

Fakultät für Physik der Technischen Universität München
Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz
und Physik-Department E13

Diffusive Bewegungen in molekularen Flüssigkeiten

Christoph Smuda

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Roland Netz

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Winfried Petry
2. Univ.-Prof. Dr. Andreas Bausch

Die Dissertation wurde am 30.01.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 26.03.2009 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeiner Teil	1
1.1	Diffusion in molekularen Flüssigkeiten	1
1.2	Kolloidale Arzneistoffträgersysteme	2
1.3	Zielstellung	4
2	Methodische Grundlagen	5
2.1	Quasielastische Neutronenstreuung	5
2.1.1	Eigenschaften von Neutronen	5
2.1.2	Prinzip des Streuexperimentes	7
2.1.3	Streufunktionen	8
2.1.4	Verwendete Streufunktionen	10
2.2	Neutronenspektrometer	14
2.2.1	Das Flugzeitspektrometer TOFTOF	14
2.2.2	Das Rückstreuspektrometer SPHERES	16
2.2.3	Das Neutronen-Spin-Echo-Spektrometer J-NSE	18
2.3	Gepulste Feldgradienten-NMR	22
2.3.1	Relaxationsprozesse eines Spinsystems in der NMR	22
2.3.2	Das Hahn-Echo	23
2.3.3	Das stimulierte Echo	25
2.4	Photonenkorrelationspektroskopie	26
2.5	Dynamische Differenzkalorimetrie	29
3	Experimenteller Teil	32
3.1	Materialien	32
3.2	Geräte	33

3.3	Hochdruckhomogenisation	34
3.4	Probenpräparation	35
3.4.1	Q ₁₀ -Dispersionen und Referenzen	35
3.4.2	Hexadecan-Dispersionen und Referenzen	36
3.5	Photonenkorrelationspektroskopie (PCS)	37
3.6	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	37
3.7	Viskositätsmessungen	38
3.8	PGF-NMR-Diffusionsmessungen	38
3.9	Datenauswertung der Neutronenstreuexperimente	39
3.9.1	Messungen am TOFTOF und SPHERES	39
3.9.2	Messungen am J-NSE	41
3.10	Gaussian 03-Rechnungen	42
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Streu- und NMR-Diffusionsexperimente an Q ₁₀ und Q ₁₀ -Nanodispersionen	44
4.2	QENS-Messungen von flüssigen <i>n</i> -Alkanen	50
4.2.1	Auswertung im Frequenzraum	52
4.2.2	Auswertung in der Zeitdomäne	62
4.2.3	Aktivierungsenergien des Diffusionsprozesses	66
4.2.4	NSE-Messungen von flüssigem Dotriacontan	67
4.3	Emulgatordynamik in der stabilisierenden Monoschicht von Nanoemul- sionen	71
4.3.1	QENS-Messungen	72
4.3.2	DSC-Messungen	73
4.4	Methylgruppenrotation in amorphem, polykristallinem und flüssigem Q ₁₀	76
4.4.1	Rheologische Untersuchungen von Q ₁₀	76
4.4.2	Analyse der QENS-Spektren von amorphem Q ₁₀	78
4.4.3	Analyse des elastischen Temperaturscans von amorphem Q ₁₀	82
4.4.4	Analyse der QENS-Spektren von polykristallinem Q ₁₀	85
4.4.5	Interpretation des inelastischen Streubeitrags von amorphem und polykristallinem Q ₁₀	86
4.4.6	Analyse der QENS-Spektren von unterkühltem und flüssigem Q ₁₀	88
4.5	Methylgruppenrotation von Pentafluoranisol und Pentafluortoluol	94
4.5.1	Methylgruppenrotation in der festen Phase	95

Inhaltsverzeichnis

4.5.2	Inelastische Streuung in der festen Phase	100
4.5.3	Methylgruppenrotation in der flüssigen Phase	105
4.6	Methylgruppenrotation von Ubichinon Q ₀	116
4.6.1	Methylgruppenrotation in der festen Phase	116
4.6.2	Gaussian 03-Rechnungen	120
4.6.3	Inelastische Neutronenstreuung	121
4.6.4	Quasielastische Streuung in der flüssigen Phase	124
5	Zusammenfassung	128
	Anhang	132
A	Literaturverzeichnis	132
B	IDA-Fitfunktionen	147
C	Pulssequenz der PFG-NMR-Diffusionsmessungen	166
D	Berechnung der Energieniveaus mit dem Programm tuncalc	168
E	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	171
F	Publikationen, Vorträge, Poster	175

*Die Neugier steht immer an
erster Stelle eines Problems,
das gelöst werden soll.*

GALILEO GALILEI

1 Allgemeiner Teil

1.1 Diffusion in molekularen Flüssigkeiten

Die Beschreibung des Transportmechanismus in molekularen Flüssigkeiten ist aufgrund der komplexen Korrelation der internen Bewegungen mit der Schwerpunktsbewegung der dicht gepackten Moleküle in der flüssigen Phase eine große Herausforderung. Übereinstimmend zeigen moleküldynamische (MD)-Simulationen, gepulste Feldgradienten-Kernmagnetresonanz (PFG-NMR)-spektroskopie und Neutronen-Spin-Echo (NSE)-Messungen, dass das Rouse-Modell [1], das für kurze Polymere entwickelt wurde, nicht die Dynamik von noch kürzeren Molekülen (Oligomeren) wie mittelkettigen n -Alkanen befriedigend beschreibt [2–8].

Weitergehende Theorien, die die Kettensteifigkeit und intermolekulare Wechselwirkungen entsprechend berücksichtigen, können sowohl die Ergebnisse der MD-Simulationen [9, 10] als auch die der NSE-Messungen besser reproduzieren und verstehen lassen.

Die quasielastische Neutronenstreuung (QENS) wird zunehmend als analytische Methode für das Studium der Dynamik von molekularen Flüssigkeiten eingesetzt. Jedoch können die Moleküle in der flüssigen Phase neben ihrer Schwerpunktdiffusion weitere Arten von Bewegungen durchführen, die sich aus der Anzahl ihrer inneren Bewegungsfreiheitsgrade ergeben. Diese Überlagerung der Bewegungen führt zu komplexen Streufunktionen.

Obwohl die Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten mittels QENS gut etabliert ist, steht für die Separation der langreichweitigen Diffusion von beispielsweise internen oder molekularen Reorientierungen heutzutage noch keine Standardmethode zur Verfügung. Nichtsdestotrotz konnte dies für einige einfache Moleküle erfolgreich durchgeführt werden [11–13].

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass detaillierte Kenntnisse zum Mechanismus der molekularen Diffusion im Bulk als auch in kolloidalen Tropfen von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis der Funktionalität von kolloidalen Arzneistoffträgersystemen sind. Hierzu kann die QENS aufgrund der einzigartigen Möglichkeit zur simultanen Messung auf geeigneten Zeit- und Längenskalen sicherlich entscheidend beitragen.

1.2 Kolloidale Arzneistoffträgersysteme

Die meisten modernen Wirkstoffe, die in der Arzneistofftherapie verwendet werden, sind nur gering bis gar nicht wasserlöslich. Um deren Hydrophilie zu erhöhen, können sie derivatisiert werden. Oftmals jedoch kann bzw. will man das Wirkstoffmolekül nicht verändern, da dies einschneidende Folgen haben kann. So kann der Wirkstoff beispielsweise die Blut-Hirn-Schranke nicht mehr passieren, da hierzu eine gewisse Lipophilie des Moleküls notwendig ist oder der Metabolismus kann unerwünscht verändert werden.

Eine vielversprechende Strategie, diese Probleme zu überwinden, bieten kolloidale Arzneistoffträgersysteme. Deren Vorteile liegen z. B. in der Reduzierung von Nebenwirkungen und der Modifizierung der Arzneistofffreisetzung. Diese Trägersysteme sollen verschiedenste Wirkstoffe sicher an ihren Wirkort bringen. Aufgrund dieser Transporteigenschaft spricht man auch von Drug-Delivery-Systemen. Das *in vivo*-Schicksal des Arzneistoffes wird dann neben seinen intrinsischen Eigenschaften ganz wesentlich auch von den Eigenschaften des Trägersystems bestimmt, welches eine kontrollierte Freisetzung des Wirkstoffes an bestimmten Orten im Körper (drug targeting) entsprechend den spezifischen Anforderungen der Therapie gestatten soll.

Es gibt eine Vielzahl von kolloidalen Arzneistoffträgersystemen, deren Eignung für Drug-Delivery-Anwendungen derzeit untersucht wird, wie z. B. Liposomen, Polymer-Nanopartikel, feste Lipid-Nanopartikel, Fettemulsionen (Öl in Wasser), Dendrimere und anorganische Nanopartikel [14, 15]. Eine Auswahl dieser Bestandteile wässriger Nanodispersionen zeigt Abb. 1.1.

In diesem Zusammenhang sind Emulsionen von Lipiden wie z. B. Coenzym Q₁₀ (Abb. 1.2 links) Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit. In einer Emulsion sind Flüssigkeitstropfen und/oder Flüssigkristalle in einer Flüssigkeit fein verteilt (dis-

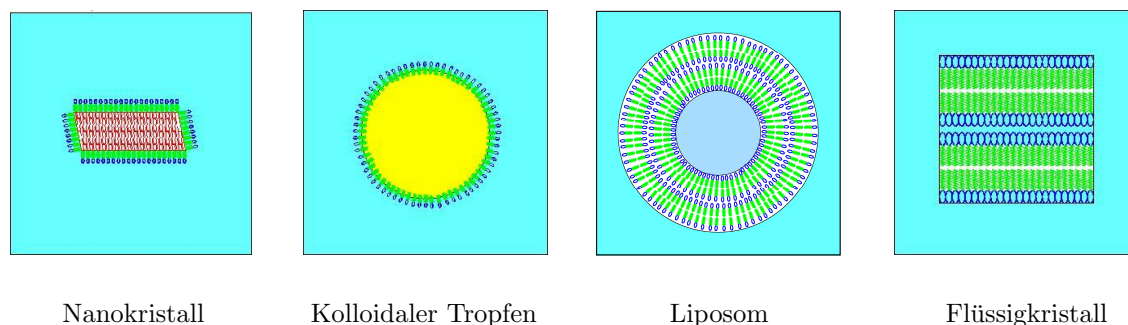


Abbildung 1.1: Bestandteile wässriger Nanodispersionen (schematisch).

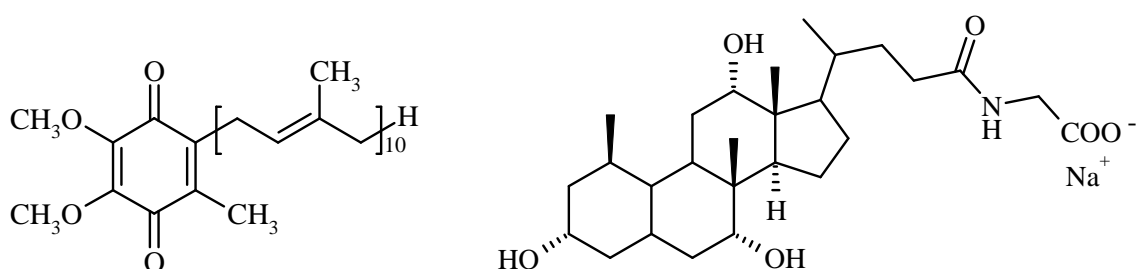


Abbildung 1.2: Strukturformeln von Coenzym Q₁₀ (links) und Natriumglycocholat (rechts).

pergiert) [16]. Bei kolloidalen Emulsionen liegt die Tröpfchengröße im Nanometerbereich. Um solche Nanotropfen zu stabilisieren, werden Emulgatoren wie Phospholipide oder Natriumglycocholat (Abb. 1.2 rechts) eingesetzt.

Während des Entwicklungsprozesses zeigte sich, dass sich die Eigenschaften der als Matrixmaterial verwendeten Lipide bei der Überführung in den kolloidalen – also nanodispersen – Zustand drastisch ändern. Dabei beobachtete man unter anderem bei Q₁₀, dass sich die nanodispergierte Phase stark unterkühlen lässt. Daraufhin wurde vorgeschlagen, auch Emulsionen solcher unterkühlter Schmelzen als Arzneistoffträgersysteme einzusetzen [17, 18].

Q₁₀ dient u. a. zur Behandlung verschiedener kardialer Erkrankungen und kommt als Antioxidans in zahlreichen Kosmetika zur Anwendung [19]. Die extrem schlechte Wasserlöslichkeit führt zu einer sehr geringen Bioverfügbarkeit in konventionellen Darreichungsformen. Die Bioverfügbarkeit lässt sich jedoch erhöhen, wenn der Wirkstoff nanopartikulär vorliegt, was in Zellkulturexperimenten mit nanodispergiertem Q₁₀ nachgewiesen werden konnte [20]. Gründe sind u. a. die bessere Benetzung mit

Wasser durch die hydrophilere Teilchenoberfläche, die größere spezifische Oberfläche und kürzere Diffusionswege. Weiterhin ist bei der Verwendung von unterkühlten Q₁₀-Schmelzen für den Übergang der Q₁₀-Moleküle in die wässrige Phase die Überwindung der Gitterenergie nicht erforderlich [21].

1.3 Zielstellung

Die Dynamik der Träger- und Emulgatormoleküle beeinflusst wesentliche Eigenschaften einer pharmazeutischen Formulierung wie die Arzneistofffreisetzungsgeschwindigkeit. Jedoch stehen der großen Zahl an Publikationen bezüglich struktureller Untersuchungen [18, 21–26] (und darin zitierte Referenzen) nur wenige zur Moleküldynamik solcher Lipid-Drug-Delivery-Systeme gegenüber [27, 28].

Die quasielastische Neutronenstreuung ist bislang eine ziemlich unbekannte analytische Methode in der pharmazeutischen Technologie. Jedoch hat sie ein großes Potential für einen tieferen Einblick in die Dynamik von Arznei- und Hilfsstoffmolekülen. Dies wiederum könnte zu einem besseren Verständnis z. B. des Freisetzungsverhaltens von Arzneistoffen führen.

Zunächst galt es festzustellen, ob die QENS zur Untersuchung der Dynamik nanodisperser Arzneistoffträgersysteme geeignet ist. An einer Q₁₀-Nanodispersion sollte getestet werden, welche diffusiven Bewegungen der Moleküle im Emulsionstropfen (nanodisperse Phase) auf der Pikosekundenzeitskala beobachtet werden können. Es ist ein Bewegungsmodell (Streufunktion) aufzustellen, das die Dynamik der Q₁₀-Moleküle qualitativ und quantitativ beschreibt. Dabei liegt der Schwerpunkt der Arbeit in der Separation unterschiedlicher voneinander unabhängiger Bewegungen.

In diesem Zusammenhang kommt den lokalen Bewegungen eine besondere Aufmerksamkeit zu: es soll ermittelt werden, ob und inwiefern sie die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten beeinflussen. Eine in der Arbeit näher betrachtete interne Reorientierung ist die Methylgruppenrotation. Die quantitative Beschreibung dieser Bewegung in der Schmelze ist ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen.

Neben der Dynamik der Moleküle im Nanopartikel sind Untersuchungen der Beweglichkeiten von Emulgatormolekülen, die sich in der Öl-Wasser-Grenzfläche befinden, von großer Relevanz. Dazu sollen erste Versuche an einem Modellsystem mit QENS durchgeführt werden.

*Eigentlich lernen wir nur
aus Büchern, die wir nicht
beurteilen können. Der Autor
eines Buches, das wir beurteilen
können, müßte von uns lernen.*

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE

2 Methodische Grundlagen

2.1 Quasielastische Neutronenstreuung

2.1.1 Eigenschaften von Neutronen

Mit Hilfe der Neutronenspektroskopie ist es möglich, Bewegungen von Atomen bzw. Molekülen auf mikroskopischer Längenskala (0.2–200 Å) und gleichzeitig auf einer Zeitskala von etwa 0.1 ps bis 1 μ s zu beobachten. Die Gründe hierfür liegen in den Eigenschaften der Neutronen.

Im Gegensatz zu elektromagnetischer Strahlung besitzen Neutronen Energien in der Größenordnung typischer Gitteranregungsenergien (meV) und gleichzeitig Wellenlängen λ in der Größenordnung atomarer Abstände (Å). Daher eignen sich Neutronen besonders gut, um molekulare Prozesse gleichzeitig in ihrem zeitlichen Ablauf und ihrer räumlichen Ausdehnung zu studieren.

Eine weitere wichtige Eigenschaft, welche die Neutronen z. B. von Elektronen oder elektromagnetischer Strahlung unterscheidet, ist die Art der Wechselwirkung mit Materie. Sie wechselwirken im Gegensatz zur Röntgenstrahlung, die an den Hüllenelektronen gestreut wird, im wesentlichen nur mit den Atomkernen. Die elektrische Neutralität erlaubt den Neutronen, tief in die Materie einzudringen. Da Neutronen zusätzlich einen Spin besitzen, dienen sie als magnetische Sonden bei der Untersuchung magnetischer Materialien. Hier wechselwirken sie im wesentlichen mit den magnetischen Momenten von Elektronen.

Weil die Atomkerne mit Durchmessern in der Größenordnung von 10^{-15} m sehr viel kleiner als die Wellenlängen von thermischen/kalten Neutronen ($\sim 10^{-10}$ m) sind, können sie als punktförmig angesehen werden. An die Stelle des vom Streuvektor Q -abhängigen atomaren Formfaktors bei der Röntgenstreuung tritt hier die skalare

gebundene Streulänge b . Sie kann komplex sein und der Realteil kann positive und negative Werte annehmen entsprechend einer repulsiven bzw. attraktiven Neutron-Kern-Wechselwirkung. Der Imaginärteil von b beschreibt die wellenlängenabhängige Absorptionswahrscheinlichkeit des Neutrons vom Kern.

Die Streulänge variiert von Nuklid zu Nuklid sehr stark. Darüber hinaus hängt die Streulänge vom Gesamtspin des Systems ab. Es ist üblich, die kohärente Streulänge b_{coh} sowie die inkohärente Streulänge b_{inc} als

$$b_{\text{coh}} = \bar{b} = \sum_i \frac{c_i}{2I_i + 1} \{ (I_i + 1)(b_i^+) + I_i b_i^- \} \quad (2.1)$$

$$b_{\text{inc}} = \sqrt{\bar{b}^2 - \bar{b}^2}; \quad \bar{b}^2 = \sum_i \frac{c_i}{2I_i + 1} \{ (I_i + 1)(b_i^+)^2 + I_i (b_i^-)^2 \} \quad (2.2)$$

mit der relativen Häufigkeit des i ten Isotops c_i , dem Kernspin I_i und den jeweiligen Streulängen b_i^+ und b_i^- für $\frac{1}{2}\uparrow\uparrow I$ bzw. $\frac{1}{2}\uparrow\downarrow I$ zu definieren [29].

Diese Ausdrücke für \bar{b} und \bar{b}^2 erlauben die Berechnung sogenannter gebundener Streuquerschnitte. Der kohärente Streuquerschnitt

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi b_{\text{coh}}^2 = 4\pi \bar{b}^2 \quad (2.3)$$

und der inkohärente Streuquerschnitt

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi b_{\text{inc}}^2 = 4\pi (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \quad (2.4)$$

ergeben den totalen gebundenen Streuquerschnitt

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}} = 4\pi \bar{b}^2. \quad (2.5)$$

Den größten inkohärenten Streuquerschnitt hat das Proton (^1H) mit etwa 80 barn (siehe Tab. 2.1). Von wesentlicher praktischer Bedeutung ist der große Unterschied zwischen dem inkohärenten Streuquerschnitt von ^1H und Deuterium (^2H). Die quasielastische inkohärente Neutronenstreuung gibt den direkten Zugang zur Einteilchenkorrelationsfunktion. Dies kombiniert mit einem entsprechenden Isotopenaustausch, d. h. (teilweise) Deuterierung von Molekülen, lässt gezielt lokale Bewegungsabläufe oder Strukturelemente studieren.

2.1 Quasielastische Neutronenstreuung

Tabelle 2.1: Kohärente und inkohärente Streuquerschnitte sowie Absorptionsquerschnitte ausgewählter Kerne bzw. Elemente (natürliche Isotopenzusammensetzung), 1 barn = 10^{-24} cm² [30].

Nuklid bzw. Element	σ_{coh} (barn)	σ_{inc} (barn)	σ_{abs} (barn)
¹ H	1.758	80.27	0.3326
² H	5.592	2.05	0.0005
H	1.760	80.26	0.3326
C	5.551	0.001	0.0035
O	4.232	0.001	0.0002
F	4.017	0.001	0.0096
Al	1.495	0.01	0.231
V	0.02	5.08	5.08

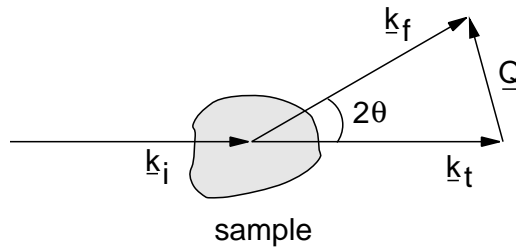


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Streuexperimentes. $\mathbf{k}_{i,f,t}$ stellen jeweils die Wellenvektoren der einfallenden, gestreuten und transmittierten Neutronen dar. \mathbf{Q} ist der Streuvektor und 2θ ist der Streuwinkel [31].

2.1.2 Prinzip des Streuexperimentes

Bei einem Streuexperiment werden zwei fundamentale Größen gemessen (Abb. 2.1):

- der Impulsübertrag $\Delta\mathbf{p} = \hbar(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) = \hbar\mathbf{Q}$. Dabei ist der Streuvektor \mathbf{Q} die Differenz zwischen dem gestreuten Wellenvektor \mathbf{k}_f und dem einfallenden Wellenvektor \mathbf{k}_i .
- der Energieübertrag $\Delta E = \hbar(\omega_f - \omega_i) = \hbar\omega$. ΔE ist die Differenz zwischen der Neutronenenergie $\hbar\omega_f$ nach der Streuung und der Energie $\hbar\omega_i$ der einfallenden Neutronen.

Der Betrag des Wellenvektors \mathbf{k} ist die Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$. Bei elastischer Streuung findet kein Energieübertrag statt, woraus $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ folgt. Unter Verwendung des Cosinussatzes erhält man die allgemeine Gleichung

$$\mathbf{Q}^2 = \mathbf{k}_i^2 + \mathbf{k}_f^2 - 2|\mathbf{k}_i||\mathbf{k}_f| \cos(2\theta), \quad (2.6)$$

die sich für den elastischen Fall zu

$$Q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2.7)$$

mit $Q = |\mathbf{Q}|$ vereinfacht.

Das Auftreten von quasielastischer Streuung beim Streuexperiment äußert sich in einer Verbreiterung der elastischen Linie (typische Energieüberträge bis zu ≈ 2 meV), die durch nichtperiodische Bewegungen verursacht wird. Von inelastischer Streuung spricht man, wenn sie ihre Ursache in periodischen Bewegungen hat. Hier treten im Spektrum diskrete Intensitätsmaxima oder Banden jenseits der elastischen Linie auf. In beiden Fällen kann das Neutron Energie von der Probe aufnehmen oder an die Probe abgeben.

Wenn die Neutronen unter einem bestimmten Winkel *und* unter Energieänderung gestreut werden, ist die eigentliche Messgröße des Streuexperiments der sogenannte doppelt differentielle Streuquerschnitt. Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Neutron in einen bestimmten Raumwinkelbereich $d\Omega$ in Richtung $\Omega(2\theta, \phi)$ mit einer finalen Energie dE' gestreut wird [29]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} \frac{N}{4\pi} (\sigma_{\text{coh}} S_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{\text{inc}} S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)) \quad (2.8)$$

N ist die Zahl der Streuzentren und $S_i(\mathbf{Q}, \omega)$ werden als Streufunktionen bezeichnet.

2.1.3 Streufunktionen

Der Ursprung der angesprochenen Streufunktionen $S_i(\mathbf{Q}, \omega)$ soll im folgenden kurz aufgezeigt werden. Von grundlegender Bedeutung ist der Zusammenhang der Streufunktionen im Fourierraum mit den ihnen entsprechenden Korrelationsfunktionen im Realraum.

Wie VAN HOVE gezeigt hat [32], ergibt sich die kohärente Streufunktion $S_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, \omega)$ als Zeit-Fouriertransformierte der kohärenten intermediären Streufunktion $I_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, t)$

$$I_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j(t)} \rangle \quad (2.9)$$

$$S_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} I_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.10)$$

$I_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, t)$ bezieht sich auf Paarkorrelationen, d. h. um die Korrelationen zwischen den Positionen eines Teilchens bei unterschiedlichen Zeiten und die Korrelation zwischen den Positionen von unterschiedlichen Teilchen bei unterschiedlichen Zeiten. Die Klammer $\langle \rangle$ bedeutet thermisches Mittel und N ist die Anzahl der Streuzentren.

Für den Fall der inkohärenten Streuung betrachtet man die inkohärente intermediäre Streufunktion $I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t)$

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i(t)} \rangle, \quad (2.11)$$

die die Korrelationen zwischen den Positionen ein und desselben Teilchens bei unterschiedlichen Zeiten repräsentiert (Autokorrelation). Ihre Zeit-Fouriertransformierte ist die Streufunktion $S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.12)$$

Durch Orts-Fouriertransformation von $I(\mathbf{Q}, t)$ erhält man die zeitabhängige Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I(\mathbf{Q}, t) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{Q}. \quad (2.13)$$

Für den Fall reiner inkohärenter Streuung erhält man die Autokorrelationsfunktion. Durch eine zweifache Fouriertransformation der Orts-Zeit-Autokorrelationsfunktion $G_{\text{auto}}(\mathbf{r}, t)$ erhält man also die inkohärente Streufunktion $S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint G_{\text{auto}}(\mathbf{r}, t) e^{-i(\omega t - \mathbf{Q}\mathbf{r})} d\mathbf{r} dt. \quad (2.14)$$

2.1.4 Verwendete Streufunktionen

Zur Beschreibung des experimentell bestimmten doppelt differentiellen Streuquerschnitts dienen aus Bewegungsmodellen abgeleitete konkrete Streufunktionen, von denen die für die Arbeit relevanten im folgenden vorgestellt werden. Wenn nicht anders erwähnt, handelt es sich um die inkohärenten Streufunktionen.

Langreichweitige Diffusion

Für eine isotrope langreichweitige Diffusion eines streuenden Teilchens wird die Orts- und Zeitabhängigkeit der Selbstkorrelationsfunktion durch das zweite FICKSche Gesetz beschrieben. Unter Berücksichtigung geeigneter Randbedingungen erhält man nach zweifacher Fouriertransformation der Lösung der resultierenden Differentialgleichung:

$$S_{(2.15)}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_T(Q)}{\omega^2 + \Gamma_T(Q)^2} \quad (2.15)$$

mit der Halbwertsbreite (HWHM) $\Gamma_T(Q) = \hbar D Q^2$, dem Diffusionskoeffizienten D und $Q = |\mathbf{Q}|$ [33].

Isotrope Rotationsdiffusion

Die Streufunktion für ein Teilchen, das eine isotrope Rotationsdiffusion auf der Kugeloberfläche mit dem Radius a vollführt, lautet

$$S_{(2.16)}(Q, \omega) = A_0(Q)\delta(\omega) + \sum_{l=1}^{\infty} A_l(Q) \frac{1}{\pi} \frac{l(l+1)D_r}{\omega^2 + [l(l+1)D_r]^2} \quad (2.16)$$

mit

$$A_0(Q) = j_0^2(Qa) \text{ und } A_l(Q) = (2l+1)j_l^2(Qa). \quad (2.17)$$

Dabei beschreibt D_r die quasielastische Verbreiterung der elastischen Linie infolge der Rotationsdiffusion und j_l sind sphärische Besselfunktionen l -ter Ordnung [33].

Diffusion in einer Kugel

Für die Diffusion eines Teilchens im Inneren einer Kugel mit dem Radius a mit einer nichtpermeablen Oberfläche lautet die Streufunktion [34]

$$S_{(2.18)}(Q, \omega) = A_0^0(Q)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{\{l,n\} \neq \{0,0\}} (2l+1)A_n^l(Q) \frac{(x_n^l)^2 D/a^2}{\omega^2 + [(x_n^l)^2 D/a^2]^2} \quad (2.18)$$

mit dem elastischen inkohärenten Strukturfaktor (EISF)

$$A_0^0(Q) = \left[\frac{3j_1(Qa)}{Qa} \right]^2 \text{ für } \{l, n\} = \{0, 0\} \quad (2.19)$$

und den quasielastischen Strukturfaktoren

$$A_n^l(Q) = \begin{cases} \frac{6(x_n^l)^2}{(x_n^l)^2 - l(l+1)} \left[\frac{Qaj_{l+1}(Qa) - lj_1(Qa)}{(Qa)^2 - (x_n^l)^2} \right]^2 & \text{für } Qa \neq x_n^l, \{l, n\} \neq \{0, 0\}, \\ \frac{3}{2} j_l^2(x_n^l) \frac{(x_n^l)^2 - l(l+1)}{(x_n^l)^2} & \text{für } Qa = x_n^l, \{l, n\} \neq \{0, 0\}. \end{cases} \quad (2.20)$$

Die Werte x_n^l sind numerisch berechnet worden und in [34] tabelliert.

Methylgruppenrotation

Nimmt man eine Rotationsbewegung für die Methylgruppenprotonen an, die Sprünge auf einem Kreis des Radius r mit drei äquidistanten Plätzen vollführen, so lautet die Streufunktion (Pulvermittelung) [33]:

$$S_{(2.21)}(Q, \omega) = A_0(Q)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} [1 - A_0(Q)] \frac{\Gamma_M}{\omega^2 + \Gamma_M^2} \quad (2.21)$$

mit dem EISF

$$A_0(Q) = \frac{1}{3} \left[1 + 2j_0(\sqrt{3}Qr) \right]. \quad (2.22)$$

Die Entfernung r der Protonen von der dreizähligen Symmetrieachse beträgt 1.03 Å; j_0 ist die sphärische Besselfunktion nullter Ordnung.

Für den Fall der Anwesenheit von Nichtmethylwasserstoffatomen im Molekül muss die Streufunktion angepasst werden und lautet

$$S_{2.23}(Q, \omega) = [c_{\text{fix}} + (1 - c_{\text{fix}})A_0] \delta(\omega) + (1 - c_{\text{fix}}) \frac{(1 - A_0)}{\pi} \frac{\Gamma_M}{\omega^2 + \Gamma_M^2}. \quad (2.23)$$

Der Parameter c_{fix} gibt das Verhältnis der immobilen (fixen) Wasserstoffatome zur Gesamtzahl der Wasserstoffatome im betrachteten Molekül an. Immobiler Wasserstoffatome sind alle Nichtmethylwasserstoffatome im Molekül sowie Wasserstoffatome von Methylgruppen, die – aufgrund tiefer Proben temperatur – noch nicht rotieren.

Für die Temperaturabhängigkeit eines thermisch aktivierten Prozesses erwartet man ein ARRHENIUS-Verhalten

$$\Gamma(T) = \Gamma_\infty \exp(-E_A/k_B T) \quad (2.24)$$

mit der Aktivierungsenergie E_A , der Boltzmannkonstante k_B , der absoluten Temperatur T und der Sprungfrequenz Γ_∞ .

Dieses (einfache) Modell ist in der Lage, die Methylgruppenrotation in einigen polykristallinen Systemen zu beschreiben (siehe Abschnitte 4.5 und 4.6). Jedoch konnte gezeigt werden, dass dieses Modell für Polymere im Glaszustand nicht gültig ist [35]. Im Gegensatz zu kristallinen Systemen existieren infolge der Unordnung der lokalen Umgebung der Methylgruppe unterschiedliche Rotationsbarrieren für jede Methylgruppe. Um solche Systeme zu beschreiben, wurde das sogenannte rotation rate distribution model (RRDM) entwickelt. Es beschreibt solche ungeordneten Systeme mittels einer logarithmischen Normalverteilung der Sprungraten [36]

$$S_{(2.25)}(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + [1 - A_0(Q)] \frac{1}{\pi} \sum_{i=0}^{20} g_i \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i^2 + \omega^2} \quad (2.25)$$

mit

$$g_i \propto \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2 \left(\frac{\Gamma_i}{\Gamma_0} \right) \right]. \quad (2.26)$$

Die Verteilung der Sprungraten wird im folgenden stets durch 21 Lorentzfunktionen der Halbwertsbreiten Γ_i beschrieben, deren Amplituden g_i entsprechend $\sum_{i=0}^{20} g_i = 1$ normiert sind. Es wird hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass mit der Erhöhung der Anzahl der Lorentzfunktionen keine Erhöhung der Anzahl an Fitparametern ver-

bunden ist. Γ_0 ist die Halbwertsbreite der wahrscheinlichsten Sprungrate und σ^2 die Varianz der Verteilung. Die Verteilungsfunktion wurde entsprechend [36] auch in dieser Arbeit auf das Intervall $\pm 3\sigma$ limitiert:

$$\ln \left(\frac{\Gamma_i}{\Gamma_0} \right) = \frac{6\sigma}{20} i - 3\sigma. \quad (2.27)$$

Der aus den Fits erhaltene temperaturabhängige Parameter Γ_0 sollte analog zu der Gl. (2.24) ein ARRHENIUS-Verhalten zeigen

$$\Gamma_0(T) = \Gamma_\infty \exp(-\langle E_A \rangle / k_B T) \quad (2.28)$$

mit einer mittleren Aktivierungsenergie $\langle E_A \rangle$.

Rouse-Modell

Die Streufunktion des Rouse-Modells [37] für die inkohärente Streuung lautet

$$I_{(2.29)}(Q, t) = I_{\text{self}}(Q, t) = A \exp[-DQ^2 t] \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{self}}(Q)} \right)^{1/2} \right] \quad (2.29)$$

mit $\tau_{\text{self}}(Q) = \left(\frac{9\pi}{W\ell^4 Q^4} \right)$. Dabei ist W die elementare Rouserate und ℓ die Segmentlänge. Im Fall eines kohärenten Streuexperiments, bei dem die Paarkorrelationsfunktion beobachtet wird, verkomplizieren Streuwelleninterferenzen der verschiedenen Kettensegmente die Streufunktion $I_{\text{chain}}(Q, t)$. Diese komplizierte Streufunktion (vgl. [37]) vereinfacht sich für kleine Q ($QR_E < 1$) zu

$$I_{(2.30)}(Q, t) = I_{\text{self}}(Q, t) = \frac{1}{N} I_{\text{chain}}(Q, t) = \exp[-DQ^2 t] \quad (2.30)$$

und die Streufunktion $I_{\text{chain}}(Q, t)$ beschreibt die Schwerpunktsdiffusion der Kette. N ist die Zahl der Kettensegmente und R_E der Abstand der Kettenenden.

Überlagerung von Bewegungen

Unter der Annahme einer unabhängigen Überlagerung unterschiedlicher Bewegungen, z. B. Translations- und Rotationsbewegungen, kann man die Streufunktion $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$

durch Faltung der Streufunktionen der unabhängigen Bewegungen $S_{\text{Trans}}(Q, \omega)$ bzw. $S_{\text{Rot}}(Q, \omega)$ berechnen:

$$S_{\text{inc}}(Q, \omega) = S_{\text{Trans}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{Rot}}(Q, \omega). \quad (2.31)$$

2.2 Neutronenspektrometer

Im folgenden Kapitel werden die benutzten Spektrometer am FRM II und deren Messprinzipien vorgestellt.

2.2.1 Das Flugzeitspektrometer TOFTOF

Das TOFTOF-Spektrometer ist ein Multichopper-Flugzeitspektrometer mit direkter Geometrie. Sowohl die Selektion der einfallenden Neutronenwellenlänge als auch die Bestimmung der Energie der gestreuten Neutronen erfolgt über deren Flugzeit (time-of-flight, TOF). Daher der Name des Spektrometers: TOFTOF.

Das Flugzeitspektrometer (Abb. 2.2) befindet sich am Ende des Neutronenleiters 2a (Strahlrohr 1) in der Neutronenleiterhalle des FRM II. Dieses Strahlrohr wird mit Neutronen der kalten Quelle (flüssiges D₂, 25 K) versorgt. Die Spaltneutronen werden beim Passieren der kalten Quelle moderiert. Das Spektrum der Neutronen entspricht einer Mischung aus den MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilungen für 25 K und ca. 300 K. Die kalten Neutronen gelangen durch einen s-förmig gekrümmten Neutronenleiter zum Spektrometer. Der Radius beider Krümmungen beträgt 2000 m. Die Krümmung verhindert zum einen die direkte Sicht zur kalten Quelle und unterdrückt so den Anteil schneller Neutronen und γ -Strahlung, die im Messbetrieb zum Untergrund beitragen, zum anderen fungiert der gekrümmte Leiter als Geschwindigkeitsfilter. Neutronen mit einer Wellenlänge $\lambda < 1.38 \text{ \AA}$ werden aus dem Spektrum eliminiert. Für diese Neutronen ist die Bedingung für eine Totalreflexion nicht mehr erfüllt, weil der kritische Winkel energieabhängig ist. Die Unterdrückung ist nötig, da die Chopperscheiben für hochenergetische Neutronen transparent werden (wellenlängenabhängige Absorption).

Das Primärspektrometer besteht aus sieben rotierenden Chopperscheiben. Die geschlitzten Scheiben bestehen aus kohlefaserverstärktem Kunststoff und sind mit neutronenabsorbierendem ¹⁰B beschichtet. Der ankommende weiße Neutronenstrahl wird durch das erste Chopperpaar gepulst (pulsing chopper). Die Chopper drehen ge-

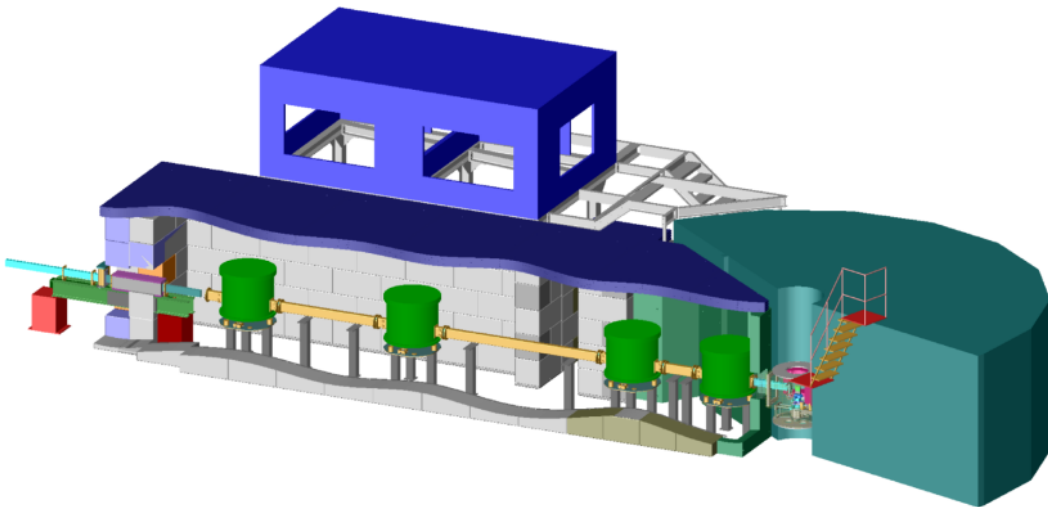


Abbildung 2.2: Layout des Flugzeitspektrometers TOFTOF am FRM II.

genläufig, um möglichst kurze und symmetrische Pulse zu generieren. Dieser Neutronenpuls enthält schnellere und langsamere Neutronen, sodass der Puls auf dem Weg zum letzten Chopperpaar länger wird. Die beiden letzten, ebenfalls gegenläufig drehenden Chopper (monochromating chopper) selektieren aus diesem Puls einen engen Wellenlängenbereich heraus. Der dritte und vierte Chopper haben die Aufgabe, höhere Ordnungen herauszufiltern (higher order removal chopper). Die Pulse der monochromatischen Neutronen treffen in der Probenkammer des Spektrometers auf die Probe, an der sie gestreut werden. Das Vermischen von durch Energieabgabe an die Probe verlangsamteten Neutronen eines Pulses mit durch Energieaufnahme beschleunigten Neutronen des darauf folgenden Pulses im Sekundärspektrometer bezeichnet man als frame-overlap. Diesen frame-overlap durch eine Verminderung der Pulsfrequenz zu reduzieren, ist Aufgabe von Chopper fünf (frame-overlap chopper).

Das Sekundärspektrometer besteht aus vier einzelnen Detektorbänken, auf denen insgesamt 600 ^3He -Zählrohre (40 cm Länge und 3 cm Breite) tangential zu den Debye-Scherrer-Ringen und tangential zu einer gedachten Kugeloberfläche von 4 m Radius um die Probenposition angeordnet sind. Der Flugweg Probe-Detektor beträgt demnach 4 m. Der Streuwinkel umfasst den Bereich von -15° bis 140° ohne die Winkel im Bereich von $\pm 7.5^\circ$ in der Nähe des Beamstops. Eine gasdichte Flugkammer trennt die Probenposition von den Detektorbänken. Sie ist mit Argon gefüllt, um störende Luftstreuung zu vermindern.

Die Detektion der gestreuten Neutronen in den ^3He -Zählrohren erfolgt über eine (n,p)-Reaktion. Die kinetische Energie der gestreuten Neutronen wird aus ihrer Flugzeit zwischen der Probe und den Detektoren berechnet.

Die Energieauflösung des Spektrometers läßt sich kontinuierlich zwischen ca. $4\ \mu\text{eV}$ und $5\ \text{meV}$ durch Selektion der Chopperdrehgeschwindigkeiten (bis zu $16\ 000\ \text{U/min}$) in Kombination mit einer geeigneten Wellenlänge verändern. Das Zeitfenster, welches mit dem TOFTOF-Spektrometer erfasst werden kann, liegt somit im Bereich zwischen 0.1 und 900 Pikosekunden.

Ein großer Vorteil des Flugzeitspektrometers ist die gleichzeitige Erfassung eines großen Bereiches im (\mathbf{Q}, ω) -Raum, wodurch man in kurzer Zeit eine Vielzahl von Informationen über die Dynamik der Probe erhält. Weitere Details zum Flugzeitspektrometer TOFTOF findet man in [38].

2.2.2 Das Rückstreuspektrometer SPHERES

Aufgrund der höheren Auflösung des Rückstreuspektrometers gegenüber einem Flugzeitspektrometer eignet es sich für Untersuchungen von Prozessen mit Energieüberträgen im μeV -Bereich. Zwar sind am TOFTOF auch Experimente mit Energieauflösungen $\leq 4\ \mu\text{eV}$ möglich, jedoch erreicht man diese nur mit Neutronen geringer Einfallenergie, was – bei Betrachtung des dynamischen Bereiches – den zugänglichen Q -Bereich auf $Q \leq 0.7\ \text{\AA}^{-1}$ einschränkt. Da der TOFTOF-Neutronenfluss für Neutronen mit einer Wellenlänge $\lambda = 14\ \text{\AA}$ nur noch etwa ein Zehntel [38] im Vergleich zu $\lambda = 6\ \text{\AA}$ beträgt, sind weiterhin erheblich längere Messzeiten erforderlich, um die gewünschte Statistik zu erreichen.

Die Grundidee von Rückstreuexperimenten ist die Erzeugung von monochromatischen Neutronen durch Braggreflexion an Einkristallen unter einem Streuwinkel $2\theta \approx 180^\circ$ und geht auf MAIER-LEIBNITZ zurück [39]. Mit Hilfe der Abb. 2.3 soll das Prinzip des Rückstreuspektrometers SPHERES kurz skizziert werden.

Das Instrument befindet sich am Ende des Neutronenleiters NL6 in der Neutronenleiterhalle des FRM II. Mittels eines Selektors wird über die eingestellte Rotationsgeschwindigkeit aus dem weißen Neutronenstrahl ein bestimmtes Wellenlängenband $\pm 6\ \%$ herausgefiltert (1). Diese Neutronen erreichen den Phasenraum-Transformations-Chopper (PST chopper). Je nach Stellung des Choppers werden sie entweder transmittiert und am Beamstop absorbiert oder an Graphitkristallen PG(0 0 2) in Richtung

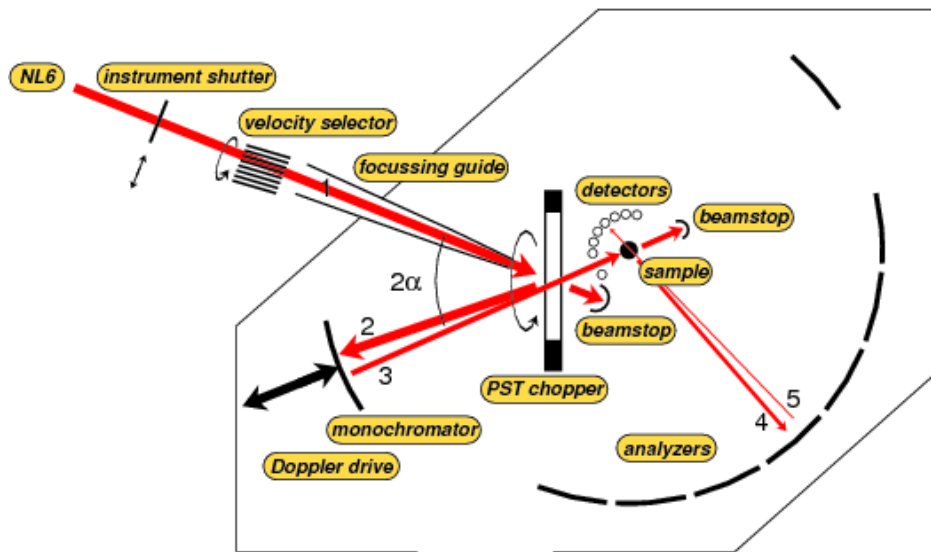


Abbildung 2.3: Prinzipskizze des Jülicher Rückstreuenspektrometers SPHERES am FRM II [40].

Monochromator (2) reflektiert. Durch diese „Umlenkung“ an den Kristallen wird eine Phasenraum-Transformation „from white to wide“ erreicht, d. h. das Neutronenenergiespektrum wird schärfer während die räumliche Strahldivergenz zunimmt [41].

Um Spektroskopie zu betreiben, ist es notwendig, die Energie der einfallenden Neutronen zu modulieren, da im Sekundärspektrometer anschließend nur Neutronen konstanter Energie entsprechend der Si(1 1 1)-Wellenlänge analysiert werden. Der Monochromator besteht aus Si-Einkristallen mit Si(1 1 1)-Ausrichtung angeordnet sind, an denen nur ein schmales Neutronenband, das die Braggbedingung unter einem Winkel von fast 180° erfüllt, in Richtung Probe reflektiert wird. Die Wellenlänge der Neutronen wird gleichzeitig unter Ausnutzung des Doppler-Effektes moduliert: der Monochromator bewegt sich oszillierend auf einem beweglichen Schlitten mit einer Geschwindigkeit von bis zu 4.7 m/s.

