisch aktiv und die Linienbreite der Spektren verringert sich nochmals, da jeder Käfig nun im zeitlichen Mittel das gleiche Potential besitzt [Bac01].

In der vorliegenden Arbeit wird dieses Modell für unterschiedliche Gastmoleküle getestet und auf den Einfluss von möglichen Wasserstoffbrücken-Bindungen hin untersucht. Von besonderem Interesse sind dabei die Anzahl der Gast-Orientierungen im Käfig und der Grad der Anisotropie der Gastdynamik.

Zuerst wird die Zeitskala der Gastdynamik mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie bestimmt. Dann werden Deuteronen-NMR-Experimente vorgestellt, die neben der Zeitskala der Dynamik auch Aufschluss über die Sprunggeometrie liefern können und so einen besseren Einblick in die Gast-Wirt-Wechselwirkung gestatten. Die ^2H -NMR-Spektren der Gastmoleküle werden untersucht, um das von Nowaczyk et al. vorgeschlagene Sprungmodell zu prüfen [Now09]. Durch Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 kann auf die Anisotropie der Gastdynamik und den Abstand zwischen Gast und Käfig geschlossen werden. Mittels stimulierter Echo-Experimente werden Korrelationsfunktionen der Gastdynamik aufgenommen, welche zusätzlich zu Korrelationszeiten auch Informationen über die Sprunggeometrie liefern. Insbesondere kann mit Hilfe der stimulierten Echo-Spektroskopie auf die Anzahl der magnetisch unterscheidbaren Orientierungen der Gastmoleküle im Hydrat-Käfig geschlossen werden. Zusätzlich wird in Abschnitt 6 die Gitterdynamik der Clathrat-Hydrate untersucht, um über die Protonendynamik auf gastinduzierte Defekte zu schließen.

5.1. Dielektrische Spektroskopie

Die Gastdynamik der Clathrat-Hydrate mit dem Gastmolekülen TMO, DXL, THF, DXN und THP wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie untersucht. Außerdem konnte die Dynamik von protoniertem CP und teildeutertem CP-d₆, die ein nahezu verschwindendes Dipolmoment besitzen, in einem kleineren Frequenzbereich mit einer Anden Hagerling Kapazitätsmessbrücke untersucht werden, worauf in Kapitel 5.1.2 eingegangen wird. Im Folgenden wird zuerst beispielhaft die Messungen an THP-d₄ vorgestellt und anschließend mit den Ergebnissen der anderen Hydrate verglichen. Einen Überblick über die entscheidenden Parameter der Gastmoleküle bietet Tabelle 5.1.

Die Proben für die dielektrische Spektroskopie werden aus denselben Wachstumslösungen wie die NMR-Proben hergestellt. Dafür wird die Probenzelle zuerst mit Lösung befüllt und dann entweder im Tiefkühlfach oder im Kryostaten im Verlauf von ca. einem Tag kurz unterhalb des Schmelzpunktes kristallisiert. Siehe hierzu auch Kapitel 4.1. In der Regel wurde die Probenlösung aus deuteriertem Wasser und protonierten Gästen verwendet, da die deuterierten Gastsustanzen besonders wertvoll sind. Im Falle des THP-Hydrats wurden zusätzlich auch gastdeuterierte Proben untersucht, um eine Verunreinigung der Gastchemikalien auszuschließen. Eine weitere Ausnahme bildet das CP-Hydrat, bei dem sowohl gast- als auch gitterdeuterierte Proben untersucht wurden, da durch die unvollständige Deuterierung das

elektrischen Dipolmoment der Gäste verändert wird. Das Dipolmoment von protoniertem CP und CP-d₆ wird in Abschnitt 5.1.2 diskutiert.

Typischerweise wird mit einer sogenannten Temperatur-Rampe der dielektrische Verlust bei mehreren konstanten Frequenzen gemessen und die Proben­temperatur dabei mit konstanter Heiz- oder Kühlrate verändert. Für THP-d₄ · 17 H₂O ist eine solche Messung mit einer Rate von $\frac{dT}{dt} = \pm 0,2 \text{ K/min}$ in Abbildung 5.1 dargestellt. Dabei wurde der Messaufbau mit einem Heliumkompressor CN-11 von Sumitomo verwendet, bei dem ein Temperatursensor direkt an der Probenzelle und ein zweiter Sensor unterhalb des Heizwicklungen angebracht ist. Es wurde immer der Sensor ausgelesen, der sich näher an der Probe befindet. Aus dem Unterschied zwischen Heizen und Kühlen lässt sich der Fehler der Temperaturmessung zu $\pm 0,5 \text{ K}$ abschätzen. Viele andere Messungen wurden mit einem sogenannten *Tauchstab* durchgeführt, bei dem die Probenzelle an einem Stab angebracht ist und dieser direkt in eine Kanne mit flüssigem Helium gehängt werden kann. Hier existiert nur ein Temperatursensor, der mit der Probenzelle verschraubt wird. Für Raten von $\frac{dT}{dt} = \pm 0,5 \text{ K/min}$ liegt auch für diesen Aufbau der Temperaturunterschied zwischen Heizen und Kühlen bei $\pm 0,5 \text{ K}$. Der Vorteil des Messverfahrens mit dem *Tauchstab* ist, dass bereits kristallisierte Proben (wie für das CP-Hydrat nötig) kalt eingebaut werden können, ohne dass Temperaturen von etwa 100 K überschritten werden. Somit kann das Schmelzen der Probe oder potentielle Phasentransformation umgangen werden.

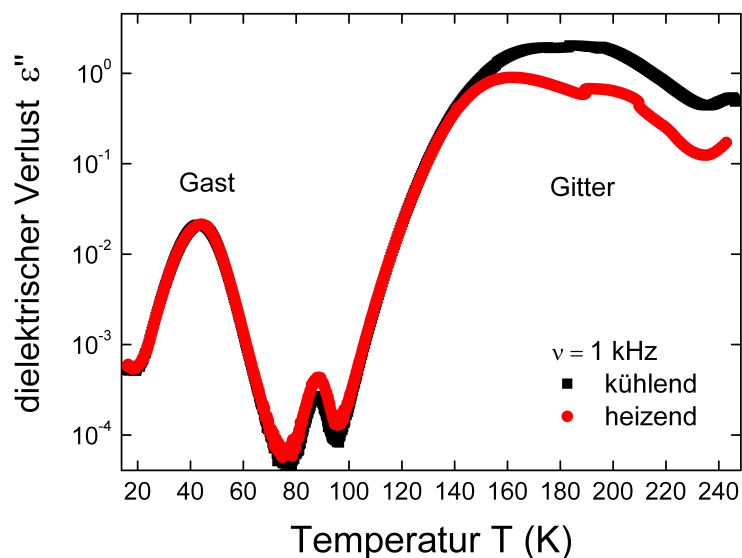


Abbildung 5.1.: Dielektrischer Verlust von THP-d₄ · 17 H₂O gemessen mit einer Heiz- und Kühlrate von $\pm 0,2 \text{ K/min}$ bei einer Frequenz von 1 kHz. Der Peak bei tiefen Temperaturen ($T \approx 43 \text{ K}$) spiegelt die Reorientierung der Gastmolekül-Dipolmomente wieder. Bei hohen Temperaturen ($T \approx 160 \text{ K}$) misst man die Dynamik der Gitter-Wassermoleküle. Der kleine Peak bei $T \approx 88 \text{ K}$ verliert im Laufe der Messung Intensität und konnte nicht zugeordnet werden.

Da sowohl die Wassermoleküle als auch die Gastmoleküle ein elektrisches Dipolmoment tra-

gen, kann in einer Messung die Dynamik der Gäste und des Gitters analysiert werden. Die Reorientierung der Gastmoleküle führt bei einer Messfrequenz von 1 kHz zu einem Peak bei $T \approx 43$ K, während bei hohen Temperaturen, $T \approx 160$ K, die Bewegung der Wassermoleküle aufgenommen wird, siehe Abbildung 5.1. Der kleine Peak bei $T \approx 88$ K besitzt im Vergleich zu den beiden anderen Peaks eine sehr geringe Amplitude und verliert im Laufe der Messung an Intensität. Dies spricht für ein Nichtgleichgewichtsphänomen, weshalb dieser Peak bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde.

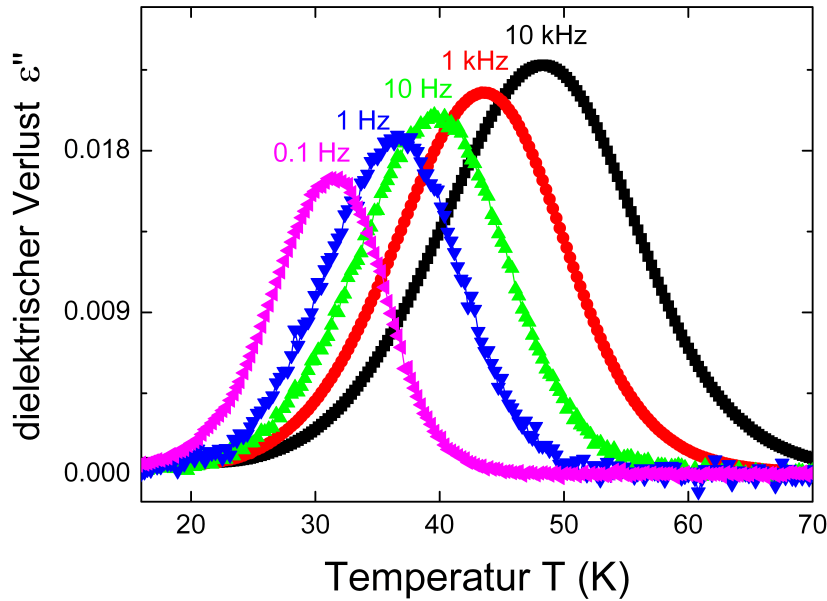


Abbildung 5.2.: Dielektrischer Verlust von $\text{THP-d}_4 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ aufgenommen bei einer Kühlrate von $-0,2$ K/min. Die Peaks verschieben sich für kleinere Frequenzen zu tieferen Temperaturen. Die Amplitude nimmt mit sinkender Temperatur ab, da sich die Verteilung von Korrelationszeiten verbreitert.

Die Gastdynamik ist in Abbildung 5.2 für mehrere Frequenzen, aufgenommen mit Kühlrate von $-0,2$ K/min, dargestellt. Jedem Peak kann eine Korrelationszeit τ_c , vergleiche Abschnitt 2, zugeordnet werden:

$$\tau_c(T) = (2\pi \cdot \nu)^{-1}, \quad (5.1)$$

wobei ν die jeweilige Messfrequenz darstellt. Die Beweglichkeit der Gastmoleküle nimmt mit sinkender Temperatur ab, was daran zu sehen ist, dass sich die Peaks für kleinere Frequenzen zu tieferen Temperaturen verschiebt. Das Temperaturverhalten der Korrelationszeiten kann durch ein Arrhenius-Gesetz beschrieben werden:

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (5.2)$$

Die Aktivierungsenergie E_A muss aufgebracht werden, damit die molekulare Bewegung auf

der Zeitskala von τ_c stattfindet. k_B bezeichnet die Boltzmannkonstante und τ_0 ist die inverse Anklapffrequenz. Die Zeitkonstanten werden allein aus der Peakposition berechnet. Verteilungen von Aktivierungsenergien oder Korrelationszeiten bleiben unberücksichtigt.

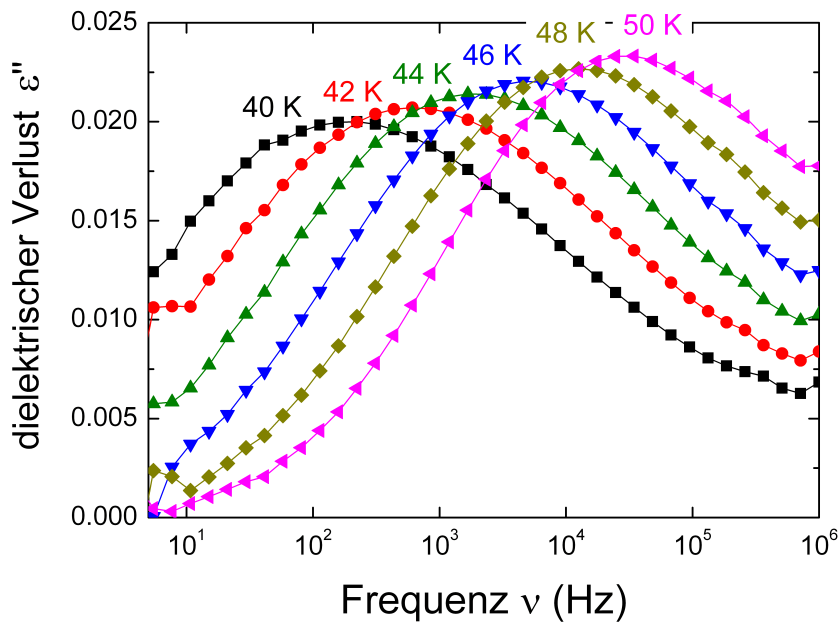


Abbildung 5.3.: Verlustspektren von $\text{THP-d}_4 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ bei konstanten Temperaturen. Die Messdaten sind als mit Linien verbundene Punkte dargestellt. Die Spektren wurden von tiefen zu höheren Temperaturen gemessen und verschoben mit ansteigender Temperatur zu höheren Frequenzen. Außerdem ist eine Verschmälerung der Spektren mit ansteigender Temperatur zu beobachten.

Zusätzlich werden bei konstanter Temperatur Verlustspektren aufgenommen, die in Abbildung 5.3 gezeigt sind. Man erkennt eine Verbreiterung der Spektralform mit sinkender Temperatur. Bei 44 K ist das Verlustspektrum des THP-Hydrats 5 Dekaden breit (FWHM), was auf eine sehr breite Korrelationszeiten-Verteilung schließen lässt. Auch hier werden Korrelationszeiten aus der Position der Peaks bestimmt und am Ende dieses Kapitels in einem Arrhenius-Diagramm, siehe Abbildung 5.6, für alle Gastmoleküle verglichen.

Für die anderen Hydrat-Systeme wurden hauptsächlich Messungen bei konstanter Frequenz und veränderlicher Temperatur vorgenommen und ausgewertet. Wegen der Verwendung größerer Temperaturschritte von üblicherweise 3 K konnten jeweils nur ca. drei Spektren aufgenommen werden, bei denen die Dynamik im Messfenster liegt.

5.1.1. Vergleich der Hydratsysteme

In Abbildung 5.4 sind die dielektrischen Verluste auf eins normiert für die untersuchten Hydratsysteme der Gastmoleküle THP, DXN, THF, DXL, CP und TMO bei einer Frequenz von 10 kHz gegenüber der inversen Temperatur aufgetragen. Es sind jeweils Messungen mit Kühlraten von $-0,5 \text{ K/min}$ (THF, DXL, CP, TMO) und Kühlraten von $-0,2 \text{ K/min}$ (DXN, THP) gezeigt. Für kleinere Frequenzen verschiebt sich der Verlustpeak zu tieferen Temperaturen und eine langsamere Reorientierung der Gäste wird nachgewiesen. Aus der Position des Verlustpeaks kann mit Formel 5.1 auf die Korrelationszeit geschlossen werden, die bei einer Frequenz von $\nu = 10 \text{ kHz}$ $\tau_c = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ ergibt. Die größeren Gastmoleküle erreichen diese Zeitskala schon bei höheren Temperaturen. Sie bewegen sich also bei einer bestimmten Temperatur langsamer als kleinere Gastmoleküle, was auf eine stärkere Wechselwirkung mit dem Eisgitter hindeutet.

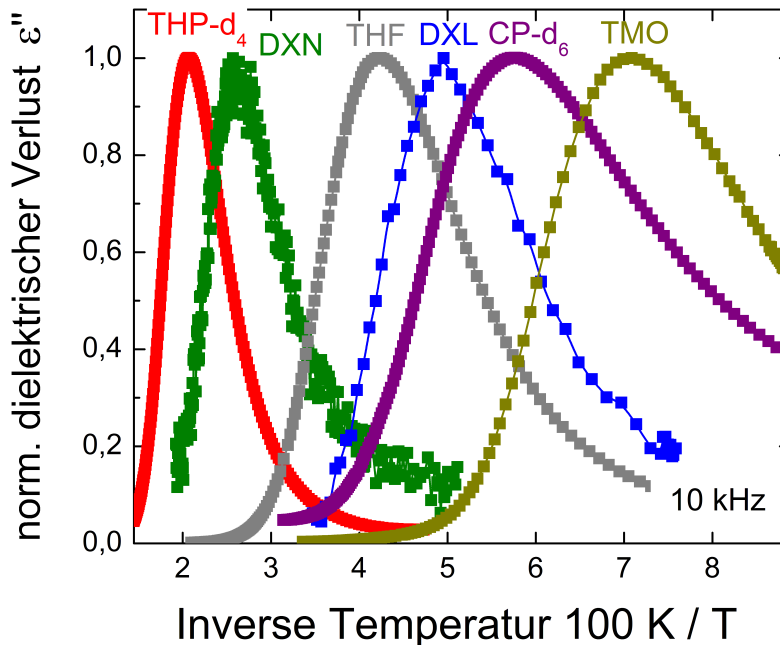


Abbildung 5.4.: Auf das Peakmaximum normierter dielektrischer Verlust aller untersuchten Hydratsysteme, aufgetragen gegenüber der inversen Temperatur. Alle Kurven wurden bei einer Frequenz von 10 kHz und einer Kühlrate von $-0,5 \text{ K/min}$ (TMO, DXL, THF, CP- d_6) oder $-0,2 \text{ K/min}$ (DXN, THP- d_4) aufgenommen. Kleinere Gastmoleküle zeigen einen Verlustpeak bei tieferen Temperaturen. Das CP-Molekül bildet hier eine Ausnahme, da es kein Sauerstoffatom besitzt. Allein aufgrund des Moleküldurchmesser würde man den Verlustpeak des CP-Hydrats bei deutlich höheren Temperaturen, links vom Peak des THF-Hydrats erwarten. Das DXN-Hydrat wurde als einziges System an der Chelsea-Apparatur mit schlechterer Auflösung gemessen.

Der Verlustfaktor zwischen Anregung und Polarisation $\tan(\delta) = \epsilon''/\epsilon'$ ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Für Vergleiche zwischen unterschiedlichen Aufbauten oder Messapparaturen eig-

net sich die Auftragung von $\tan(\delta)$, da hier Unterschiede der Zellgeometrie keine Rolle spielen. Man erkennt, dass neben den Temperaturen bei denen die Peaks auftreten auch die Amplituden des Signals für die untersuchten Hydratsysteme sehr unterschiedlich sind. Für ähnliche Temperaturen korreliert die Peakamplitude sehr gut mit dem elektrischen Dipolmoment μ^2 der Gastmoleküle, die auch in Abbildung 5.5 angegeben sind. TMO hat mit 1,94 D das größte Dipolmoment [McC63]. Das sehr symmetrische Molekül CP weist das mit Abstand kleinste Dipolmoment von ungefähr 10 mD auf, siehe dazu auch Abschnitt 5.1.2. Neben dem Curie-Gesetz, welches besagt, dass die Polarisation mit sinkender Temperatur mit $1/T$ zunimmt, ändert sich die Amplitude auch mit der Korrelationszeiten-Verteilung. Diese wird zu tieferen Temperaturen breiter und sorgt für eine Abnahme der Amplitude, siehe Abbildung 5.3. Das Verhältnis der Verlustfaktoren $\tan(\delta)$ spiegelt also nur das Verhältnis des Dipolmoments der Gastmoleküle wieder, wenn die Peaks bei ähnlichen Temperaturen auftreten. Das DXN-Hydrat wurde als einziges System an der alten Chelsea-Apparatur gemessen, die eine maximale Auflösung von $\tan(\delta) \approx 10^{-3}$ hat.

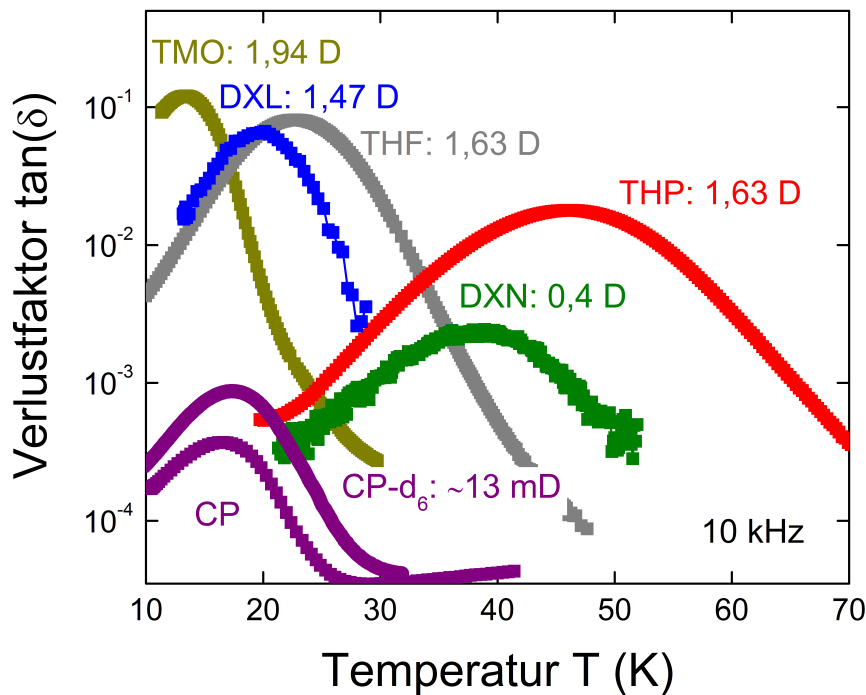


Abbildung 5.5.: Vergleich des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ der untersuchten Hydratsysteme bei einer Frequenz von 10 kHz. Die Peakamplitude korreliert mit dem Dipolmoment des Gastmoleküls, während die Peakposition hauptsächlich von dem Durchmesser der Gastmoleküle abhängt. Neben dem Dipolmoment haben auch die Verteilungsbreiten und die Peaktemperatur einen Einfluss auf die Amplitude.

Die Zeitkonstanten der Einzelmessungen für alle untersuchten Hydratsysteme sind in Abbildung 5.6 gesammelt. Für die Clathrat-Hydrate der Gastmoleküle TMO, THF und DXN herrscht gute Übereinstimmung mit Literatur ([Gou73] und [Gou75]) im Bezug auf Zeitskala

und Relaxationsstärke. Durch Anpassung mit einem Arrhenius-Gesetz, vergleiche Formel 5.2, wurden Aktivierungsenergien E_A bestimmt, welche für die Reorientierung der Gastmoleküle charakteristisch sind. Die Steigungen der linearen Anpassungen geben die Aktivierungsenergien wieder und sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Je größer ein Gastmolekül ist, desto langsamer reorientiert es und desto größer ist die Energie, die für diese Bewegung benötigt wird. Aktivierungsenergien der Gastdynamik können also als ein Maß für die Gast-Wirt-Wechselwirkung dienen. Die Aktivierungsenergien für die Dynamik der verschiedenen Gastmoleküle sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Sie liegen in der Größenordnung von 3 bis 8 kJ/mol und sind damit laut Referenz [Jef97] dem Bereich schwacher Wasserstoffbrückenbindungen mit $E = 4,2 \dots 16,8$ kJ/mol zuzuordnen. In Abschnitt 7 werden die Aktivierungsenergien, ermittelt aus mehreren experimentellen Methoden, mit dem Gastdurchmesser und dem Dipolmoment der Gäste in Verbindung gebracht.

Für das CP-Hydrat wurden nur die Messungen an teildeuterten Gastmolekülen CP-d₆ angepasst. Voruntersuchungen an protoniertem CP zeigten aufgrund einer besonders großen Heizrate von ± 2 K/min einen deutlichen Unterschied zwischen Heizen und Kühlen. Dies lässt auf einen Temperaturgradienten zwischen Sensor und Probe schließen, wobei die Proben temperatur dem Sensor hinterherhinkt.

Es fällt auf, dass das Cyclopentan-Hydrat eine relativ geringe Aktivierungsenergie von $E_A = (2,85 \pm 0,10)$ kJ/mol aufweist und für die Größe des Gastmoleküls verhältnismäßig schnell reorientiert. Allein aufgrund des Moleküldurchmessers würde man für das CP-Molekül größere Korrelationszeiten als für THF erwarten. Diese schnelle CP-Dynamik ist darauf zurückzuführen, dass CP das einzige Gastmolekül ohne Sauerstoffatom ist und somit keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. Die Wechselwirkung zwischen den nahezu unpolaren CP-Molekülen und den Wassermolekülen des Gitters ist deutlich geringer als für polare Gastmoleküle vergleichbarer Größe, wie zum Beispiel für THF.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass Gastmoleküle mit einem zweiten Sauerstoffatom (DXN und DXL) keine verlangsamte Gastdynamik zeigen. Die Wahrscheinlichkeit Wasserstoffbrücken zum Gitter auszubilden steigt also nicht mit einem zweiten Gast-Sauerstoffatom. Vielmehr verringert sich der Moleküldurchmesser, da ein Sauerstoffatom weniger Raum einnimmt, als eine CH₂-Gruppe. Daher reorientiert DXN schneller als THP und DXL schneller als THF, was sich in den damit verbundenen kleineren Aktivierungsenergien widerspiegelt.

Probe	Gastdurchmesser (\AA)	τ_0 (10^{-14} s)	E_A (kJ/mol)
THP-d ₄ · 17 H ₂ O	5,58	1,4	8,19 ± 0,17
CP-d ₆ · 17 H ₂ O	5,46	4,6	2,85 ± 0,10
DXN · 17 D ₂ O	5,35	2,7	6,47 ± 0,16
THF · 17 D ₂ O	5,21	2,6	4,00 ± 0,10
DXL · 17 D ₂ O	4,95	1,4	3,49 ± 0,15
TMO · 17 D ₂ O	4,78	2,4	2,42 ± 0,07

Tabelle 5.2.: Aktivierungsenergien E_A und inverse Anklopfrequenz τ_0 der Gastdynamik der untersuchten Hydrate. Die Arrhenius-Anpassungen der Messdaten sind als Linien in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Unsicherheit in τ_0 beträgt etwa 50 %. E_A wird als Maß für die Stärke der Gast-Wirt-Wechselwirkung verwendet. Mit Ausnahme von CP nimmt die Aktivierungsenergie zu kleineren Durchmessern, berechnet nach Edward [Edw70], der Gastmoleküle ab.

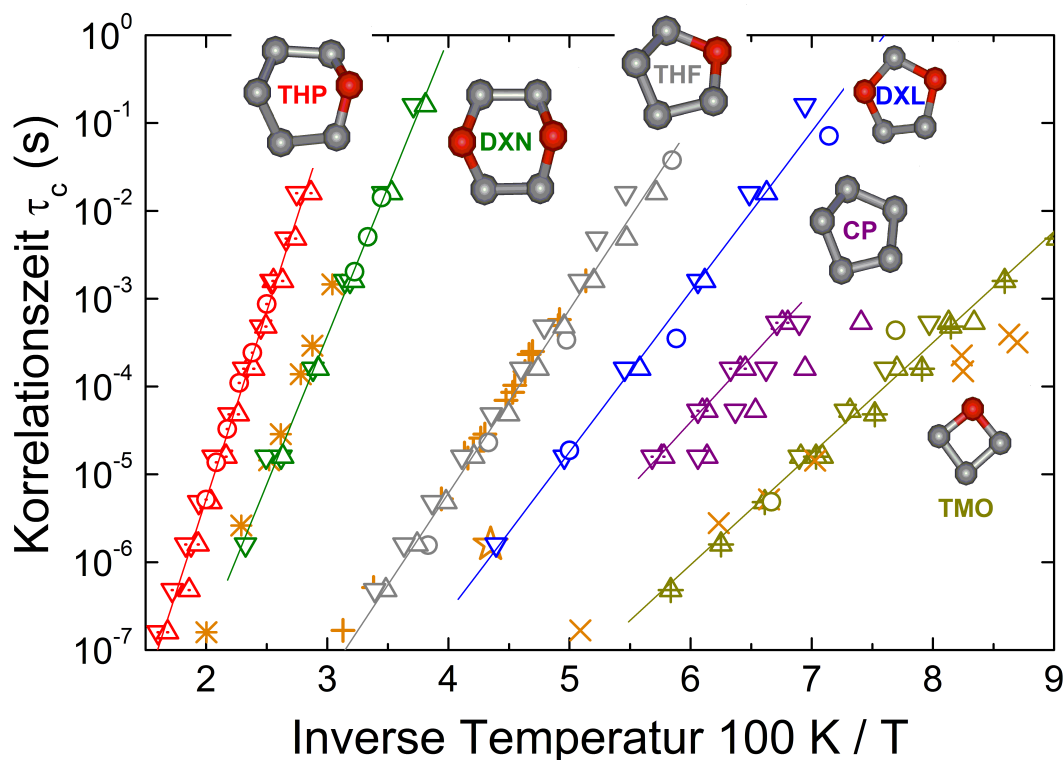


Abbildung 5.6.: Korrelationszeiten aus dielektrischen Messungen für alle untersuchten Hydratsysteme. Das größte Gastmolekül THP (rot) zeigt die längsten Zeitkonstanten und die größte Aktivierungsenergie mit $E_A = 8,2 \text{ kJ/mol}$. Das kleinste Gastmolekül TMO (dunkelgelb) zeigt die kürzesten Korrelationszeiten und die geringste Aktivierungsenergie mit $E_A = 2,2 \text{ kJ/mol}$. Die Gastmoleküle mit zwei Sauerstoffatomen DXN (grün) und DXL (blau) sind etwas kleiner als THP und THF (grau) und reorientieren daher schneller. Einzig die Zeitkonstanten von CP (violett) würde man allein aufgrund der Molekülgröße bei höheren Temperaturen links von THF erwarten. CP ist das einzige Gastmolekül ohne Sauerstoffatom und kann daher keine Wasserstoffbrücken ausbilden.

Dreiecke, deren Spitze nach oben zeigen, stehen für Zeitkonstanten, die aus Messungen beim Heizen bestimmt wurden. Für Messungen beim Kühlen zeigt die Spitze des Symbols nach unten. Typischerweise wurde die Temperatur mit $0,5 \text{ K/min}$ verändert. Kreise stehen für Zeitkonstanten, die aus Spektren bei konstanter Temperatur bestimmt wurden. Symbole mit einem Punkt in der Mitte bezeichnen Korrelationszeiten gemessen an gastdeuterten Substanzen (THP- d_4 und CP- d_6). Die gekreuzten Symbole beim TMO-Hydrat stehen für Zeitkonstanten einer Probe, die auch Hydrat-Kristalle der *sl*-Struktur enthält, siehe Kapitel A.5. Literaturdaten (orange) für DXN (Sternchen) aus Referenz [Gou75], für DXL (Stern) aus Referenz [Dav84], für THF (+) und für TMO (x) aus Referenz [Gou73] sind ebenfalls dargestellt. Die Linien sind Arrhenius-Anpassungen mit Gleichung 5.2 an die Daten.

5.1.2. Cyclopentan-Hydrat

Aufgrund des nahezu verschwindenden elektrischen Dipolmoments von Cyclopentan wurde das CP-Hydrat mit einer Kapazitätsmessbrücke im Frequenzbereich von 50 Hz bis 20 kHz untersucht. Außerdem müssen CP-Hydrat-Proben aufwendiger kristallisiert werden, da CP unpolar ist und sich nicht mit Wasser mischt. Daher wird das zuvor kristallisierte Pulver in die Probenzelle für die dielektrische Spektroskopie eingefüllt, siehe auch Kapitel 4.1. Der Plattenabstand der Probenzelle und die geometrische Kapazität C_0 sind daher nicht genau bekannt, sodass der dielektrische Verlust in jeder Messung über $\epsilon_\infty \approx 3,7$ abgeschätzt werden muss. Da ϵ_∞ hauptsächlich durch das Hydra-Gitter bestimmt wird, bestehen zwischen den verschiedenen Hydrat-Proben nur geringe Unterschiede und $\epsilon_\infty \approx 3,7$ hat sich im Laufe dieser Arbeit als guter Mittelwert herausgestellt, vergleiche auch Tabelle III in Referenz [Gou73]. Für den Vergleich der CP-Hydratmessungen unterschiedlich deuterierter Gäste werden daher anstatt der fehlerbehafteten Permittivitäten die Verlustfaktoren $\tan(\delta) = \epsilon''/\epsilon'$ angegeben, für welche die geometrische Kapazität C_0 von untergeordneter Bedeutung ist. Des Weiteren wird in diesem Abschnitt das elektrische Dipolmoment von CP-d₆ auf theoretischem Wege aus atomaren Bindungsmomenten abgeschätzt. Diese Methode hat sich in der Vergangenheit als gute Abschätzung erwiesen [Böh04]. Auf eine experimentelle Bestimmung des Dipolmoments wird aus oben genannten Gründen, und weil die Proben einen nicht zu vernachlässigen Eisanteil haben, verzichtet.

Aufgrund ihrer Molekülsymmetrie könnte man erwarten, dass sowohl Cyclopentan als auch 1,4-Dioxan kein permanentes elektrisches Dipolmoment μ besitzen. Das Gesamt-Dipolmoment ergibt sich aus der vektoriellen Addition der Einzel-Dipolmomente und verschwindet nur innerhalb der Ringebene dieser Gastmoleküle. Für die Sechser-Ringe Dioxan und Cyclohexan ist bekannt, dass sie auch in der sogenannten Sessel-Konformation vorliegen [Wib85], bei der ein Dipolmoment senkrecht zur Ringebene entsteht. Für 1,4-Dioxan ist dieses Moment mit $\mu(\text{DXN}) = 0,4 \text{ D}$ [McC63] recht groß.

Für Cyclopentan ragt jeweils eine der fünf CH₂-Gruppen aus der Ringebene heraus, siehe Abbildung 5.7, und sorgt somit für ein kleines permanentes Dipolmoment ($\mu(\text{CP}) \approx 10 \text{ mD}$). Die unterschiedlichen molekularen Konformationen sind für das CP-Molekül [Bes91] [Pou82] sehr ähnlich zu denen des THF-Moleküls [Gei69] [Sch95]. Des Weiteren wurde ein schneller Umklappprozess zwischen den Konformationen, das sogenannte *puckering*, festgestellt [Gei69] [Bes91]

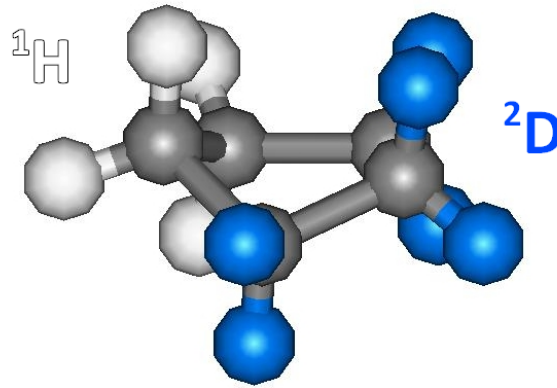


Abbildung 5.7.: Schematische Darstellung des teilweise deuterierte Cyclopentan-Moleküls. Unabhängig von der Deuterierung ragt eine CH_2 -Gruppe bzw. CD_2 -Gruppe (vorne) aus der Ringebene heraus und sorgt so für eine kleines permanentes Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene.

Auch durch die teilweise Ersetzung von Protonen durch Deuteronen kann in symmetrischen Molekülen ein permanentes Dipolmoment erzeugt werden. So besitzt das zur Hälfte deuterierte Methan-Molekül (CH_2D_2) ein Dipolmoment von 4,5 mD [Böh94]. Aus dieser Messung kann der Dipolmoment-Unterschied zwischen einer CH_2 -Gruppe und einer CD_2 -Gruppe abgeschätzt werden:

$$\mu(\text{CD}_2) - \mu(\text{CH}_2) = 4,5 \text{ mD.}$$

Hier wurde vernachlässigt, dass im Methan-Molekül beide Gruppen am gleichen Kohlenstoffatom sitzen, während im Cyclopentan-Molekül eigenständige CH_2 - und CD_2 -Gruppen existieren. Für das planare teildeuterierte Gastmolekül CP-d_6 lässt sich das induzierte Dipolmoment aus der Vektor-Summe der Einzel-Dipolmomente bestimmen. In guter Näherung sind die Winkel zwischen den CH_2 -Gruppen in Cyclopentan $\phi = 360^\circ/5 = 72^\circ$. Das Koordinatensystem wird so gewählt, dass die mittlere CD_2 -Gruppe in Richtung des resultierenden Dipolmoments zeigt und den Winkel 0° besitzt, siehe den roten Pfeil in Abbildung 5.8. Damit ergibt sich das Gesamt-Dipolmoment von CP-d_6 zu:

$$\begin{aligned} \mu(\text{CP-d}_6) &= \mu(\text{CD}_2) \cdot [\cos(0^\circ) + \cos(72^\circ) + \cos(288^\circ)] + \mu(\text{CH}_2) \cdot [\cos(144^\circ) + \cos(216^\circ)] \\ &= \mu(\text{CD}_2) \cdot 1,618 - \mu(\text{CH}_2) \cdot 1,618 \\ &= 1,618 \cdot [\mu(\text{CD}_2) - \mu(\text{CH}_2)] \\ &= 1,618 \cdot 4,5 \text{ mD} = 7,3 \text{ mD.} \end{aligned}$$

Der Anteil des Dipolmoments senkrecht zur Molekülebene bleibt an dieser Stelle unberücksichtigt.

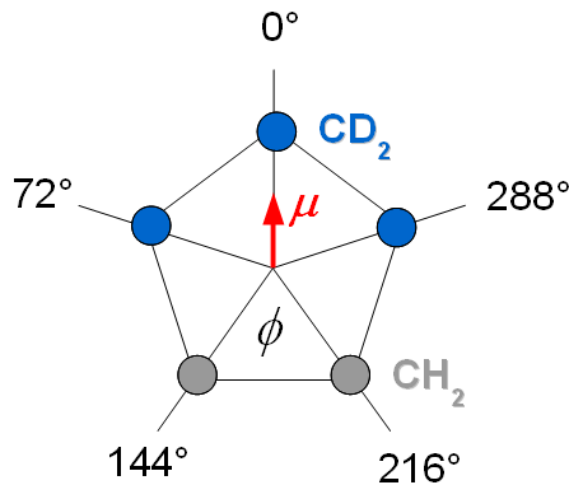


Abbildung 5.8.: Schematische Aufsicht des teildeutierten Cyclopentan-Moleküls zur Berechnung des induzierten Dipolmoments $\mu(\text{CP-d}_6)$. Blaue Kreise stellen CD_2 -Gruppen dar. Graue Kreise stehen für CH_2 -Gruppen. Der Winkel zwischen zwei benachbarten Gruppen beträgt $\phi = 72^\circ$. Das resultierende Dipolmoment (roter Pfeil) berechnet sich aus der Vektorsumme der Einzel-Dipolmomente und zeigt in Richtung der mittleren CD_2 -Gruppe. Es ergibt sich zu $\mu(\text{CP-d}_6) = 1,618 \cdot [\mu(\text{CD}_2) - \mu(\text{CH}_2)]$.

Smyth [Smy55] gibt als Dipolmoment-Unterschied einer CH- und einer CD-Bindung 10 mD an, siehe dazu auch [Böh90]. Der Dipolmoment-Unterschied zwischen einer CH_2 - und einer CD_2 -Gruppe lässt sich mit dieser Angabe aus dem Öffnungswinkel einer CH_2 -Gruppe bestimmen, der in guter Näherung mit dem Tetraederwinkel $\alpha_{\text{tetra}} = 109,4^\circ$ identifiziert werden kann. Mit dieser Abschätzung ergibt sich der Dipolmoment-Unterschied zu

$$\mu(\text{CD}_2) - \mu(\text{CH}_2) = 2 \cos(109,4^\circ/2) \cdot 10 \text{ mD} = 11,6 \text{ mD}.$$

Das Gesamt-Dipolmoment des planaren, teildeutierten CP-d_6 ergibt sich auf diesem Wege zu:

$$\mu(\text{CP-d}_6) = 1,618 \cdot 11,6 \text{ mD} = 18,8 \text{ mD}.$$

Dieser Wert ist etwas größer als derjenige, welcher den experimentell bestimmten Wert des elektrischen Dipolmoments von CH_2D_2 nutzt. Dennoch liefern beide Abschätzungen Werte in derselben Größenordnung. Der Unterschied dieser beiden Rechnungen gibt in etwa die Unsicherheit dieser Bindungsmoment-Abschätzung an und führt somit zu

$$\mu(\text{CP-d}_6) = (13 \pm 6) \text{ mD}.$$

In Abbildung 5.9 sind die Verlustfaktoren $\tan(\delta)$ von CP-d_6 und protoniertem CP-d_0 , gemessen mit einer Andeen Hagerling-Kapazitätsmessbrücke, gezeigt. Nur mit diesem Aufbau konnte die benötigte Messgenauigkeit von $\tan(\delta) \approx 10^{-5}$ erreicht werden. Allerdings steht nur ein begrenzter Frequenzbereich zur Verfügung. Es wurden Messungen beim Kühlen und Heizen jeweils für die vier Frequenzen 10 kHz, 3 kHz, 1 kHz und 300 Hz aufgenommen.

Die Messungen wurden bei einer Heizrate von $\frac{dT}{dt} = +0,2 \text{ K/min}$ für Clathrat-Hydrate der Gastmoleküle CP-d₆ und $\frac{dT}{dt} = +2 \text{ K/min}$ für protoniertes CP-d₀ durchgeführt. Aufgrund der hohen Heizrate traten größere Unterschiede zwischen Heizen und Kühlen für das protonierte CP-Hydrat auf, da die Proben-temperatur der Sensor-Temperatur hinterherhinkt. Dies ist auch an den Zeitkonstanten in Abbildung 5.6 ersichtlich. Das kleinere Dipolmoment des protonierten CP-d₀ spiegelt sich in der geringeren Peakamplitude wieder.