Wenn die Neutronen die Braggbedingung erfüllen, fliegen sie in Richtung PST. Dieser hat sich in der Zwischenzeit eine halbe Periode weitergedreht, so dass die Neutronen ihn passieren können und auf die Probe treffen. Die an der Probe direkt in einen Detektor gestreuten Neutronen werden vom Datenerfassungssystem unterdrückt. Die anderen Neutronen, welche von der Probe in Richtung Analysator (4) gestreut werden, werden zurück zu den Detektoren gestreut (5), wenn sie abermals die Braggbedingung erfüllen. Auch der Analysator besteht aus Si(1 1 1)-Einkristallen. Folglich

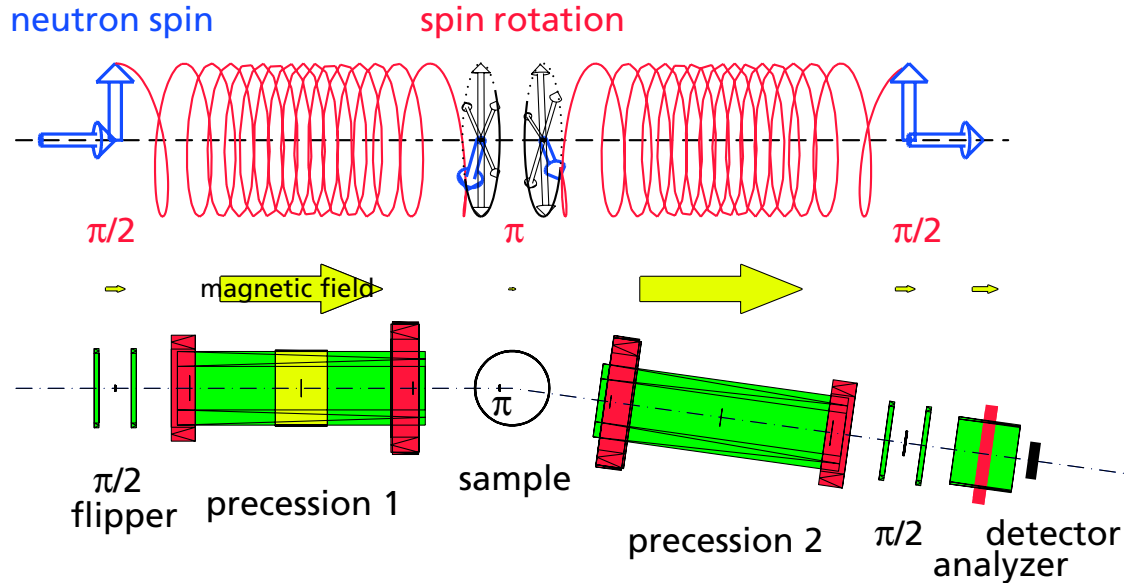


Abbildung 2.4: Oben: Spinbewegungen der von links kommenden longitudinal polarisierten Neutronen während des Spin-Echo-Experiments (schematisch). Unten: Aufbau des Neutronen-Spin-Echo-Spektrometers J-NSE am FRM II [45].

muss die finale Neutronenenergie $E_f = 2.08$ meV sein, was nur der Fall ist, wenn die auf die Probe einfallenden Neutronen ihren vom oszillierenden Monochromator erhaltenen Energieübertrag beim Streuprozess kompensieren konnten [42–44].

2.2.3 Das Neutronen-Spin-Echo-Spektrometer J-NSE

Die höchste Energieauflösung im Bereich der Neutronenspektroskopie erreichen Neutronen-Spin-Echo-Spektrometer, deren Zeitskala bis weit in den dreistelligen Nanosekundenbereich reicht. Bei einem Neutronen-Spin-Echo-Experiment wird der Energieübertrag beim Streuvorgang in der Präzession des Neutronenspins in hochpräzisen Magnetfeldern kodiert. Eine Prinzipskizze zeigt die Abb. 2.4.

Ein mäßig monochromatischer (typischerweise $\Delta\lambda/\lambda \approx 10\%$) Strahl longitudinal polarisierter Neutronen, d. h. der Neutronenspin zeigt in Strahlrichtung, passiert zunächst einen $\pi/2$ -Flipper, der die Spins um 90° kippt: die Spins stehen jetzt senkrecht zum Strahl und zeigen nach oben. Nach dem Flipper treten diese Neutronen in die erste Primärspule ein und präzedieren im longitudinalen Magnetfeld mit der Larmorfrequenz $\omega_1 = \gamma B_1$, die durch die magnetische Flussdichte B_1 und das gyroma-

gnetische Verhältnis γ des Neutrons gegeben ist. Bis das Neutron die Probe erreicht hat, hat es typischerweise zehntausende solcher Präzessionen vollführt. Aufgrund der relativ breiten Wellenlängenverteilung der einfallenden Neutronen ist nach der Passage der Magnetfeldspule mit der Länge L_1 die Polarisation P_z in z -Richtung (senkrecht zum longitudinalen Feld) vollständig verschwunden und die Neutronen haben den Präzessionswinkel

$$\varphi_1 = \frac{\gamma m_n \lambda_1}{h} \int_{L_1} B_1 dl \equiv \frac{\gamma m_n \lambda_1}{h} J_1 \quad (2.32)$$

akkumuliert, wenn sie anschließend auf die Probe treffen. J_1 wird als Feldintegral bezeichnet. Jedes einzelne Neutron der Wellenlänge λ_1 trägt also eine Art Stoppuhr mit sich, in der der individuelle Präzessionswinkels seines Spins kodiert ist. In Probennähe kippt ein π -Flipper die Spins um 180° und die Neutronen passieren ein zweites Führungsfeld B_2 , in dem der Präzessionswinkel

$$\varphi_2 = \frac{\gamma m_n \lambda_2}{h} \int_{L_2} B_2 dl \equiv \frac{\gamma m_n \lambda_2}{h} J_2 \quad (2.33)$$

aufaddiert wird. Im Magnetfeld B_2 laufen die Stoppuhren sozusagen rückwärts¹. Damit ergibt sich der totale Präzessionswinkel als Differenz

$$\varphi_{\text{NSE}} = \frac{\gamma m_n}{h} (J_1 \lambda_1 - J_2 \lambda_2). \quad (2.34)$$

Streut die Probe ausschließlich elastisch ($\lambda_1 = \lambda_2$), kommen alle Neutronen bei gleichen Feldintegralen ($J_1 = J_2$) mit dem Phasenwinkel Null am zweiten $\pi/2$ -Flipper an, unabhängig davon, welche Anfangsgeschwindigkeit die Neutronen hatten. Ändert sich jedoch beim Streuvorgang die Geschwindigkeit der Neutronen, dann kommt es zu einem Phasenunterschied. Für die Phasendifferenz des Präzessionswinkels ergibt sich

$$d\varphi_{\text{NSE}} = \underbrace{\frac{\gamma m_n^2 \bar{\lambda}_1^3}{2\pi h^2} J_1}_{t_{\text{NSE}}} d\omega + \frac{\gamma m_n}{h} \left(J_1 \frac{\bar{\lambda}_1^3}{\bar{\lambda}_2^3} - J_2 \right) d\lambda_2. \quad (2.35)$$

¹Das gleiche würde man mit einem zu B_1 entgegengerichtetem Feld B_2 erreichen. Technisch wird B_2 wie beschrieben durch eine Phasendrehung um 180° und ein zu B_1 gleichgerichtetes Feld verwirklicht.

Die Änderung des Präzessionswinkels ist nur von der Wellenlänge unabhängig, wenn die sogenannte Spin-Echo-Bedingung

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{B_1 L_1}{B_2 L_2} \stackrel{!}{=} \frac{\bar{\lambda}_2^3}{\bar{\lambda}_1^3} = \frac{\bar{v}_1^3}{\bar{v}_2^3} \quad (2.36)$$

erfüllt ist. Der Parameter aus Gl. (2.35)

$$t_{\text{NSE}} = \frac{\gamma m_n^2 \bar{\lambda}_1^3}{2\pi \hbar^2} J_1 = \frac{\gamma \hbar}{m_n} \frac{J_1}{\bar{v}_1^3} \quad (2.37)$$

ist die Spin-Echo-Zeit. Die maximal erreichbare Spin-Echo-Zeit, d. h. die Auflösung, hängt vom Feldintegral und der dritten Potenz der Neutronenwellenlänge ab [46, 47].

Der $\pi/2$ -Flipper kippt die Spins um 90° in die longitudinale Richtung und die longitudinale Spinpolarisation wird eingefroren. Der anschließende Analysator lässt nur Neutronen mit Spinkomponenten parallel zur Strahlrichtung passieren. Folglich bestimmt die Spinprojektion die Wahrscheinlichkeit, dass ein Neutron den Detektor erreicht. Bei einem elastischen Streuprozess wird die anfängliche Polarisation zurück erhalten. Durch eine geringe Variation des Stromes in der zweiten Spule („Durchstimmen“ des Pfadintegrals) detektiert man eine Oszillation, deren Einhüllende ein Maximum hat: man spricht von einem Spin-Echo und das Maximum bezeichnet man als Spin-Echo-Punkt (siehe Abb. 2.5).

Im Fall eines nichtelastischen Streuvorgangs hingegen zeigt die finale Spinrichtung für diese Neutronen nicht mehr in z -Richtung. Entsprechend ist die Spinrichtung dieser Neutronen nach dem $\pi/2$ -Flipper nicht mehr parallel zum Feld und sie werden je nach Ausrichtungswinkel mehr oder weniger wahrscheinlich vom Analysator zum Detektor durchgelassen: das Echosignal ist gedämpft.

Die Polarisation der gestreuten Neutronen am Spin-Echo-Punkt lautet

$$P = \int_0^\infty f(\lambda) d\lambda \underbrace{\int_0^\infty S(Q, \omega) \cos(\omega t_{\text{NSE}} - \bar{\omega}_s t_{\text{NSE}}) d\omega}_{I(Q,t)}. \quad (2.38)$$

Die Intensität am Detektor ist

$$I = \frac{I_0}{2}(1 + P). \quad (2.39)$$

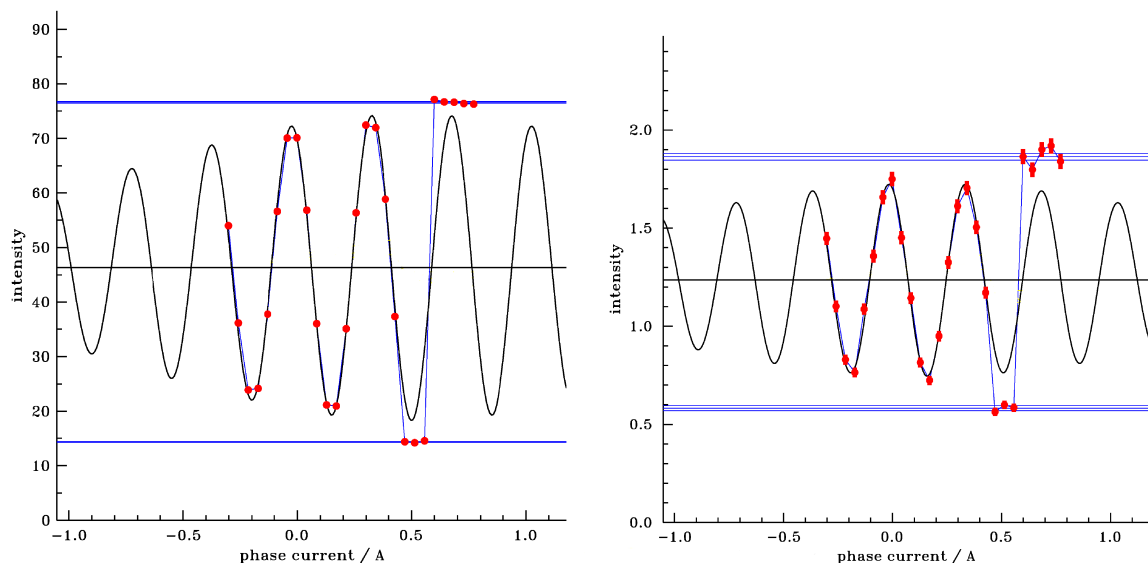


Abbildung 2.5: Phasenscans für das Echo einer Referenzmessung (Aktivkohle, links) und einer Probe (11 % $C_{32}H_{66}$ in $C_{32}D_{66}$, rechts) bei $Q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ und einer Fourierzeit von 0.2 ns. Die Echodaten wurden mit Gl. (3.8) gefittet. Die schwarze horizontale Linie ist der Mittelwert der Zählrate. Es wurden 3 down-Werte und 5 up-Werte gemessen. Die blauen horizontalen Linien kennzeichnen deren Mittelwert sowie die Standardabweichung vom Mittelwert.

Zur Normierung der Echoamplitude werden bei einem NSE-Experiment zunächst bei verschiedenen Streuvektoren die maximalen und minimal möglichen elastischen Streuintensitäten gemessen, einmal in der Spin-up-Konfiguration und einmal in der Spin-down-Konfiguration. In Spin-up-Konfiguration werden alle Spinflipper ausgeschaltet und der vorwärts polarisierte Strahl kann ungehindert durch das Spektrometer gelangen. Der Analysator direkt vor dem Detektor ist so ausgelegt, dass er für vorwärts polarisierte Neutronen durchlässig ist. Die gemessene Intensität am Detektor ist also die in dieser Konfiguration maximal mögliche Intensität. In der Spin-down-Konfiguration wird alleine der π -Flipper am Probenort eingeschaltet, der die Spinrichtung der Neutronen um 180° dreht. Die Spinrichtung zeigt jetzt entgegen der Flugrichtung, und die Neutronen werden idealerweise vom Analysator komplett absorbiert. Man misst so die minimal mögliche Intensität (siehe Abb. 2.5) [47].

Die Polarisation dieses ungestörten Neutronenstrahls ergibt sich zu

$$P = \frac{I^\uparrow - I^\downarrow}{I^\uparrow + I^\downarrow} \quad (2.40)$$

mit den Intensitäten I^\uparrow der Spin-up-Konfiguration und den Intensitäten I^\downarrow der Spin-down-Konfiguration. Die Polarisation nach dem quasielastischen Streuprozess ist die normierte intermediäre Streufunktion [33, 46]

$$P = \langle \cos \varphi_{\text{NSE}} \rangle = \frac{\iint I(\lambda) S(Q, \omega) \cos(\varphi_1 - \varphi_2) d\lambda d\omega}{\iint I(\lambda) S(Q, \omega) d\lambda d\omega} = \frac{I(Q, t)}{I(Q)}. \quad (2.41)$$

2.3 Gepulste Feldgradienten-NMR

Die NMR-spektroskopische Diffusionsmessung mit Hilfe gepulster Feldgradienten hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer etablierten Methode entwickelt, die immer weiter verfeinert und optimiert wurde. Während die TOF-Neutronenstreuung sensitiv auf mikroskopischen Längen- und Zeitskalen ist (0.01 Å bis 10 Å, 0.1 ps bis 900 ps), misst die PFG-NMR den Transport von Molekülen über Entfernungen im Mikrometerbereich und auf einer Millisekunden- bis Sekundenzeitskala [48]. Das Prinzip der Diffusionsmessung wird kurz erläutert, jedoch ohne auf die elementaren Grundlagen der NMR einzugehen. Hier sei an dieser Stelle auf Lehrbücher wie z. B. [49–51] verwiesen.

2.3.1 Relaxationsprozesse eines Spinsystems in der NMR

Bringt man eine Probe in ein Magnetfeld B_0 , so stellt sich je nach Stärke dieses Magnetfeldes, der Temperatur T und der Art des Kerns entsprechend der BOLTZMANN-Verteilung eine Gleichgewichtsmagnetisierung ein. Diese wird durch einen geringfügigen Besetzungsunterschied in den Kernspinniveaus verursacht. Die Magnetisierung der Probe erlaubt Manipulationen am Spinsystem, die letztendlich Aussagen bezüglich Struktur und Dynamik der Probe ermöglichen.

Durch Anregung der makroskopischen Magnetisierung infolge eines eingestrahletes Hochfrequenzpulses ändert sich die Energie des Systems. Die Relaxation in den Gleichgewichtszustand geschieht durch zwei Mechanismen. Zum einen die sogenannte Spin-Gitter-Relaxation (longitudinale Relaxation), welche die Magnetisierung entlang der z -Achse² unter Abgabe der Energie an die Umgebung (Gitter) wieder aufbaut. Zum anderen die Spin-Spin-Relaxation (transversale Relaxation) in der xy -Ebene, d. h. senk-

²Die z -Achse ist die Achse in Richtung des statischen Magnetfeldes.

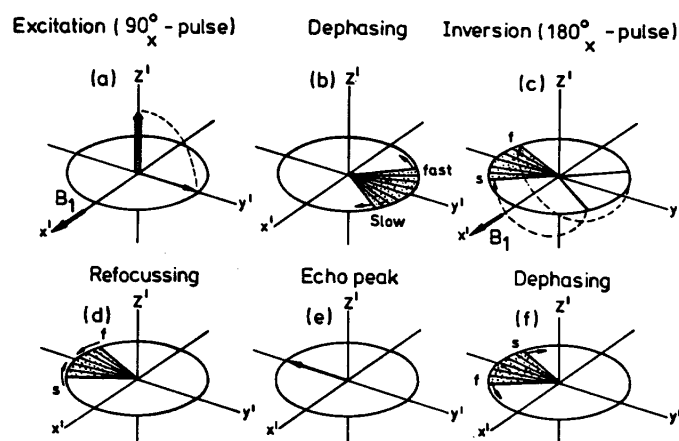


Abbildung 2.6: HAHN-Echo. Nach dem initialen 90° -Puls (a) dephasiert die Quermagnetisierung (b). Nach einer Zeit τ kippt ein π -Puls die Spins um 180° (c). Infolge der Phaseninversion laufen die Spins wieder zusammen (d). Es bildet sich ein Echo, dessen Amplitude nach der Zeit 2τ maximal ist (e) und anschließend wieder abfällt (f) [48].

recht zur Richtung des äußeren Feldes, deren Ursache zeitabhängige Wechselwirkungen der Spins untereinander sind. Bei diesem Vorgang wird jedoch keine Energie mit der Umgebung ausgetauscht. Es handelt sich vielmehr um einen Entropieprozess, bei dem die einzelnen magnetischen Momente in der xy -Ebene ihre Phasenbeziehung untereinander verlieren. Der Phasenverlust führt zu einer Abnahme der Quermagnetisierung.

Beide Prozesse folgen exponentiell abklingenden Zeitgesetzen und sind durch die Relaxationszeiten T_1 (Spin-Gitter-Relaxationszeit) bzw. T_2 (Spin-Spin-Relaxationszeit) charakterisiert.

2.3.2 Das Hahn-Echo

Das einfachste und älteste Mehrfachpulsexperiment ist das HAHN-Echo [52]. Die von HAHN erstmals beschriebenen NMR-Spin-Echo-Experimente sind Grundlage zahlreich entwickelter Pulsfolgen. Das Prinzip des HAHN-Echos ist in der Abb. 2.6 dargestellt. Der makroskopische Magnetisierungsvektor \mathbf{M}_0 , der zu Beginn des Experimentes entlang der z -Achse orientiert ist, rotiert unter Einwirkung eines $\pi/2$ -Pulses aus der Gleichgewichtslage in die xy -Ebene. Die Quermagnetisierung unterliegt der T_2 -Relaxation und dephasiert. Nach Einstrahlung eines 180° -Pulses refokussieren die Spins: sie laufen wieder zusammen und erzeugen ein Echo.

Durch eine zusätzliche Überlagerung des statischen Magnetfeldes B_0 mit einem externen Feldgradienten kann man die Positionen der Kerne markieren, da die Larmorfrequenz vom B -Feld abhängt. Das im folgenden besprochene gepulste Gradienten-Spin-

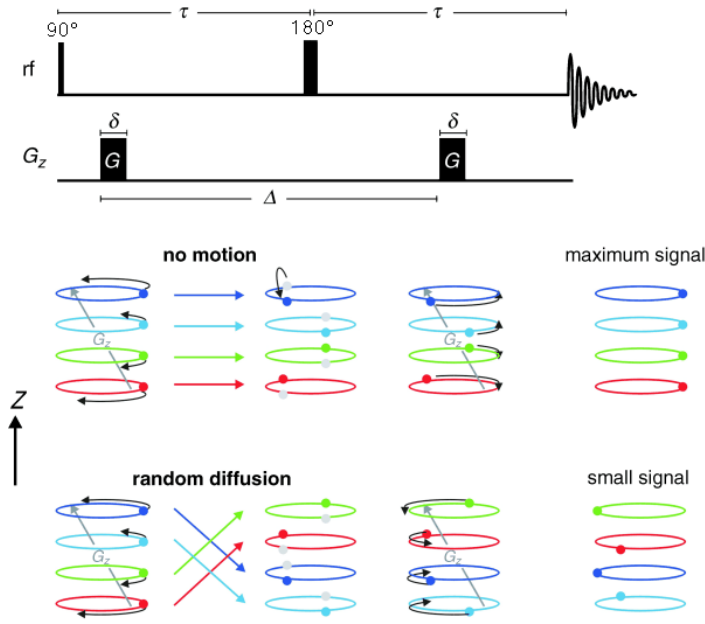


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der STEJSKAL-TANNER-Pulssequenz. In den Delays τ nach den 90° - bzw. 180° -Pulsen wird ein Gradientenpuls der Dauer δ und der Stärke G eingefügt. Zweite und dritte Reihe: Nach dem 90° -Puls dephasieren die Spins in der xy -Ebene. Die anschließende Refokussierung nach Einstrahlung des 180° -Pulses ergibt ein Echo, dessen Abfall mit zunehmender Diffusivität des Analyten größer wird [53].

Echo-NMR-Experiment mit der STEJSKAL-TANNER-Pulssequenz ist eine Variante des HAHN-Echos. Die Pulssequenz ist in Abb. 2.7 veranschaulicht.

Nach dem 90° -Puls erfahren die Spins durch den angelegten ersten Gradientenpuls zum Zeitpunkt t_1 mit der Dauer δ und der Stärke G eine definierte Phasenverschiebung, die sich gemäß

$$\Phi_i(\tau) = \gamma B_0 \tau + \gamma G \int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t) dt \quad (2.42)$$

beschreiben lässt [54]. Der linke Term entspricht der Phasenverschiebung, die auf das statische Magnetfeld zurückzuführen ist und der rechte Term beschreibt den Einfluss des angelegten Pulsgradienten.

Nach dem 180° -Puls zum Zeitpunkt $t_1 + \Delta$ wird ein zweiter Gradientenpuls identischer Dauer und Stärke eingestrahlt. Folglich refokussiert der zweite Gradient die Magnetisierung aller Spins, die durch den ersten Gradienten dephasiert wurden. Dies geschieht aber nur dann, wenn die Kerne während der Diffusionszeit Δ keiner Translationsbewegung bezüglich der z -Achse unterlagen. Bei einer vorliegenden Bewegung wäre die Refokussierung unvollständig und das Echo gedämpft. Die Stärke der Dämpfung hängt vom Grad der Verschiebung der einzelnen Spins ab und steht im direkten Zusammenhang zur Beweglichkeit bzw. zum Diffusionskoeffizienten.

Der Gradient führt also zu einem positionsabhängigen Phasenwinkel, der ähnlich wie bei der Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie, die Information über die Dynamik der Probe trägt. Zusätzlich zur Signalabschwächung infolge der Diffusion muss auch die Relaxation während der Zeit 2τ berücksichtigt werden. Für die normierte Spinechoamplitude zum Zeitpunkt $t = 2\tau$ ergibt sich für diese Pulsfolge die STEJSKAL-TANNER-Beziehung [55]:

$$\begin{aligned}
 I_{(2\tau,G)} &= I_{(0,0)} \underbrace{\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right)}_{\text{Dämpfung durch Relaxation}} \underbrace{\exp\left[-\gamma^2\delta^2G^2(\Delta - \delta/3)D\right]}_{\text{Dämpfung durch Diffusion}} \\
 &= I_{(2\tau,0)} \exp\left[-\gamma^2\delta^2G^2(\Delta - \delta/3)D\right]
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ , der Dauer des Gradientenpulses δ , der Gradientenstärke G , der Diffusionszeit Δ und dem Diffusionskoeffizienten D . Dieser wird durch Fitten der Daten mit Gl. (2.43) bestimmt.

2.3.3 Das stimulierte Echo

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Pulssequenz handelt es sich um das sogenannte stimulierte Echo. Sie ist dann von Vorteil, wenn lange Diffusionszeiten Δ erforderlich sind wie beispielsweise bei größeren Molekülen. Da beim HAHN-Echo wegen des 180° -Pulses die ganze Zeit T_2 -Relaxation auftritt, ist die Obergrenze für die Diffusionszeit sehr kurz ($\Delta_{\max} \approx T_2$) [56]. Dies umgeht man beim stimulierten Echo. Die Pulssequenz des „Pulsed Field Gradient Stimulated Echo“ (PFG-STE) Experiments, welches von Tanner entwickelt wurde, ist in Abb. 2.8 zu sehen.

Der 180° -Puls wird hier in zwei 90° -Pulse „zerlegt“. So tritt nur während einer geringen Zeit τ_1 T_2 -Relaxation auf und in der Zeit τ_2 , die den größten Teil der Diffusionszeit Δ ausmacht, unterliegt das System nur der T_1 -Relaxation, da die Magnetisierung wieder in z -Richtung gedreht wurde. Da diese meistens viel langsamer abläuft als die Spin-Spin-Relaxation ($T_1/T_2 \gg 10$), kann die Obergrenze für der Diffusionszeit deutlich erhöht werden ($\Delta_{\max} \approx T_1$).

Neben dem gewünschten stimulierten Echo kommt es noch zu weiteren Signalen: so entsteht nach jedem Puls ein freier Induktionsabfall (FID) und aus jeder Kombination von zwei Pulsen ein Echo. Um die störenden zusätzlichen Echos zu vermeiden, wird

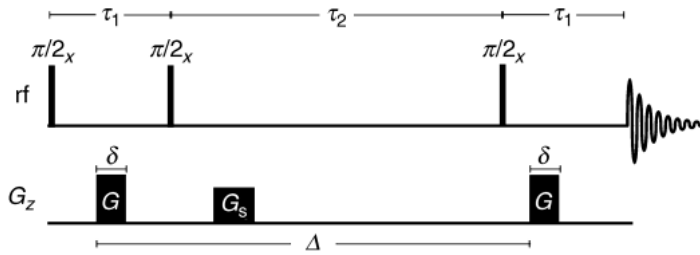


Abbildung 2.8: Die PFG-STE-Diffusions-Pulssequenz. Während der τ_2 -Periode ist die Magnetisierung entlang der z -Achse „eingefroren“, folglich unterliegt sie nur noch der longitudinalen T_1 -Relaxation. G_S ist ein Spoiler-Gradientenpuls [53].

ein sogenannter Spoiler-Gradientenpuls eingefügt, der alle Signale, die nicht in die longitudinale Richtung zeigen, unterdrückt [57].

Die NMR-Diffusionsmessungen wurden mit der PFG-STE-Sequenz mit longitudinalem eddy current delay, der mögliche Konvektionseffekte kompensiert [58], durchgeführt. In dieser Pulssequenz ist eine Delayzeit am Ende der STE-Sequenz hinzugefügt. Nach dem Abklingen der Eddyströme, die durch starke Gradientenpulse induziert werden, findet die Datenakquisition statt.

Die Signalintensität des PFG-STE-Diffusionsexperiments ist gegeben durch die Beziehung [59]:

$$\begin{aligned}
 I_{(2\tau_1+\tau_2,G)} &= \frac{I_{(0,0)}}{2} \underbrace{\exp\left[-\left(\frac{2\tau_1}{T_2}\right) - \left(\frac{\tau_2}{T_1}\right)\right]}_{\text{Dämpfung durch Relaxation}} \underbrace{\exp[-\gamma^2\delta^2G^2(\Delta - \delta/3)D]}_{\text{Dämpfung durch Diffusion}} \\
 &= I_{(2\tau_1+\tau_2,0)} \exp[-\gamma^2\delta^2G^2(\Delta - \delta/3)D].
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

2.4 Photonenkorrelationsspektroskopie

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bzw. dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode, die auf der Messung von Schwankungen der Streulichtintensität basiert. Mit ihr lassen sich Diffusionskoeffizienten und damit indirekt auch Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen der streuenden Probe ermitteln.

Bei einem PCS-Experiment trifft ein feiner Laserstrahl auf eine verdünnte Dispersion von Partikeln in einer Flüssigkeit und das Streulicht wird bei einem bestimmten Winkel detektiert. Die Brownsche Bewegung der Teilchen führt zu zeitlichen Fluktuationen des elektrischen Feldes des Streulichts, wenn man nur ein sehr kleines Probenvolumen beobachtet.

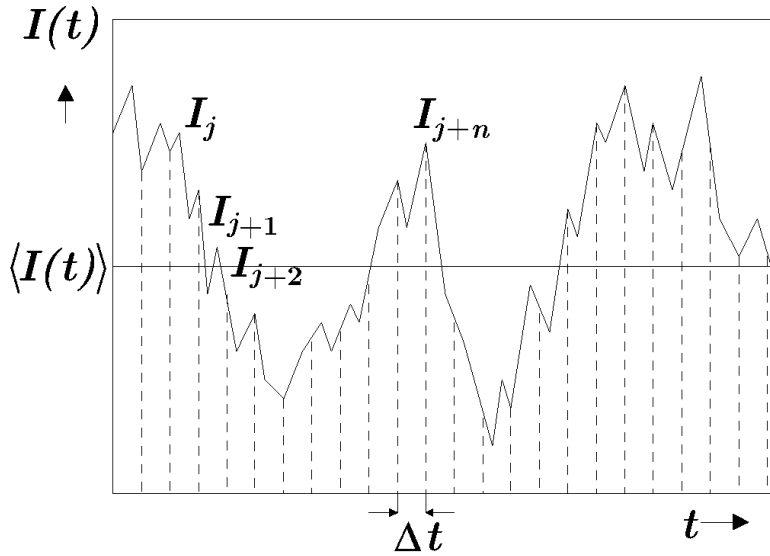


Abbildung 2.9:
Intensitätsfluktuationen
des Streulichtes als
Funktion der Zeit. Die
Zeitachse ist in diskrete
Zeitintervalle Δt zerlegt
(nach [60, 61]).

Die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $G^{(1)}(t)$

$$G^{(1)}(t) = \langle E^*(t)E(t + \tau) \rangle. \quad (2.45)$$

enthält somit Informationen über die Zeitabhängigkeit der Partikelbewegungen und damit über die dynamischen Eigenschaften des Systems. Sie ist nicht direkt experimentell zugänglich.

Die Intensitätsautokorrelationsfunktion

$$G^{(2)}(t) = \langle I(t + \tau)I(t) \rangle = \lim_{t^* \rightarrow \infty} \frac{1}{t^*} \int_0^{t^*} I(t + \tau)I(t) dt \quad (2.46)$$

mit t^* der Zeitdauer der Mittelung lässt sich jedoch in einem PCS-Experiment bestimmen. Die Intensität variiert zwischen zwei unterschiedlichen Zeitpunkten t und $t + \tau$: je kleiner τ in Bezug auf die für Fluktuationen charakteristischen Zeiten ist, desto geringer ist der Unterschied beider Intensitätswerte.

Experimentell wird $G^{(2)}(t)$ bestimmt, in dem die Zeitachse in diskrete Intervalle Δt zerlegt wird (siehe Abb. 2.9). Die Zeit t ergibt sich zu $t = j\Delta t$, $\tau = n\Delta t$ und $t^* = N\Delta t$. Wenn sich $I(t)$ im Zeitintervall Δt nur wenig ändert, kann Gl. (2.46) durch

$$G^{(2)}(n\Delta t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j I_{j+n} \quad (2.47)$$

angenähert werden. Hierbei bezeichnen I_j und I_{j+n} die Mittelwerte der in einem Zeitintervall Δt zur Zeit $t = j\Delta t$ bzw. zur Zeit $t + \tau = (j + n)\Delta t$ detektierten Photonen. Je größer die Zahl der Messpunkte N und je kleiner die Einzelmesszeit Δt ist, umso besser beschreibt Gl. (2.47) das Integral in Gl. (2.46). Für die normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion, die gemessen wird, gilt

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(t + \tau)I(t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}. \quad (2.48)$$

Daraus berechnet sich die Feldautokorrelationsfunktion

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle E(0)E(t) \rangle}{\langle E(0) \rangle^2}, \quad (2.49)$$

die über die SIEGERT-Relation

$$g^{(2)}(t) = 1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2 \quad (2.50)$$

mit der Intensitätsautokorrelationsfunktion verknüpft ist. Dabei wird β als räumlicher Kohärenzfaktor bezeichnet [61].

Die Feldautokorrelationsfunktion wiederum ist mit der Diffusion der Teilchen verknüpft. Für monodisperse Kugeln gilt

$$g^{(1)}(t) = \exp(-DQ^2t). \quad (2.51)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Partikelbewegung ausschließlich diffusiver Natur ist, gilt die STOKES-EINSTEIN-Gleichung

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}, \quad (2.52)$$

die den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten D und hydrodynamischen Teilchenradius R_h in einem Medium mit der dynamischen Viskosität η darstellt. Durch eine entsprechend hohe Verdünnung der Probe (Dispersion) sichert man, dass die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung und Mehrfachstreuung vernachlässigbar sind.

Tabelle 2.2: Überblick über thermische Analysemethoden

Methode	Abkürzung	Messgröße
Thermogravimetrie	TG	Masse(änderung) $m, \Delta m$
Differenzthermoanalyse	DTA	Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenz
Dynamische Differenzkalorimetrie	DSC	Wärmestromdifferenz als Funktion der Zeit (Wärmerate dH/dt) zwischen Probe und Referenz
Dilatometrie (thermomechanische Analyse)	TMA	Volumen, Länge
Elektrothermische Analyse	ETA	Widerstand, Leitfähigkeit

Die Teilchengrößenbestimmung erfolgt letztendlich über die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und unter der Annahme, dass die Teilchen kugelförmig sind, was bei den untersuchten Systemen (Emulsionstropfen) gegeben war.

2.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Nicht nur in der pharmazeutischen und biotechnologischen Qualitätssicherung spielen die unterschiedlichen Methoden der thermischen Analyse eine wesentliche Rolle. Als eine automatisierbare und effiziente Analytik liefern sie gleichzeitig eine Vielzahl unterschiedlicher Informationen über das Probenmaterial. Einige Methoden der thermischen Analyse sind in Tab. 2.2 aufgelistet, von denen die ersten drei die wichtigsten sind.

Eine Methode der thermischen Analyse ist die dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC). Sie beruht auf dem Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Wärmeaufnahme bzw. -abgabe einer Probe mit einer Referenzsubstanz. Mit ihr werden Reaktionen untersucht, bei denen eine Reaktionswärme oder eine Änderung der Wärmekapazität auftritt. Physikalische Phänomene wie Schmelzen, Kristallisation, Modifikationsumwandlungen, Phasenumwandlungen oder chemische Prozesse wie Zersetzung, Desolvatation oder Festkörperreaktionen können dabei erfasst werden. Diese Ereignisse können dabei Wärme verbrauchen (endothermer Wärmeeffekt) bzw. Wärme freisetzen (exothermer Wärmeeffekt). Die auftretenden Reaktionen äußern sich in den gemessenen Thermogrammen in Form von Peaks, deren

Vorzeichen durch die Art des Wärmeeffektes gegeben ist, und einer charakteristischen Peakfläche, die der Enthalpie proportional ist.

Bei der hier benutzten DSC handelt es sich um eine sogenannte Leistungskompensations-DSC. Sie besteht aus zwei Messzellen, in denen sich jeweils die Probe und eine geeignete Referenzsubstanz befinden. Die Kammern lassen sich durch separate Heizelemente unabhängig voneinander temperieren. Eine thermische Abschirmung, deren Temperatur ebenfalls gemessen wird, umgibt die beiden Kammern. Durch Heizen/Kühlen der Referenzzelle mit einer definierten Rate stellt sich eine Temperaturdifferenz ΔT_1 zur Probenzelle ein, die nun zu beheizen/kühlen ist, damit ΔT_1 immer gleich Null ist (Prinzip der Leistungskompensation). Die Temperaturdifferenz ΔT_2 der thermischen Abschirmung wird ebenfalls auf Null gehalten. Der jeweilige Heizleistungsunterschied wird in eine proportionale elektrische Spannung umgewandelt, die dem Wärmestrom zur Probe proportional ist [62].

Die wesentlichen Komponenten der benutzten MicroCal DSC-Anlage zeigt Abb. 2.5 und sind in der Bildunterschrift erläutert.

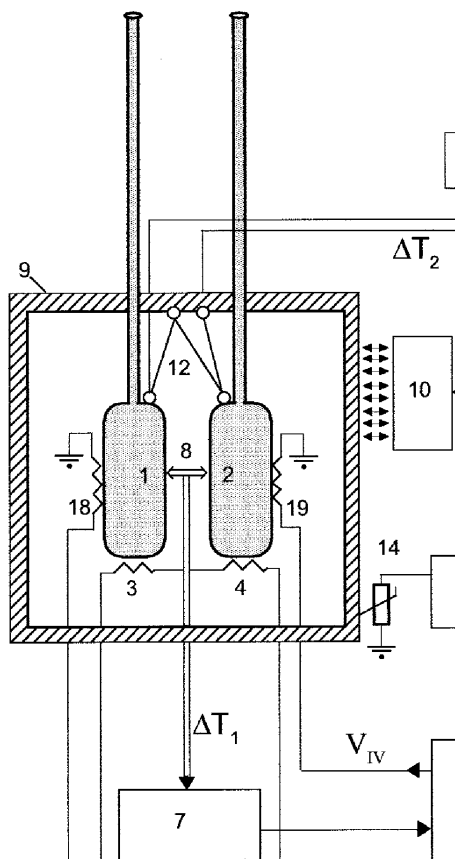


Abbildung 2.10: Hauptkomponenten der benutzten DSC-Anlage (schematisch) [63]: Messzelle (1) und Referenzzelle (2) werden beide über Kapillarröhrchen vollständig gefüllt. Das Zellvolumen beträgt 0.5 ml. Mit (3) und (4) sind die Heizelemente für den Temperaturscan gekennzeichnet. Weiterhin gibt es noch zwei sogenannte Hilfsheizelemente (18,19). Um die beiden Zellen befindet sich eine thermische Abschirmung (9) mit einem Heizer/Kühler (10). Bauteil (8) ist ein Kristallsensor, der die Temperaturdifferenz ΔT_1 zwischen den beiden Zellen misst. Ebenfalls wird eine Temperaturdifferenz ΔT_2 vom Sensor (12) zwischen Abschirmung und Zellen gemessen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien

Im folgenden werden sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Substanzen einschließlich Summenformel, Reinheit sowie Hersteller bzw. Bezugsquelle angegeben.

- Coenzym Q₁₀ (C₅₉H₉₀O₄), Kyowa Hakko Kogyo, Japan¹
- Natriumglycocholat (C₂₆H₄₂NO₆Na), ≥ 97 %, Sigma
- Phospholipid S100, Lipoid GmbH, Ludwigshafen
- Dimyristoylphosphatidylcholin (C₃₆H₇₂NO₈P), Lipoid GmbH, Ludwigshafen
- Natriumdodecylsulfat-d₂₅ (C₁₂D₂₅O₄SNa), 98 % D₂₅, Euriso-top GmbH, Saarbrücken
- D₂O, Euriso-top GmbH, Saarbrücken
- *n*-Octan (C₈H₁₈), > 99.5 %, Fluka
- *n*-Decan (C₁₀H₂₂), wasserfrei, > 99 %, Sigma-Aldrich
- *n*-Dodecan (C₁₂H₂₆), wasserfrei, > 99 %, Aldrich
- *n*-Hexadecan (C₁₆H₃₄), > 99 %, Merck
- *n*-Hexadecan-d₃₄ (C₁₆D₃₄), ≥ 96 %, 98 % D₃₄, Euriso-top GmbH, Saarbrücken
- *n*-Eicosan (C₂₀H₄₂), 99 %, Aldrich

¹Das Q₁₀ wurde freundlicherweise von H. Bunjes (TU Braunschweig) zur Verfügung gestellt.

- *n*-Tetracosan ($C_{24}H_{50}$), > 99 %, Merck
- *n*-Hexacosan ($C_{26}H_{54}$), \geq 99 %, Fluka
- *n*-Triacontan ($C_{30}H_{62}$), 99 %, Aldrich
- *n*-Dotriacontan ($C_{32}H_{66}$), 97 %, Aldrich
- *n*-Dotriacontan- d_{66} ($C_{32}D_{66}$), 96 %, 98 % D_{66} , Euriso-top GmbH, Saarbrücken
- *n*-Tetratetracontan ($C_{44}H_{90}$), 99 %, Aldrich
- *n*-Tetrapentacontan ($C_{54}H_{110}$), > 98.5 %, Fluka
- 2,3-Dimethoxy-5-methylbenzo-1,4-chinon (Q_0) ($C_9H_{10}O_4$), 98 %, ABCR, Karlsruhe
- 1,2,3,4,5-Pentafluoranisol ($C_7H_3OF_5$), 98 %, Aldrich
- 1,2,3,4,5-Pentafluortoluol ($C_7H_3F_5$), 99 %, ABCR, Karlsruhe
- Vanadiumblech in Hohlzylindergeometrie, 0.6 mm Dicke, \varnothing 2.3 cm, 9 cm Höhe, MaTeCK

3.2 Geräte

Weitere Geräte zur Probenpräparation:

- Hochdruckhomogenisator APV 2000 (APV, Albertslund, Dänemark)
- Ultraschall-Homogenisator Sonopuls UW 2070/MS73 (Bandelin, Berlin)
- Dispergiergerät Ultra-Turrax T18basic (IKA-Werke Labortechnik, Staufen)
- Heizband mit Temperaturfühler ELW-GN 3 m, 150 Watt, Thermostat: Typ ELT43 (Eltherm GmbH, Burbach)
- Heizplatte Typ: MR3003control (Heidolph Instruments, Schwabach)
- Oberschalenwaage CP 2202S (Sartorius)
- Feinwaage XR 405A (Precisa)

- Reinstwasseranlage Milli-Q50 (Millipore, Eschborn)
- Rührzelle 47 mm XFUF04701 (Millipore, Eschborn)
- Isopore Membranfilter 50 nm, VMPT (Millipore, Eschborn)

3.3 Hochdruckhomogenisation

Ein gängiges Verfahren zur Herstellung nanodisperser Systeme ist die Hochdruckhomogenisation unter Verwendung eines Kolben-Spalt-Homogenisators. Bei der angewendeten Heißhomogenisation wird das Lipid geschmolzen und dann mit einem Rotor-Stator-Homogenisator (Ultra-Turrax) in einer warmen Lösung eines oder mehrerer Tenside emulgiert. Anschließend wird diese Voremulsion bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Lipids hochdruckhomogenisiert, wobei die Anzahl der Passagen (Zyklen) und der Druck variable Prozessparameter darstellen. Die entstehende Dispersion enthält Tröpfchen im Nanometerbereich. Das Prinzip der Hochdruckhomogenisation wird in Abb. 3.1 erläutert.

Die Hochdruckhomogenisation arbeitet nach dem Prinzip von Bernoulli. Dieses Prinzip besagt, dass in einem durchströmten System die Summe aus dynamischem und statischem Druck konstant bleibt. Wird nun eine Flüssigkeit mit hohem Druck durch einen engen Spalt gepresst, steigt der dynamische Druck, und der statische Druck fällt ab. Beim Austritt aus dem engen Spalt implodieren die entstandenen Gasbläschen. Hierbei werden starke Kräfte (Kavitationskräfte) frei, die die Dispersionströpfchen zerreißen. Der Druck variiert in Abhängigkeit von der Spalteinstellung: wird der Spalt reduziert, so steigt der Druck.

Die erhaltene Zerkleinerung hängt hauptsächlich vom Homogenisierdruck und der Anzahl der Zyklen, d. h. wie oft das Gut das Homogenisierventil passiert, ab. Die Teilchengröße erreicht mit zunehmender Passagenzahl ein Limit, ab dem keine weitere Erhöhung des Dispersitätsgrads mehr erzielt werden kann [65].

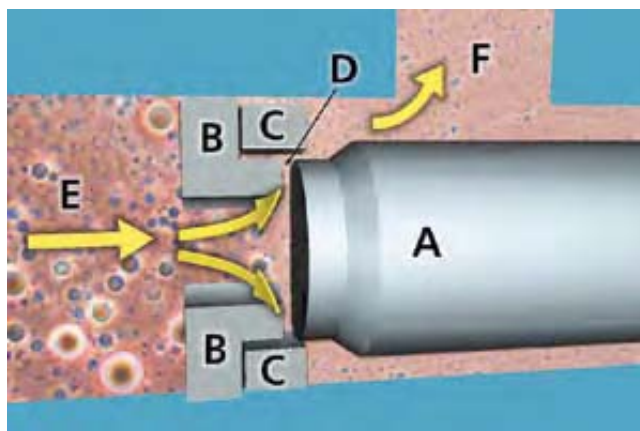


Abbildung 3.1: Das vorhomogenisierte Produkt (E) tritt über den Ventilsitz (B) bei hohem Druck und geringer Geschwindigkeit ein. Das Produkt fließt dann durch die einstellbare, enge Spaltfläche zwischen Ventiloberteil (A) und Sitz (B). Dabei ergibt sich eine rapide Zunahme der Geschwindigkeit, bei gleichzeitig damit korrespondierenden Druckabbau. Diese in Mikrosekunden vorliegende Energieumwandlung erzeugt eine turbulente, dreidimensionale Mischschicht, die Partikel an der Austrittsstelle des Spaltes (D) zerkleinert. Das homogenisierte Produkt (F) trifft dann auf den Anprallring (C) und wird mit einem für die Förderung ausreichenden Druck in die nächste Prozessstufe transportiert [64].

3.4 Probenpräparation

3.4.1 Q_{10} -Dispersionen und Referenzen

Die Q_{10} -Dispersionen wurden mittels Hochdruckhomogenisation nach dem Schmelz-emulgierverfahren [18] hergestellt. Die verwendeten Herstellungsparameter sind dazu speziell optimiert worden und [65] entnommen.

Für die Herstellung von 35 ml Vordispersion wurden 0.58 g PL S100 (1.6 Masseprozent) in 3 g D_2O für mehrere Stunden gequollen. Es wurden 3.5 g Q_{10} (10 %) bei $70^\circ C$ geschmolzen. Zu dieser Schmelze wurden 140 mg Natriumglycocholat (SGC, 0.4 %), gelöst in 30.86 g D_2O , zum PL S100/ D_2O hinzugegeben und mit einem Ultra-Turrax Rührwerk bei 10 000 U/min 5 Minuten behandelt. Die Vordispersion wurde in den Einlassbehälter des Hochdruckhomogenisators überführt, dessen Homogenisationsventil einschließlich Ein- und Auslass zuvor mit einem Heizband auf $60^\circ C$ erwärmt wurde. Diese Emulsion wurde 2 Minuten der Hochdruckhomogenisation bei einem Druck von

2000 bar unterworfen. Die Abfüllung erfolgte in Glasfläschchen, die sofort mit Gummistopfen und Alukappen verschlossen wurden. Die Proben konnten bei Raumtemperatur abkühlen und wurden anschließend im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Die Charakterisierung mittels PCS ergab für die Q₁₀-Dispersion 06-03-24/Q10-10/PL16/SGC4/D2O einen hydrodynamischen Radius $R_h = 59$ nm und einen Polydispersitätsindex (PDI) von 0.15.

Zur Herstellung einer Referenzprobe wurden zum Quellen bei Raumtemperatur 3.84 g D₂O zu 80.2 mg PL S100 (1.6 %) gegeben. 20 mg Natriumglycocholat (0.4 %) wurden in 1.06 g D₂O gelöst und zum gequollenen PL gegeben. Dieses Gemisch wurde 10 min einer Ultraschallbehandlung mit einer Leistung von 10 % unterworfen. Mittels PCS-Messung der Referenzprobe 06-09-07/PL16/SGC4/D2O wurde ein R_h von 54 nm und ein PDI von 0.384 ermittelt.

3.4.2 Hexadecan-Dispersionen und Referenzen

Die drei Hexadecan-d₃₄ (HD-d34) Nanoemulsionen wurde analog zur Q₁₀-Dispersion mit dem Hochdruckhomogenisator hergestellt. Die Dispersionen enthielten 0.5 % HD-d34 und entweder 0.2 % PL oder ein Gemisch aus 0.16 % PL mit 0.04 % SGC. Als PL wurde entweder Dimyristoylphosphatidylcholin (DMPC) oder S100 verwendet. Vor der Präparation der Voremulsion wurde das DMPC über Nacht in der wässrigen Phase bei 40 °C quellen gelassen. Die homogenisierten Emulsionen mit den Bezeichnungen HD-d34/DMPC/SGC (PCS R_h : 31 nm, PDI: 0.39), HD-d34/S100 (R_h : 56 nm, PDI: 0.36) und HD-d34/S100/SGC (R_h : 38 nm, PDI: 0.30) wurden mit einer Rührzelle (Millipore) mit einem Isopore Membranfilter (50 nm) auf 5 % HD-d34 aufkonzentriert. Anschließend wurde die exakte Konzentration durch Filtratzugabe eingestellt.

Die Referenzprobe (HDDRef, PCS R_h : 36 nm, PDI: 0.04) wurde mittels Ultraschallhomogenisation (50 °C, 3 min, 10 % Leistung) eines Gemisches von 5 % HD-d34 und 2 % Natriumdodecylsulfat-d₂₅ (SDS-d25) in D₂O hergestellt. Die HD-d34/DMPC-Dispersion (5 % HD-d34, 2 % DMPC, R_h : 61 nm, PDI: 0.77) wurde analog zur HDDRef-Probe hergestellt, jedoch mit einer Homogenisationszeit von 18 min.

Zur Herstellung einer DMPC-Dispersion wurden 15.9 mg DMPC mit 2.68 g Wasser versetzt. Die US-Homogenisation mit 10 % Leistung dauerte 3 Minuten (R_h : 45 nm, PDI: 0.28).

3.5 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Tabelle 3.1: Übersicht über die DSC-Messungen in Abb. 4.24.

Probenbezeichnung	Inhalt der Messzelle	Referenz
06-03-31/PL10/D2O	100 μl Probe + 550 μl D ₂ O	D ₂ O
06-04-12/HD5d34/PL2/D2O	200 μl Probe + 450 μl D ₂ O	D ₂ O
06-04-13/HD5d34/PL16/SGC4/D2O	200 μl Probe + 500 μl D ₂ O	D ₂ O
06-04-13/HD5d34/DMPC16/SGC4/D2O	200 μl Probe + 450 μl D ₂ O	D ₂ O
06-04-17/HD5d34/DMPC2/D2O	200 μl Probe + 500 μl D ₂ O	D ₂ O
06-04-13/HD5d34/SDS2d25/D2O	200 μl Probe + 500 μl D ₂ O	D ₂ O
06-06-13/DMPC/H2O	600 μl Probe	H ₂ O

Zur Präparation einer PL S100-Dispersion wurden 0.3 g S100 mit 3 g D₂O versetzt und über Nacht bei 40 °C gerührt. Die US-Homogenisation mit 10 % Leistung dauerte 10 Minuten (R_h : 28 nm, PDI: 0.39).

3.5 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Für die Analysen wurde ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 632 nm verwendet und eine Detektion unter einem Winkel von 90° benutzt. Die Messungen der Proben wurde bei Raumtemperatur bzw. 20 °C durchgeführt. Die Messzeit betrug 300 s. Um Teilchen-Teilchenwechselwirkungen und Mehrfachstreuung zu vermeiden, wurden die Proben auf eine angemessene Streuintensität verdünnt. Es wurde eine mittlere Zählrate von ca. 100 000 cps durch Verdünnung mit Reinstwasser eingestellt.

3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die thermoanalytische Untersuchungen wurden mit einem VP-DSC MicroCalorimeter (MicroCal, USA) durchgeführt. Etwa 0.6 ml Probe wurden mit einer entsprechenden Referenz der gleichen Menge in die jeweilige Zelle mit einer Spritze überführt (siehe Tab. 3.1). Die Proben wurden im Temperaturbereich von 10–60 °C mit einer Heizrate von 0.5 °C/min gegen die Referenz vermessen. Zur Auswertung der Daten stand eine spezielle Version von ORIGIN zur Verfügung.

3.7 Viskositätsmessungen

Die Messungen erfolgten an einem Torsionsrheometer Physica MCR301 (Platte/Platte-Geometrie) der Firma Anton-Paar. Es wurden 480 mg Q_{10} abgewogen, geschmolzen und auf die untere Platte des Rheometers (Durchmesser 50 mm) pipettiert. Die Platten hatten während der Messungen einen Abstand von 160 μm zueinander; die Drehzahl betrug 10 min^{-1} . Mit einer Rate von 120 s/Messpunkt wurde im Temperaturbereich von 90°C bis 30°C und mit 20 s/Messpunkt im Temperaturbereich von 30°C bis 7°C gescannt.

3.8 PFG-NMR-Diffusionsmessungen

Die PFG-NMR-Diffusionsmessungen von Q_{10} wurden mit einem Bruker DMX NMR-Spektrometer 600 MHz ^1H Frequenz (Messungen bei 20°C und 50°C) bzw. 500 MHz ^1H Frequenz (80°C) durchgeführt. Es wurde ein TXI-Probenkopf ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$) mit xyz -Gradienten (20°C , 50°C) bzw. mit z -Gradienten (80°C) verwendet. Die Gradientenlängen betragen 10 ms (20°C), 2 ms (50°C) und 4 ms (80°C) mit 16 Schritten (20°C) bzw. 32 Schritten (50°C , 80°C). Die Diffusionszeiten betragen 800 ms (20°C), 2–4 s (50°C) und 1 s (80°C).

Mit dem gleichen Spektrometer wurden 0.5 ml einer Q_{10} -Nanodispersion (Tropfenradius ca. 60 nm) bei 20°C vermessen. Es wurde ein TXI-Probenkopf ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$) mit xyz -Gradienten verwendet. Die Gradientenlänge betrug 5 ms mit 32 Schritten. Die Diffusionszeit betrug 1 s mit einem Relaxationsdelay von 20 s zwischen den Scans. Die Kalibrierung der Gradientenstärke erfolgte mit Wasser mit einer Diffusionszeit von 50 ms, 16 Schritten und einem Relaxationsdelay von 5 s.

Die PFG-NMR-Diffusionsmessungen von jeweils 0.5 ml Pentafluoranol bzw. Pentafluortoluol wurden an einem 900 MHz NMR-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Der benutzte TXI-Probenkopf mit xyz -Gradienten verfügt über eine maximale Gradientenstärke von etwa 55 Gauß/cm. Die Gradientenlänge betrug 5 ms; die Diffusionszeit 80 ms mit einem Delay von 20 s zwischen den Scans. Die Kalibrierung der Gradientenstärke erfolgte mit Wasser: die Diffusionszeit betrug 50 ms mit einem Delay von 5 s zwischen den Scans.

Der Abfall der Echointensitäten mit zunehmender Feldgradientenstärke wurde mit der Stejskal-Tanner-Beziehung gefittet:

$$I = I_0 \exp[-D4\pi^2\gamma^2\delta^2G^2(\Delta - \delta/3) \cdot 10000] \quad (3.1)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ (Einheit: Hz/Gauß), der Dauer des Gradientenpulses δ (s), der Gradientenstärke G (Gauß/cm) und der Diffusionszeit Δ (s) ergibt sich der Diffusionskoeffizient D in m^2/s . Der einzige Fitparameter war der Diffusionskoeffizient D .

3.9 Datenauswertung der Neutronenstreuexperimente

Sämtliche verwendeten Neutronenstreu- bzw. Absorptionsquerschnitte wurden Referenz [30] entnommen, die auf [66] basiert. Die Dichten für die Absorptionskorrektur der Alkane wurden [67] entnommen; für die anderen Substanzen stammen die Werte aus den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern bzw. für Q_{10} aus [19].

3.9.1 Messungen am TOFTOF und SPHERES

Die Neutronenstreuexperimente am TOFTOF wurden, wenn nicht anders angegeben, mit folgenden Instrumenteinstellungen durchgeführt: Wellenlänge $\lambda = 6 \text{ \AA}$, Chopperrotationsfrequenz 12 000 rpm, Ratio 4. Daraus resultiert eine Instrumentauflösung von etwa $60 \mu\text{eV}$ (FWHM). Die Instrumentauflösungsfunktion wurde mit einer Vanadiummessung bestimmt. Als Probenträger dienten, wenn nicht anders angegeben, Aluminiumhohlzylinder [68]. Die Auswertungen der TOFTOF- und SPHERES-Messungen erfolgten mit dem Programm IDA von J. Wuttke [69].

Datenreduktion der TOFTOF-Daten

Da die Physik der Probe in Form von Streufunktionen $S(\mathbf{Q}, \omega)$ (siehe Abschnitt 2.1.4) ausgedrückt wird, müssen die Rohdaten $I(2\theta, tof)$ in den (\mathbf{Q}, ω) -Raum transformiert werden. Die Umrechnung der Flugzeitspektren auf die Energieskala wird kurz skizziert.

Der Energieübertrag $\Delta E = \hbar\omega$ ergibt sich als Differenz aus

$$\hbar\omega = E_f - E_i = \frac{m_n}{2}(v_f^2 - v_i^2) \quad (3.2)$$

mit den Flugzeiten $tof = L/v_f$ für Neutronen der Geschwindigkeit v_f nach dem Streuvorgang und $tof_0 = L/v_i$ vor dem Streuvorgang für die Flugstrecke L .

Die Intensität der detektierten Neutronen in den verwendeten Zeitkanälen K mit dem Zeitfenster $\Delta\tau$ ergibt sich zu

$$I(2\theta, K) \propto \int_{(K-1)\Delta\tau}^{K\Delta\tau} \frac{k_f}{k_i} S_{\text{exp}}(\mathbf{Q}, \omega(tof)) \frac{d\omega}{dtof} dtof \quad (3.3)$$

bzw.

$$I(2\theta, K) \propto \frac{k_f}{k_i} S_{\text{exp}}(\mathbf{Q}, \omega(K\Delta\tau)) \frac{d\omega}{dtof} \Delta\tau. \quad (3.4)$$

Mit

$$\frac{k_f}{k_i} = \frac{tof_0}{tof} \quad (3.5)$$

und

$$\frac{d\omega(tof)}{dtof} = \frac{m_n}{\hbar} L^2 \frac{1}{tof^3} \quad (3.6)$$

folgt

$$I(2\theta, K) \propto S_{\text{exp}}(\mathbf{Q}, \omega(K\Delta\tau)) \frac{1}{tof^4}. \quad (3.7)$$

Der Faktor tof^4 führt bei der Umrechnung von $I(2\theta, K)$ in die Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ zu einer erheblichen Intensitätszunahme für Energiekanäle, die Neutronen mit großen Flugzeiten detektieren, also Neutronen mit großem Energieverlust. Umgekehrt geht jedoch die Struktur des inelastischen Bereichs (Neutronen mit Energiegewinn) und somit Informationen über Schwingungsbanden verloren [70].

Die eingelesenen Rohdaten wurden bezüglich Detektoreffizienz korrigiert und auf Vanadium normiert (Division durch die Zählraten der elastischen Linie von Vanadium). In der Eingaberoutine wurde auf die automatische Summierung der Spektren $S(2\theta, \omega)$ gleichen Streuwinkels verzichtet, um Daten von nicht intakten bzw. fehlenden Detektoren später verwerfen zu können. Anschließend wurden Spektren mit gleichem Streuwinkel 2θ aufsummiert. Nach anschließender Selbstabsorptionskorrektur (IDA-Funktion: `_sac`) erfolgte die Transformation der Spektren auf eine konstante Q -Skala (IDA-Funktion: `_coq`). Für die Schrittweite in Q wurden 0.1 \AA^{-1} oder 0.2 \AA^{-1} gewählt. Die so korrigierten Rohdaten wurden für die weitere Auswertung verwendet.

SPHERES-Daten

Die zur Verfügung gestellten Daten waren Spektren der Form Neutronenzählrate (counts/s) als Funktion vom Energieübertrag (μeV) für verschiedene mittlere Q -Werte im Bereich zwischen 0.5 \AA^{-1} und 1.5 \AA^{-1} . Diese wurden in IDA für die weitere Auswertung eingelesen.

3.9.2 Messungen am J-NSE

Die Transformation der NSE-Rohdaten nach $I(Q, t)/I(Q)$ erfolgte mit dem Programm ECHODET2 [71]. Die Daten wurden in diesem Schritt bezüglich Untergrund, Detektoreffizienz und Auflösung korrigiert. Es wird im folgenden kurz erläutert, wie man zur intermediären Streufunktion gelangt.

Beim NSE-Experiment werden zunächst bei verschiedenen Streuvektoren die elastischen Streuintensitäten gemessen, einmal in der Spin-up-Konfiguration und einmal in der Spin-down-Konfiguration. Bei den durchgeführten Messungen wurden 3 down-Werte (I^\downarrow) und 5 up-Werte (I^\uparrow) ermittelt.

Jede Fourierzeit wird dadurch bestimmt, dass der Phasenstrom variiert wird und eine Reihe von Punkten des Echos (hier: 18 Punkte) gemessen werden (siehe Abb. 2.5). An diese Serie von Punkten wird die theoretische Funktion der Echoform

$$Y = B - Ae^{-\frac{I_p - I_0}{\Delta\psi^2}} \cos(\Psi |I_p - I_0|) \quad (3.8)$$

angefittet und daraus die Amplitude des Echos bestimmt. Y ist die Zählrate, B ist der Mittelwert der Zählrate, A ist die Echoamplitude, I_0 ist der Nullphasenstrom und I_p ist der Phasenstrom, der variiert wird. Ψ ist ein Koeffizient für das Feldintegral der Spule [45].

Die Echoamplitude wird bezüglich der Differenz zwischen Spin-up und Spin-down-Werten normiert [45]:

$$\overline{I(Q, t)/I(Q)} = \frac{2A}{I^\uparrow - I^\downarrow}. \quad (3.9)$$

Der Querstrich soll andeuten, dass die Instrumentauflösung noch nicht berücksichtigt wurde. Durch die anschließende Division von Probenecho durch Referenzecho wird die Spektrometerauflösung korrigiert [45]

$$I(Q, t)/I(Q) = \frac{\overline{I(Q, t)/I(Q)}}{\overline{I_{\text{ref}}(Q, t)/I_{\text{ref}}(Q)}}. \quad (3.10)$$

Die weitere Datenauswertung wurde mit dem Programm ORIGIN durchgeführt.

3.10 Gaussian 03-Rechnungen

Es wurde mit dem GAUSSIAN 03 Programmpaket [72] eine Schwingungsanalyse von Ubichinon Q_0 durchgeführt. Die Gasphasengeometrie wurde mit der Dichtefunktionsmethode B3LYP [73–75] und dem 6-311++G(d,p) Basissatz [76, 77] optimiert. Die Frequenzen wurden mit der gleichen Methode berechnet und charakterisieren den stationären Punkt der optimierten Geometrie als ein Minimum auf der Potentialenergiefläche. Die Berechnungen wurden freundlicherweise von René Schellenberg, TU Freiberg, durchgeführt.

*Es ist besser eine Frage zu diskutieren,
ohne sie zu entscheiden,
als eine Frage zu entscheiden,
ohne sie zu diskutieren.*

JOSEPH JOUBERT

4 Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von Fragestellungen zur Diffusion von nanodispersen molekularen Flüssigkeiten wurden Neutronenstremessungen an Q₁₀-Nanodispersionen als pharmazeutisches Modellsystem durchgeführt, um die Anzahl der für Pharmazie relevanten analytischen Methoden um die quasielastische Neutronenstreuung (QENS) möglicherweise zu erweitern.

Die Neutronenstreuexperimente am TOFTOF mit Q₁₀-Nanodispersionen zur Diffusion von Coenzym Q₁₀ in Nanotropfen und im Bulk zeigten, dass sich die Dynamik der Substanz im Nanopartikel studieren lässt. Die ermittelten TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten von reinem und nanodispersiertem Q₁₀ waren sehr ähnlich. Sie unterschieden sich jedoch erheblich von den entsprechenden PFG-NMR-Diffusionskoeffizienten (Abschnitt 4.1).

Um den Einfluss der Kettenlänge auf den Diffusionsmechanismus systematisch zu untersuchen, wurden QENS-Messungen an elf mittelkettigen *n*-Alkanen in der Schmelze am TOFTOF durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Unterschiede zwischen den ermittelten TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten und den entsprechenden PFG-NMR-Werten mit zunehmender Alkanlänge größer wurden. Die extrahierten TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten waren dabei unabhängig von der benutzten Streufunktion für die lokalen Bewegungen (Abschnitt 4.2).

Neben der Dynamik von molekularen Flüssigkeiten wie *n*-Alkanen spielt auch die Beweglichkeit von Emulgatormolekülen in der stabilisierenden Monoschicht von Emulsionen eine große Rolle. Die Ergebnisse erster QENS-Untersuchungen in Form einer Machbarkeitsstudie werden im Abschnitt 4.3 vorgestellt.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die Untersuchung der Methylgruppenrotation in molekularen Flüssigkeiten dar. Insbesondere galt es herauszufinden, wie stark diese Bewegung bei flüssigem Q₁₀ zur quasielastischen Intensität beitragen.

Den Messungen zur Methylgruppenrotation von Coenzym Q_{10} im Glaszustand, polykristallin und flüssig widmet sich der Abschnitt 4.4.

Die Separation unterschiedlicher Bewegungen und deren Charakterisierung wurde auch an einfacher aufgebauten Molekülen als Q_{10} studiert. In den Abschnitten 4.5 und 4.6 wurde bei drei Substanzen die Methylgruppenrotation in der festen und flüssigen Phase untersucht, wobei auch hier der Schwerpunkt auf dem Verständnis dieser Bewegung in der flüssigen Phase lag.

4.1 Streu- und NMR-Diffusionsexperimente an Q_{10} und Q_{10} -Nanodispersionen

Die ersten quasielastischen Neutronenstreuexperimente an einem Modellsystem einer pharmazeutischen Formulierung zielten darauf ab, zu klären, ob QENS als analytische Methode geeignet ist, Einblicke in die molekulare Dynamik von Arzneistoff- bzw. Arzneistoffträgermolekülen zu erhalten und welche Bewegungen man beobachten kann. Bei dem untersuchten System handelte es sich um eine Q_{10} -Nanoemulsion, in der 10 % (Masseprozent) Q_{10} in 88 % D_2O unter Benutzung von 1.6 % Phospholipid (PL) S100 und 0.4 % Natriumglycocholat (SGC) als Emulgatoren dispergiert vorliegt.

In Abb. 4.1 ist eine Q_{10} -Nanodispersion schematisch dargestellt. Dabei überlagern sich unterschiedliche diffusive Bewegungen. Zum einen bewegt sich das gesamte Partikel in der kontinuierlichen Phase mit dem Diffusionskoeffizienten D_{droplet} , zum anderen diffundieren die Q_{10} -Moleküle im Tropfen mit einem Diffusionskoeffizienten $D_{Q_{10}}$. Q_{10} mit einem Schmelzpunkt von 48°C kann man in den Nanotropfen leicht unterkühlen.

Aus durchgeführten PFG-NMR-Diffusionsmessungen einer Q_{10} -Dispersion wurde ein Diffusionskoeffizient für die Tropfen bei $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ zu $D_{\text{droplet}} = (3.6 \pm 0.2) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt. Die Diffusion der Q_{10} -Moleküle in den Tropfen lässt sich dagegen nicht mit NMR bestimmen, da die Tropfengröße (Durchmesser etwa 120 nm) kleiner ist als die räumliche Auflösung des NMR-Spektrometers¹. Dieser mit NMR ermittelte Diffusionskoeffizient stimmt sehr gut mit den Ergebnissen aus PCS-Messungen überein. Aus der STOKES-EINSTEIN-Gl. (2.52) ergibt sich mit einem Radius von 59 nm ein Diffusionskoeffizient von $D = 3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

¹Bislang wurden Auflösungen von etwa $5 \mu\text{m}$ erreicht [78].

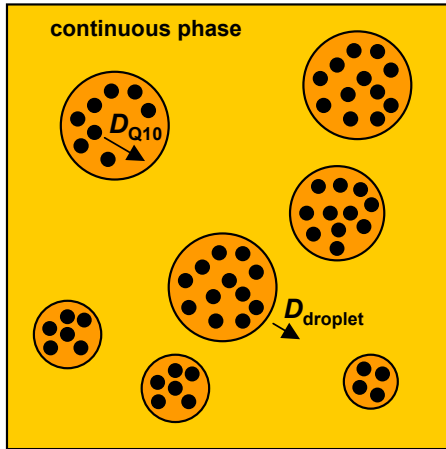


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer Q_{10} -Nanodispersion. Die Q_{10} -haltigen Tropfen (Q_{10} -Moleküle als \bullet dargestellt) diffundieren im Dispersionsmittel (Wasser bzw. D_2O) mit dem Diffusionskoeffizienten D_{droplet} , wohingegen der Diffusionskoeffizient $D_{Q_{10}}$ die Diffusion der Q_{10} -Moleküle im Tropfen charakterisiert.

Die QENS-Messungen mit der 10%-igen Q_{10} -Nanodispersion sowie von reinem Q_{10} wurden am Flugzeitspektrometer TOFTOF bei Temperaturen von 5, 20, 50 und 80°C durchgeführt. Die Instrumentauflösung betrug etwa $35 \mu\text{eV}$ (FWHM, Choppergeschwindigkeit $\nu_c = 16\,000 \text{ rpm}$, Wellenlänge $\lambda_i = 6 \text{ \AA}$, Ratio 5). Der Fitbereich umschloss Energieüberträge $[-1 \text{ meV}, 1 \text{ meV}]$.

Die QENS-Spektren der Q_{10} -Dispersion mussten noch bezüglich des Streubeitrags von D_2O und der Emulgatoren PL S100 und SGC korrigiert werden. Dazu wurde eine Referenzprobe, eine Dispersion von 1.6 % PL S100 und 0.4 % SGC in 98 % D_2O , bei den gleichen Temperaturen gemessen. Die QENS-Spektren der Referenzprobe, gewichtet mit dem Faktor 0.9 zur Berücksichtigung des Volumenanteils von D_2O , wurden von den QENS-Spektren der Q_{10} -Dispersion bei gleicher Temperatur subtrahiert. Das bedeutet, dass 90% der Streuintensität der Referenzprobe, die 98 % D_2O enthielt, abgezogen wurde. Dies entspricht 88.2 % D_2O sowie 1.8 % Streubeitrag von den Emulgatoren. Der Fehler bei der Subtraktion beträgt weniger als 1 % und ist demzufolge sehr gering.

Diese Art der Spektrenkorrektur ist allerdings nur dann berechtigt, wenn es sich um „dynamisch äquivalentes“ D_2O bzw. PL handelt. Aufgrund der relativ großen Tropfendurchmesser von 120 nm ist die Menge an Hydratwasser in unmittelbarer Nähe der Partikelgrenzfläche niedrig. Demzufolge ist Effekt bezüglich der Tropfendynamik gering. Der überwiegende Teil des vorhandenen D_2O in der Dispersion ist Bulkwasser. Die Emulgatormoleküle liegen in der Referenzprobe in Form von Liposomen (siehe Abb. 1.1) mit einem Durchmesser von etwa 110 nm vor, wobei die Moleküle in einer Doppelschicht angeordnet sind. In der Q_{10} -Dispersion befinden sich die Emulgatormoleküle dagegen in der Grenzfläche zwischen Q_{10} und D_2O und bilden eine Monoschicht.

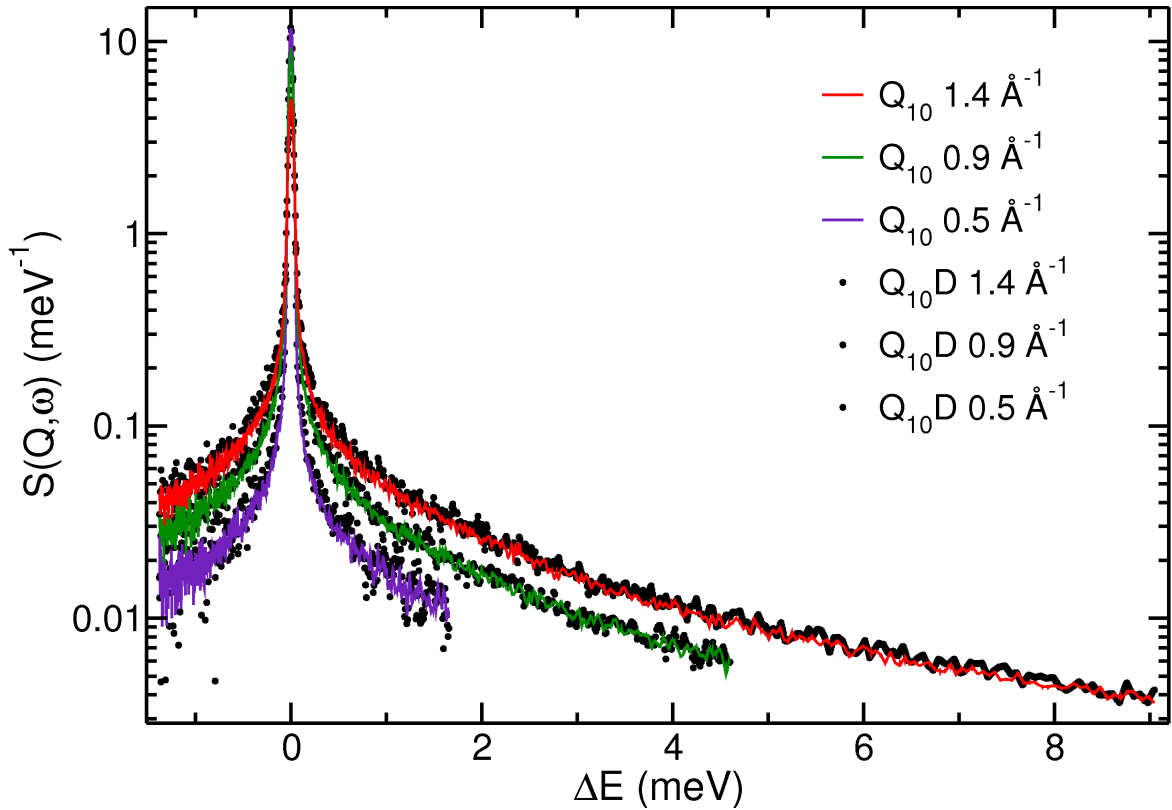


Abbildung 4.2: QENS-Spektren von reinem (—) und nanodispersiertem Q_{10} (•) bei verschiedenen Q -Werten bei 20°C .

Bei der Spektrenkorrektur wird angenommen, dass die Pikosekundendynamik der PL-Moleküle in der Doppelschicht im Vergleich zur stabilisierenden Monoschicht ähnlich ist.

Die erhaltenen QENS-Spektren von reinem Q_{10} und die entsprechend korrigierten QENS-Spektren von nanodispersiertem Q_{10} nach Normierung auf gleiche Intensitäten sind für verschiedene Q -Werte bei 20°C in Abb. 4.2 dargestellt. Die sehr gute Übereinstimmung der QENS-Spektren von reinem und nanodispersiertem Q_{10} ist leicht erkennbar. Das ist ein wichtiges Ergebnis für weitere Untersuchungen, da dies eindeutig zeigt, dass man durch eine relativ simple Spektrenkorrektur direkt die Dynamik einer Substanz im dispersen Zustand studieren kann. Da die QENS-Spektren vom Bulk- Q_{10} und nanodispersiertem Q_{10} sehr ähnlich aussehen, kann man qualitativ folgern, dass es keine Unterschiede in der Dynamik zwischen den beiden Systemen gibt. Ein „Nanoeffekt“ wurde also nicht beobachtet, was auf die noch relativ großen Nanopartikel zurückgeführt werden kann.

Für die quantitative Datenauswertung wurde zunächst als Modellfunktion die Summe von zwei Lorentzfunktionen benutzt:

$$S_{(4.1)}(Q, \omega) = F(Q) \left[\frac{A_0(Q)}{\pi} \frac{\Gamma_T(Q)}{\omega^2 + [\Gamma_T(Q)]^2} + \frac{1 - A_0(Q)}{\pi} \frac{\Gamma_2(Q)}{\omega^2 + [\Gamma_2(Q)]^2} \right] + bg \quad (4.1)$$

mit $\Gamma_2(Q) = \Gamma_T(Q) + \Gamma_i(Q)$. Die erste beschreibt die translatorische Diffusion des Gesamtmoleküls (Γ_T) und die zweite berücksichtigt lokale Molekülbewegungen wie die Rotation von Molekülseitengruppen oder die Molekülrotation. $F(Q)$ ist ein Skalierungsfaktor, der den Debye-Waller-Faktor enthält und $A_0(Q)$ ist der EISF.

Die Halbwertsbreiten Γ_T der ersten Lorentzfunktion zeigten eine Q^2 -Abhängigkeit, die in Abb. 4.3 (links) dargestellt ist. Die Diffusionskoeffizienten wurden aus den Anstiegen berechnet und sind in Abb. 4.4 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten von reinem und nanodispersiertem Q_{10} sind sehr ähnlich bzw. innerhalb der Fehler gleich, was aufgrund der gleichen QENS-Spektrenform auch erwartet wurde.

Die Halbwertsbreiten Γ_i der zweiten Lorentzfunktion hatten eine geringe Q -Abhängigkeit wie in Abb. 4.3 (rechts) dargestellt. Ein Untergrund bg wurde mitgefittet, der jedoch unphysikalisch hoch war und mit zunehmendem Q anstieg (0.02 meV bei $Q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. 0.14 meV bei $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$). Ohne diese dritte Komponente konnten die Daten nicht gefittet werden. Das zeigt bereits die Unzulänglichkeit dieser „modellfreien“ Streufunktion, die die komplexe Dynamik des flüssigen bzw. unterkühlten Q_{10} beschreiben soll.

Die Analyse der QENS-Spektren mit einem Modell, das die Überlagerung von langreichweitiger Diffusion mit isotroper Rotationsdiffusion annimmt, ergab, dass der einzig konstante und reproduzierbare Parameter die Linienbreite der ersten Lorentzfunktion, d. h. der Diffusionskoeffizient, war. Für die anderen Parameter wurden keine sinnvollen Ergebnisse erhalten: so zeigte der Rotationsdiffusionskoeffizient eine unphysikalische Q -Abhängigkeit. Offensichtlich mangelt es an einem qualitativen Verständnis der Q_{10} -Dynamik. Deswegen wurden spezielle Messungen durchgeführt, um lokale Bewegungen wie die Methylgruppenrotation im Q_{10} genauer zu untersuchen, um eine Streufunktion aufzustellen, die die Q_{10} -Dynamik prinzipiell verstehen lässt. Diese Experimente werden im Abschnitt 4.4 beschrieben und diskutiert.

Um die auf extrem kurzer Zeitskala (ps-Bereich) gemessenen TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten mit dem makroskopischen langreichweitigen Diffusionskoeffizienten ver-

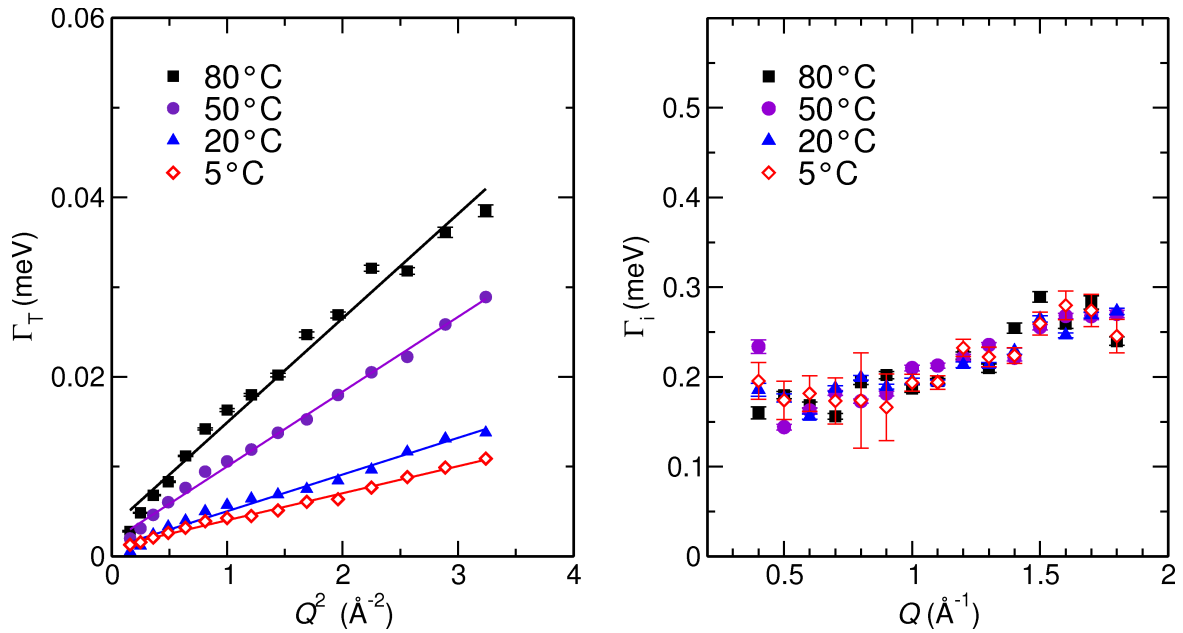


Abbildung 4.3: Halbwertsbreiten Γ_T als Funktion von Q^2 (links) sowie die Halbwertsbreiten Γ_i als Funktion von Q (rechts) von nanodispersiertem Q_{10} bei vier Temperaturen. Die Daten wurden mit dem Modell Gl. (4.1) ermittelt.

gleiches zu können, wurden PFG-NMR-Diffusionsmessungen mit *reinem* Q_{10} durchgeführt. Exemplarisch ist eine erhaltene Echoabfallkurve, aus der die Diffusionskoeffizienten bestimmt wurden, für Q_{10} bei 50°C in Abb. 4.4 (links) dargestellt. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen TOF-QENS- und PFG-NMR-Messungen zeigt Abb. 4.4 (rechts).

Da die PFG-NMR-Messungen mit reinem Q_{10} durchgeführt worden sind, konnte aufgrund der Kristallisation des Bulk- Q_{10} kein Diffusionskoeffizient bei 5°C bestimmt werden.

Es ist offensichtlich, dass es große Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten, die mittels TOF-QENS bzw. PFG-NMR ermittelt wurden, gibt. Die TOF-QENS Diffusionskoeffizienten liegen zum Teil mehr als eine Größenordnung über denen der PFG-NMR-Werte.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Q_{10} kann für beide Messmethoden mit einer Arrheniusgleichung $D = D_0 \exp(-E_A/RT)$ mit der Aktivierungsenergie E_A , der allgemeinen Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T und dem präexponentiellen Faktor D_0 beschrieben werden. Die scheinbare Aktivierungsenergie E_A ist ein Maß für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Sie kann

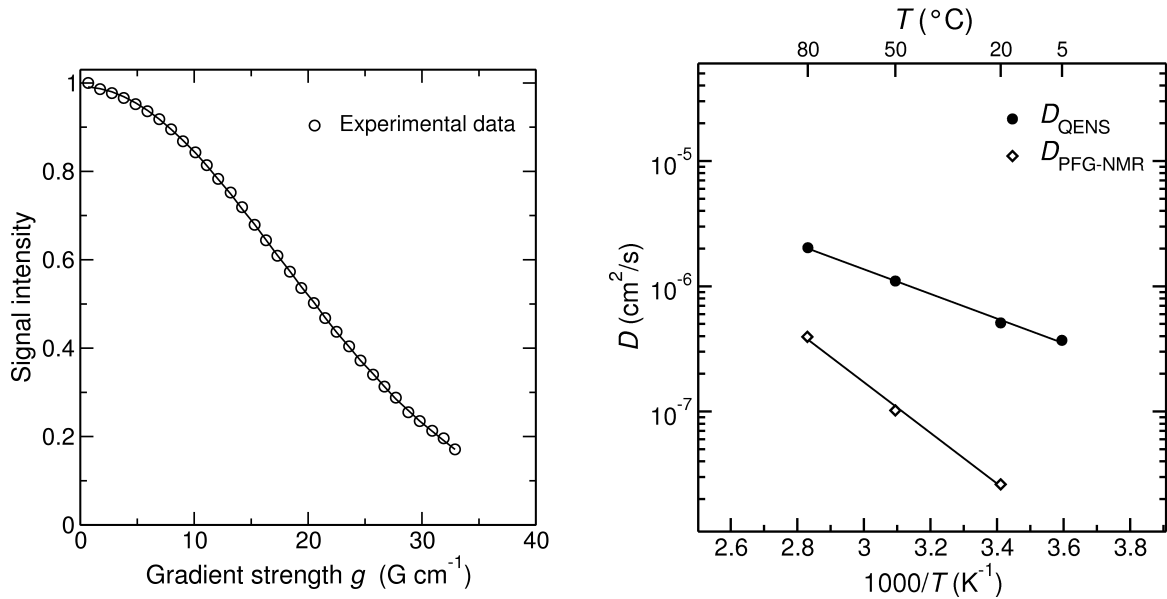


Abbildung 4.4: Links: Abnahme der Spin-Echo-Intensität bei dem PFG-NMR-Diffusionsexperiment mit reinem Q_{10} bei $50^{\circ}C$. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit Gl. (3.1), der einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1 \times 10^{-7}$ cm^2/s ergab. Rechts: Arrheniusplot der Diffusionskoeffizienten von Q_{10} bestimmt mit QENS und PFG-NMR. Die Unterschiede der Diffusionskoeffizienten und der Aktivierungsenergien sind deutlich erkennbar.

verstanden werden als die Summe der Energie, die erforderlich ist, um ein „Loch“ zu bilden, in das das Molekül diffundieren kann und der Energie, um das Molekül vom Kraftfeld seiner nächsten Nachbarn in das „Loch“ zu transferieren [79].

Die berechnete Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess von Q_{10} ($E_A = 38.7 \pm 2.0$ kJ/mol) aus den PFG-NMR-Messungen ist vergleichbar mit einem PFG-NMR-Ergebnis ($E_A = 33 \pm 0.8$ kJ/mol) für ein Oligoisoprenederivat [3], das dem Q_{10} strukturell sehr ähnelt. Dagegen ist der entsprechende Wert aus den QENS-Messungen $E_A = 17.7 \pm 0.8$ kJ/mol erheblich kleiner.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich QENS gut für die Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten in Nanotropfen eignet, wohingegen andere Methoden wie die PFG-NMR nicht verwendet werden können. Jedoch gibt es große Unterschiede zwischen den TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten von Q_{10} (Tropfen/Bulk) mit den Diffusionskoeffizienten, die mittels PFG-NMR ermittelt wurden.

Um die Ursache für diese Diskrepanzen herauszufinden und damit, ob gegebenenfalls gerade das Q₁₀-Molekül eine Sonderstellung bezüglich seines Diffusionsverhaltens einnimmt, wurde eine systematische QENS-Studie mit einer Serie unterschiedlicher mittelkettiger *n*-Alkane durchgeführt. Sie wird im folgenden Kapitel beschrieben und diskutiert.

4.2 QENS-Messungen von flüssigen *n*-Alkanen

Die Substanzklasse der *n*-Alkane repräsentiert die einfachste Art von langgestreckten organischen Molekülen. Ihre Wiederholungseinheit, die Methylengruppe $-\text{CH}_2-$, ist ein struktureller Baustein vieler pharmazeutisch und biochemisch relevanter Verbindungen, z. B. Emulgatoren wie Phospholipide oder Fette wie Triglyceride. Weiterhin ist Dynamik von mittelkettigen Kohlenwasserstoffketten für die Untersuchungen von Lipidmolekülen (z. B. Lipidmembranen [80–82]) und Proteinseitenketten [83] von wesentlicher Bedeutung.

Die Kohlenwasserstoffketten der Phospholipidmoleküle in einem Bilayer zeigen eine Kurzzeitdynamik, die der von flüssigen Alkanen sehr ähnlich ist. Im Gegensatz dazu ist die laterale Diffusion der Moleküle im Bilayer signifikant langsamer als die langreichweitige Diffusion von Alkanen ähnlicher Molekülgröße [80]. Dieser Unterschied ist auf die starke Wechselwirkung der polaren Kopfgruppen der Membranlipide zurückzuführen.

Die Dynamik der Polymere wie Polyethylen, besonders Bulkdifusion und Transport der Polymere in Schmelzen und Lösungen, sind bereits mittels unterschiedlicher Techniken wie NMR und Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie gut untersucht [37, 84, 85] und entsprechende Modelle wie das Rouse- und Reptationsmodell [1, 86] wurden entwickelt. Jedoch gibt es bislang fast keine QENS-Messungen von kurz- und mittelkettigen *n*-Alkanen. Diese beschränken sich auf TOF-QENS-Diffusionsexperimente von *n*-Butan [87], *n*-Pentan [88] und *n*-Heptan [89]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind jedoch nicht konsistent. So sind die mit PFG-NMR bestimmten Diffusionskoeffizienten für Heptan größer als die TOF-QENS-Werte [90, 91]. Für Pentan wiederum sind die TOF-QENS-Werte größer als die PFG-NMR-Diffusionskoeffizienten. QENS-Messungen auf einer erweiterten Zeitskala mit einem Rückstreuспекrometer bestätigten jedoch den PFG-NMR-Diffusionskoeffizienten von Hexadecan [92].

Einen ersten Ansatz, den langreichweiten Schwerpunktsdiffusionskoeffizienten aus TOF-QENS-Messungen von Polymeren zu ermitteln, zeigte Zanotti et al. [93]. Jedoch ist diese Strategie auf kurz- und mittelkettige Moleküle nicht anwendbar, da sie nicht ohne die Berücksichtigung von aufwändigen Korrekturtermen [9] als Gaußketten beschrieben werden können. Dies wurde durch MD-Simulationen gezeigt [2–8].

Das Ziel eigener TOF-QENS-Neutronenstreuexperimente an mittelkettigen *n*-Alkanen ist es, den Einfluss der Kettenlänge auf den Diffusionsmechanismus zu bestimmen. Im folgenden Kapitel werden experimentelle Daten für Diffusionskoeffizienten und entsprechende Aktivierungsenergien von elf mittelkettigen *n*-Alkanen und die Konsequenzen für den Diffusionsmechanismus solcher mittelkettigen Moleküle diskutiert.

Die Messungen mit den Alkanen Octan (C_8H_{18}), Decan ($C_{10}H_{22}$), Dodecan ($C_{12}H_{26}$), Hexadecan ($C_{16}H_{34}$), Eicosan ($C_{20}H_{42}$), Tetracosan ($C_{24}H_{50}$), Hexacosan ($C_{26}H_{54}$), Triacontan ($C_{30}H_{62}$), Dotriacontan ($C_{32}H_{66}$), Tetratetracontan ($C_{44}H_{90}$) und Tetrapentacontan ($C_{54}H_{110}$) wurden am TOFTOF durchgeführt. Hexadecan (20–70 °C), Tetracosan (55–85 °C), Dotriacontan (75–90 °C) und Tetratetracontan (90–100 °C) wurden mit einer Instrumentauflösung von etwa 35 μeV (FWHM, Choppergeschwindigkeit $\nu_c = 16\,000$ rpm, Wellenlänge $\lambda_i = 6$ Å, Ratio 5) gemessen. Alle anderen Messungen wurden, wie im Abschnitt 3.9.1 beschrieben, mit einer Instrumentauflösung von etwa 60 μeV (FWHM) durchgeführt.

Der Fitbereich umfasste Energieüberträge von $[-1\text{ meV}, 1\text{ meV}]$, außer für *n*-Octan (70 °C, 90 °C, 110 °C) und *n*-Dodecan (130 °C, 150 °C). Hier wurde er aufgrund der schnelleren Diffusion und der damit verbundenen größeren Verbreiterung der elastischen Linie auf den Bereich $[-1.5\text{ meV}, 1.5\text{ meV}]$ erweitert. Für die Analyse der Spektren in der Zeitdomäne wurde der Fitbereich auf $[0\text{ ps}, 40\text{ ps}]$ festgesetzt.

Die untersuchten elf *n*-Alkane von C_8H_{18} bis $C_{54}H_{110}$ sind kurz genug, um weit weg vom Rouse-Regime zu sein. Der Übergang zu einer Gaußkettenstatistik liegt bei *n*-Alkanen mit mehr als 100 Kohlenstoffatomen [4, 6, 94]. Es wird später auch gezeigt, dass die TOF-QENS-Daten nicht zufriedenstellend mit einem Modell der Rouse-Dynamik beschrieben werden können. Weiterhin ist aus MD-Simulationen bekannt, dass mittelkettige *n*-Alkane für alle simulierten Zeiten hauptsächlich in gestreckter Konformation vorliegen und somit keine Hinweise auf eine vorliegende Gaußkettenstatistik liefern [95, 96]. Eigene MD-Simulationen in der Arbeitsgruppe, die T. Unruh durchführte, bestätigen dies [96].

4.2.1 Auswertung im Frequenzraum

Die Datenauswertung wurde zunächst ebenfalls mit der Modellfunktion Gl. (4.1) durchgeführt. Ein Untergrund bg wurde nicht mitgefittet. Eine Spektrenauswahl von sechs n -Alkanen mit den entsprechenden Fits zeigt Abb. 4.5. Die erste Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite Γ_T ist blau eingezeichnet, die zweite Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite $\Gamma_2(Q) = \Gamma_T(Q) + \Gamma_i(Q)$ ist grün dargestellt. Die Spektren aller untersuchten n -Alkane konnten mit diesem Modell sehr gut beschrieben werden.

Analog zum Q_{10} zeigten auch hier die Halbwertsbreiten der ersten Lorentzfunktion für *alle* untersuchten Alkane eine Q^2 -Abhängigkeit. Die entsprechenden Daten sind exemplarisch für drei Alkane in Abb. 4.6 dargestellt. Aus den Anstiegen wurden die jeweiligen Diffusionskoeffizienten berechnet. Im Falle einer Rouse-Dynamik würde man eine Q^4 -Abhängigkeit der Halbwertsbreiten erwarten, welche aber in keinem Fall beobachtet wurde.

Abweichungen vom Q^2 -Verhalten der Halbwertsbreiten werden in einem HWHM/Q^2 vs. Q Plot besser sichtbar. Diese Art der Darstellung ist für die drei n -Alkane in Abb. 4.7 gezeigt. Wird die y -Skala durch $10^4 \hbar = 6582 \text{ meV} \cdot \text{ps}$ dividiert, erhält man den Diffusionskoeffizienten in der gebräuchlichen Einheit cm^2/s . Obwohl der Quotient HWHM/Q^2 weitgehend Q -unabhängig ist, zeigen sich insbesondere bei länger-kettigen Alkanen systematische Abweichungen. So nimmt HWHM/Q^2 und folglich der scheinbare Diffusionskoeffizient mit kleiner werdendem Q (für $Q \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) ab.

Für einen direkten Vergleich sind alle im Rahmen dieser Arbeit an Alkanen gemessenen TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten mit den entsprechenden PFG-NMR-Werten aus [2] in Arrheniusplots dargestellt (Abb. 4.8).

Mit zunehmender Kettenlänge der Alkane werden die Unterschiede zwischen TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten und den jeweiligen PFG-NMR-Werten immer größer. Diesen Trend sieht man noch deutlicher in einer doppeltlogarithmischen Auftragung der bei gleicher Temperatur gemessenen Diffusionskoeffizienten für die unterschiedlichen n -Alkane wie in Abb. 4.9 für eine Temperatur von 110°C dargestellt ist. Im Gegensatz zu den PFG-NMR-Werten zeigen die TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten ein asymptotisches Verhalten mit zunehmender Kettenlänge.