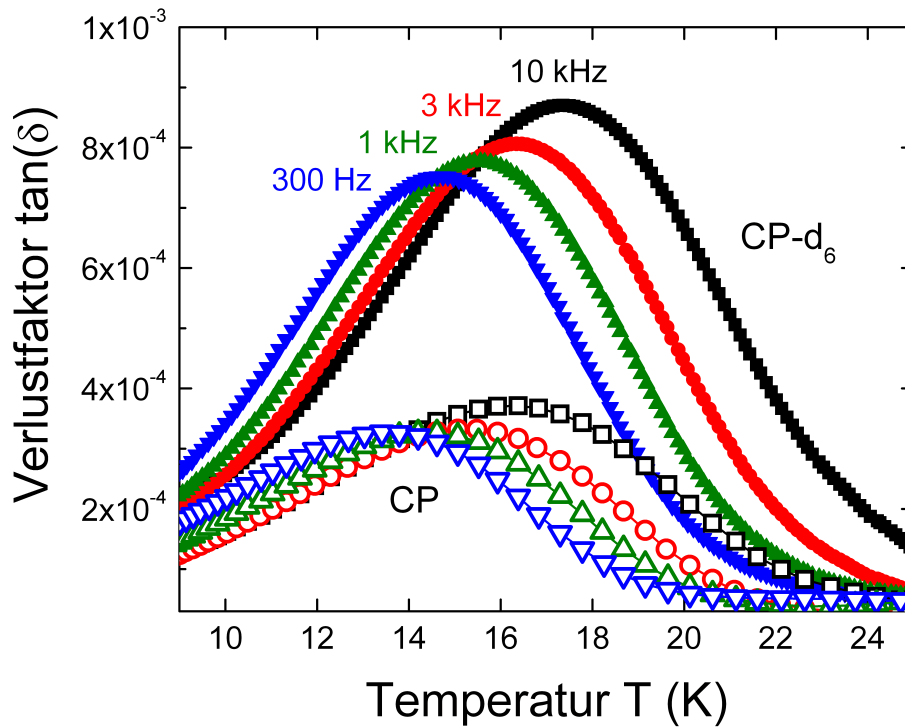


Abbildung 5.9.: Verlustfaktor $\tan(\delta)$ für CP-d₆ (gefüllte Symbole) und protoniertes CP (offene Symbole). CP-d₆ · 17 H₂O wurde mit einer Heizrate von +0,5 K/min gemessen, CP · 17 D₂O mit einer großen Heizrate von +2 K/min. Durch diesen Unterschied der Heizrate sind die geringeren Temperaturen der Peaks für protoniertes CP zu erklären, da die Proben-temperatur der Temperatur des Sensors hinterherhinkt. Aus dem Vergleich der Peakamplituden lässt sich auf das Verhältnis der Dipolmomente schließen. Durch Rechnung ergibt sich $\mu(\text{CP-d}_6) = (13 \pm 6) \text{ mD}$ und das um einen Faktor 2,4 kleinere Dipolmoment von protoniertem CP als $\mu(\text{CP}) = (9 \pm 4) \text{ mD}$

Der Peak des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ von protoniertem CP-d₀ ist ungefähr einen Faktor 2,4 kleiner als der von teildeutertem CP-d₆. Aus dieser Messung lässt sich das Dipolmoment von protoniertem CP-d₀ über

$$\frac{\Delta\epsilon(\text{CP-d}_0)}{\Delta\epsilon(\text{CP-d}_6)} = \frac{\mu^2(\text{CP-d}_0)}{\mu^2(\text{CP-d}_6)} \approx \frac{1}{2,4} \quad (5.3)$$

abschätzen. Somit ergibt sich $\mu(\text{CP-d}_0) \approx \mu(\text{CP-d}_6)/\sqrt{(2,4)} = (9 \pm 4) \text{ mD}$. Für diese Berechnung wird angenommen, dass die spektrale Breite und die Peaktemperatur für beide

CP-Moleküle identisch ist. Die Wurzel des Verhältnisses muss verwendet werden, da das Dipolmoment quadratisch in die Relaxationsstärke eingeht [Kre04]:

$$\Delta\epsilon = \frac{n\mu^2}{3\epsilon_0 k_B T}. \quad (5.4)$$

Hierbei bezeichnet n die Dipoldichte, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und k_B die Boltzmann-Konstante. Des Weiteren zeigt dieser Vergleich, dass der nicht planare Anteil des Dipolmoments von CP-d₆ geringer ist, als der Anteil, der durch die Teildeuterierung entsteht. Natürlich besitzt auch das teildeuterierte CP-Moleküle ein Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene. Dieses ist aber etwa einen Faktor 1,4 kleiner und ändert nichts an der Größenordnung dieser Abschätzung.

5.2. Deuteronen-NMR

Mithilfe der Kernspinresonanz (NMR) an Deuteronen kann die Gastdynamik über einen sehr großen dynamischen Bereich von Nanosekunden bis Sekunden untersucht werden. Dabei werden Moleküle gezielt isotonenmarkiert, das heißt mit Deuteronen angereichert, und selektiv untersucht, sodass nur Deuteronen zum Messsignal beitragen. Aus Unterschieden in der Gastdynamik der verschiedenen Clathrat-Hydrate kann auf die Wechselwirkung zwischen Gastmolekülen und Hydratgitter geschlossen werden. Die untersuchten Gastmoleküle und einige wichtige Parameter sind in Tabelle 5.1 angegeben. Beispielhaft wird im Folgenden immer die Auswertung zuerst am THP-Hydrat vorgestellt und dann mit den Ergebnissen der anderen untersuchten Hydrat-Systeme verglichen.

5.2.1. Linienformanalyse

Anhand der Linienform lassen sich charakteristische dynamische Bereiche und unterschiedliche Sprunggeometrien voneinander unterscheiden. Im Folgenden wird auf die charakteristische Linienform der Gastmoleküle in Clathrat-Hydraten der sII-Struktur eingegangen und der Einfluss des Käfigs auf die Gastdynamik aufgezeigt.

Unter Verwendung der Festkörper-Echo-Pulsfolge, siehe Abschnitt 3.3.1, werden Deuteronen-Spektren mit Pulsabständen von $\Delta = 30 \mu\text{s}$ aufgenommen. Diese werden symmetrisiert und auf ihr Maximum normiert und für unterschiedliche Temperaturen verglichen. Für THP-d₄ · 17 H₂O sind die Spektren in Abbildung 5.10 gezeigt. Für die übrigen untersuchten Clathrat-Hydrate sind die Spektren im Anhang A.1 dargestellt. Für tiefe Temperaturen kann im statischen Grenzfall auf die Kenngrößen des EFG-Tensors im Hauptachsensystem geschlossen werden. Aus dem Spektrum bei 26 K ergeben sich beim THP-Hydrat für die CD-Bindungen:

$$\delta_Q = 2\pi \cdot (125 \pm 5) \text{ kHz} \quad (5.5)$$

$$\eta = 0,10 \pm 0,05. \quad (5.6)$$

Die Deuteronen-Spektren werden also durch die Quadrupol-Wechselwirkung dominiert. Mit steigender Temperatur nimmt die Dynamik der Gäste zu und Zwei-Phasen-Spektren bestimmen den Bereich der Linienformänderung. Für das THP-Hydrat sind bei 55 K der schnelle und langsame spektrale Anteil gleich groß und ein Minimum in der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist nachzuweisen, siehe Abbildung 5.19. Für höhere Temperaturen misst man dynamisch verschmälerte Spektren, die für den Sprungprozess charakteristisch sind. Für die hier untersuchten Hydrate, wie auch für THF [Dav78] [Bac01] [Now09], sind in diesem Temperaturbereich Gauß-Spektren charakteristisch. Diese für den schnellen Grenzfall unüblich breiten Spektren ergeben sich durch die Wechselwirkung mit dem Gitter [Now09]. Jedes Gastmolekül nimmt nur wenige im Orientierungen im Clathrat-Käfig ein. Diese Vorzugsorientierungen sind durch das elektrostatische Potential des Gitters beeinflusst. Mit zunehmender Temperatur nimmt die spektrale Breite dieser Gauß-Spektren ab, da das Störpotential der Käfige gegenüber den thermischen Fluktuationen an Gewicht verliert. Die Spektren werden mit Gaußkurven, siehe Formel 5.7, angepasst und die spektrale Breite σ für unterschiedliche Temperaturen

bestimmt.

$$S(\omega) = S_{off} + A \cdot \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.7)$$

Hierbei stehen die Parameter S_{off} und A für Offset und Amplitude. ω_0 berücksichtigt die Off-Resonanz und σ ist die Standardabweichung, welche die Breite des Gauß-Spektrums beschreibt.

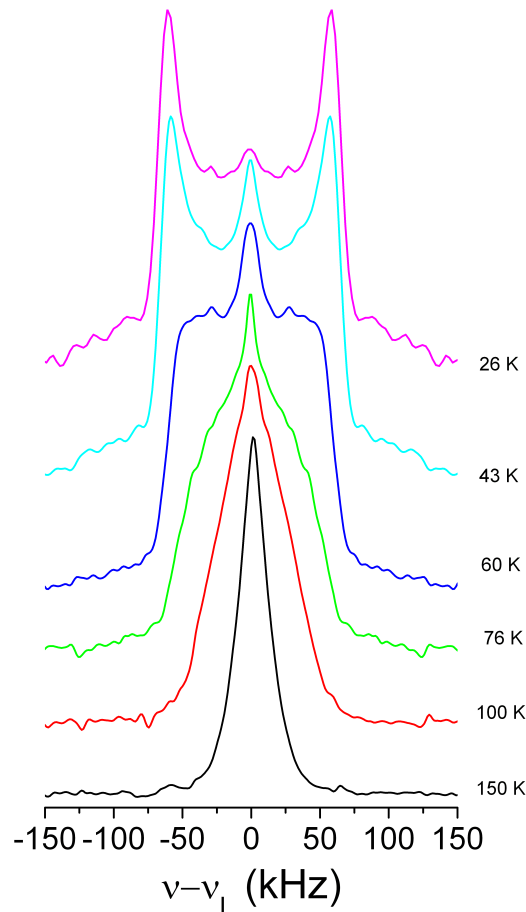


Abbildung 5.10.: Symmetrisierte und aufs Maximum normierte Deuteronen-Spektren von $\text{THP-d}_4 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$, gemessen mit Festkörper-Echos bei einem Pulsabstand $\Delta = 30 \mu\text{s}$ für verschiedene Temperaturen. Bei 26 K lässt sich das starre Pake-Spektrum mit einer Quadrupol-Kopplung von $\delta_Q = 2\pi \cdot 125 \text{ kHz}$ und $\eta = 0,1$ beschreiben. Zu höheren Temperaturen sind Zwei-Phasen-Spektren zu erkennen. Bei 55 K sind langsamer und schneller Anteil des Spektrums in etwa gleich groß, was durch ein Minimum in T_2 begleitet wird, siehe Abbildung 5.19. Für Temperaturen oberhalb von 100 K werden bewegungsverschmälerte gaußartige Spektren nachgewiesen. Durch Anpassung mit Formel 5.7 lässt sich spektrale Breite bei 150 K zu $\sigma/2\pi = 12,4 \text{ kHz}$ bestimmen.

Für tiefe Temperaturen lässt sich die spektrale Breite aus der Kopplungskonstante des Pake-Spektrums durch $\sigma = \delta_Q/\sqrt{5} \approx 2\pi \cdot 56 \text{ kHz}$ berechnen [Böh08]. Dieser Wert stimmt mit den

durch Anpassung bestimmten Werten von $\sigma_{RL} \approx 2\pi \cdot 53$ kHz gut überein. Der Index RL steht dabei für *rigid lattice*.

Zusätzlich wurde das zweite Moment $M_2 = \sigma^2$ numerisch bestimmt, da sich die Spektren im Bereich des T_2 -Minimums weder durch eine Gauß-Anpassung noch durch ein starres Spektrum hinreichend beschreiben lassen. Hierbei führt das geringe Signal zu Rausch-Verhältnis zu nicht zu vernachlässigbaren numerischen Unsicherheiten. Das zweite Moment einer Funktion $S(\omega)$ lässt sich wie folgt berechnen [Now10]:

$$M_2 = \frac{\int S(\omega)\omega^2 \cdot d\omega}{\int d\omega} \quad (5.8)$$

$$\approx \sum_i \frac{1}{2}(S_i + S_{i+1})\bar{\nu}^2 \cdot \Delta\nu. \quad (5.9)$$

Die zweite Zeile entspricht der numerischen Umsetzung der Integration, wobei S_i der Beitrag des bereits normierten Spektrums bei der Frequenz ν_i darstellt. Weiterhin gilt $\bar{\nu} = (\nu_i + \nu_{i+1})/2$ und $\Delta\nu = \nu_i - \nu_{i+1}$. Bei der Auswertung wurden nur spektralen Beiträge der Frequenzen $\nu_i \leq \pm 150$ kHz berücksichtigt, um den Einfluss des Rauschens gering zu halten. Die ausgewerteten zweiten Momente der Spektren $\sigma = \sqrt{M_2}$ sind als gekreuzte offene Symbole mit Angabe der Unsicherheit für das CP- und DXL-Hydrat in Abbildung 5.11 eingetragen. Für alle untersuchten Hydrat-Proben ist $\sigma(T)$ in Abbildung 5.11 dargestellt. Die spektrale Breite beginnt bei tiefen Temperaturen bei der Standardabweichung des statischen Spektrums σ_{RL} und verringert sich dann mit steigender Temperatur. Für das größte Gastmolekül THP (rot), mit $d_{THP} = 5,58$ Å berechnet nach [Edw70], ist die Standardabweichung der Spektren am größten und der statische Wert von $\sigma_{RL}/2\pi = 52$ kHz wird schon bei $T_{onset} \approx 51$ K erreicht. Selbst bei 150 K haben die Spektren für THP noch eine Linienbreite von $\sigma_p/2\pi = 12,4$ kHz. Für die kleineren Gastmoleküle reicht dagegen weniger thermische Energie aus, um dynamisch verschmälerte Spektren zu erzeugen. Für das kleinste Gastmolekül DXL (blau), mit $d_{DXL} = 4,95$ Å, ist die Linienbreite schon bei 102 K auf $\sigma_p/2\pi = 5,3$ kHz gesunken und das statische Limit wird erst bei $T_{onset} \approx 18$ K erreicht. Für alle untersuchten Clathrat-Hydrate herrscht eine recht gute Übereinstimmung zwischen der Temperatur des T_2 -Minimums und T_{onset} , vergleiche Abbildung 5.11.

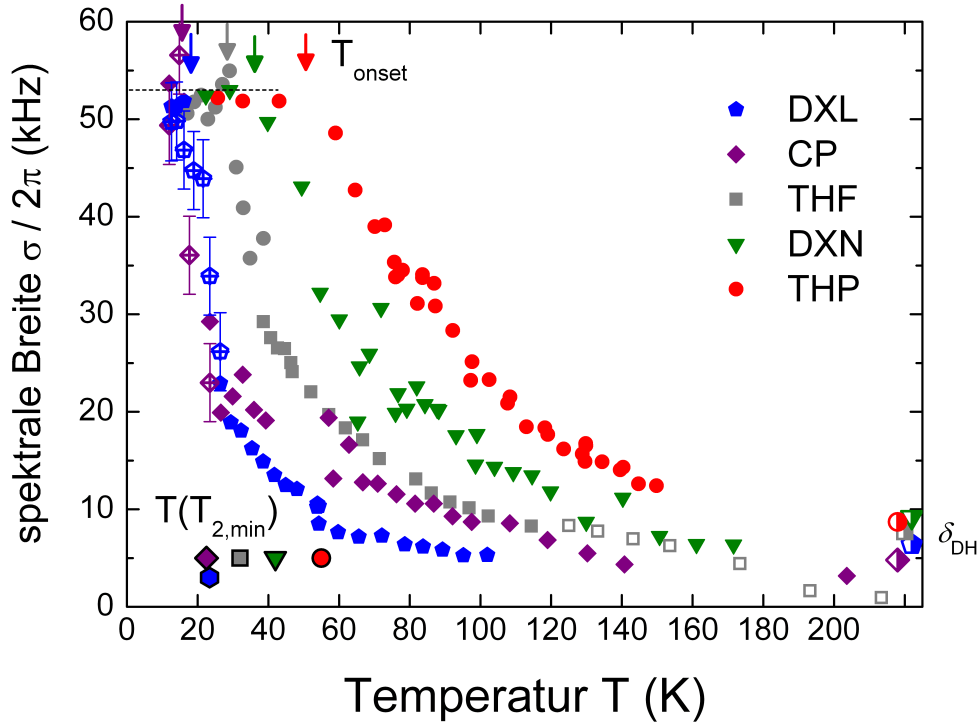


Abbildung 5.11.: Spektrale Breite (Standardabweichung) der Deuteronen-Spektren für die untersuchten Clathrat-Hydrate. Der Pulsabstand des Solid-Echo-Experiments ist $\Delta = 30 \mu\text{s}$, außer für CP, bei dem mit $\Delta = 20 \mu\text{s}$ gemessen wurde. Mittels Gleichung 5.9 wurde das zweite Moment der Spektren ausgewertet und für das DXL- und CP-Hydrat als gekreuzte offene Symbole eingetragen. Für THF wurden die Daten [Now09] (gefüllte Symbole) und [Bac01] (offene Symbole) entnommen. Aus der Linienbreite, zum Beispiel bei 80 K, lässt sich eine Rangordnung der Gast-Wirt-Wechselwirkung festlegen: $\text{THP} > \text{DXN} > \text{THF} > \text{CP} > \text{DXL}$. Aus dem Plateauwert der Spektrenbreite bei hohen Temperaturen lässt sich auf die Stärke des Käfigpotentials schließen, das die Gastmoleküle spüren. Die gestrichelte Linie zeigt den statischen Wert $\sigma_{RL}/2\pi \approx 53 \text{ kHz}$ an. Die Onset-Temperaturen der Bewegungsverschmälerung T_{onset} sind als Pfeile und die Temperaturen der T_2 -Minima als schwarz umrandete Symbole eingetragen. Die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplungsstärke δ_{DH} (halb gefüllte Symbole) liegt der selben Größenordnung wie σ_p .

In Abbildung 5.12 ist die spektralen Breiten der Deuteronen-Spektren für alle untersuchten Hydrate gegenüber der Korrelationszeit τ_c der Gastmoleküle aufgetragen. Dazu wurde die Temperatur mit den Arrhenius-Anpassungen aus der dielektrischen Spektroskopie aus Kapitel 5.1 in Korrelationszeiten umgerechnet. In dieser Darstellung erkennt man sehr gut, dass die spektrale Breite weitgehend durch die Mobilität der Gastmoleküle bestimmt wird. Das THP-Hydrat besitzt weiterhin eine leicht größere Steigung $\frac{d\sigma}{d\log(\tau_c)}$ als die übrigen Clathrat-Hydrate und das DXL-Hydrat zeigt im Vergleich sehr schmale Spektren. Dies unterstreicht den Einfluss des Gitters auf die Gastdynamik. Das THP-Molekül spürt das Käfigpotential am stärksten, was zu einer besonders anisotropen Bewegung und breiten ^2H -Spektren führt. Die kleineren Gastmoleküle, wie zum Beispiel DXL, reorientieren im Vergleich deutlich stärker isotrop, da

sie in ihrer Reorientierung weniger durch das Käfigpotential beeinflusst sind.

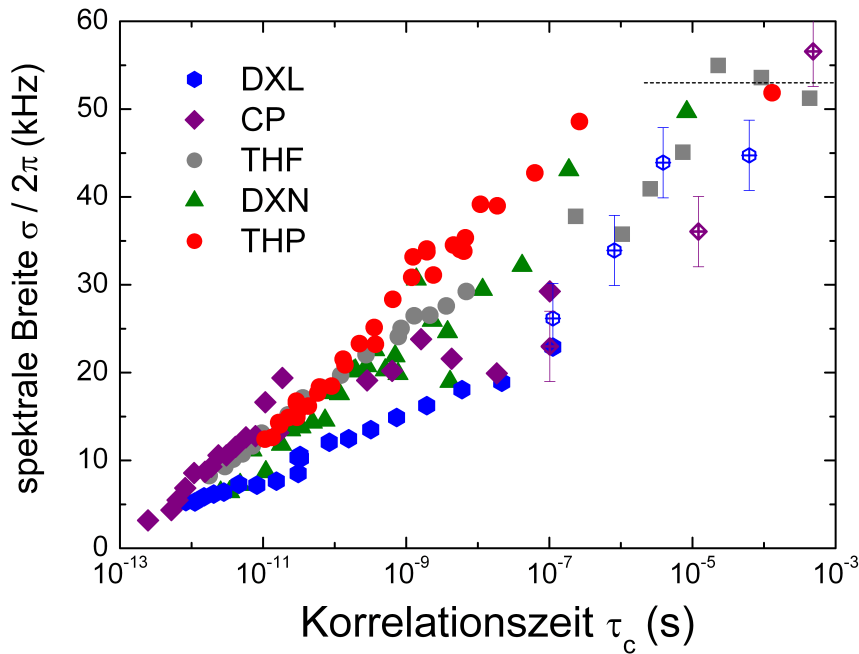


Abbildung 5.12.: Spektrale Breite (Standardabweichung) der Deuteronen-Spektren für die untersuchten Clathrat-Hydrate. Offene gekreuzte Symbole stehen für Spektren, deren zweites Moment mittels Gleichung 5.9 ausgewertet wurden. Die spektrale Breite hängt in erster Linie von der Korrelationszeit des Gastmoleküls ab. Mit den Arrhenius-Gesetzen aus Kapitel 5.1 wurden die Temperaturen in Korrelationszeiten umgerechnet. Der Pulsabstand ist $\Delta = 30 \mu\text{s}$ außer für das CP-Hydrat, bei dem mit $\Delta = 20 \mu\text{s}$ gemessen wurde. Für THF wurden die Daten Referenz [Now09] entnommen. Die gestrichelte Linie zeigt den statischen Wert $\sigma_{RL}/2\pi \approx 53 \text{ kHz}$ an.

Nach Waugh und Fedin lässt sich aus der Temperatur T_{onset} , bei welcher die Bewegungsver schmäl erung der Spektren beginnt, die Aktivierungsenergie dieser Dynamik abschätzen [Wau63] [Böh07]:

$$E_A = 0,156 \cdot T_{onset} \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}}. \quad (5.10)$$

Die Onset-Temperaturen T_{onset} ergibt sich aus dem Schnittpunkt einer Konstanten bei tiefen Temperaturen und einer gedachten Gerade durch die ersten Punkte, bei denen Bewegungsver schmäl erung eintritt, für alle Hydrat-Systeme ausgelesen, vergleiche Abbildung 5.11. Mit Formel 5.10 wurden die Aktivierungsenergien berechnet, die in Tabelle 5.3 angegeben sind. In Abschnitt 7.3 werden die Aktivierungsenergien, bestimmt durch unterschiedliche experimentell Methoden, miteinander verglichen.

Für das THF-Hydrat wurde gezeigt, dass der Plateauwert der spektralen Breite von $\sigma_p/2\pi = 8,3 \text{ kHz}$ bei 125 K erst durch die einsetzende Dynamik der Käfig-Wassermoleküle bei ca. 200 K erneut abgesenkt wird [Bac01]. Aus diesem Plateauwert σ_p lässt sich auf die Stärke der

Wechselwirkung zwischen Gast und Gitter schließen und ein mittlerer Verzerrungswinkel α berechnen, der die Abweichung der Gäste von den Orientierungen oktaedrischer Symmetrie im Käfig beschreibt [Now09]:

$$\alpha = 1,67 \cdot \sigma_p / 2\pi \text{ (}^\circ/\text{kHz)}. \quad (5.11)$$

Durch die oktaedrische Symmetrie der Käfige würde sich der EFG-Tensor im schnellen Grenzfalle für die möglichen Gast-Orientierungen im Käfig zu Null mitteln, wenn der Käfig nicht ein verzerrendes Potential auf die Gäste ausüben würde. Dadurch werden die Positionen kubischer Symmetrie im Mittel um den Verzerrungswinkel α verändert [Now09]. Die berechneten Verzerrungswinkel sind in Tabelle 5.3 angegeben.

Es stellt sich heraus, dass die Kopplungsstärken δ_{DH} der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, siehe Abschnitt 5.2.2, in der gleichen Größenordnung liegen wie die Plateau-Linienbreite $\sigma_p \approx \delta_{DH}$ der Spektren, vergleiche Abbildung 5.11. Man könnte daraus schließen, dass die Gäste zu hohen Temperaturen isotrop reorientieren und die Gauß-Spektren nicht mehr durch die Quadrupol-Wechselwirkung, sondern durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominiert werden.

Dieser Schluss ist allerdings aus mehreren Gründen nicht haltbar. Zum Einen unterscheiden sich die Temperatur des T_1 -Minimums und des Plateaus der Linienbreiten stark voneinander und im Allgemeinen gilt $\sigma \cdot \sqrt{5} \approx \delta$ [Böh08]. Zum Anderen haben Experimente am perdeuterten THF-Hydrat bewiesen, dass die Linienbreite nicht durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Gast und Käfig dominiert sein kann [Now09].

Da sich die Plateauwerte σ_p nicht für alle Clathrat-Hydrate eindeutig ergeben, ist die Berechnung des Verzerrungswinkels α eine grobe Abschätzung. Besonders für das THP-Hydrat sind die Unsicherheiten groß, da der Plateauwert bei 150 K noch nicht vollständig erreicht ist und die spektrale Breite weiterhin abnimmt. Für das CP-Hydrat erschwert ab 140 K ein zusätzlicher Lorentzbeitrag der Spektren die Auswertung, siehe Abbildung A.1 im Anhang. Der Trend der Plateauwerte σ_p für die untersuchten Gäste ist trotz Unsicherheiten signifikant. Somit lässt sich aus den Spektren ein Zusammenhang zwischen Größe des Gastmoleküls und der Stärke der Gast-Wirt-Wechselwirkung ablesen. Je größer ein Gastmolekül ist, desto stärker ist der Einfluss des Käfigs auf die Gastbewegung und desto größer ist auch der Grad der Anisotropie der Gast-Dynamik. Eine Ausnahme bildet das CP-Molekül, das für seine Größe vergleichsweise schmale Spektren besitzt.

Probe	T_{onset} (K)	E_A (kJ/mol)	T_p (K)	$\sigma_p/2\pi$ (kHz)	α ($^\circ$)
THP-d ₄ · 17 H ₂ O	51 ± 4	7,9 ± 0,6	150	12,4	21
CP-d ₆ · 17 H ₂ O	15 ± 2	2,3 ± 0,2	114	4,4	7
DXN-d ₈ · 17 H ₂ O	36 ± 3	5,7 ± 0,5	151	7,3	12
THF-d ₈ · 17 H ₂ O	29 ± 3	4,5 ± 0,4	141	8,3	14
DXL-d ₂ · 17 H ₂ O	18 ± 3	2,8 ± 0,5	102	5,3	9

Tabelle 5.3.: Auswertung der Deuteronen-Spektren der untersuchten Clathrat-Hydrate. Die Proben sind nach abnehmenden Durchmesser der Gastmoleküle sortiert. Die Aktivierungsenergie E_A wurde aus der Onset-Temperatur T_{onset} mit Formel 5.10 berechnet. Der Plateauwert der Standardabweichung σ_p gibt Aufschluss über den mittleren Verzerrungswinkel α , um den die Gäste durch das Käfigpotential von ihren symmetrischen Orientierungen ausgelenkt werden. Der Wert für THF und die Formel der Winkelberechnung 5.11 wurden Referenz [Now09] entnommen. Die Unsicherheiten dieser Auswertung sind mit ca. 20% groß, da nicht eindeutig ist, bei welcher Plateau-Temperatur T_p σ_p abgelesen werden muss. Für THP ist der Plateauwert auch bei 150 K vermutlich noch nicht erreicht.

5.2.2. Spin-Gitter-Relaxation

Die Gastdynamik kann durch die Messung der Deuteron-Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 untersucht werden. Einerseits ist es möglich an den deuterierten Gastmolekülen selbst zu messen und andererseits kann die Gastdynamik indirekt über das deuterierte Clathrat-Gitter nachgewiesen werden. Dies wird durch die Analyse der zwei Proben-Kategorien $Gast-d_x \cdot 17 H_2O$ und $Gast-d_0 \cdot 17 D_2O$, die im Folgenden als gastdeuteriert und gitterdeuteriert bezeichnet werden, umgesetzt. Zunächst wird das Verfahren am Beispiel des THP-Hydrats erläutert und anschließend werden die Ergebnisse aller Messungen der untersuchten Clathrat-Hydrate miteinander verglichen. Unter Verwendung der Festkörperecho-Pulsfolge, siehe Kapitel 3.3.1, wird der Aufbau der longitudinalen Magnetisierung in Abhängigkeit von der Wartezeit t_w aufgezeichnet und mit folgender Funktion angepasst:

$$M(t) = M_0 + (M_{off} - M_0) \exp \left[- \left(\frac{t_w}{T_1} \right)^{1-\nu} \right]. \quad (5.12)$$

Hierbei bezeichnet M_0 die Gleichgewichtsmagnetisierung, M_{off} den Offset und ν den Streckungsparameter, der ein Maß für die Abweichung von monoexponentieller Relaxation darstellt. Magnetisierungskurven des gastdeuterierten Hydrats sind beispielhaft in Abbildung 5.13 für mehrere Temperaturen gezeigt.

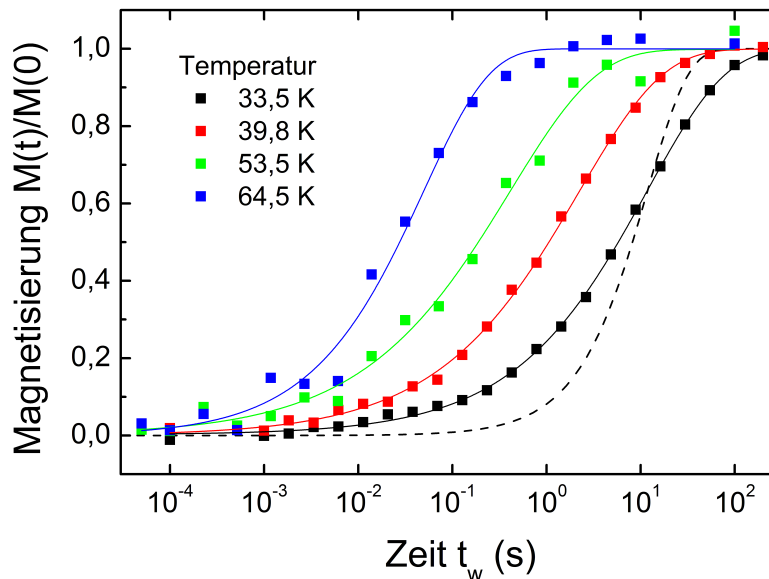


Abbildung 5.13.: Normierte Magnetisierungskurven von $THP-d_4 \cdot 17 H_2O$ gemessen mit Festkörper-Echos für verschiedene Temperaturen. Die Linien sind Anpassungen mit Formel 5.12 zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Die gestrichelte Kurve stellt einen monoexponentiellen Magnetisierungsaufbau für 33,5 K mit gleichem T_1 dar und verdeutlicht den gestreckt exponentiellen Charakter der Messkurven. Mit steigender Temperatur sinkt T_1 .

Typischerweise werden Verteilungen von Relaxationsraten durch die Angabe der mittleren

T_1 -Raten $1/\langle T_1 \rangle$ beschrieben. Diese können aus den Anpassungen mit

$$\frac{1}{\langle T_1 \rangle} = \frac{1}{T_1} \frac{1 - \nu}{\Gamma(1/(1 - \nu))} \quad (5.13)$$

bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um ein Zeitmittel. In dieser Arbeit wurden auch die Ratenmittelwerte der Spin-Gitter-Relaxationszeit untersucht. Dazu wurde, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, die Anfangssteigung der Magnetisierung $\Phi(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0}$ mit

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = -\langle T_1^{-1} \rangle. \quad (5.14)$$

für kurze Zeiten $t \ll T_1$ gemessen. Die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 wird zusätzlich bei der gleichen Temperatur über eine normales T_1 -Experiment bestimmt. In Abbildung 5.14 sind Beispielpuren für THP-d₄ · 17 H₂O gezeigt. Für Temperaturen oberhalb von 50 K wurde bis $t_w = 0,01$ s gemessen. Für Temperaturen unterhalb von 50 K ist T_1 länger und Daten wurden bis $t_w = 0,1$ s aufgenommen, siehe den Einschub in Abbildung 5.14. Die Einschränkung des Anpassungsbereichs auf den linearen Anteil der Anfangssteigung ist nicht immer eindeutig und führt zu Unsicherheiten in $\langle T_1^{-1} \rangle$ von bis zu 50 %. Zusätzlich zeigt der Magnetisierungsaufbau bei 31 K Hinweise auf ein bimodales T_1 , wie es auch für THF nachgewiesen wurde [Now09], was die Auswertung erschwert. In Abbildung 5.13 ist dies andeutungsweise bei 33,5 K (schwarz) an einem Plateau der Magnetisierung bei $t_w = 10^{-1}$ s zu erkennen.

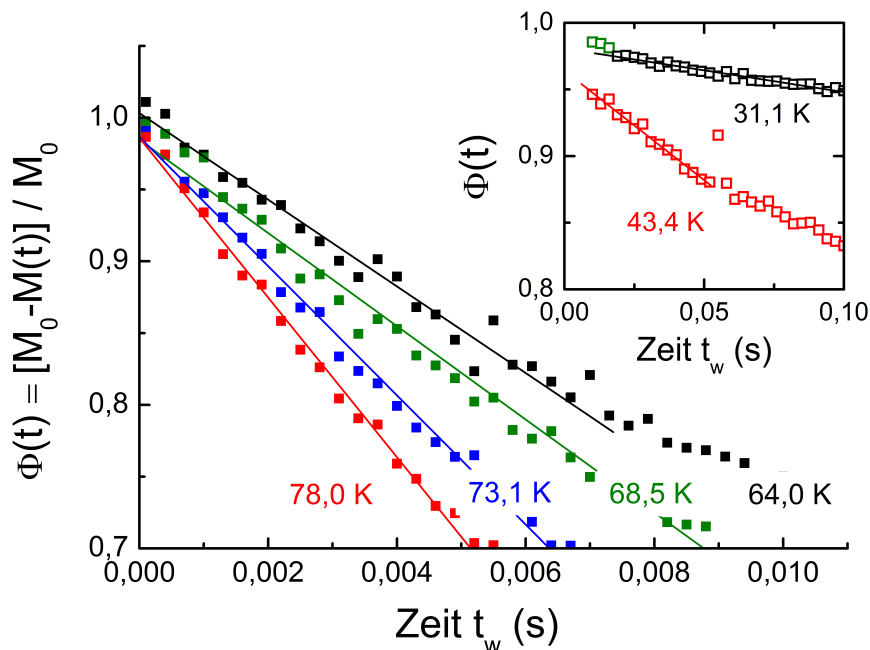


Abbildung 5.14.: Auswertung der Anfangssteigung der Magnetisierungskurven $\Phi(t)$ zur Bestimmung des Ratenmittels $\langle T_1^{-1} \rangle$ der Spin-Gitter-Relaxation. Unsicherheiten entstehen durch die Auswahl des Anpassungsbereichs und bei 31 K durch einen zweiten schnelleren Relaxationsprozess (grüne Symbole im Einschub).

In Abbildung 5.15 sind die T_1 -Raten von $\text{THP-d}_4 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ (gefüllte Symbole) und $\text{THP} \cdot 17 \text{ D}_2\text{O}$ (offene Symbole) temperaturabhängig dargestellt. Für beide Proben ist ein Ratenmaximum bei ungefähr 94 K zu erkennen. In diesem Temperaturbereich wird also auch die Spin-Gitter-Relaxation des Hydrat-Gitters durch die Gastdynamik dominiert. Bei der Temperatur des Maximums kann auf die T_1 -wirksame Korrelationszeit über $\omega\tau_c \approx 0,52$ geschlossen werden, vergleiche Formel 3.25 und Abschnitt A.3. Bei einer Larmor-Frequenz von $\omega = 2\pi \cdot 55,55 \text{ MHz}$ ergibt sich die Korrelationszeit für das THP-Molekül im großen Käfig der sII-Hydrat-Struktur zu $\tau_c(94 \text{ K}) = (1,5 \pm 0,1) \text{ ns}$.

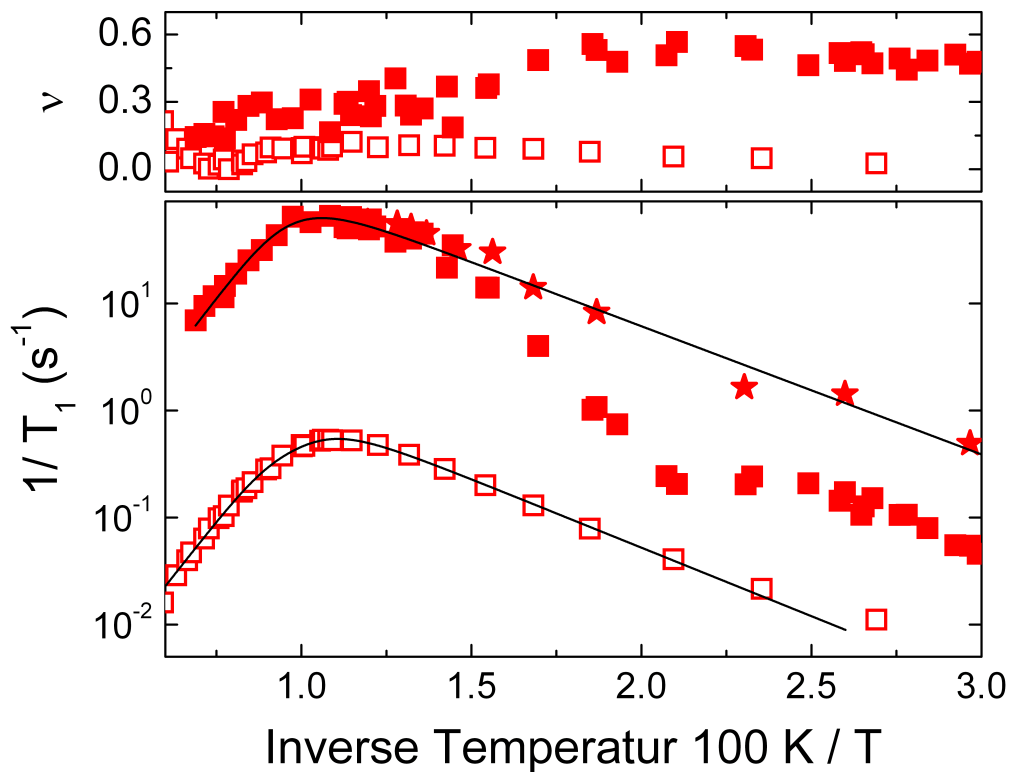


Abbildung 5.15.: Mittlere Spin-Gitter-Relaxationsraten von $\text{THP-d}_4 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ (gefüllte Symbole) und $\text{THP} \cdot 17 \text{ D}_2\text{O}$ (offene Symbole). Die Form der beiden Kurven lässt darauf schließen, dass dieselbe Dynamik die Relaxation bewirkt. Die unterschiedlichen Absolutwerte lassen sich auf unterschiedliche relaxationswirksame Wechselwirkungen zurückführen. Für $\text{THP-d}_4 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ dominiert die quadrupolare Relaxation und im Fall von $\text{THP} \cdot 17 \text{ D}_2\text{O}$ führt die heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Relaxation der Gitterdeuteronen. Die aus der Anfangssteigung der Magnetisierung bestimmten mittleren T_1 -Raten $\langle T_1^{-1} \rangle$ (Sterne) zeigen, dass ab Temperaturen kleiner als $100 \text{ K} / 1,6 = 60 \text{ K}$ Ratenmittel und Zeitmittel voneinander abweichen. In diesem Temperaturbereich steigt auch der Streckungsparameter ν von 0,2 auf 0,6 an. Die Linien sind Anpassungen von Cole-Davidson-Spektraldichten an die Daten.

Die Spin-Gitter-Relaxationsraten können allgemein durch ein Produkt aus einer Kopplung δ_i

und der Spektraldichte $J(\omega)$

$$\frac{1}{T_1} \propto \delta_i^2 J(\omega) \quad (5.15)$$

beschrieben werden, vergleiche Formel 3.16 in Kapitel 3. Hierbei enthält die Spektraldichte $J(\omega)$ die Fluktuationen durch dynamische Prozesse und beschreibt die Form der Relaxationskurve in Abhängigkeit von $\tau_c(T)$. Die Kopplungskonstante δ_i bestimmt die Absolutwerte der Relaxationskurve. Man kann aus dem gleichen Temperaturverlauf der Relaxationsraten in Abbildung 5.15 erkennen, dass für THP-d₄ · 17 H₂O und THP · 17 D₂O dieselbe Dynamik über unterschiedliche Kopplungen die Spin-Gitter-Relaxation erzeugt. Während für die gastdeuterierte Probe die Quadrupol-Wechselwirkung mit einer statischen Kopplungskonstante von $\delta_Q = 2\pi \cdot 125$ kHz die entscheidende Wechselwirkung ist, wirkt für die gitterdeuterierte Probe die schwächere heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung mit einer effektiven Kopplungskonstante im Bereich von wenigen kHz. Die Wassermoleküle des Hydrat-Gitters können also auf der experimentellen Zeitskala als statisch angenommen werden, sodass die Gitter-Deuteronen durch die Fluktuationen der Gastmoleküle relaxieren. Das Hydrat-Gitter koppelt an die Protonen der Gastmoleküle, deren Relaxation von Jacobs et al. [Jac97] (für eine Vielzahl von Gastmolekülen) untersucht worden ist. Aufgrund des starken Austausches der Gastprotonen untereinander ist auch die Gitter-Relaxation von THP · 17 D₂O nahezu exponentiell und Ratenmittel und Zeitmittel sind identisch: $\langle T_1^{-1} \rangle = 1/\langle T_1 \rangle$

Für die T_1 -Raten der gastdeuterierten Probe dagegen existiert einen Übergang im Mittelungsprozess, was am Einknicken der T_1 -Raten bei etwa 50 K zu erkennen ist, vergleiche Abbildung 5.15. Für Temperaturen oberhalb von 70 K sind Zeitenmittel (gefüllte Quadrate) und Ratenmittel (gefüllte Sterne) identisch, da die schnelle Reorientierung des Gastmoleküls für eine Mittelung sorgt. Im Gegensatz dazu besteht ein deutlicher Unterschied von etwa einem Faktor 10 zwischen $\langle T_1^{-1} \rangle$ und $1/\langle T_1 \rangle$ bei 30 K. Dieser Übergang im Mittelungsprozess ist auch an der Abweichung von exponentieller Relaxation am Streckungsparameter ν zu erkennen, welcher für THP-d₄ · 17 H₂O von $\nu \approx 0,2$ nach durchlaufen des Ratenmaximums bei 94 K bis auf $\nu = 0,6$ ansteigt.

Unter Verwendung eines Arrhenius-Gesetzes (Gleichung 3.21)

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (5.16)$$

und einer Cole-Davidson-Spektraldichte (Gleichung 3.13)

$$J_{CD}(\omega) = \frac{1}{\omega} \frac{\sin(\beta_{CD} \arctan(\omega\tau_c))}{(1 + \omega^2\tau_c^2)^{\frac{\beta_{CD}}{2}}}, \quad (5.17)$$

können die temperaturabhängigen T_1 -Raten des gastdeuterierten Hydrats mit folgender Funktion für die quadrupolare Relaxation angepasst werden, vergleiche Formel 3.16:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} \delta_{eff}^2 [J(\omega) + 4J(2\omega)]. \quad (5.18)$$

Die Parameter E_A , β_{CD} , τ_0 und δ_{eff} werden an die Messdaten angepasst, während ω durch die Larmorfrequenz $\omega_L = 2\pi \cdot 55,55$ MHz festgelegt ist. Die Aktivierungsenergie E_A wird durch die Hochtemperatur-Flanke von $1/T_1$ festgelegt, während die Tieftemperatur-Flanke die Steigung $E_A \cdot \beta_{CD}$ besitzt. τ_0 bezeichnet die inverse Anklopfrequenz für $T \rightarrow \infty$ und bestimmt zusammen mit E_A die Temperatur, bei der das Ratenmaximum auftritt, während δ_{eff} den Absolutwert des Ratenmaximums festlegt. Auch β_{CD} hat Einfluss auf den Absolutwert des Ratenmaximums und sorgt bei $\beta_{CD} = 0,3$ dafür, dass der Absolutwert gegenüber einer BPP-Verteilung etwa halb so groß ist. Für THP-d₄ · 17 H₂O können die T_1 -Daten durch eine Cole-Davidson-Funktion mit folgenden Parametern gut beschrieben werden:

$$\begin{aligned} E_A &= (960 \pm 100) \text{ K} = (8,0 \pm 0,8) \text{ kJ/mol} \\ \beta_{CD} &= 0,29 \pm 0,10 \\ \tau_0 &= (2 \pm 1) \cdot 10^{-13} \text{ s} \\ \delta_{eff} &= 2\pi \cdot (75 \pm 8) \text{ kHz.} \end{aligned}$$

Zu tiefen Temperaturen wurden Daten nur bis $100 \text{ K} / 1,5 = 67 \text{ K}$ berücksichtigt. Die Parameter zeigen eine starke Abhängigkeit untereinander. Die Unsicherheiten sind zum großen Teil durch das Abweichen des Zeitemittels vom Ratenmittel bedingt und wurden durch Maximal- und Minimalwerte abgeschätzt, mit denen die Daten noch gut zu beschreiben sind. Für THP · 17 D₂O bewirkt die heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Spin-Gitter-Relaxation der Gitterdeuteronen. Während das Hydratgitter bei den hier relevanten Temperaturen dynamisch tot ist, sind die Gastmoleküle mobil und erzeugen Fluktuationen, durch welche die Gitter-Deuteronen relaxieren. Unter Verwendung von Formel 3.20 können die T_1 -Raten von Deuteronen durch die Wechselwirkung mit Protonen beschrieben werden:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \delta_{DH}^2 \left[\frac{1}{3} J(5,514 \cdot \omega_D) + J(\omega_D) + 2J(7,514 \cdot \omega_D) \right]. \quad (5.19)$$

Für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Deuteron und Proton kann der mittlere Abstand r_{DH} aus der Kopplungskonstante $\delta_{DH} = \gamma_D \gamma_H \hbar \frac{\mu_0}{4\pi} r_{DH}^{-3}$ berechnet werden. Die Anpassung liefert für das gitterdeutერიerte THP-Hydrat:

$$\begin{aligned} E_A &= (930 \pm 40) \text{ K} = (7,7 \pm 0,3) \text{ kJ/mol} \\ \beta_{CD} &= 0,32 \pm 0,05 \\ \tau_0 &= (9 \pm 2) \cdot 10^{-14} \text{ s} \\ \delta_{DH} &= 2\pi \cdot (8,7 \pm 0,9) \text{ kHz} \\ r_{DH} &= (1,28 \pm 0,04) \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die Messdaten für die gitterdeutერიerten Proben weisen etwas weniger Streuung auf als im gastdeutერიerten Fall und auch der größere Anpassungsbereich bis 40 K führt zu geringeren Unsicherheiten.

Vergleich der Hydratsysteme

Die mittleren T_1 -Raten sind für alle untersuchten Hydrate in Abbildung 5.16 vergleichend dargestellt. Die Messdaten wurden, wie oben für THP beschrieben, mit Cole-Davidson-Verteilungen angepasst, deren Parameter in Tabelle 5.4 gesammelt angegeben sind.

Bei den gastdeuterten Proben, siehe Teil a) in Abbildung 5.16, wurde für das CP-Hydrat die Aktivierungsenergie zuerst aus der Hochtemperaturflanke der Relaxationsraten bestimmt und dann während der Anpassung der anderen Parameter nicht mehr variiert. Bei den gitterdeuterten Proben, siehe Teil b) in Abbildung 5.16, wird die Anpassung mit auf diese Weise festgehaltenem E_A für TMO, DXL und THF durchgeführt.

Für die Temperatur, bei welcher jeweils das T_1 -Ratenmaximum auftritt, kann die unterschiedlich schnelle Dynamik der verschiedenen Gastmoleküle im Hydrat-Käfig abgelesen werden. Die Gastmoleküle besitzen jeweils bei der Temperatur des Maximums eine Orientierungskorrelationszeit von $\tau_c \approx 1,5$ ns. Das bedeutet auch, dass die THP-Moleküle bei gegebener Temperatur immer langsamer reorientieren als die übrigen Gastmoleküle, die $\tau_c \approx 1,5$ ns erst bei tieferen Temperaturen erreichen. Für gastdeutierte Proben kann außerdem aus den Absolutwerten des T_1 -Ratenmaximums auf den Grad der Anisotropie der Gastdynamik geschlossen werden, welcher durch das Käfigpotential bedingt ist. Je isotroper das Gastmolekül reorientiert, desto größer ist bei konstantem β_{CD} der Maximalwert der Relaxationsrate. Aus Abbildung 5.16 ist ersichtlich, dass die Gastmoleküle CP und DXL recht frei reorientieren können. Dagegen sind die Gäste DXN und THF in ihrer Bewegung eingeschränkt und THP reorientiert am stärksten anisotrop. Diese Tendenz kann durch die Auswertung des fluktuierenden Anteils der effektiven Quadrupol-Kopplungskonstanten quantifiziert werden. Diese Anisotropie der Gastdynamik spiegelt sich auch in den Gauss-Spektren der Gastmoleküle wieder, welche in Kapitel 5.2.1 beschrieben werden. In Kapitel 7.2 wird die Temperaturabhängigkeit des fluktuierenden Anteil der Kopplung δ_{eff}/δ_Q diskutiert und die Ergebnisse von der Linienformanalyse, T_1 - und T_2 -Messungen verglichen.

In Teil b) von Abbildung 5.16 werden die T_1 -Raten der gitterdeuterten Proben miteinander verglichen. Das Ratenmaximum schiebt wieder zu höheren Temperaturen mit zunehmendem Durchmesser der Gastmoleküle. Aus dem Maximalwert der T_1 -Rate kann für gitterdeutierte Proben auf den mittleren Abstand r_{DH} zwischen Gitter-Deuteronen und den Protonen der Gäste geschlossen werden. Dieser ist maßgeblich für die effektive Dipol-Dipol-Kopplungsstärke. Je kleiner der Abstand zwischen Gast und Gitter bei konstantem β_{CD} ist, desto größer wird die T_1 -Rate. Die aus der Cole-Davidson-Anpassung mit Gleichung 5.17 bestimmten Gast-Gitter-Abstände r_{DH} sind in Tabelle 5.4 angegeben. Wie zu erwarten, wird r_{DH} mit zunehmendem Durchmesser der Gastmoleküle kleiner. Die hier genannten Moleküldurchmesser wurden, wie in Referenz [Edw70] beschrieben, berechnet. THP als größtes Gastmolekül ($d_{THP} = 5,58$ Å) besitzt mit $r_{DH} = 1,28$ Å einen geringen Abstand zum Hydrat-Gitter, während sich das kleinste Gastmolekül TMO ($d_{TMO} = 4,78$ Å) mit $r_{DH} = 1,54$ Å weiter vom Käfigrand entfernt befindet. Allerdings besitzt CP als zweitgrößtes Gastmolekül ($d_{CP} = 5,46$ Å) mit $r_{DH} = 1,56$ Å einen relativ großen Abstand zum Gitter. Das unpolare

Gastmolekül wechselwirkt weniger stark mit dem Gitter. Im Vergleich dazu besitzen polare Gastmoleküle, die Wasserstoffbrücken zum Käfig ausbilden können, gerade durch die attraktive Wechselwirkung mit dem Gitter, geringere Gast-Käfig-Abstände. In Abbildung 5.17 sind die jeweiligen Kopplungskonstanten δ_{DH} und δ_{eff} dargestellt. Sowohl für gitter- als auch gastdeuterte Proben wird die Sonderstellung des CP-Hydrats deutlich.

Die Ergebnisse der T_1 -Auswertung dieser Arbeit sind kompatibel zu ^1H -NMR-Untersuchungen in der Literatur. Jacobs et al. [Jac97] kamen bei der T_1 -Analyse einer Reihe von Clathrat-Hydraten zu folgenden Ergebnissen: TMO · 17 D₂O, $\beta_{CD} = 0,2$ und $E_A = 1,8$ kJ/mol – DXL · 17 D₂O, $\beta_{CD} = 0,2$ und $E_A = 2,7$ kJ/mol – THF · 17 D₂O, $\beta_{CD} = 0,14$ und $E_A = 4,0$ kJ/mol – CP · 17 D₂O, $\beta_{CD} = 0,2$ und $E_A = 2,6$ kJ/mol. Für das THF- und das DXN-Hydrat geben Gough et al. [Gou75] folgende Ergebnisse an: THF · 17 D₂O, $\beta_{CD} = 0,21$ und $E_A = 3,9$ kJ/mol – DXN · 17 D₂O, $\beta_{CD} = 0,33$ und $E_A = 6,5$ kJ/mol.

Obwohl die T_1 -Relaxation der Gast-Protonen im deuterierten Hydratgitter aufgrund der intramolekularen homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung stattfindet, ergeben die Ergebnisse ein konsistentes Bild.

Nur das THF-Hydrat wurde bisher auch mit ^2H -NMR-Methoden untersucht. Davidson et al. ($E_A = 3,9$ kJ/mol) [Dav78] und Nowaczyk et al. ($E_A = 4,1$ kJ/mol) [Now09] untersuchten die T_1 -Relaxations von THF-d₈ · 17 H₂O, führten allerdings keine Cole-Davidson-Anpassung durch. In der vorliegenden Arbeit wurden daher die Messdaten von Nowaczyk et al. ($\omega_L = 46,46$ MHz) [Now09] erneut ausgewertet. Zusätzlich sind die T_1 -Messungen des deuterierten Hydratgitters von Kirschgen et al. [Kir03a] an THF · 17 D₂O in Abbildung 5.16 b) gezeigt, die ebenfalls auf die Gastdynamik schließen lassen. Die Autoren geben $\beta_{CD} = 0,17$, $r_{DH} = 1,42$ Å und $E_A = 3,9$ kJ/mol an. Um die Anfälligkeit der Cole-Davidson-Anpassung zu prüfen und eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Hydrat-Systeme zu gewährleisten, wurden auch diese Daten in der vorliegenden Arbeit nochmals ausgewertet. Das Ergebnis $\beta_{CD} = 0,22$, $r_{DH} = 1,34$ Å und $E_A = 3,8$ kJ/mol zeigt geringe Abweichungen, die vermutlich durch die Auswahl des Anpassungsbereichs zu erklären sind. Zusätzlich sind in vorliegenden Arbeit die Informationen der Auswertung der gastdeuterten Proben in die Wahl der Start-Parameter beim Anpassungsprozess eingeflossen. Gerade da vier miteinander verknüpfte Parameter gleichzeitig angepasst werden, sind kleinere Abweichungen in der Auswertung zu erwarten. Insgesamt sind die verschiedenen Ergebnisse zueinander konsistent und gerade die Unterschiede zwischen den Clathrat-Hydraten, die alle auf die selbe Art und Weise angepasst wurden, sind verlässlich. Im Kapitel 7 werden die Ergebnisse dieser Arbeit mit den angegebenen Literaturwerten verglichen und diskutiert.

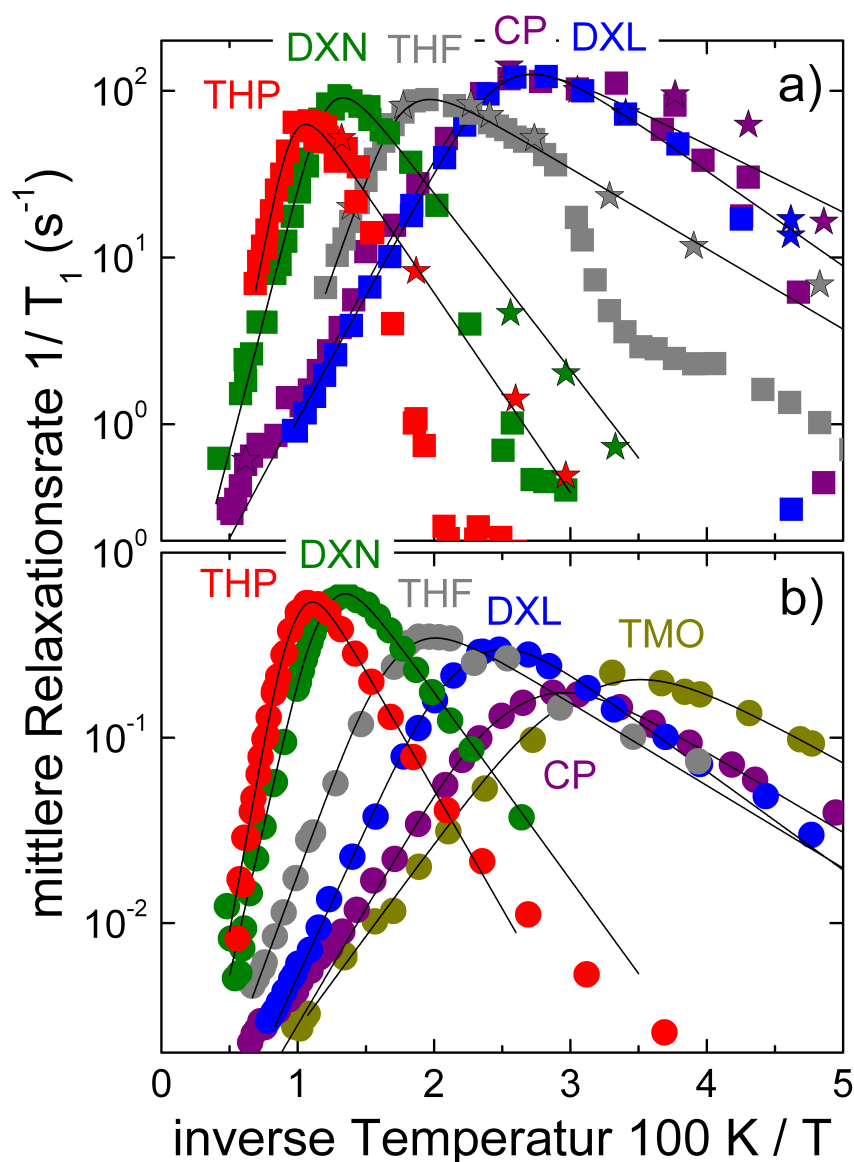


Abbildung 5.16.: Mittlere Spin-Gitter-Relaxationsraten der untersuchten Clathrat-Hydrate. Im oberen Teil a) sind die Messdaten der gastdeuterierten Proben gezeigt. Die Messdaten für THF stammen aus Referenz [Now09]. Zusätzlich zu den Zeit-gemittelten T_1 -Raten (Quadrats) wurden auch Raten-gemittelte Relaxationsraten (Sterne) über die Messung der Anfangssteigung des Magnetisierungsaufbaus bestimmt. Unter Verwendung eines Arrhenius-Gesetzes, Gleichung 5.16, wurden Cole-Davidson-Verteilungen (schwarze Linien) für quadrupolare Relaxation, Gleichung 5.17 und 5.18, an die Daten angepasst.

Im unteren Teil b) sind die Messdaten der gitterdeuterierten Proben gezeigt. Die Messdaten für THF stammen aus Referenz [Kir03a]. Die Gitter-Deuteronen relaxieren aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche die Fluktuationen der Gast-Protonen vermittelt. Daher wurde Gleichung 5.19 für heteronuklearer Dipol-Dipol-Kopplung an die Daten angepasst. Mit Ausnahme von CP reorientieren größere Gastmoleküle langsamer als kleine und weisen ein Maximum bei höheren Temperaturen auf.

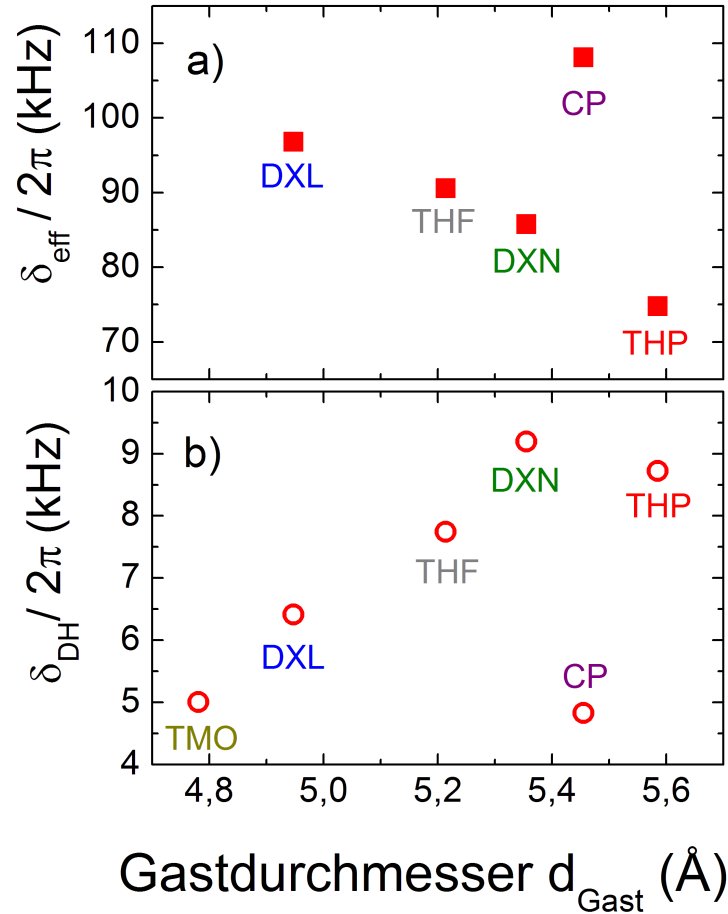


Abbildung 5.17.: Ergebnisse der Kopplungskonstanten der Cole-Davidson-Anpassung der T_1 -Relaxationsraten. In Teil a) ist der fluktuierende Anteil der Quadrupol-Kopplung δ_{eff} gezeigt, welcher die T_1 -Relaxation der gastdeutერიerten Proben dominiert. Mit zunehmender Molekülgröße steigt der Grad der Anisotropie der Gastdynamik, was kleinere δ_{eff} bedingt. In Teil b) ist die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung δ_{DH} der gitterdeutერიerten Proben dargestellt. Sie liegt im Bereich weniger kHz und wird durch den mittleren Abstand zwischen Gast und Gitter r_{DH} dominiert. Mit zunehmender Molekülgröße verringert sich dieser Abstand und die Kopplung δ_{DH} wird größer. In beiden Fällen bildet die Kopplung des CP-Hydrats eine Ausnahme. Die CP-Moleküle besitzen einen vergleichsweise großen Gast-Gitter-Abstand r_{DH} und bewegen sich relativ isotrop.

Für potentielle Wasserstoffbrücken zwischen Gast und Gitter ist der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom der Gäste und den Wasserstoffatomen des Gitters r_{OH} entscheidend. Unter der Annahme, dass die Gastmoleküle planar sind, lässt sich aus dem Abstand zwischen Gast-Protonen und Gitter-Deuteronen r_{DH} der Abstand r_{OH} abschätzen, indem man die Länge einer CD-Bindung $r_{CD} \approx 1,1 \text{ \AA}$ dazuaddiert. Das Sauerstoffatom ersetzt eine CH_2 -Gruppe und sitzt an der Stelle des Kohlenstoffatoms, siehe Abbildung 5.18. Damit ist es weiter von den Käfigmolekülen entfernt als die Protonen des Gastmoleküls. Die experimentell bestimmten mittleren Abstände r_{DH} dienen also als Abschätzung für die Länge einer möglichen Wasserstoffbrückenbindung $r_{OH} = r_{DH} + r_{CD}$. Jeffrey [Jef97] gibt als Länge von schwachen Wasserstoffbrücken $r_{Bond} = 2,2 \text{ \AA}$ bis $3,2 \text{ \AA}$ an. In diesem Bereich liegen die OH-Abstände der Clathrat-Hydrate mit den Gastmolekülen THP mit $r_{OH} \approx 2,38 \text{ \AA}$, DXN mit $r_{OH} \approx 2,36 \text{ \AA}$, THF mit $r_{OH} \approx 2,44 \text{ \AA}$, DXL mit $r_{OH} \approx 2,52 \text{ \AA}$ und TMO mit $r_{OH} \approx 2,64 \text{ \AA}$. Selbst für das CP-Hydrat, welches keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann läge, $r_{OH} \approx 2,66 \text{ \AA}$ in diesem Bereich. Dies verdeutlicht, dass der OH-Abstand einer Wasserstoffbrücke zwar ein wichtiges Kriterium darstellt, jedoch nicht ausreicht, um Wasserstoffbrücken nachzuweisen.

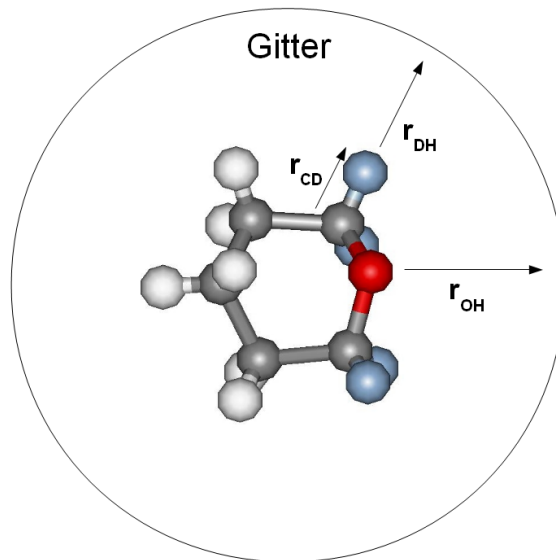


Abbildung 5.18.: Schematische Darstellung der Abstände zwischen Gast-Molekül und Wassermolekülen des Gitters. Die Blauen Kreise stellen Deuteronen dar, die weißen Kreise Protonen, die grauen Kreise Kohlenstoffatome und der rote Kreis das Sauerstoffatom. Der mittlere Gast-Gitter Abstand r_{DH} wurde experimentell aus der heteronuklearen Dipol-Kopplungsstärke der gitterdeutერიerten T_1 -Messung bestimmt. Um den Abstand einer potentiellen Gast-Gitter-Wasserstoffbrücke r_{OH} abzuschätzen, muss die Länge einer CD-Bindung $r_{CD} \approx 1,1 \text{ \AA}$ dazu addiert werden. Somit ergibt sich $r_{OH} \approx r_{DH} + r_{CD}$.

Diese Abschätzung des OH-Abstandes beinhaltet mehrere Annahmen. Einerseits wird aus dem mittleren Deuteron-Proton Abstand ein konkreter Abstand zwischen einem Gitter-Proton zu einem Gast-Sauerstoffatom berechnet. Andererseits wird angenommen, dass sich die Gastmoleküle zentriert in der Mitte des Hydrat-Käfigs befinden. Zum Beispiel ist denkbar,

dass das Sauerstoffatom des Gastes näher zum Käfigrand gedrückt wird, da die CH₂-Gruppen des Gastmoleküls mehr Raum einnehmen als das Sauerstoffatom. Dieser Effekt wurde bereits in Simulationen beobachtet [Kul11].

Probe	E_A (kJ/mol)	τ_0 (10^{-13} s)	β_{CD}	$\delta_i/2\pi$ (kHz)	r_{DH} (Å)
THP-d ₄ · 17 H ₂ O	$8,0 \pm 0,9$	2,0	0,29	75	-
CP-d ₆ · 17 H ₂ O	$2,9 \pm 0,5$	4,4	0,29	108	-
DXN-d ₈ · 17 H ₂ O	$6,0 \pm 0,5$	2,8	0,34	86	-
THF-d ₈ · 17 H ₂ O	$4,6 \pm 0,5$	2,1	0,21	91	-
DXL-d ₂ · 17 H ₂ O	$2,8 \pm 0,2$	3,7	0,38	97	-
THP · 17 D ₂ O	$7,7 \pm 0,4$	0,9	0,32	8,7	1,28
CP · 17 D ₂ O	$2,4 \pm 0,3$	4,9	0,35	4,8	1,56
DXN · 17 D ₂ O	$6,2 \pm 0,3$	1,2	0,31	9,2	1,26
THF · 17 D ₂ O	$3,8 \pm 0,3$	3,9	0,22	7,7	1,34
DXL · 17 D ₂ O	$3,1 \pm 0,3$	2,4	0,33	6,4	1,42
TMO · 17 D ₂ O	$1,9 \pm 0,2$	6,6	0,41	5,0	1,54

Tabelle 5.4.: Parameter der Cole-Davidson-Anpassung der Spin-Gitter-Relaxationsraten der gastdeutერიerten Clathrat-Hydrate (oben) und gitterdeutერიerten Proben (unten). Die Gastmoleküle sind von oben nach unten nach abnehmendem Durchmesser sortiert. Die Fehler wurden über Maximal- und Minimalwerte abgeschätzt, durch welche sich die Messdaten noch beschreiben lassen. Für die gastdeutერიerten Proben ergeben sich folgende Unsicherheiten: $S(\tau_0) \approx 1 \cdot 10^{-13}$ s, $S(\beta_{CD}) \approx 0,10$, $s(\delta_{eff}) \approx 10$ %. Der Fehler für die Verteilungsbreite β_{CD} ist hier aufgrund des Wechsels von Zeiten- nach Ratenmittel besonders groß. Für die gitterdeutერიerten Proben wurde aus der Kopplung δ_{DH} der mittlere Deuteron-Proton-Abstand r_{DH} berechnet. Für die gitterdeutერიerten Probe ergeben sich folgende Unsicherheiten: $s(\tau_0) \approx 25\%$, $S(\beta_{CD}) \approx 0,05$, $s(\delta_{DH}) \approx 10$ % und damit $s(r_{DH}) \approx 3,3$ %. Relative Fehler werden mit s und absolute Fehler mit S bezeichnet.

Für die gastdeutერიerten Proben ist es möglich mit den bekannten Parametern der Cole-Davidson-Anpassung die Korrelationszeiten, die T_1 zugrunde liegen, zu berechnen. Dazu wird Gleichung 5.17 in Gleichung 5.18 eingesetzt und numerisch nach τ_c aufgelöst. Die aus den mittleren Spin-Gitter-Relaxationszeiten berechneten Korrelationszeiten sind in Abbildung 5.22 gezeigt. Für Temperaturen unterhalb des T_1 -Minimums, bei denen sich Ratenmittel und Zeitenmittel unterscheiden, wurden die ratengemittelten T_1 -Daten verwendet. Diese wurden aus den Anfangssteigungen des Magnetisierungsaufbaus ermittelt und lassen sich durch die Cole-Davidson-Funktion beschreiben, während die Zeitenmittel abweichen, siehe Abbildung 5.16 a). Diese für den gesamten Temperaturbereich aus T_1 berechneten Korrelationszeiten sind zusammen mit τ_c , bestimmt bei der Temperatur des T_1 -Ratenmaximums, in Abbildung 5.22 dargestellt.

5.2.3. Spin-Spin-Relaxation

Auch die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 gibt Aufschluss über die Zeitskala und Anisotropie der Gastdynamik. T_2 kann über ein Festkörper-Echo, siehe Kapitel 3.3.1, mit variablem Pulsabstand Δ gemessen werden. Der Echoabfall $M(\Delta)$ wird dann über

$$M(\Delta) = M_0 \exp \left[- \left(\frac{2\Delta}{T_2^{Fit}} \right)^{\beta_{T_2}} \right] + M_{off} \quad (5.20)$$

angepasst. M_0 und M_{off} sind die Anfangs- und Offset-Magnetisierung und β_2 ist der Streckungsparameter. Über

$$T_2 = \langle T_2 \rangle = \frac{T_2^{Fit}}{\beta_{T_2}} \cdot \Gamma(\beta_{T_2}^{-1}) \quad (5.21)$$

wird die mittlere Spin-Spin-Relaxationszeit $\langle T_2 \rangle = T_2$ bestimmt und in Abbildung 5.19 für die untersuchten Hydrate dargestellt.

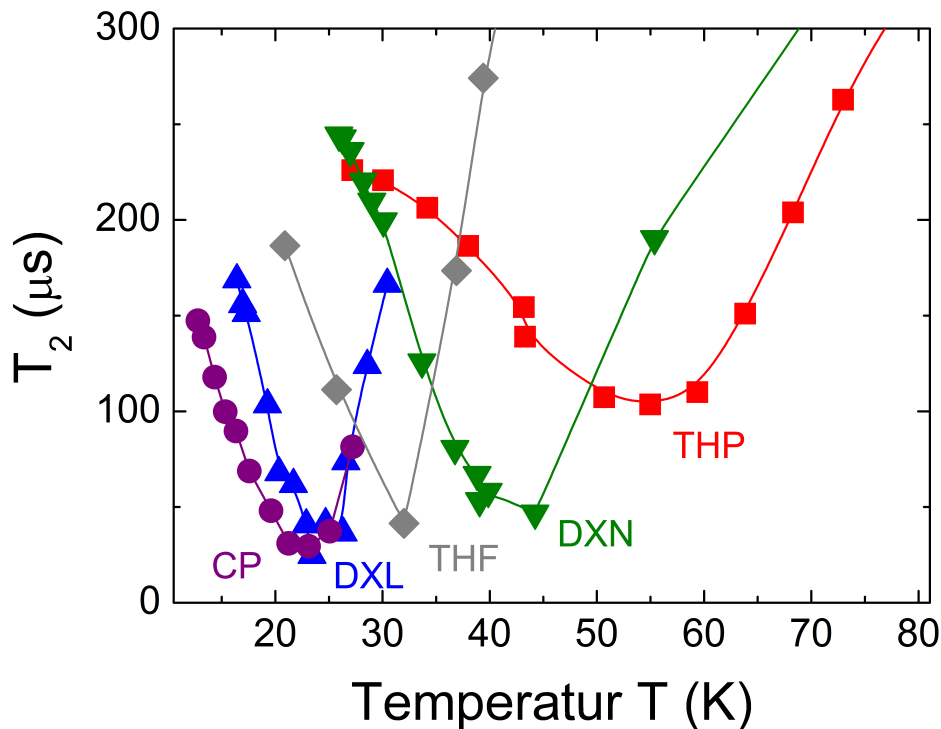


Abbildung 5.19.: Temperaturabhängige mittlere Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 für die untersuchten Clathrat-Hydrate. Die Daten für THF sind [Now09] entnommen. Aus dem Absolutwert des Minimums $T_{2,min}$ kann auf den fluktuierenden Anteil der Kopplung δ_{eff} für diese Temperatur geschlossen werden.

Im Temperaturbereich der Linienformänderung kann typischerweise auch ein Minimum in der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 nachgewiesen werden [SR94]. Es tritt auf, wenn die zwei spektralen Anteile der Zwei-Phasen-Spektren das gleiche Gewicht besitzen. Für diese Temperatur

lässt sich die Korrelationszeit aus dem fluktuierenden Anteil der Kopplung $\tau_c = \delta_{eff}^{-1}$ abschätzen [Die95], vergleiche Formel 3.26. Der fluktuierende Anteil der Quadrupol-Kopplung δ_{eff} lässt sich experimentell aus der minimalen Relaxationszeit $T_{2,min}$ bestimmen, vergleiche Formel 3.28:

$$\delta_{eff} = \delta_Q \sqrt{\frac{T_{2,min}^{iso}}{T_{2,min}}} = \tau_c^{-1}. \quad (5.22)$$

Für anisotrope Reorientierung, wie es für die hier untersuchten Gastmoleküle der Fall ist, liegt $T_{2,min} > T_{2,min}^{iso}$ bei höheren Zeiten und es gilt $\delta_{eff} < \delta_Q$. Die quadrupolare Kopplungskonstante $\delta_Q = 2\pi \cdot 125$ kHz kann aus dem statischen Pake-Spektrum, vergleiche Abbildung 5.10, bestimmt werden. Der minimale T_2 -Wert $T_{2,min}^{iso}$ steht für einen isotropen Sprungprozess, bei dem die gesamte Kopplung δ_Q beiträgt. Dieser Wert kann unter Verwendung von Gleichung 3.27 für die T_2 -Relaxation und Gleichung 3.13 für Cole-Davidson-Spektraldichten berechnet werden. Die entsprechenden Cole-Davidson-Parameter β_{CD} sind aus den T_1 -Messungen, vergleiche Kapitel 5.2.2, bekannt.

In Tabelle 5.5 sind die Temperaturen der T_2 -Minima, die ausgelesenen Minimalwerte der Relaxationszeit $T_{2,min}$, die fluktuierenden Anteile der Kopplung δ_{eff} und die daraus berechneten Korrelationszeiten τ_c aufgelistet. Zusätzlich sind die verwendeten Cole-Davidson-Parameter β_{CD} und die berechneten Minimalwerte $T_{2,min}^{iso}$ für einen isotropen Sprungprozess angegeben. Es ist bekannt, dass die Gastmoleküle bei hohen Temperaturen freier reorientieren können und der Einfluss des Gitterpotentials abnimmt [Now09]. Da sich somit die Anisotropie der molekularen Bewegung der Gastmoleküle mit der Temperatur ändert, hängt auch der fluktuierende Anteil der Kopplung von der Temperatur ab. Mit steigender Temperatur reorientieren die Gastmoleküle zunehmend isotrop und der fluktuierende Anteil der Kopplung steigt an. Somit wurde $\delta_{eff,1} = 2\pi \cdot 75$ kHz bei 94 K anhand von T_1 bestimmt. Bei der tieferen Temperatur des T_2 -Minimums erhalten wird dagegen $\delta_{eff,2} = 2\pi \cdot 25$ kHz für 55 K. Dies verdeutlicht die stärkere Einschränkung der Gastbeweglichkeit durch den Käfig bei tieferen Temperaturen und den höheren Grad an Anisotropie.

Auch die Gauss-artigen Spektren der Gastmoleküle sind durch die Anisotropie der Gastdynamik bestimmt, vergleiche Kapitel 5.2.1. Daher bietet die spektrale Breite, die sich mit zunehmend isotroper Reorientierung zu höheren Temperaturen verringert, einen guten Anhaltspunkt über den fluktuierende Anteil der Kopplung. In Kapitel 7.2 wird die Temperaturabhängigkeit des fluktuierenden Anteils der Kopplung unter Betrachtung der verwendeten experimentellen Methoden diskutiert.

Probe	T (K)	β_{CD}	$T_{2,min}^{iso}$ (μ s)	$T_{2,min}$ (μ s)	$\delta_{eff}/2\pi$ (kHz)	τ_c (μ s)
THP-d ₄ · 17 H ₂ O	55	0,29	4,2	103,5	25,1	6,4
DXN-d ₈ · 17 H ₂ O	42	0,34	3,6	50,6	33,4	4,8
CP-d ₆ · 17 H ₂ O	23	0,29	4,2	30,6	46,1	3,5
THF-d ₈ · 17 H ₂ O	32	0,21	5,6	41,5	45,8	3,5
DXL-d ₂ · 17 H ₂ O	23	0,38	3,3	31,0	40,7	4,9

Tabelle 5.5.: Absolutwerte der Spin-Spin-Relaxationszeit im Minimum T_2^{min} und Temperatur des Relaxationsminimums T . Über Formel 3.28 lässt sich der fluktuierende Anteil der Kopplung δ_{eff} abschätzen. Die Cole-Davidson-Parameter β_{CD} sind aus den T_1 -Messungen bekannt und ermöglichen die Berechnung von $T_{2,min}^{iso}$. Die Unsicherheit liegt für T_2^{min} bei ca. 10 % und damit für δ_{eff} bei ca. 5 %. Allerdings ist die Berechnung von $T_{2,min}^{iso}$ ausschlaggebend für diese Abschätzung von τ_c .

5.2.4. Stimulierte Echo-Spektroskopie

Mit Hilfe der stimulierten Echo-Spektroskopie können Korrelationszeiten im Bereich von Millisekunden bis Sekunden bestimmt werden. Zusätzlich können auch Informationen über die Sprunggeometrie gewonnen werden. Unter Verwendung der stimulierten Echo-Pulsfolge, siehe Kapitel 3.3.2, werden Orientierungs-Autokorrelationsfunktionen aufgenommen. Bei diesem Experiment wird die Frequenz einer Deuteron-Bindung zu zwei Zeiten miteinander korreliert und der Korrelationsverlust über den Abfall der Echoamplitude mit der Mischzeit t_{mix} nachgewiesen. Wenn ein Gastmolekül im Käfig reorientiert, ändert sich die Quadrupol-Frequenz seiner Deuteronen und diese tragen nicht mehr zum Signal bei.

Indem bei derselben Temperatur auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt wird, kann der Echo-Zerfall aufgrund von Relaxation herausgerechnet werden

$$M(t_{mix}) = M_{Ges} \cdot \exp \left[\left(\frac{t_{mix}}{T_1} \right)^{1-\nu} \right]. \quad (5.23)$$

Dies gelingt nur gut, wenn T_1 ausreichend genau bestimmt wird und sich die Temperatur der Probe zwischen den beiden Messungen nicht ändert. In der vorliegenden Arbeit wurde oft durch ein effektives $T_1^{eff} < T_1$ geteilt, sodass auch der Plateauwert der Korrelationsfunktion sichtbar wird. Diese Art der Auswertung bedingt die Unsicherheit in den Plateauwerten Z . Der reine Korrelationsverlust kann durch folgende Funktion angepasst werden:

$$M(t_{mix}) = (M_0 - M_z) \exp \left[- \left(\frac{t_{mix}}{\tau_c} \right)^{\beta_{F2}} \right] + M_z. \quad (5.24)$$

Hierbei zerfällt die Magnetisierung vom Startwert M_0 auf den Plateauwert M_z . τ_c ist die Korrelationszeit und β_{F2} ist der Streckungsparameter der Korrelationsfunktion. In der Regel bietet es sich an den Streckungsparameter nur für solche Messungen zu bestimmen, bei denen die Korrelationsfunktion gut im Messbereich abgebildet werden kann. Dann wird β_{F2} während der eigentlichen Anpassung auf dem vorher bestimmten Mittelwert festgehalten und nicht mehr variiert. Dies führt zu einer besseren Vergleichbarkeit der übrigen Anpassungsparameter.

Da Drei-Puls-Experimenten durchgeführt wurden und die Totzeit des Spektrometers in etwa $10 \mu\text{s}$ groß ist, wurden Präparationszeiten von $t_p = 30 \mu\text{s}$ eingestellt. Außerdem bietet dieser Wert den Vorteil, neben Großwinkelsprüngen auch auf Kleinwinkelsprünge sensitiv zu sein. Für THP-d₄ · 17 H₂O und CP-d₆ · 17 H₂O sind die normierten und durch T_1 bereinigten Korrelationsfunktionen in Abbildung 5.20 dargestellt.

Für kurze Mischzeiten sind Anfangs- und End-Orientierung vollständig miteinander korreliert. Mit wachsender Mischzeit führen die Gastmoleküle Sprünge durch und die Korrelation von Anfangs- und End-Orientierung nimmt ab. Zu sehr langen Mischzeiten $t_{mix} > 10 \text{ s}$ hat sich die Resonanzfrequenz jedes Deuterons so oft geändert, dass Anfangs- und End-Orientierung nur noch miteinander korreliert sind, wenn eine begrenzte Anzahl an Frequenzen

zur Verfügung stehen. Somit ist der Plateauwert der Restkorrelation

$$Z = \frac{M_z}{M_0} \quad (5.25)$$

für lange Präparationszeiten t_p ein Maß für die Anzahl der magnetisch unterscheidbaren Orientierungen N der Deuteron-Bindungen: $\lim_{t_p \rightarrow \infty} Z = \frac{1}{N}$. Für das THP-Hydrat mit $Z = 0,40 \pm 0,10$ existieren für die Gastmoleküle $N = 2$ bis 3 magnetisch unterscheidbare Orientierungen im Clathrat-Käfig. Dieser nicht ganzzahlig eindeutige Wert bedeutet möglicherweise, dass einige THP-Moleküle zwei und andere drei unterscheidbare Positionen einnehmen. Für die CP-Gastmoleküle existieren mit einem Plateauwert von $Z = 0,28 \pm 0,10$ zum Teil $N = 3$ und zum Teil $N = 4$ unterscheidbare Orientierungen. Die Unsicherheiten dieser Angaben sind durch die Schwierigkeiten der T_1 -Bereinigung mit $S(N) \approx \pm 1$ recht groß. Die ermittelten Korrelationszeiten sind in der Arrhenius-Darstellung 5.22 eingetragen.

Für DXL-d₂ · 17 H₂O und DXN-d₈ · 17 H₂O sind die aufgenommenen Korrelationsfunktionen in Abbildung 5.21 gezeigt. Für das DXL-Hydrat ist die Dynamik so schnell, dass das Anfangsplateau der Korrelationsfunktion nicht klar aufgelöst werden konnte. Hierzu wären Messungen bei tieferen Temperaturen $T < 15$ K notwendig. Für die DXL-Gastmoleküle sind mit $Z \approx 0,26$ $N = 4$ magnetisch unterscheidbare Orientierungen im Clathrat-Käfig am wahrscheinlichsten.

Für das DXN-Hydrat zerfallen die Korrelationsfunktionen auf einen Plateauwert $Z \approx 0,19$, was auf eine leicht größeren Anzahl an möglichen Gastorientierungen $N \approx 5$ hindeutet. Für dieses Clathrat-Hydrat wären weitere Messungen bei höheren Temperaturen $T > 31$ K aufschlussreich, um den Plateauwert der Restkorrelation durch eine bessere Trennung von T_1 genauer aufzulösen.

Anhand der Korrelationsfunktionen des CP-Hydrats und DXL-Hydrats kann man eine Temperaturabhängigkeit des Plateauwerts Z vermuten, siehe Abbildungen 5.20 und 5.21. Für höhere Temperaturen scheinen mehr unterscheidbare Orientierungen für die Gastmoleküle zur Verfügung zu stehen. Wegen der großen Unsicherheiten ist eine signifikante Aussage schwierig, allerdings wurde ein vergleichbares Verhalten auch beim THF-Hydrat mit besserer Genauigkeit festgestellt [Now10]. Dieses Ergebnis ist im Rahmen des Oktaeder-Sprungmodells [Now09] plausibel. Es wird vorausgesagt, dass das verzerrende Käfig-Potential mit zunehmender Temperatur an Gewicht verliert und die Gastmoleküle somit mehr Vorzugsorientierungen im Käfig einnehmen können.

Dass die unterschiedlichen Gastmoleküle verschiedene Orientierungen im Clathrat-Käfig bevorzugen, ist auch aus MD-Simulationen bekannt [Kul11]: die THF Gastmoleküle zeigen demnach bevorzugt mit dem Sauerstoffatom in Richtung eines Fünfer-Ring des Käfigs. Dieser Befund bedeutet auch, dass bei Gastmolekülen ohne Sauerstoffatom oder mit mehreren Sauerstoffatomen Unterschiede in den bevorzugten Orientierungen zu erwarten sind. Gastmoleküle mit zwei Sauerstoffatomen besitzen mehr Möglichkeiten sich mit einem ihrer Sauerstoffatomen passend zum Käfig auszurichten. Das CP-Moleküle besteht ausschließlich aus CH₂-Gruppen und besitzt somit keine ausgezeichnete Molekülorientierung, um sich im Käfig auszurichten. In den Plateauwerten der Restkorrelation Z spiegelt sich dies in deutlich grö-

ßeren Werte $Z \approx 0,4$ für THP und THF wieder, während den übrigen Gästen mehr Orientierungen zur Verfügung stehen. Für die Gastmoleküle DXL, DXN und CP ist $Z = 0,26, 0,19$ und $0,28$ deutlich geringer. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Anzahl der magnetisch unterscheidbaren Positionen N , welche die Gastmoleküle im Clathrat-Käfig einnehmen, von der Anzahl der Sauerstoffatome aber nicht vom Durchmesser der Gastmoleküle beeinflusst wird.

Die Parameter der Anpassung der Korrelationsfunktionen mit Formel 5.24 sind zum Vergleich in Tabelle 5.6 aufgelistet.

Probe	$T(\tau_c \approx 0,01 \text{ s})$ (K)	β_{F2}	Z	O-Atome
THP-d ₄ · 17 H ₂ O	39	0,2	0,40	1
CP-d ₆ · 17 H ₂ O	16	0,3	0,28	0
DXN-d ₈ · 17 H ₂ O	31	0,28	0,19	2
THF-d ₈ · 17 H ₂ O	21	$0,28 \pm 0,2$	0,43	1
DXL-d ₂ · 17 H ₂ O	16	0,2	0,26	2

Tabelle 5.6.: Anpassungsparameter der stimulierten Echo-Messungen. Die Ergebnisse für das THF-Hydrat sind aus Referenz [Now09] entnommen. Bei der angegebenen Temperatur T ist die Korrelationszeit jeweils $\tau_c \approx 0,01 \text{ s}$. Die Unsicherheit des Plateauwerts der Restkorrelation Z ist ungefähr $S(Z) = 0,10$ und vor allem durch die T_1 -Bereinigung bedingt. Die Unsicherheit des Streckungsparameters ist etwa $S(\beta_{F2}) = 0,05$.