Im folgenden werden noch die anderen Parameter des Modells Gl. (4.1), die Halbwertsbreite Γ_i und $A_0(Q)$, diskutiert. Die Halbwertsbreite Γ_i , die lokale Bewegungen beschreibt, ist für drei unterschiedlich lange n -Alkane bei 110°C als Funktion von Q

4.2 QENS-Messungen von flüssigen n -Alkanen

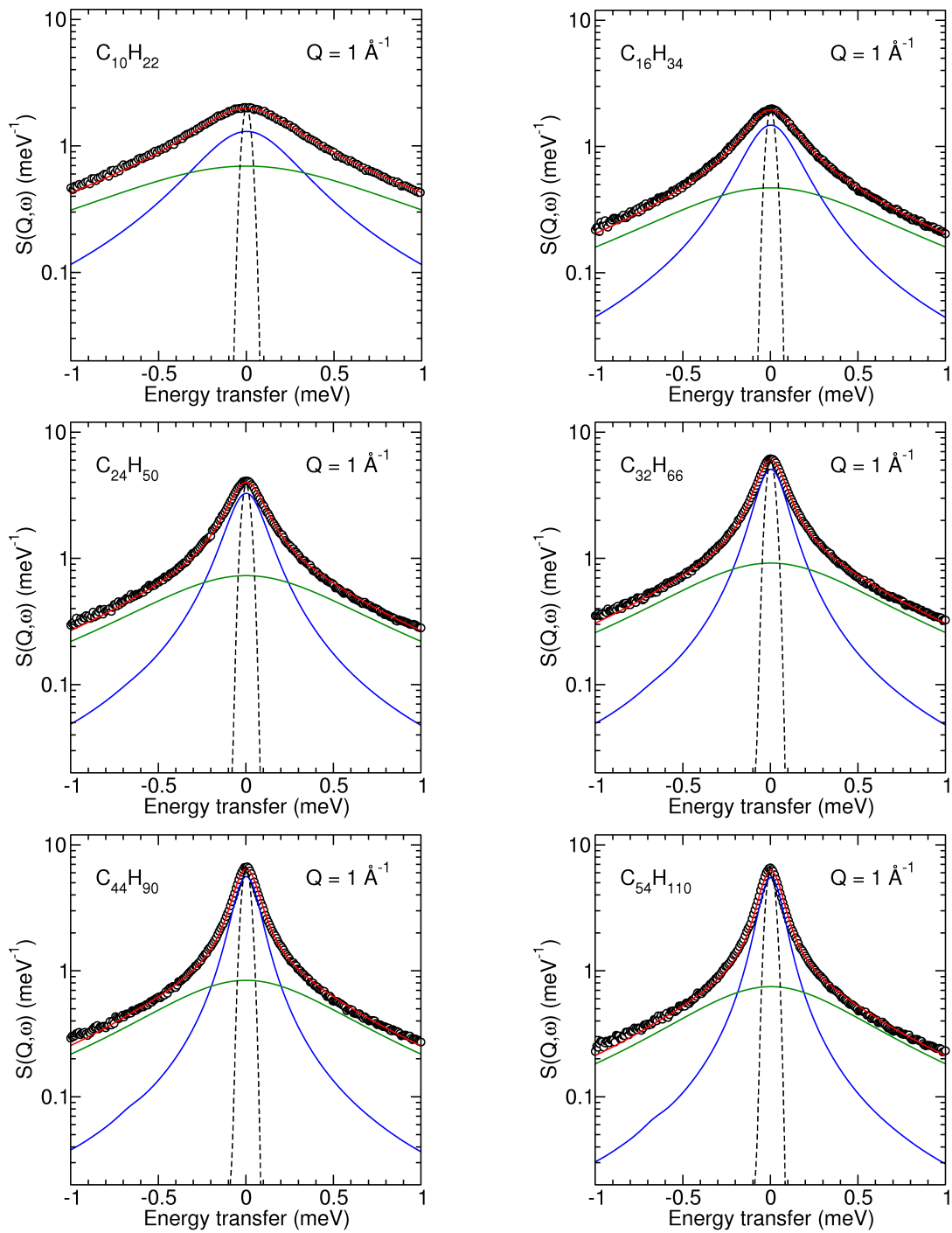


Abbildung 4.5: QENS-Spektren von sechs n -Alkanen bei 110°C . Die Daten wurden mit einer Summe von zwei Lorentzfunktionen gefittet [Gl. (4.1)], die blau bzw. grün eingezeichnet sind. Die Auflösungsfunktion ist gestrichelt dargestellt.

4.2 QENS-Messungen von flüssigen n -Alkanen

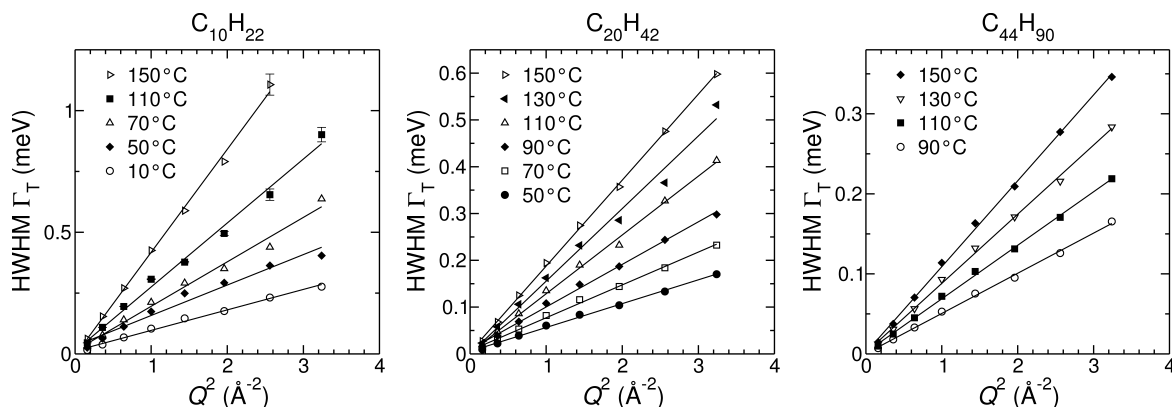


Abbildung 4.6: Ermittelte Halbwertsbreiten Γ_T aus Modell Gl. (4.1) als Funktion von Q^2 für drei n -Alkane bei verschiedenen Temperaturen.

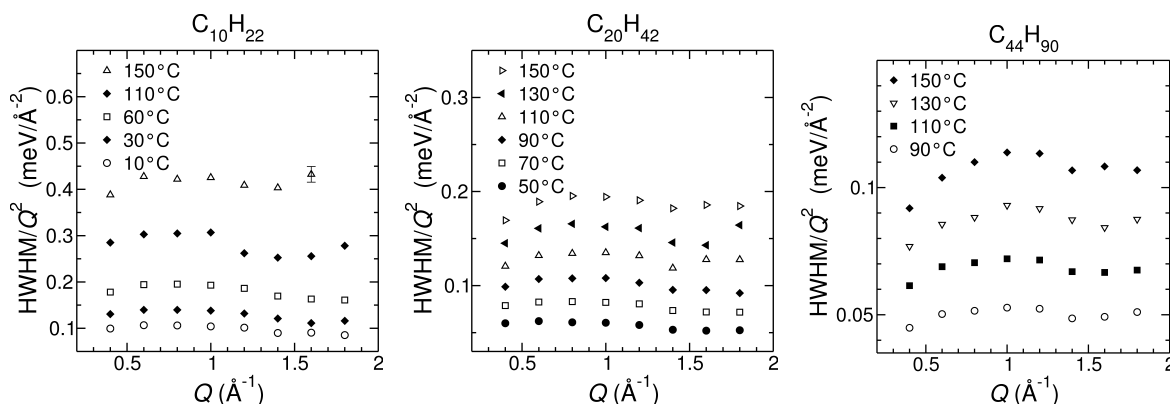


Abbildung 4.7: Halbwertsbreiten Γ_T aus Gl. (4.1) dividiert durch Q^2 versus Q für drei Alkane bei unterschiedlichen Temperaturen. Das Verhältnis entspricht einem Diffusionskoeffizienten und sollte Q -unabhängig sein, was für kurzkettinge n -Alkane wie n -Decan erfüllt ist. Für längere n -Alkane (z. B. $C_{44}H_{90}$) findet man eine merkliche Q -Abhängigkeit bei kleinen Q -Werten.

in Abb. 4.10 (links) gezeigt. Eine merkliche Q -Abhängigkeit von Γ_i ist festzustellen. Die Halbwertsbreiten für die unterschiedlichen Alkanketten sind jedoch sehr ähnlich. Die Dynamik der internen Bewegungen, die Γ_i repräsentiert, ist somit unabhängig von der Alkanlänge. Dieses Ergebnis wird von MD-Simulationen [95] gestützt. Die Autoren zeigten, dass die Isomerisierungsrate (Konformationsänderung) der Alkane unabhängig von der Kettenlänge ist. Dies impliziert, so schlussfolgern sie weiter, dass ein signifi-

4.2 QENS-Messungen von flüssigen *n*-Alkanen

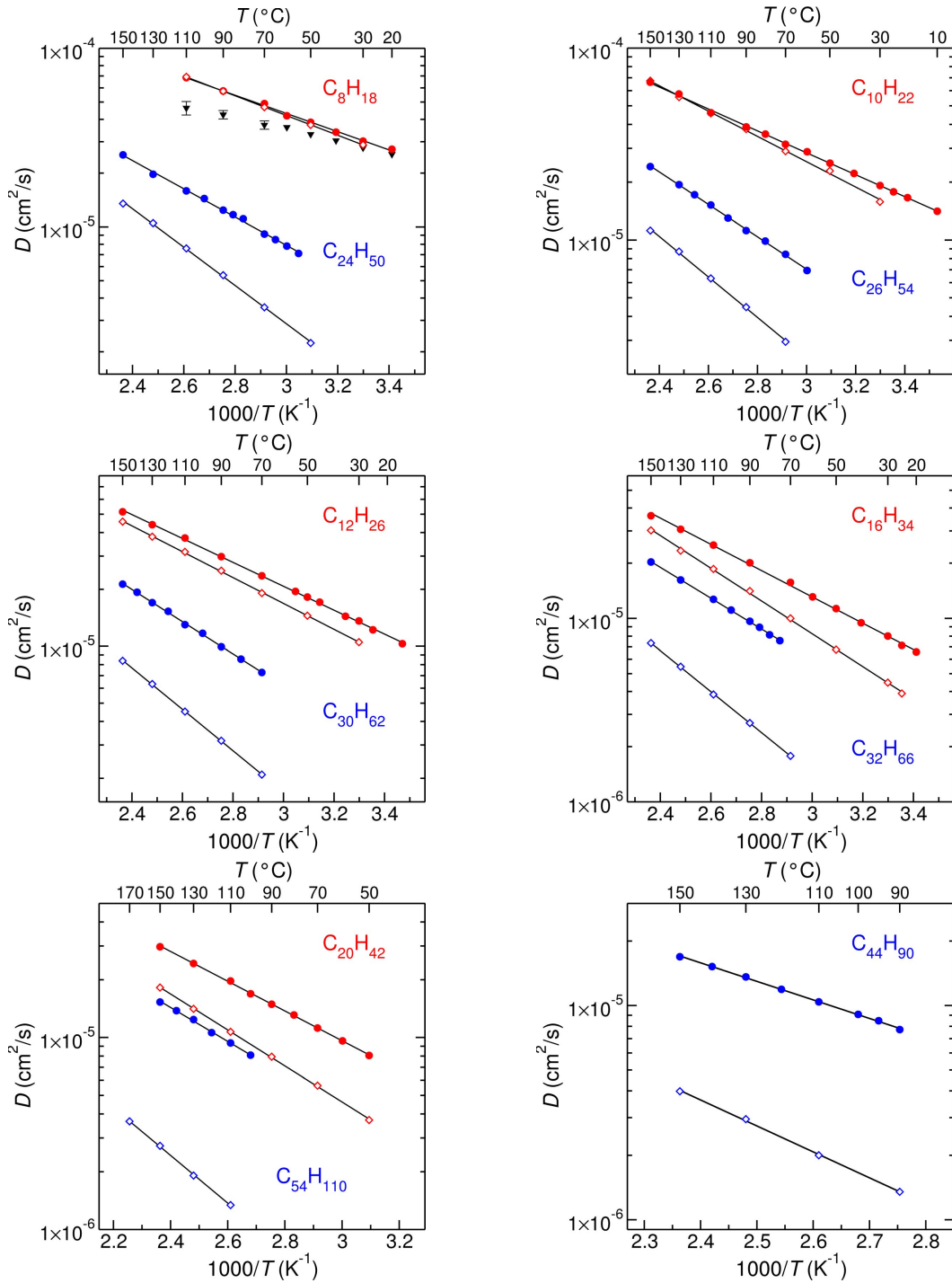


Abbildung 4.8: Arrheniusplots der TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten (●) aller gemessenen *n*-Alkane im Vergleich mit PFG-NMR-Werten (◊) [2]. Die TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten wurden mit Modell Gl. (4.1) ermittelt. Die schwarzen Dreiecke im Plot oben links sind Diffusionskoeffizienten für *n*-Octan, die mittels Zeitdomänenanalyse Gl. (4.6) erhalten wurden.

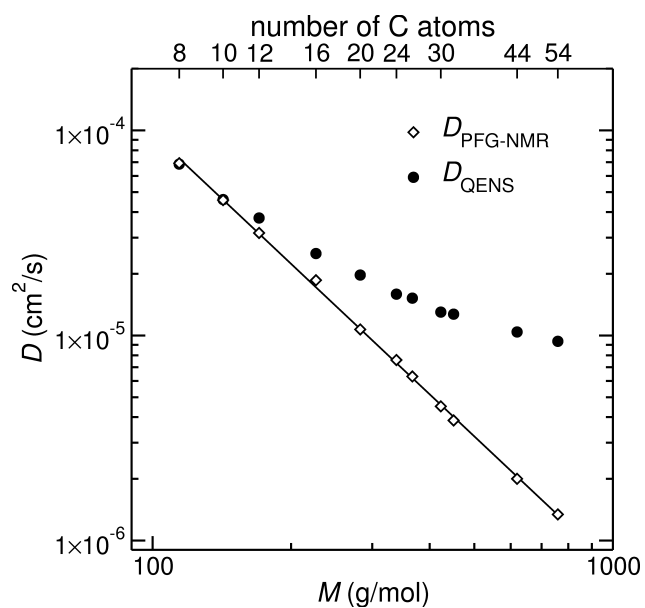


Abbildung 4.9: TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten der *n*-Alkane bei 110 °C als Funktion der Molmasse im Vergleich mit PFG-NMR-Werten aus [2].

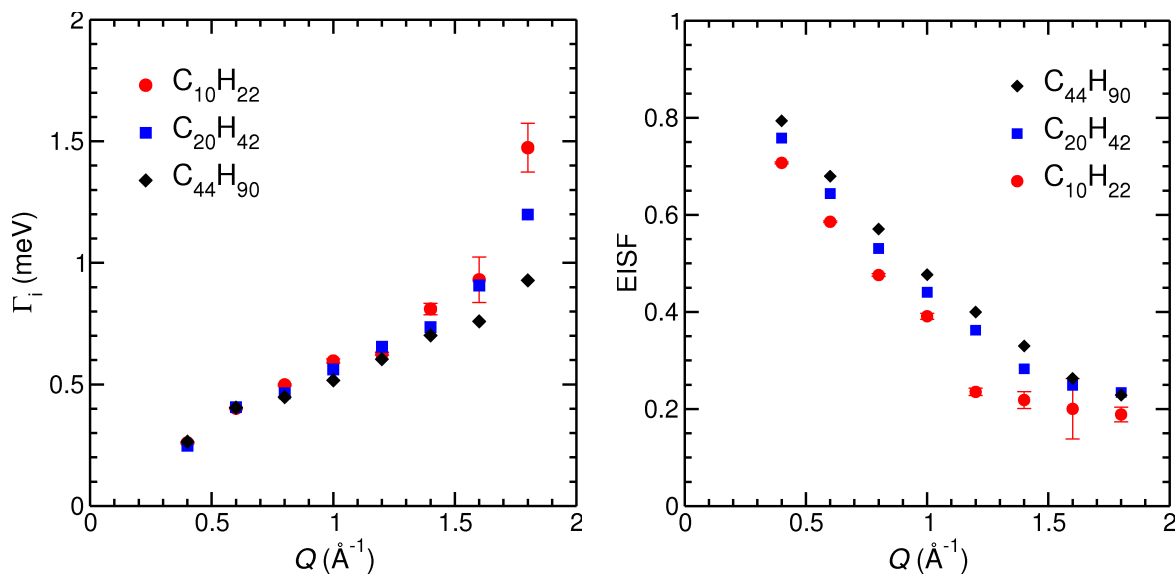


Abbildung 4.10: Ermittelte Halbwertsbreiten Γ_i (links) und EISF $A_0(Q)$ (rechts) mit dem Modell Gl. (4.1) für drei unterschiedlich lange *n*-Alkane bei 110 °C.

Tabelle 4.1: Mittels unterschiedlicher Modelle erhaltene Diffusionskoeffizienten für $C_{32}H_{66}$ für ausgewählte Temperaturen.

Temperatur (°C)	Diffusionskoeffizient D (10^{-6} cm ² /s)			
	$S_{(4.1)}(Q, \omega)$	$S_{(4.2)}(Q, \omega)$	$S_{(4.3)}(Q, \omega)$	$I_{(4.6)}(Q, t)$
75	7.56 ± 0.02	7.36 ± 0.02	7.28 ± 0.02	6.4 ± 0.1
90	9.64 ± 0.02	9.41 ± 0.02	9.30 ± 0.02	9.5 ± 0.2
110	12.70 ± 0.1	12.39 ± 0.02	12.26 ± 0.02	12.3 ± 0.7
130	16.20 ± 0.1	15.78 ± 0.02	15.60 ± 0.02	16.6 ± 0.8
150	20.30 ± 0.1	19.64 ± 0.02	19.41 ± 0.02	20.8 ± 0.7

kanter Anteil lokaler Dynamik in einem flüssigen Alkan sich unter den Alkanen nicht ändert.

Für die gleichen Alkane ist die dazugehörige Amplitude der ersten Lorentzfunktion $A_0(Q)$, die den EISF repräsentiert, in Abb. 4.10 (rechts) dargestellt. Sie zeigen eine Abhängigkeit der Kettenlänge: der EISF fällt mit zunehmender Alkanlänge etwas langsamer ab. Das heißt, dass bei kurzen Ketten die räumliche Korrelation schneller abnimmt. Ursache könnten größere Bewegungsradien oder die erhöhte Mobilität der kurz-kettigen Alkane sein.

Die bisherigen Ergebnisse basieren auf der Streufunktion Gl. (4.1), der kein konkretes Struktur- und Diffusionsmodell zugrunde liegt („modellfrei“). Es wurde daher versucht, ein mikroskopisches Diffusionsmodell in Anlehnung an die in [33] vorgeschlagenen Superpositionen von unabhängigen Einzelbewegungen zu entwickeln. Nimmt man an, dass die Diffusionsbewegungen der Alkanmoleküle im wesentlichen durch eine langreichweitige Diffusion und eine davon unabhängige isotrope Rotationsbewegung beschrieben werden kann, ergibt sich folgende Streufunktion:

$$S_{(4.2)}(Q, \omega) = S_{(2.15)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.16)}(Q, \omega). \quad (4.2)$$

Wie man den in Tab. 4.1 angegebenen Werten entnehmen kann, liefert auch dieses Modell keine signifikant anderen Diffusionskoeffizienten als der oben beschriebene „modellfreie“ Ansatz.

Die anderen Fitparameter des Modells, der Rotationsradius a sowie die Linienverbreiterung infolge Rotationsdiffusion D_r , sind in der Abb. 4.11 für drei Alkane dargestellt. Beide Parameter sind Q -abhängig. Die Radien werden mit zunehmendem Q

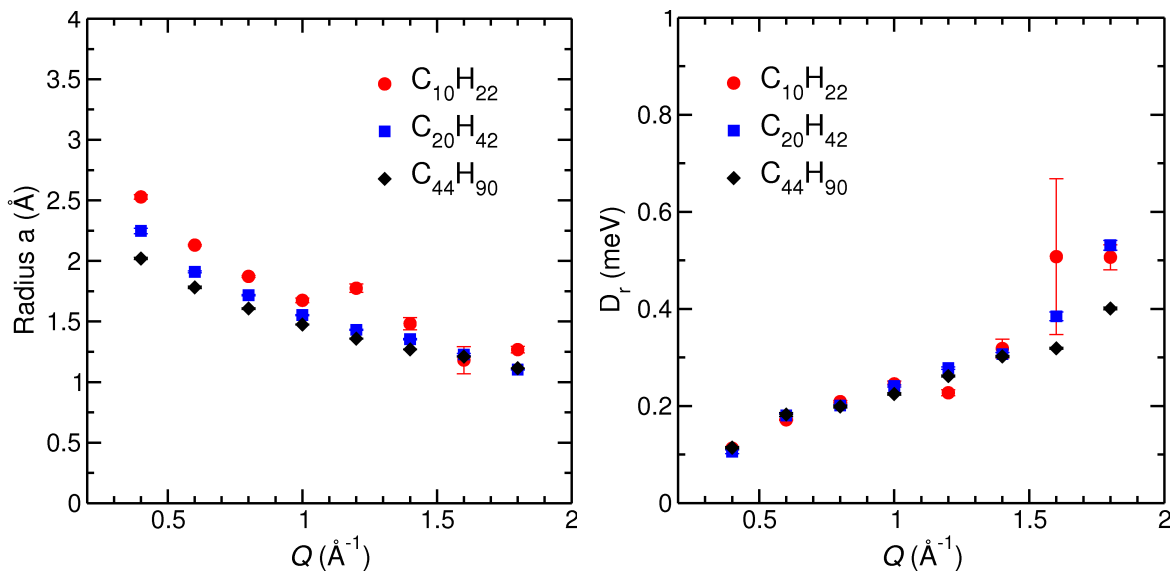


Abbildung 4.11: Ermittelte Radien a (links) und Halbwertsbreiten D_r (rechts) mit dem Modell Gl. (4.2) für drei unterschiedlich lange n -Alkane bei 110°C .

kleiner, wohingegen D_r mit Q leicht ansteigt. Der Rotationsdiffusionskoeffizient D_r sollte jedoch unabhängig von Q sein. Die aus den Fits ermittelten Radien sind viel kleiner als die entsprechenden Gyrationradien [4] und folglich schwer zu interpretieren. Deutliche Unterschiede in den Zahlenwerten beider Parameter bei Betrachtung der unterschiedlichen Kettenlängen sind nicht festzustellen.

Ein weiteres Modell basiert auf der Annahme, dass die Alkane neben ihrer Schwerpunktdiffusion eine Faltungs-/Entfaltungsbewegung und gleichzeitig eine Molekülrotation durchführen. Es wird also eine Konformationsänderung des Alkans ohne eine Schwerpunktbewegung des Moleküls einschließlich Molekülrotation um alle drei Achsen im Raum betrachtet, die eine lokale Bewegung darstellt, welche zur quasielastischen Streuintensität beiträgt. Die angesprochene Bewegung der Moleküle wurde näherungsweise durch eine Überlagerung von langreichweitiger Diffusion und der Diffusion in einer Kugel [34], die den Faltungs-/Entfaltungprozess reflektiert, beschrieben werden:

$$S_{(4.3)}(Q, \omega) = S_{(2.15)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.18)}(Q, \omega). \quad (4.3)$$

Fixiert man beim Fitten den Radius der Kugel mit geeigneten Gyrationradien [4], erhält man nur Fits von schlechter Qualität wie der Abb. 4.12 zu entnehmen ist. Lässt

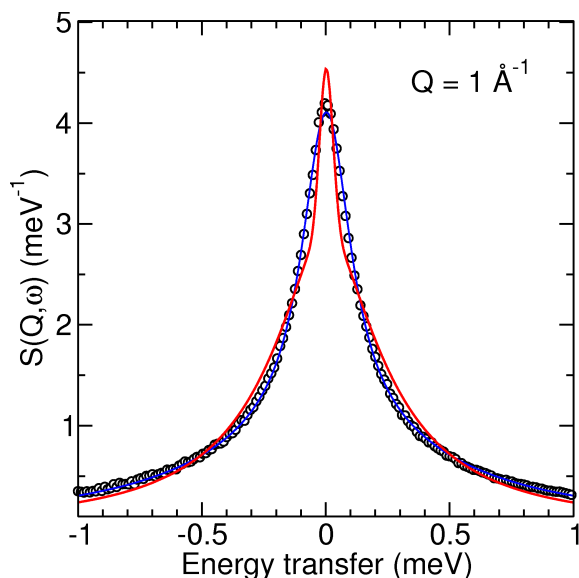


Abbildung 4.12: QENS-Spektrum von $C_{44}H_{90}$ bei 150 °C gefittet mit dem Modell Gl. (4.3). Fixiert man den Radius der Kugel a auf den in [4] angegebenen Gyrationradius von 10.2 Å , erhält man als beste Beschreibung der Daten den rot dargestellten Fit. Wird der Radius hingegen mitgefitet, ist die beste Anpassung die blau dargestellte Kurve, wobei als Fitparameter ein Radius $a = 2.1\text{ Å}$ erhalten wurde.

man den Radius hingegen frei, dann werden die Daten zwar sehr gut beschrieben, jedoch sind die Radien im Bereich von 1.4 Å bis 3 Å , je nach Alkan und Q -Wert. Unabhängig von den physikalisch wenig sinnvollen gefundenen Radien, findet man wieder, dass die mit Modell Gl. (4.3) erhaltenen Diffusionskoeffizienten denen sehr ähnlich sind, die mit den Streufunktionen $S_{(4.1)}(Q, \omega)$ bzw. $S_{(4.2)}(Q, \omega)$ erhalten wurden (vgl. Tabelle 4.1). Das ist jedoch aufgrund des ähnlichen Charakters von $S_{(4.3)}(Q, \omega)$ und $S_{(4.2)}(Q, \omega)$ nicht weiter verwunderlich: eine Lorentzfunktion für die langreichweitige Diffusion und eine Summe von Lorentzfunktionen, die die lokale Bewegungen beschreibt. Weiterhin findet man keine Unterschiede in der Fitqualität der jeweiligen Modelle wie exemplarisch in Abb. 4.13 demonstriert ist.

Es ist festzuhalten, dass der TOF-QENS-Diffusionskoeffizient unabhängig vom benutzten Modell für die Beschreibung der lokalen Bewegungen reproduziert werden kann. Versucht man lokale Bewegungen mit großen Amplituden im Modell $S_{(4.3)}(Q, \omega)$ einzuführen, dann ist das Modell nicht in der Lage, die Daten zu fitten.

Nimmt man an, dass langgestreckte Moleküle entlang ihrer langen Achse schneller diffundieren als senkrecht zu ihr und dass die Neutronen aufgrund der kurzen Zeit- und Längenskala der TOF-QENS-Methode nur die anisotrope Diffusion beobachten (z. B. D_z), dann würde der isotrope Mittelwert von D gemäß $D_{\text{iso}} = 1/3(D_x + D_y + D_z)$ zu einem Diffusionskoeffizienten führen, der nicht größer als einen Faktor 3 in Bezug auf den PFG-NMR-Wert sein dürfte. Jedoch sind die gefundenen Unterschiede signifikant

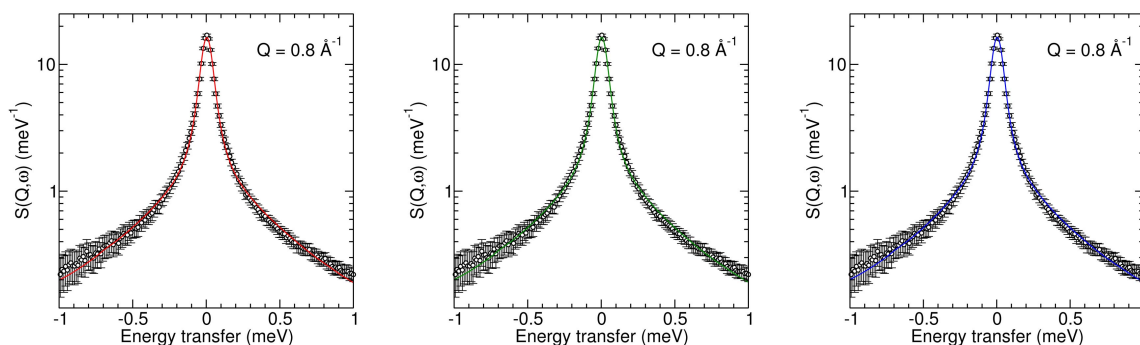


Abbildung 4.13: QENS-Spektren von $C_{32}H_{66}$ bei 75 °C (Kreise mit Fehlerbalken). Die besten Fits mit den Streufunktionen Gl. (4.1) (links), Gl. (4.2) (Mitte) bzw. Gl. (4.3) (rechts) sind als Linien eingezeichnet.

größer und auch MD-Simulationen zeigten keinen Hinweis auf eine Anisotropie des Diffusionsmechanismus [96].

Als eine mögliche Erklärung für die beobachteten großen „Kurzzeit“-Diffusionskoeffizienten nehmen wir an, dass neben den schnellen lokalen Bewegungen (CH_3 -Gruppenrotation, CH_2 -Gruppen-Taumelbewegung) sich die ganze Kette in alle drei Raumrichtungen zwischen ihren Nachbarketten ziemlich schnell bewegen kann. Dieses „Rattling“ des Moleküls nimmt auf einer leicht erweiterten Zeitskala zu; besonders das mean square displacement (msd) der CH_3 - und CH_2 -Gruppen an den Enden der Ketten. Erweitert man die Zeitskala etwas mehr, dann beginnen die Moleküle um ihre Achsen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten zu rotieren. Nur für noch größere Zeiten zeigt die Schwerpunktsdiffusion ein FICKSches Verhalten. Dieser „Kurzzeit“-Diffusionsmechanismus wurde aus MD-Simulationen abgeleitet [96]. In Abb. 4.14 wird dieser Mechanismus grafisch veranschaulicht.

Wie später im Abschnitt 4.2.4 noch diskutiert wird, zeigt der ermittelte Diffusionskoeffizient aus inkohärenten Messungen eine Zeitabhängigkeit. Diese Zeitabhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten, bestimmt aus der ersten Lorentzfunktion in Gl. (4.1), kann wie folgt interpretiert werden: die Bewegung mit der größten Amplitude bestimmt die dominierende quasielastische Verbreiterung der elastischen Linie, die ein Q^2 -Verhalten zeigt. Solange diese Bewegung nicht der wahre langreichweitige Diffusionsprozess ist, sieht man sie auf einer längeren Zeitskala als lokale Bewegung. Mit anderen Worten: Lokale Bewegungen tragen zur Halbwertsbreite der ersten Lorentzfunktion bei. Diese schnellen Bewegungen erscheinen aber auch in der zweiten

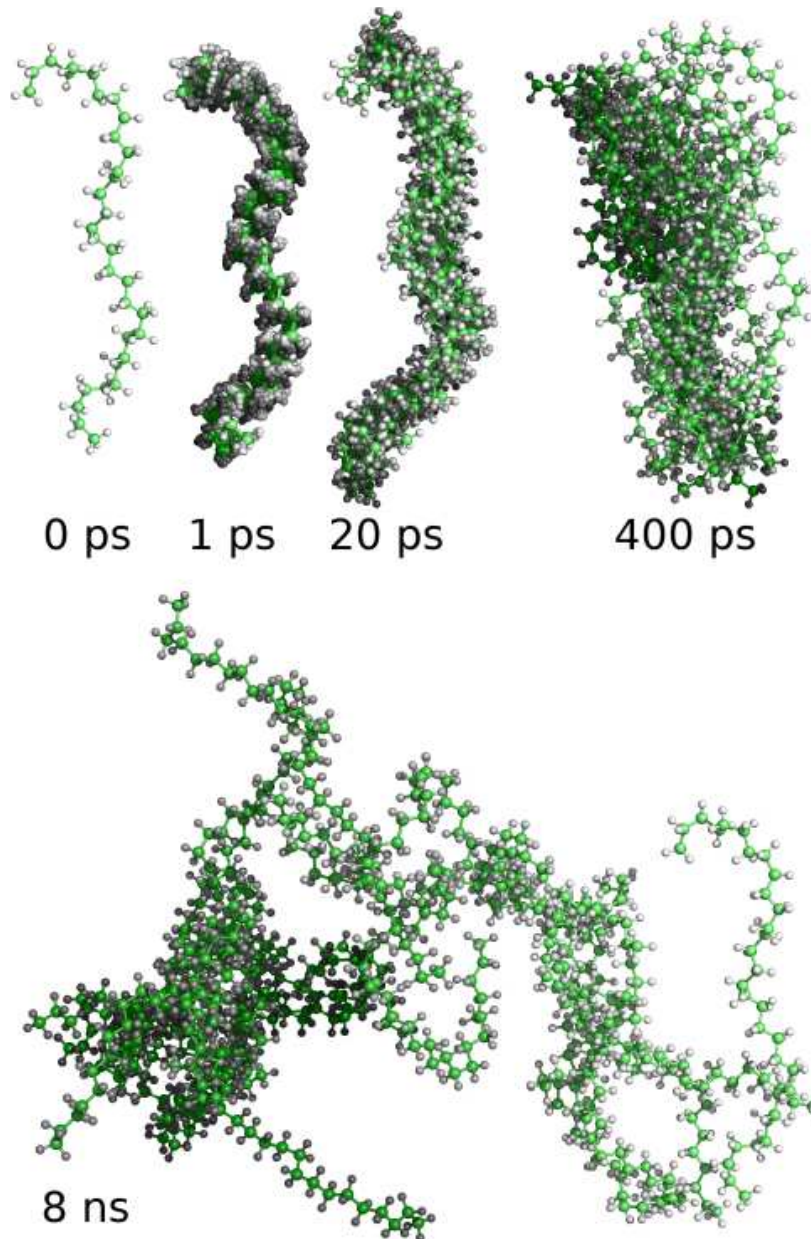


Abbildung 4.14: Trajektorie eines $C_{32}H_{66}$ -Moleküls abgeleitet aus OPLS all-atom MD-Simulationen auf unterschiedlichen Zeitskalen. Die Gleichgewichtskonformation (Startkonformation) des Moleküls ist mit „0 ps“ gekennzeichnet. Jede der nachfolgenden Grafiken bei den vier Zeiten von 1 ps bis 8 ns zeigt 20 unterschiedliche zeitlich äquidistante Molekülzustände im jeweiligen Zeitbereich. Die zeitliche Ortsveränderung des Moleküls wird durch eine kontinuierliche Zunahme der Farbintensität des Moleküls als Funktion der Zeit veranschaulicht. So bewegt sich das Molekül während 8 ns in der Grafik von rechts, diffundiert nach links und schließlich wieder rückwärts [96].

Lorentzfunktion der hier erwähnten Modelle. Im Beobachtungszeitfenster von etwa 55–70 ps können die Taumbewegungen der Wasserstoffatome von einer freien Diffusion nicht unterschieden werden wie die gefundene Q^2 -Abhängigkeit zeigt. Diese Bewegungen sind auf der Pikosekundenzeitskala stark miteinander korreliert.

Die Schwierigkeiten des Fittens ähnlicher dynamischer Modelle ist vergleichbar mit der Situation in der NMR, die LIPARI and SZABO motivierten, einen sogenannten „modellfreien“ Ansatz für die Interpretation von NMR-Relaxationsdaten zu entwickeln [97]. In diesem „modellfreiem“ Ansatz wird die Gesamtbewegung des Moleküls mit der molekularen Korrelationszeit τ_M als isotrop betrachtet und als viel größer angenommen als die Korrelationszeit für die interne Reorientierung τ_i :

$$J(\omega) = \frac{2}{5} \left[\frac{S^2 \tau_M}{1 + (\tau_M \omega)^2} + \frac{(1 - S^2) \tau}{1 + (\tau \omega)^2} \right], \quad (4.4)$$

mit $\tau^{-1} = \tau_M^{-1} + \tau_i^{-1}$. Der Grad der räumlichen Einschränkung der lokalen Bewegung wird durch den allgemeinen Ordnungsparameter S^2 beschrieben, der Werte von 0 bis 1 annehmen kann. Für eine vollständig uneingeschränkte Bewegung ist $S^2 = 0$, wohingegen $S^2 = 1$ einer komplett eingeschränkten Bewegung entspricht. Dieser „modellfreie“ Ansatz ist vergleichbar mit Gl. (4.1). Der Ordnungsparameter entspricht im Prinzip dem EISF in der Neutronenstreuung, der die Geometrie der Bewegung beschreibt, d. h. die räumliche Freiheit der internen Bewegung. Die Linienbreiten bzw. Korrelationszeiten der beiden Lorentzfunktionen sind äquivalent in ihrer physikalischen Bedeutung.

4.2.2 Auswertung in der Zeitdomäne

Während der Datenanalyse der QENS-Spektren im Frequenzraum wurde eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vom gewählten Fitbereich festgestellt (z. B. für $C_{32}H_{66}$ bei 90 °C, 1.1×10^{-5} bis 7.8×10^{-6} cm²/s für Fitbereiche [−2 meV, 2 meV] bzw. [−0.5 meV, 0.5 meV]). Um den Einfluss der Wahl des Fitbereiches zu vermeiden, wurden die Daten auch in der Zeitdomäne ausgewertet. Bei der Umrechnung werden viele Datenpunkte bei großem Energieübertrag nur zu einigen wenigen Punkten in der Zeitdomäne transformiert. Es ändert sich das statistische Gewicht zwischen schnellen und langsamen Prozessen bezüglich eines Fits.

Exemplarisch ist $I(Q, t)$ von $C_{32}H_{66}$ bei 110 °C in Abb. 4.15 dargestellt. Nur die allerersten Datenpunkte in Abb. 4.15 repräsentieren Energien > 1 meV. Zur Daten-

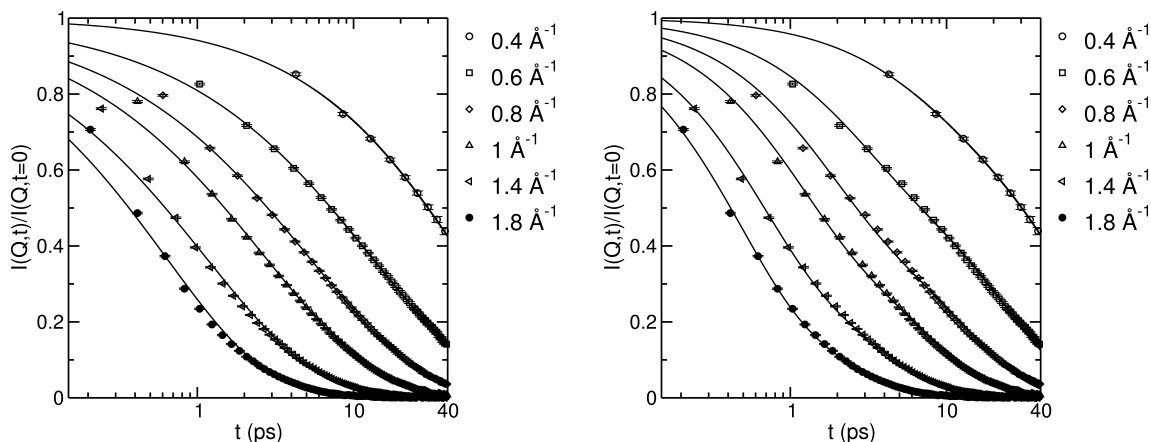


Abbildung 4.15: Analyse von $I(Q, t)$ von $C_{32}H_{66}$ bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer KWW-Funktion (links) und der Summe von zwei Exponentialfunktionen (rechts). Die Linien sind Fits mit Gl. (4.5) bzw. Gl. (4.6).

auswertung von Relaxationsprozessen in der Zeitdomäne greift man oft auf gestreckte Exponentialfunktionen wie die Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)-Funktion zurück:

$$I_{(4.5)}(Q, t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^\beta \right] \quad (4.5)$$

mit $0 < \beta \leq 1$. Für n -Dotriacontan $C_{32}H_{66}$ bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Q -unabhängiger Exponent $\beta = 0.6$ erhalten sowie Q -abhängige τ_{KWW} -Werte von 49.8 ps ($Q = 0.4\text{ \AA}^{-1}$) bis 0.6 ps für $Q = 1.8\text{ \AA}^{-1}$ (vgl. Abb. 4.15). In Übereinstimmung mit einer anderen Arbeit [98] wurde ein Exponent $x = 3$ für das Potenzgesetz $\tau_{\text{self}} = Q^{-x}$ ermittelt.

Die experimentellen Daten werden mit der KWW-Funktion für Zeiten größer als 1 ps gut beschrieben. Jedoch haben die Parameter der KWW-Funktion nur beschreibenden Charakter. Entsprechend der modellfreien Streufunktion Gl. (4.1) im Frequenzraum, wurde $I(Q, t)$ mit einer Summe aus zwei Exponentialfunktionen, die unterschiedliche dynamische Prozesse repräsentieren, gefittet. Die Daten konnten mit nur einer Exponentialfunktion nicht gefittet werden. Demzufolge werden mindestens zwei Prozesse, ein schneller und ein langsamer (langreichweitige Diffusion) Prozess, auf der Zeitska-

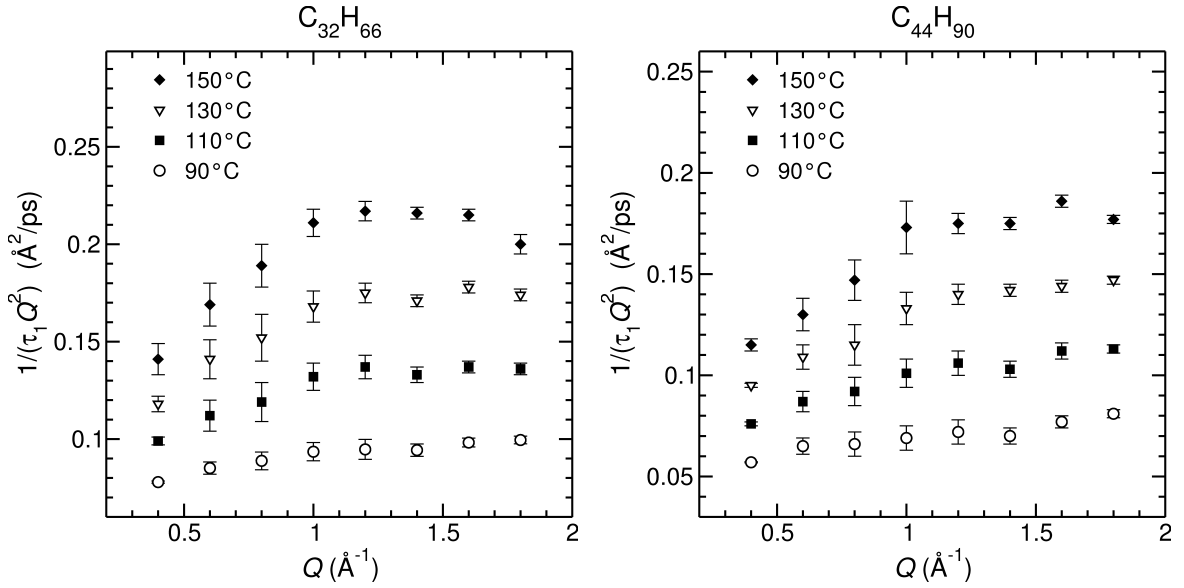


Abbildung 4.16: Diffusionskoeffizienten von $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ (links) und $\text{C}_{44}\text{H}_{90}$ (rechts) als Funktion von Q ermittelt durch Fitten mit Gl. (4.6).

la des Spektrometers beobachtet, was bereits aus der Frequenzraumanalyse erwartet wurde. Folglich lautet die benutzte Fitfunktion:

$$I_{(4.6)}(Q, t) = Ae^{-t/\tau_1} + (1 - A)e^{-t/\tau_2} \quad (4.6)$$

mit $1/\tau_1 = DQ^2$. Dieses Modell liefert einen Diffusionskoeffizienten und eine Q -abhängige Korrelationszeit τ_2 , die z. B. für $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ bei $T = 110^\circ\text{C}$ 6.2 ps ($Q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$) bis 0.4 ps ($Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$) beträgt.

Im Energieraum (vgl. Abb. 4.7) ist eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten mit abnehmendem Q zu beobachten, die bei höheren Temperaturen ausgeprägter wird. Ein ähnliches Verhalten für D als Funktion von Q wurde bei der Auswertung mit Gl. (4.6) erhalten wie in Abb. 4.16 gezeigt ist. Unabhängig von diesem Verhalten werden die beobachteten Diskrepanzen in den PFG-NMR- und TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten höchstwahrscheinlich durch unterschiedliche Beobachtungszeitskalen der Methoden und nur sehr gering durch Einschränkungen ihrer Längenskala verursacht.

Die Diffusionskoeffizienten in Tab. 4.1 in der letzte Spalte repräsentieren einen fehlergewichteten Mittelwert über alle Q -Werte. Wie erwartet stimmen diese Diffusionskoeffizienten mit den Werten aus den anderen Modellen gut überein.

Tabelle 4.2: Aus dem Fit mit Gl. (2.29) erhaltene Parameter für ein kurzes, mittleres und längerkettiges n -Alkan.

Alkan	Temperatur (°C)	Exponent x	Diffusionskoeffizient D (cm ² /s)	
			TOF-QENS	NMR
C ₁₂ H ₂₆	30	3.5	7.2×10^{-6}	1.1×10^{-5}
C ₃₂ H ₆₆	110	3.2	4.2×10^{-6}	3.9×10^{-6}
C ₅₄ H ₁₁₀	110	3.4	8.5×10^{-7}	1.3×10^{-6}

Jedoch gibt es auch einige Ausnahmen: so zeigen die erhaltenen Diffusionskoeffizienten von n -Octan, die mit Gl. (4.6) bestimmt wurden, ein Nicht-Arrhenius-Verhalten wie in Abb. 4.8 gezeigt ist. Diese Abweichungen treffen ebenso für Decan bei Temperaturen über 70 °C zu. Mit zunehmender Temperatur werden die ermittelten Diffusionskoeffizienten kleiner als die PFG-NMR-Werte und Werte aus der TOF-QENS-Analyse im Frequenzraum. Aufgrund der großen Diffusivität bei diesen beiden Substanzen fällt die intermediäre Streufunktion bereits nach wenigen Pikosekunden auf Null ab. Da die Datenpunktdichte von $I(Q, t)$ in diesem Zeitfenster sehr gering ist, werden in der Zeitdomäne andere Diffusionskoeffizienten ermittelt als im Frequenzraum. Der Grund für diesen Effekt ist, dass auch bei der Fouriertransformation vom Frequenz- in den Zeitraum willkürliche Fitbereiche ausgewählt werden. In diesem Fall wurden Daten von 0 meV bis 10 meV fouriertransformiert. Für die Bestimmung von großen Diffusionskoeffizienten ist eine Auswertung im Frequenzraum folglich besser geeignet.

Um zu testen, ob und wie gut das Rousemodell Gl. (2.29) die Daten beschreiben kann, wurden die intermediären Streufunktionen von den drei Alkanen C₁₂H₂₆ bei 30 °C, C₃₂H₆₆ bei 110 °C und C₅₄H₁₁₀ bei 110 °C mit diesem Modell gefittet. Die erhaltenen Parameter sind in der Tab. 4.2 aufgelistet. Die Abb. 4.17 zeigt die Daten mit den Fits.

In allen Fällen waren die Fits schlechter als mit der KWW-Funktion bzw. der Summe zweier Exponentialfunktionen. Das zeigt der Vergleich der beim Fitten erhaltenen reduzierten χ^2 , die in Tab. 4.3 aufgeführt sind. Das Rousemodell beschreibt die Daten mäßig. Die von diesem Modell vorhergesagte Q^4 -Abhängigkeit von τ_{self} wurde nicht beobachtet. Die Fitqualität, die mit zunehmender Kettenlänge besser werden sollte, ist unabhängig von der Alkanlänge. Daher wird angenommen, dass das Rousemodell auf die untersuchten Flüssigkeiten nicht anwendbar ist.

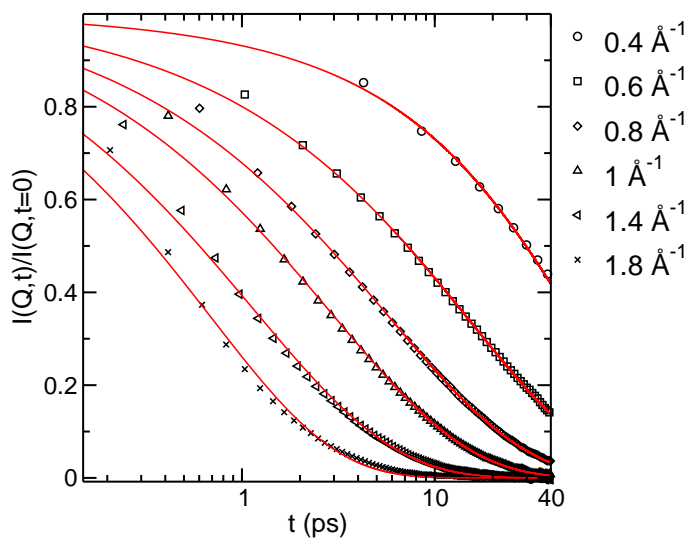


Abbildung 4.17: Die besten Fits von $I(Q, t)$ von $C_{32}H_{66}$ bei 110°C mit dem Rousemodell Gl. (2.29). Parameter A war annähernd 1. Die anderen erhaltenen Parameter Diffusionskoeffizient und der Exponent x , der die Q -Abhängigkeit von τ_{self} beschreibt, sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

Q (\AA)	reduziertes χ^2		
	$I_{(4.5)}(Q, t)$	$I_{(4.6)}(Q, t)$	$I_{(2.29)}(Q, t)$
0.4	1.3	0.24	3.1
0.6	2.3	8.1	5.9
0.8	4.9	13	9.4
1.0	7.5	9.1	13
1.2	11	6.2	17
1.4	11	3.6	16
1.6	12	1.8	18
1.8	13	1.3	19

Tabelle 4.3: Vergleich der Fitqualität. Erhaltenes reduziertes χ^2 beim Fitten der intermediären Streufunktion $I(Q, t)$ von $C_{32}H_{66}$ bei 110°C mit den im Text diskutierten Modellen (siehe auch Abb. 4.15 und Abb. 4.17).

4.2.3 Aktivierungsenergien des Diffusionsprozesses

Wie bereits erwähnt, wurden nicht nur signifikante Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten von Q_{10} , die mittels TOF-QENS und PFG-NMR bestimmt wurden, gefunden, sondern auch Unterschiede in den Aktivierungsenergien des Diffusionsprozesses.

Die Aktivierungsenergien für die n -Alkane, die aus der Temperaturabhängigkeit der TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten ermittelt wurden, zeigen ein asymptotisches Verhalten mit zunehmender Kettenlänge (vgl. Abb. 4.8). Im Gegensatz dazu nehmen die Aktivierungsenergien der PFG-NMR-Diffusionsmessungen [2] linear mit dem Logarithmus der Molmasse M zu (Abb. 4.18).

Es ist bekannt und wird in dieser Arbeit in den Abschnitten 4.5 und 4.6 gezeigt, dass die Aktivierungsenergien für die langreichweitige Diffusion von molekularen Flüssig-

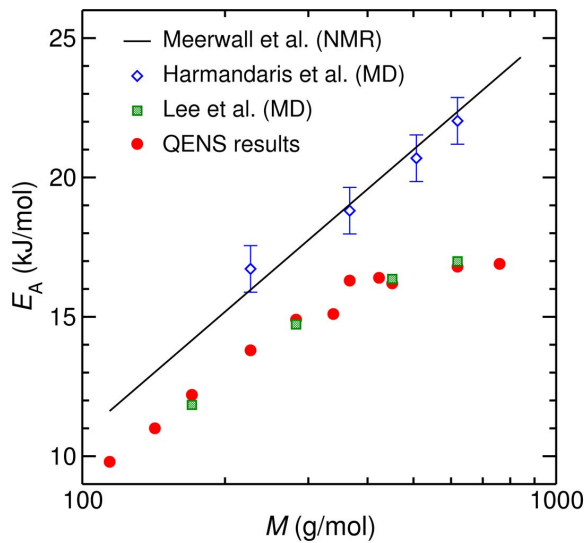


Abbildung 4.18: Aktivierungsenergien E_A für die Diffusion der flüssigen n -Alkane als Funktion der Molmasse M . Ergebnisse aus NMR-Diffusionsmessungen [2] zeigen eine lineare Zunahme von E_A mit $\log M$ (Linie) [2]. Diamanten (\diamond) [7] und Quadrate [6] zeigen die entsprechenden Werte aus MD-Simulationen. Letztere stimmen gut mit den Neutronenstreuungsmessungen (\bullet) überein.

keiten in der Regel größer sind als die Aktivierungsenergien für lokale Bewegungen. Mit zunehmender Kettenlänge dominieren mehr und mehr intramolekulare Bewegungen die extrahierte Halbwertsbreite der schmalsten Komponente bei gegebener Beobachtungszeit. Das erklärt qualitativ den asymptotischen Verlauf der mit TOF-QENS ermittelten Aktivierungsenergien für die Diffusion mit zunehmender Molmasse der n -Alkane.

Ein Vergleich dieser experimentellen Ergebnisse mit MD-Simulationen zeigt, dass sowohl die NMR-Daten als auch die Neutronenstreuungsmessungen durch MD-Simulationen reproduziert werden können (vgl. Abb. 4.18). Der Grund für die Unterschiede zwischen den Aktivierungsenergien aus den MD-Simulationen [6] und [7] konnte nicht geklärt werden. Beide Datensätze wurden durch Langzeitsimulationen auf einer Nanosekundenzeitskala generiert. Im Gegensatz dazu geben unsere experimentellen TOF-QENS-Daten definitiv nur die Kurzzeitdynamik auf einer Zeitskala unter 100 ps wider.

4.2.4 NSE-Messungen von flüssigem Dotriacontan

Der Grund für die Unterschiede im mit QENS beobachteten Kurz- und mit PFG-NMR beobachteten Langzeitverhalten des Diffusionsprozesses ist sehr wahrscheinlich eine Überlagerung von mehreren internen diffusiven Bewegungen wie Konformationsänderungen der Kohlenwasserstoffkette, Molekülrotationen und langreichweitige Schwerpunktdiffusion des Moleküls. Die ganze Situation wird dadurch verkompli-

ziert, dass all diese Bewegungen mehr oder weniger stark miteinander gekoppelt sind. Sie sind also nicht mehr unabhängig voneinander. Es ist daher fraglich, inwieweit der übliche Ansatz – die Faltung unterschiedlicher Streufunktionen bei Überlagerung unabhängiger Bewegungen – noch zulässig ist.

Die obigen Erkenntnisse basieren auf MD-Simulationen, die durchgeführt wurden, um einen Eindruck zu erhalten, welche molekularen Bewegungen sich auf einer Piko- bzw. Nanosekunderskala abspielen [96]. Die Simulationsrechnungen für Dotriacontan $C_{32}H_{66}$ in der Schmelze bei $90^\circ C$ zeigten auch, dass die Diffusion isotrop und nicht, wie man aufgrund der gestreckten Struktur solcher *n*-Alkane eher vermuten würde, anisotrop ist.

Ein Versuch, die Anisotropie der Alkandiffusion zu untersuchen, wurde mit Messungen am Jülicher Neutronen-Spin-Echo-Spektrometer J-NSE unternommen. Gleichzeitig sollte die Zeitskala der TOF-QENS-Messungen in den Nanosekundenbereich ausgedehnt werden.

Die Experimente beschränkten sich zunächst auf das bereits durch Messungen am TOFTOF und durch MD-Simulationen „dynamisch“ gut charakterisierte $C_{32}H_{66}$. Um auch noch bei sehr kleinen Q -Werten hinreichend viel Intensität für eine Messung zu erhalten, wurde ein Gemisch von 11 % $C_{32}H_{66}$ in deuteriertem C_{32} -Alkan $C_{32}D_{66}$ verwendet. Bei den kleinen Q -Werten sollte man nur noch die Moleküldiffusion des $C_{32}H_{66}$ im $C_{32}D_{66}$ ohne den Einfluss intramolekularer Bewegungen beobachten.

Die erhaltenen intermediären Streufunktionen $I(Q, t)$, die Abb. 4.19 zeigt, wurden mit einer Exponentialfunktion

$$I_{(4.7)}(Q, t) = A e^{-DQ^2t} \quad (4.7)$$

gefitet, die den Prozess der Translationsdiffusion repräsentieren soll. Die NSE-Daten lassen sich mit diesem Modell recht gut beschreiben. Der Fehler bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird jedoch sehr groß, wenn man nur sehr wenige Datenpunkte hat (z. B. $Q = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ in der Abb. 4.19 links). Für eine bessere Statistik beim Fitten wurden Daten aus zwei verschiedenen Messungen (shorty, normalmode) verwendet. Die shorty-Messungen zeichnen sich durch eine kürzere Messzeit aus. Dies betrifft die Experimente mit $C_{32}H_{66}$ bei $Q = 0.33, 0.44$ und 0.55 \AA^{-1} (Abb. 4.19 links).

Die intermediären Streufunktionen des Gemisches von $C_{32}H_{66}$ in $C_{32}D_{66}$ ist in Abb. 4.19 (rechts) einschließlich Fits für einige Q -Werte dargestellt. Bei sehr kleinen Q -

4.2 QENS-Messungen von flüssigen n -Alkanen

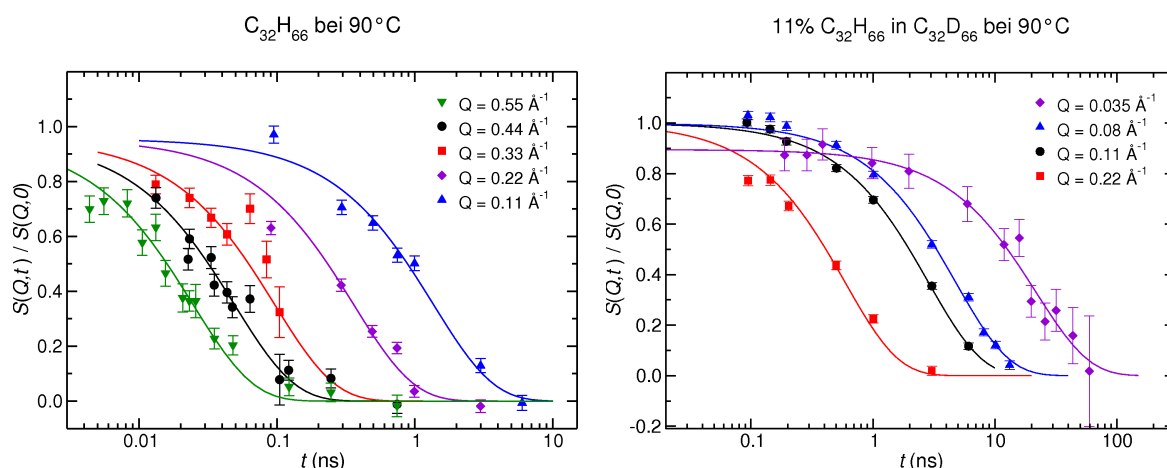


Abbildung 4.19: Normierte intermediäre Streufunktionen von reinem $C_{32}H_{66}$ (links) und für das $C_{32}H_{66}/C_{32}D_{66}$ -Gemisch (rechts) für verschiedene Q -Werte bei $90^\circ C$. Die Linien sind Fits mit Gl. (4.7).

Werten ($Q < 0,08 \text{ \AA}^{-1}$) ist die Statistik schlechter. Da man bei einer Auswertung mit Gl. (4.7) den Diffusionskoeffizienten über einen bestimmten Zeitbereich mittelt, erhält man Q -abhängige Diffusionskoeffizienten.

Wie in [96] gezeigt, ist der Diffusionskoeffizient für kleine Beobachtungszeiten zeitabhängig. Rechnet man daher die Echosignale bei einem bestimmten Q -Wert und der dazugehörigen Zeit t anhand der Gl. (4.7) in einen Diffusionskoeffizienten um, dann ergibt sich der in Abb. 4.20 dargestellte Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Zeit.

Die Grafik enthält sowohl die Diffusionskoeffizienten von $C_{32}H_{66}$ bei $90^\circ C$ aus TOFTOF-Messungen bei unterschiedlichen Auflösungen (Beobachtungszeiten) [96] als auch die Werte aus den J-NSE-Messungen (inkohärente Messungen). Beide zeigen das gleiche Verhalten bezüglich der Zeitabhängigkeit: die Diffusionskoeffizienten werden mit kleiner werdender Beobachtungszeit größer. Die Experimente mit dem $C_{32}H_{66}/C_{32}D_{66}$ -Gemisch (kohärente Messungen) ergaben hingegen zeitunabhängige Diffusionskoeffizienten. Dieses Ergebnis ist ein erster Hinweis, dass die Schwerpunktsdiffusion der n -Alkane trotz ihrer gestreckten Molekülform auch auf kurzer Zeitskala (Pikosekundenbereich) isotrop ist.

Die kleinste Spin-Echo-Zeit bei den kohärenten Messungen lag bei 140 ps. Daher sollen NSE-Experimente an RESEDA mit dem Gemisch von $C_{32}H_{66}$ in $C_{32}D_{66}$ bei noch kürzeren Spin-Echo-Zeiten die bisherigen Daten komplementieren. Die ersten

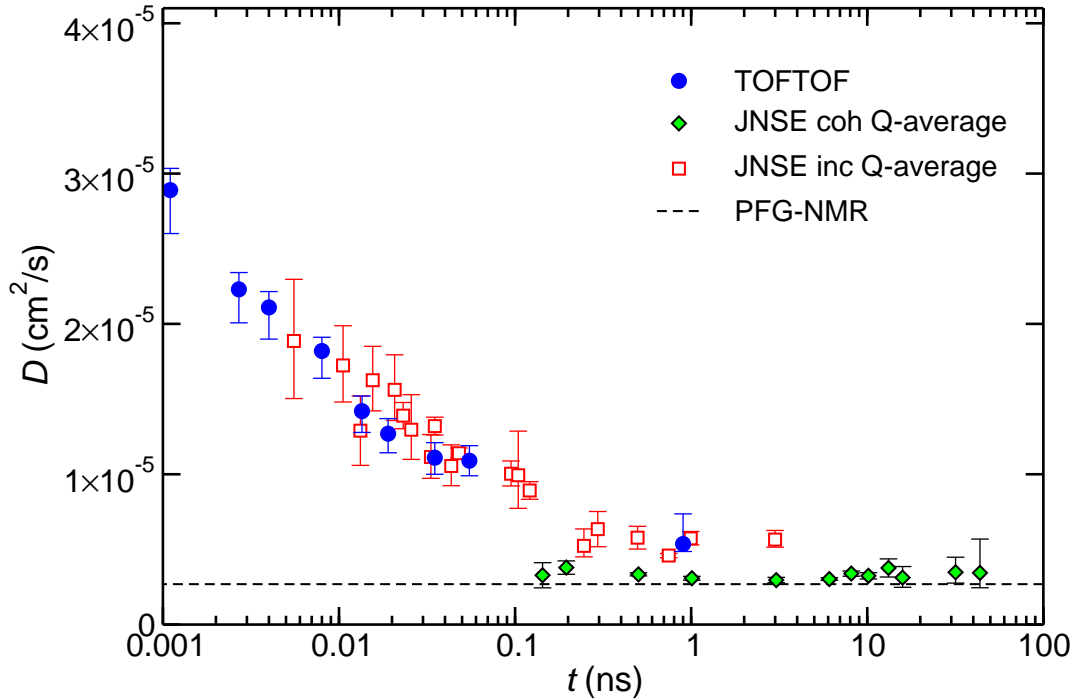


Abbildung 4.20: Diffusionskoeffizienten von $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ bei 90°C als Funktion der Zeit. Die Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe von Gl. (4.7) bei gegebener Zeit unter Mittelung der Werte bei gleichem Q berechnet. Die Diffusionskoeffizienten, die mit kohärenter NSE gemessen wurden, zeigen zu kleinen Zeiten hin keinen Anstieg, während die mittels inkohärenter NSE gemessenen Werte diesen Anstieg ebenso wie die Messungen am TOFTOF [96] zeigen. Der Langzeit-PFG-NMR-Diffusionskoeffizient $D = 2.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ von $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ bei 90°C ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Auswertungen bestätigen den Trend, dass der Diffusionskoeffizient zeitunabhängig ist und damit die Ergebnisse der MD-Simulationen untermauern. Sie sind aber noch nicht abgeschlossen.

Neben der Diffusion von molekularen Flüssigkeiten in ihrer Funktion als Arzneistoffträger im Nanotropfen spielt auch die Beweglichkeit der Emulgatormoleküle in der stabilisierenden Monoschicht von Emulsionen eine große Rolle für das Verständnis makroskopischer Eigenschaften wie der Emulsionsstabilität bzw. Arzneistofffreisetzung.

Einen Einblick in die Dynamik von Emulgatormoleküle in der stabilisierenden Monoschicht auf molekularer Ebene könnten Neutronenstreuexperimente liefern. Die Ergebnisse erster QENS-Untersuchungen in Form einer Machbarkeitsstudie werden im folgenden Abschnitt vorgestellt und diskutiert.

4.3 Emulgatordynamik in der stabilisierenden Monoschicht von Nanoemulsionen

Phospholipide werden als Stabilisatoren in vielen pharmazeutischen Dispersionen verwendet. Hauptbestandteil (> 96 %) des benutzten Phospholipids (PL S100) ist Phosphatidylcholin. Die Strukturformeln zweier Vertreter solcher Phosphatidylcholone zeigt Abb. 4.21. Die langkettigen unverzweigten aliphatischen Reste können bis zu vier *Z*-konfigurierte Doppelbindungen enthalten.

Das Gallensalz Natriumglycocholat (siehe Abb. 1.2) ist ein sehr mobiler anionischer Emulgator, von dem man annimmt, dass er die emulgierende Rolle des dazu vergleichsweise sich langsam bewegenden PL S100 durch Stabilisierung der frisch erzeugten Oberfläche während des Homogenisierungsvorganges unterstützt. Weiterhin wurde festgestellt, dass durch Zugabe des Gallensalzes als Coemulgator bei der Präparation von Lipid-Nanosuspensionen eine Gelierung verhindert werden kann und die Dispersionen lange Zeit stabil bleiben [18].

Der Stabilisationsmechanismus während der Bildung und Kristallisation der Partikel ist bislang noch nicht verstanden. Im folgenden Abschnitt wird das Potential von

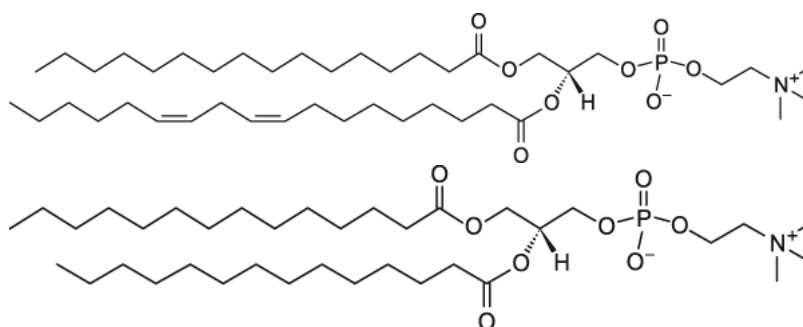


Abbildung 4.21: Strukturformeln zweier Phosphatidylcholone: 1-Palmitoyl-2-Linoyl-*sn*-Glycero-3-Phosphocholin (oben) und von 1,2-Dimyristoyl-*sn*-Glycero-3-Phosphocholin (DMPC, unten).

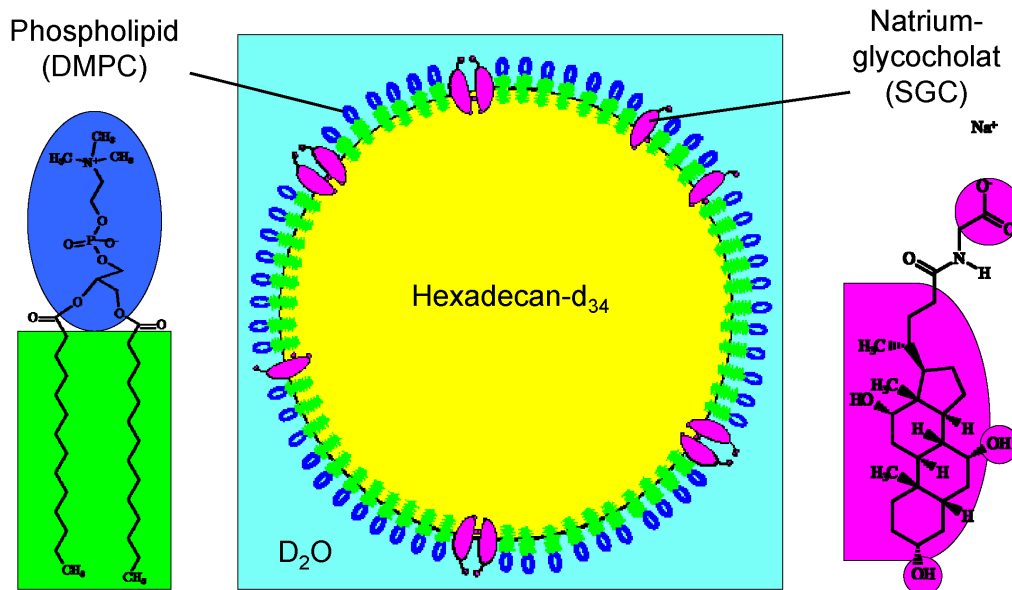


Abbildung 4.22: Schematischer Blick in die Nanoemulsion HD-d34/DMPC/SGC: Die Emulgatoren DMPC und SGC sitzen in der Öl-Wasser-Grenzfläche (Monoschicht) und stabilisieren den Tropfen. Die hydrophoben Schwänze von SGC und DMPC befinden sich in der Lipidphase (*n*-Hexadecan-d₃₄).

QENS für die Bestimmung dynamischer Eigenschaften von Emulgatormolekülen in der stabilisierenden Monoschicht von Nanoemulsionen erstmals gezeigt.

Um die Streubeiträge der wässrigen Phase und des Hexadecans (HD-d34) im Tropfeninneren zu eliminieren, wurden die entsprechenden Streukurven der Referenzproben subtrahiert. Daher spiegeln die beobachteten Effekte die Dynamik der Emulgatormoleküle, die sich bevorzugt in der Grenzfläche zwischen Tropfen und disperser Phase befinden, wider. Der Streubeitrag der Coemulgatormoleküle (SGC) ist gering und beträgt nicht mehr als 20% in Bezug auf die Phospholipidmoleküle (1.6% PL + 0.4% SGC). Demzufolge dominiert in den Spektren die Dynamik der Phospholipidmoleküle.

4.3.1 QENS-Messungen

In dieser Machbarkeitsstudie beschränkt sich die Diskussion zunächst nur auf qualitative Aspekte, die nichtsdestoweniger wichtige Aussagen gestatten. Eine Publikation zum Mechanismus und quantitativen Beschreibung der Phospholipiddynamik in der Monoschicht ist in Vorbereitung [S. Busch et al.].

In Abb. 4.23 sind die Neutronenstreuenspektren von DMPC und PL S100 in der Monoschicht von *n*-Hexadecan-d₃₄-Nanoemulsionen dargestellt. Die große elastische Intensität der HD-d34/DMPC-Probe in den QENS-Spektren ist ein Zeichen dafür, dass die DMPC-Moleküle weniger mobil sind als die Phospholipidmoleküle von S100. Die Zugabe von SGC scheint die Beweglichkeit der DMPC-Moleküle zu erhöhen. Eine verstärkte Mobilität der Emulgatormoleküle wird für die bessere Stabilisierung der Dispersionen verantwortlich gemacht, was tatsächlich bei verschiedenen Dispersionen während und nach der Kristallisation ihrer flüssigen Nanotropfen beobachtet werden konnte [23].

Die Abnahme der Intensität der elastischen Linie der mit DMPC/SGC stabilisierten Dispersion im Vergleich zur Dispersion, die nur DMPC als Emulgator enthält, zeigte, dass der Zusatz an SGC die Mobilität der DMPC-Moleküle erhöhte. Diese erhöhte Beweglichkeit von DMPC könnte für das größere Stabilisierungsvermögen von DMPC in Lipidnanodispersion bei Zugabe des Gallensalzes verantwortlich sein.

4.3.2 DSC-Messungen

Vollhydratisiertes DMPC (d. h. Wassergehalt > 30 %) zeigt zwei Phasenübergänge: einen Vorübergang $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ (Gelphase \rightarrow Ripplephase) bei $(13.7 \pm 2.2)^\circ\text{C}$ und einen Hauptübergang $P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ (Ripplephase \rightarrow fluide Phase) bei $(23.6 \pm 1.5)^\circ\text{C}$ [99, 100]. Eine entsprechende DSC-Kurve zeigt Abb. 4.24. Die beiden Übergänge wurden bei $(11.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ bzw. $(23.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ detektiert (Onset-Temperaturen) und sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Streuintensität ist bei den Proben, die DMPC enthielten, im Vergleich zu denen mit PL S100 viel ausgeprägter. Dieser Effekt, der besonders beim Temperaturschritt von 20°C zu 30°C offensichtlich ist, ist korreliert mit einem Phasenübergang von DMPC, den entsprechende DSC-Messungen in Abb. 4.24 zeigen. Zwei endotherme Ereignisse wurden bei 29.3°C bzw. 31.1°C detektiert, deren eigentliche Ursache noch unklar ist. In diesem Zusammenhang sind strukturelle Untersuchungen zur Anordnung der DMPC-Moleküle in der Monoschicht einer solchen Emulsion notwendig und entsprechend geplant.

Während die detektierten Phasenübergangspeaks der HD/DMPC-Probe sehr scharf und im Vergleich zur DMPC-Probe zu höheren Temperaturen verschoben sind, sind die Peaks der HD/DMPC/SGC-Probe stark verbreitert und zu tieferen Temperatu-

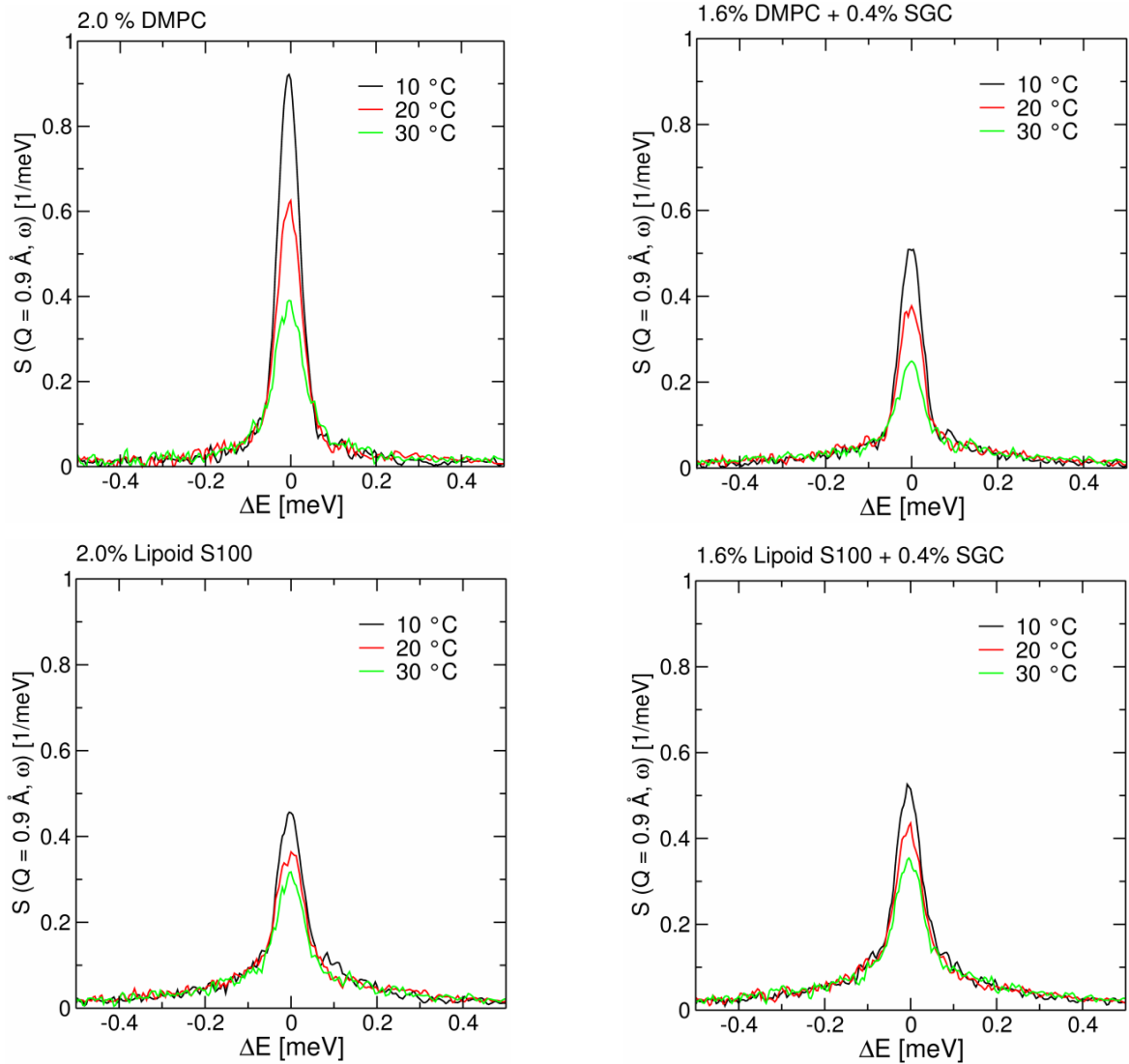


Abbildung 4.23: Neutronenstreuungsspektren von DMPC und PL S100 in der Monoschicht von *n*-Hexadecan- d_{34} -Nanoemulsionen (Proben HD- d_{34} /DMPC, HD- d_{34} /DMPC/SGC, HD- d_{34} /S100 und HD- d_{34} /S100/SGC) bei drei Temperaturen.

ren verschoben. Wie erwartet zeigten die anderen DMPC-freien Proben HD/S100, HD/S100/SGC, S100 und HD/SDS keine bzw. nur sehr geringe thermische Ereignisse.

Die in dieser Arbeit begonnenen Untersuchungen zur Phospholipiddynamik in der Monoschicht werden im Rahmen der Doktorarbeit von Sebastian Busch fortgesetzt. Von besonderem Interesse sollten strukturelle Untersuchungen dieser Systeme sein, um die detektierten Phasenübergänge zu verstehen. Erst diese Informationen ermöglichen

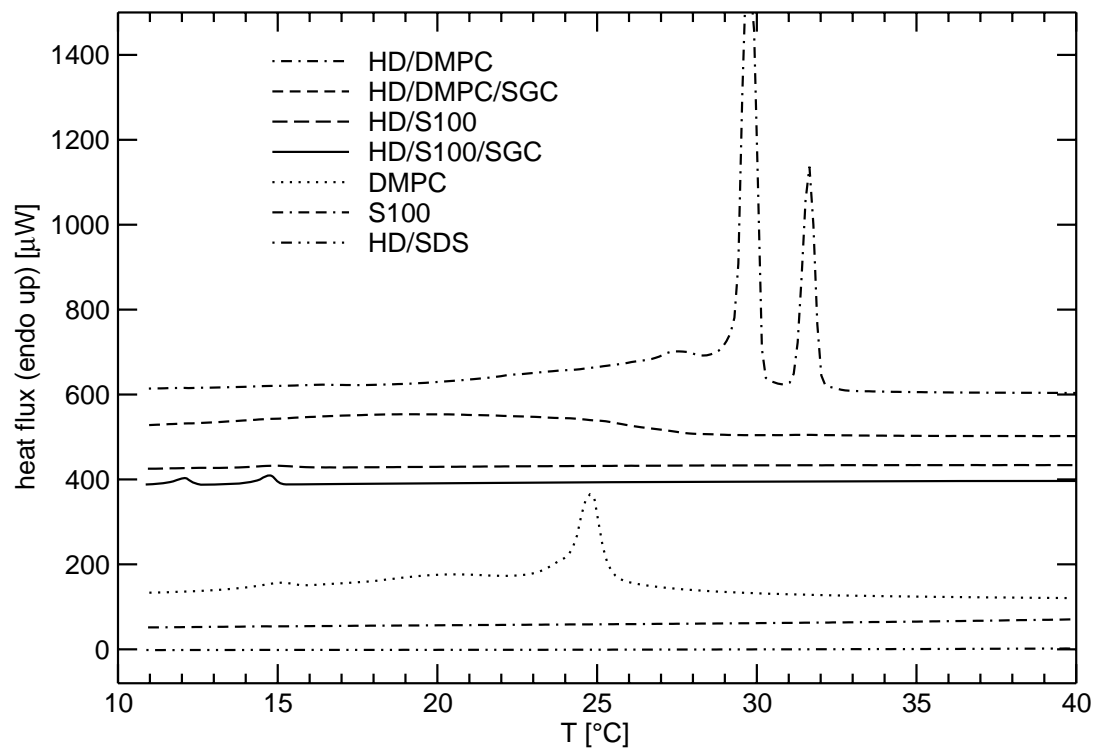


Abbildung 4.24: DSC-Kurven der untersuchten Proben (siehe Tab. 3.1). Sie sind zur besseren Darstellung entlang der y -Achse verschoben.

eine sinnvolle Interpretation der Experimente, bei denen die Dynamik dieser Systeme studiert wird.

4.4 Methylgruppenrotation in amorphem, polykristallinem und flüssigem Q₁₀

Fast die Hälfte aller Wasserstoffatome im Coenzym Q₁₀ sind in Form von Methylgruppen gebunden (vgl. Abb. 4.25). Für ein detailliertes Verständnis der schnellen internen Bewegung im flüssigen Q₁₀ ist es essentiell, den Streubeitrag zur quasielastischen Intensität dieser Methylgruppenwasserstoffe zu kennen.

Folglich wurden Untersuchungen zur Methylgruppenrotation in Q₁₀-Molekülen im Nanotropfen durchgeführt. Bei Temperaturen zwischen 50 K und 185 K, bei denen alle anderen Bewegungen praktisch „eingefroren“ sind, dominiert die Methylgruppendiffusionsdynamik das QENS-Signal. Dieser Umstand erlaubt es, die Methylgruppenrotation getrennt von den anderen (intra)molekularen Bewegungen zu studieren. Es wird diskutiert, unter welchen Bedingungen die bei tiefen Temperaturen bestimmten Korrelationszeiten auf Temperaturen für flüssiges Q₁₀ extrapoliert werden können.

4.4.1 Rheologische Untersuchungen von Q₁₀

Da Coenzym Q₁₀ ein Glasbildner ist, war es weiterhin interessant, die Glasübergangstemperatur zu bestimmen. Sie dient als Grundlage für die anschließende Interpretation von experimentellen Daten. Einen Zugang zur Glasübergangstemperatur T_g ermöglichen Viskositätsdaten, aus deren Temperaturabhängigkeit T_g berechnet werden kann.

Da es bislang in der Literatur keine Daten zur Viskosität von Q₁₀ gab, wurden entsprechende Messungen durchgeführt (vgl. Abb. 4.26). Eine Beschreibung der Daten mit der einfachen ARRHENIUS-Gleichung $\eta = A \exp(E_A/k_B T)$ über den gesamten Temperaturbereich war nicht möglich. Jedoch konnte die Abweichung der Viskosität

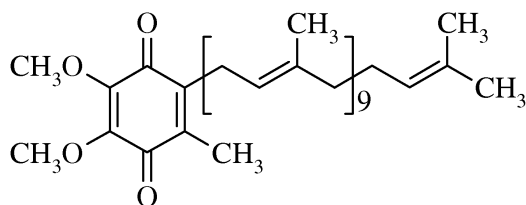


Abbildung 4.25: Strukturformel von Coenzym Q₁₀ mit 14 Methylgruppen.

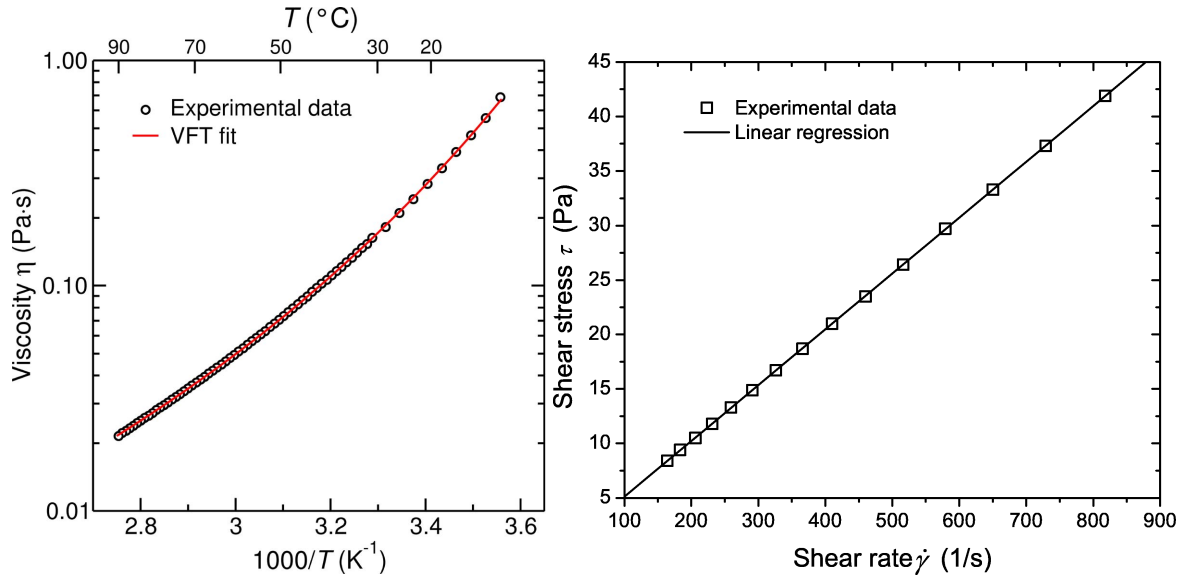


Abbildung 4.26: Links: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Q₁₀ und der Fit mit der VOGEL-FULCHER-TAMMANN (VFT) Gleichung. Rechts: Lineare Beziehung zwischen der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und der Schubspannung τ von Q₁₀ bei $T = 60^\circ\text{C}$, was auf ein NEWTONSches Fließverhalten hinweist.

vom Arrheniusverhalten gut mittels der VOGEL-FULCHER-TAMMANN (VFT) Gleichung [101–103]

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.8)$$

reproduziert werden. In dieser Gleichung sind A , B und T_0 phänomenologische temperaturunabhängige Parameter. Aus dem Fit der Daten mit Gl. (4.8) wurden $A = 2.9 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $B = 798 \text{ K}$ und eine Temperatur $T_0 = 178 \text{ K}$ ermittelt. Der Wert von T_0 sollte etwas unter, jedoch nah der Glasübergangstemperatur T_g liegen [104]. T_g wird zum einen als die Temperatur definiert, bei der sich das spezifische Volumen der glasbildenden Flüssigkeit merklich ändert, was bei etwa $2/3 T_m$ der Fall ist [105]. Mit einer Schmelztemperatur von 48°C kann man eine Glasübergangstemperatur $T_g = 214 \text{ K}$ für Q₁₀ erwarten, was konsistent ist mit dem ermittelten Wert von T_0 . Zum anderen definiert man T_g als die Temperatur, bei der die Viskosität $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ erreicht hat [105], dann ergibt sich für Q₁₀ ein $T_g = 200 \text{ K}$. Zum Vergleich sei die Glasübergangstemperatur für kettendeutertes Polyisopren (PI-d₅) angegeben, die zu $T_g = 207 \text{ K}$ bestimmt wurde [106]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Glasübergangstemperatur für Q₁₀ im Bereich zwischen 200 K und 215 K liegt. Die-

ser Wert unterscheidet sich praktisch überhaupt nicht von anderen experimentellen Werten für längere Isoprenketten wie z. B. Polyisopren.

4.4.2 Analyse der QENS-Spektren von amorphem Q_{10}

Die Neutronenstreuexperimente am TOFTOF wurden mit einer Instrumentauflösung von $35 \mu\text{eV}$ (FWHM) mit einer Neutronenwellenlänge von 6 \AA und einer Chopperrotationsfrequenz von 16000 rpm durchgeführt.

Vor der Messung wurde die Q_{10} -Dispersion für 15 Minuten auf 80°C erhitzt, um das Q_{10} (Schmelzpunkt: 48°C) in den Nanopartikeln zu schmelzen. Anschließend wurde die Dispersion in flüssigem Stickstoff gequenchet, bevor sie in den auf 4 K vorgekühlten Kryostaten eingebracht wurde.

Das Quenchen der Q_{10} -Nanodispersion unterdrückt die Bildung großer D_2O -Eiskristalle und deren Wachstum, was zu einer Zerstörung der Tropfen und folglich zu einer verstärkten Q_{10} -Kristallisation führen würde. So erhält man Partikel von amorph erstarrtem Q_{10} . In der benutzten Probenumgebung zeigte sich, dass ein langsames Abkühlen der Dispersion von Raumtemperatur auf unter 0°C zumindest zu einer partiellen Kristallisation von Q_{10} führte, was anhand der detektierten Q_{10} -Braggreflexe mit dem TOFTOF-Spektrometer sofort zu erkennen ist.

Elastische Temperaturscans wurden am TOFTOF im Temperaturbereich von 8 K bis 300 K mit den gleichen Einstellungen wie oben beschrieben durchgeführt. Die Temperatur wurde kontinuierlich verändert. Nach dem Durchfahren eines Temperaturbereiches von 2 K wurde jeweils ein Spektrum abgespeichert. Jede Rohdatendatei enthielt also die gemittelte Information über einen Temperaturbereich von 2 K. Die Peakintensitäten innerhalb eines elastischen Energiefensters von $\pm 8 \mu\text{eV}$ wurden aus jedem Spektrum extrahiert. Diese elastischen Streuintensitäten $S(Q, \omega \approx 0)$ wurden auf den extrapolierten Wert bei $T = 0 \text{ K}$ für jeden Q -Wert normiert.

Aufgrund unterschiedlicher Arten von Methylgruppen im Q_{10} (wie z. B. Methoxymethylgruppen des Benzochinonrings oder Methylgruppen der Isoprenkette) und der breiten Verteilung ihrer Rotationsbarrieren im Glaszustand wurde eine Temperaturabhängigkeit des EISF angenommen, die bereits bei anderen Polymeren (PVME, PMMA) im Glaszustand beobachtet wurde [36, 107]. Das heißt, dass unter einer bestimmten Temperatur nur ein Bruchteil der Methylgruppen im Q_{10} an der Rotation teilnimmt, während die Bewegung der verbleibenden CH_3 -Protonen eingefroren ist, de-

ren Streuung folglich nicht zur Verbreiterung der elastischen Linie beiträgt. Ebenfalls wird erwartet, dass die in der Seitenkette gebundenen Nichtmethylgruppenwasserstoffatome keine quasielastische Streuung zeigen. Entsprechend lautet die Streufunktion

$$S_{(4.9)}(Q, \omega) = F(Q) [(1 - c_{\text{fix}})S_{(2.25)}(Q, \omega) + c_{\text{fix}}\delta(\omega)]. \quad (4.9)$$

Der Parameter $F(Q)$ ist ein Skalierungsfaktor und berücksichtigt auch den DEBYE-WALLER-Faktor. Der Faktor c_{fix} ist das Verhältnis der Anzahl der Nichtmethylwasserstoffatome zur Gesamtzahl an Wasserstoffatomen im Q₁₀-Molekül (siehe Abb. 4.25). Für das Q₁₀ beträgt der rechnerische Wert für c_{fix} : $c_{\text{fix}}^{\text{calc}} = 0.533$. Da der Anteil der immobilen Methylgruppen zusätzlich eine Funktion der Temperatur ist, muss dieser zu dem rechnerischen Wert addiert werden und ergibt ein $c_{\text{fix}}(T)$. Zur Bestimmung von $c_{\text{fix}}(T)$ wird der scheinbare EISF $A_{\text{app}}(Q, T)$ definiert als

$$A_{\text{app}}(Q, T) = c_{\text{fix}}(T) + [1 - c_{\text{fix}}(T)] A_0(Q) \quad (4.10)$$

an die experimentellen Daten unter Benutzung des Rotationsradiuses $r = 1.03 \text{ \AA}$ [33] gefittet.

Die Q -Abhängigkeit des EISF ist in Abb. 4.27 (links) für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Die erhaltenen Werte für $c_{\text{fix}}(T)$ zeigt Abb. 4.27 (rechts). Für Temperaturen oberhalb von 110 K erhält man sehr gut den berechneten Wert $c_{\text{fix}}^{\text{calc}} = 0.533$. Ist die Proben temperatur unter 110 K, beobachtet man mit sinkender Temperatur eine sukzessive Zunahme an nichtrotierenden Methylgruppen, was die Annahme einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien der Methylgruppenrotation nahelegt.

Mit der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von $c_{\text{fix}}(T)$ wurden die QENS-Spektren mit Gl. (4.9) mit den drei freien Parametern $F(Q)$, Γ_0 und σ gefittet. Wiederum wurde $r = 1.03 \text{ \AA}$ gesetzt. Exemplarisch zeigt Abb. 4.28 QENS-Spektren einschließlich der Fits für zwei Temperaturen. Die ermittelten Parameter Γ_0 und σ für unterschiedliche Temperaturen aus den least-squares Fits waren in guter Näherung Q -unabhängig. Die Temperaturabhängigkeit von Γ_0 konnte mit der ARRHENIUS-Gleichung Gl. (2.28) im Temperaturbereich von 85 K bis 165 K (vgl. Abb. 4.29 links) beschrieben werden. Die Abweichung vom ARRHENIUS-Verhalten für Temperaturen oberhalb von 165 K ist höchstwahrscheinlich auf das Einsetzen anderer Relaxationsprozesse zurückzuführen, was bei Temperaturen in der Nähe des Glasübergangs durchaus plausibel ist und bei

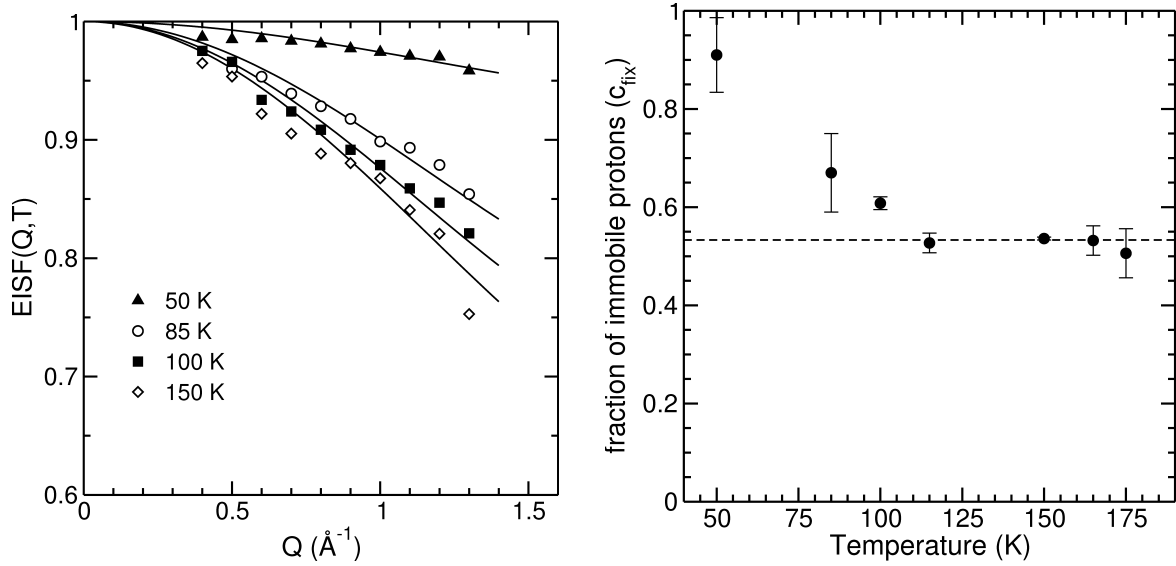


Abbildung 4.27: Links: Experimenteller EISF von Q_{10} im Glaszustand bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Linien sind Fits mit Gl. (4.10). Rechts: Verhältnis der immobilen Wasserstoffatome zur Gesamtzahl an Wasserstoffatomen im Q_{10} -Molekül als Funktion der Temperatur. Die gestrichelte Linie stellt den berechneten Wert $c_{\text{fix}}^{\text{calc}} = 0.533$ dar, mit der Annahme, dass alle 14 Methylgruppen im Q_{10} rotieren.