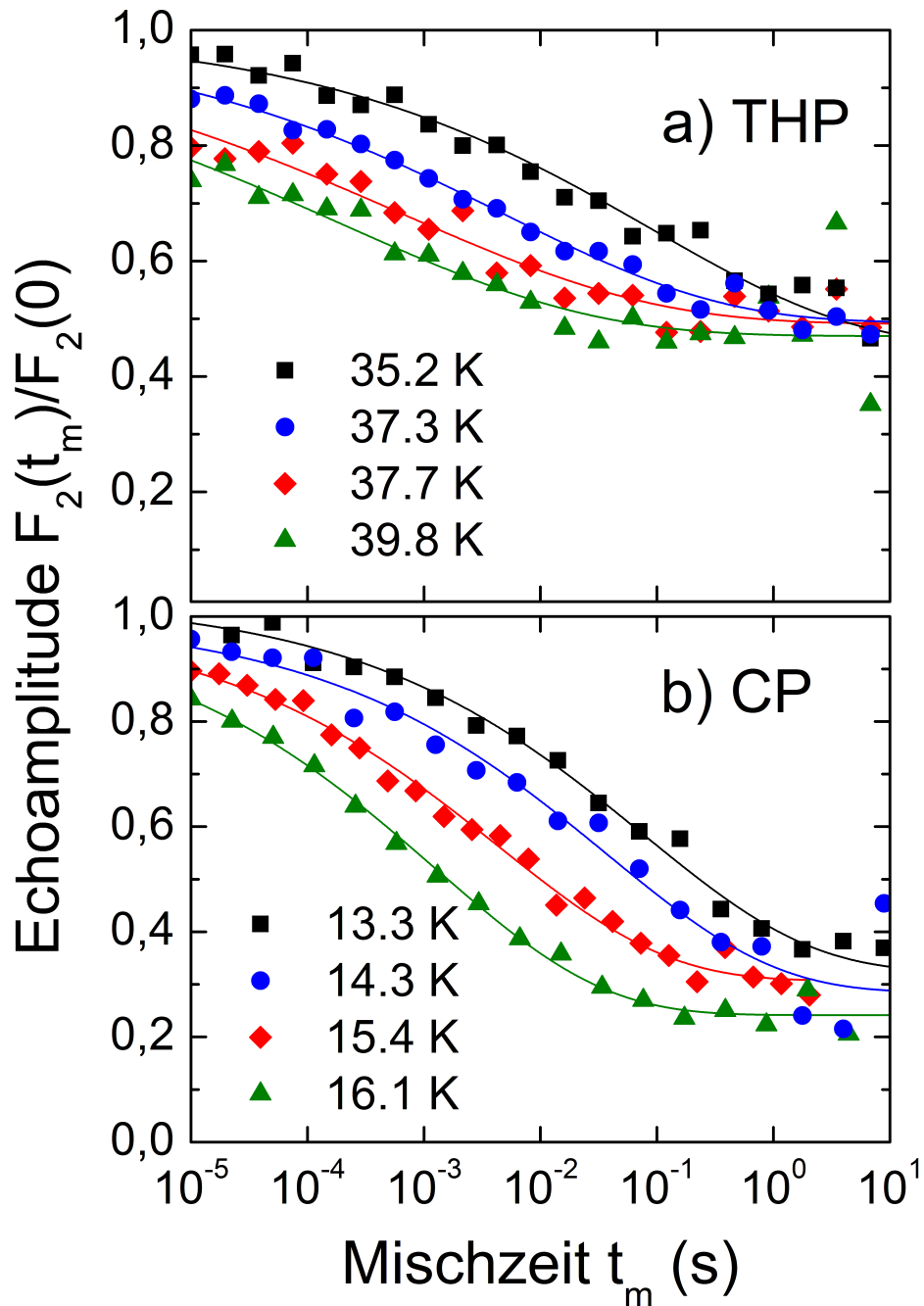


Abbildung 5.20.: Normierte und T_1 -bereinigte Korrelationsfunktionen für THP- $d_4 \cdot 17$ H₂O [a): oben] und CP- $d_6 \cdot 17$ H₂O [b): unten]. Die eingestellte Präparationszeit war $t_p = 30 \mu\text{s}$. Mit steigender Temperatur verringert sich die Korrelationszeit τ_c . Der Streckungsparameter wird zuerst für THP zu $\beta_{F_2}(\text{THP}) = 0,2$ und für CP zu $\beta_{F_2}(\text{CP}) = 0,3$ bestimmt und während der Anpassung nicht mehr variiert. Es ergeben sich die Plateauwerte $Z(\text{THP}) = 0,40 \pm 0,10$ und $Z(\text{CP}) = 0,28 \pm 0,10$.

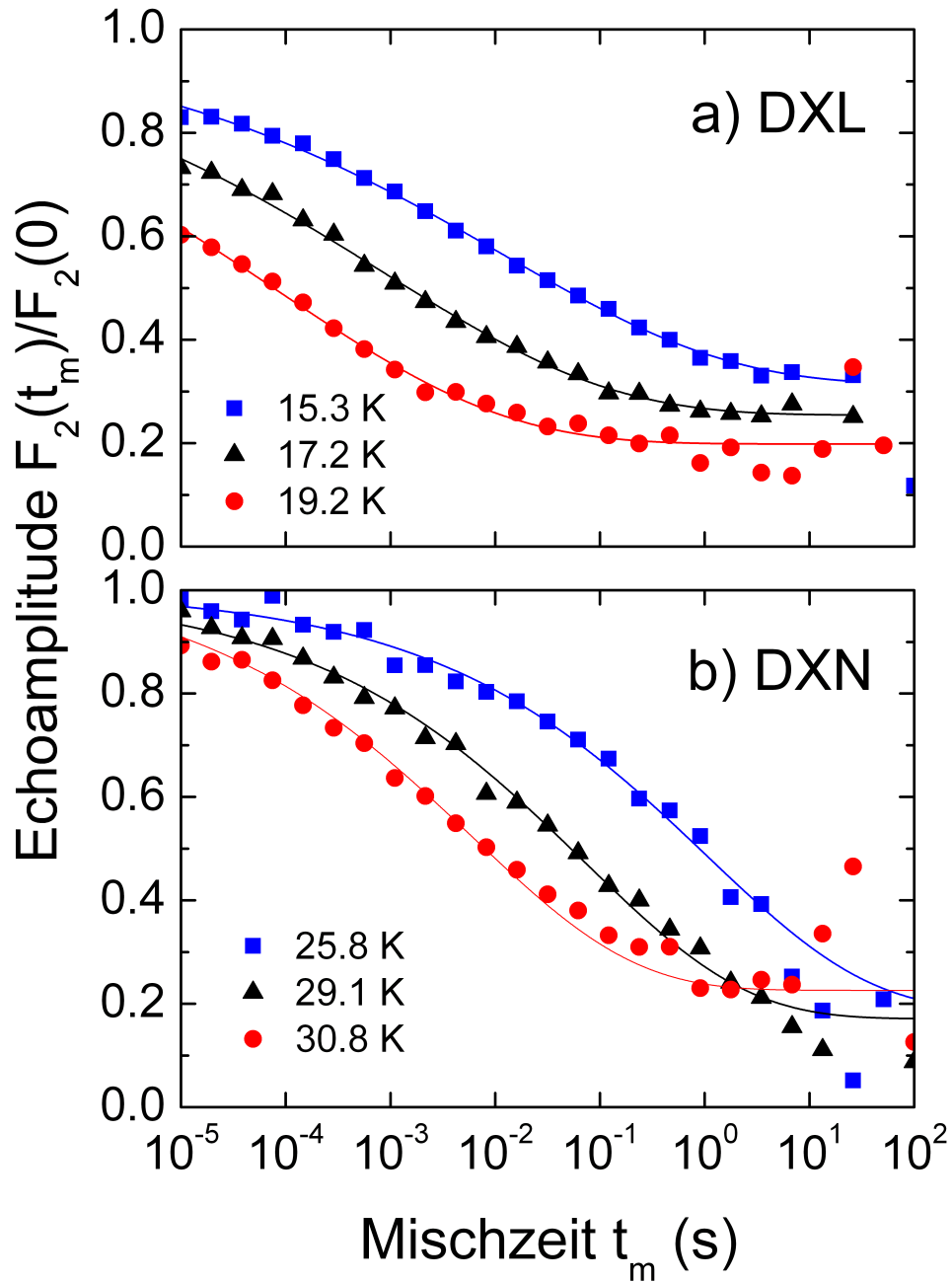


Abbildung 5.21.: Normierte und T_1 -bereinigte Korrelationsfunktionen für DXL- $d_2 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ [a): oben] und DXN- $d_8 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ [b): unten] gemessen bei $t_p = 30 \mu\text{s}$. Der Streckungsparameter wird für DXL zu $\beta_{F_2}(\text{DXL}) = 0,2$ bestimmt und während der Anpassung nicht mehr variiert. Es ergibt sich ein Plateauwert von $Z(\text{DXL}) = 0,26 \pm 0,10$. Für DXN wird $\beta_{F_2} = 0,28$ anhand der Messungen bei 30 K und höher bestimmt. Die mittlere Restkorrelation ergibt zu $Z(\text{DXN}) = 0,19 \pm 0,10$, wobei die Auswertung durch die geringe Trennung von T_1 erschwert ist.

5.2.5. Arrhenius-Diagramm und Aktivierungsenergien

Die Korrelationszeiten τ_c berechnet aus den Minima der Relaxationszeiten T_1 und T_2 (Quadrate) und die Korrelationszeiten aus den stimulierten Echo-Experimenten (Kreise) sind in Abbildung 5.22 zusammengetragen. Außerdem sind die Korrelationszeiten, die aus den temperaturabhängigen T_1 -Zeiten (Kreuze) numerisch berechnet wurden dargestellt. Für Temperaturen unterhalb des T_1 -Minimums, bei denen sich Ratenmittel und Zeitenmittel unterscheiden, wurden die ratengemittelten T_1 -Daten verwendet. Diese wurden aus den Anfangssteigungen des Magnetisierungsaufbaus ermittelt und lassen sich gut durch die Cole-Davidson-Funktion beschreiben, während die Zeitenmittel abweichen, siehe Teil a) in Abbildung 5.16. Wie auch im Arrhenius-Diagramm der dielektrischen Spektroskopie, Abbildung 5.6, besitzt THP als größtes Gastmolekül die längsten Korrelationszeiten und die größte Aktivierungsenergie mit $E_A = (8,11 \pm 0,59)$ kJ/mol. Diese lassen sich per linearer Regression (gestrichelte Linien) mittels Gleichung 5.16 aus der Steigung von $\tau_c(T)$ bestimmen. Die Zeitkonstante bei den Temperaturen der T_1 -Minima liegt für die in dieser Arbeit untersuchten Clathrat-Hydrate bei etwa $\tau_c(T_1^{min}) \approx 1,5$ ns. Die Werte für die gitterdeutierten Probe und für die gastdeutierten Proben sind nahezu identisch und lassen sich daher in Abbildung 5.22 kaum voneinander unterscheiden. Für das THF-Hydrat (Quadrate und Kreise) sind die Daten aus Referenz [Now09] entnommen. Die anderen Literaturdaten sind als Sterne dargestellt und stammen aus: [Gou75] für DXN, [Dav78] für THF und [Jac97] für DXL und CP. Für das TMO-Hydrat wurde nur die gitterdeuterte Probe hergestellt und untersucht. Daher ist in Abbildung 5.22 nur die Zeitkonstante aus dem T_1 -Minimum des Gitters und die Korrelationszeiten gezeigt, die aus $T_1(T)$ berechnet wurden. Da Gleichung 3.18 für die dipolare Relaxation in dieser Arbeit nicht invertiert wurde, ist stattdessen Formel 3.16 für quadrupolare Relaxation mit einer Kopplung von $\delta_{eff} = 2\pi \cdot 4,4$ kHz und $\beta_{CD} = 0,3$ verwendet worden. Auch auf diese Weise lässt sich die Temperaturabhängigkeit der T_1 -Raten von TMO $\cdot 17$ D₂O gut beschreiben und die zugrunde liegenden Korrelationszeiten der Gastmoleküle veranschaulichen.

Probe	Gastdurchmesser (Å)	τ_0 (10^{-14} s)	E_A (kJ/mol)
THP-d ₄ · 17 H ₂ O	5,58	3,7	8,11 ± 0,59
CP-d ₆ · 17 H ₂ O	5,46	6,2	3,17 ± 0,14
DXN-d ₈ · 17 H ₂ O	5,35	0,9	7,02 ± 0,17
THF-d ₈ · 17 H ₂ O	5,21	2,8	4,60 ± 0,21
DXL-d ₂ · 17 H ₂ O	4,94	0,9	3,68 ± 0,12

Tabelle 5.7.: Aktivierungsenergien E_A und inverse Anklopfrequenz τ_0 der Gastdynamik der untersuchten Hydrate. Diese wurden durch Arrhenius-Anpassung der NMR-Daten bestimmt, vergleiche die gestrichelten Linien in Abbildung 5.22. Die Unsicherheit in τ_0 beträgt etwa 50 %. E_A wird als Maß für die Stärke der Gast-Wirt-Wechselwirkung verwendet. Mit Ausnahme von CP nimmt die Aktivierungsenergie zu kleineren Durchmesser der Gastmoleküle ab.

Aus den Korrelationszeiten der stimulierten Echo-Messungen und den T_1 - und T_2 -Minima

wurde durch lineare Regression die Aktivierungsenergie der Gastdynamik bestimmt. Die Korrelationszeiten berechnet aus $T_1(T)$ (Kreuze) wurden hierbei nicht berücksichtigt, da sie durch die Cole-Davidson-Anpassung in Abschnitt 5.2.2 schon ausgewertet wurden. Stattdessen musste eine Aktivierungsenergie vorgegeben werden, um diese Korrelationszeiten $\tau_c(T_1)$ zu berechnen. Die Ergebnisse der Arrheniusanpassung, vergleiche Formel 5.16, sind in Tabelle 5.7 aufgelistet. Aus der Literatur sind Aktivierungsenergien der Gastdynamik für unterschiedliche Clathrat-Hydrate bekannt. Diese werden vergleichend mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Kapitel 7.3 diskutiert.

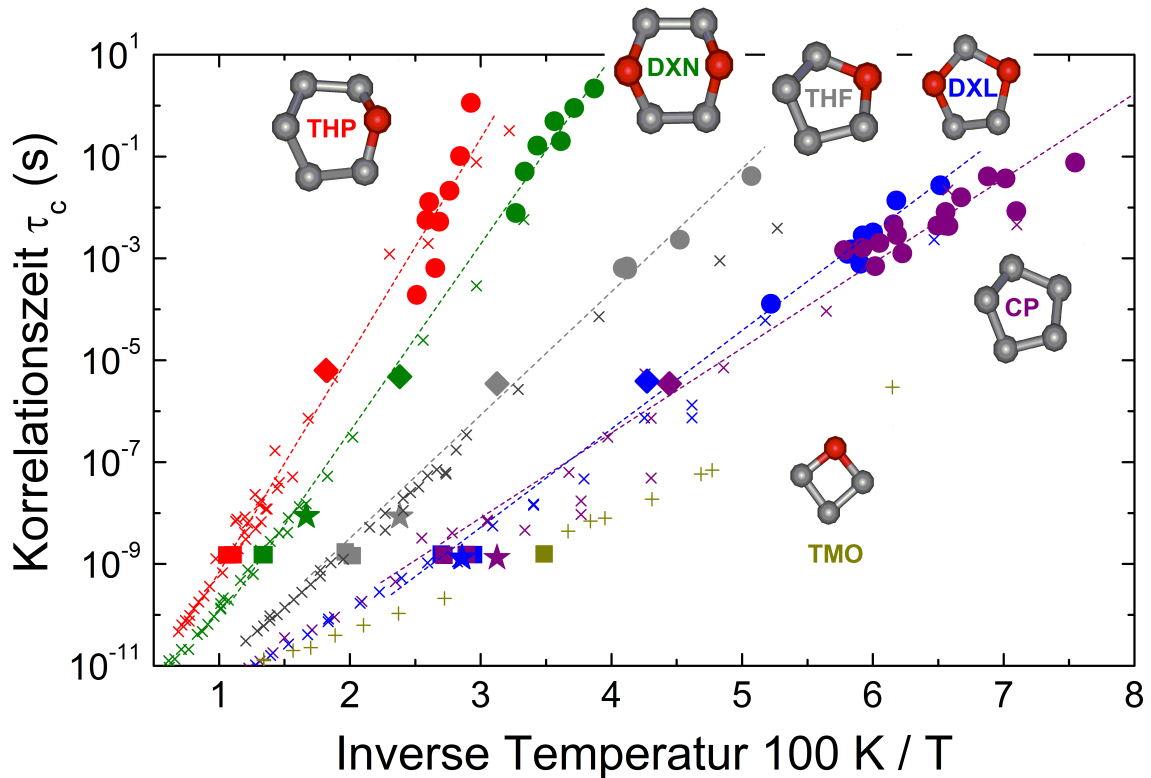


Abbildung 5.22.: Gesammelte Korrelationszeiten τ_c der untersuchten gastdeutერიerten Clathrat-Hydrate. Aus dem Minimum der Spin-Gitter-Relaxationszeiten (Quadrate) ergibt sich $\tau_c \approx 0,52/(2\pi\nu_L) = 1,5 \text{ ns}$. Die Temperaturen der T_1 -Minima für gast- und gitterdeutერიerten Proben sind nahezu identisch und so lassen sich auch die zugehörigen Korrelationszeiten in dieser Darstellung kaum unterscheiden. Für die Temperatur des Minimums der Spin-Spin-Relaxationszeit lässt sich aus dem fluktuierenden Anteil der Kopplung eine Korrelationszeit $\tau_c = \delta_{eff}^{-1} \approx 3...6 \mu\text{s}$ berechnen (Raute). Die Korrelationszeiten, bestimmt über stimulierte Echo-Experimente (Kreise), liegen im Bereich von Millisekunden bis Sekunden. Für THF stammen die Daten aus Referenz [Now09]. Korrelationszeiten aus T_1 -Minima der Literatur (Sterne) sind Referenz [Gou75] für DXN, Referenz [Dav78] für THF und Referenz [Jac97] für DXL und CP entnommen. Die gestrichelten Linien sind Arrhenius-Anpassungen mittels Gleichung 5.16 zur Bestimmung der Aktivierungsenergien E_A an die Korrelationszeiten. Zusätzlich wurden Korrelationszeiten unter Verwendung der Cole-Davidson-Anpassungen aus den temperaturabhängigen T_1 -Daten (Kreuze) berechnet. Diese Daten wurden nicht in der Arrhenius-Anpassung berücksichtigt.

6. Gastinduzierte Gitterdefekte

Zusätzlich zur Gastdynamik wurde in dieser Arbeit die Dynamik der Wassermoleküle des Clathrat-Gitters untersucht. Simulationen sagen im Falle von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gast und Gitter eine erhöhte Anzahl an L-Defekte im Eis-Gitter der Hydrate voraus [Ala09] [Buc12] [Kul11]. Diese erhöhte Defektdichte sollte mit einer beschleunigten Protonendynamik des Gitters verknüpft sein [Tya02] [Ba11].

Von Kirschgen et al. [Kir03b] wurde mit Hilfe von ^2H -NMR-Experimenten die Gitterdynamik des THF-Hydrats detailliert untersucht. Vergleichbar zu der Situation in hexagonalem Eis, wurden zwei unterschiedliche dynamische Prozesse nachgewiesen. Der schnellere Prozess wurde der Dynamik der Bjerrum-Defekte zugeschrieben, welche mit einer Rotation der Wassermoleküle verknüpft sind. Der langsamere Prozess wurde der diffusiven Translation von Wassermolekülen zugeordnet. Diese Korrelationszeiten des THF-Hydratgitters (grau) sind in Abbildung 6.1 eingetragen. Die Dynamik des hexagonalen Eisgitters wurde von Geil et al. [Gei05] untersucht und die entsprechenden Korrelationszeiten sind ebenfalls im Arrheniusdiagramm 6.1 gezeigt. Durch einen Vergleich der Gitterdynamik der untersuchten Hydrate kann auf den Einfluss der Gastmoleküle auf die Eisdynamik geschlossen werden. Um diese langsamen Prozesse zu untersuchen, wurden stimulierte Echo-Messungen, vergleiche Kapitel 3.3.2, an den gitterdeuterten Proben durchgeführt.

6.1. NMR-Untersuchung der Gitterdynamik

Wie in Abschnitt 5.2.4 für die gastdeuterten Proben erläutert, wird ebenfalls für die gitterdeuterten Proben die in Kapitel 3.3.2 dargestellte Pulsfolge verwendet. Die gewählten Präparationszeiten sind $t_p = 30 \mu\text{s}$ für das CP-, DXN- und TMO-Hydrat und $t_p = 20 \mu\text{s}$ für das DXL- und THP-Hydrat. Die Echoamplitude $M(t_{mix})$ in Abhängigkeit von der Mischzeit t_m wird mit folgender Funktion angepasst:

$$M(t_{mix}) = (M_0 - M_z) \left(\exp \left[- \left(\frac{t_{mix}}{\tau_c} \right)^{\beta_{F2}} \right] + M_z \right) \exp \left[- \left(\frac{t_{mix}}{T_1} \right)^{1-\nu} \right] + M_{off}. \quad (6.1)$$

Die Magnetisierung zerfällt von ihrem Startwert M_0 auf einen Wert M_z und wird dann durch die Spin-Gitter-Relaxation T_1 auf den Offsetwert $M_{off} \approx 0$ abgesenkt. Der Korrelationszerfall besitzt den Streckungsparameter β_{F2} und der T_1 -Relaxationsterm den Streckungsparameter ν . Die Trennung von Korrelationszeit τ_c und T_1 beträgt in der Regel mehr als zwei Größenordnungen, sodass T_1 für die Analyse der Korrelationszeiten keine Beeinträchtigung darstellt. Für alle untersuchten Hydrate sind die Korrelationszeiten τ_c in einem Arrhenius-Diagramm in Abbildung 6.1 eingetragen.

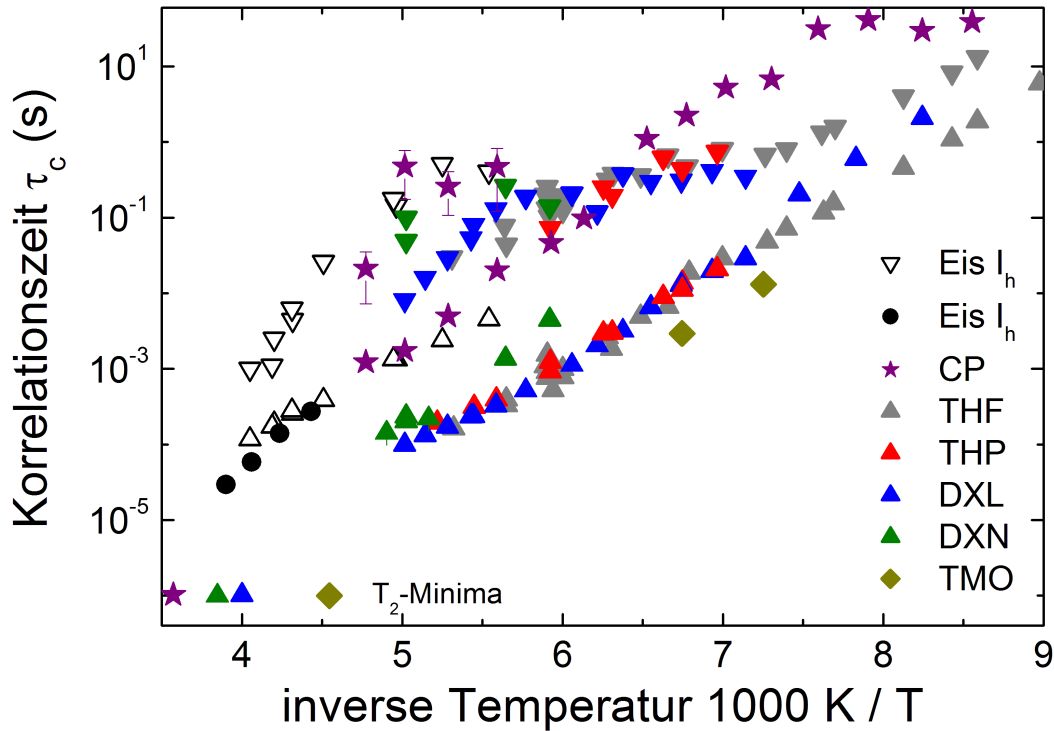


Abbildung 6.1.: Korrelationszeiten der Wassermoleküle des Hydrat-Gitters der untersuchten Clathrat-Hydrate. Zusätzlich ist die Korrelationszeit aus dem T_2 -Minimum des Gitters über $\tau_c = (2\pi \cdot 160 \text{ kHz})^{-1} \approx 1,0 \mu\text{s}$ eingezeichnet. Für das THF- und THP-Hydrat und für hexagonales Eis liegt das T_2 -Minimum oberhalb des Schmelzpunkts und kann somit nicht gemessen werden. Die Clathrat-Proben mit polarem Gastmolekül - THP (rot), DXL (blau), DXN (grün) und TMO (dunkelgelb) - ähneln dem THF-Hydrat, entnommen aus Referenz [Kir03b]. Von allen untersuchten Clathrat-Proben zeigt das Gitter des CP-Hydrats (violett) als einziges eisähnliche Dynamik (schwarz). Die Korrelationszeiten für hexagonales Eis (offene schwarze Dreiecke) entstammen Referenz [Gei05] oder gehören zu Proben, die aus D_2O von Sigma Aldrich hergestellt wurden (schwarze Kreise). Das bedeutet, dass CP keine L-Defekte im Gitter hervorruft, während alle polaren Gastmoleküle in etwa gleich viel partielle L-Defekte im Gitter induzieren.

Für hexagonales Eis (schwarz), sowie für Clathrat-Hydrate ist der schnellere der beiden auftretenden mit der Rotation der Wassermoleküle verknüpft, während der langsamere Prozess eine Translation der Wassermoleküle des Eisgitters darstellt [Gei05] [Kir03b]. Die Zeitskala beider Prozesse ist durch die Defekt-Konzentration festgelegt. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem schnelleren der beiden Prozesse und der Einfluss der verschiedenen Gastmoleküle auf die Defektdichte des Hydratgitters wird untersucht. Eine Probe hexagonales Eis wurde in dieser Arbeit auch selbst hergestellt und untersucht, da kleine Verunreinigungen im Wasser eine große Auswirkung auf die Protonen-Dynamik haben können [Pet99]. Für die Clathrat-Hydrate und die Eisprobe wurde deuteriertes Wasser von Sigma Aldrich verwendet. Allerdings sind die T_1 -Zeiten in Eis I_h sehr lang, weshalb von einer ausführlichen Untersuchung abgesehen wurde. Für den schnelleren Prozess (schwarze Kreise) wurde eine gute

Übereinstimmung mit den Literaturdaten von Referenz [Gei05] (offene schwarze Dreiecke) gefunden, siehe Abbildung 6.1. Der langsamere Prozess konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, da er bei einer Präparationszeit von $t_p = 20 \mu\text{s}$ schon eine sehr geringe Amplitude besitzt.

Man erkennt in Abbildung 6.1, dass sich die Korrelationszeiten in grober Näherung in nur zwei Kategorien einteilen lassen. Einerseits gibt es die Gitterdynamik des CP-Hydrats (violett), die der Dynamik in hexagonalem Eis entspricht. Durch die unpolaren Gastmoleküle CP werden also keine L-Defekte im Hydratgitter induziert. Auf der anderen Seite lässt sich die Gitterdynamik von allen anderen untersuchten Hydraten mit den polaren Gastmolekülen THP (rot), DXN (grün), THF (grau), DXL (blau) und TMO (dunkelgelb) in einer zweiten Kategorie zusammenfassen. Diese Gastmoleküle führen über eine stark polare Wechselwirkung, zum Beispiel Wasserstoffbrücken mit dem Käfig, zu einer erhöhten Defektdichte des Gitters und damit zu beschleunigter Protonendynamik. Allerdings ist diese Anzahl der induzierten partiellen L-Defekte im Bereich der Unsicherheiten für alle Clathrat-Hydrate gleich und scheint in erster Näherung nicht von der Größe oder dem Dipolmoment der Gastmoleküle abzuhängen.

Auch in Messungen der dielektrischen Spektroskopie bestehen keine deutlichen Unterschiede zwischen der Protonendynamik des Hydratgitters für Clathrate unterschiedlicher Gäste [Mur99] [Dav84]. Allerdings ist bekannt, dass kleinste Mengen von Verunreinigungen die Protonendynamik stark beeinflussen [Pet99] [Yam90]. Dies erschwert den Vergleich von Messungen, die unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt wurden. Ein wichtiger Vorteil der NMR gegenüber der dielektrischen Spektroskopie ist außerdem die Möglichkeit den Beitrag von Eis in der Probe über das deutlich längere T_1 vom Clathrat-Beitrag zu selektieren.

6.2. Defektkonzentration des Gitters

In der vorliegenden Arbeit wurde die Konzentration der gastinduzierten L-Defekte im Hydratgitter abgeschätzt. Dazu wurde das Gitter des THF-Hydrats in geringen Mengen mit Ammoniak (NH_3) dotiert und die resultierende Protonendynamik mittels dielektrischer Spektroskopie untersucht. Die Zeitskala der Protonendynamik spiegelt dabei die Konzentration der Bjerrum-Defekte des Gitters wieder und lässt somit Schlüsse auf die gastinduzierte L-Defektkonzentration in Abhängigkeit von der NH_3 -Dotierung zu.

Das NH_3 -Molekül wird an der Stelle eines Wassermoleküls im Gitter, unter der Erzeugung eines Bjerrum D-Defektes und eines OH^- -Defekts, eingebaut [Pet99]. Die L-Defekte, hervorgerufen durch Wechselwirkung der eingeschlossenen Gastmoleküle mit dem Käfig, annihilieren sich mit den D-Defekte, entstanden durch Ammoniak-Dotierung, sobald sie aufeinander treffen. Durch diese Auslöschung sinkt die Konzentration der Bjerrum-Defekte x_{Defekt} im Gitter mit steigender NH_3 -Konzentration x_{NH_3} . Dabei wird angenommen, dass die Gastmoleküle eine konstante Dichte an L-Defekten x_L erzeugen und dass für geringe NH_3 -Konzentration $x_L > x_{\text{NH}_3}$ gegeben ist. Nachdem die Defektkonzentration ein Minimum für $x_L = x_{\text{NH}_3}$ durchläuft, steigt x_{Defekt} für $x_L < x_{\text{NH}_3}$ durch die Zunahme an NH_3 -D-Defekten wieder an. Die Zeitskala der Protonendynamik ist direkt an die Defektkonzentration gekoppelt und wird

maximal, wenn die Auslöschung von L- und D-Defekten für ein Minimum an Defekten sorgt. Diese Strategie wurde für das THF-Hydrat in der Bachelorarbeit von A. Ihrig [Ihr11] verfolgt. In der vorliegenden Arbeit wurden die dort durchgeführten Messungen ergänzt und erneut ausgewertet.

Im Einschub von Abbildung 6.2 sind dielektrische Verlustspektren bei 120 K für die Konzentrationen $x_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_{NH_3} + n_{H_2O}} = 10^{-5}$ und $x_{NH_3} = 3,2 \cdot 10^{-4}$ gezeigt. Die Konzentrationen x sind hierbei als Molenbruch angegeben und n bezeichnet die Teilchenzahl. Mit steigender NH_3 -Konzentration ist eine Verschiebung des Spektrums zu kürzeren Frequenzen und damit längeren Korrelationszeiten deutlich erkennbar. Dies zeigt die Abnahme der Protonenbeweglichkeit mit zunehmender NH_3 -Dotierung, was nur durch eine Verringerung der mittleren Defektkonzentration zu erklären ist. Zusätzlich nimmt der Leitfähigkeitsbeitrag von $x_{NH_3} = 10^{-5}$ nach $x_{NH_3} = 3,2 \cdot 10^{-4}$ deutlich zu.

Mithilfe dieser Analyse wurde bei 120 K ein lokales Maximum der Korrelationszeit τ_c für eine NH_3 -Konzentration von $x_{NH_3} \approx 3,2 \cdot 10^{-4}$ gefunden, siehe Abbildung 6.2. Daraus lässt sich schließen, dass die THF-Moleküle im Mittel für eine konstante L-Defektkonzentration von etwa $x_L \approx 3,2 \cdot 10^{-4}$ im Hydratgitter verantwortlich sind. Dies gilt in Näherung auch für die Gäste TMO, DXL, DXN und THP, vergleiche Abbildung 6.1. Diese partiellen L-Defekte werden vermutlich durch Wasserstoffbrücken zwischen den Gast- und Käfigmolekülen erzeugt. Die Unsicherheiten der Korrelationszeit für die Konzentrationen $x_{NH_3} = 10^{-4}$ und $x_{NH_3} = 10^{-3}$ sind besonders groß, da hier starke Leitfähigkeitsbeiträge die Verlustpeaks überlagern und die Auswertung erschweren. Für Temperaturen deutlich oberhalb von 120 K dominieren thermisch erzeugte Defekte und der Einfluss der NH_3 -Dotierung wird geringer. Die Korrelationszeit verkürzen sich, sodass ein Maximum in der Regel nicht mehr beobachtet werden kann [Ihr11].

Im Korrelationszeiten-Maximum ist die Protonendynamik in guter Näherung unbeeinflusst von gastinduzierten Defekten. Daher werden die in Abbildung 6.2 gezeigten Korrelationszeiten im Folgenden mit den NMR-Korrelationszeiten, siehe Abbildung 6.1, verglichen. Ein Vergleich der absoluten Zeitskalen von NMR und dielektrische Spektroskopie ist in der Regel schwierig. Aber der Korrelationszeiten-Unterschied bei 120 K ist zwischen den NH_3 -Konzentrationen $x_{NH_3} = 10^{-5}$ und $x_{NH_3} = 3,2 \cdot 10^{-4}$ in etwa eine Dekade, was in etwa dem Unterschied der NMR-Zeitskalen zwischen Hydrat- und Eisgitter entspricht. Durch die Auslöschung der gastinduzierten L-Defekte mittels NH_3 -Dotierung kann der beschleunigende Effekt der Gastmoleküle rückgängig gemacht werden und die Zeitskala der Dynamik entspricht in etwa der von hexagonalem Eis.

Des Weiteren nimmt die Anzahl der OH^- -Defekt proportional mit der NH_3 -Konzentration $x_{OH^-} \propto x_{NH_3}$ zu und sorgt somit für die Abnahme der Korrelationszeit bei sehr kleinen NH_3 -Konzentrationen, siehe Abbildung 6.2. Daher wurden die NH_3 -Konzentrationen $x_{NH_3} = 10^{-5}$ und $x_{NH_3} = 3,2 \cdot 10^{-4}$ verglichen. Der Leitfähigkeitsbeitrag ist besonders groß für lange Korrelationszeiten und nimmt nicht merklich mit der NH_3 -Konzentration zu.

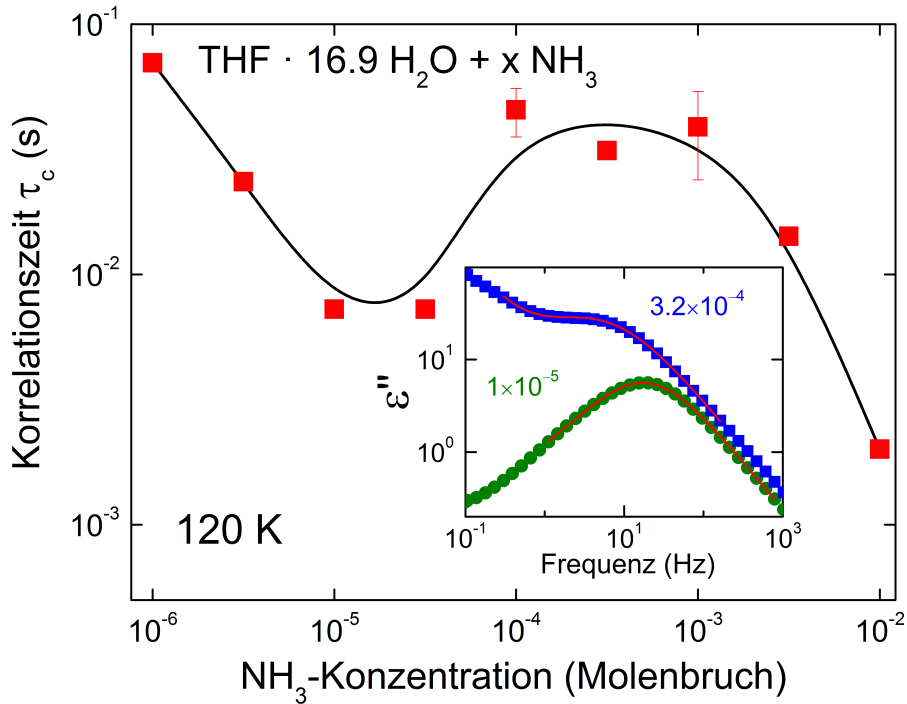


Abbildung 6.2.: Korrelationszeiten τ_c des NH_3 -dotierten THF-Hydrats in logarithmischer Abhängigkeit von der NH_3 -Konzentration $\log(x_{\text{NH}_3})$. Die Messdaten bei 120 K basieren auf [Ihr11] und zeigen ein breites Maximum der Korrelationszeiten bei $x_{\text{NH}_3} \approx 3 \cdot 10^{-4}$. Daraus lässt sich auf die L-Defektkonzentration $x_L \approx 3 \cdot 10^{-4}$ schließen, welche durch die Wechselwirkung mit den Gastmolekülen erzeugt werden.

Unterschiede in der thermischen Vorgeschichte der Proben wurden vermieden. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Verdrängung von Defekten an die Probenoberfläche oder die geringe NH_3 -Löslichkeit im Hydratgitter zu Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit dieser Messungen führen.

Die hier gezeigten Ergebnisse können mit Hilfe von stimulierten Echo-Experimenten überprüft werden. Dies erscheint sinnvoll, da die NMR nicht auf ionische Leitfähigkeit sensitiv ist und daher weniger Störanfällig erscheint. Im Temperaturbereich um 120 K erwartet man eine Spin-Gitter-Relaxationszeit von etwa $T_1 \approx 100$ s, die vermutlich kaum von der NH_3 -Konzentration abhängt, sondern schon durch die Gastdynamik verkürzt wird [Kir03a] [Nel10]. Die Gitterdynamik sollte dagegen im Messfenster der stimulierten Echo-Experimente liegen und im Mittel mit der Zeitskala von undotiertem THF-Hydrat vergleichbar sein. Einerseits erwartet man zwar eine Verkürzung von τ_c mit zunehmender NH_3 -Dotierung. Andererseits nimmt aber gerade aufgrund der Auslöschung der L- und D-Defekte τ_c wieder zu. Dies wurde mittels dielektrischer Spektroskopie gezeigt, vergleiche die Zeitskalen in Abbildung 6.2 für $x_{\text{NH}_3} \rightarrow 0$ und im Korrelationszeiten-Maximum. Ein Kompromiss muss für die Temperatur der Messungen gefunden werden, da man eine gute Trennung von τ_c und T_1 benötigt, was für höhere Temperaturen gegeben ist. Zusätzlich nimmt aber der Effekt der NH_3 -Konzentration auf τ_c mit steigender Temperatur ab. Als Ausgangspunkt wird daher 120 K oder 130 K vorgeschlagen.

In der vorliegenden Arbeit wurde von der Überprüfung der Ergebnisse mittels NMR-Experimenten abgesehen, da diese aufgrund von $T_1 \approx 100$ s deutlich zeitaufwändiger sind.

7. Diskussion

7.1. Korrelationszeiten aus NMR und dielektrischer Spektroskopie

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die Reorientierung der untersuchten Gastmoleküle im Käfig der sII-Hydratstruktur gegeben. Dabei werden die Ergebnisse aus dielektrischer Spektroskopie (DS) und NMR zusammengefasst und die Unterschiede zwischen den beiden Methoden diskutiert. In Abbildung 7.1 sind die NMR- und DS-Korrelationszeiten τ_c der Gastmoleküle zusammengetragen, vergleiche die Abbildungen 5.6 und 5.22 im Ergebnisteil. Das kleinste Gastmolekül TMO (dunkelgelb) besitzt bei allen Temperaturen im Vergleich die kleinste Korrelationszeit und damit die größte Mobilität. Das größte Gastmolekül THP (rot) reorientiert am langsamsten, da es in seiner Bewegung durch den umgebenden Käfig stärker eingeschränkt ist. Zusammenhängend mit der größeren Zeitskala der Dynamik, besitzen die großen Gastmoleküle auch eine höhere Aktivierungsenergie E_A , die aus der Steigung der Arrheniusgeraden (Linien und gestrichelte Linien) in Abbildung 7.1 abgelesen werden kann. In Abschnitt 7.3 werden die Aktivierungsenergien aus den verschiedenen experimentellen Methoden miteinander verglichen und in Abhängigkeit vom Durchmesser der Gastmoleküle diskutiert. Die Ausnahme in diesem Zusammenhang ist das CP-Gastmolekül, das einen relativ großen Durchmesser besitzt, aber eine dafür vergleichsweise geringe Aktivierungsenergie. Das CP-Molekül reorientiert schneller als zum Beispiel das kleinere Gastmolekül THF.

Die Korrelationszeiten, bestimmt durch NMR-Experimente, sind in Abbildung 7.1 als gefüllte Symbole eingetragen. Die NMR-Korrelationszeiten sind systematisch länger als die DS-Korrelationszeiten (offene Symbole). Besonders für die beiden Gäste THF und CP ist dieser Unterschied größer als eine Dekade und damit besonders deutlich. Diese Diskrepanz zwischen den NMR- und DS-Zeitskalen ist wohlbekannt. Für das THF-Hydrat wurde dieser Unterschied durch die breite Verteilung der Korrelationszeiten erklärt, die von den beiden Methoden mit unterschiedlicher Gewichtung abgetastet wird [Gar74] [Dav78].

Unklar ist in diesem Zusammenhang, warum die Unterschiede zwischen NMR- und DS-Zeitskalen für die einzelnen Hydrat-Systeme so stark verschieden voneinander ausfallen. Man könnte anhand der Ergebnisse erwarten, dass die Korrelationszeiten-Verteilung des THF- und CP-Hydrats besonders groß ist, da für diese beiden Systeme die Diskrepanz zwischen NMR- und DS-Zeitskalen am stärksten ausgeprägt ist.