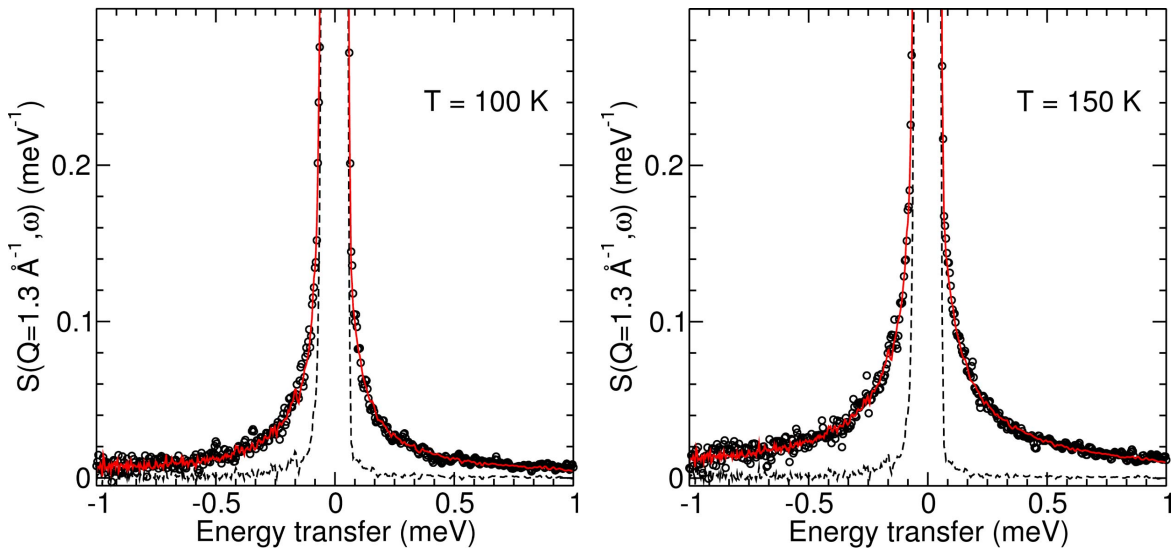


Abbildung 4.28: QENS-Spektren von amorphem Q_{10} für zwei Temperaturen bei $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$. Die Linien sind jeweils Fits von Gl. (4.9) an die Daten. Die gestrichelte Linie ist die Auflösungsfunktion. Für beide Spektren liegt das Maximum der elastischen Linie bei $S(Q = 1.3, \omega = 0) \approx 11 \text{ meV}^{-1}$.

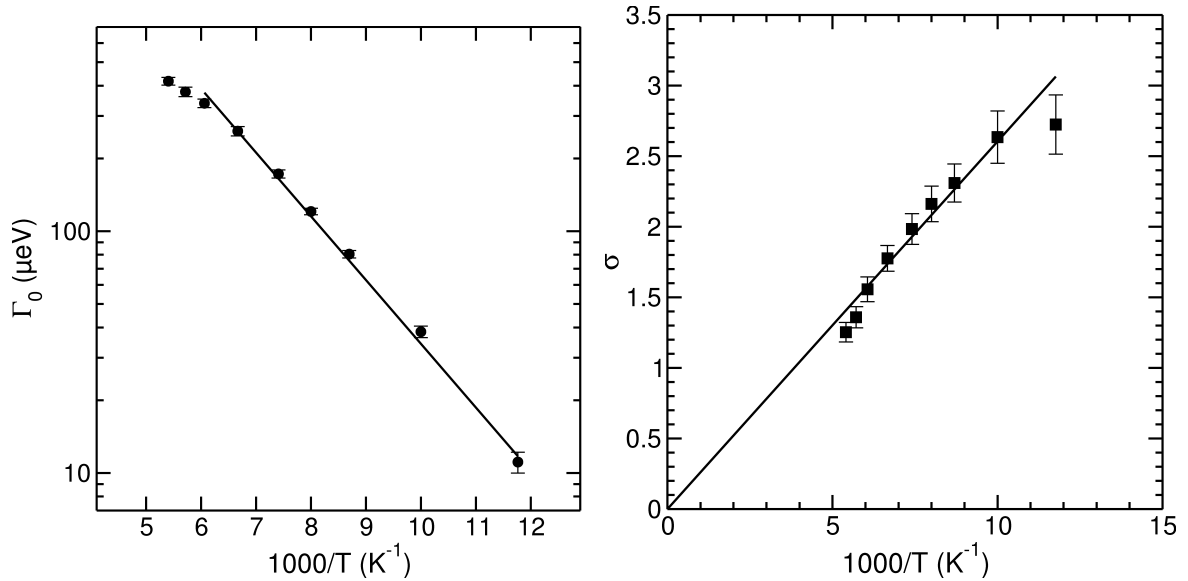


Abbildung 4.29: Die Parameter Γ_0 und σ aus den Messungen mit amorphem Q₁₀. Links: ARRHENIUS-Plot von Γ_0 , aus dem durch Fitten (Linie) mit Gl. (2.28) eine mittlere Aktivierungsenergie von 4.8 kJ/mol und ein Γ_∞ von 12.1 meV bestimmt wurde. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Breite der Verteilung mit linearer Regression (Linie).

anderen Systemen bereits beobachtet wurde [108]. Aus dem Fit mit Gl. (2.28) wurde eine mittlere Aktivierungsenergie $\langle E_A \rangle = 4.8 \pm 0.1$ kJ/mol und ein $\Gamma_\infty = 12.1 \pm 1.1$ meV erhalten.

Ein Vergleich der mittleren Aktivierungsenergien für die Methylgruppenrotation im PI-d₅ (9.6 ± 0.3 kJ/mol) zeigt, dass der Wert für das Q₁₀ um den Faktor zwei niedriger ist [106, 109]. Daraus kann man schliessen, dass der Benzochinonring mit seinen drei Methylgruppen die gesamte Methylgruppensdynamik im Molekül offensichtlich signifikant beeinflusst. Um die Methylgruppensdynamik des Benzochinonrings detaillierter zu studieren, wurden Untersuchungen zur Methylgruppenrotation des Moleküls Q₀ durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 4.6 diskutiert.

Bei Temperaturen zwischen 100 K und 165 K, wo Γ_0 einem Arrheniusgesetz folgt, zeigt der Parameter σ eine reziproke Temperaturabhängigkeit (Abb. 4.29 rechts). Mittels linearer Regression wurde ein $\sigma_E = \sigma \cdot kT = 2.1 \pm 0.1$ kJ/mol berechnet. Dieser Wert ist vergleichbar mit $\sigma_E = 2.54 \pm 0.05$ kJ/mol, den man aus Messungen mit PI-d₅ erhalten hat [106].

Im Folgenden werden die Daten aus einem elastischen Temperaturscan hinsichtlich der gleichen physikalischen Größen ausgewertet. Es wird gezeigt, dass diese Ergebnisse (Aktivierungsenergie und Breite der Verteilung) die ermittelten Werte aus der Auswertung der QENS-Spektren unterstützen.

4.4.3 Analyse des elastischen Temperaturscans von amorphem

Q_{10}

Die Temperaturabhängigkeit der beobachteten elastischen Streuintensität für eine Rotationsbewegung kann beschrieben werden durch

$$S(Q, \omega \approx 0) = \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2/3) \left\{ A_0(Q) + \frac{2}{\pi} [1 - A_0(Q)] \arctan \left(\frac{\Gamma_r}{\Gamma} \right) \right\} \quad (4.11)$$

mit dem DEBYE-WALLER-Faktor (DWF) $\exp(-\langle u^2 \rangle Q^2/3)$, wo $\langle u^2 \rangle$ das mittlere Auslenkungsquadrat des Streuatoms infolge Schwingungen repräsentiert, Γ_r ist die Halbwertsbreite der Instrumentauflösung und Γ ist die Halbwertsbreite der Lorentzlinie, die die quasielastische Verbreiterung charakterisiert [110].

Für Substanzen mit Methylgruppen in mehreren leicht unterschiedlichen chemischen Umgebungen werden die Aktivierungsenergien E_i der Methylgruppenrotation gaußverteilt angenommen [36], was einer logarithmischen Gaußverteilung der Sprungraten entspricht (Gl. (2.26))

$$g_i \propto \exp \left[-\frac{(E_i - \langle E_A \rangle)^2}{2\sigma_E^2} \right] \quad (4.12)$$

mit dem Maximum der Verteilung $\langle E_A \rangle$ und der Breite der Verteilung $\sigma_E = \sigma k_B T$. Nimmt man ein Arrheniusverhalten für die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite Γ_i an, dann wird Γ in Gl. (4.11) durch

$$\Gamma_i(T) = \Gamma_\infty \exp(-E_i/k_B T) \quad (4.13)$$

ersetzt. Die normierte inkohärente elastische Intensität $S_N(Q, \omega \approx 0) = S(Q, \omega \approx 0)|_T/S(Q, \omega \approx 0)|_{T \approx 0}$ lautet dann

$$S_{(4.14)}(Q, \omega \approx 0) = e^{(-\langle u^2 \rangle Q^2 / 3)} \times \left\{ A_0(Q) + \frac{2}{\pi} [1 - A_0(Q)] \sum_i g_i \arctan \left(\frac{\Gamma_r}{\Gamma_\infty \exp(-E_i / k_B T)} \right) \right\} \quad (4.14)$$

mit den Wichtungen g_i normiert auf $\sum_{i=0}^{20} g_i = 1$ sowie $E_i = \langle E_A \rangle + 6\sigma_E / 20i - 3\sigma_E$. Dieser Ansatz gestattet eine Ermittlung der Aktivierungsenergie und der Breite der Verteilung aus der Temperaturabhängigkeit von $S_N(Q, \omega \approx 0)$, wenn der Debye-Waller-Faktor bekannt ist.

Diesen kann man bei sehr tiefen Temperaturen bestimmen, bei denen nur noch molekulare Schwingungen aktiv sind. Entsprechend der Näherung für tiefe Temperaturen $S_{\text{elastic}} = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle / 3)$ erhält man bei der Auftragung des Logarithmuses der normierten elastischen Intensität gegen Q^2 eine Gerade, deren Anstieg proportional zu $\langle u^2 \rangle / 3$ ist. Abweichungen von dieser Linearität sind ein Indiz für das Einsetzen (intra)molekularer Bewegungen wie Rotationen oder langreichweitiger Diffusion.

Der Logarithmus der normierten elastischen Intensität $\ln(I_N)$ gegen Q^2 ist in Abb. 4.30 (links) dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des mittleren Auslenkungsquadrats (msd), das aus den Anstiegen von $\ln(I_N)$ vs. Q^2 bestimmt wurde, zeigt Abb. 4.30 (rechts). Das Temperaturverhalten des msd wird stark durch das Einsetzen der Methylgruppenrotation bei $T \approx 50$ K beeinflusst. Für die Bestimmung des Debye-Waller-Faktors wurde der Anstieg $d(\langle u^2 \rangle / 3) / dT$ durch Fitten einer linearen Funktion von T für Temperaturen $T \leq 20$ K ermittelt. Der erhaltene Wert $(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ \AA}^2/\text{K}$ ist vergleichbar mit denen für Polymere wie Polydimethylsiloxan (PDMS) [110] bzw. PI [109].

Mit Kenntnis des DWF wurde Gl. (4.14) an die normierte elastische Intensität vs. Temperatur bei unterschiedlichen Q -Werten mit den Parametern $\langle E_A \rangle$, σ_E und Γ_∞ gefittet. Dabei wurde der Fit auf den Temperaturbereich unterhalb von T_g ($T \leq 200$ K) beschränkt. Ab 200 K setzte die Kristallisation von Q₁₀ in den Tröpfchen ein (Detektion von Bragg-Reflexen im Diffraktogramm), was die Zuordnung von T_g bei etwa 200 K unterstützt. Die kontinuierliche Abnahme der elastischen Intensität

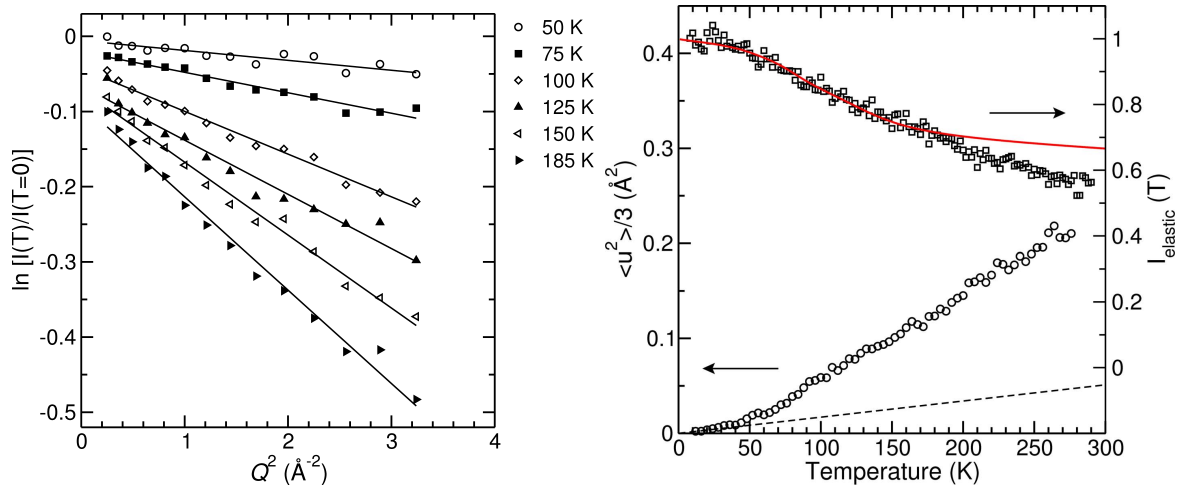


Abbildung 4.30: Messungen von amorphem Q₁₀. Links: Logarithmus der normierten elastischen Intensität vs. Q^2 bei ausgewählten Temperaturen. Die Linien sind lineare Fits, aus denen die mittleren Auslenkungsquadrate (msd) bestimmt wurden. Rechts: Temperaturabhängigkeit des msd (\circ). Die gestrichelte Linie ist ein linearer Fit ohne Offset für Temperaturen $T \leq 20$ K. Die Temperaturabhängigkeit der normierten elastischen Intensität (\square) ist für $Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ gezeigt. Den Fit mit Gl. (4.14) zeigt die durchgezogene Linie.

unterhalb von T_g (vgl. Abb. 4.30) ist ein Indiz dafür, dass nicht alle Q₁₀-Partikel kristallisiert und weitere dynamische Prozesse vorhanden sind.

Beim Fitten mit drei freien Parametern zeigte sich, dass die Fits instabil waren und nicht konvergierten. Daher erschien es notwendig, einen Parameter, in diesem Falle Γ_∞ , nicht mitzufitten. Γ_∞ wurde dabei auf den Wert fixiert, der aus der Auswertung der QENS-Spektren erhalten wurde. Einen entsprechenden Fit der Temperaturabhängigkeit der elastischen Intensität zeigt Abb. 4.30 (rechts). Auch hier waren die erhaltenen Werte für $\langle E_A \rangle$ und σ_E Q -unabhängig. Jedoch wurden die jeweiligen Fehler mit abnehmendem Q größer. Es wurde eine mittlere Aktivierungsenergie von $\langle E_A \rangle = (5.1 \pm 0.3) \text{ kJ/mol}$ mit einer Verteilung $\sigma_E = (1.8 \pm 0.2) \text{ kJ/mol}$ berechnet.

Sowohl Aktivierungsenergie als auch die Breite der Verteilung sind in guter Übereinstimmung mit den Werten, die aus der QENS-Spektren-Auswertung abgeleitet wurden. Wie bereits erwähnt, ist die mittlere Aktivierungsenergie nur halb so groß wie beim PI-d₅, wohingegen $\sigma_E(Q_{10})$ vergleichbar ist mit $\sigma_E(\text{PI-d}_5)$ [106].

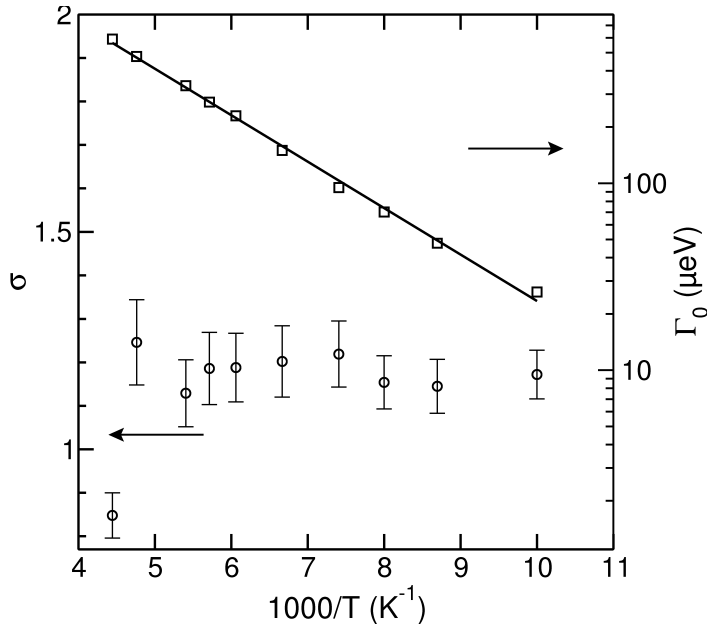


Abbildung 4.31: Parameter Γ_0 und σ aus den Messungen von polykristallinem Q_{10} . Die Fehlerbalken von Γ_0 sind kleiner als die Symbolgröße.

4.4.4 Analyse der QENS-Spektren von polykristallinem Q_{10}

Wie bereits angesprochen, kristallisiert Q_{10} teilweise in den Nanotropfen, sobald die Glasübergangstemperatur erreicht wird. Daher beschränken sich diese Untersuchungen zur Methylgruppendynamik auf amorphes Q_{10} bei Temperaturen $T < 200$ K mit dem Ziel, Vorhersagen bezüglich der Methylgruppenrotation für die flüssige Phase abzuleiten. Nichtsdestotrotz ist es interessant, die Methylgruppenrotation in polykristallinem Q_{10} mit der von Q_{10} im Glaszustand zu vergleichen.

Aufgrund der unterschiedlichen Arten von Methylgruppen und der unbekanntenen Molekülstruktur von Q_{10} im Kristall ist es schwierig, ein explizites Modell für die Beschreibung der Daten vorzuschlagen. In diesem Modell müsste die Bewegung jeder Methylgruppe durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden und unter Berücksichtigung der kristallographischen Symmetrie. Für einfache Moleküle wird das im Abschnitt 4.5 gezeigt. Da die Struktur nicht bekannt ist, wurde die Möglichkeit getestet, ob sich die QENS-Spektren auch im Rahmen des RRDM beschreiben lassen.

Die QENS-Spektren von kristallinem Q_{10} in den Nanotropfen ließen sich mit dem Modell Gl. (2.25) fiten. Die aus den Fits erhaltenen Parameter Γ_0 und σ für die unterschiedlichen Temperaturen zeigt Abb. 4.31.

Wiederum zeigt die Temperaturabhängigkeit von Γ_0 ein Arrheniusverhalten. Ein Fit der Daten mit Gl. (2.28) lieferte eine mittlere Aktivierungsenergie $\langle E_A \rangle = 4.8 \pm$

0.1 kJ/mol und ein $\Gamma_\infty = 7.5 \pm 0.5$ meV. Die mittlere Aktivierungsenergie für die Methylgruppenrotation ist identisch mit dem Wert für Q₁₀ im Glaszustand. Das gleiche Verhalten für die mittlere Potentialbarriere wurde auch bei anderen Systemen wie z. B. Natriumacetat-Trihydrat [111] beobachtet, wohingegen im Fall von Toluol die mittlere Barriere im Glaszustand viel größer ist als die Rotationsbarriere in der kristallinen β -Phase [108].

Im Gegensatz zu Q₁₀ im Glaszustand wurde bei kristallinem Q₁₀ keine Temperaturabhängigkeit von σ gefunden. Die Werte von σ waren im betrachteten Temperaturbereich praktisch konstant. Der Grund dafür ist möglicherweise, dass die Annahme einer Gaußverteilung der Aktivierungsenergien im Falle von polykristallinem Q₁₀ nicht mehr gültig ist. Das bedeutet, dass das RRDM auf die polykristalline Phase in dieser Form nicht mehr anwendbar ist, obwohl das Ergebnis eine plausible mittlere Aktivierungsenergie $\langle E_A \rangle$ liefert.

4.4.5 Interpretation des inelastischen Streubeitrags von amorphem und polykristallinem Q₁₀

Aus dem inelastischen Teil des Neutronenspektrums können die Methyltorsionsbanden extrahiert werden. Jedoch ist die korrekte Zuordnung in den meisten Fällen nicht einfach. Zu diesem Zweck ist es hilfreich, Neutronenspektren der Substanzen mit sowohl protonierten als auch entsprechend deuterierten Methylgruppen aufzunehmen [109]. Leider war Q₁₀ mit deuterierter Hauptkette und protonierten Methylgruppen kommerziell nicht erhältlich.

Abbildung 4.32 zeigt die Flugzeitspektren von amorphem und polykristallinem Q₁₀ bei 165 K. Es lassen sich im inelastischen Teil des Spektrums von polykristallinem Q₁₀ drei Banden bei Energien von 6.4 meV, 12 meV und 21 meV identifizieren, die in Abb. 4.32 mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Die beiden letzteren Banden könnten auf Torsionsschwingungen von Methylgruppen zurückzuführen sein. Da es mehrere Methylgruppen im Q₁₀-Molekül gibt, kann man auch mehrere solcher Torsionsbanden erwarten.

Um die verschiedenen CH₃-Torsionsbanden des polykristallinen Q₁₀ als solche korrekt zu identifizieren, wurde zum einen eine Gaussian 03-Rechnung [72] durchgeführt. Diese sollte die Frequenzen der Methyltorsionsbanden liefern. Jedoch scheiterte dieses Vorhaben bislang an dem zu hohen rechentechnischen Aufwand für solch große

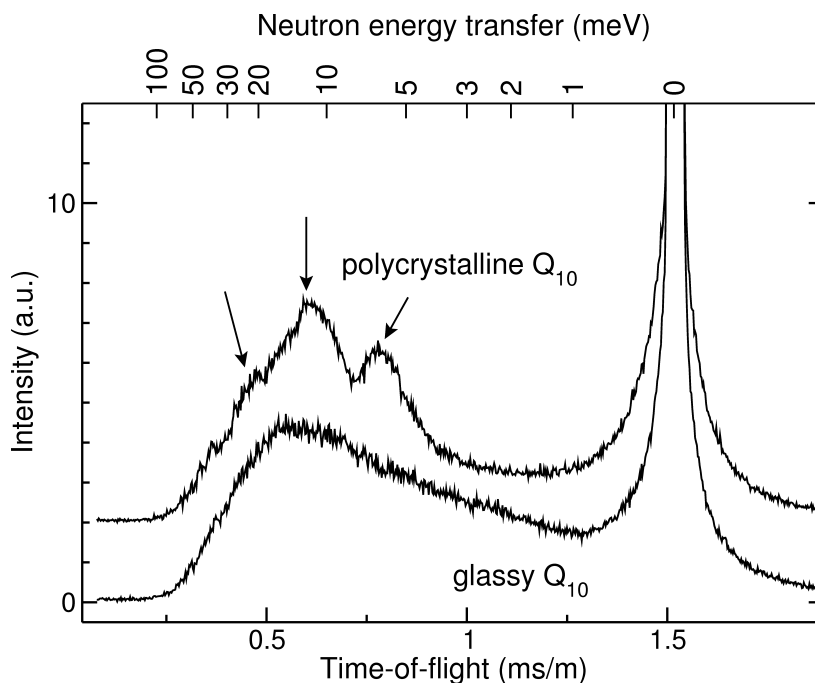


Abbildung 4.32: Flugzeitspektren von amorphem und polykristallinem Q_{10} in den Nanotropfen bei 165 K. Das Spektrum von polykristallinem Q_{10} wurde entlang der y -Achse nach oben verschoben.

Moleküle. Zum anderen gab es die Idee, inelastische Neutronenstreuemessungen (INS) an Q_0 durchzuführen. Ubichinon Q_0 ist ein Baustein des Q_{10} -Moleküls, in dem die Isoprenkette, die direkt am Benzochinonring gebunden ist, durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im Abschnitt 4.6 diskutiert. Jedoch liegen die Energien der Banden dieses einfacheren Moleküls bei anderen Werten als die von Q_{10} . Eine vergleichsweise einfache Zuordnung war außer für die zwei Banden der beiden Methoxymethylgruppen im Q_0 nicht möglich.

Das Spektrum von amorphem Q_{10} zeigt auf der Neutronenenergiegewinnseite eine starke Verbreiterung der CH_3 -Librationsmoden, die die Verteilung der Energiebarrieren repräsentiert. Weiterhin ist eine geringe Verschiebung zu höherer Energie festzustellen, was auch bei Ethylbenzol [112] und Natriumacetat-Trihydrat [113] beobachtet wurde. Die breite Bande des amorphen Q_{10} hat ein Maximum bei etwa 15 meV; die CH_3 -Torsionsbande von Polyisopren wurde ebenfalls mit Neutronenstreuexperimenten bei 23.5 meV detektiert [109, 114].

Da bei einem V_3 -Potential die Aktivierungsenergie der Energie der Methyltorsionsbande proportional ist, kann man schlussfolgern, dass die Aktivierungsenergie der Me-

thylgruppenrotation kleiner ist als die von Polyisopren, was auch experimentell durch die QENS-Experimente und den elastischen Temperaturscan bestätigt wird.

In der Literatur gibt es genaue numerische Beziehungen zwischen der Potentialbarriere V_3 eines dreizähligen Potentials und den Parametern Aktivierungsenergie E_A , Energie des $1 \rightarrow 0$ Übergangs E_{01} und Tunnelfrequenz ω_t , die auf der Lösung der Schrödingergleichung mit dem gegebenen V_3 -Potential basieren [113]. Diese drei Parameter charakterisieren die Dynamik jeder individuellen Methylgruppe, die durch das Potential bestimmt wird.

Die Zuordnung der Methyltorsionsschwingung in den Spektren kann durch die Abschätzung der Librationsenergie E_{01} mit den Beziehungen $E_{01}(\text{meV}) = 0.47[V_3(\text{K})]^{0.548}$ und $E_A(\text{K}) = 0.598(V_3(\text{K}))^{1.05}$ unterstützt werden. Durch Einsetzen der bereits ermittelten Aktivierungsenergie von 4.8 kJ/mol ergeben sich ein Potential $V_3 = 60$ meV und ein Librationspeak bei 17.0 ± 0.2 meV. Die geringe aber doch deutlich messbare Abweichung vom experimentellen Wert zeigt die Unzulänglichkeit der Annahme eines reinen Dreifachpotentials. Die Abweichung könnte durch Einführung eines sechszähligen Korrekturterms zum V_3 -Potential verringert werden.

4.4.6 Analyse der QENS-Spektren von unterkühltem und flüssigem Q₁₀

Neben der Methylgruppenrotation sind im unterkühlten Zustand bzw. der flüssigen Phase auch langreichweitige Diffusion, Molekülrotation und Kettenbewegungen vorhanden, die die Beschreibung der Dynamik verkomplizieren. Zentrale Motivation der Untersuchung war es, zu testen, ob eine Extrapolation der Halbwertsbreite Γ_0 , die bei Temperaturen unterhalb T_g bestimmt wurden, auf Temperaturen oberhalb von T_g möglich ist, um somit den quasielastischen Streubeitrag der Methylgruppenrotation zur totalen Streufunktion in diesem Temperaturbereich abzuschätzen.

Über eine Untersuchung zu lokalen Bewegungen in PDMS unter- und oberhalb des Schmelzpunktes wird in [110] berichtet. Die Autoren nahmen in dieser Arbeit an, dass es keine qualitativen Änderungen in der Methylgruppensdynamik über dem Schmelzpunkt gibt, was auch durch MD-Simulationen von Polyisopren [115] unterstützt wird. Durch Extrapolation zu höheren Temperaturen wurden die Werte für σ und Γ_0 berechnet und im Modell beim Fitten festgesetzt.

Basierend auf den Ergebnissen für amorphes Q_{10} (vgl. Abschnitt 4.4.2) ergab die Extrapolation $\Gamma_0 = 2$ meV und $\sigma = 0.8$ für 50°C . Das gesuchte Modell ist nur geeignet, wenn es die Daten gut beschreibt und die gewünschten Informationen wie langreichweitige Diffusion und Methylgruppenrotation mit einem $\Gamma_0 \approx 2$ meV liefert.

In Analogie zur Strategie in [110] wurde zunächst versucht, die Daten mit einer KWW-Funktion als auch mit einer Faltung von KWW und Gl. (2.25) zu beschreiben. Der Nachteil in beiden Fällen ist, dass sich die erhaltenen Informationen auf empirische KWW-Parameter beschränken. Nichtsdestotrotz wurden die Daten auf diese Weise ausgewertet. Zu diesem Zwecke wurden die QENS-Spektren $S(Q, \omega)$ in die intermediäre Streufunktion $I(Q, t)$ durch numerische Fouriertransformation und Division durch die Fouriertransformierte der Auflösungsfunktion umgerechnet. Anschließend wurde eine KWW-Funktion an die Daten gefittet, wobei nur Fits schlechter Qualität erhalten wurden. Weiterhin stehen die erhaltenen Fitparameter nicht im Einklang mit jenen aus der Literatur für andere Verbindungen. So beträgt beispielsweise bei 50°C der Streckparameter $\beta = 0.3 \pm 0.08$ und die Q -Abhängigkeit Q^{-x} von τ_{KWW} skaliert mit $x = 5.8$. Diese Werte entsprechen keinen physikalisch sinnvollen Ergebnissen, die man bei anderen Systemen bestimmt hat [110]. Auch die Faltung von KWW und Gl. (2.25) verbesserte die Fitqualität nicht entscheidend.

Daher wurden die QENS-Spektren im Frequenzraum mit Modellfunktionen analysiert, die auf der physikalischen Beschreibung von Molekülbewegungen basieren. Berücksichtigt man nur die Methylgruppenrotation und eine langreichweitige Diffusion des Gesamtmoleküls, so lautet die Streufunktion

$$\begin{aligned}
 S_{(4.15)}(Q, \omega) &= S_{(2.23)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.15)}(Q, \omega) + bg \\
 &= F(Q) \times \\
 &\quad \left[\frac{c_{\text{fix}} + (1 - c_{\text{fix}})A_0}{\pi} \frac{\Gamma_{\text{T}}}{\omega^2 + \Gamma_{\text{T}}^2} + \frac{(1 - c_{\text{fix}})(1 - A_0)}{\pi} \frac{\Gamma_{\text{T}} + \Gamma_{\text{M}}}{\omega^2 + (\Gamma_{\text{T}} + \Gamma_{\text{M}})^2} \right] \\
 &\quad + bg
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

mit der Halbwertsbreite Γ_{T} infolge Translationsdiffusion, der Halbwertsbreite Γ_{M} infolge CH_3 -Rotation und einem konstanten Untergrund bg .

Drei Parameter wurden gefittet: $F(Q)$, Γ_{T} und Γ_{M} . Gute Fits wurden jedoch nur mit einem konstanten Untergrund erhalten. Dieser war jedoch unphysikalisch hoch, ähnlich wie im Falle der Auswertung mit $S_{(4.1)}(Q, \omega)$. Die Q^2 -Abhängigkeit von Γ_{T}

lieferte Diffusionskoeffizienten, die praktisch identisch mit denen waren, die auch mit anderen Modellen wie zwei Lorentzfunktionen erhalten wurden. Die Halbwertsbreite Γ_M stand mit 0.2 meV im Widerspruch zu dem erwarteten Wert von etwa 2 meV. Ohne den konstanten Untergrund war die Fitqualität signifikant schlechter: während sich die Diffusionskoeffizienten kaum änderten, erhöhte sich Γ_M von 0.2 meV auf ca. 0.8 meV.

Daher war es notwendig, ein komplexeres Modell aufzustellen, das eine Verteilung der Energiebarrieren für CH_3 -Gruppen berücksichtigt. Die entsprechende Streufunktion lautet

$$S_{(4.16)}(Q, \omega) = S_{(2.15)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.25)}(Q, \omega). \quad (4.16)$$

Hier wurden ebenfalls nur gute Fits erhalten, wenn ein konstanter Untergrund berücksichtigt wurde. Es zeigte sich allerdings, dass die Breite der Verteilung – Parameter σ – praktisch den Wert null hatte; d. h. die Verteilung ist sehr klein. Folglich sollte es ausreichend sein, die Methylgruppenrotation durch *eine* Lorentzfunktion mit einer mittleren Korrelationszeit zu beschreiben. Diese Annahme hat sich bewährt und funktioniert für molekulare Flüssigkeiten kleiner Moleküle sehr gut. Dies wird im Abschnitt 4.5 ausführlich diskutiert.

Um brauchbare Fits zu erhalten, war es notwendig, eine weitere Bewegung in das Modell mit einzubeziehen. So wurde ein weiterer Streubeitrag einer isotropen Rotationsdiffusion [33] zugeschrieben. Unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse sollten die Daten also mit einer Streufunktion beschreibbar sein, die die langreichweitige Diffusion des Moleküls, die Rotationsdiffusion und die Methylgruppenrotation berücksichtigt:

$$S_{(4.17)}(Q, \omega) = S_{(2.15)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.16)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.23)}(Q, \omega). \quad (4.17)$$

Von diesem Modell Gl. (4.17) wurde erwartet, dass es (i) eine Q^2 -Abhängigkeit der Halbwertsbreite der ersten Lorentzfunktion liefert mit Steigungen, d. h. Diffusionskoeffizienten, die vergleichbar mit vorherigen Analysen sind und (ii) eine Q -unabhängige Halbwertsbreite für die Methylgruppenrotation mit dem Wert von etwa 2 meV zeigen sollte sowie (iii) eine Q -unabhängige Halbwertsbreite für die Molekülrotation. Wie im folgenden gezeigt wird, erfüllt dieses Modell alle Anforderungen.

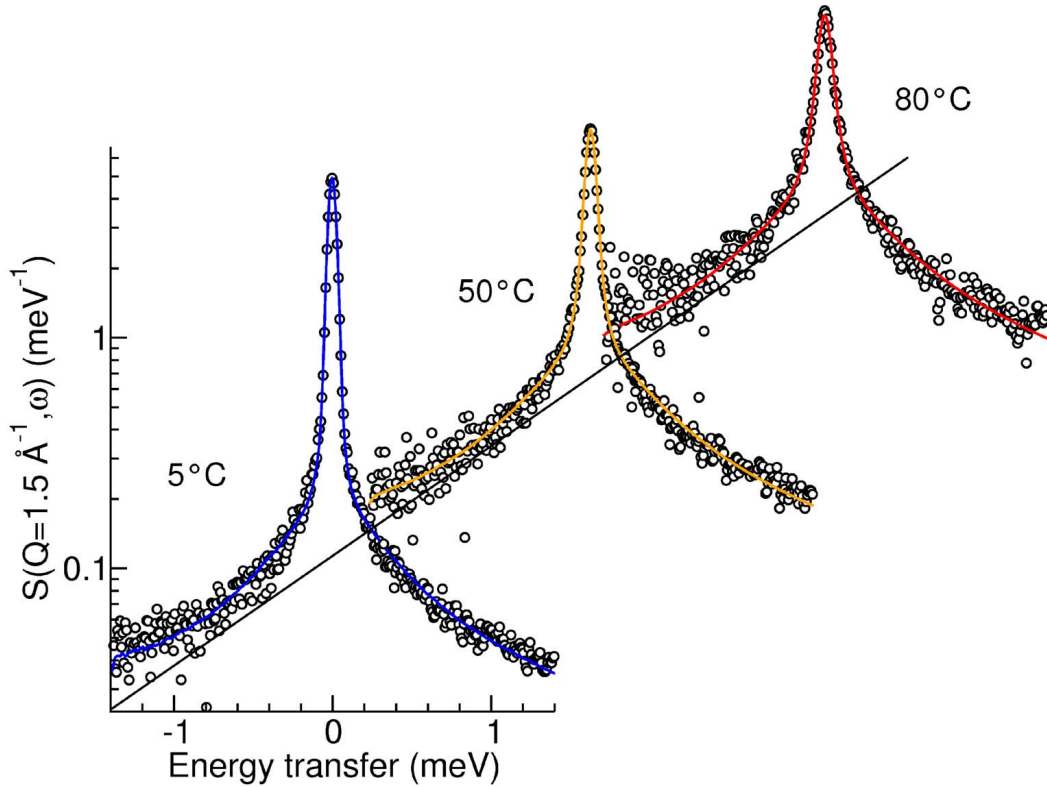


Abbildung 4.33: QENS-Spektren von unterkühltem (5 °C) und flüssigem (50 °C und 80 °C) Q_{10} bei $Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$. Die Linien sind Fits mit Gl. (4.17). Die Spektren wurden aus Gründen der besseren Darstellung verschoben.

Die QENS-Spektren mit den Fits für drei Temperaturen sind in Abb. 4.33 dargestellt. Die scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Q_{10} , die auch andere Modelle wie Gl. (4.1) liefern, werden perfekt durch dieses Modell wiedergegeben. Die Q^2 -Abhängigkeit der Halbwertsbreite der ersten Lorentzfunktion zeigt Abb. 4.34.

Der Beitrag der isotropen Rotationsdiffusion ist durch Q -unabhängige Halbwertsbreiten von etwa 0.2 meV charakterisiert (Abb. 4.35 links). Auch die Methylgruppenrotation zeigt Q -unabhängige Halbwertsbreiten (Abb. 4.35 rechts). Die Fehler nehmen mit zunehmendem Q ab, da die quasielastischen Strukturfaktoren der lokalen Bewegungen mit Q größer werden. Die fehlergewichteten Mittelwerte der Q -unabhängigen Halbwertsbreiten D_r und Γ_M dienen zur Diskussion der Temperaturabhängigkeit.

Die Prozess der Rotationsdiffusion weist eine klare Temperaturabhängigkeit auf, wie die Abb. 4.36 verdeutlicht. Eine entsprechende Aktivierungsenergie von $1.8 \pm 0.3 \text{ kJ/mol}$ wurde für D_r berechnet.

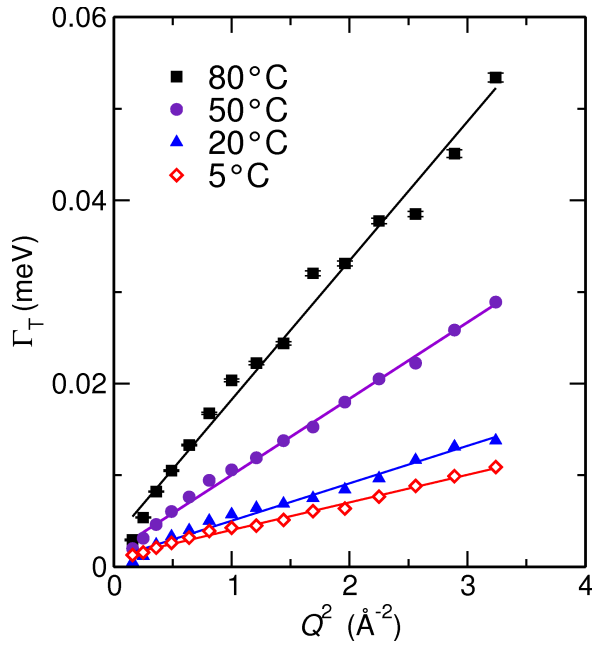


Abbildung 4.34: Halbwertsbreiten Γ_T aus Modell Gl. (4.17) als Funktion von Q^2 von nanodispersiertem Q_{10} bei vier Temperaturen.

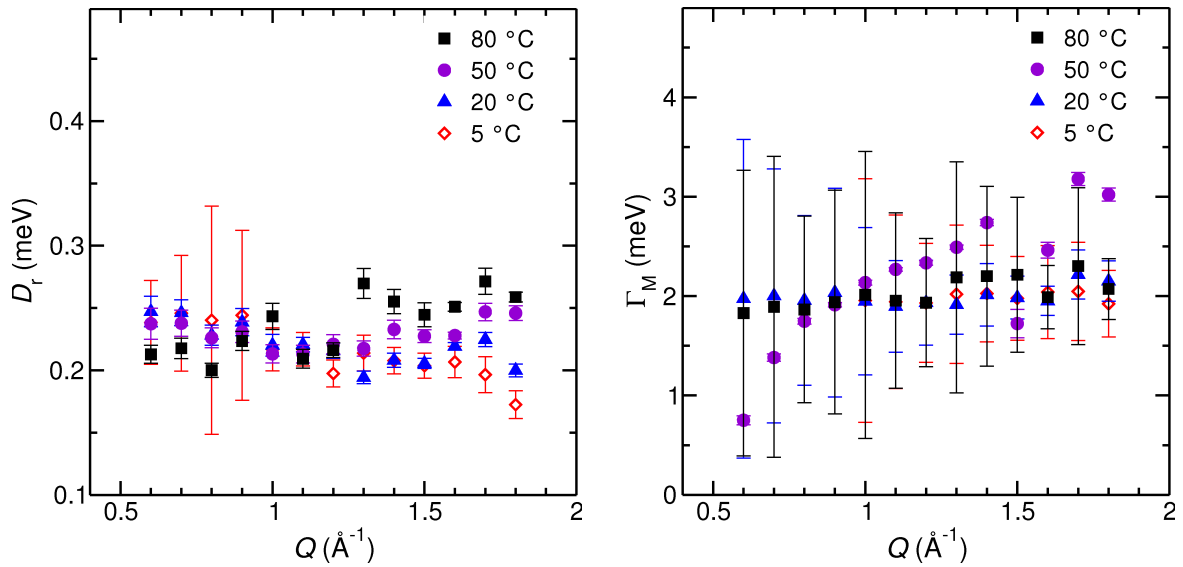


Abbildung 4.35: Q -Abhängigkeiten der mit dem Modell Gl. (4.17) ermittelten Parameter D_r für die Molekülrotation (links) sowie die Halbwertsbreiten Γ_M für die Methylgruppenrotation (rechts). Die Temperaturabhängigkeit zeigt die Abb. 4.36.

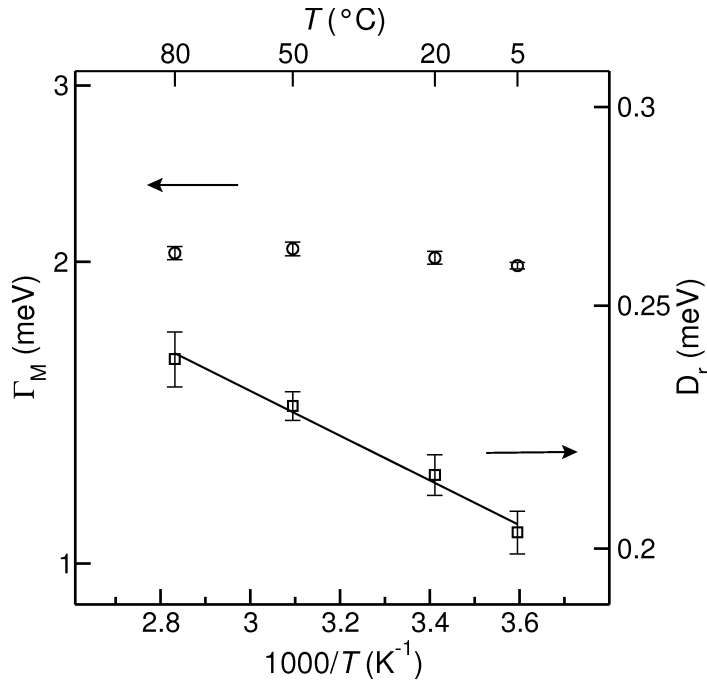


Abbildung 4.36: Arrheniusplots von D_r und Γ_M aus Modell Gl. (4.17) für unterkühltes (5 °C, 20 °C) und flüssiges (50 °C, 80 °C) Q₁₀. Die Linie ist ein Fit mit Gl. (2.24).

Die Q -unabhängigen Halbwertsbreiten der Methylgruppenrotation Γ_M von etwa 2 meV für flüssiges Q₁₀ zeigen dagegen praktisch keine Temperaturabhängigkeit (siehe Abb. 4.36). Die Rotation der Methylgruppen erfolgt in der flüssigen Phase demnach barrierefrei. Der leichte Anstieg von Γ_M beim unterkühlten Q₁₀ (5 °C, 20 °C) entspricht einer geringen Aktivierungsenergie von 0.9 kJ/mol.

Es wird später noch in den Abschnitten 4.5 und 4.6 auf die Methylgruppenrotation von kleineren Molekülen in der Schmelze eingegangen: auch bei diesen Substanzen wurde eine praktisch barrierefreie Methylgruppenrotation in der flüssigen Phase beobachtet.

Mit dem Modell Gl. (4.17) kann also die komplexe Dynamik von Q₁₀ beschrieben und verstanden werden. Dabei ergaben alle physikalischen Parameter für die unterschiedlichen Molekülbewegungen sinnvolle und zuverlässige Werte. Es wurde gezeigt, dass es gerechtfertigt ist, die Korrelationszeiten für die Methylgruppenrotation in der flüssigen Phase durch Extrapolation von Daten des Glaszustands unter Annahme eines Arrheniusverhaltens zu ermitteln. Folglich beeinflusst der Glasübergang nicht die Dynamik der Methylgruppe.

4.5 Methylgruppenrotation von Pentafluoranisol und Pentafluortoluol

Die Neutronenstreuexperimente an Coenzym Q_{10} mit seinen 14 Methylgruppen zeigten deutlich, wie wichtig das Verständnis der Methylgruppenrotation ist. In den folgenden zwei Abschnitten 4.5 und 4.6 wird anhand von drei Substanzen die Methylgruppenrotation in der festen und flüssigen Phase näher untersucht. Das Ziel dieser detaillierten Untersuchungen ist das Verständnis der Dynamik der CH_3 -Gruppen am Benzochinonring von Q_{10} .

Mittlerweile ist es weithin akzeptiert, dass Methylgruppen als Seitengruppen in vielen organischen Molekülen signifikant zur quasielastischen Streuintensität beitragen. Jedoch gibt es keinen konsistenten Formalismus, wie man diese in der Flüssigkeit zu berücksichtigen hat. Eine exakte Beschreibung dieser internen Bewegung wird in einigen Fällen [116] nicht angewandt. Andere wiederum nehmen an, basierend auf entsprechenden NMR-Messungen, dass die betrachtete Bewegung zu schnell ist und demzufolge nicht mehr im Zeitfenster des Spektrometers liegt. Folglich wird die Bewegung in der Streufunktion erst gar nicht berücksichtigt [117]. Dieses Problem bezieht sich nicht nur auf molekulare Flüssigkeiten von kleinen oder größeren methylgruppentragenden organischen Molekülen wie Q_{10} , sondern auch auf biologische Systeme wie Proteine [118, 119].

Speziell zur Beschreibung der Methylgruppensdynamik der flüssigen Phase steht man vor der Herausforderung, geeignete Modelle zu formulieren, zu testen und zu bewerten. Die Separation der Methylgruppenrotation von anderen Bewegungen wie der langreichweiten Diffusion wird zunächst auf der Basis von QENS-Messungen von Pentafluoranisol (PFA) und Pentafluortoluol (PFT) diskutiert, deren Strukturformeln in Abb. 4.37 gezeigt sind. Der Vorteil dieser Verbindungen ist, dass die inkohärente Streuintensität nahezu ausschließlich auf die Methylgruppen zurückzuführen ist.