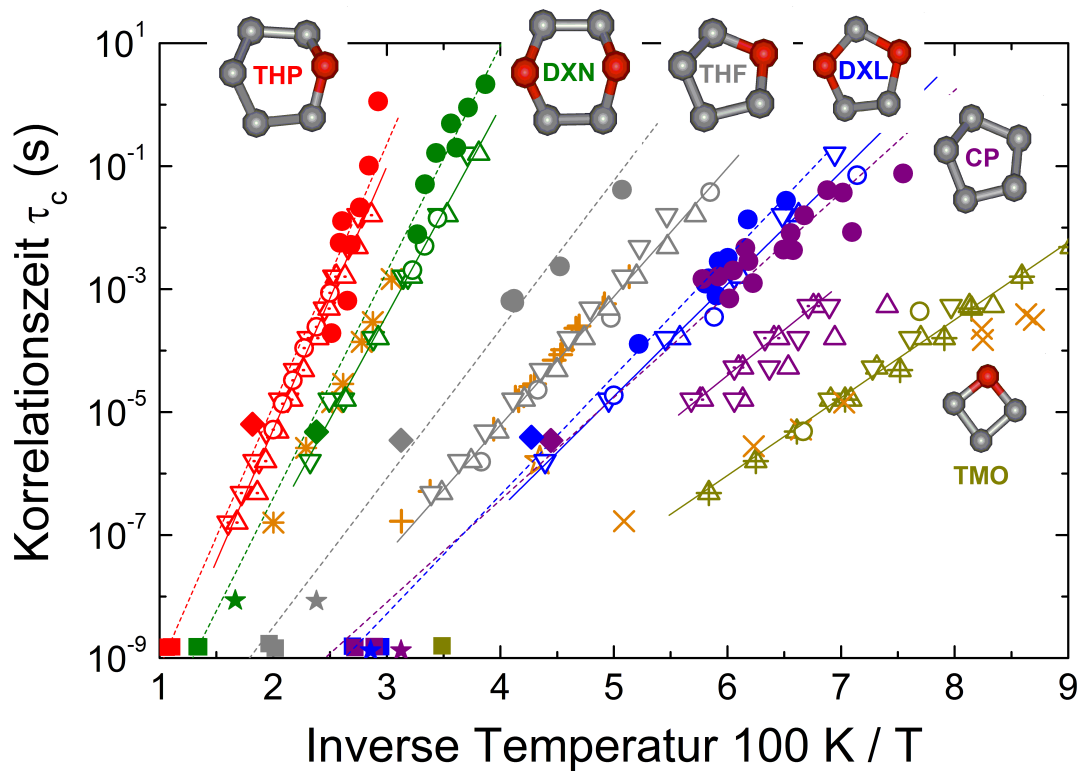


Abbildung 7.1.: Gesammelte Korrelationszeiten τ_c der Gastdynamik, bestimmt aus Experimenten der dielektrischen Spektroskopie (DS: offene Symbole) und magnetischer Kernspinresonanz (NMR: gefüllte Symbole) in Arrhenius-Darstellung, vergleiche auch die Abbildungen 5.6 und 5.22. Korrelationszeiten berechnet aus T_1 (gefüllte Quadrate) und T_2 (gefüllte Rauten) sind ebenfalls eingetragen. Gefüllte Punkte entsprechen Korrelationszeiten aus stimulierten Echo-Experimenten. τ_c aus DS-Messungen beim Heizen sind durch offene Dreiecke mit Spitze nach oben und beim Kühlen mit Spitze nach unten dargestellt. Offene Kreise entsprechen Zeitkonstanten bei konstanter Temperatur. Die Aktivierungsenergie kann aus der Steigung der Arrhenius-Anpassungen der NMR-Daten (gestrichelte Linien) und DS-Daten (Linien) abgelesen werden. Die NMR-Daten für THF (grau) entstammen Referenz [Now09]. Literaturdaten von Korrelationszeiten bestimmt aus T_1 sind als Sterne dargestellt: Referenz [Gou75] für DXN, Referenz [Dav78] für THF und Referenz [Jac97] für DXL und CP. Literaturdaten der dielektrischen Spektroskopie (orange) für DXN (Sternchen) [Gou75], für DXL (Stern) [Dav84], für THF (+) [Gou73] und TMO (x) [Gou73] sind ebenfalls eingetragen. Die Korrelationszeiten für CP sind für den Durchmesser des Gastmoleküls vergleichsweise kurz. Die durch DS-Experimente bestimmten Zeitskalen sind systematisch kürzer als τ_c bestimmt durch NMR-Experimente.

Hinweise auf die Verteilungsbreite der Korrelationszeiten geben zum Beispiel die Streckungsparameter β_{CD} der T_1 -Relaxationszeiten und β_{F2} der stimulierten Echo-Experimente, siehe Tabelle 5.4 und 5.6 im Ergebnisteil. THF besitzt im Vergleich zu den anderen Clathrat-Systemen mit $\beta_{CD} \approx 0,21$ eine breite Verteilung an T_1 -Zeiten aber mit $\beta_{F2} = 0,28 \pm 0,2$ [Now10] einen durchschnittlichen Streckungsparameter der Korrelationsfunktion. CP dagegen besitzt mit $\beta_{CD} \approx 0,29$ eine durchschnittliche T_1 -Verteilung und mit $\beta_{F2} = 0,3$ eine im Vergleich relativ geringe Streckung der Korrelationsfunktion. Die durchschnittlichen

Werte gemittelt über alle untersuchten Clathrat-Systeme liegen bei etwa $\langle\beta_{CD}\rangle \approx 3,1$ und $\langle\beta_{F2}\rangle \approx 0,25$. Die NMR-Experimente liefern also keine schlüssige Begründung für den großen Unterschied zwischen NMR- und DS-Zeitskalen für THF und CP.

In Abbildung 7.2 sind dielektrische Verlustspektren der untersuchten Clathrat-Hydrate dargestellt. Alle Spektren sind auf ihren Peak normiert worden und die Messdaten sind zur besseren Übersicht durch Linien verbunden. Es wurden Spektren ausgewählt, die vergleichbaren Korrelationszeiten entsprechen. Dies ist notwendig, da die Breite der DS-Spektren temperaturabhängig ist bzw. von der Position des Verlustpeaks abhängt. Für das DXN-Hydrat (grün) wurde bei 30 K ein Spektrum aufgenommen und dieses durch Skalierung der x-Achse ($\nu_{neu} = 13 \cdot \nu$) verschoben, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Für das CP-Hydrat konnte der Verlustpeak nur in dem begrenzten Frequenzbereich der Andeen-Hagerling-Messbrücke gemessen werden (violette offene Symbole). Es ist ersichtlich, dass die Verlustspektren der Hydrate TMO (dunkelgelb), DXL (blau), DXN (grün) und THP (rot) eine sehr ähnliche Form und Breite besitzen. Die Skalierung des DXN-Spektrums hat hier offenbar nur einen untergeordneten Einfluss. Das Verlustspektrum des THF-Hydrats (grau) dagegen ist auf der Tieftemperatur-Flanke deutlich breiter als die Spektren der übrigen Clathrat-Hydrate. Für das CP-Hydrat lässt sich aufgrund des eingeschränkten Messbereichs keine signifikante Aussage treffen. Die breiteren Verlustspektren für das THF-Hydrat können ein Hinweis auf eine größere Korrelationszeiten-Verteilung sein und können somit eine Begründung für den großen Unterschied zwischen DS- und NMR-Korrelationszeiten insbesondere für das THF-Hydrat liefern.

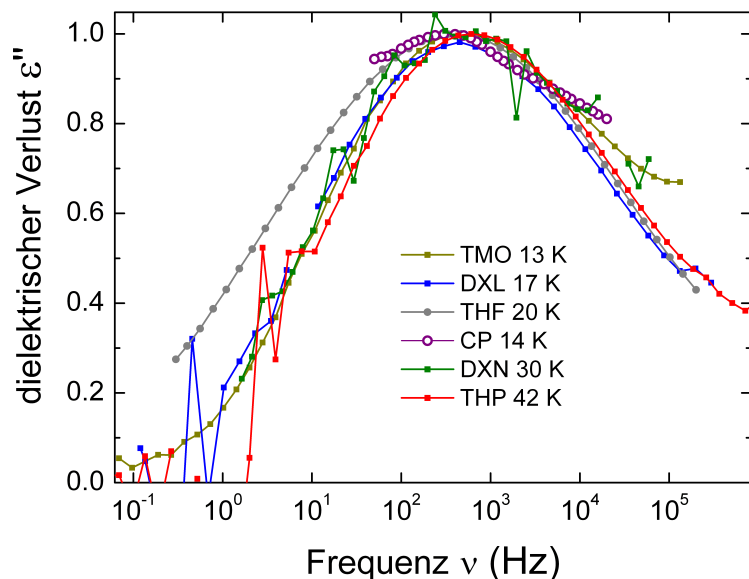


Abbildung 7.2.: Normierte Verlustspektren der untersuchten Clathrat-Hydrate bei vergleichbaren Korrelationszeiten. Das Spektrum des DXN-Hydrats (grün) wurde zur besseren Vergleichbarkeit durch $\nu_{neu} = 13 \cdot \nu$ umskaliert. Der Frequenzbereich für das CP-Hydrat (offene violette Symbole) ist durch die Verwendung der Andeen-Hagerling-Messbrücke stark reduziert. Das THF-Hydrat (grau) besitzt ein besonders breites Verlustspektrum und damit eine besonders breite Verteilung an Korrelationszeiten. Die Spektren der übrigen Hydrate besitzen im Rahmen der Messgenauigkeit ähnlich breite Spektren. Für das CP-Hydrat ist keine signifikante Aussage möglich.

In der vorliegenden Arbeit werden absichtlich nur die $1/e$ -Werte aus den stimulierten Echo-Experimenten und die Peakwerte aus den DS-Messungen angegeben. Durch die Angabe von mittleren Korrelationszeiten $\langle \tau_c \rangle > \tau_c$ kann zwar die Breite der Korrelationszeiten-Verteilung berücksichtigt werden und es würde mehr Gewicht auf die langsamen Beiträge der Verteilung gelegt werden. Aber für viele Temperaturen wäre die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle = \Gamma(\beta_{F2}^{-1})/\beta_{F2}$ sogar deutlich größer als T_1 . Dies ist physikalisch nicht sinnvoll und widerspricht dem Experimenten, in denen ein Korrelationsverlust beobachtet wird, siehe Abbildungen 5.20 und 5.21. Der systematische Unterschied von THF und CP gegenüber THP, DXN und DXL zwischen den NMR- und DS-Korrelationszeiten bliebe auch für $\langle \tau_c \rangle$ weiterhin bestehen.

Neben der unterschiedlichen Gewichtung der Korrelationszeiten-Verteilung kann auch die Sprunggeometrie einen entscheidenden Einfluss auf die Korrelationszeiten besitzen. Vor allem große Sprungwinkel führen zu einem großen Unterschied zwischen den NMR- und DS-Zeitskalen [And72a]. Dagegen führen breite Sprungwinkel-Verteilungen wieder zu geringeren Unterschieden zwischen den NMR- und DS-Korrelationszeiten [And72b]. So ist es denkbar, dass die CP- und THF-Gäste entweder eine sehr schmale Verteilung an Sprungwinkeln besitzen, oder aber im Gegensatz zu den übrigen Gastmolekülen Sprünge mit Winkeln näher an 180° durchführen. Beide Möglichkeiten würden in besonders großen Unterschieden zwischen NMR- und DS-Zeiten resultieren, die für die übrigen Gastmoleküle nicht beobachtet werden.

Aufschluss könnten stimulierte Echo-Experimente mit variabler Präparationszeit t_p liefern. Über die Abhängigkeit der Korrelationszeit von t_p lässt sich in vielen Fällen auf den mittleren Sprungwinkel schließen [And72a]. Für das THF-Hydrat wurden auf diese Weise Großwinkelsprünge der Gäste nachgewiesen [Now10], wobei auch eine Temperaturabhängigkeit des Sprungwinkels gefunden wurde. Unter der Näherung, dass der Grad der Anisotropie der Dynamik für alle Gastmoleküle vergleichbar ist, kann auch aus der Anzahl der möglichen Gastorientierungen auf den mittleren Sprungwinkel geschlossen werden. Nur wenn ein Molekül viele Vorzugsorientierungen im Käfig besitzt, sind auch kleinere Sprungwinkel möglich. In dieser Arbeit konnten bereits Unterschiede für die Anzahl der unterscheidbaren Gastorientierungen aufgezeigt werden, vergleiche Kapitel 5.2.4. THP und THF besitzen weniger Vorzugsorientierungen als die übrigen Gastmoleküle, was auf Großwinkelsprünge hindeutet. Zusammenfassend lässt sich die besonders starke Diskrepanz zwischen NMR- und DS-Zeitskalen im Fall von THF auf eine vergleichsweise breitere Verteilung an Korrelationszeiten zurückführen. Experimentelle Hinweise liefern die Breite der DS-Spektren, die Breite der T_1 -Relaxationszeiten und die geringe Anzahl an Vorzugsorientierungen, die mit großen Sprungwinkeln verknüpft sind. Für CP konnte eine besonders breite Korrelationszeiten-Verteilung nicht signifikant nachgewiesen werden, aber es wurden eine Reihe von möglichen Erklärungen aufgezeigt. So scheint zum Beispiel eine besonders schmale Verteilung an Sprungwinkeln für CP plausibel, da das Gastmolekül CP am wenigsten durch die umgebenden Käfige beeinflusst wird.

7.2. Anisotropie der Gastdynamik

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Anisotropie der Gastdynamik mit drei verschiedenen Methoden untersucht. Durch die Auswertung der minimalen Relaxationszeiten T_1 und T_2 , siehe Kapitel 5.2.2 und 5.2.1, kann der fluktuierende Anteil der Quadrupolkopplung δ_{eff}/δ_Q bestimmt werden. Außerdem wurde die dynamische Linienverschmälerung der ^2H -Spektren über einen großen Temperaturbereich gemessen, siehe Kapitel 5.2.1. Im Folgenden soll der Grad der Anisotropie der Gastdynamik durch den fluktuierenden Anteil der Kopplung δ_{eff}/δ_Q aus der Linienbreite der ^2H -Spektren abgeschätzt werden.

Mit steigender Temperatur erlangen die in den Hydrat-Käfigen eingeschlossenen Gastmoleküle Mobilität und reorientieren zunehmend isotrop. Gleichzeitig nimmt die spektrale Breite $\sigma(T)$ der Gauss-Spektren ab. In diesem Zusammenhang steigt der fluktuierende Anteil der Quadrupolkopplung δ_{eff}/δ_Q , welcher den Grad der Anisotropie widerspiegelt, mit der Temperatur an. Es wird angenommen, dass die Linienbreite der ^2H -Spektren über einen weiten Temperaturbereich durch die Quadrupol-Wechselwirkung dominiert wird.¹ Da derselbe dynamische Prozess für die Bewegungsver schmäl erung der Spektren und für die Temperaturabhängigkeit von δ_{eff} verantwortlich ist, setzt sich die volle statische Kopplung δ_Q in guter

¹ Random-Walk-Simulationen haben gezeigt, dass die Änderung der Sprungzeit alleine ausreicht, um die Verbreiterung der Deuteronen-Spektren durch Quadrupol-Wechselwirkung zu beschreiben [Now10]. Außerdem wurde durch Messungen des perdeutერიerten THF-Hydrats nachgewiesen, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht für die Linienform bei 52 K verantwortlich sein kann [Now09].

Näherung durch den fluktuierenden Anteil δ_{eff} und einen vorgemittelten anisotropen Anteil δ_σ zusammen:

$$\delta_{eff} + \delta_\sigma = \delta_Q. \quad (7.1)$$

Der anisotrope Anteil $\delta_\sigma = \sigma(T) \cdot \sqrt{5}$ ist aus der Linienbreite der Spektren bestimmbar. In Abhängigkeit von der Temperatur ändert sich das Verhältnis von δ_{eff} zu δ_σ . Im starren Grenzfall für $T \rightarrow 0$ findet auf der Zeitskala des Experiments keinerlei Dynamik statt und die Reorientierung der Gäste ist zwangsläufig vollständig anisotrop. Das bedeutet, die Spektren besitzen die volle Kopplungsbreite von $\delta_\sigma = \delta_Q = 2\pi \cdot 125$ kHz, während der fluktuierende Anteil verschwindet $\delta_{eff} \rightarrow 0$. Eingesetzt in Gleichung 7.1 ergibt sich:

$$0 + \delta_\sigma = \delta_Q. \quad (7.2)$$

Im schnellen Grenzfall für $T \rightarrow \infty$ wird die spektrale Breite beliebig schmal $\delta_\sigma \approx 0$ und die Dynamik kann mit $\delta_{eff} = \delta_Q$ als isotrop beschreiben werden:

$$\delta_{eff} + 0 = \delta_Q. \quad (7.3)$$

In den hier durchgeführten Experimenten bleibt aufgrund der endlichen Temperatur von $T < 160$ K eine endliche Linienbreite zurück und die Dynamik ist nie vollständig isotrop ($\delta_{eff}/\delta_Q < 1$). Vielmehr kann aus der Restbreite der Spektren σ_p auf die Stärke des Gitterpotentials geschlossen werden [Now09], vergleiche die Messung der spektralen Breite in Abbildung 5.11 dargestellt.

In Abhängigkeit von der Temperatur kann der fluktuierende Anteil der Quadrupolkopplung damit wie folgt aus der Linienbreite abgeschätzt werden:

$$\delta_{eff} = \delta_Q - \sigma(T) \cdot \sqrt{5} \quad (7.4)$$

$$\delta_{eff}/\delta_Q = 1 - \frac{\sigma(T) \cdot \sqrt{5}}{2\pi \cdot 119 \text{ kHz}}. \quad (7.5)$$

Dazu wurde Formel 7.1 nach δ_{eff} umgestellt und $\delta_\sigma = \sigma(T) \cdot \sqrt{5}$ eingesetzt. Im zweiten Schritt wurde auf die statische Quadrupolkopplung $\delta_Q = 2\pi \cdot 119$ kHz normiert. Hier wurde ein etwas kleinerer Wert als die üblichen 125 kHz verwendet, der auch in Abbildung 5.11 anhand von $\sigma_{RL}/2\pi \approx 53$ kHz deutlich wird. δ_{eff}/δ_Q ist in Abbildung 7.3 für alle untersuchten Hydrate aufgetragen.

Des Weiteren wurde der fluktuierende Anteil der Kopplung aus den Absolutwerten der Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestimmt und kann mit der Abschätzung von δ_{eff} aus der Linienbreite verglichen werden. Die Messungen der Spin-Spin-Relaxationszeiten sind in Kapitel 5.2.1 vorgestellt und die Ergebnisse in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Durch die Anpassung mit Cole-Davidson-Spektraldichten konnte δ_{eff} auch aus der Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten der gastdeutierten Hydrat-Proben bestimmt werden, siehe Tabelle 5.4.

Auch diese Werte wurden auf die statische Quadrupolkopplung $\delta_Q = 2\pi \cdot 125$ kHz normiert und in Abbildung 7.3 als offene Symbole eingetragen.

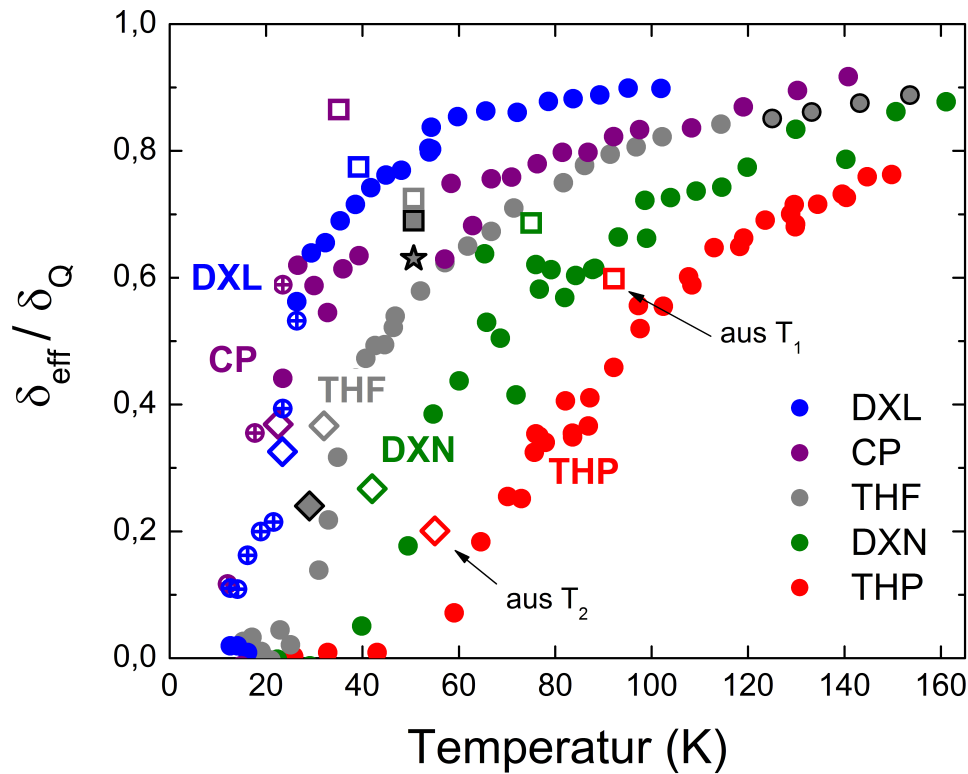


Abbildung 7.3.: *Fluktuierender Anteil der Kopplung δ_{eff}/δ_Q normiert auf den statischen Wert der Quadrupolkopplung $\delta_Q = 2\pi \cdot 125$ kHz. Geschlossene Symbole repräsentieren Daten, die aus der spektralen Breite $\sigma(T)$ mit Formel 7.5 berechnet wurden, vergleiche Abbildung 5.11. Offene Symbole stammen aus Messungen der Relaxationszeiten T_1 (offene Quadrate) und T_2 (offene Rauten). Die Daten für THF wurden Referenz [Now09] (Kreise) und Referenz [Bac01] (schwarz umrandete Kreise) entnommen. Die Fitparameter von T_1 -Messungen aus Referenz [Kir03a] (schwarz umrandeter Stern) und Referenz [Dav78] (schwarz umrandetes Quadrat - T_1 ; Raute - T_2) ergeben vergleichbare Werte. Der fluktuierende Anteil der Kopplung steigt zu größeren Temperaturen stark an. Die verschiedenen Messmethoden ergänzen sich und ergeben vergleichbare Werte. Für das CP-Hydrat sind die Abweichungen zwischen δ_{eff}/δ_Q bestimmt aus T_1 und $\sigma(T)$ besonders groß.*

Bei tiefen Temperaturen unterhalb von ca. 20 K erreicht δ_{eff}/δ_Q für alle Hydrate einen Minimalwert von ungefähr Null, der von der Normierung mit δ_Q abhängt. Diese Messdaten sind aus der Linienbreite der Deuteronen-Spektren (geschlossene Symbole) bestimmt. Zunächst beginnt bei etwa 20 K δ_{eff}/δ_Q für die kleineren Gastmoleküle DXL und CP anzusteigen. Für THF, DXN und THP setzt der Anstieg von δ_{eff}/δ_Q erst bei höheren Temperaturen von ungefähr 30 K, 40 K und 60 K ein. Mit steigender Temperatur nimmt δ_{eff}/δ_Q für alle Proben zu und erreicht einen Endwert von ungefähr 0,9. Für DXL wird dieser Wert schon bei einer Temperatur von ungefähr 100 K erreicht und für DXN erst bei einer Temperatur von etwa 160 K. Für THP steigt der fluktuierende Anteil der Kopplung auch bei 165 K noch weiter

an. Erst bei Temperaturen oberhalb von 200 K wird $\delta_{eff} = \delta_Q$, wenn die Wassermoleküle des Hydrat-Gitters mobil werden und für eine Mittelung der Käfigpotentiale sorgen [Bac01]. Erst dann stehen den Gastmolekülen alle Orientierungen im Käfig zur Verfügung und die Dynamik wird vollständig isotrop.

Für die Temperatur des T_2 - und T_1 -Minimums wird δ_{eff}/δ_Q aus dem Absolutwert der Relaxationszeiten bestimmt. Sowohl für die Auswertung von T_2 (offene Rauten) als auch von T_1 (offene Quadrate) ist der fluktuierende Anteil der Kopplung für große Gastmoleküle geringer. Größere Gastmoleküle sind durch das Käfigpotential stärker in ihrer Bewegung eingeschränkt und reorientieren daher stärker anisotrop. Die unterschiedlichen Temperaturen sind für dieses Ergebnis nicht relevant, da die Korrelationszeiten der Gastmoleküle im T_2 - bzw. T_1 -Minimum nahezu identisch sind.

Die aus den Relaxationszeiten bestimmten Werte δ_{eff}/δ_Q liegen systematisch etwas höher als die aus der Linienbreite berechneten Werten. Besonders groß ist die Diskrepanz für das CP-Molekül bei der Temperatur des T_1 -Minimums. Die spektrale Breite ist hier deutlich größer als es δ_{eff}/δ_Q anhand der T_1 -Messung vermuten lässt. Für die Clathrat-Hydrate der Gäste DXL, THF und THP herrscht dagegen im Rahmen der Messgenauigkeit gute Übereinstimmung. Auch δ_{eff}/δ_Q , berechnet aus veröffentlichten T_2 - und T_1 -Messungen (schwarz umrandete Symbole), zeigt teils gute Übereinstimmung (THF) und teils relativ große Abweichungen (DXL und CP).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Grad der Gastdynamik-Anisotropie stark temperaturabhängig ist und mit sinkender Temperatur ansteigt. Trotz Unterschieden zwischen den verschiedenen Methoden kann die spektrale Breite $\sigma(T)$ als Maß für die Anisotropie der Gastdynamik und den fluktuierenden Anteil der Quadrupolkopplung verwendet werden.

7.3. Abhängigkeiten vom Gastdurchmesser

Studien haben gezeigt, dass sich die Eigenschaften der Clathrat-Hydrate – unter anderem Stabilität, Gast- und Gitterdynamik – verändern, wenn Gastmoleküle unterschiedlicher Größe in den Käfigen eingelagert sind [Jac97] [Dya91] [Ala09]. Dies liegt an dem Zusammenspiel zwischen Gast- und Gittermolekülen, wobei lange Zeit geglaubt wurde, dass die Größe der Gastmoleküle der entscheidende Parameter ist [Jac97] [Dya91]. Erst innerhalb der letzten zehn Jahre wurde die Bedeutung anderer Gast-Eigenschaften wie die Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden deutlich [Ala10b] [Ba11].

In der vorliegenden Arbeit wurden die Durchmesser der Gastmoleküle in der Regel aus der Summe atomarer Volumina nach Edward [Edw70] berechnet. In Tabelle 7.1 sind die hier verwendeten Gastdurchmesser zusammen mit den Werten anderer Arbeiten dargestellt. Die Werte von Carbonnel und Rosso [Car73], sowie Jacobs et al. [Jac97] sind als van der Waals-Radien zu verstehen, wobei genaue Berechnung dieser Werte nicht angegeben wird. Die von Dyadin et al. [Dya91] angegebenen Gastdurchmesser sind Maximalwerte, die durch die Projektionen der Molekülgeometrie in eine Raumrichtung bestimmt werden. Im Vergleich zeigt sich in erster Linie ein Unterschied bei den Durchmessern für Fünfer- und Sechser-Ringe. Nach Edward [Edw70] ist CP mit $d = 5,46 \text{ \AA}$ größer als DXN mit $d = 5,35 \text{ \AA}$. Nach Carbonnel und Rosso, Dyadin et al. [Dya91] und Jacobs et al. [Jac97] ist DXN jeweils größer als CP. In der Studie von Jacobs et al. sind nur die Quotienten aus Gast- zu Käfigdurchmessern angegeben, aus denen die Gastdurchmesser mit $d_{KaeFig} = 6,6 \text{ \AA}$ zurückberechnet wurden. Leider gibt keine dieser Arbeiten den Gastdurchmesser für alle hier untersuchten Gastmoleküle an, weshalb auf eine einheitliche Berechnung nach Edward [Edw70] zurückgegriffen wurde.

Gastmolekül	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	a (Å)	a (Å)	a (Å)
TMO	4,78	6,10	5,50	5,61	17,22	17,1	17,05
DXL	4,95	6,20	5,60	5,72	17,25	17,1	17,11
THF	5,21	6,30	5,90	6,02	17,28	17,2	17,11
DXN	5,35	7,20	6,70	6,86	17,44	-	17,17
CP	5,46	-	-	6,22	-	17,1	17,18
THP	5,58	-	-	-	-	-	17,22
Quelle	[Edw70]	[Dya91]	[Car73]	[Jac97]	[Dya91]	[Jac97]	diese Arbeit

Tabelle 7.1.: Durchmesser d der Gastmoleküle aus unterschiedlichen Quellen. In dieser Arbeit werden in der Regel die Gastdurchmesser aus atomaren Volumina nach Edward [Edw70] berechnet und verwendet, da keine der anderen Arbeiten Werte für alle Gastmoleküle angibt. Die Gastdurchmesser nach Jacobs et al. [Jac97] wurden aus dem Quotienten d_{Gast}/d_{KaeFig} mit $d_{KaeFig} = 6,6 \text{ \AA}$ zurückberechnet. Die Gitterkonstante der Elementarzelle a der entsprechenden Clathrat-Hydrate ist ebenfalls angegeben. Die Elementarzelle vergrößert sich linear mit wachsender Gastgröße und ist für das THP-Hydrat etwa 1 % größer als für das TMO-Hydrat.

7.3.1. Schmelzpunkt der Clathrat-Hydrate

Eine Hochtemperatur-Eigenschaft der Hydrate ist der Schmelzpunkt T_s , der für verschiedene Gastmoleküle stark variieren kann, siehe Abbildung 7.4. Durch die Wechselwirkung mit den Gastmolekülen wird das Hydrat-Gitter stabilisiert, was zu Schmelzpunkten weit oberhalb von 0 °C führen kann. Von den in dieser Arbeit untersuchten Clathrat-Hydraten besitzt das CP-Hydrat mit $T_s = 7,2\text{ °C}$ den höchsten Schmelzpunkt. In anderen Worten: Das Gastmolekül CP hat die am stärksten stabilisierende Wirkung auf das Hydrat-Gitter.

Zur Beschreibung solcher Clathrat-Eigenschaften werden in der Theorie mehrere Energieterme berücksichtigt: die Energie des instabilen leeren Hydrat-Gitters, ein stabilisierender Term der Gast-Wirt-Wechselwirkung und ein Term, der die Wechselwirkung der Gäste untereinander beinhaltet [Bel91]. Für Hydrate gleicher Struktur ist die Energie des leeren Hydrat-Gitters identisch und der entscheidende Term ist somit die Gast-Wirt-Wechselwirkung. Die Wechselwirkung der Gäste untereinander spielt für Clathrat-Hydrate aufgrund der stark abschirmenden Wirkung der Wassermoleküle nur eine untergeordnete Rolle.

In Abbildung 7.4 ist der Schmelzpunkt in Abhängigkeit von Gast- zu Käfigdurchmesser gezeigt. Der Quotient aus Gast- zu Käfigdurchmesser ist aus Referenz [Jac97] adaptiert. Der Schmelzpunkt steigt mit der Größe der Gastmoleküle von $T_s = -9,2\text{ °C}$ für das TMO-Hydrat [Car73] auf $T_s = 7,2\text{ °C}$ für das CP-Hydrat. Je besser die Gäste die Hydrat-Käfige ausfüllen, desto stabiler ist das entsprechende Clathrat-Hydrat, was durch einen hohen Schmelzpunkt widerspiegelt wird. Die Sechser-Ringe DXN und THP sind so große Gastmoleküle, dass sie schlechter in die Hydrat-Käfige eingebaut werden können, was zu Spannung im Hydratgitter und Schmelzpunkten von $T_s = -12,3\text{ °C}$ für DXN und $T_s = -0,3\text{ °C}$ für THP führt. Der Quotient $d_{\text{Gast}}/d_{\text{Käfig}}$ ist für DXN und THP in Referenz [Jac97] nicht angegeben, sondern wurde über das Verhältnis der nach Edward [Edw70] berechneten Durchmesser zum THF-Molekül berechnet. Verzerrungen der Käfige können für das DXN- und das THP-Hydrat nicht ausgeschlossen werden. Die Gitterkonstante der Elementarzelle ändert sich von $a = 17,05\text{ Å}$ für das TMO-Hydrat auf $a = 17,21\text{ Å}$ für DXN-Hydrat, vergleiche Tabelle 7.1. Dies entspricht einer Änderung von lediglich 1 %, verdeutlicht aber den Einfluss der Gastmoleküle auf die Stabilität der Hydrat-Struktur. Zusätzlich haben Clathrat-Hydrate von Gastmolekülen, welche Sauerstoffatome beinhalten und Wasserstoffbrücken zum Gitter ausbilden können, in der Regel niedrigere Schmelzpunkte als Clathrate reiner Kohlenwasserstoff-Gäste, vergleiche Tabelle 1 in Referenz [Ala10b]. Die Annahme, dass hauptsächlich das Verhältnis von Käfig- zu Gast-Durchmesser die Stabilität von Clathrat-Hydraten bestimmt, gilt also nur als grobe Näherung.

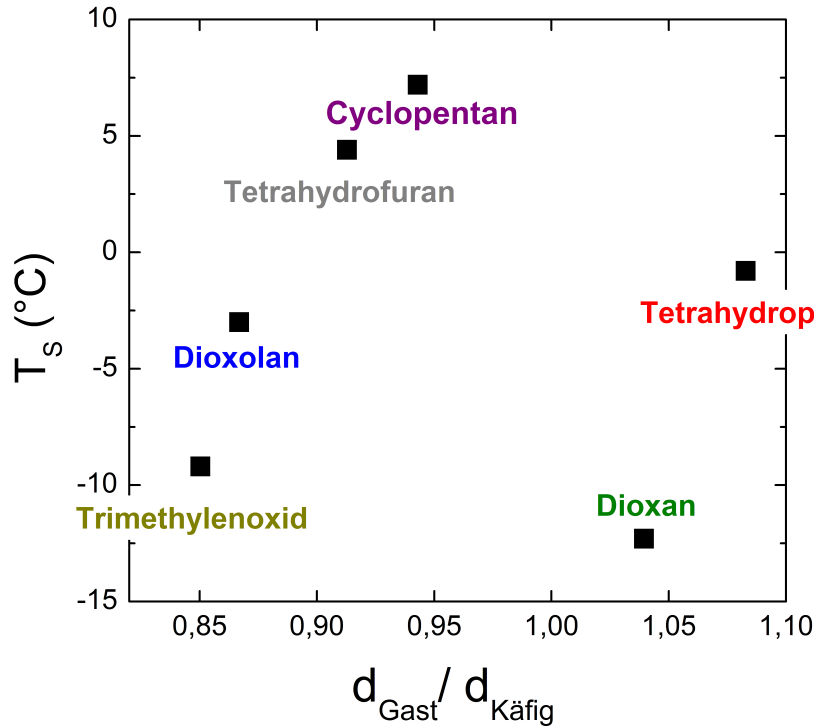


Abbildung 7.4.: Schmelzpunkt T_s der untersuchten Clathrat-Hydrate der kubischen sII-Struktur. Die leere Gitterstruktur der Clathrat-Hydrate wird durch die Wechselwirkung mit den Gastmolekülen stabilisiert. Je besser die Gäste das Hydrat-Gitter ausfüllen, desto höher ist der Schmelzpunkt T_s des Clathrat-Hydrats. Für das DXN-Hydrat und das THP-Hydrat wurde $d_{\text{Gast}}/d_{\text{Käfig}}$ aus dem Verhältnis der Durchmesser nach Edward [Edw70] zum THF-Molekül berechnet. Aufgrund ihrer Größe können die Sechser-Ringe DXN und THP schlecht in der Käfigstruktur eingebaut werden, was zu einer energetisch ungünstigeren Struktur mit niedrigem Schmelzpunkt führt. Für TMO, DXL, THF und CP wurde $d_{\text{Gast}}/d_{\text{Käfig}}$ Referenz [Jac97] entnommen.

7.3.2. Dynamischer Käfigradius

Aus den T_1 -Untersuchungen der gitterdeutierten Clathrat-Hydrate ist der mittlere Gast-Käfig-Abstand r_{DH} bekannt, vergleiche Tabelle 5.4. Dieser fällt wie erwartet für größere Gastmoleküle geringer aus als für kleinere. Um zu überprüfen, ob sich der Gast-Käfig-Abstand um genau den Anteil verringert, um welchen der Gastradius anwächst, wird im Folgenden der dynamische Käfigradius $r_{DH} + r_{\text{Gast}}$ analysiert. Dieser setzt sich aus der Summe von Gast-Käfig-Abstand r_{DH} und Gastradius r_{Gast} zusammen.

Aus Streuexperimenten [Mak65] [McM90] ist die Geometrie der sII Hydrat-Struktur bekannt. Der geometrische Radius des großen Käfigs ist im Mittel $r_{\text{geo}} = 4,7 \text{ \AA}$ [Dav72]. Die Elektronenwolken der Sauerstoffatome des Gitters ragen allerdings etwa $1,4 \text{ \AA}$ in den Käfig herein, sodass ein reduzierter Käfigradius von etwa $r_{\text{Käfig}} = 3,3 \text{ \AA}$ in der Literatur angegeben wird [Dav72] [Dya91] [Jac97].²

²Referenz [Sta51] gibt $r_{\text{Käfig}} = 3,1 \text{ \AA}$ an.

In Abbildung 7.6 ist der dynamische Käfigradius gegenüber dem Durchmesser der Gastmoleküle, berechnet nach Edward [Edw70], aufgetragen. Für die Gäste TMO, DXL, THF und DXN ergibt sich ein konstanter Wert von etwa $r_{DH} + r_{Gast} \approx 3,9 \text{ \AA}$. Da das CP-Molekül kein Sauerstoffatom besitzt und somit keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann, ist die Wechselwirkung zum Gitter geringer und den CP-Molekülen steht mit $r_{DH} + r_{Gast} \approx 4,3 \text{ \AA}$ mehr Raum in den Käfigen zur Verfügung. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die anderen Gastmoleküle durch ihre Wechselwirkung mit dem Käfig im Mittel näher zu den Wassermolekülen des Gitter hingezogen werden. Ihr Molekül-Schwerpunkt befindet sich also nicht in der Mitte des Käfigs. Gerade Wasserstoffbrückenbindungen sind eine mögliche Erklärung, warum sich für das CP-Molekül in dieser Berechnung größere Käfige ergeben.

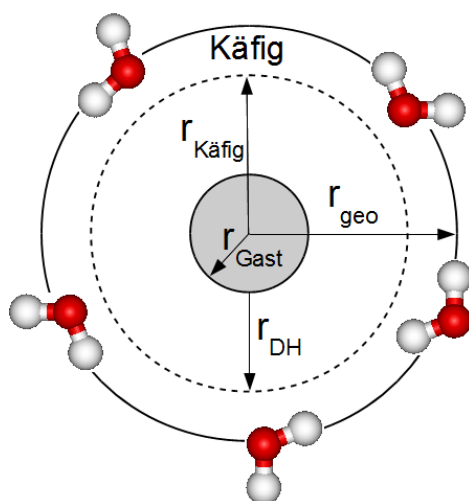


Abbildung 7.5.: Schematische Darstellung der Gast-Gitter-Abstände in Clathrat-Hydraten. Der dynamische Gast-Gitter-Abstand ergibt sich zu $r_{DH} + r_{Gast}$. Der geometrische Käfigradius wird lokal durch die Wassermoleküle verringert, sodass den Gastmolekülen weniger Platz im Käfig zur Verfügung steht.

Der Mittelwert des dynamischen Käfigradius ist mit $3,9 \text{ \AA}$ größer als der in der Literatur angegebene Wert von $r_{Kaefig} = 3,3 \text{ \AA}$ aber kleiner als der geometrische Käfigradius $r_{geo} = 4,7 \text{ \AA}$ [Dav72]. Vermutlich wird der Käfig nur lokal an den Orten der Wassermoleküle verringert und die Gastmoleküle können Orientierungen einnehmen, bei denen sie möglichst weit von den Sauerstoffatomen entfernt sind. Des Weiteren hängt diese Abschätzung von den verwendeten Gastradien ab, wofür verschiedene Werte in der Literatur zu finden sind, vergleiche Tabelle 7.1.

Für das THP-Hydrat weicht der dynamische Radius mit $r_{DH} + r_{Gast} \approx 4,1$ auch leicht vom Mittelwert der kleineren Gastmoleküle ab. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die Käfige durch die THP-Gastmoleküle verzerrt werden. Sowohl für das THF-Hydrat als auch für das TMO-Hydrat der sI-Hydrat-Struktur sind Verzerrungen der Käfige durch die Gäste bekannt [Jon03] [Ron03]. Außerdem vergrößert sich die Gitterkonstante der Elementarzelle für größere Gastmoleküle, siehe Tabelle 7.1, um etwa 1 %. Die Vergrößerung des dynamischen Radius um etwa 3 % liegt somit in derselben Größenordnung. Allerdings wächst die Gitterkonstante linear mit der Gastmolekülgröße an, während in Abbildung 7.6 für das THP-Hydrat ein

größerer dynamischer Käfigradius bestimmt wurde, nicht aber für das DXN-Hydrat. Obwohl THP das größere Gastmolekül ist, ist schon der Gast-Gitter-Abstand r_{DH} für DXN kleiner als für THP. Wenn die Käfige durch die THP-Moleküle stärker vergrößert werden als durch DXN, lässt sich dieser geringere Abstand zwischen DXN und Käfig im Vergleich zu THP erklären. Allerdings liegt der Schmelzpunkt des DXN-Hydrats mit $T_s = -12,3 \text{ °C}$ deutlich niedriger als der des THP-Hydrats mit $T_s = -0,8 \text{ °C}$. Dies ist ein Indiz dafür, dass für das DXN-Hydrat die Gitterverzerrungen größer sind und die Hydrat-Struktur daher instabiler ist.

Die Abweichung des dynamischen Käfigradius des THP-Hydrats liegt allerdings nur knapp oberhalb der Unsicherheiten. Diese wurden für $r_{DH} + r_{Gast}$ aus den Unsicherheiten des Gast-Gitter-Abstandes r_{DH} berechnet.

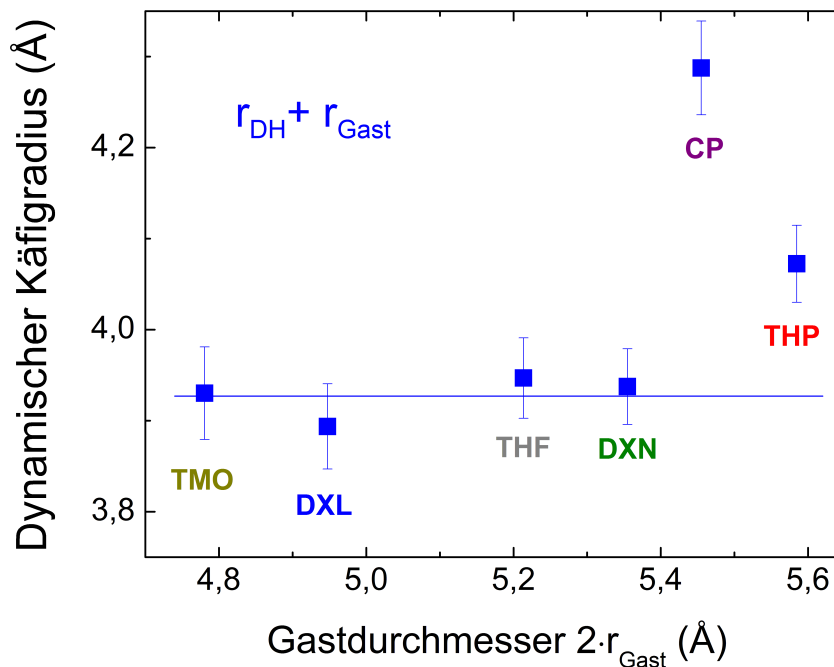


Abbildung 7.6.: Dynamischer Radius $r_{DH} + r_{Gast}$ der großen Käfige der sII-Struktur, aufgetragen in Abhängigkeit des Durchmessers der untersuchten Gastmoleküle. Der freie Käfigradius ergibt sich aus dem Abstand zwischen Gast und Gitter und dem Radius des Gastmoleküls zu $r_{DH} + r_{Gast} \approx 3,9 \text{ Å}$. Das unpolare Gastmolekül CP wechselwirkt deutlich weniger stark mit dem Wirtsgitter und erscheint daher weiter vom Käfigrand entfernt, bzw. hat mehr Raum im Käfig zur Reorientierung zur Verfügung.

7.3.3. Aktivierungsenergien

In der vorliegenden Arbeit wurden Aktivierungsenergien E_A der Gastdynamik über Arrhenius-Anpassungen mit Formel 3.21 aus mehreren experimentellen Methoden bestimmt. Zusätzlich wurde die Bewegungsverschmälerung der NMR-Spektren mit Gleichung 5.10 ausgewertet. In Abbildung 7.7 sind alle Ergebnisse aus dielektrischer Spektroskopie und NMR zusammengefasst (gefüllte Symbole) und mit Literaturwerten (offene Symbole) verglichen. Aufgetragen gegenüber dem Durchmesser der Gastmoleküle, berechnet nach [Edw70], steigt die Aktivierungsenergie in guter Näherung linear mit dem Gastdurchmesser an. Dies verdeutlicht, dass die Wechselwirkung zwischen Gast und Käfig mit steigendem Gastdurchmesser zunimmt und dass größere Energiebarrieren für die Reorientierung größerer Gastmoleküle überwunden werden müssen. Ein Trend ist als gestrichelte Linie durch die T_1 -Daten des Gitters (blauen Dreiecke) in Abbildung 7.7 eingetragen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Methoden mit Abweichungen von maximal $\pm 0,5$ kJ/mol.

Die Dynamik des Gastmoleküls CP besitzt eine deutliche geringere Aktivierungsenergie als vom Trend vorhergesagt. Die CP-Moleküle sind in ihrer Bewegung also weniger stark durch die Wechselwirkung mit den Käfigen eingeschränkt als für Gastmoleküle dieser Größe zu erwarten wäre. Dies kann durch eine geringere Gast-Wirt-Wechselwirkung aufgrund fehlender Sauerstoffatome im Gastmolekül erklärt werden. CP ist als einziges der untersuchten Gastmoleküle nicht in der Lage Wasserstoffbrücken auszubilden und weicht daher in vielen in dieser Arbeit bestimmten Parametern von dem Verhalten der übrigen Gastmoleküle ab. Auf dieser Grundlage kann eine stark polare Wechselwirkung zwischen Gast und Käfig angenommen werden, bei der es sich unter Umständen um Wasserstoffbrücken zwischen Gast und Gitter handelt.

Auch das THF-Molekül weicht mit seiner etwas kleineren Aktivierungsenergie leicht vom Trend der anderen Gastmoleküle ab. Dieser Unterschied ist allerdings deutlich geringer als für die CP-Gäste. Die mit der THF-Dynamik verknüpfte Korrelationszeiten-Verteilung und vermutlich auch die Verteilung der Energiebarrieren ist deutlich breiter, als für die übrigen Gastmoleküle, vergleiche Kapitel 7.1. Auch der Unterschied zwischen NMR- und DS-Korrelationszeiten ist für das THF-Hydrat neben dem CP-Hydrat besonders groß.

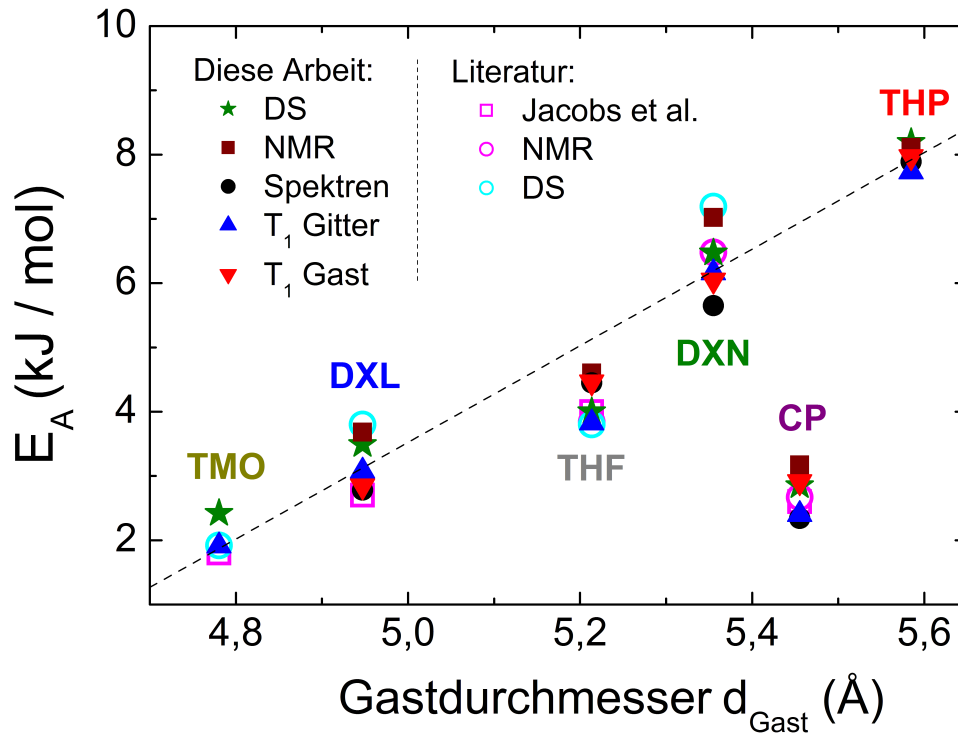


Abbildung 7.7.: Aktivierungsenergien E_A der Gastdynamik in Abhängigkeit des Gastdurchmessers berechnet nach [Edw70]. Ergebnisse stammen aus Experimenten der dielektrischen Spektroskopie (DS: grüne Sterne) und NMR: Linienformänderung (schwarze Kreise), stimulierte Echo-Experimente und Relaxationsminima (braune Quadrate), Cole-Davidson-Anpassung der T_1 -Relaxationszeiten des Gitters (blaue Dreiecke) und der Gastmoleküle (rote Dreiecke). Für die Auswertung der Linienform wurde Formel 5.10 genutzt. Ansonsten wurde ein Arrhenius-Gesetz, vergleiche 3.21 zu Grunde gelegt. Literaturwerte (offene Symbole) sind [Jac97] (^1H -NMR: magenta Quadrate) und [Dav84] (NMR: magenta Kreise - DS: hellblaue Kreise) entnommen. Die gestrichelte Linie ist eine Regression durch den Schwerpunkt der NMR-Daten und verdeutlicht den Trend. Die Aktivierungsenergie für CP liegt deutlich niedriger als der Trend, da die CP-Moleküle kein Wasserstoffbrücken auszubilden können.

In Abbildung 7.8 sind die Energiebarrieren der Gastdynamik gegenüber dem Abstand $r_{OH} = r_{OD} + r_{CD}$ zwischen Gast-Sauerstoffatom und Gitter-Protonen dargestellt. Dieser Bindungsabstand einer potentiellen Wasserstoffbrücke wurde in Kapitel 5.2.2 aus der dipolaren Kopplungsstärke der gitterdeutierten T_1 -Messungen bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Gast-Rotation verringert sich mit zunehmendem Bindungsabstand r_{OH} . Zur Veranschaulichung ist eine Exponentialfunktion als Trendlinie an die Daten angepasst worden. Das CP-Molekül besitzt mit $r_{OH} = 2,66 \text{ \AA}$ einen vergleichsweise großen Abstand zum Käfigrand. Der Schwerpunkt der Äther-Gastmoleküle liegt vermutlich nicht im Zentrum der Käfige, sondern durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Gitter etwas näher am Käfigrand, als es für das CP-Molekül der Fall ist, vergleiche Abschnitt 7.3.2. In dieser Darstellung besitzt die Aktivierungsenergie der CP-Reorientierung keine Sonderstellung mehr, sondern folgt aufgrund des großen Gast-Gitter-Abstandes in etwa dem Trend der übrigen Clathrat-Hydrate, vergleiche

Abbildung 7.8. Die starke Abhängigkeit der Wasserstoffbrücken-Energie von ihrer Länge ist auch in der Literatur bekannt [Jef97].

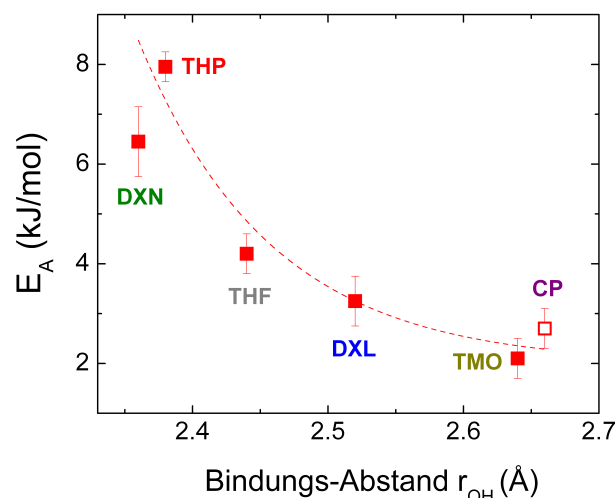


Abbildung 7.8.: Aktivierungsenergien E_A der Gastdynamik in Abhängigkeit vom Abstand r_{OH} zwischen Gast-Sauerstoffatom und Gitter-Protonen, vergleiche Kapitel 5.2.2. Dieser Abstand entspricht der Bindungslänge einer potentiellen Wasserstoffbrücke. Die gestrichelte Linie stellt die Anpassung einer Exponentialfunktion dar und verdeutlicht die Abnahme von E_A mit zunehmendem Bindungsabstand r_{OH} . Das CP-Molekül besitzt für seine Größe einen vergleichsweise großen Abstand zum Gitter, was in einer geringen Energiebarriere resultiert.

7.4. Wasserstoffbrücken zwischen Gast und Käfig?

In der vorliegenden Arbeit wurde mit verschiedenen Methoden der charakteristische Unterschied zwischen Clathrat-Hydraten polarer Gastmoleküle (genauer: Gastmoleküle, die mindestens ein Sauerstoffatom beinhalten) und dem unpolaren Gast CP gezeigt. Einige entscheidende Parameter, wie die Zeitskala der Gastdynamik (siehe Abbildung 7.1), die damit verknüpfte Aktivierungsenergie (siehe Abbildung 7.7) und der dynamische Käfigradius (siehe Abbildung 7.6) deuten auf eine erheblich schwächere Gast-Wirt-Wechselwirkung für das CP-Hydrat hin. Insbesondere aus den Energiebarrieren E_A der Gastdynamik, die als Maß für die Stärke der Gast-Wirt-Wechselwirkung dienen, lassen sich einige Schlüsse ableiten: Das unpolare CP-Molekül steht mit dem umgebenden Käfig über von der Waals-Wechselwirkungen in Verbindung. Dass die Trendlinie für polare Gastmoleküle bei deutlich höheren Aktivierungsenergien liegt, deutet auf einen zusätzlichen polaren Beitrag zur Gast-Wirt-Wechselwirkung für Äther-Gastmoleküle hin. Das CP-Molekül unterscheidet sich von den übrigen Gastmolekülen in zwei entscheidenden Eigenschaften: Es besitzt ein nahezu verschwindendes elektrisches Dipolmoment, vergleiche Kapitel 5.1.2, und kann keine Wasserstoffbrücken ausbilden. Somit wäre neben den von Computer-Simulationen vorausgesagten Wasserstoffbrückenbindungen [Ala09] [Buc12] [Kul11] auch eine elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen

Gast und Gitter denkbar, welche für die stärkere Gast-Wirt-Wechselwirkung verantwortlich ist. Das elektrische Dipolfeld des umgebenden Käfigs ist, aufgrund der Vielzahl von Möglichkeiten die Wassermoleküle des Gitters anzuordnen, statistischer Natur und mittelt sich im Zentrum des Käfigs zu ungefähr Null [Dav71] [Gou75]. Zusätzlich steht die Aktivierungsenergie der Gastdynamik in keinem erkennbaren Zusammenhang zum Dipolmoment der Gastmoleküle, siehe Abbildung 7.9. Besonders die relativ große Energiebarriere für das DXN-Hydrat, trotz des geringen elektrischen Dipolmoments des DXN-Moleküls, ist ein starkes Argument gegen einen entscheidenden Einfluss des Dipolmoments auf die Gast-Wirt-Wechselwirkung. Die signifikant schwächere Gast-Wirt-Wechselwirkung im Falle des CP-Hydrats muss daher auf der fehlenden Fähigkeit des CP-Moleküls Wasserstoffbrücken auszubilden beruhen.

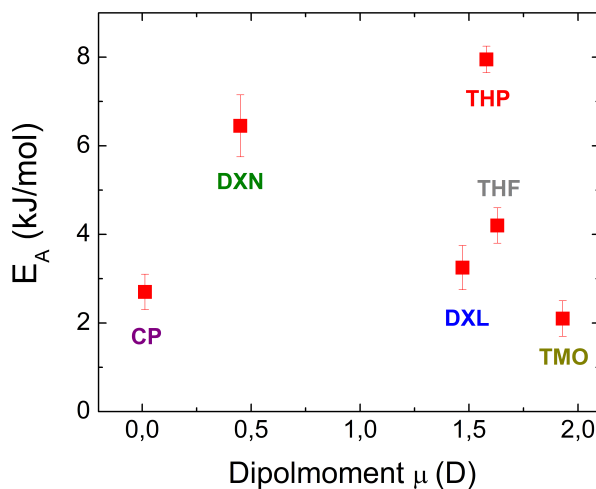


Abbildung 7.9.: Mittlere Aktivierungsenergie der Gastdynamik in Abhängigkeit vom Dipolmoment der Gastmoleküle, vergleiche Tabelle 5.1. Es besteht kein systematischer Zusammenhang zwischen E_A und μ .

Die stärkere Gast-Wirt-Wechselwirkung für die Gastmoleküle THP, DXN und THF kann somit nur durch das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gast und Gitter erklärt werden. Die Aktivierungsenergien und Gast-Gitter-Abstände liegen für diese drei Gäste in einem Bereich, $r_{OH} = 2,2 \dots 3,2 \text{ \AA}$ und $E_A = 4,2 \dots 16 \text{ kJ/mol}$ [Jef97], der für schwache Wasserstoffbrücken charakteristisch ist. Für die kleineren Gastmoleküle DXL und TMO besitzt die Energiebarriere der Gastdynamik auch einen deutlich polaren Charakter, allerdings ist E_A etwas geringer als für eine Wasserstoffbrücke zu erwarten wäre. Hier ist die Unterscheidung zwischen einer schwachen Wasserstoffbrücke und anderen polaren Wechselwirkungen eher eine Frage der Definition. An dem linearen Verlauf von E_A in Abhängigkeit vom Gastdurchmesser ist ersichtlich, dass sich der Charakter der Gast-Wirt-Wechselwirkung auch für die kleinen Gastmoleküle DXL und TMO nicht sprunghaft ändert, vergleiche Abbildung 7.7.

Zusätzlich entspricht die Protonendynamik des Gitters den Erwartungen, die mit Wasserstoffbrücken zwischen Gast und Gitter verbunden sind. Durch diese Wasserstoffbrücken werden

partielle L-Defekte auf dem Gitter erzeugt, welche für eine erhöhte Protonendynamik sorgen [Tya02] [Ala09]. Wie in Abbildung 6.1 gezeigt, ist die Gitterdynamik des CP-Hydrats mit der von hexagonalem Eis identisch, während die Clathrat-Hydrate polarer Gastmoleküle eine signifikant schnellere Protonendynamik zeigen. Durch die schwache Gast-Wirt-Wechselwirkung im Falle des CP-Hydrats wird die Gitterdynamik nicht merklich beeinflusst, während für Äther-Gastmoleküle gastinduzierte L-Defekte die Protonenbeweglichkeit des Gitters erhöhen.

Zusätzlich konnte in dieser Arbeit durch die Untersuchung NH_3 -dotierter THF-Hydrate die erhöhte Dichte der L-Defekte im Gitter bestätigt und auf $x_L \approx 3,2 \cdot 10^{-4}$ quantitativ bestimmt werden.

Diese Defektdichte ist für alle untersuchten Clathrat-Hydrate nahezu identisch, siehe Abbildung 6.1. Daher ist auch die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zum Käfig für alle Äther-Gastmoleküle in guter Näherung gleich. Die Aktivierungsenergie nimmt aber in etwa linear mit der Größe der Äther-Gastmoleküle zu, siehe Abbildung 7.7, was auf stärkere Wasserstoffbrücken für größere Gäste hindeutet. Der Zusammenhang zwischen Länge und Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen ist wohl bekannt und in Abbildung 7.8 verdeutlicht. Die stärkeren Wasserstoffbrücken für größere Gäste beruhen somit vermutlich auf längeren Lebensdauern. Dieser Schluss bestätigt die Ergebnisse von Computer-Simulationen, welche im THP-Hydrat deutlich langlebigere Wasserstoffbrücken nachgewiesen haben als im THF-Hydrat [Ala09].

In der vorliegenden Arbeit konnte die Existenz von Wasserstoffbrücken zwischen Äther-Gastmolekülen und den Wassermolekülen des Käfigs erstmals experimentell anhand von Gast- und Gitterdynamik nachgewiesen werden.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gast-Wirt-Wechselwirkung in Clathrat-Hydraten der kubischen Struktur II unter Verwendung einer Reihe von zyklischen Gastmolekülen untersucht. Dabei standen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gast und Gitter sowie die Abhängigkeit der Gast-Wirt-Wechselwirkung von den molekularen Eigenschaften der Gäste im Vordergrund.

Es wurden Clathrat-Kristalle der folgenden Gastmoleküle untersucht: Cyclopentan (CP), Trimethylenoxid (TMO), 1,3-Dioxolan (DXL), Tetrahydrofuran (THF), 1,4-Dioxan (DXN) und Tetrahydropyran (THP). Zunächst wurden die hergestellten Proben mittels Röntgenstreuung auf ihren Eisgehalt und ihre Struktur hin analysiert und die Wachstumsbedingungen wurden optimiert. Anschließend wurde sowohl die Gastdynamik als auch die Gitterdynamik aller Clathrat-Hydrate unter Verwendung von Magnetischer Kernspinresonanz (NMR) und dielektrischer Spektroskopie (DS) untersucht. Durch den systematischen Vergleich unterschiedlicher Hydrat-Systeme wurde auf die Abhängigkeit der Gast-Wirt-Wechselwirkung von den molekularen Eigenschaften der Gäste geschlossen. Hierbei standen Beweglichkeit, Molekülgröße, elektrisches Dipolmoment sowie die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung in Vordergrund.

Die Zeitskala und die Aktivierungsenergie der Gastdynamik – ein Maß für die Stärke der Gast-Wirt-Wechselwirkung – ist für Clathrat-Hydrate der Äther-Gastmoleküle (THP, DXN, THF, DXL und TMO) signifikant größer, als für das CP-Hydrat. Zusätzlich weicht der Grad der Anisotropie und der Gast-Gitter-Abstand der CP-Gastmoleküle deutlich von denen der übrigen Clathrat-Hydrate ab. Die Energiebarrieren der Gastdynamik sowie die Gast-Gitter-Abstände r_{OH} liegen für die Clathrat-Hydrate der Gastmoleküle THP, DXN und THF in einem für schwache Wasserstoffbrücken charakteristischen Bereich. Die im Vergleich zum CP-Hydrat stärkere Gast-Wirt-Wechselwirkung für die Clathrate der Äther-Gastmoleküle ist unabhängig vom elektrischen Dipolmoment der Gäste und kann somit nur durch das Auftreten von Wasserstoffbrücken zwischen Gast und Gitter erklärt werden. Diese Wasserstoffbrückenbindungen existieren auch für Gastmoleküle mit zwei Sauerstoffatomen, welche allerdings aufgrund des geringeren Moleküldurchmessers von DXL und DXN im Vergleich zu THF und THP etwas schwächer ausfallen. Dieser Befund zeigt die Notwendigkeit von weiteren Untersuchungen mittels Computer-Simulationen, welche bisher (bei 200 K) keine Wasserstoffbrücken zwischen den Gästen DXN und DXL und dem Gitter festgestellt haben [Ala09].

Des Weiteren wurde auch die Gitterdynamik aller hergestellten Clathrat-Hydrate untersucht

und ein systematischer Unterschied zwischen den Clathrat-Hydraten der Äther-Gastmoleküle und dem CP-Molekül festgestellt. Die Gitterdynamik des CP-Hydrats ähnelt stark der von hexagonalem Eis, während die übrigen Clathrat-Systeme eine schnellere, Clathrat-typische Protonendynamik aufweisen. Somit wurde das Auftreten von Wasserstoffbrücken zu den Gastmolekülen auch am Hydratgitter festgestellt, was mit der Ausbildung von partiellen L-Defekten verknüpft ist. Zusätzlich konnte in der vorliegenden Arbeit die Existenz einer erhöhten, gastinduzierten L-Defekt-Konzentration nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden.

Insgesamt wurden in der vorliegenden Arbeit die entscheidenden Abhängigkeiten der Gast-Wirt-Wechselwirkung von den molekularen Eigenschaften der Gäste bestimmt. Das Größenverhältnis von Gast zu Gitter allein ist nicht ausreichend, um die komplexen Eigenschaften von Clathrat-Hydraten zu beschreiben. Neben dem Durchmesser der Gastmoleküle ist besonders die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung für die Stabilität der Clathrat-Hydrate und die Dynamik der Gast- und Gitter-Moleküle entscheidend. Erstmals konnte die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Äther-Gastmolekülen und dem Hydratgitter experimentell anhand der Gastdynamik nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

- [Abr61] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961).
- [Ala09] S. Alavi, R. Susilo und J. A. Ripmeester. *Linking microscopic guest properties to macroscopic observables in clathrate hydrates: Guest-host hydrogen bonding*. J. Chem. Phys. **130**, 174501 (2009).
- [Ala10a] S. Alavi, S. Takeya, R. Ohmura, T. K. Woo und J. A. Ripmeester. *Hydrogen-bonding alcohol-water interactions in binary ethanol, 1-propanol, and 2-propanol+methane structure II clathrate hydrates*. J. Chem. Phys. **133**, 074505 (2010).
- [Ala10b] S. Alavi, K. Udachin und J. A. Ripmeester. *Effect of guest-host hydrogen bonding on the structures and properties of clathrate hydrates*. Chem. Eur. J. **16**, 1017 (2010).
- [And53] P. W. Anderson und P. R. Weiss. *Exchange narrowing in paramagnetic resonance*. Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953).
- [And72a] J. E. Anderson. *Environmental fluctuations and rotational processes in liquids*. Faraday Symp. Chem. Soc. **6**, 82 (1972).
- [And72b] J. E. Anderson. *General discussion: Environmental fluctuations and rotational processes in liquids*. Faraday Symp. Chem. Soc. **6**, 91 (1972).
- [Ba11] Y. Ba, J. A. Ripmeester und C. I. Ratcliffe. *Water molecular reorientation in ice and tetrahydrofuran clathrate hydrate from lineshape analysis of ^{17}O spin-echo NMR spectra*. Can. J. Chem. **89**, 1055 (2011).
- [Bac01] M. Bach-Verges, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, M. Zugic und C. A. Koh. *Dynamic properties of the tetrahydrofuran clathrate hydrate, investigated by solid state ^2H -NMR spectroscopy*. J. Phys. Rev. B **105**, 2699 (2001).
- [Bai13] D. Bai, B. Liu, G. Chen, X. Zhang und W. Wang. *Role of guest molecules on the hydrate growth at vapor-liquid interfaces*. J. Am. Inst. Chem. Eng. **59**, 2621 (2013).
- [Bau] M. Bauer. *Vielen Dank für die Zusammenarbeit!* .
- [Bau11] M. Bauer. *Phase Transitions in Ice an Clathrate Hydrates*. Dissertation, University of Innsbruck (2011).
- [Bec88] P. A. Beckmann. *Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids*. Phys. Rep. **171**, 85 (1988).

- [Bel91] V. R. Belosludov, M. Y. Lavrentiev und Y. A. Dyadin. *Theory of clathrates*. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. **10**, 399 (1991).
- [Bes91] M. Besnard, M. Fouassier, J. Lassegues, A. Dianoux und W. Petry. *Incoherent neutron scattering study of the pseudorotational and diffusive motions of cyclopentane in condensed state*. Mol. Phys. **73**, 1059 (1991).
- [Böh90] R. Böhmer und A. Loidl. *Reorientations and phase transitions in $(Kr)_{1-x}(CH_{4-n}D_n)_x$* . Z. Phys. B: Condens. Matter **80**, 139 (1990).
- [Böh94] R. Böhmer, U. Giebenhain und A. Loidl. *Dielectric study of partially isotope-substituted solid and liquid hydrogen and methane*. Mol. Phys. **82**, 531 (1994).
- [Böh04] S. Böhm und O. Exner. *Prediction of molecular dipole moments from bond moments: testing of the method by DFT calculations on isolated molecules*. Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 510 (2004).
- [Böh07] R. Böhmer. *Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors*. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **50**, 87 (2007).
- [Böh08] R. Böhmer, S. Faske und B. Geil. *Mistimed stimulated echoes and distorted spin-alignment spectra of powdered solids*. Solid State Nucl. Magn. Reson. **34**, 32 (2008).
- [Bia11] A. Biastoch, T. Treude, L. H. Rüpke, U. Riebesell, C. Roth, E. B. Burwicz, W. Park, M. Latif, C. W. Böning, G. Madec und K. Wallmann. *Rising arctic ocean temperatures cause gas hydrate destabilization and ocean acidification*. Geophys. Res. Lett. **38**, L08602 (2011).
- [Bio06] B. BioSpin. *Almanac 2006* (Bruker BioSpin, 2006).
- [Blo46] F. Bloch. *Nuclear induction*. Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
- [Blo48] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound. *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*. Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [Bro11] M. A. Brown und R. C. Semelka. *MRI: Basic Principles and Applications* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2011).
- [Buc12] V. Buch, J. P. Devlin, I. A. Monreal, B. Jagoda-Cwiklik, N. Uras-Aytemiz und L. Cwiklik. *Clathrate hydrates with hydrogen-bonding guests*. Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 10245 (2012).
- [Car73] L. Carbonnel und J.-C. Rosso. *Les clathrates des ethers cycliques. Leur stoechiométrie deduite des diagrammes de phases eau-ethers cycliques*. J. Solid State Chem. **8**, 304 (1973).
- [Col11] T. S. Collett, M. W. Lee, W. F. Agena, J. J. Miller, K. A. Lewis, M. V. Zyrianova, R. Boswell und T. L. Inks. *Permafrost-associated natural gas hydrate occurrences on the alaska north slope*. Mar. Pet. Geol. **28**, 279 (2011).

- [Dav11] H. Davy. *On a combination of oxymuriatic gas and oxygene gas*. Philos. Trans. R. Soc. London **101**, 1 (1811).
- [Dav71] D. W. Davidson. *The motion of guest molecules in clathrate hydrates*. Can. J. Chem. **49**, 1224 (1971).
- [Dav72] D. W. Davidson. *Clathrate hydrates*. Water, a Comprehensive Treatise, edited by F. Franks (Plenum Press, New York, 1972).
- [Dav78] D. W. Davidson, S. K. Garg und J. A. Ripmeester. *NMR behavior of clathrate hydrate of tetrahydrofuran. 2. Deuterium measurements*. J. Magn. Res. **31**, 399 (1978).
- [Dav84] D. W. Davidson und J. A. Ripmeester. *NMR, NQR and dielectric properties of clathrates*. Inclusion Compounds, edited by J. L. Atwood, J. E. D. Davies and D. D. MacNicol (Academic Press, New York, 1984).
- [Die95] G. Diezemann und H. Sillescu. *Dipolar interactions in deuteron spin systems. II. transverse relaxation*. J. Chem. Phys. **103**, 6385 (1995).
- [Dya91] Y. A. Dyadin, F. V. Zhurko, I. V. Bondaryuk und G. O. Zhurko. *Clathrate formation in water-cyclic ether systems at high pressures*. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. **10**, 39 (1991).
- [Dya95] Y. Dyadin, T. Mikina, F. Zhurko, Y. Mironov, A. Manuilov und G. Skripko. *Clathrate hydrates in the water-tetrahydropyran system at high-pressure*. Mendeleev Commun. **2**, 62 (1995).
- [Edw70] J. T. Edward. *Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation*. J. Chem. Educ. **47**, 261 (1970).
- [Gar74] S. K. Garg, D. W. Davidson und J. A. Ripmeester. *NMR behavior of the clathrate hydrate of tetrahydrofuran. i. proton measurements*. J. Magn. Reson. **15**, 295 (1974).
- [Gei69] H. J. Geise, W. J. Adams und L. S. Bartell. *Electron diffraction study of gaseous tetrahydrofuran*. Tetrahedron **25**, 3045 (1969).
- [Gei93] B. Geil und G. Hinze. *Influence of data treatment on the shape of ^2H NMR T_1 curves*. Chem. Phys. Lett. **216**, 51 (1993).
- [Gei05] B. Geil, T. M. Kirschgen und F. Fujara. *Mechanism of proton transport in hexagonal ice*. Phys. Rev. B **72**, 014304 (2005).
- [Gie83] H. Gies. *Studies on clathrasils. III*. Zeitschrift für Kristallographie **164**, 247 (1983).
- [Gie84] H. Gies. *Studies on clathrasils. VI*. Zeitschrift für Kristallographie **167**, 73 (1984).
- [Gou73] S. R. Gough, R. E. Hawkins, B. Morris und D. W. Davidson. *Dielectric properties of some clathrate hydrates of structure II*. J. Phys. Chem. **77**, 2969 (1973).

- [Gou74] S. R. Gough, S. K. Garg und D. W. Davidson. *Ordering of guest-molecule dipoles in the structure I clathrate hydrate of trimethylene oxides*. Chem. Phys. **3**, 239 (1974).
- [Gou75] S. Gough, J. Ripmeester und D. Davidson. *1,4-dioxane hydrate - dielectric absorption by a nondipolar enclathrated molecule*. Can. J. Chem. **53**, 2215 (1975).
- [Ihr11] A. Ihrig. *Ammoniak dotierte THF-Clathrat-Hydrate*. Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund (2011).
- [Jac97] D. Jacobs, M. Zeidler und O. Kanert. *Proton magnetic relaxation studies of various guest molecules in clathrate hydrates*. J. Phys. Chem. A **101**, 5241 (1997).
- [Jac09] L. C. Jacobson, W. Hujo und V. Molinero. *Thermodynamic stability and growth of guest-free clathrate hydrates: A low-density crystal phase of water*. J. Phys. Chem. B **113**, 10298 (2009).
- [Jef97] G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding* (Oxford University Press, Oxford, 1997).
- [Jon03] C. Y. Jones, S. L. Marshall, B. C. Chakoumakos, C. J. Rawn und Y. Ishii. *Structure and thermal expansivity of tetrahydrofuran deuterate determined by neutron powder diffraction*. J. Phys. Chem. B **107**, 6026 (2003).
- [Kef06] T. R. Keßler und M. D. Zeidler. *NMR relaxation in the double clathrate hydrate tetrahydrofuran/hydrogen sulfide*. J. Mol. Liq. **129**, 39 (2006).
- [Kim97] R. Kimmich. *NMR : tomography, diffusometry, relaxometry* (Springer Verlag, Berlin, 1997).
- [Kir03a] T. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil und F. Fujara. *A deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate (i): Relaxation pathways*. Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 5243 (2003).
- [Kir03b] T. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil und F. Fujara. *A deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate (ii): Coupling of rotational and translational dynamics of water*. Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 5247 (2003).
- [Kir04] M. T. Kirchner, R. Boese, W. E. Billups und L. R. Norman. *Gas hydrate single-crystal structure analyses*. J. Am. Chem. Soc. **126**, 9407 (2004).
- [Kla62] J. R. Klauder und P. W. Anderson. *Spectral diffusion decay in spin resonance experiments*. Phys. Rev. **125**, 912 (1962).
- [Kre04] F. Kremer und A. Schönhal's (Editoren). *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer Verlag, Berlin, 2004).
- [Kre09] V. Krey, J. G. Canadell, N. Nakicenovic, Y. Abe, H. Andrulleit, D. Archer, A. Grubler, N. T. M. Hamilton, A. Johnson, V. Kostov, J.-F. Lamarque, N. Langhorne, E. G.

- Nisbet, B. O'Neill, K. Riahi, M. Riedel, W. Wang und V. Yakushev. *Gas hydrates: entrance to a methane age or climate threat?* Environ. Res. Lett. **4**, 034007 (2009).
- [Kry07] C. Krywka, C. Sternemann, M. Paulus, N. Javid, R. Winter, A. Al-Sawalmih, S. Yi, D. Raabe und M. Tolan. *The small-angle and wide-angle x-ray scattering set-up at beamline BL9 of DELTA*. J. Synchrotron Radiat. **14**, 244 (2007).
- [Kul11] W. Kulig, P. Kubisiak und L. Cwiklik. *Steric and electronic effects in the Host-Guest hydrogen bonding in clathrate hydrates*. J. Phys. Chem. A **115**, 6149 (2011).
- [Mak65] T. C. W. Mak und R. K. McMullan. *Polyhedral clathrate hydrates. X. structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide*. J. Chem. Phys. **42**, 2732 (1965).
- [McC63] A. L. McClellan. *Tables of experimental dipole moments*. (W.H. Freeman, San Francisco, 1963).
- [McM90] R. K. McMullen und A. Kvik. *Neutron diffraction study of the structure II clathrate hydrate $3 \cdot 5Xe.8CCl_4 \cdot 136D_2O$ at 13 and 100 K*. Acta Cryst. B **46**, 390 (1990).
- [Mor71] K. W. Morcom und R. W. Smith. *Thermodynamic behaviour of aqueous solutions of cyclic ethers II. phase diagrams*. J. Chem. Thermodynamics **3**, 507 (1971).
- [Mur99] S. S. N. Murthy. *Detailed study of ice clathrate relaxation: Evidence for the existence of clathrate structures in some water-alcohol mixtures*. J. Phys. Chem. A **103**, 7927 (1999).
- [Nak08] M. Nakajima, R. Ohmura und Y. Mori. *Clathrate hydrate formation from Cyclopentane-in-Water emulsions*. Ind. Eng. Chem. Res. **47**, 8933 (2008).
- [Nel10] H. Nelson, A. Nowaczyk, C. Gainaru, S. Schildmann, B. Geil und R. Böhmer. *Deuteron nuclear magnetic resonance and dielectric study of host and guest dynamics in KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrate*. Phys. Rev. B **81**, 224206 (2010).
- [Nel12] H. Nelson. *Untersuchung des amorphen THF-Hydrats mit dielektrischer Spektroskopie und 2H -NMR*. Vortrag, Eistreffen in Höchst im Odenwald (2012).
- [Nel13] H. Nelson, S. Schildmann, A. Nowaczyk, C. Gainaru, B. Geil und R. Böhmer. *Small-angle water reorientations in KOH doped hexagonal ice and clathrate hydrates*. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 6355 (2013).
- [Now09] A. Nowaczyk, B. Geil, S. Schildmann und R. Böhmer. *Guest motion in tetrahydrofuran clathrate hydrate studied by deuteron nuclear magnetic resonance*. Phys. Rev. B **80**, 144303 (2009).
- [Now10] A. Nowaczyk. *Die Gastdynamik von Tetrahydrofuran in Clathrat-Hydraten*. Dissertation, Technische Universität Dortmund (2010).

- [Pet57] S. W. Peterson und H. A. Levy. *A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice*. Acta Cryst. **10**, 70 (1957).
- [Pet99] V. F. Petrenko und R. W. Whitworth. *Physics of ice* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- [Pou82] R. Poupko, Z. Luz und H. Zimmermann. *Pseudorotation in cyclopentane. an experimental determination of the puckering amplitude by NMR in oriented solvents*. J. Am. Chem. Soc. **104**, 5307 (1982).
- [Pow48] H. M. Powell. *The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds*. J. Chem. Soc. **15**, 61 (1948).
- [Qi00] F. Qi, K. U. Schug, S. Dupont, A. Döß, R. Böhmer, H. Sillescu, H. Kolshorn und H. Zimmermann. *Structural relaxation of the fragile glass-former propylene carbonate studied by nuclear magnetic resonance*. J. Chem. Phys. **112**, 9455 (2000).
- [Rao72] V. M. Rao und R. Kewley. *Microwave spectrum and conformation of tetrahydropyran*. Can. J. Chem. **50**, 955 (1972).
- [Rip04] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe und I. G. Cameron. *NMR studies of guest dynamics in clathrate hydrates: Spherical tops SF₆, SeF₆ and CH₄ in structure II hydrate*. J. Phys. Chem. B **108**, 929 (2004).
- [Ron03] A. J. Rondinone, B. C. Chakoumakos, C. J. Rawn und Y. Ishii. *Neutron diffraction study of structure I and structure II trimethylene oxide clathrate deuterate*. J. Phys. Chem. B **107**, 6046 (2003).
- [Rös90] E. Rössler, M. Taupitz, K. Börner, M. Schulz und H. Vieth. *A simple method analyzing ²H nuclear magnetic resonance line shapes to determine the activation energy distribution of mobile guest molecules in disordered systems*. J. Chem. Phys. **92**, 5847 (1990).
- [Saa] K. Saalwächter. *Dipolar NMR to characterize polymer dynamics in the intermediate motional regime*. Vortrag .
- [Sch95] C. Schmidt, M. E. Rosen, D. F. Caplan, A. Pines und M. F. Quinton. *Orientation and motion of tetrahydrofuran in graphite intercalation compounds: Proton NMR studies of Cs(THF)_{1,3}C₂₄ and K(THF)_{2,5}C₂₄*. J. Phys. Chem. **99**, 10565 (1995).
- [Sch12] S. Schildmann. *Aufklärung der molekularen Dynamik in glasbildenden Monoalkoholen mithilfe der Kernspinresonanz-Spektroskopie*. Dissertation, Technische Universität Dortmund (2012).
- [Slo03] E. D. Sloan. *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates*. Nature **426**, 353 (2003).
- [Smy55] C. P. Smyth. *Dielectric behavior and structure* (McGraw-Hill, New York, 1955).

- [SR94] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (Academic Press, London, 1994).
- [Sta51] M. Stackelberg und H. Müller. *Zur Struktur der Gashydrate*. *Naturwissenschaften* **38**, 456 (1951).
- [Str07] T. A. Strobel, C. A. Koh und E. D. Sloan. *Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials*. *Fluid Phase Equilib.* **261**, 382 (2007).
- [Str09] T. Strobel, K. Hester, C. Koh, A. Sum und E. Sloan. *Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage*. *Chem. Phys. Lett.* **478**, 97 (2009).
- [Sug05] H. Suga. *Ultra-slow relaxation in ice and related substances*. *P. Jpn. Acad. B-Phys.* **81**, 349 (2005).
- [Tak13] F. Takeuchi, M. Hiratsuka, R. Ohmura, S. Alavi, A. K. Sum und K. Yasuoka. *Water proton configurations in structures I, II, and H clathrate hydrate unit cells*. *J. Chem. Phys.* **138**, 124504 (2013).
- [Tor82] D. A. Torchia und A. Szabo. *Spin-lattice relaxation in solids*. *Journal of Magnetic Resonance* **49**, 107 (1982).
- [Tya02] M. Tyagi und S. S. N. Murthy. *Dielectric relaxation in ice and ice clathrates and its connection to the low-temperature phase transition induced by alkali hydroxides as dopants*. *J. Phys. Chem. A* **106**, 5072 (2002).
- [Uda11] K. Udachin, S. Alavi und J. A. Ripmeester. *Communication: Single crystal x-ray diffraction observation of hydrogen bonding between 1-propanol and water in a structure II clathrate hydrate*. *J. Chem. Phys.* **134**, 121104 (2011).
- [Ven67] A. Venkateswaran, J. R. Easterfield und D. W. Davidson. *A clathrate hydrate of 1,3-dioxolane*. *Can. J. Chem.* **45**, 884 (1967).
- [Wau63] J. S. Waugh und E. I. Fedin. *Determination of hindered-rotation barriers in solids*. *Sov. Phys. Solid State* **4**, 1633 (1963).
- [Waw11] I. Wawer und B. Diehl. *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis* (Elsevier, Oxford, 2011).
- [Whi08] C. Whitman, R. Mysyk und M. White. *Investigation of factors affecting crystallization of cyclopentane clathrate hydrate*. *J. Chem. Phys.* **129**, 174502 (2008).
- [Wib85] K. B. Wiberg, V. A. Walters und W. P. Dailey. *Infrared intensities: cyclohexane. a molecular force field and dipole moment derivatives*. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4860 (1985).
- [Wir] F. Wirkert und C. Sternemann. *Vielen Dank für die Zusammenarbeit!* .

- [Woe96] D. Woessner. *Brownian motion and its effects in NMR chemical exchange and relaxation in liquids*. Concepts Magn. Reson. **8**, 397 (1996).
- [Yam87] O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo und H. Suga. *Heat capacity and phase transition of tetrahydrofuran clathrate hydrate*. Solid State Commun. **62**, 289 (1987).
- [Yam90] O. Yamamuro, T. Matsuo und H. Suga. *Dielectric study on pure and KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrates*. J. Incl. Phenom. Macro. Chem. **8**, 33 (1990).
- [Yam95] O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga, W. David, R. Ibberson und A. Leadbetter. *A neutron-diffraction study of tetrahydrofuran and acetone clathrate hydrates*. Physica B **213**, 405 (1995).

A. Anhang

A.1. Deuteronen-Spektren der Gäste

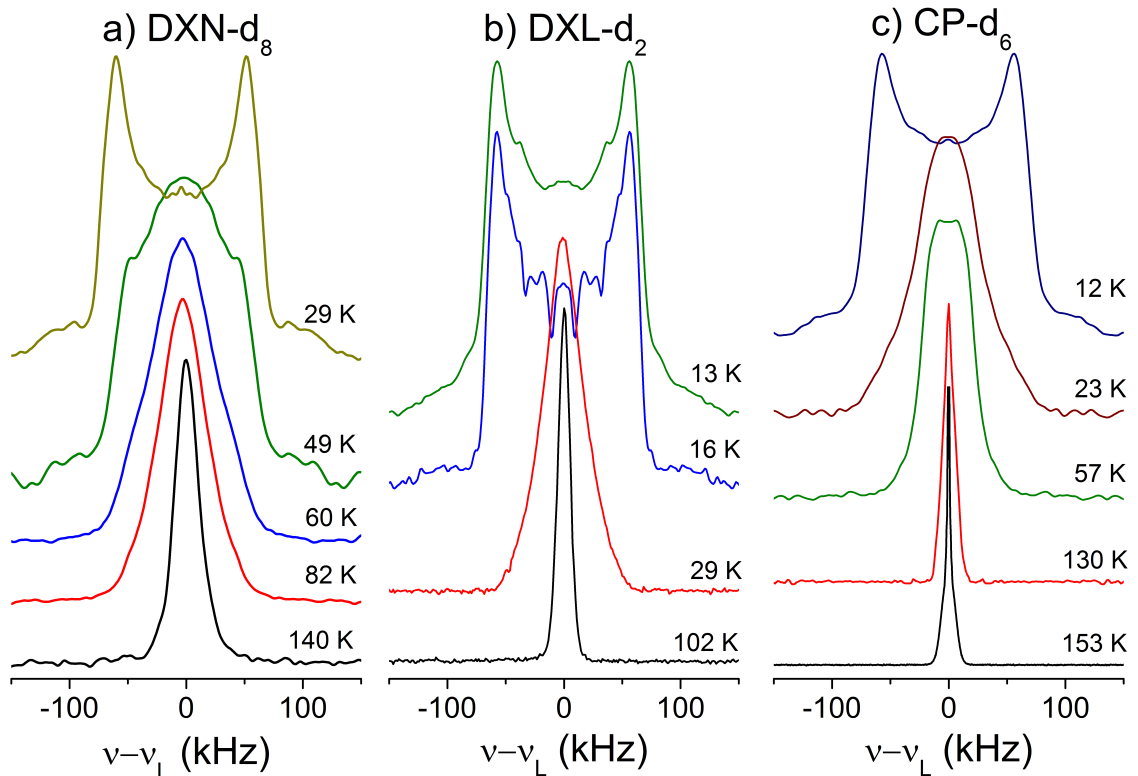


Abbildung A.1.: Symmetrisierte und aufs Maximum normierte Deuteronen-Spektren von a) $\text{DXN-d}_8 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$, b) $\text{DXL-d}_2 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{CP-d}_6 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$. Es wurden Festkörper-Echos mit einem Pulsabstand $\Delta = 30 \mu\text{s}$ für verschiedene Temperaturen verwendet. Bei 29 K, 13 K bzw. 23 K lässt sich das starre Pake-Spektrum mit einer Quadrupol-Kopplung von $\delta_Q = 125 \text{ kHz}$ und $\eta = 0,1$ beschreiben. Zu höheren Temperaturen sind Übergangs-Spektren zu erkennen. Bei 42 K, 24 K bzw. 23 K tritt ein Minimum in T_2 auf, siehe Abbildung 5.19. Für Temperaturen ab 60 K, 29 K bzw. 23 K werden bewegungsverschmälerte gaußartige Spektren aufgenommen, die für anisotrope Dynamik charakteristisch sind. Für das CP-Hydrate ist ab 150 K neben dem Gaußanteil auch ein Lorentzanteil zu sehen.