Die Potentialbarriere kann aus der Methyltorsionsfrequenz, die man aus dem inelastischen Teil des Neutronenspektrums ermittelt, direkt berechnet werden [120, 121]. Strukturelle Informationen sind notwendig, um die reduzierten Trägheitsmomente I_r für die interne Rotation zu ermitteln [122]. Diese wurden mit dem Programm MOMINERT des MULTIWELL-Paketes berechnet [123]. Die entsprechenden 3D-Koordinaten basieren auf Bindungslängen und -winkeln von [124].

Für eine bestimmte Barrierenhöhe können die Energieniveaus des Potentials durch Einsetzen von Gl. (D.4) in die Schrödingergleichung berechnet werden (siehe Anhang D). Eine weitere Verfeinerung des Potentials geschieht durch trial-and-error mit dem Programm TUNCALC [125].

Die Aktivierungsenergie ist als die Energiedifferenz zwischen dem Grundniveau und den Barrierenmaxima definiert. Diese Energie ist über die Temperaturabhängigkeit der Quasielastik der Bewegung und anschließender Arrheniusanalyse zugänglich. Gemäß ihrer Definition ist die Aktivierungsenergie kleiner als die Barrierenhöhe beispielsweise bei einem reinem V_3 -Potential (siehe auch [113]).

Die Spektren bei Q -Werten im Bereich von Bragg-Reflexen wurden nicht in die Datenauswertung einbezogen. Die Diffraktogramme der beiden Verbindungen zeigt Abb. 4.38.

4.5.1 Methylgruppenrotation in der festen Phase

Pentafluoranisol

Um die Temperaturabhängigkeit der Methylgruppenrotation zu ermitteln, wurden die QENS-Spektren bei sieben unterschiedlichen Temperaturen mit der Modellfunktion

$$S_{4.18}(Q, \omega) = F(Q) \left\{ [c_{\text{fix}} + (1 - c_{\text{fix}})A_0] \delta(\omega) + (1 - c_{\text{fix}}) \frac{(1 - A_0)}{\pi} \frac{\Gamma_M}{\omega^2 + \Gamma_M^2} \right\} \quad (4.18)$$

gefittet. $F(Q)$ ist wiederum ein Skalierungsfaktor, der den Debye-Waller-Faktor enthält. Der Parameter c_{fix} ist das Verhältnis von immobilen (fixen) Wasserstoffatomen zur Gesamtzahl an Wasserstoffatomen. Der Fitbereich wurde auf einen Energietransfer von -1 bis 1 meV beschränkt.

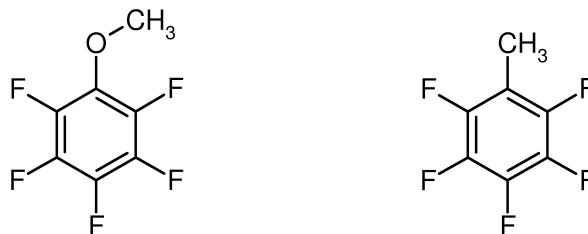


Abbildung 4.37: Strukturformeln von Pentafluoranisol (links) und Pentafluortoluol (rechts).

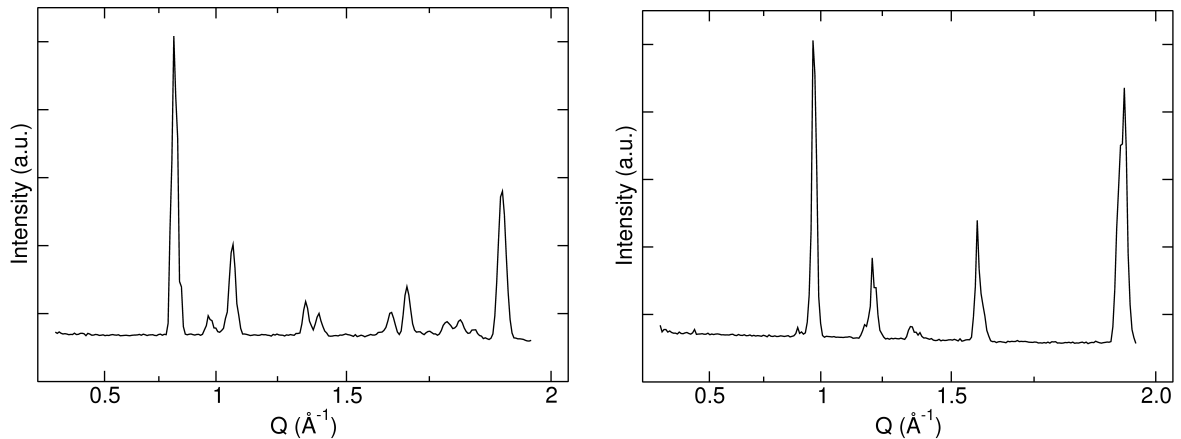


Abbildung 4.38: Neutronendiffraktogramme von Pentafluoranisol (links) und Pentafluortoluol (rechts) bei 100 K gemessen am TOFTOF-Spektrometer mit $\lambda = 6 \text{ \AA}$.

Bislang gibt es keine publizierte Strukturanalyse von PFA. Aufgrund der unbekannt-ten Molekülstruktur in der Packung war es nicht auszuschließen, dass ein Teil der Methylgruppen im Zeitfenster des Spektrometers nicht rotiert und daher zusätzlich zur elastischen Intensität beiträgt. Es stellte sich allerdings beim Fitten heraus, dass c_{fix} immer praktisch Null war, was konsistent mit einer Struktur ist, die nur eine Art von Methylgruppe enthält, deren Rotationsdynamik mit einer Lorentzfunktion perfekt beschrieben werden kann. Das heißt, dass offensichtlich alle Methylgruppen kristallographisch äquivalent sind.

Beispiele von QENS-Spektren inklusive Fits mit Gl. (4.18) zeigt Abb. 4.39. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Verbreiterung der elastischen Linie zu, was auf die Zunahme der CH_3 -Rotationsfrequenz hindeutet.

Während des Fittens wurde der Parameter r auf 1.03 \AA festgesetzt, was der Entfernung der CH_3 -Wasserstoffe von der Rotationsachse entspricht. Aber selbst, wenn man diesen Parameter frei lässt, liegen die erhaltenen Werte im Bereich zwischen 0.9 \AA und 1.1 \AA . Das zeigt ganz klar, dass die Rotationsbewegung der Wasserstoffatome um das C-Atom der Methylgruppe und nicht die Rotation um die $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}$ Bindungsachse beobachtet wird.

Die aus den Fits erhaltenen Halbwertsbreiten waren wie erwartet Q -unabhängig. Die fehlergewichteten Mittelwerte der Halbwertsbreiten und die entsprechenden Korrelationszeiten für die jeweiligen Temperaturen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Bemerkens-

4.5 Methylgruppenrotation von Pentafluoranisol und Pentafluortoluol

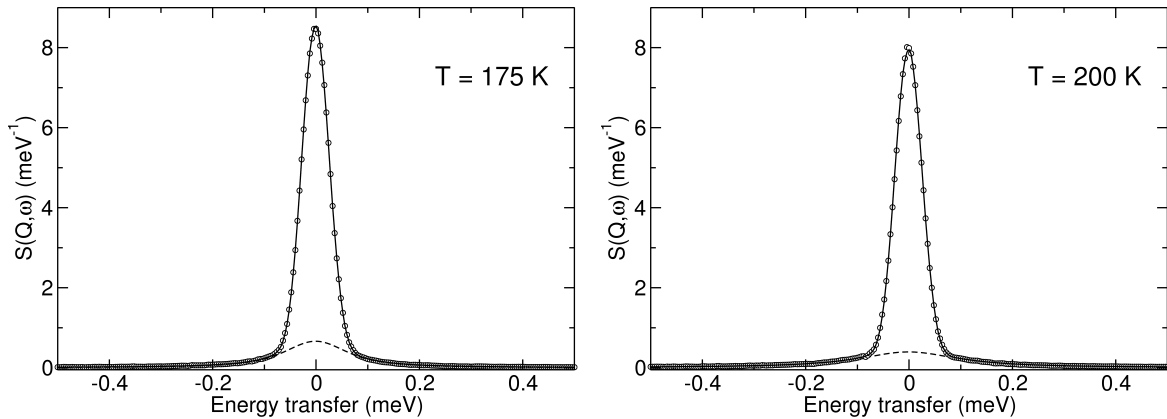


Abbildung 4.39: QENS-Spektren von Pentafluoranisol bei zwei unterschiedlichen Temperaturen ($Q = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$). Die durchgezogenen Linien sind Fits des Modells Gl. (4.18) und beschreiben die Daten perfekt. Die Lorentzfunktionen, die die Bewegung der Methylgruppen repräsentieren, gefaltet mit der Auflösungsfunktion, sind gestrichelt dargestellt.

Temperatur (K)	HWHM Γ_M (μeV)	Korrelationszeiten $\tau = 3\hbar/(2\Gamma_M)$ (ps)
100	2.6	378
125	11	89
150	30	33
175	72	14
200	118	8
225	177	6
233	206	5

Tabelle 4.4: Halbwertsbreiten und Korrelationszeiten für die Methylgruppensdynamik von Pentafluoranisol.

wert ist, dass eine Halbwertsbreite von nur $2.6 \mu\text{eV}$ bei einer Spektrometerrauflösung von $60 \mu\text{eV}$ FWHM reproduzierbar ermittelt werden kann.

Die Arrheniusplots von Γ_M zeigt Abb. 4.40. Aus dem Anstieg wurde eine Aktivierungsenergie von $6.4 \pm 0.1 \text{ kJ/mol}$ und ein $\Gamma_\infty = 5.6 \pm 0.3 \text{ meV}$ ermittelt.

Pentafluortoluol

Interessanterweise ließen sich die QENS-Spektren von Pentafluortoluol nicht mit dem Modell Gl. (4.18) beschreiben. Für diese Inkonsistenz wurden strukturelle Gründe vermutet. Bislang gibt es keine publizierte Molekülstruktur von Pentafluortoluol. Daher wurde in Analogie zum α -Toluol die Existenz zweier nicht äquivalenter Methylgrup-

4.5 Methylgruppenrotation von Pentafluoranisol und Pentafluortoluol

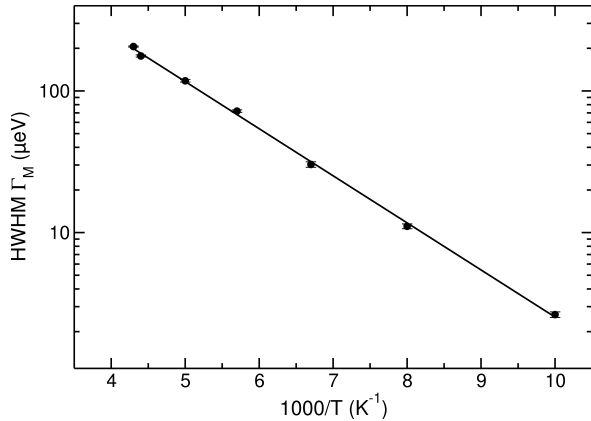


Abbildung 4.40: Arrheniusplot der Halbwertsbreite Γ_M für Pentafluoranisol. Die Daten wurden mit Gl. (2.24) gefittet und liefern eine Aktivierungsenergie von 6.4 kJ/mol sowie ein Γ_∞ von 5.6 meV.

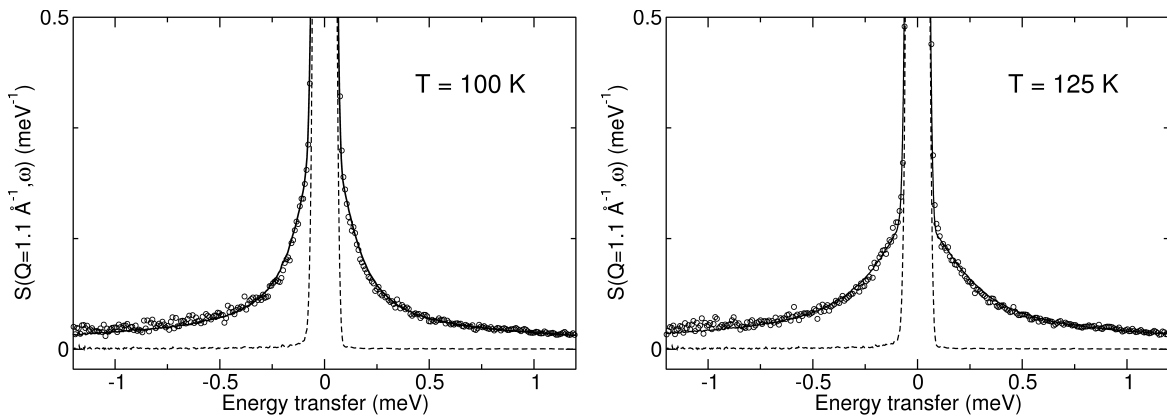


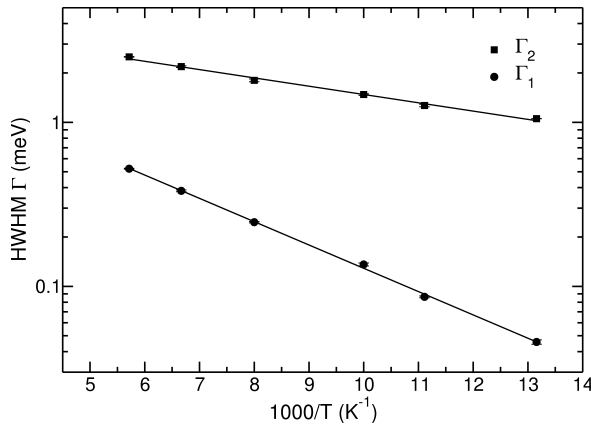
Abbildung 4.41: QENS-Spektren von Pentafluortoluol bei $Q = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ für zwei Temperaturen sowie den berechneten Streufunktionen (durchgezogene Linien). Die Auflösungsfunktion ist gestrichelt dargestellt.

pen in der Einheitszelle angenommen [108, 126]. In diesem Fall wird die Rotation der beiden Methylgruppen durch zwei Lorentzfunktionen beschrieben: eine für jeden Typ von Methylgruppe. Die experimentellen Daten ließen sich sehr gut mit diesem Modell mit $c_{\text{fix}} \approx 0$ beschreiben. Beispielhaft zeigt Abb. 4.41 die QENS-Spektren von Pentafluortoluol bei zwei Temperaturen.

Im Vergleich zu den QENS-Spektren von Pentafluoranisol ist die quasielastische Verbreiterung der elastischen Linie von Pentafluortoluol bei gleicher Temperatur viel ausgeprägter. Gefittet wurde mit vier freien Parametern F , r und den Halbwertsbreiten der Lorentzfunktionen Γ_1 und Γ_2 . Der Fitbereich wurde auf einen Energietransfer von -1.5 bis 1.5 meV beschränkt. Die ermittelten Q -unabhängigen Halbwertsbreiten sind in Tab. 4.5 aufgelistet.

Tabelle 4.5: Halbwertsbreiten und Korrelationszeiten für die beiden Methylgruppenspezies in polykristallinem Pentafluortoluol.

Temperatur (K)	HWHM Γ_1 (μeV)	Korrelationszeit $\tau_1 = 3\hbar/(2\Gamma_1)$ (ps)	HWHM Γ_2 (meV)	Korrelationszeit $\tau_2 = 3\hbar/(2\Gamma_2)$ (ps)
76	46	21	1.05	0.94
90	86	11	1.27	0.77
100	136	7.2	1.37	0.72
125	246	4.0	1.80	0.55
150	382	2.6	2.19	0.45
175	522	1.9	2.51	0.39


 Abbildung 4.42: Temperaturabhängigkeit von Γ_1 und Γ_2 (HWHM), die sich mit der Arrheniusgleichung Gl. (2.24) beschreiben lassen. Die ermittelten Aktivierungsenergien betragen 2.74 kJ/mol für Γ_1 ($\Gamma_\infty = 3.4$ meV) bzw. 0.96 kJ/mol ($\Gamma_\infty = 4.8$ meV) für Γ_2 . Der statistische Fehler ist kleiner als die Symbolgröße.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienweiten erlaubte eine Beschreibung mit der Arrheniusgleichung Gl. (2.24) für beide Methylgruppen (siehe Abb. 4.42). Für $\Gamma_1(T)$ wurde eine Aktivierungsenergie $E_A = (2.74 \pm 0.02)$ kJ/mol und ein $\Gamma_\infty = (3.4 \pm 0.1)$ meV ermittelt bzw. für $\Gamma_2(T)$ eine $E_A = (0.96 \pm 0.01)$ kJ/mol und $\Gamma_\infty = (4.8 \pm 0.1)$ meV.

Die beobachteten Aktivierungsenergien stimmen gut mit Ergebnissen von Deuterium-NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen von Toluol- d_3 überein [127]. Für die beiden Methylgruppen (Typ *A* und Typ *B*) wurden Aktivierungsenergien $E_A(A) = (2.77 \pm 0.06)$ kJ/mol bzw. $E_A(B) = (1.75 \pm 0.04)$ kJ/mol ermittelt. Offensichtlich ist der Einfluss der Fluorierung des Benzolrings auf die Methylgruppenspezies im untersuchten Temperaturbereich gering wie bereits in [128] berichtet.

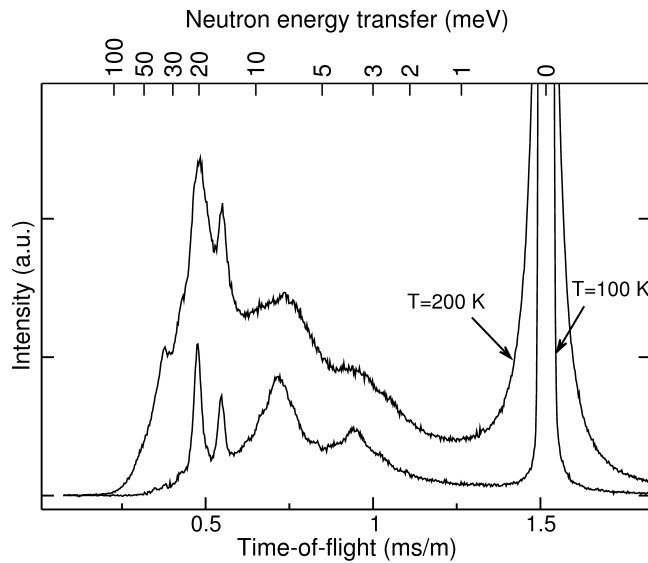


Abbildung 4.43: Flugzeitspektren von polykristallinem PFA bei 100 K und 200 K. Der Energieübertrag ergibt sich aus der Energiedifferenz der auf die Probe treffenden Neutronen ($E = 2.27$ meV) und der Energie der gestreuten Neutronen. Die Daten sind mit einer Leerbechermessung und Detektoreffizienz korrigiert.

4.5.2 Inelastische Streuung in der festen Phase

Pentafluoranisol

Die Flugzeitspektren von Pentafluoranisol bei 100 K und 200 K zeigt die Abb. 4.43. Zum einen erkennt man in den Spektren die Zunahme der Verbreiterung der elastischen Linie, zum anderen die Zunahme der inelastischen Streuintensität mit steigender Temperatur. Zur Identifizierung der Methyltorsionsbande in den Spektren sind zwei Merkmale hilfreich: (i) ihre hohe Intensität und (ii) ihre Verbreiterung mit zunehmender Temperatur [129]. Entsprechend wurde die intensive Bande bei 20.8 meV (167.7 cm^{-1}) dem $1 \rightarrow 0$ Übergang (E_{01}) der Torsionsschwingung der Methylgruppen zugeordnet. Eine Messung mit der deuterierten analogen Substanz $\text{C}_6\text{F}_5\text{OCD}_3$ würde es gestatten, die Zuordnung zu überprüfen, da man eine Isotopenverschiebung der Torsionsbande erhalten würde. Leider war diese Verbindung kommerziell nicht erhältlich. Nach [130] wurden die zwei Banden bei geringeren Energien, 7.9 meV und 3.6 meV, Librationen des Moleküls im Gitter zugeordnet. Mit einem reduziertem Trägheitsmoment I_r von 3.19 $\text{amu} \text{ \AA}^2$ ($5.3 \cdot 10^{-40}$ g cm^2) für die Methylgruppen im Pentafluoranisol wurde ein Potential mit $V_3 = 8.2$ kJ/mol und $V_6 = 0.8$ kJ/mol berechnet. Die Aktivierungsenergie und die Energie für den E_{01} -Übergang, die aus diesem Potential berechnet wurden, sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (vgl. Tab. 4.6).

Tabelle 4.6: Berechnete Rotationsparameter im Vergleich zu den experimentellen Werten für die Methylgruppe von PFA und die zwei nicht äquivalenten Spezies im PFT.

Substanz	V_3^{calc} (kJ/mol)	V_6^{calc} (kJ/mol)	E_{01}^{calc} (meV)	E_A^{calc} (kJ/mol)	E_{01}^{meas} (meV)	E_A^{meas} (kJ/mol)
Pentafluoranisol	8.2	0.8	23	7	20.8	6.4
Pentafluortoluol 1	3.6	0.3	14.2	2.8	13.2	2.74
Pentafluortoluol 2	1.25	-0.2	6	0.96	5.9	0.96

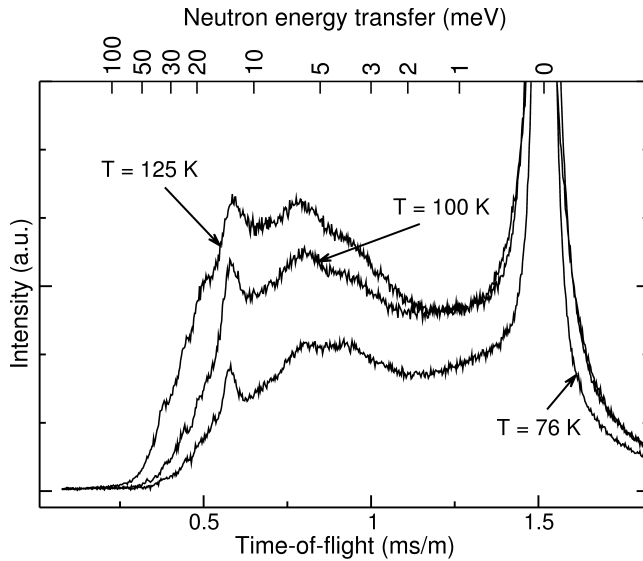


Abbildung 4.44: Flugzeitspektren von Pentafluortoluol bei 76 K, 100 K und 125 K. Die Daten sind bezüglich der Leerbecherstreuung und Detektoreffizienz korrigiert.

Pentafluortoluol

Im Fall von PFT dominieren zwei Banden die inelastische Region: eine schmalere bei (13.2 ± 0.1) meV sowie eine breitere bei einer geringeren Energie von 5.9 meV (vgl. Abb. 4.44). Bei der Analyse der QENS-Spektren wurden zwei Arten von Methylgruppen identifiziert. Folglich werden auch zwei Torsionsbanden in den INS Spektren erwartet. Raman- und inelastische Neutronenstreuexperimente mit ringdeutertem Toluol- d_5 zeigten zwei Banden bei 9.8 meV und 5.8 meV, die den Methyltorsionsübergängen zugeordnet wurden [131]. Entsprechende CH_3 -Torsionsbanden von PFT wurden in Schwingungsspektren nicht beobachtet [128, 132]. Deshalb war ein Vergleich für eine korrekte Zuordnung der Torsionsbanden nicht möglich.

Ordnet man der Bande bei 13 meV den $1 \rightarrow 0$ Torsionsübergang für die eine Methylspezies zu, so kann das Rotationspotential mit den Potentialen $V_3 = 3.6$ kJ/mol und $V_6 = 0.3$ kJ/mol beschrieben werden. Diese berechneten Werte im Vergleich mit

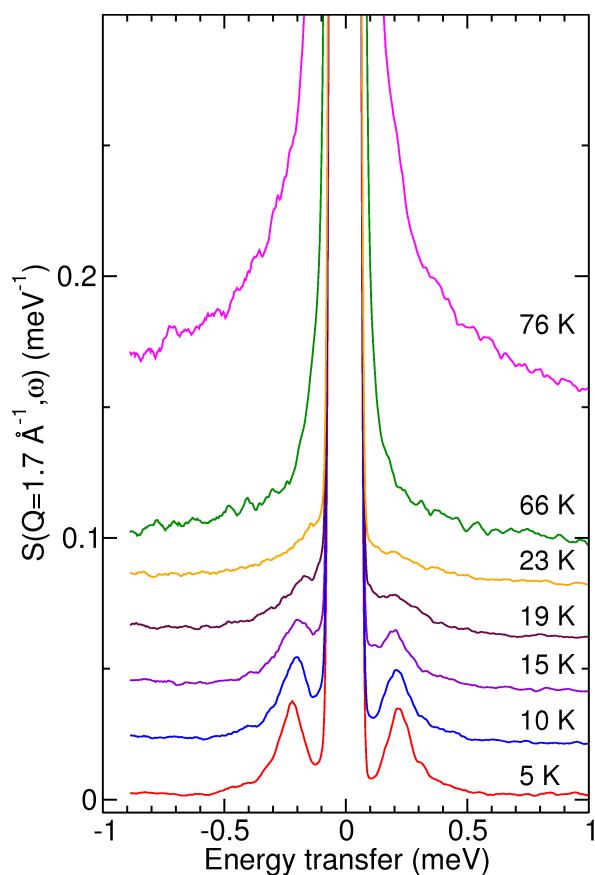


Abbildung 4.45: Tunnelspektren von Pentafluortoluol bei unterschiedlichen Temperaturen. Sie wurden am TOFTOF mit einer Energieauflösung von $40 \mu\text{eV}$ gemessen. Die Spektren sind aus Gründen der besseren Darstellung entlang der y -Skala linear verschoben. Zwischen 66 K und 76 K findet ein Phasenübergang statt, der mit einer starken Verbreiterung der elastischen Linie verbunden ist.

den experimentellen sowie die Parameter der zweiten Methylspezies sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Diese Werte sind signifikant kleiner als die beim Pentafluoranol, was mit einer schnelleren Reorientierung der Methylgruppen beim Pentafluortoluol erklärt werden kann.

Tunnelspektroskopie an TOFTOF und SPHERES

Aus dem abgeschätzten Potential der zweiten Methylspezies kann man schließen, dass eine große Tunnelaufspaltung für den schnellen dynamischen Prozess beobachtbar sein sollte. Tatsächlich konnte bei 5 K am TOFTOF eine Tunnellinie bei $215 \mu\text{eV}$ beobachtet werden (Abb. 4.45).

Jedoch zeigt Pentafluortoluol bei etwa 66 K einen Phasenübergang. Folglich ist die detektierte Tunnellinie eine Eigenschaft der „Tieftemperatur“-Phase wohingegen sich die o. g. Ergebnisse auf die „Hochtemperatur“-Phase beziehen. In diesem Abschnitt soll kurz auf die Dynamik der „Tieftemperatur“-Phase eingegangen werden.

Man kann eine geringe Abnahme der Tunnellinienenergie mit zunehmender Temperatur feststellen, was sehr oft beobachtet wird. Beachtenswerterweise beträgt die Intensität der Tunnellinien nur etwa 1 % der Intensität der elastischen Linie. Gewöhnlich sind die relativen Intensitätsverhältnisse $I_{\text{inel}}/I_{\text{el}}$ größer und liegen im Bereich von 4 % bis 25 % für Xylole und Fluortoluole [133]. Aus den relativen Intensitätsverhältnissen lässt sich die Zahl der kristallographisch äquivalenten Methylgruppen ermitteln. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch die „Tieftemperatur“-Phase dahingehend nicht detaillierter untersucht.

Der angesprochene strukturelle Phasenübergang zwischen 66 K und 76 K ist mit einer signifikanten Zunahme der quasielastischen Verbreiterung der elastischen Linie verbunden. Die Umordnung der Moleküle im Gitter beim Phasenübergang hat Folgen für die beobachtete Methylgruppendiffraktion: im vorliegenden Fall nimmt sie für $T \geq 66$ K sprunghaft zu.

Ergänzend zu den TOFTOF-Messungen wurde am SPHERES Experimente mit PFT durchgeführt, um weitere Tunnellinien im μeV zu detektieren. Tatsächlich wurde eine weitere Tunnellinie bei $4 \mu\text{eV}$ beobachtet (siehe Abb. 4.46). Die Intensität dieser Tunnellinie beträgt nur etwa 1.5 % der Intensität der elastischen Linie bei einem $Q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ ($T = 3 \text{ K}$) und ist vergleichbar mit den 1 %, die die andere Tunnellinie bei 0.22 meV aufweist.

Zur Ermittlung der Linienbreite und Position der Tunnellinie wurde die Streufunktion [113]

$$S(Q, \omega) = A_0(Q)\delta(\omega) + \frac{1 - A_0(Q)}{2} [L(\Gamma, \omega + \omega_t) + L(\Gamma, \omega - \omega_t)] \quad (4.19)$$

mit

$$A_0(Q) = \frac{1}{9} \left[5 + 4j_0(\sqrt{3}Qr) \right] \quad (4.20)$$

mit der Auflösungsfunktion gefaltet und an die Daten gefittet. Zwar konnten die Tunnellinien gut gefittet werden, die elastische Linie wurde mit diesem Modell allerdings nicht zufriedenstellend beschrieben. Der Vergleich der elastischen Linienbreite von Vanadium mit PFT zeigt dieses Problem (vgl. Abb. 4.46 links). Die elastische Linie von Vanadium ist schmaler als die der Probe.

Da das Ziel nur darin bestand, die Linienbreite und Position der Tunnellinie zu bestimmen, wurde zunächst die elastische Linie mit einer Gaußfunktion und die Tunnelli-

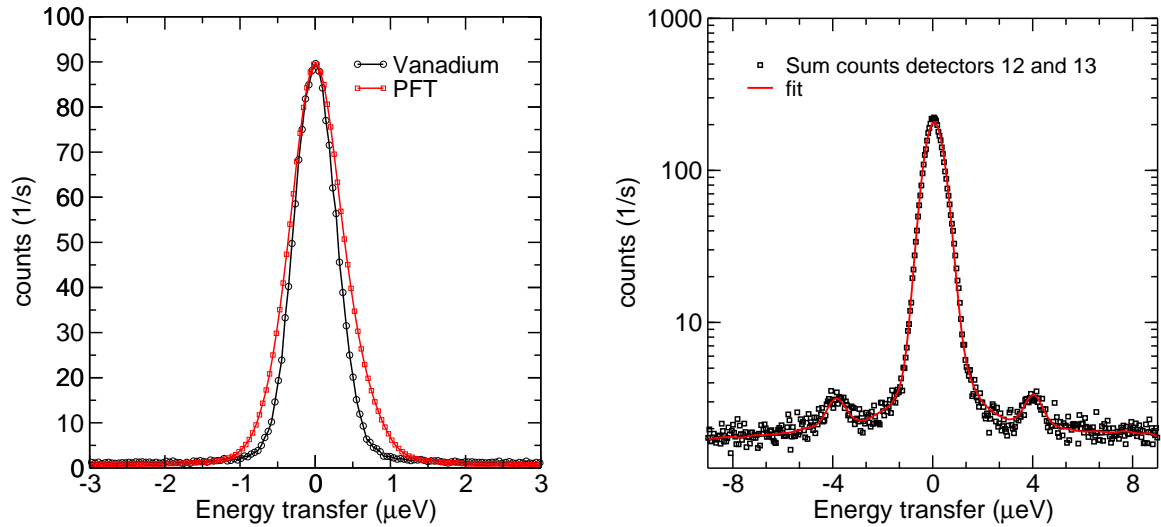


Abbildung 4.46: Links: Vergleich der elastischen Linienbreite von Vanadium und PFT. Rechts: Tunnelspektrum von PFT bei $T = 3\text{ K}$ bei einem mittleren $Q = 1.7\text{ \AA}^{-1}$ gemessen am SPHERES.

nien mit Lorentzfunktionen entsprechend Gl. (4.19) beschrieben. Einen entsprechenden Fit des Spektrums zeigt Abb. 4.46 (rechts). Die erhaltene Linienbreite der Tunnellinie bei 3 K ist $2\Gamma = 0.30 \pm 0.08\text{ \mu eV}$ und die Tunnelenergie beträgt $\hbar\omega_t = 3.95 \pm 0.03\text{ \mu eV}$.

Aus einem durchgeführten Temperaturscan am SPHERES konnte der Phasenübergang von PFT, der bereits am TOFTOF beobachtet wurde, bestätigt werden und die entsprechende Phasenübergangstemperatur bestimmt werden (vgl. Abb. 4.47). Aus dem Maximum der inelastischen Intensität wurde die Phasenübergangstemperatur zu etwa 66 K abgeschätzt. Zu Ermittlung dieser inelastischen Streuintensitäten wurden die gezählten Neutronen der Detektoren 12 (mittleres $Q = 1.66\text{ \AA}^{-1}$) und 13 (mittleres $Q = 1.76\text{ \AA}^{-1}$) über den Energiebereich $|\Delta E| > 1.2\text{ \mu eV}$ aufsummiert.

Die Integration der gezählten Neutronen in den Detektoren 12 und 13 über den Energiebereich $|\Delta E| < 0.5\text{ \mu eV}$ liefert dagegen Informationen zur Temperaturabhängigkeit der elastischen Intensität. Sie ist in Abb. 4.47 dargestellt. Die Abnahme der elastischen Intensität mit zunehmender Temperatur kann mehrere Ursachen haben. Einerseits beeinflusst eine Phasenumwandlung die summarische elastische Intensität durch Veränderung der Zahl und Intensität an Braggreflexen. Folglich kann diese Intensität nach der Umwandlung größer oder kleiner sein. Im vorliegenden Fall ist der Bereich um $Q \approx 1.7\text{ \AA}^{-1}$ frei von Braggreflexen.

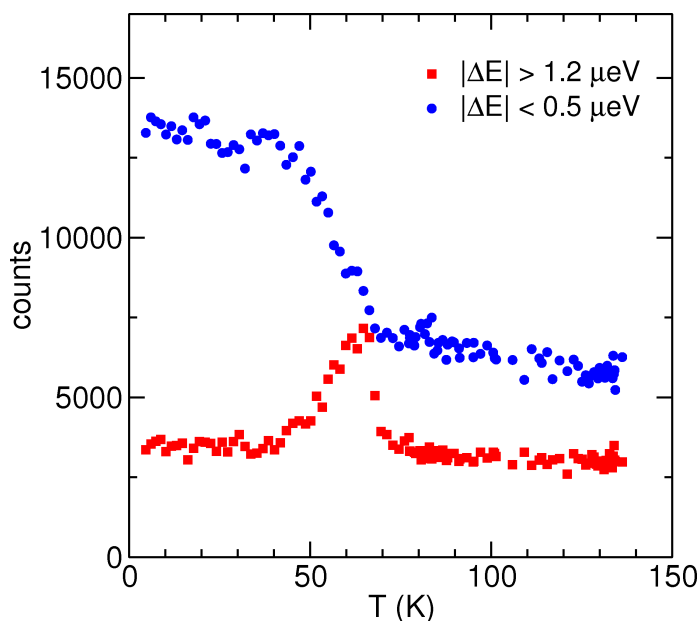


Abbildung 4.47:

Temperaturabhängigkeit der Streuintensitäten von PFT bei zwei Energiefenstern gemessen am SPHERES. Die Datenpunkte wurden durch Integration der gezählten Neutronen in den Detektoren 12 und 13 über den angegebenen Energiebereich erhalten. Jeder Datenpunkt ist ein Mittelwert aus drei Temperaturen. Die roten Quadrate repräsentieren die in- bzw. quasielastische Intensität. Die blauen Kreise zeigen die Abnahme der elastischen Intensität mit zunehmender Temperatur.

Andererseits kann die Abnahme der elastischen Intensität mit einem dynamischen Prozess, hier dem Einsetzen der Methylgruppenrotation, verbunden sein, da eine quasielastische Komponente hinzukommt. Die Abnahme der elastischen Intensität infolge des DWF ist ebenfalls zu nennen, jedoch ist dieser Beitrag vergleichsweise gering.

Aus diesen komplementären Messungen an TOFTOF und SPHERES konnten zwei Spezies von Methylgruppen in der „Tieftemperatur“-Phase von PFT identifiziert werden. Aufgrund der verbreiterten elastischen Linie in Abb. 4.46 (links) wird vermutet, dass noch weitere kristallographisch nichtäquivalente Methylgruppen existieren, was jedoch im Rahmen der Arbeit nicht weiter untersucht wurde.

4.5.3 Methylgruppenrotation in der flüssigen Phase

Im Festkörper konnte ein diskreter Wert für die Aktivierungsenergie der Methylgruppenbewegung im Pentafluoranisol und zwei Aktivierungsenergien im Pentafluortoluol ermittelt werden. Die Bewegung ist daher für jeweils kristallographisch äquivalente Methylgruppen gut charakterisiert, auch bis kurz vor dem Schmelzpunkt. Dies ändert sich nur, wenn es zu Phasenübergängen kommt.

In der flüssigen Phase ändert sich die chemische Umgebung der Methylgruppenwasserstoffatome mit der Zeit. Folglich würde man eine Verteilung von Relaxationszeiten

um einen Mittelwert herum erwarten, jedoch keine unterschiedlichen Arten von Methylgruppen mehr. Dies entspräche somit nur noch einem Wert für die Aktivierungsenergie der Rotation in der Flüssigkeit.

Beträchtliche Anstrengungen wurden bereits unternommen, um Sprungraten und Aktivierungsenergien für die Methylgruppenbewegung in flüssigen Methylbenzolen zu bestimmen. Bezugnehmend auf NMR-Untersuchungen von Toluol lagen die Aktivierungsparameter, die die interne Methylgruppenrotation charakterisieren, im Bereich von 0 kJ/mol bis 5.5 kJ/mol je nach angewandtem Modell [134]. Wie in [134] angemerkt, können diese Werte als Aktivierungsparameter betrachtet werden, entsprechen aber nicht direkt einer Rotationsbarriere oder einer Aktivierungsenergie.

Im folgenden wird die Methylgruppenrotation in flüssigem Pentafluoranisol und Pentafluortoluol untersucht. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung der überlagerten diffusiven Bewegungen getestet.

Pentafluoranisol

Aus der extrapolierten Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der Lorentzlinie, die die Methylgruppendynamik im festen Pentafluoranisol beschreibt, wurde ein Wert für die Halbwertsbreite von $\Gamma = 0.4$ meV bei 293 K berechnet. Da Pentafluoranisol bei 293 K flüssig ist, muss in der Streufunktion zusätzlich die langreichweitige Diffusion $S_{(2.15)}(Q, \omega)$ berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} S_{(4.21)}(Q, \omega) &= S_{(2.21)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.15)}(Q, \omega) \\ &= F(Q) \left[\frac{A_0}{\pi} \frac{\Gamma_T}{\omega^2 + \Gamma_T^2} + \frac{(1 - A_0)}{\pi} \frac{\Gamma_T + \Gamma_M}{\omega^2 + (\Gamma_T + \Gamma_M)^2} \right] \end{aligned} \quad (4.21)$$

mit Γ_T : Q -abhängige Halbwertsbreite für die Translationsdiffusion und Γ_M : Halbwertsbreite der lokalen Methylgruppenbewegung. Fixiert man den Radius beim Fitten auf $r = 1.03$ Å, verbleiben die drei freien Parameter $F(Q)$, Γ_T und Γ_M . Der Fitbereich wurde auf -1.5 bis 1.5 meV beschränkt. Die Halbwertsbreiten der ersten Lorentzfunktion zeigten eine perfekte Q^2 -Abhängigkeit für Q -Werte < 0.8 Å⁻¹. Für größere Q -Werte findet man ein asymptotisches Verhalten (vgl. Abb. 4.48 links), was auf eine

Translationssprungdiffusion hinweist. Führt man eine lokale Wartezeit τ zwischen den Sprüngen und eine Gaußverteilung der Sprunglängen ein, erhält man das Modell [135]:

$$\Gamma_{\text{T}} = \frac{\hbar}{\tau} [1 - \exp(-DQ^2\tau)]. \quad (4.22)$$

Fittet man die Daten mit Gl. (4.22), so erhält man einen Diffusionskoeffizienten von $(2.26 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ für Pentafluoranisol bei 293 K und eine Zeit $\tau = 2.3 \text{ ps}$. Dieser Wert entspricht einer Sprunglänge von $\ell = \sqrt{6D\tau} = 1.8 \text{ \AA}$.

Der Parameter Γ_{M} , der die Methylgruppenbewegung charakterisiert, sollte Q -unabhängig sein, was für Q -Werte $\geq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ erfüllt ist (Abb. 4.48). Die Berechnung des fehlergewichteten Mittelwertes ergibt ein $\Gamma_{\text{M}} = (0.95 \pm 0.01) \text{ meV}$. Dieser Wert ist mehr als doppelt so groß wie die aus den Festkörpermessungen extrapolierte Halbwertsbreite. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Wechselwirkungspotentiale für die Methylgruppenrotation stark durch den fest-flüssig Phasenübergang beeinflusst werden.

Vernachlässigt man den fluorierten Benzolring und berücksichtigt nur die Protonen der Methylgruppen, die die Streufunktion dominieren, so kann man sich das flüssige PFA so vorstellen, als ob die Methylgruppen simultan um drei Achsen diffundieren. Die Neutronen sehen also nur diffundierende Kreise mit dem Radius von etwa 1 \AA . Wenn die Methylgruppenrotation jedoch zu schnell ist, um mit QENS detektiert werden zu können, ist in der Streufunktion nur die Reorientierung der Methylgruppen um die zwei verbleibenden Achsen zu berücksichtigen. Folglich wurde die Streufunktion des isotropen Rotationsdiffusionsmodells (IRD) [33] mit der Streufunktion für die langreichweitige Diffusion gefaltet, um zu testen, ob neben dem Diffusionskoeffizienten ein Q -unabhängiger Parameter erhalten werden kann, der die Methylgruppensdynamik beschreibt:

$$\begin{aligned} S_{(4.23)}(Q, \omega) &= S_{(2.15)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.16)}(Q, \omega) \\ &= F(Q) \times \\ &\quad \left[j_0^2(Qa) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\text{T}}}{\omega^2 + \Gamma_{\text{T}}^2} + \sum_{l=1}^N j_l^2(Qa) (2l+1) \frac{1}{\pi} \frac{l(l+1)D_r + \Gamma_{\text{T}}}{\omega^2 + [l(l+1)D_r + \Gamma_{\text{T}}]^2} \right]. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Der Rotationsradius wurde während des Fittens mit $a = 1.03 \text{ \AA}$ fixiert, so dass als freie Fitparameter $F(Q)$, D_r und Γ_{T} verblieben. In der Modellfunktion wurde die Anzahl

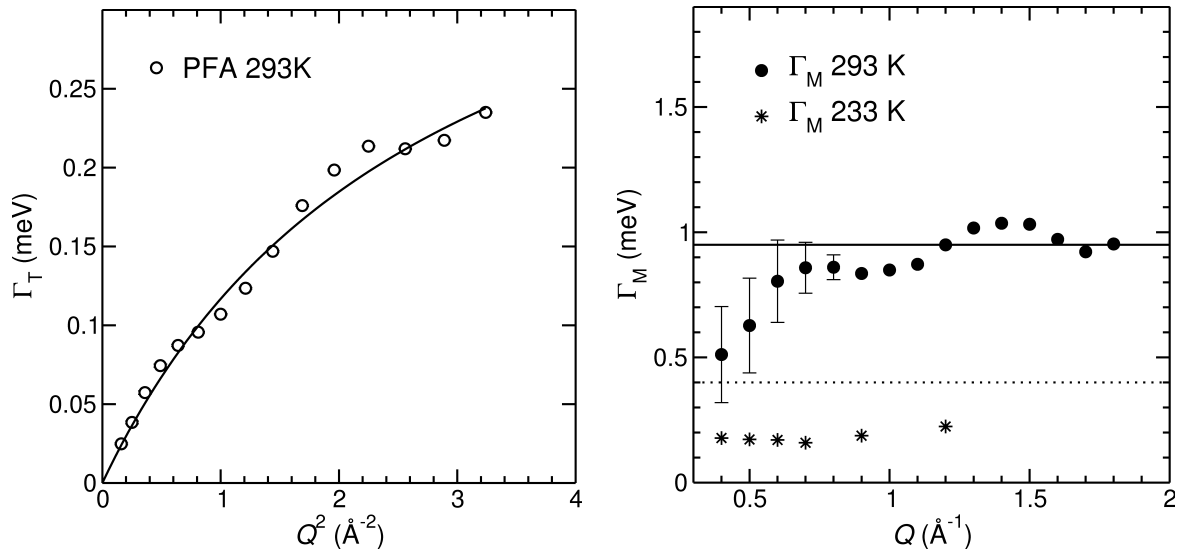


Abbildung 4.48: Links: Halbwertsbreiten der ersten Lorentzfunktion im Modell Gl. (4.21) vs. Q^2 . Die Daten wurden mit einem Sprungmodell gefittet, das eine Gaußverteilung von Sprunglängen annimmt. Rechts: Der extrapolierte Wert (0.4 meV) für die Halbwertsbreite der Methylgruppenrotation im Pentafluoranisol bei 293 K ist als gepunktete Linie dargestellt. Die Sterne (*) kennzeichnen die Q -unabhängige Halbwertsbreite der Lorentzfunktionen von festem Pentafluoranisol bei 233 K. Parameter Γ_M (\bullet), der mit dem Modell Gl. (4.21) ermittelt wurde, zeigt eine Q -Unabhängigkeit für größere Q -Werte. Der Mittelwert von $\Gamma_M = 0.95$ meV ist als durchgezogene Linie dargestellt.

an Lorentzfunktionen in der Summe auf $N = 10$ gesetzt. Mit dem Radius $a = 1.03 \text{ \AA}$ dominieren die ersten beiden Terme die Streufunktion in dem betrachteten Q -Bereich, so dass dieses Modell im Prinzip der Gl. (4.21) sehr ähnelt. Das zeigte sich auch bei einem direkten Vergleich der erzeugten Fitfunktionen mit Gl. (4.21) und Gl. (4.23).

Aus der Q^2 -Abhängigkeit von Γ_T für Q -Werte $< 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ konnte der mit Gl. (4.21) erhaltene Diffusionskoeffizient bestätigt werden. Der Parameter D_r war für $Q \geq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ annähernd Q -unabhängig, woraus ein fehlergewichteter Mittelwert $2D_r = (0.80 \pm 0.01)$ meV berechnet wurde.

Bezüglich der Fitqualität lässt sich feststellen, dass die Beschreibung der Daten in der Region um $\hbar\omega = 0$ meV nicht besonders zufriedenstellend mit den Streufunktionen, die aus der Summe von zwei Lorentzfunktionen bestehen, ist. Dies verdeutlicht das in Abb. 4.49 dargestellte QENS-Spektrum von Pentafluoranisol zusammen mit den jeweiligen Fits mit den Modellen Gl. (4.21) und Gl. (4.23). Ähnliche Abweichungen

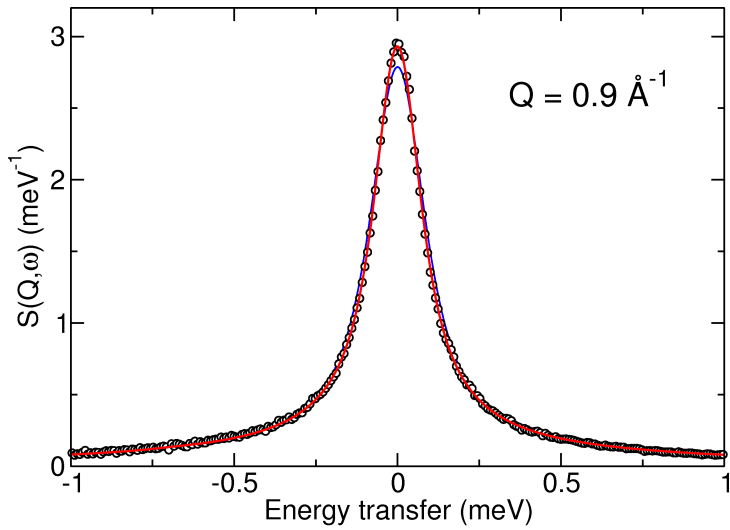


Abbildung 4.49: QENS-Spektrum von PFA bei 293 K. Die Daten wurden mit drei unterschiedlichen Modellen ausgewertet. Die besten Fits mit den Modellen Gl. (4.21) und Gl. (4.23) sind blau dargestellt. Die Anwendung der Modellfunktion Gl. (4.24) führt zu einer signifikanten Verbesserung der Fitqualität (rot).

wurden auch bei den Messungen an Pentafluortoluol gefunden und werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Auch mit dem Modell Gl. (4.23) wurde eine Linienbreite der molekularen Reorientierung gefunden, die ebenfalls größer als der auf gleiche Temperatur extrapolierte Wert für die Methylgruppenrotation ist (Abb. 4.48). Folglich ist es unwahrscheinlich, dass die beobachtete Relaxation von einer molekularen Reorientierung verursacht wird. Dieser Prozess wird als signifikant langsamer betrachtet, was sich in der Energiedomäne als schmalen Intensitätsbeitrag äußert.