A.2. Diffraktogramme der kristallisierten Gastmoleküle

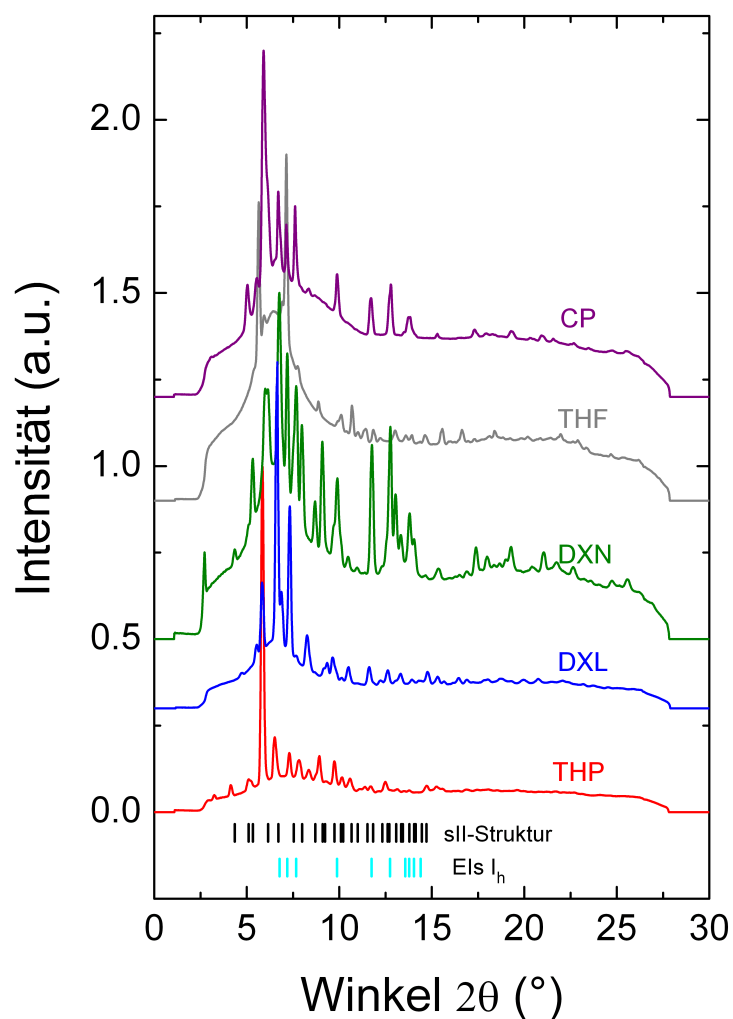


Abbildung A.2.: Auf den intensivsten Peak normierte Diffraktogramme der untersuchten reinen Gastmoleküle in kristallisierter Form. Der amorphe Streubeitrag des Glasröhrchens ist noch nicht abgezogen. Die Peakpositionen von hexagonalem Eis (cyan) und der sII-Hydratstruktur (schwarz) sind unterhalb der x-Achse angedeutet.

A.3. Korrelationszeit im T_1 -Ratenmaximum

In Tabelle A.1 sind die Verteilungsbreiten β_{CD} der Cole-Davidson-Anpassungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten, siehe Kapitel 5.2.2, und die unter Verwendung von Formel 3.25 daraus berechneten mittleren Korrelationszeiten $\langle\tau_c\rangle \approx 1,5$ ns angegeben. Für das THF-Hydrat muss eine andere Larmorfrequenz, siehe Tabelle, berücksichtigt werden.

Probe	β_{CD}	$\omega\langle\tau_c\rangle$	$\langle\tau_c\rangle$ (ns)
THP-d ₄ · 17 H ₂ O	0,29	0,52	1,5
CP-d ₆ · 17 H ₂ O	0,29	0,52	1,5
DXN-d ₈ · 17 H ₂ O	0,34	0,53	1,5
THF-d ₈ · 17 H ₂ O	0,21	0,50	1,7
DXL-d ₂ · 17 H ₂ O	0,38	0,54	1,6
THP · 17 D ₂ O	0,32	0,53	1,5
CP · 17 D ₂ O	0,35	0,54	1,5
DXN · 17 D ₂ O	0,31	0,53	1,5
THF · 17 D ₂ O	0,22	0,51	1,5
DXL · 17 D ₂ O	0,33	0,53	1,5
TMO · 17 D ₂ O	0,41	0,55	1,6

Tabelle A.1.: Verteilungsbreiten β_{CD} der Cole-Davidson-Anpassungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten, siehe Kapitel 5.2.2, für die untersuchten gast- und gitterdeuterten Clathrat-Hydrate. Aus Abbildung 3.4 wurde $\omega\langle\tau_c\rangle$ bestimmt und so die mittleren Korrelationszeiten $\langle\tau_c\rangle$ berechnet. Die Messdaten für THF-d₈ · 17 H₂O ($\omega = 2\pi \cdot 46,46$ MHz) stammen aus Referenz [Now09] und für THF · 17 D₂O ($\omega = 2\pi \cdot 55,3$ MHz) aus Referenz [Kir03a]. Die Larmorfrequenz für die Messungen dieser Arbeit beträgt $\omega = 2\pi \cdot 55,55$ MHz. Die Unsicherheit der mittleren Korrelationszeiten liegt bei etwa $S(\langle\tau_c\rangle) = \pm 0,1$ ns.

A.4. THF-Doppelclathrate

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene THF-Doppelclathrate hergestellt, bei denen auch die kleinen Käfige der sII-Struktur mit Gastmolekülen besetzt sind. Einerseits wurde Schwefelwasserstoff (H_2S) als Gastmolekül benutzt. Andererseits wurde Ethylenoxid (EO) in die kleinen Käfige der sII-Struktur eingelagert. Beide Gastsubstanzen sind bei Raumdruck gasförmig und äußerst giftig, weshalb ausschließlich unter einem Abzug gearbeitet werden darf. Der Aufbau zur Doppelclathrat-Herstellung ist schematisch in Abbildung A.3 dargestellt. Über ein Nadelventil wird H_2S - oder EO-Gas in die temperierte THF · 17 H_2O -Lösung eingeblubbert. Über einen Blasenähler kann der Durchfluss überprüft werden. Am Ausgang der Apparatur wird das giftige Gas ausgefällt. Die Kristallisation dauert üblicherweise wenige Stunden.

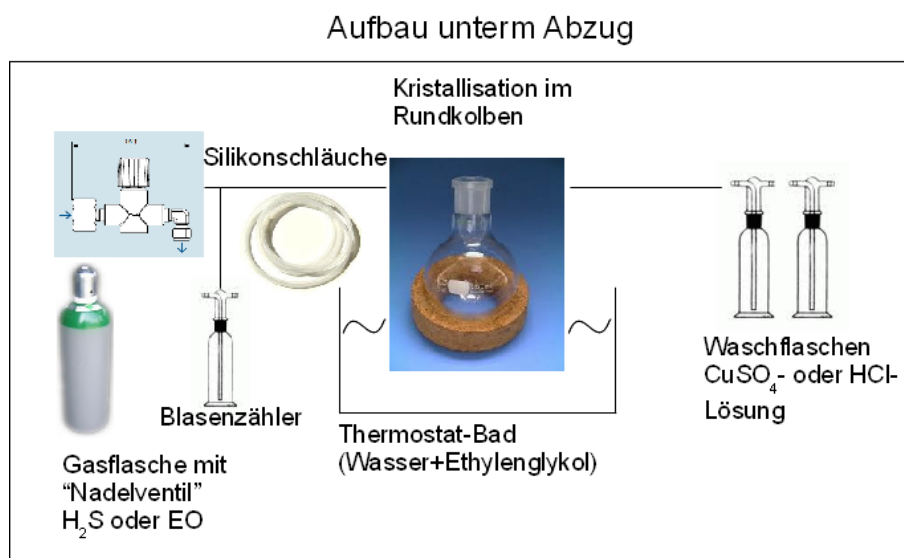


Abbildung A.3.: Aufbau der Apparatur zur Zucht von Doppelclathrat-Hydraten. H_2S - oder EO-Gas werden in eine temperierte THF·17 H_2O -Lösung eingeblubbert, sodass um die Gasblasen Doppelclathrat kristallisiert. Betriebsanweisung beachten!

Durch die Wahl der Kristallisationstemperatur, die über das Thermostatbad eingestellt wird, kann beeinflusst werden, welches Hydrat entsteht. Für $(\text{H}_2\text{S} + \text{THF}) \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ liegt der Schmelzpunkt bei $+21 \text{ }^\circ\text{C}$ [Ker06]. Indem man die Bad-Temperatur auf $+10 \text{ }^\circ\text{C}$ oder $+15 \text{ }^\circ\text{C}$ einstellt, kann die Kristallisation von reinem THF-Hydrat ausgeschlossen werden.

$(\text{EO} + \text{THF}) \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ dagegen schmilzt bei $+6 \text{ }^\circ\text{C}$, muss aber bei $2 \text{ }^\circ\text{C}$ oder tieferen Temperaturen hergestellt werden [Jac97]. Die Herstellung des EO-Doppelclathrats stellte sich als besonders kompliziert heraus, da sich EO sehr gut in Wasser löst und nur einen geringen Dampfdruck in den Gasflaschen entwickelt. Dies führte dazu, dass regelmäßig Wasser die Schläuche emporstieg. Daher wurde eine Prozedur, ähnlich wie bei der CP-Hydrat-Herstellung angewendet, siehe Kapitel 4.1. Dafür wird die Lösung erst mit EO-Gas gesättigt und später durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff und Lagerung bei $+2 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von mehreren Tagen kristallisiert. Eine Charakterisierung der auf diese Weise hergestellten Proben wurden noch nicht durchgeführt. Der in Abbildung A.3 gezeigte Aufbau ist nur zur sicheren

Sättigung der THF-Wasser-Lösung mit EO notwendig. Später kann der Kolben verschlossen werden und im Kühlschrank oder Tiefkühlfach gelagert werden.

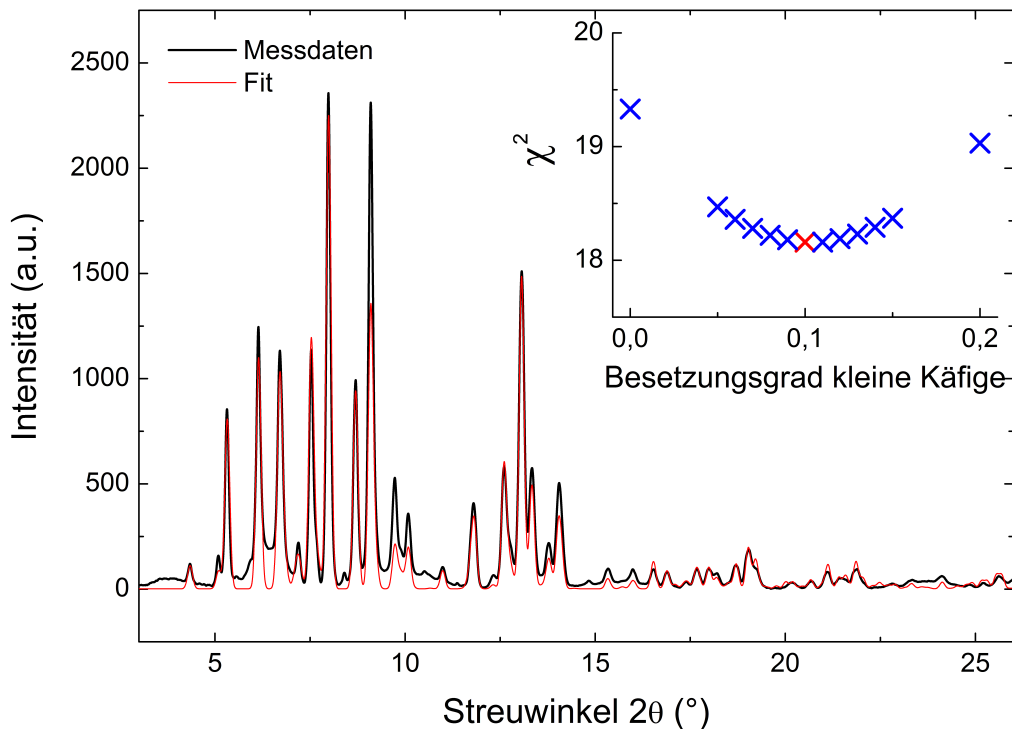


Abbildung A.4.: *Diffraktogramm des (H₂S + THF)-Doppelclathrats bei 10 % Besetzung der kleinen Käfige. Bei der Anpassung wurde der Besetzungsgrad der kleinen Käfige variiert. Die H₂S-Moleküle wurden dabei durch Argonatome ersetzt. Für eine Besetzung von 10 % der kleinen Käfige erhalten wir die beste Übereinstimmung zwischen Anpassung (rot) und Messdaten (schwarz) und χ^2 wird minimal, siehe Einschub.*

Für das H₂S-THF-Doppelclathrat wurden Streuexperimente, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, durchgeführt und die Probe auf den Eisgehalt und die Besetzung der kleinen Käfige mit H₂S hin untersucht, siehe Abbildung A.4. Die Peakintensitäten hängen von der Käfigbesetzung ab, sodass für einen bestimmten Besetzungsgrad die Messdaten am besten wiedergegeben werden können. Dazu wurde verschiedene Besetzungsgrade der kleinen Käfige mit einem Argon-Atom angenommen, dass dieselbe Anzahl an Elektronen besitzt, wie H₂S. Diese Näherung wird verwendet, da die Position der H₂S-Moleküle im Käfig nicht bekannt ist. Dieses Modell wurde an die Messdaten angepasst und die quadratischen Abweichungen χ^2 wurden jeweils analysiert. Für einen Besetzungsgrad von etwa 10 % der kleinen Käfige der sII-Struktur wird χ^2 minimal, siehe den Einschub in Abbildung A.4. Idealerweise wäre jeder zweite kleine Käfig mit H₂S besetzt, was sich in einem Schmelzpunkt von +21 °C widerspiegeln würde [Keß06]. Die hergestellten Proben beginnen bei etwa 10 °C teilweise zu schmelzen, siehe Abbildung A.5, was ebenfalls eine Teilbesetzung der kleinen Käfige nahelegt. Da die

sII-Struktur aus doppelt so vielen kleinen wie großen Käfigen besteht, entsprechen die hergestellten Proben in etwa der Summenformel $(0,2 \text{ H}_2\text{S} + \text{THF}) \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$.

Der Eisanteil der untersuchten Proben liegt bei $(9,5 \pm 1,2) \text{ wt}\%$.

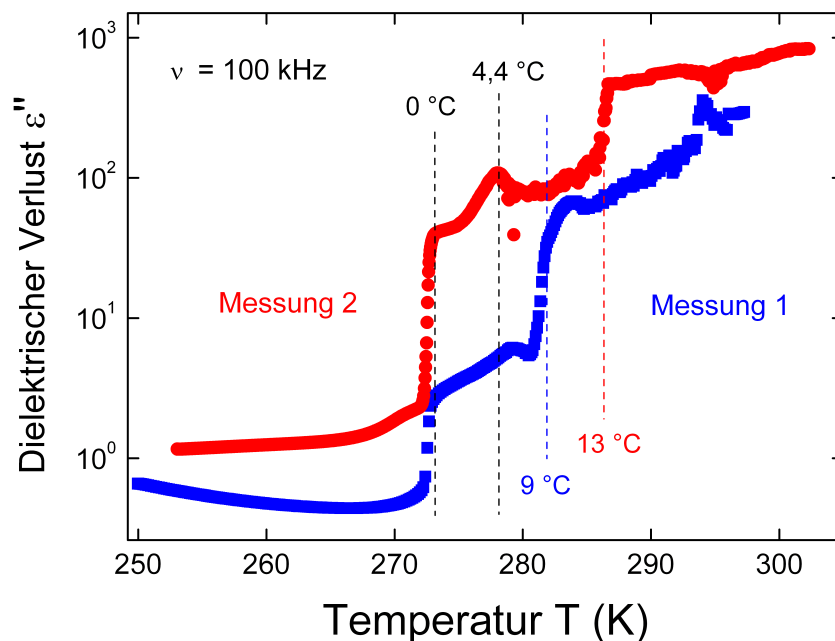


Abbildung A.5.: Dielektrischer Verlust beim Schmelzen von $(0,2 \text{ H}_2\text{S} + \text{THF}) \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$. Eis in der Probe führt zu einem Sprung bei ungefähr $0 \text{ }^\circ\text{C}$. In zwei unterschiedlichen Messungen schmolz das Doppelclathrat bei ca. $9 \text{ }^\circ\text{C}$ (schwarz) oder $13 \text{ }^\circ\text{C}$ (rot). THF-Hydrat ohne H_2S scheint wenig in der Probe vorhanden zu sein, da nur ein geringer Anstieg bei $4,4 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen ist.

Mithilfe der dielektrischen Spektroskopie wurde das H_2S -THF-Doppelclathrat untersucht. Die Dynamik des Eisgitters und der THF-Moleküle scheint von H_2S nicht beeinflusst zu werden, was mit den Ergebnissen von [Keß06] übereinstimmt. Die Dynamik der H_2S -Moleküle kann leider nicht aufgelöst werden, da diese auch bei 5 K noch schnell reorientieren und zu keinem dielektrischen Verlust im Messbereich führen. Das H_2S -THF-Doppelclathrat schmilzt in der Dielektrizelle in einem breiten Temperaturbereich zwischen $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $13 \text{ }^\circ\text{C}$, siehe Abbildung A.5.

Mithilfe der Protonen-NMR wurden die Relaxationszeiten T_1 und T_2 im statischen Gradientenfeld bei einer Larmorfrequenz von $\omega_L = 53,13 \text{ MHz}$ in einem Temperaturbereich nahe des Schmelzpunktes gemessen. Der Gradient betrug etwa $\frac{dB}{dz} = 19,9 \text{ T/m}$ und wurde mit Diffusionsmessungen an Tetradekan kalibriert. Beide Relaxationszeiten wurden mit Hahn-Echo-Pulssequenzen gemessen. Für eine detailliertere Beschreibung der Experimente siehe Referenz [Sch12].

In Abbildung A.6 sind die ^1H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 für Temperaturen zwischen 240 K und 300 K gezeigt. Der plötzliche Anstieg von T_1 bei etwa $+9 \text{ }^\circ\text{C}$ kann als Schmel-

zen des Doppel-Clathrats interpretiert werden. Aufgrund der unvollständigen Besetzung der kleinen Clathrat-Käfige mit H_2S ist der Schmelzpunkt deutlich geringer als $+21\text{ }^\circ\text{C}$, wie in Referenz [Keß06] angegeben. Der Streckungsparameter nimmt in dem Temperaturbereich von $1 - \nu \approx 1$ auf $1 - \nu \approx 0,7$ ab.

In Abbildung A.7 sind die ^1H -Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 gezeigt. Nach einem Anstieg bis ca. 270 K ändert sich T_2 im weiteren Verlauf kaum und ist auch oberhalb des vermeintlichen Schmelzpunktes von $+9\text{ }^\circ\text{C}$ mit etwa $700\text{ }\mu\text{s}$ konstant. Der Streckungsparameter steigt von $\beta \approx 0,5$ bei 270 K bis auf $\beta \approx 2,5$ bei 295 K an. Für einen Diffusionsprozess würde man eine charakteristische $\beta = 3$ -Abhängigkeit erwarten.

In stimulierten Echo-Experimenten bei 275 K konnten für $t_p = 30\text{ }\mu\text{s}$ keine Echoamplitude nachgewiesen werden.

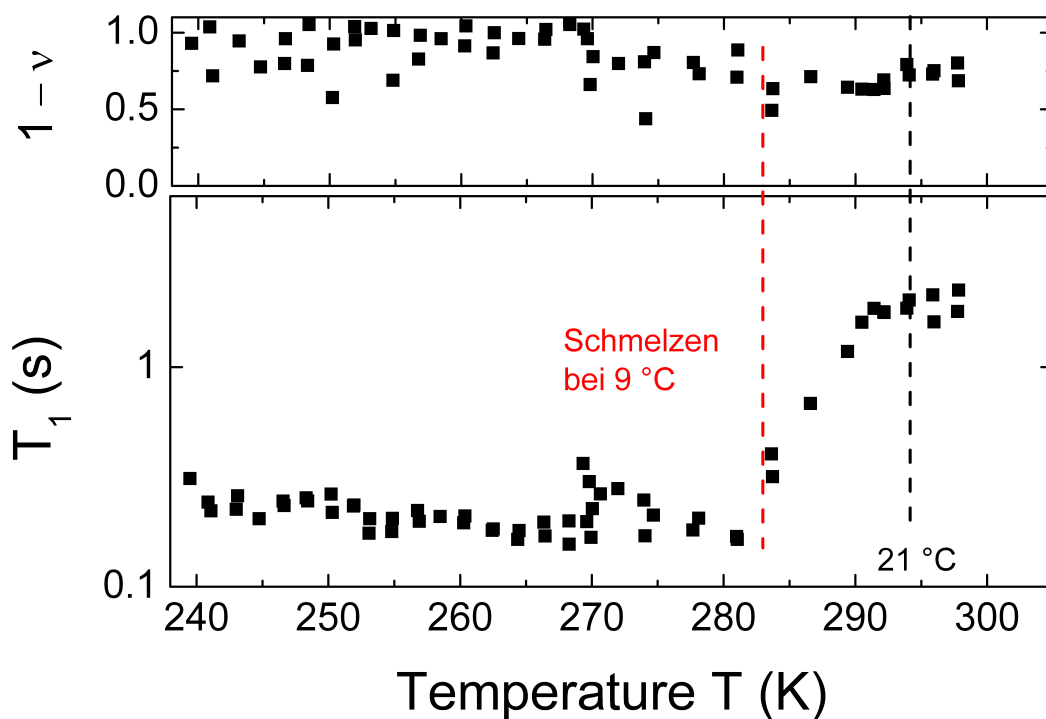


Abbildung A.6.: Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 des Doppel-Clathrats $(0,2\text{ H}_2\text{S} + \text{THF}) \cdot 17\text{ H}_2\text{O}$. Es handelt sich um Protonen-Messungen im statischen Gradientenfeld bei einer Larmorfrequenz von $\omega_L = 53,13\text{ MHz}$. Der Anstieg von T_1 bei etwa $+9\text{ }^\circ\text{C}$ kann als Schmelzen der Probe interpretiert werden.

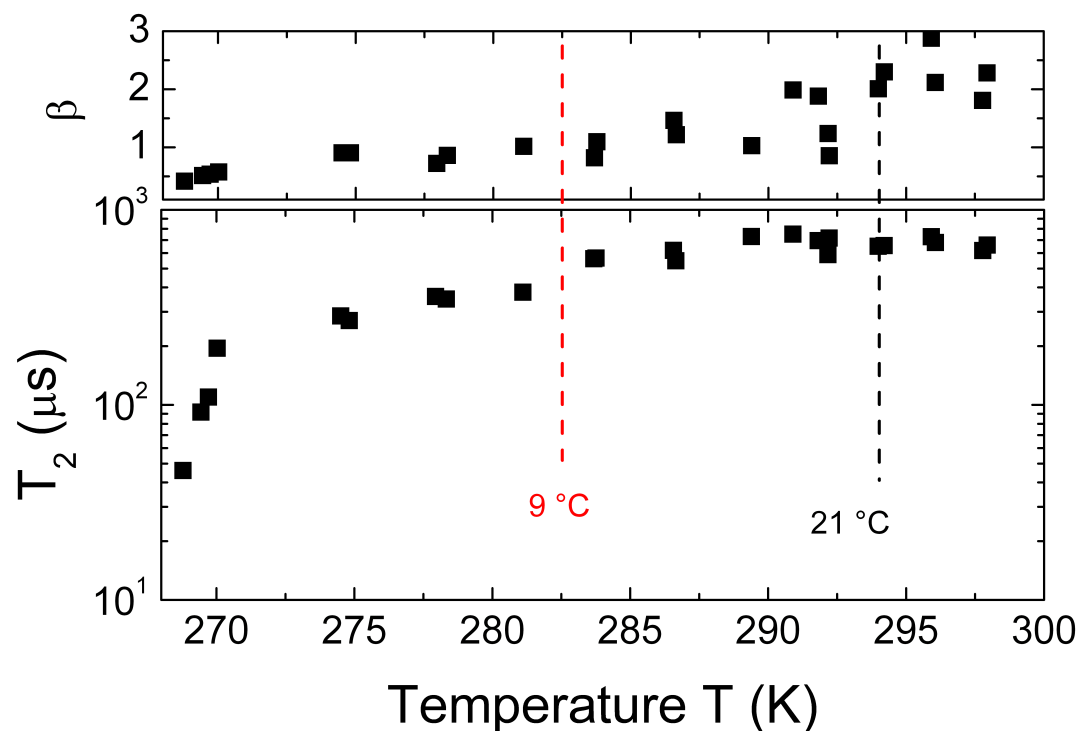


Abbildung A.7.: Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 des Doppel-Clathrats ($0,2 \text{ H}_2\text{S} + \text{THF}$) $\cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$. Es handelt sich um Protonen-Messungen im statischen Gradientenfeld bei einer Larmorfrequenz von $\omega_L = 53,13 \text{ MHz}$. Im Temperaturbereich um den Schmelzpunkt von $T_s \approx 9 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt $T_2 \approx 700 \mu\text{s}$ wenig Veränderung. Der Streckungsparameter β steigt mit zunehmender Temperatur an, erreicht aber nicht das Diffusionslimit von $\beta = 3$.



Schwefelwasserstoff

und

Tetrahydrofuran



Gefahren für Mensch und Umwelt



Einatmen von Schwefelwasserstoff kann zu Gesundheitsschäden führen. Schwefelkohlenstoff betäubt die Geruchswahrnehmung, so dass nach kurzer Zeit der Stoff selbst bzw. eine Erhöhung der Konzentration nicht über den Geruch wahrgenommen wird. Vorübergehende Beschwerden (Kopfschmerzen, Übelkeit, Benommenheit, Schwindel) möglich. Bei höheren Konzentrationen Atem- und Herz-Kreislaufstillstand möglich. Erstickungsgefahr in engen Räumen. Das Produkt ist hochentzündlich. Entzündungsgefahr bei Erhitzen über den Flammpunkt hinaus oder durch offene Flamme.

Eindringen in Boden, Gewässer und Kanalisation vermeiden!

Tetrahydrofuran wird über die Haut absorbiert.

Berstgefahr für Druckgasbehälter bei Erhitzung möglich

Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln



Nur bei einwandfrei funktionierendem und vollständig geschlossenem Abzug arbeiten.

Vor Schwefelwasserstoff-Einleitung alle Schläuche und Ventile überprüfen.

Jegliche Zündquellen, wie z.B. offene Flammen vermeiden.

Apparatur nur in Betrieb nehmen, wenn Absorberlösung (Kupfersulfat) in den Waschflaschen und im Überdruckauslass vorhanden ist. Der Gasdurchfluss ist stets so niedrig wie möglich einzustellen.

Druckgasflasche gegen Umfallen sichern.

Bei der Arbeit mit Tetrahydrofuran Schutzhandschuhe tragen und jeden Kontakt mit der Haut vermeiden.

Beim Aufschieben / Entfernen von Schläuchen auf Glasoliven ist stets ein Tuch (oder vergleichbarer Schutz) zu benutzen, um zu verhindern, dass beim Bruch des Glases, die Glasbruchstellen in die Hand gerammt werden.

Ausgefällte Lösungen sachgerecht entsorgen. Nicht in den Auguß kippen! Bei Unsicherheit Ansprechpartner fragen.

Verhalten im Gefahrenfall

Schwefelwasserstoff riecht sehr stark nach faulen Eiern. Wenn Sie Gestank wahrnehmen bei D. Schemionek oder H. Nelson melden. Sie riechen Schwefelwasserstoff sehr lange, bevor gefährliche Konzentrationen erreicht sind. Im Gefahrenfall den Raum sofort verlassen – da nicht sicher ausgeschlossen werden kann, dass die Gefahrstoffkonzentration unterhalb des maximalen Absorptionsvermögens von Atemschutzfiltern liegt und der Sauerstoffgehalt oberhalb der erforderlichen Grenzen liegt, kann der Raum bei Schadstoffaustritt nur mit atemluftunabhängigem Atemschutz (durch die Feuerwehr) betreten werden.

Ansprechpartner: Dirk Schemionek (3583); Helge Nelson (3561)

Notruf: 0-112

Erste Hilfe

Bei jeder Erste-Hilfe-Maßnahme: Selbstschutz beachten und umgehend Arzt verständigen.

Nach Einatmen: Frischluft! Bei Bewusstlosigkeit Atemwege freihalten (Zahnprothesen, Erbrochenes entfernen, stabile Seitenlagerung), Atmung und Puls überwachen. Bei Atem- oder Herzstillstand: künstliche Beatmung und Herzdruckmassage.

Ersthelfer: Dirk Schemionek (3583)



A.5. TMO-Hydrat der sI-Struktur

Trimethylenoxid ist ein besonderes Gastmolekül, da es zwei unterschiedliche Clathrat-Hydrat-Strukturen ausbilden kann. Es hat gerade die Größe, dass es in der kubischen sII-Struktur sowie in der kubischen sI-Struktur in jeweils den großen Käfigen eingebaut werden kann. Der Käfig der sI-Struktur ist kleiner als der Käfig der sII-Struktur [Slo03]. Es bietet sich also die Möglichkeit, dasselbe Gastmolekül in zwei unterschiedlichen Einschlussgeometrien zu studieren.

Daher wurden in dieser Arbeit auch Proben für TMO-Hydrat der sI-Struktur bei -18 °C , wie in Kapitel 4.1 beschrieben, hergestellt und auf ihre Struktur hin untersucht. Es ist bekannt, dass die Herstellung von reinem TMO-Hydrat der sI-Struktur kompliziert ist, da immer auch ein gewisser Anteil in der sII-Struktur kristallisiert. Dies ist möglich, da der Schmelzpunkt von TMO-Hydrat der sI-Struktur mit $T_s = -20,8\text{ °C}$ deutlich unter dem der sII-Struktur ($T_s = -9,2\text{ °C}$) liegt [Car73]. Prinzipiell entspricht ein Verhältnis von $\text{TMO} \cdot 7,7\text{ D}_2\text{O}$ voll besetztem sI-Hydrat [Slo03] [Car73]. Allerdings soll ein geringerer Wasseranteil die Kristallisation der sI-Struktur begünstigen und die Kristallisation der sII-Struktur unterdrücken [Ron03].

Durch Röntgenstreuexperimente, wie in Kapitel 4.2.2 ausführlich beschrieben, konnte das Verhältnis von sI- und sII-Struktur für die zwei Verhältnisse $\text{TMO} \cdot 7,7\text{ D}_2\text{O}$ und $\text{TMO} \cdot 6,5\text{ D}_2\text{O}$ bestimmt werden. Die zur Auswertung genutzten Strukturdaten wurde der Literatur entnommen [Ron03]. Die Messdaten sind in Abbildung A.8 dargestellt. Am Reflex bei $2\theta \approx 3^\circ$, der nur in der sI-Struktur auftritt, kann man gut erkennen, dass die Probe mit geringerem Wassergehalt $\text{TMO} \cdot 6,5\text{ D}_2\text{O}$ (blau) einen größeren Anteil der sI-Struktur besitzt als $\text{TMO} \cdot 7,7\text{ D}_2\text{O}$ (rot). Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in Tabelle A.2 aufgelistet. Beiden Proben enthalten einen großen Anteil von etwa 60 % oder 80 % der sII-Struktur, weshalb von einer intensiveren Analyse dieser Proben in der vorliegenden Arbeit abgesehen wurde. Vielleicht ist die Temperatur, bei der die Proben hergestellt wurden, mit -18 °C noch zu nah an der Kristallisationstemperatur des sI-Hydrats und nicht tief genug, sodass die Entstehung der sII-Struktur begünstigt wird. Für zukünftige Experimente erscheint eine Herstellung von $\text{TMO} \cdot 6,0\text{ D}_2\text{O}$ im Kryostaten bei ca. -30 °C sinnvoll.

In Abbildung A.9 sind Messungen der dielektrischen Spektroskopie an $\text{TMO} \cdot 6,5\text{ D}_2\text{O}$ gezeigt.

Probe	sI-Struktur (wt%)	sII-Struktur (wt%)	Eisanteil (wt%)
$\text{TMO} \cdot 6,5\text{ D}_2\text{O}$	41 ± 15	58 ± 16	1 ± 1
$\text{TMO} \cdot 7,7\text{ D}_2\text{O}$	20 ± 8	78 ± 8	2 ± 1

Tabelle A.2.: Ergebnisse der Anteilsbestimmungen der Phasen für nominelles TMO-Hydrat der sI-Struktur. Der Schmelzpunkt für $\text{TMO} \cdot 7,6\text{ D}_2\text{O}$ liegt bei $T_s \approx -20,8\text{ °C} + 3\text{ °C} = -17,8\text{ °C}$. [Car73]

Man erkennt, dass die Gastmoleküle im kleineren Käfig der sI-Struktur deutlich langsamer reorientieren als im größeren Käfig der sII-Struktur. Dies wurde auch schon in der Literatur gezeigt [Gou73] und [Gou74].

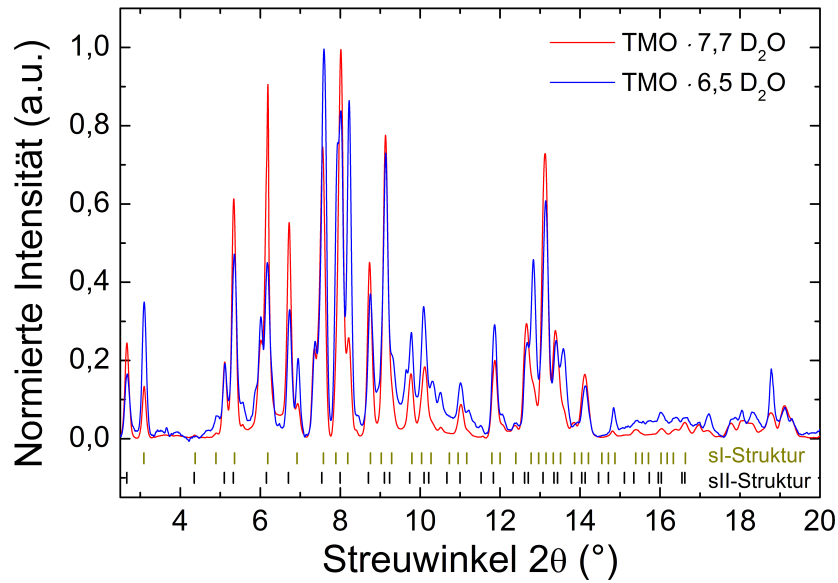


Abbildung A.8.: Auf höchsten Peak normierte Diffraktogramme des TMO-Hydrates der sI-Struktur mit unterschiedlichen Probenzusammensetzung. Neben der gewünschten sI-Struktur kristallisiert ein erheblicher Anteil auch in der sII-Struktur. Am Peak bei $2\theta \approx 3^\circ$, der nur in der sI-Struktur auftritt, ist ersichtlich, dass TMO $\cdot 6,5 D_2O$ (blau) einen größeren Anteil der sI-Struktur besitzt als TMO $\cdot 7,7 D_2O$ (rot). Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle A.2 angegeben.

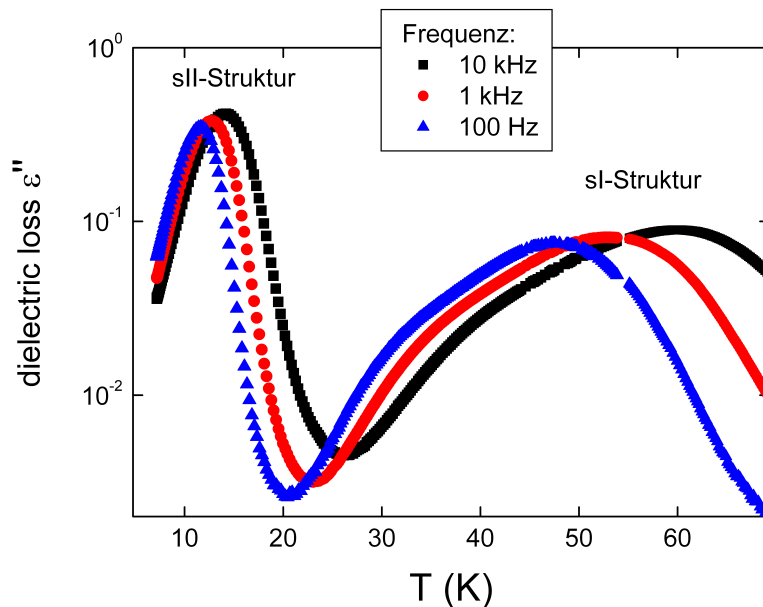


Abbildung A.9.: Dielektrischer Verlust von TMO $\cdot 6,5 D_2O$ gemessen bei konstanter Frequenz. Die Messung wurde bei einer konstanten Heizrate von $+0,5 K/min$ aufgenommen. Die TMO-Moleküle in Käfigen der sI-Struktur reorientieren langsamer als im Käfig der sII-Struktur und führen zu einem Verlustpeak bei höheren Temperaturen.

A.6. Amorphes THF-Hydrat

In der vorliegenden Arbeit wurde das nieder-dichte amorphe THF-Hydrat mit Hilfe von dielektrischer Spektroskopie und ^2H -NMR untersucht. Die Proben sind vergleichbar mit *low density amorphous ice* (LDA), mit zusätzlichen THF-Gästen, die in der amorphen Matrix eingebunden sind. Die Proben wurden von Marion Bauer aus der Gruppe von Thomas Loering in Innsbruck durch Druckamorphisierung des kristallinen $\text{THF} \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt und mit Hilfe von *differential scanning calorimetry* (DSC) und Röntgenstreuung (XRD) untersucht [Bau11]. Die Ergebnisse wurden in einem Vortrag [Nel12] ausführlich vorgestellt und sollen hier nur kurz zusammengefasst werden.

In Experimenten der dielektrischen Spektroskopie zeigt sich keine Signatur der Gastbewegung, wie im kristallinen Hydrat bei ungefähr 50 K. Die Kristallisation der amorphen Probe beginnt ab etwa 140 K und geht nur graduell vonstatten. Der schmale Verlustpeak des amorphen Hydratgitters verbreitert sich dabei deutlich und verliert an Amplitude. Sobald die amorphe Probe vollständig kristallisiert ist, zeigen sich alle Charakteristika des kristallinen THF-Hydrats. Am deutlichsten ist der Verlustpeak der Gastbewegung bei etwa 50 K.

Mit Hilfe der ^2H -NMR wurden drei unterschiedlich isopenmarkierte Proben untersucht. Eine gastdeuterierte Probe $\text{THF-d}_8 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$, eine gitterdeuterierte Probe $\text{THF} \cdot 17 \text{D}_2\text{O}$ und eine perdeuterierte Probe $\text{THF-d}_8 \cdot 17 \text{D}_2\text{O}$. Die Spektren von $\text{THF-d}_8 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ sind im gesamten untersuchten Temperaturbereich statische Pakespektren, was bedeutet, dass die Zeitskala der Gast-Bewegung deutlich langsamer als $\delta_{eff}^{-1} \approx 1 \mu\text{s}$ ist. Auch für alle anderen Proben wurden im gesamten Temperaturbereich statische Pake-Spektren nachgewiesen.

Die temperaturabhängige Kurve der T_1 -Relaxationszeiten sieht für alle drei Proben sehr ähnlich aus, siehe Abbildung A.10. $\text{THF-d}_8 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ besitzt die kürzesten T_1 -Zeiten, $\text{THF-d}_8 \cdot 17 \text{D}_2\text{O}$ mittlere Relaxationszeiten und $\text{THF} \cdot 17 \text{D}_2\text{O}$ die längsten T_1 -Zeiten bei jeder Temperatur. Dies spricht dafür, dass Gast- und Gittermoleküle eine ähnliche Art der Bewegung ausführen, welche sich nur die Zeitskala der Dynamik unterscheidet. Nicht auszuschließen ist jedoch, dass es sich bei der Spin-Gitter-Relaxation einer der untersuchten Proben um dipolar vermittelte Dynamik handelt, welche T_1 erzeugt.

In Abbildung A.11 sind die mit DS (offene Symbole) und NMR (gefüllte Symbole) ermittelten Korrelationszeiten gezeigt. Als Vergleich sind die Korrelationszeiten des kristallinen THF-Hydrats (rot) entnommen aus Referenz [Kir03b] eingetragen. Außerdem sind DS-Zeiten von LDA (dunkelblaue Sterne) eingefügt.

Mit der dielektrischen Spektroskopie werden zuerst die blauen offenen Kreise als Korrelationszeiten aus den Verlustpeaks ausgelesen. Bei 135 K steigt die Korrelationszeit an (Pfeil) und es werden die blauen offenen Quadrate als Korrelationszeit bestimmt. Hier ist unklar, ob es sich um einen Vorläufer der Kristallisation handelt, oder ob die Probe in einen Gleichgewichtszustand relaxiert. Vor Beginn der Messung wurde der Probe keine Zeit gegeben, um zu relaxieren (*annealing step*), wie es für HDA und LDA üblich ist. Der Vergleich mit den Korrelationszeiten der NMR (blaue Quadrate), sollten beide eine ähnliche Aktivierungsenergie besitzen, legt eher den Schluss Nahe, das die Probe nicht kristallisiert sondern *annealed*. Vermutlich ist die Probe also zu Beginn der Messung in einem Zustand weit vom Gleichgewicht.

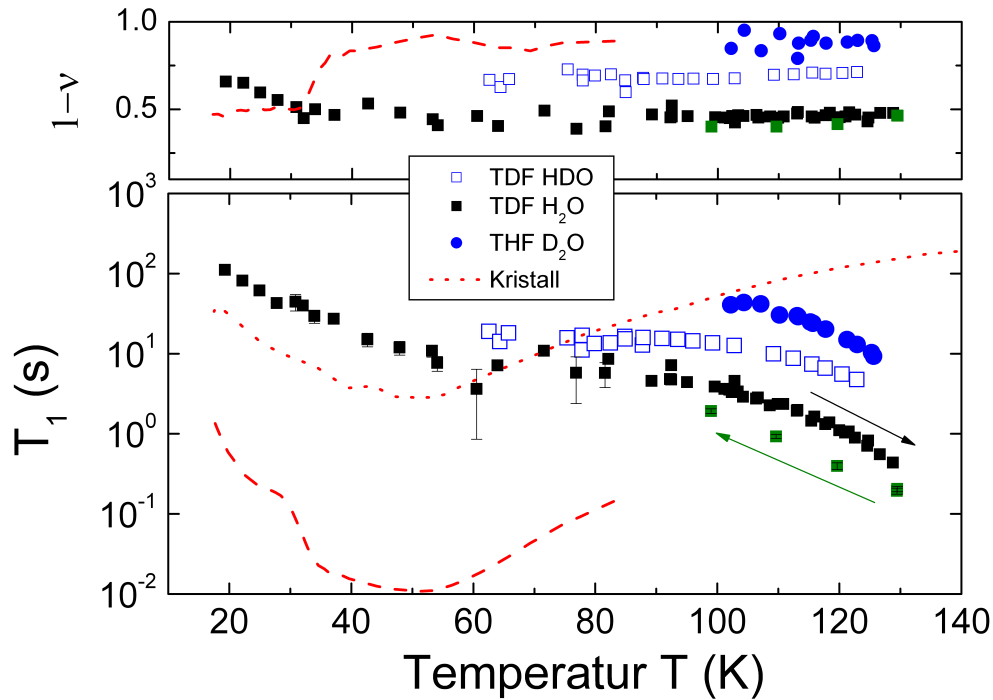


Abbildung A.10.: Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 der Proben THF- $d_8 \cdot 17 H_2O$ (schwarz), THF- $d_8 \cdot 17 D_2O$ (offene blaue Quadrate) und THF $\cdot 17 D_2O$ (gefüllte blaue Kreise). Die T_1 -Zeiten des kristallinen THF-Hydrats sind ebenfalls eingetragen und stammen aus Referenz [Kir03a] für das Gitter (gepunktete rote Linie) und Referenz [Now09] für die Gäste (gestrichelte rote Linie). Durch Warten bei 130 K verringerte sich T_1 der gastdeuterierten Probe (grüne Symbole). Die Streckungsparameter $1 - \nu$ sind ebenfalls dargestellt.

Nach der Kristallisation (rote offene Rauten) liegen die DS-Zeiten parallel zu den NMR-Daten und sehr nahe an den Korrelationszeiten der *annealten* amorphen Probe (blaue und violette offene Quadrate). Dies bedeutet, dass sich die Aktivierungsenergie (Linien) stark während des *annealing steps* ändert und amorphe und kristalline Probe sehr ähnliche Korrelationszeiten besitzen.

Auch in der NMR sind die Korrelationszeiten von amorphen und kristallinen Gitter des THF-Hydrats nahezu identisch. Als entscheidender Parameter unterscheidet sich nur der Wert der Restkorrelation Z in den stimulierten Echo-Messungen. Im kristallinen THF-Hydrat bleibt eine Restkorrelation von $Z \approx 0,25$ erhalten, während im amorphen THF-Hydrat für alle Präparationszeiten t_p keine Restkorrelation $Z = 0$ nachzuweisen ist. Auch die Zeitskala der Dynamik von LDA und hexagonalem Eis sind sehr ähnlich.

Sehr interessant ist, dass auch die Gastmoleküle (grün) in diesem Temperaturbereich Dynamik zeigen, die wie alle anderen Proben auch eine Aktivierungsenergie von etwa $E_A \approx 25$ kJ/mol besitzt. Die THF-Moleküle bewegen sich also ähnlich wie die Wassermoleküle und können nicht, wie im kristallinen Clathrat-Hydrat, frei rotieren. Wenn es sich bei dem amorphen THF-Hydrat wirklich um ein Glas handelt, sollten sich ganze Moleküle translativ bewegen und Defektdynamik sollte keine Rolle spielen. In dieser Interpretation könnte man vermu-

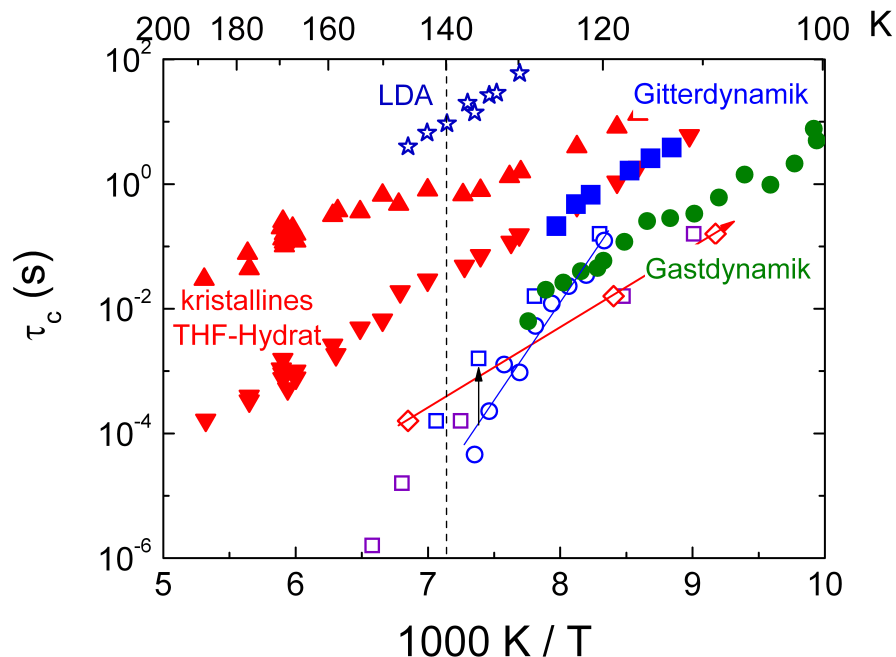


Abbildung A.11.: DS- (offene Symbole) und NMR-Korrelationszeiten (gefüllte Symbole) des amorphen (blau) und kristallinen (rot) THF-Hydrats. Die NMR-Korrelationszeiten des kristallinen THF-Hydrats (rote Dreiecke) sind Referenz [Kir03b] entnommen. Die Kristallisation der amorphen Probe beginnt bei etwa 140 K (gestrichelte Linie). Die Wassermoleküle von amorphen und kristallinen THF-Hydrat besitzen nahezu identische Korrelationszeiten. Die Korrelationszeiten der THF-Moleküle (grüne Kreise) in den amorphen Proben sind nur ca. 1 Dekade kürzer und besitzen eine vergleichbare Aktivierungsenergie wie die Wassermoleküle.

ten, dass die Gäste auf die Bewegung der Wassermoleküle angewiesen sind, bevor sie genug Raum haben, um sich selbst zu bewegen. Die starke Kopplung von Gast- und Wasserdynamik spricht für diese Interpretation des amorphen THF-Hydrats als *dynamisch eingefrorene Flüssigkeit*. Allerdings konnte bisher kein Glasübergang in DSC-Messungen für das amorphe THF-Hydrat nachgewiesen werden, da die Probe vermutlich zuvor kristallisiert.

In zukünftigen Messungen sollte vor allem für dielektrische Untersuchungen ein *annealing step* bei etwa 110 K eingelegt werden, um reproduzierbar eine relaxierte Probe untersuchen zu können. Dabei kann die Aufnahme von Spektren bei konstanter Temperatur über einen großen Frequenzbereich hilfreich sein. In den NMR-Experimenten bleibt zu klären, warum sich die Dynamik und T_1 der gast- und gitterdeuterten Proben so ähneln. Ist ein *Übersprechen der Dynamik* von Gast und Gitter möglich? Oder handelt es sich wirklich um ein Glas, indem sich THF- und Wassermoleküle in guter Näherung gleich, das bedeutet translativ, bewegen. Zusätzlich scheint vor allem der Vergleich zu den amorphen Eisphasen LDA und HDA vielversprechend. In diesem Zusammenhang könnten auch Untersuchungen der hochdichten Form des THF-Hydrats aufschlussreich sein.

A.7. Anderson-Weiß-Theorie

Mithilfe des Anderson-Weiß-Ansatzes [And53] lässt sich das Zeitsignal eines NMR-Experiments analytisch bestimmen. Insbesondere im intermediären Bereich des spektralen Übergangs wird der Anderson-Weiß-Ansatz häufig verwendet.

Es wird eine gaußförmige spektrale Verteilung mit dem zweiten Moment - σ^2 vorausgesetzt. Diese Näherung ist für Deuteronen im Allgemeinen nicht erfüllt. In dem hier vorgestellten Fall wird außerdem die Verteilung der Korrelationszeiten $C(t)$ als mono-exponentiell angenommen. Entweder geht jegliche Korrelations verloren, wie z.B. durch einen isotropen Sprungprozess. Dann hat die Korrelationsfunktion $C(t)$ folgende Form:

$$C(t) \propto \exp(-t/\tau_c). \quad (\text{A.1})$$

Oder es bleibt eine Restkorrelation mit dem Wert S^2 bestehen, wie es durch einen Sprungprozess mit nur wenigen Orientierungen zustande kommt. Dann ist die Korrelationsfunktion:

$$C(t) = S^2 + (1 - S^2) \exp(-t/\tau_c). \quad (\text{A.2})$$

Beide Fälle sind in Abbildung A.12 gezeigt.

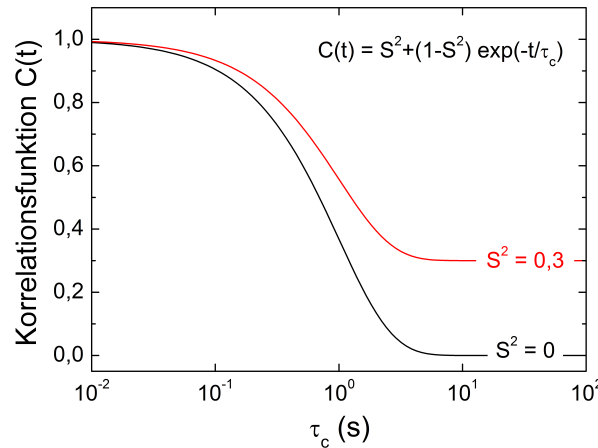


Abbildung A.12.: Darstellung der Korrelationsfunktion $C(t)$ für den Fall $S^2 = 0$ und $S^2 > 0$.

Um das Zeitsignal, sei es ein für ein FID oder ein Echo, auszurechnen, muss über die Phasen der Spins $\phi(t)$ integriert werden:

$$M(t) = \langle \exp(i\omega_L t) \rangle = \langle \exp(i\phi(t)) \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2} \langle \phi^2 \rangle\right). \quad (\text{A.3})$$

Die $\langle \dots \rangle$ -Klammern bezeichnen das Ensemblemittel. Der letzte Schritt von Gleichung A.3 folgt unter Entwicklung der Exponentialfunktion und Annahme eines Gaußspektrums (siehe Kimmich [Kim97]S. 120).

Allgemein akkumuliert ein Spin folgende Phase bis zum Zeitpunkt t :

$$\phi = \int_0^t \Delta\omega(t') dt', \quad (\text{A.4})$$

wobei $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ die Abweichung von der Larmorfrequenz im rotierenden Koordinatensystem ist.

Um das Zeitsignal zu bestimmen muss also das Quadrat der akkumulierten Phase $\langle \phi^2 \rangle$ berechnet werden, wobei man das Ensemblemittel $\langle \dots \rangle$ auf die Korrelationsfunktion $\langle \Delta\omega(t')\Delta\omega(t'') \rangle = C(|t'' - t'|)$ überwälzen kann. Es folgt gemäß Anhang A.7:

$$M(t) = \exp\left(-\sigma^2 \int_0^t (t - \tau) C(\tau) d\tau\right), \quad (\text{A.5})$$

wobei $\sigma^2 = M_2 = \Omega^2$ das zweite Moment darstellt. Die Quadrupolkonstante respektive der Anisotropieparameter δ eines Pakespektrums kann in die spektrale Breite des Gaußspektrums $\sqrt{M_2} = \sigma$ umgerechnet werden [Böh08]:

$$\delta = \sqrt{5}\sigma. \quad (\text{A.6})$$

Folgende Rechnungen zum Thema Anderson-Weiß-Theorie wurden kombiniert:

- Kimmich [Kim97] erklärt die Herleitung der Integrale, beschreibt das Ergebnis allerdings nur, ohne es explizit zu berechnen.
- Saalwächter [Saa] rechnet einen FID mit Restkorrelation (mit Ergebnis) und gibt die zu lösenden Integrale für ein Echo-Experiment an.
- Woessner [Woe96] rechnet ein FID und gibt das Ergebnis von Klauder/Andersen [Kla62] für ein Echo an. Beides ohne Restkorrelation ($S^2 = 0$).

Bestehende Ergebnisse

FID WOESSNER:[Woe96]

$$M(t) = \exp\left(-\sigma^2 \int_0^t (t - \tau) \exp(-\tau/\tau_c) d\tau\right) = \exp(-\sigma^2 \tau_c^2 [t/\tau_c + \exp(-t/\tau_c) - 1]). \quad (\text{A.7})$$

Diese grundlegende Rechnung ist im Anhang Teil A.7 nachvollzogen. Für kurze t gilt $M(t) \xrightarrow{t \rightarrow 0} \exp(-\sigma^2 \tau_c t)$. Der zusätzliche Term „ $\exp(-t/\tau_c) - 1$ “ erzeugt ein schnelleres Abfallen des Zeitsignals für große t und damit ein verbreitertes Spektrum.

ECHO WOESSNER/ANDERSON:[Woe96]

Nachdem das FID aus Gleichung A.7 abgefallen ist kann ein Refokussierpuls bei $t = \tau$

eingesetzt werden, um ein Echo zu erzeugen, für dessen Zeitsignal gilt:

$$M(t > \tau) = \exp \left(-\sigma^2 \tau_c^2 \left[t/\tau_c - 3 - \exp(-t/\tau_c) + 2 \exp(-\tau/\tau_c) + 2 \exp \left(-\frac{(t-\tau)}{\tau_c} \right) \right] \right). \quad (\text{A.8})$$

An der Stelle des Echos $t = 2\tau$ ausgewertet, lässt sich Gleichung A.8 wie folgt zusammenfassen:

$$M(2\tau) = \exp \left(-\sigma^2 \tau_c^2 [2\tau/\tau_c - 3 - \exp(-2\tau/\tau_c) + 4 \exp(-\tau/\tau_c)] \right). \quad (\text{A.9})$$

Wieder bewirken die Exponentialfunktionen im Exponenten eine Linienverbreiterung.

FID SAALWÄCHTER MIT RESTKORRELATION:[Saa]

Die Korrelationsfunktion ist für diesen Fall:

$$C(t) = G(t) = S^2 + (1 - S^2) \exp(-t/\tau_c). \quad (\text{A.10})$$

Mit ihr folgt für das Zeitsignal eines FID's:

$$M(2\tau) = \exp \left(-\frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \tau_c^2 \right) \cdot \exp \left(-\sigma^2 \tau (1 - S^2) [\tau/\tau_c - 1 + \exp(-\tau/\tau_c)] \right). \quad (\text{A.11})$$

Für den Grenzfall $S^2 = 0$ geht Gleichung A.11 wie gewünscht in Gleichung A.7 über.

In [Saa] steht im ersten Exponentialterm $\exp(-\sigma^2 \tau^2 (1 - S^2))$ noch ein τ_c^2 das hier durch τ^2 ersetzt wurde. Die Rechnung dazu läuft parallel zu der Berechnung des ersten Teilintegrals $I1$ für ein Echo-Experiment. Siehe dazu Gleichung A.16. Auch bei starrer Korrelationsfunktion $S^2 = 1$, fällt im Festkörper das FID ab. Das Zeitsignal ist nicht konstant.

Rechnung: Echo mit Restkorrelation

Das Zeitsignal eines Echos lässt sich wie folgt berechnen:

$$\langle \phi^2 \rangle = \left\langle \left[\int_0^{2\tau} \Delta\omega(t') dt' \right]^2 \right\rangle = \left\langle \left[\int_0^\tau \Delta\omega(t') dt' - \int_\tau^{2\tau} \Delta\omega(t'') dt'' \right]^2 \right\rangle. \quad (\text{A.12})$$

Der Puls nach $t = \tau$, siehe Abbildung A.13, kehrt die Zeitentwicklung und damit die Richtung der Phasenakkumulation um. Daher wird das Integral an dieser Stelle aufgeteilt und die Differenz der Einzelintegrale muss gebildet werden.

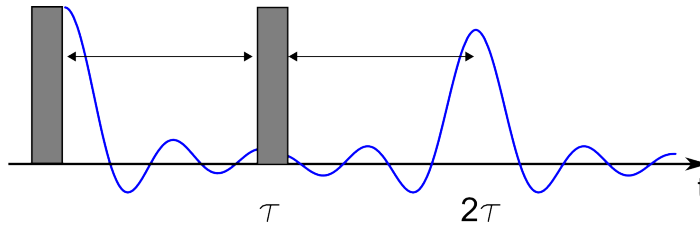


Abbildung A.13.: Darstellung eines FID's nach dem ersten Puls. Durch einen zweiten Puls kann die Magnetisierung refokussiert werden und es entsteht ein Echo bei $t = 2\tau$.

Nach Kay Saalwächter [Saa] ergibt dies durch Ausführen des Quadrats, siehe dazu Abschnitt A.7, und geeigneter Manipulation der Integrale:

$$\langle \phi^2 \rangle = 4\sigma^2 \int_0^\tau (\tau - t')C(t')dt' - 2\sigma^2 \int_0^\tau t'C(t')dt' - 2\sigma^2 \int_\tau^{2\tau} (2\tau - t')C(t')dt'. \quad (\text{A.13})$$

Auch hier wurde wieder die Korrelationsfunktion $C(t) = \langle \Delta\omega(t')\Delta\omega(t'') \rangle$ eingeführt und $t' = t'' - t'$ substituiert. Im Folgenden wird das Echosignal berechnet, wobei $\langle \phi^2 \rangle = 2\sigma^2(2 \cdot I1 - I2 - I3)$ abgekürzt wird und die Integrale einzeln berechnet werden.

I1:

Nach Einsetzen der Korrelationsfunktion aus Formel A.10 kann das Integral aufgespalten werden. Der erste Teil ist eine einfache Integration über t' , während das zweite Integral, bis auf den Faktor $(1 - S^2)$, aus der FID-Rechnung Formel A.7 bekannt ist.

$$I1 = \int_0^\tau (\tau - t') [S^2 + (1 - S^2) \exp(-t'/\tau_c)] dt' \quad (\text{A.14})$$

$$= \int_0^\tau (\tau - t')S^2 dt' + \int_0^\tau (\tau - t')(1 - S^2) \exp(-t'/\tau_c) dt' \quad (\text{A.15})$$

$$= \frac{1}{2}S^2\tau^2 + \tau_c^2(1 - S^2) [\tau/\tau_c + \exp(-\tau/\tau_c) - 1] \quad (\text{A.16})$$

I2:

$$I2 = \int_0^\tau t' [S^2 + (1 - S^2) \exp(-t'/\tau_c)] dt' = \int_0^\tau t'S^2 dt' + \int_0^\tau t'(1 - S^2) \exp(-t'/\tau_c) dt' \quad (\text{A.17})$$

$$= \frac{1}{2}S^2\tau^2 + \tau_c^2(1 - S^2)[1 - \exp(-\tau/\tau_c)] - \tau_c\tau(1 - S^2) \exp(-\tau/\tau_c) \quad (\text{A.18})$$

I3:

$$I3 = \int_\tau^{2\tau} (2\tau - t') [S^2 + (1 - S^2) \exp(-t'/\tau_c)] dt' \quad (\text{A.19})$$

$$= \int_\tau^{2\tau} (2\tau - t')S^2 dt' + \int_\tau^{2\tau} (2\tau - t')(1 - S^2) \exp(-t'/\tau_c) dt' \quad (\text{A.20})$$

$$= \frac{1}{2}S^2\tau^2 + \tau_c^2(1 - S^2) [\exp(-2\tau/\tau_c) - \exp(-\tau/\tau_c)] + \tau_c\tau(1 - S^2) \exp(-\tau/\tau_c) \quad (\text{A.21})$$

Die Summe der einzelnen Integralteile $\langle \phi^2 \rangle = 2\sigma^2(2 \cdot I1 - I2 - I3)$ ergibt die Phase zum Zeitpunkt des Echos $t = 2\tau$ eines 2-Puls-Echo-Experiments:

$$\langle \phi^2 \rangle = [2\sigma^2\tau_c^2(1 - S^2)] \cdot [2\tau/\tau_c - 3 - \exp(-2\tau/\tau_c) + 4\exp(-\tau/\tau_c)]. \quad (\text{A.22})$$

Damit folgt für die Echoamplitude des Zeitsignals:

$$M(2\tau) = \exp\left(-\frac{1}{2} \langle \phi^2 \rangle\right) \quad (\text{A.23})$$

$$= \exp\left([- \sigma^2\tau_c^2(1 - S^2)] \cdot [2\tau/\tau_c - 3 - \exp(-2\tau/\tau_c) + 4\exp(-\tau/\tau_c)]\right). \quad (\text{A.24})$$

Für den Grenzfall $S^2 = 0$ geht Gleichung A.24 in A.9 wie gewünscht über. Die $S^2\tau^2$ -Terme heben sich für ein Echo-Experiment gerade gegenseitig auf, während für ein FID ein solcher Term bestehen bleibt, siehe Gleichung A.11.

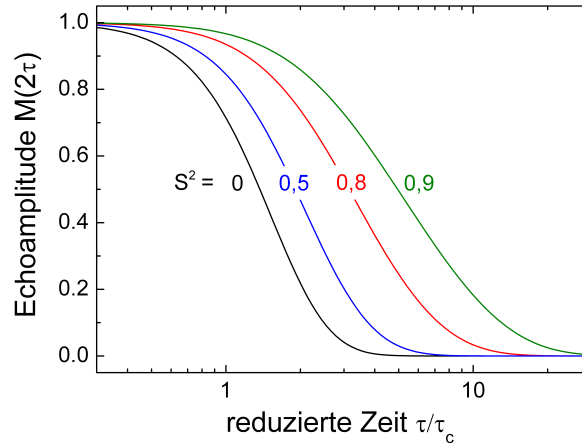


Abbildung A.14.: Darstellung der Echoamplitude $M(2\tau)$ in Abhängigkeit von S^2 . Aus dem Wendepunkt der Kurve kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_2 bestimmt werden. Mit größeren $S^2 > 0$ verlängert sich T_2 .

In Abbildung A.14 sind die Echoamplituden $M(2\tau)$ in Abhängigkeit von S^2 gegenüber τ/τ_c gezeigt. Änderungen in der Korrelationszeit τ_c entsprechen Änderungen in der Temperatur. Durch Anpassen einer Kohlrauschfunktion

$$M(2\tau) = \exp\left[-\left(\frac{2\tau}{T_2}\right)^\beta\right] \quad (\text{A.25})$$

wird die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_2 bestimmt. Man erkennt das T_2 durch eine größere Restkorrelation $S^2 > 0$ vergrößert wird. In Abbildung A.15 ist T_2 dann *temperaturabhängig* gegen $\tau_c\sigma$ aufgetragen. Man erkennt, dass die Spin-Gitter-Relaxationszeit durch $S^2 > 0$ angehoben wird. Auch die Position verschiebt sich zu größeren x-Werten, was tieferen Temperaturen entspricht.

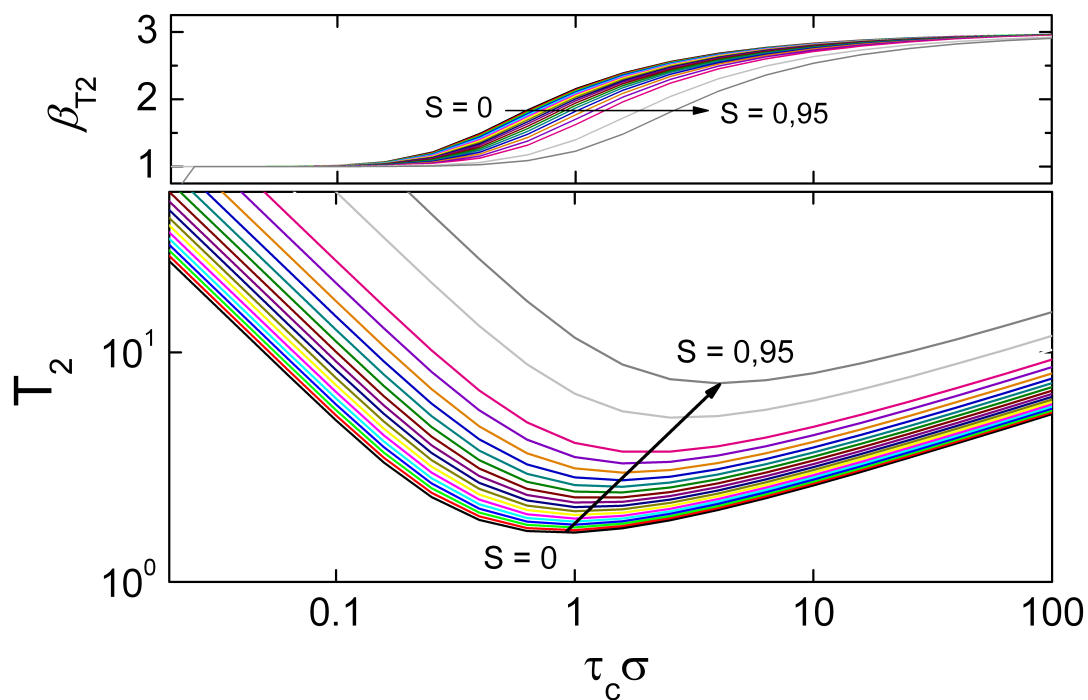


Abbildung A.15.: Darstellung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_2 gegenüber $\tau_c \sigma$ in Abhängigkeit von der Restkorrelation S^2 . Die x-Achse $\tau_c \sigma$ entspricht einer Temperaturachse. Mit größerem S^2 steigt der Absolutwert des Minimums von T_2 an. Auch die Position verschiebt sich zu tieferen Temperaturen.

Woessner FID-Integral

$$M(t) = \exp \left(-\sigma^2 \int_0^t (t - \tau) \exp(-\tau/\tau_c) d\tau \right) \quad (\text{A.26})$$

$$= \exp \left(-\sigma^2 \int_0^t t \exp(-\tau/\tau_c) d\tau - \sigma^2 \int_0^t -\tau \exp(-\tau/\tau_c) d\tau \right) \quad (\text{A.27})$$

$$= \exp(-\sigma^2[W1 - W2]) \quad (\text{A.28})$$

W1:

$$\int_0^t t \exp(-\tau/\tau_c) d\tau = [-t\tau_c \exp(-\tau/\tau_c)]_0^t = -t\tau_c \exp(-t/\tau_c) + t\tau_c \quad (\text{A.29})$$

W2:

$$\int_0^t \tau \exp(-\tau/\tau_c) d\tau = [-\tau_c \tau \exp(-\tau/\tau_c)]_0^t + [-\tau_c^2 \exp(-\tau/\tau_c)]_0^t \quad (\text{A.30})$$

$$= -\tau_c t \exp(-t/\tau_c) - \tau_c^2 \exp(-t/\tau_c) + \tau_c^2 \quad (\text{A.31})$$

Durch Zusammenfassen heben sich die jeweils ersten Terme weg und durch Ausklammern von τ_c^2 erhält man das bekannte Ergebnis aus Gleichung A.7 für ein FID:

$$M(t) = \exp(-\sigma^2[W1 - W2]) = \exp(-\sigma^2 \tau_c^2 [\exp(-t/\tau_c) - 1 + t/\tau_c]) \quad (\text{A.32})$$

Lösung des Doppelintegrals nach Kimmich

Am ausführlichsten wird die Herleitung der Anderson-Weiß-Formel A.5 für ein FID von Kimmich [Kim97] erklärt. Der entscheidende Schritt dabei ist das Zusammenfassen des Doppelintegrals über t' und t'' zu einem einfachen Integral über die Zeitdifferenz $\tau = t'' - t'$. Ausgehend von dem Quadrat der Phase, vergleiche Formel A.4, gilt:

$$\langle \phi^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \Delta\omega(t') \Delta\omega(t'') \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' C(|t'' - t'|). \quad (\text{A.33})$$

Dabei ist $C(|t'' - t'|)$ die Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion. Durch Substitution von $\tau = t'' - t'$ lässt sich eine Integration statt über t'' über τ durchführen. Allerdings müssen dabei positive τ und negative τ unterschieden werden und die Integrationsgrenzen entsprechend angepasst werden.

$$\langle \phi^2 \rangle = \int_0^t d\tau \left[G(|\tau|) \int_0^{t-\tau} dt' \right] + \int_{-t}^0 d\tau \left[G(|\tau|) \int_{|\tau|}^t dt' \right] \quad (\text{A.34})$$

Der erste Summand beschreibt den Fall $t'' > t' \rightarrow \tau > 0$, der zweite entsprechend $\tau < 0$. Nach Ausführen der Substitution $\tau = t'' - t'$ kann die Korrelationsfunktion $C(|\tau|)$ durch das Integral über t' hindurch gezogen werden, weil sie nicht mehr explizit von t' abhängt. Nachdem im ersten Integral nun über τ integriert wird, müssen die Integrationsgrenzen des

zweiten Integrals so angepasst werden, dass weiterhin das gesamte Zeitgebiet erfasst wird. In Abbildung A.16 sind Zeitstrahlen gezeigt, mit deren Hilfe die Manipulation der Integrationsgrenzen veranschaulicht werden soll.

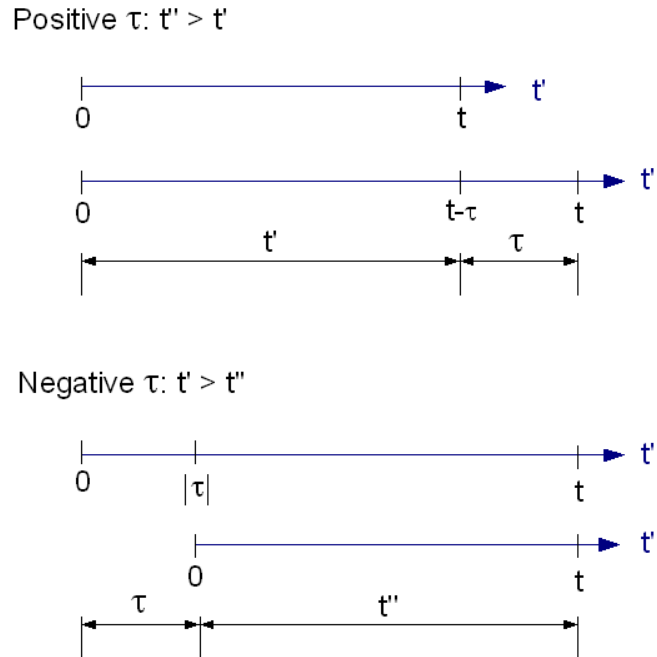


Abbildung A.16.: Darstellung der Integrationszeiten. Statt über t' und t'' zu integrieren wird über τ integriert und die Integrationsgrenzen des zweiten Integrals angepasst. Für $\tau > 0$ muss t' von 0 bis $t - \tau$ integriert werden. Für $\tau < 0$ muss t'' von $|\tau|$ bis t variiert werden.

Im oberen Teil der Abbildung ist der Fall positiver τ gezeigt, im unteren für negative τ . Ursprünglich mussten die t' - und t'' -Zeitstrahlen von 0 bis t integriert werden. Stattdessen wird alternativ über die Zeitdifferenz τ integriert und diese von 0 bis t variiert. Die Integrationsgrenzen des zweiten Integrals über t' müssen dann auf 0 bis $t - \tau$ angepasst werden. In Abbildung A.16 entspricht die Strecke t' gerade der Strecke von 0 bis $t - \tau$. So ist das überstrichene Zeitgebiet äquivalent.

Für negative τ wird einerseits die Integrationsrichtung umgekehrt, sodass τ von $-t$ bis 0 integriert wird. Die Grenzen des inneren Integrals müssen dann auf $|\tau|$ bis t angepasst werden. Im unteren Teil von Abbildung A.16 ist zu sehen, dass neben der Integration über τ , die am t' -Zeitstrahl eingetragen ist, t'' von $|\tau|$ bis t variiert werden muss, damit die gesamte Integrationszeit abgedeckt ist.

Wenn man nun die inneren Integrale über t' in Gleichung A.34 für positive sowie für negative τ auswertet, erhält man zweimal denselben Term und kann zusammenfassen:

$$\langle \phi^2 \rangle = \int_0^t d\tau \left[G(|\tau|) \int_0^{t-\tau} dt' \right] + \int_{-t}^0 d\tau \left[G(|\tau|) \int_{|\tau|}^t dt' \right] = 2 \int_0^t (t - \tau) G(|\tau|) d\tau. \quad (\text{A.35})$$

Mit Gleichung A.3 folgt dann die sogenannte ANDERSON-WEISS-FORMEL für ein FID:

$$M(t) = \exp \left(-\sigma^2 \int_0^t (t - \tau) C(\tau) d\tau \right). \quad (\text{A.36})$$

Doppelintegralauswertung für Echo-Experimente

In Abschnitt A.7 wird die Zusammenfassung des Doppelintegrals für ein FID gezeigt, wie es von Kimmich [Kim97] beschrieben wird. Für eine Echo-Pulsfolge muss wie in Kapitel A.7 gezeigt, die Integration schrittweise durchgeführt werden, da zum Zeitpunkt des Refokussierpulses die Zeitentwicklung der Phasen umgekehrt wird. Dies ist in Gleichung A.12 angegeben. Die Differenz der Integrale wird quadriert und auch die Mischterme mit ungleichen Integrationsgrenzen sollen durch Substitutionen zu einem Integral vereinfacht werden. Dazu wird so lange umgeformt, bis die Integrale eine äquivalente Form zu Gleichung A.33 besitzen und die Argumentation aus Abschnitt A.7 greift.

Wir gehen von folgender Gleichung aus:

$$\langle \phi^2 \rangle = \left\langle \left[\int_0^\tau \Delta\omega(t') dt' - \int_\tau^{2\tau} \Delta\omega(t'') dt'' \right]^2 \right\rangle. \quad (\text{A.37})$$

Man erhält durch Ausführen des Quadrats vier Terme, wobei die Korrelationsfunktion $C(|t'' - t'|) = \langle \Delta\omega(t') \Delta\omega(t'') \rangle$ eingesetzt wird:

$$\langle \phi^2 \rangle = \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt'' C(|t'' - t'|) + \int_\tau^{2\tau} dt' \int_\tau^{2\tau} dt'' C(|t'' - t'|) \quad (\text{A.38})$$

$$- \int_0^\tau dt' \int_\tau^{2\tau} dt'' C(|t'' - t'|) - \int_\tau^{2\tau} dt' \int_0^\tau dt'' C(|t'' - t'|). \quad (\text{A.39})$$

Durch einfache Substitution $t' \rightarrow t' - \tau$ und $t'' \rightarrow t'' - \tau$ kann der zweite Summand in den ersten umgeformt werden. Für diese beiden Summanden gilt damit nach Abschnitt A.7 direkt:

$$\int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt'' C(|t'' - t'|) = \int_\tau^{2\tau} dt' \int_\tau^{2\tau} dt'' C(|t'' - t'|) = 2 \int_0^\tau (\tau - t) C(|t|) dt. \quad (\text{A.40})$$

Da τ in diesem Fall schon den Zeitpunkt des Pulses bezeichnet wird die Zeitdifferenz, über die zu integrieren ist, $t = t'' - t'$ genannt.

Für den dritten Summanden muss ein weiterer Schritt durchgeführt werden:

$$- \int_0^\tau dt' \int_\tau^{2\tau} dt'' C(|t'' - t'|) = - \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt'' C(|(t'' - \tau) - t'|). \quad (\text{A.41})$$

Die Integrationsvariable t'' wurde dafür um τ verschoben, wodurch sich die Integralgrenzen entsprechend anpassen. Nun kann wieder die Zeitdifferenz $t = t'' - t'$ eingesetzt und das innere

Integral ausgewertet werden. Dadurch gelangt man zu dem bekannten Ergebnis:

$$-\int_0^\tau dt' \int_\tau^{2\tau} dt'' C(|t'' - t'|) = -2 \int_0^\tau (\tau - t) C(|t - \tau|) dt. \quad (\text{A.42})$$

Nur die Korrelationsfunktion muss erneut um τ verschoben werden. Durch Substitution $t^* = t - \tau$ erhält die Korrelationsfunktion das gewünschte Argument t^* :

$$-2 \int_0^\tau (\tau - t) C(|t - \tau|) dt = -2 \int_{-\tau}^0 (\tau - (t^* + \tau)) C(|t^*|) dt^* = -2 \int_0^{-\tau} t^* C(|t^*|) dt^*. \quad (\text{A.43})$$

Im letzten Schritt wurden die Integrationsgrenzen umgekehrt. Die letzte Ersetzung $t^* \rightarrow -t$ ist legitim, da die Korrelationsfunktion nur vom Betrag abhängt und da sich die Vorzeichen von t und dt gerade aufheben. Man erhält für den dritten Summanden von Gleichung A.39:

$$-\int_0^\tau dt' \int_\tau^{2\tau} dt'' C(|t'' - t'|) = -2 \int_0^\tau t C(|t|) dt. \quad (\text{A.44})$$

Um den vierten Summanden zu vereinfachen, geht man analog vor. Durch Verschiebung von t' um τ und der Substitution $t = t + \tau$ im zweiten Schritt ergibt sich:

$$-\int_\tau^{2\tau} dt' \int_0^\tau dt'' C(|t'' - t'|) = -\int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt'' C(|t'' - (t' - \tau)|) \quad (\text{A.45})$$

$$= -2 \int_0^\tau (\tau - t) C(|t + \tau|) dt \quad (\text{A.46})$$

$$= -2 \int_0^\tau (2\tau - t) C(|t|) dt. \quad (\text{A.47})$$

Damit lässt sich das Ergebnis, in Übereinstimmung zu Saalwächter [Saa], wie folgt zusammenfassen:

$$\langle \phi^2 \rangle = 2 \cdot 2 \int_0^\tau (\tau - t) C(|t|) dt - 2 \int_0^\tau t C(|t|) dt - 2 \int_\tau^{2\tau} (2\tau - t) C(|t|) dt. \quad (\text{A.48})$$

Echo nach Klauder und Anderson

Klauder und Anderson geben in ihrer Arbeit [Kla62] einen anderen Ansatz an, um das Zeitsignal eines Echos zu bestimmen. Nach Formel A9 auf Seite 929 lässt sich das Zeitsignal $M(t)$ für *Gaußsche Diffusion* wie folgt bestimmen:

$$M(t) = \exp \left(-\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \sigma^2 \exp \left(-\frac{t' - t''}{\tau_c} \right) s(t') s(t'') \right) \quad (\text{A.49})$$

$$-\ln M(t) = \sigma^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp \left(-\frac{t' - t''}{\tau_c} \right) s(t') s(t''). \quad (\text{A.50})$$

Dabei ist $\exp \left(-\frac{t' - t''}{\tau_c} \right)$ die Korrelationsfunktion, die später durch einen Restkorrelationsterm, siehe Formel A.10, erweitert werden kann. Die Autoren rechnen original mit der Bewegungsrate $R = 1/\tau_c$, die als konstant angenommen werden kann. Außerdem erscheint in [Kla62] ein

zusätzlicher Faktor $\frac{1}{R}$, der vermutlich falsch ist. Die Funktion $s(t_i)$ sorgt für die phasengerechte Addition, indem sie nach dem Refokussierpuls bei $t = \tau$ ihr Vorzeichen ändert (siehe Abbildung A.13):

$$s(t_i < \tau) = 1 \quad (\text{A.51})$$

$$s(t_i > \tau) = -1. \quad (\text{A.52})$$

Das erste Integral nach t'' wird bei $t = \tau$ aufgespalten und $s(t'')$ evaluiert:

$$-\ln M(t) = \sigma^2 \int_0^t dt' s(t') \left(\int_0^\tau dt'' \exp\left(-\frac{t' - t''}{\tau_c}\right) - \int_\tau^{t'} dt'' \exp\left(-\frac{t' - t''}{\tau_c}\right) \right) \quad (\text{A.53})$$

$$= \sigma^2 \tau_c \int_0^t dt' s(t') \left(\left[\exp\left(-\frac{t' - t''}{\tau_c}\right) \right]_0^\tau - \left[\exp\left(-\frac{t' - t''}{\tau_c}\right) \right]_\tau^{t'} \right) \quad (\text{A.54})$$

$$= \sigma^2 \tau_c \int_0^t dt' s(t') \left[\exp\left(-\frac{t' - \tau}{\tau_c}\right) - \exp(-t'/\tau_c) \right] \quad (\text{A.55})$$

$$+ \sigma^2 \tau_c \int_0^t dt' s(t') \left[\exp\left(-\frac{t' - t'}{\tau_c}\right) - \exp\left(-\frac{t' - \tau}{\tau_c}\right) \right] \quad (\text{A.56})$$

$$= \sigma^2 \tau_c \int_0^t dt' s(t') \left[2 \exp\left(-\frac{t' - \tau}{\tau_c}\right) - \exp(-t'/\tau_c) - 1 \right]. \quad (\text{A.57})$$

Durch Auswerten von $s(t')$ wird auch das zweite Integral bei $t = \tau$ geteilt und durch Integration über t' ergibt sich folgendes Stammfunktion:

$$-\ln M(t) = \sigma^2 \tau_c \left[-2\tau_c \exp\left(-\frac{t' - \tau}{\tau_c}\right) + \tau_c \exp(-t'/\tau_c) - t' \right]_0^\tau \quad (\text{A.58})$$

$$- \sigma^2 \tau_c \left[-2\tau_c \exp\left(-\frac{t' - \tau}{\tau_c}\right) + \tau_c \exp(-t'/\tau_c) - t' \right]_\tau^t. \quad (\text{A.59})$$

$$\frac{-\ln M(t)}{\sigma^2 \tau_c^2} = -[-2 + \exp(-\tau/\tau_c) - \tau/\tau_c] - [-2 \exp(\tau/\tau_c) + \tau_c/\tau_c - 0] \quad (\text{A.60})$$

$$- \left[-2 \exp\left(-\frac{t' - \tau}{\tau_c}\right) + \exp(-t'/\tau_c) - t'/\tau_c \right] + [-2 + \exp(-\tau/\tau_c) - \tau/\tau_c] \quad (\text{A.61})$$

$$= -2 + \exp(-\tau/\tau_c) - \tau/\tau_c + 2 \exp(\tau/\tau_c) - 1 + 2 \exp\left(-\frac{t - \tau}{\tau_c}\right) \quad (\text{A.62})$$

$$- \exp(-t/\tau_c) + t/\tau_c - 2 + \exp(-\tau/\tau_c) - \tau/\tau_c. \quad (\text{A.63})$$

Es lässt sich schlussendlich Zusammenfassen:

$$-\ln M(t) = \sigma^2 \tau_c^2 \left[t/\tau_c - \exp(-t/\tau_c) + 2 \exp(-\tau/\tau_c) + 2 \exp\left(-\frac{t - \tau}{\tau_c}\right) \right] \quad (\text{A.64})$$

$$- \sigma^2 \tau_c^2 [2 \exp(\tau/\tau_c) - 5 - 2\tau/\tau_c]. \quad (\text{A.65})$$

Dieses Ergebnis stimmt zum Großteil mit dem von Klauder und Anderson angegebenen überein. Allerdings sind die letzten drei Terme A.65 „ $2 \exp(\tau/\tau_c) - 5 - 2\tau/\tau_c$ “ zu viel und müssten

nach Rechnung der Autoren „-3“ ergeben.

Das von Klauder und Anderson angegebene Ergebnis lautet:

$$-\ln M(t) = \sigma^2 \tau_c^2 \left[t/\tau_c - 3 - \exp(-t/\tau_c) + 2 \exp(-\tau/\tau_c) + 2 \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_c}\right) \right] \quad (\text{A.66})$$

$$M(t) = \exp\left(-\frac{k}{R^3} [Rt - 3 - \exp(-Rt) + 2 \exp(-R\tau) + 2 \exp(-R(t-\tau))]\right). \quad (\text{A.67})$$

Dies entspricht für $t = 2\tau$ wieder dem bekannten Ergebnis A.9 (k entspricht dem zweiten Moment, das die Breite der Gaußverteilung angibt und ein Faktor $1/R = \tau_c$ ist im Original zuviel).

An der Stelle $t = 2\tau$ ausgewertet ergibt sich für das von mir nachgerechnete Ergebnis A.65:

$$-\ln(M(2\tau)) = \sigma^2 \tau_c^2 [-5 + 4 \exp(-\tau/\tau_c) - \exp(-2\tau/\tau_c) + 2 \exp(-\tau/\tau_c)] \quad (\text{A.68})$$

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank natürlich Herrn Professor Roland Böhmer, der mir die Arbeit auf diesem interessanten Forschungsgebiet ermöglicht und mich mit reichlich guten Ratschlägen betreut hat.

Herbert Zimmermann, der mir Chemikalien mit Deuteronen angereichert hat, bin ich zu Dank verpflichtet. Aus der Gruppe von Metin Tolan möchte ich Florian Wirkert und Christian Sternemann für die Zusammenarbeit und die Auswertung der Diffraktionsmessungen der Hydratsstrukturen danken. Auch Marion Bauer aus der Gruppe von Thomas Loerting möchte ich für die Hilfe bei der Strukturanalyse danken.

Außerdem möchte ich mich bei den Angestellten der E- und M-Werkstatt und bei Dirk Schemionek, Gisela Pike, Klaus Wiegers und Günter Kollmann bedanken. Auch Anja Sapsford und Angelika Sommer möchte ich danken, welche dauerhaft am Lehrstuhl EIII arbeiten und die vielen Studenten und Doktoranden unterstützen.

Die Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl war immer hervorragend, wofür ich allen Beteiligten danken will.

Für die Unterstützung meiner Familie und meiner Freundin Janna bin ich besonders dankbar.

Euch allen: Vielen Dank!