Basierend auf diesen Betrachtungen wird eine Kombination der Modelle Gl. (4.21) und Gl. (4.23) vorgeschlagen, bei der drei unterschiedliche Arten von Bewegung berücksichtigt werden: die langreichweitige Diffusion, die Rotationsbewegung des gesamten Moleküls und die Methylgruppenrotation. Unter der Voraussetzung, dass die Bewegungen alle voneinander unabhängig sind, dann lautet die Streufunktion:

$$\begin{aligned}
 S_{(4.24)}(Q, \omega) &= S_{(2.15)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.16)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.21)}(Q, \omega) \\
 &= F(Q) \left[A_0 \sum_{l=0}^N \frac{A_l(Q)}{\pi} \frac{l(l+1)D_r + \Gamma_T}{\omega^2 + [l(l+1)D_r + \Gamma_T]^2} \right. \\
 &\quad \left. + (1 - A_0) \sum_{l=0}^N \frac{A_l(Q)}{\pi} \frac{l(l+1)D_r + \Gamma_T + \Gamma_M}{\omega^2 + [l(l+1)D_r + \Gamma_T + \Gamma_M]^2} \right]. \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

Der Parameter r wurde auf 1.03 \AA fixiert. Physikalisch sinnvolle Ergebnisse für die anderen Fitparameter konnten nur erhalten werden, wenn man einen Radius für die

Molekülrotation von etwa $a \approx 1 \text{ \AA}$ annimmt. Ansonsten erhält man für die Halbwertsbreite Γ_T der ersten Lorentzfunktion eine Q^2 -Abhängigkeit, die zu völlig falschen Diffusionskoeffizienten führt. Weiterhin nehmen die Halbwertsbreiten Γ_T für größere Q -Werte ($Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$) plötzlich sprunghaft ab. Ähnliche Werte für a wurden auch gefunden, wenn der Parameter während des Fittens frei gelassen wurde. Diese Beobachtung ist sehr interessant, scheint es doch möglich zu sein, die Reorientierung der Methylgruppen in der Schmelze kleiner organischer Moleküle, die mit TOF-QENS gemessen werden, durch ein IRD-Modell mit einem fixen Radius von $a = 1 \text{ \AA}$ beschreiben zu können. Nur D_r hängt von der Natur der untersuchten Substanz ab.

Jedoch sollte ganz klar herausgestellt werden, dass diese Beschreibung der Methylgruppenrotation nicht konsistent mit dem benutzten Modell ist, da der Radius für die Molekülrotation (ca. 3.5 \AA) signifikant größer ist als der erhaltene. Somit ist dieses Ergebnis nur eine empirische Beschreibung der Methylgruppensdynamik in Flüssigkeiten kleiner organischer Moleküle.

Der Diffusionskoeffizient von Pentafluoranol bei 293 K von $(1.62 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ wurde aus dem Anstieg von Γ_T vs. Q^2 berechnet (vgl. Abb. 4.50). Dieser Koeffizient ist etwas kleiner als der Wert, den die Modelle Gl. (4.21) bzw. Gl. (4.23) liefern. Da es in der Literatur keine publizierten Werte für Diffusionskoeffizienten von PFA und PFT gibt, wurden eigene PFG-NMR-Messungen durchgeführt. Sie lieferten einen Diffusionskoeffizienten für PFA von $D = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 293 K, der nur etwas kleiner als der entsprechende QENS-Wert ist.

Die Q -Abhängigkeit von D_r und Γ_M zeigt Abb. 4.50 (rechts). Die erwartete Q -Unabhängigkeit ist für D_r erfüllt; der Mittelwert beträgt $(79 \pm 5) \mu\text{eV}$. Parameter Γ_M zeigt ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 4.48. Der fehlergewichtete Mittelwert für $\Gamma_M = (0.83 \pm 0.02) \text{ meV}$ repräsentiert gut den Mittelwert für $Q \geq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$, wo Γ_M annähernd Q -unabhängig ist. Wie erwartet, ist auch dieser Wert von Γ_M für die Methylgruppenrotation größer als der extrapolierte Wert. Eine mittlere Korrelationszeit für die Methylgruppenrotation von 1 ps wurde aus $\Gamma_M = 0.8 \text{ meV}$ berechnet.

Pentafluortoluol

Im Fall des Pentafluortoluols wurden zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien im Festkörper bestimmt, was für die flüssige Phase nicht erwartet wird. Aus Tab. 4.5 kann man entnehmen, dass die Korrelationszeiten bei den höchsten Temperaturen kleiner

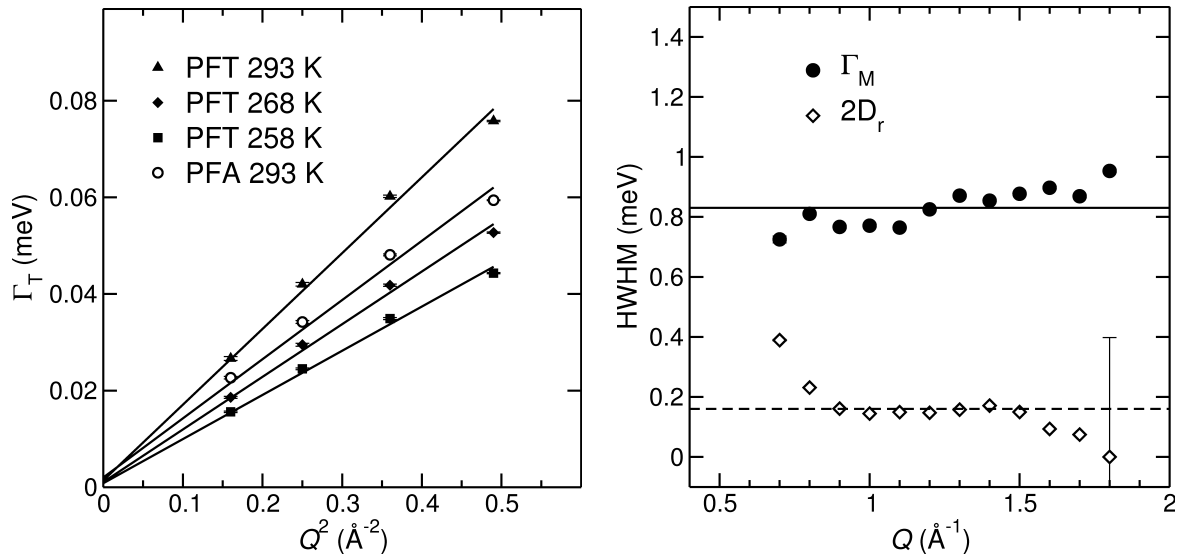


Abbildung 4.50: Links: Halbwidthsbreite Γ_T bestimmt mit dem Modell Gl. (4.24) als Funktion von Q^2 für Pentafluoranisol (PFA) bei 293 K und Pentafluortoluol (PFT) bei drei verschiedenen Temperaturen. Aus den Steigungen wurden die Diffusionskoeffizienten berechnet. Rechts: Q -Abhängigkeit von D_r (\diamond) und Γ_M (\bullet) für PFA bei 293 K, die mit dem Modell Gl. (4.24) erhalten wurden. Der Mittelwert $2D_r = 0.16$ meV ist als gestrichelte Linie dargestellt. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Mittelwert $\Gamma_M = 0.83$ meV.

als eine Pikosekunde sind und folglich im Bereich der kürzesten Zeiten, die mit einem Flugzeitspektrometer zugänglich sind.

Die QENS-Spektren von flüssigem Pentafluortoluol bei 258 K, 268 K und 293 K wurden zunächst ebenfalls mit den Modellen Gl. (4.21) bzw. (4.23) analysiert. Die Diffusionskoeffizienten wurden aus der Anfangssteigung der Halbwidthsbreite der ersten Lorentzfunktion gegen Q^2 ermittelt. Beide Modelle lieferten wie im Fall von PFA identische Werte. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.7 aufgelistet. Die Temperaturabhängigkeit von Γ_M kann mit einer Arrheniusgleichung mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = (2.1 \pm 0.5)$ kJ/mol beschrieben werden.

In Analogie zum Pentafluoranisol konnte durch Anwendung des Modells Gl. (4.24) eine erhebliche Verbesserung der Fitqualität erreicht werden (vgl. Abb. 4.51). Aus der Q^2 -Abhängigkeit von Γ_T (vgl. Abb. 4.50) wurden die Diffusionskoeffizienten für jeweils drei Temperaturen ermittelt und in Tab. 4.8 aufgelistet.

4.5 Methylgruppenrotation von Pentafluoranisol und Pentafluortoluol

Tabelle 4.7: Diffusionskoeffizienten D , HWHM D_r , HWHM Γ_M , τ und Sprunglängen ℓ für Pentafluortoluol ermittelt mit den Modellen Gl. (4.21) bzw. (4.22).

Temperatur (K)	Diffusionskoeffizient D (10^{-5} cm ² /s)	D_r (μ eV)	Γ_M (meV)	τ (ps)	ℓ (\AA)
258	1.79 ± 0.01	42 ± 1	1.020 ± 0.015	3.7	2.0
268	2.09 ± 0.01	43 ± 1	1.063 ± 0.013	3.0	1.9
293	2.71 ± 0.01	47 ± 1	1.146 ± 0.024	2.0	1.8

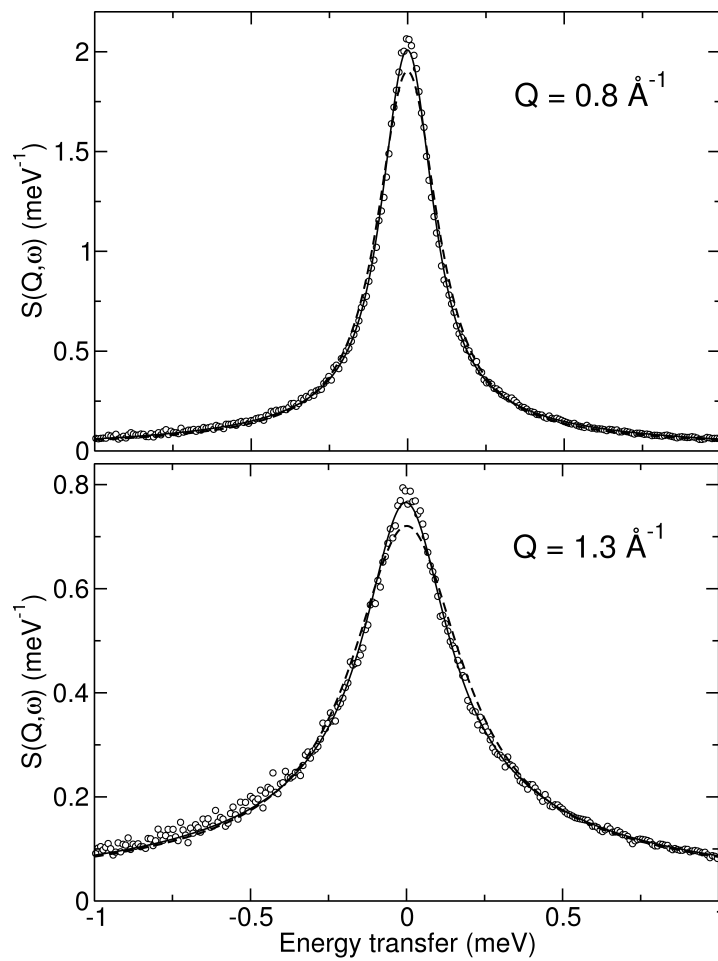


Abbildung 4.51: QENS-Spektren von Pentafluortoluol bei 293 K. Die besten Fits mit den Modellen Gl. (4.21) und Gl. (4.23) sind als gestrichelte Linie dargestellt. Den Fit mit Modell Gl. (4.24) repräsentiert die durchgezogene Linie.

4.5 Methylgruppenrotation von Pentafluoranisol und Pentafluortoluol

Temperatur (K)	Diffusionskoeff. D (10^{-5} cm ² /s)	D_r (μ eV)	Γ_M (meV)
258	1.31 ± 0.01	68 ± 5	0.998 ± 0.020
268	1.55 ± 0.01	73 ± 5	1.002 ± 0.020
293	2.18 ± 0.02	80 ± 6	0.997 ± 0.032

Tabelle 4.8:
Diffusionskoeffizienten D , D_r und Γ_M von Pentafluortoluol ermittelt mit Modell Gl. (4.24).

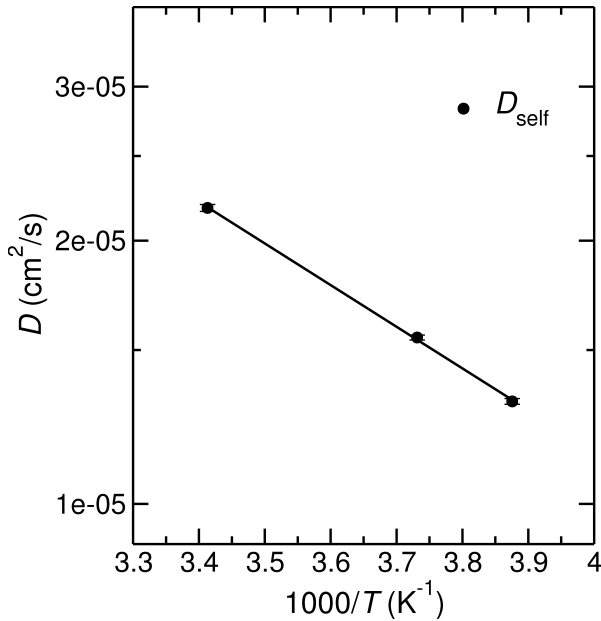


Abbildung 4.52: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Pentafluortoluol.

Eigene PFG-NMR Diffusionsmessungen bei 293 K ergaben einen Diffusionskoeffizienten $D = 1.4 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, der etwas kleiner ist als der entsprechende QENS-Diffusionskoeffizient $D = 2.2 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Pentafluortoluol lässt sich mit einer Arrheniusgleichung $D = D_0 \exp(-E_A/RT)$ mit der scheinbaren Aktivierungsenergie E_A , der Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T , und dem Vorfaktor D_0 beschreiben (vgl. Abb. 4.52). Die berechnete Aktivierungsenergie von 9.1 ± 0.2 kJ/mol für Pentafluortoluol ist vergleichbar mit $E_A = 10.9$ kJ/mol, die für Toluol bestimmt wurde [136].

Betrachtet man die Werte und die Q -Abhängigkeiten von D_r und Γ_M , so wurden ähnliche Ergebnisse wie beim Pentafluoranisol erhalten (vgl. Abb. 4.53 und Tab. 4.8). Sowohl D_r als auch Γ_M sind praktisch Q -unabhängig. Für den Parameter Γ_M wurde mit 1 meV ein ähnlicher Wert gefunden wie beim Pentafluoranisol (0.83 meV).

Die Temperaturabhängigkeit von D_r und Γ_M ist in Abb. 4.54 gezeigt. Während eine merkliche Zunahme von D_r mit der Temperatur klar beobachtet werden kann,

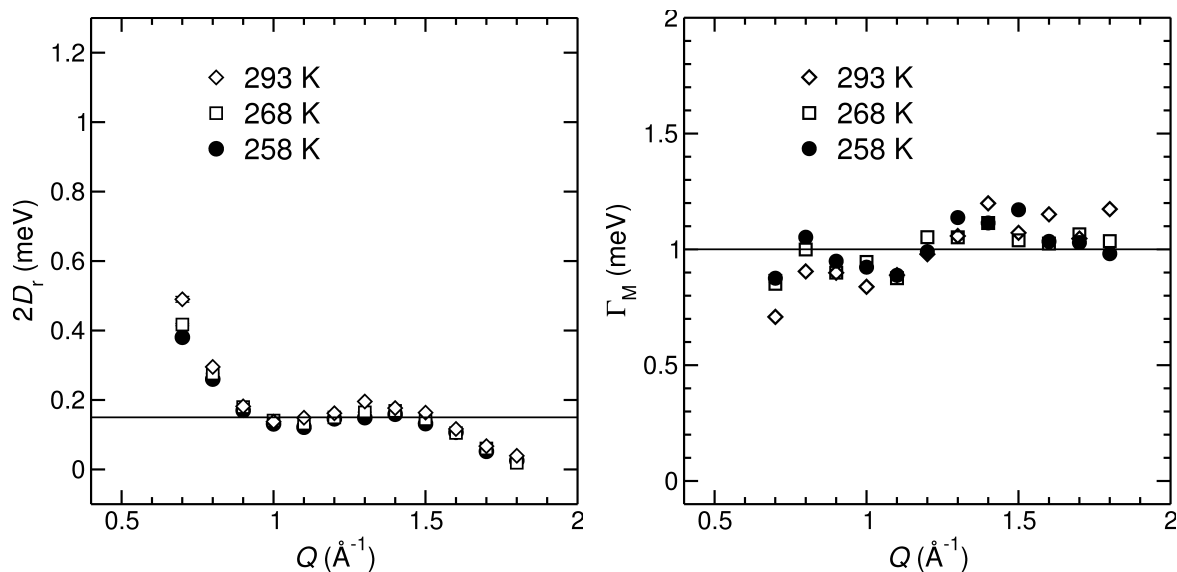


Abbildung 4.53: Q -Abhängigkeit von D_r und Γ_M , die mit Modell Gl. (4.24) ermittelt wurden für Pentafluortoluol bei drei unterschiedlichen Temperaturen. Die Mittelwerte für $T = 268$ K von $2D_r = 0.15$ meV und $\Gamma_M = 1$ meV sind als durchgezogene Linien dargestellt. Die eigentliche Temperaturabhängigkeit dieser Parameter zeigt Abb. 4.54.

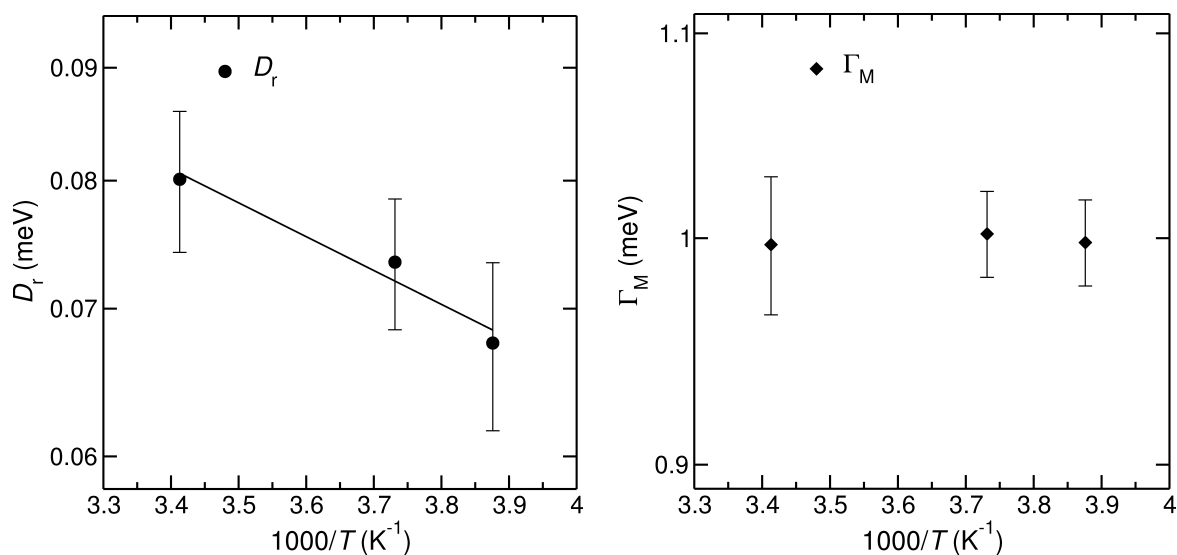


Abbildung 4.54: Arrheniusplots von D_r und Γ_M von Pentafluortoluol, die mit dem Modell Gl. (4.24) bestimmt wurden. Die Linie ist ein Fit mit Gl. (2.24).

4.5 Methylgruppenrotation von Pentafluoranol und Pentafluortoluol

ist dieses Verhalten bei Γ_M nicht feststellbar. Eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von 2.9 ± 1.8 kJ/mol lässt sich für D_r ermitteln. Innerhalb des statistischen Fehlers ist der Anstieg von $\Gamma_M(1/T)$ dagegen praktisch null, was bedeutet, dass die Methylgruppenrotation in der flüssigen Phase barrierefrei ist. Aus dem Mittelwert $\Gamma_M = 1$ meV lässt sich eine Korrelationszeit von 1 ps berechnen.

4.6 Methylgruppenrotation von Ubichinon Q_0

Ubichinon Q_0 (Abb. 4.55) ist ein Strukturelement aller Ubichinone (Coenzyme Q). Sie enthalten alle den Benzochinonring Q_0 , an dem an der 4-Position eine Isoprenseitenkette unterschiedlicher Länge gebunden ist. Die Zahl der Isoprenmonomere steht als Index n in der Bezeichnung „Coenzym Q_n “.

Die Untersuchungen zur Methylgruppendynamik von Q_{10} (siehe Abschnitt 4.4) ergaben eine mittlere Aktivierungsenergie von 4.8 kJ/mol für polykristallines und amorphes Q_{10} . Ein Vergleich mit der mittleren Aktivierungsenergie für die Methylgruppenrotation in kettendeutertem Polyisopren- d_5 (9.6 ± 0.3 kJ/mol) zeigt, dass der Wert für Q_{10} um den Faktor zwei kleiner ist [106]. Und das, obwohl elf der Methylgruppen im Q_{10} Bestandteil der Isoprenkette sind.

Fraglich ist der Grund für diesen Unterschied. Wie groß ist der Einfluss der drei Methylgruppen am Benzochinonring auf die Methylgruppendynamik im Q_{10} ? Die gedankliche Zerlegung eines Q_{10} -Molekül in die Oligoisoprenkette und das Ubichinon Q_0 führte zur Idee, die Methylgruppenrotation in Q_0 genauer zu studieren. Dabei sind sowohl Neutronenstreuungsmessungen von festem als auch flüssigem Q_0 von Relevanz. Zum ersten, um die Aktivierungsenergien für die Rotation der einzelnen Methylgruppen zu bestimmen und zum zweiten dient Q_0 als ein weiteres Beispielmolekül, an dem die Separation lokaler Bewegungen von der langreichweiten Diffusion durchgeführt werden soll.

4.6.1 Methylgruppenrotation in der festen Phase

Das am TOFTOF gemessene Diffraktogramm von Q_0 zeigt Abb. 4.56. Die Struktur von Ubichinon Q_0 wurde bereits vor mehreren Jahrzehnten gelöst [137]. Dabei wurden drei nichtäquivalente Methylgruppen gefunden, wobei die Konformation von Q_0

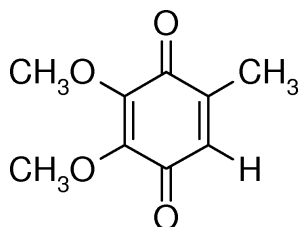


Abbildung 4.55: Strukturformel von Ubichinon Q_0 .

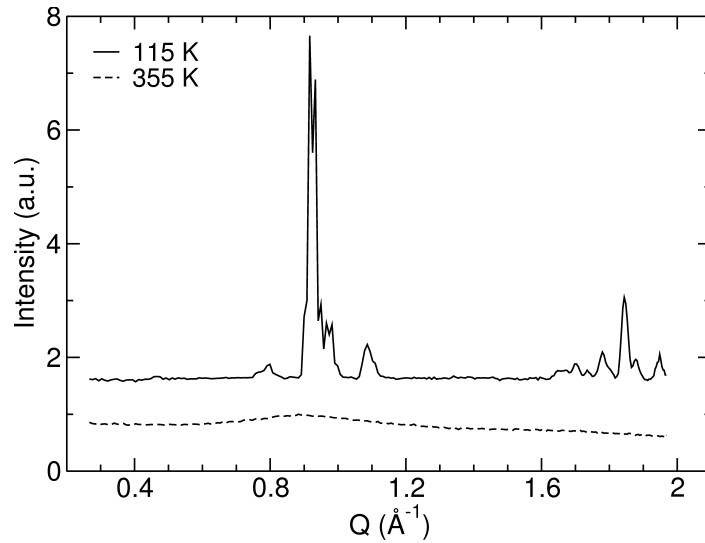


Abbildung 4.56: Neutronendiffraktogramm von polykristallinem (115 K, Linie) und flüssigem (355 K, gestrichelt und verschoben) Q_0 gemessen am TOFTOF. Es wurde kein Phasenübergang bei festem Q_0 bis zum Schmelzpunkt (333 K) beobachtet. Das erste Strukturfaktormaximum von flüssigem Q_0 erscheint bei $Q \approx 0.9 \text{ \AA}^{-1}$.

im Festkörper von den beiden Methoxymethylgruppen festgelegt wird. Aus den strukturellen Unterschieden kann man annehmen, dass die drei Methylgruppen auch eine unterschiedliche Dynamik zeigen sollten, d. h. unterschiedliche Aktivierungsenergien für die CH_3 -Rotation. Entsprechend den hier willkürlich gewählten Bezeichnungen der Methylgruppen von Q_0 (vgl. Abb. 4.57) ist die Methylgruppe *A* direkt an den Benzochinonring gebunden, wohingegen die Methylgruppe *B* die out-of-plane (oop) Methoxymethylgruppe und *C* die (fast) in-plane (ip) Methoxymethylgruppe ist. Die Ebene ist durch den Benzochinonring und das Kohlenstoffatom der Methylgruppe *A* gegeben (vgl. [137]).

Der Fall von N nichtäquivalenten Methylgruppen im Molekül bzw. in der Kristallpackung führt zu einer Superposition von N Lorentzfunktionen $L_n(\Gamma_n, \omega)$ [139]:

$$S(Q, \omega) = A_0(Q)\delta(\omega) + [1 - A_0(Q)] \sum_{n=1}^N p_n L_n(\Gamma_n, \omega), \quad (4.25)$$

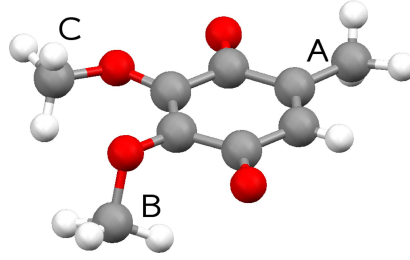


Abbildung 4.57: Molekülstruktur von Q_0 aus Röntgeneinkristallmessungen [137] dargestellt mit dem Programm MERCURY [138] im ball-and-stick Style. Die drei Methylgruppen wurden für eine bessere Unterscheidung mit den Buchstaben A , B und C gekennzeichnet. Die grauen Kugeln repräsentieren Kohlenstoffatome, die Sauerstoffatome sind rot und die Wasserstoffatome weiß dargestellt.

mit der Normierung $\sum_{n=1}^N p_n = 1$. Um die Temperaturabhängigkeit der Methylgruppenrotation zu ermitteln, wurden die QENS-Spektren bei mehreren Temperaturen gemessen und mit der Streufunktion

$$S_{(4.26)}(Q, \omega) = F(Q) \left\{ [c_{\text{fix}} + (1 - c_{\text{fix}})A_0] \delta(\omega) + (1 - c_{\text{fix}}) \frac{(1 - A_0)}{\pi} \sum_{n=1}^N \frac{1}{N} L_n(\Gamma_n, \omega) \right\} \quad (4.26)$$

analysiert. $F(Q)$ ist der Skalierungsfaktor einschließlich DWF, Parameter c_{fix} wiederum das Verhältnis immobiler (fixer) Wasserstoffatome zur Gesamtzahl an Wasserstoffatomen im Q_0 . Der Fitbereich des Energietransfers wurde auf -1.2 bis 1.2 meV eingeschränkt. Der Radius r wurde auf 1.03 \AA fixiert.

Infolge der angenommen unterschiedlichen Rotationsbarrieren für die drei Methylgruppen wurde erwartet, dass die Zahl an rotierenden Methylgruppen N , die im Zeitfenster des Spektrometers liegen mit zunehmender Temperatur sukzessive steigt. Dies wurde auch beobachtet: Für Temperaturen unter 115 K konnten die QENS-Spektren mit einer einzigen Lorentzfunktion beschrieben werden, während ab 115 K eine zweite Lorentzfunktion nötig war, was ein Zeichen für den Beginn der Rotation einer zweiten Methylgruppe ist. Entsprechend änderte sich auch der Parameter c_{fix} . Diese Änderung in der Dynamik konnte beim Fitten gut verfolgt werden, indem der Parameter c_{fix} mitgefittet wurde: er nahm mit zunehmender Temperatur Schritt für Schritt ab. Für Temperaturen $\geq 190 \text{ K}$ waren drei Lorentzfunktionen nötig, d. h. alle drei Methylgruppen rotierten.

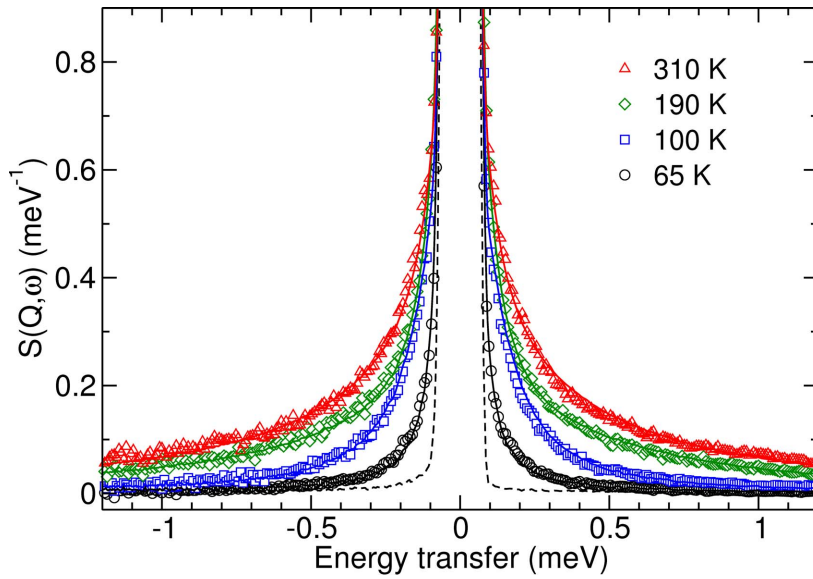


Abbildung 4.58: QENS-Spektren von Q_0 bei unterschiedlichen Temperaturen ($Q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$). Die Linien sind Fits mit Gl. (4.26). Die Instrumentauflösungsfunktion ist gestrichelt dargestellt.

Beispielhaft zeigt Abb. 4.58 QENS-Spektren von Q_0 bei unterschiedlichen Temperaturen einschließlich Fits mit Gl. (4.26).

Die Linienbreiten Γ_1 für Temperaturen $T > 190 \text{ K}$ wurden basierend auf den Werten von den QENS-Spektren bei $T < 140 \text{ K}$ extrapoliert, um die Fitstabilität zu erhöhen. Die physikalische Rechtfertigung für dieses Vorgehen beruht auf der Annahme, dass sich das Arrheniusverhalten bis zum Schmelzpunkt nicht ändert. Das ist der Fall, wenn in dem betrachteten Temperaturbereich kein fest-fest-Phasenübergang stattfindet. Ein solches perfektes Arrheniusverhalten für die Methylgruppenrotation über einen großen Temperaturbereich konnte bereits für einige Verbindungen [140] sowie für PFA und PFT (Kapitel 4.5) gezeigt werden.

Die ermittelten Halbwertsbreiten waren in guter Näherung Q -unabhängig, wie man es für die Methylgruppenrotation erwarten würde. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten zeigte ein Arrheniusverhalten (Abb. 4.59). In diesem Arrheniusplot liegen die Halbwertsbreiten Γ_1 für $140 \leq T \leq 190 \text{ K}$ über der Fitlinie, da erst ab $T > 190 \text{ K}$ diese Linienbreite wie oben erwähnt beim Fitten fixiert wurde.

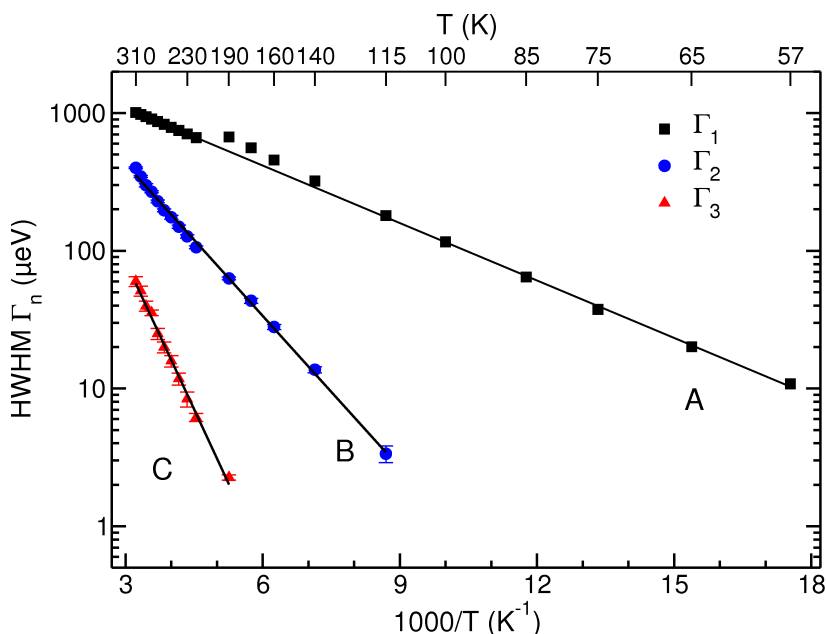


Abbildung 4.59: Temperaturabhängigkeit der HWHM Γ_n für die drei Methylgruppen in festem Q_0 . Die Linien sind Fits mit Gl. (2.24).

Mit Gl. (2.24) wurden die Aktivierungsenergien zu $E_A = 2.7, 7.0$ und 13.5 kJ/mol bestimmt. Die erhaltenen Vorfaktoren $\Gamma_\infty = 2.8, 5.1$ und 10.8 meV sind typisch für die Methylgruppenrotation [113, 139].

4.6.2 Gaussian 03-Rechnungen

Um eine Zuordnung der erhaltenen Aktivierungsenergien zu den jeweiligen Methylgruppen im Q_0 -Molekül zu ermöglichen, wurde eine Schwingungsanalyse mit dem Programm GAUSSIAN 03 durchgeführt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die GAUSSIAN 03-Rechnungen mit einem einzigen Molekül (Gasphase) durchgeführt werden. Zunächst wurde die optimierte Struktur ermittelt. Dabei zeigte sich, dass im Gegensatz zur experimentell bestimmten Kristallstruktur in der festen Phase (vgl. Abb. 4.57) das optimierte isolierte Q_0 -Molekül eine andere Konformation hatte. Die Methylgruppe C war out-of-plane und Methylgruppe B war dagegen nahezu in der Ebene. Nichtsdestotrotz sollten die Rechnungen in der Lage sein, qualitativ sinnvolle Ergebnisse für eine solche Zuordnung zu liefern.

Die berechneten Frequenzen für die Methyltorsionsschwingungen der drei Methylgruppen waren: 16.1 meV für die Methylgruppe A , 17.9 meV für die oop Methoxyme-

thylgruppe B und 23.6 meV für die ip Methoxymethylgruppe C . Da die Frequenz der Methyltorsionsschwingung direkt proportional zur Aktivierungsenergie ist, kann man die kleinste Aktivierungsenergie der Methylgruppe A , die direkt am Ring gebunden ist, zuordnen und entsprechend hat B eine Aktivierungsenergie von 7 kJ/mol und C eine Aktivierungsenergie von 13.5 kJ/mol.

Die Zuordnung erscheint plausibel, da dies vergleichbar ist mit der Situation für Rotationsbarrieren von Methyl- und Methoxymethylgruppen, die an einem Benzolring gebunden sind. Hier sind die Aktivierungsenergien für die Methylgruppenrotation der direkt am Ring gebundenen CH_3 -Gruppen beträchtlich kleiner als die der Methoxymethylgruppen [127, 141]. Die eigenen Messungen mit PFA und PFT (Kapitel 4.5) sowie 4-Methylanisol, Anisol und Tetrafluor-4-methylanisol [142] reihen sich perfekt ein. Weiterhin sind die Ergebnisse der GAUSSIAN 03-Rechnungen konsistent mit der Vorstellung, dass die oop Methoxymethylgruppe B aufgrund geringerer sterischer Hinderung im Vergleich zur ip Methoxymethylgruppe C eine kleinere Aktivierungsenergie haben sollte.

4.6.3 Inelastische Neutronenstreuung

Für jede nichtäquivalente Methylgruppe kann im inelastischen Teil des Neutronenspektrums eine CH_3 -Torsionsschwingung beobachtet werden (wenn es die Auflösung erlaubt). Die entsprechende Energie E_{01} dieser Bande ist direkt proportional zur Aktivierungsenergie E_A und Potentialbarriere. Zusätzlich zur ermittelten Aktivierungsenergie sollen die Parameter für die Rotationspotentiale der Methylgruppen unter Zuhilfenahme der beobachteten Methyltorsionsbanden bestimmt werden.

Die Flugzeitspektren von Q_0 bei 85 K, 140 K, 190 K, 310 K (fest) und bei 355 K (flüssig) zeigt Abb. 4.60. Wie bereits bei PFA und PFT erwähnt, ist die Interpretation und Zuordnung der Übergänge in den meisten Fällen nicht immer eindeutig. Für die Identifizierung dient wiederum das Merkmal einer hohen Intensität und Verbreiterung mit zunehmender Temperatur [129]. Entsprechend wurden die starken Banden bei 19.5 meV und 28.8 meV (vgl. Abb. 4.60) dem $1 \rightarrow 0$ Übergang (E_{01}) der Methyltorsionsschwingung zugeordnet.

Überprüfen kann man dies durch INS-Messungen unterschiedlich teildeuterierter Q_0 -Moleküle, wo man eine Verschiebung der Torsionsbande zu geringerer Energie

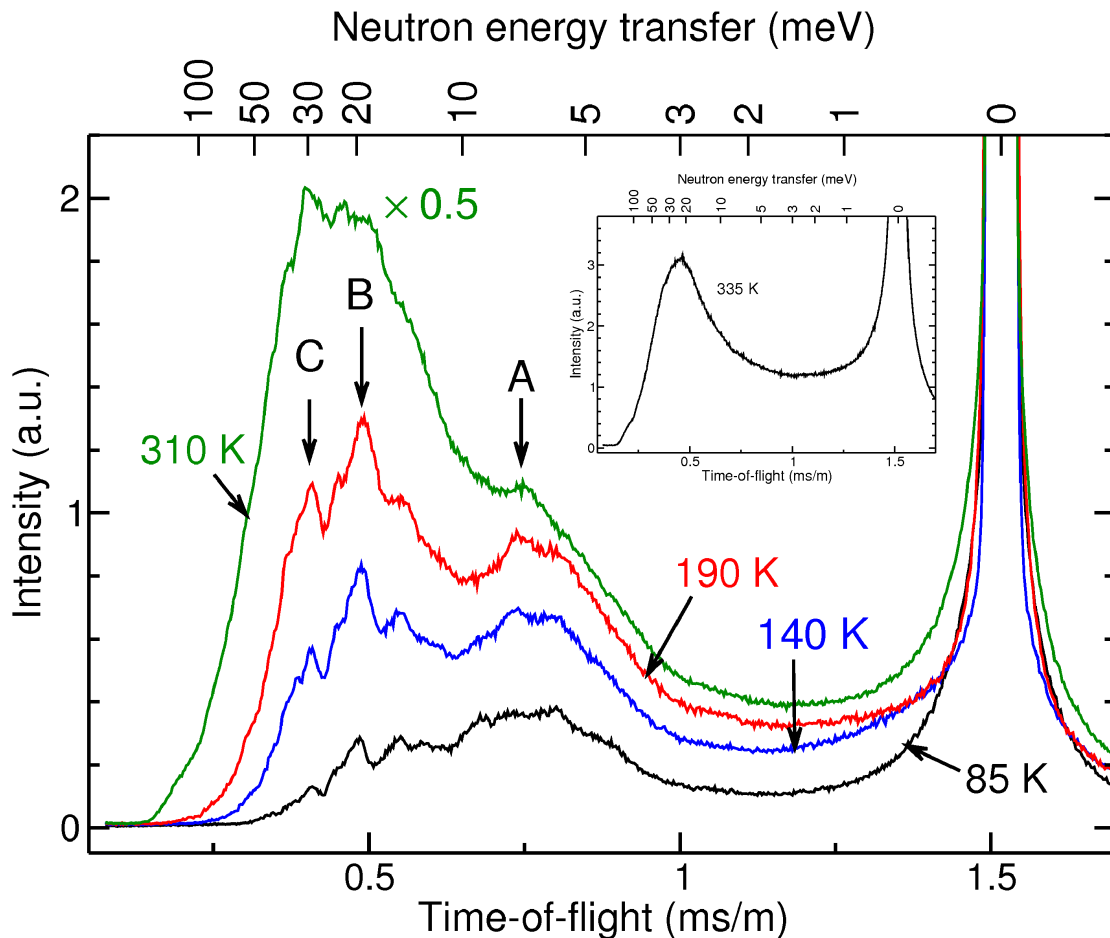


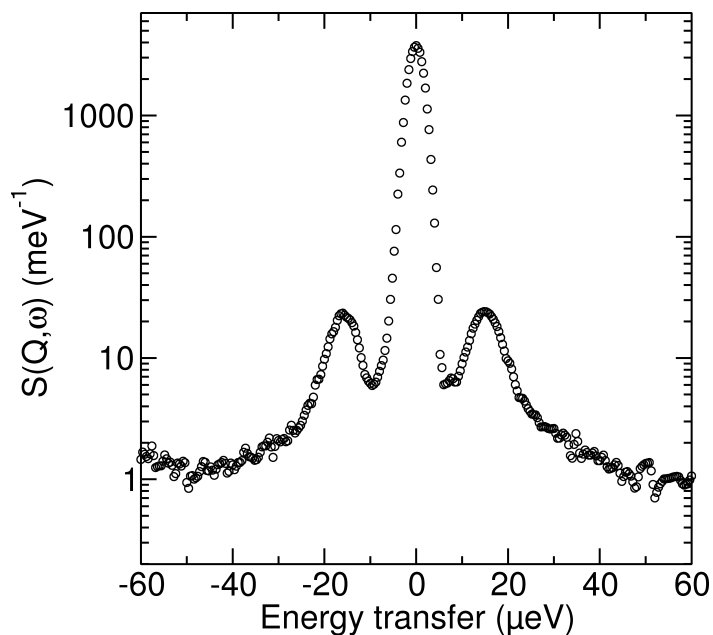
Abbildung 4.60: Flugzeitspektren von polykristallinem Q_0 bei vier Temperaturen und von flüssigem Q_0 bei 335 K (inset). In der flüssigen Phase sind die diskreten Banden stark verbreitert. Die Banden der Methyltorsionsschwingung sind durch Pfeile gekennzeichnet.

hin beobachten würde [131, 139]. Jedoch waren solche Substanzen nicht kommerziell erhältlich.

Mit dem Programm TUNCALC wurden die Rotationsparameter Aktivierungsenergie E_A , $1 \rightarrow 0$ Methyltorsionsbande E_{01} und Tunnelenergie $\hbar\omega_t$ berechnet. Dabei benötigt man als Inputparameter Werte für V_3 und V_6 . Um einen geeigneten Startwert für V_3 für die anschließende Verfeinerung des Rotationspotentials zu erhalten, kann ein V_3 -Potential aus der Energie der Methyltorsionsbande berechnet werden [120, 121]. Basierend auf den vermuteten Torsionsbanden bei 19.5 meV und 28.8 meV wurden V_3 -Potentiale berechnet und im Programm TUNCALC verwendet. Mittels trial-and-error

Tabelle 4.9: Berechnete Rotationspotentiale und Parameter im Vergleich mit experimentellen Werten für die drei Methylgruppen im Q_0 .

Methylgruppe	V_3^{calc} meV	V_6^{calc} meV	E_{01}^{calc} meV	E_{01}^{meas} kJ/mol	E_A^{calc} meV	E_A^{meas} kJ/mol	$\hbar\omega_t^{\text{calc}}$ (μeV)	$\hbar\omega_t^{\text{meas}}$ (μeV)
<i>A</i>	8	36	7	7.3	2.6	2.7	15.8	15.4
<i>B</i>	74.9	0.5	19.5	19.5	6.2	7.0	0.11	–
<i>C</i>	154.9	0	28.7	28.8	13.5	13.5	–	–


 Abbildung 4.61: Tunnelspektrum von Q_0 bei 4 K bei $Q = 0.5 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen am TOFTOF.

wird V_6 so variiert, bis die berechneten Werte mit den experimentellen gut übereinstimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Die Rotationspotentiale der Methylgruppen *B* und *C* können praktisch als reine V_3 -Potentiale beschrieben werden.

Jedoch war es für die Methylgruppe *A* nicht ohne weiteres möglich zu entscheiden, welche die Methyltorsionsbande im Spektrum sein könnte. Folglich wird die Energie dieser Bande E_{01} ein aus dem Rotationspotential berechnetes Ergebnis sein.

Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie der Methylgruppe *A* war es möglich, eine entsprechende Tunnellinie am TOFTOF bei einer Auflösung von $4 \mu\text{eV}$ (FWHM) zu messen. Sie wurde bei $\hbar\omega_t = 15.4 \mu\text{eV}$ bei 4 K beobachtet (vgl. Abb. 4.61). Mit dieser zusätzlichen Information konnte ein geeignetes Potential ermittelt werden, was

mit den experimentellen Werten konsistent ist. Für die Methylgruppe A ist jedoch ein zusätzlicher V_6 -Anteil notwendig, um die gemessenen Werte in Einklang mit den Berechnungen zu bringen. Basierend auf den Werten für V_3 und V_6 , die in Tabelle 4.9 stehen, ergibt sich ein Wert von 7.3 meV für den E_{01} -Übergang. Man muss jedoch hinzufügen, dass es nicht auszuschließen ist, dass es andere als die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für V_3 und V_6 gibt, die die experimentellen Daten besser beschreiben.

Polykristallines Q_{10} zeigte drei Torsionsbanden bei 6.4, 12 und 21.4 meV. Eine Zuordnung zu den Methylgruppen, die am Benzochinonring gebunden sind, könnte sein, dass die Methoxymethylgruppe B zur Bande bei 21.4 meV gehört. Auf der anderen Seite ist jedoch aufgrund der unbekanntenen Kristallstruktur von Q_{10} ein Vergleich schwierig: bereits ein struktureller Phasenübergang führt im allgemeinen zu einer Änderung der Dynamik wie bereits für Toluol bezüglich der Methylgruppenrotation gezeigt wurde [108].

4.6.4 Quasielastische Streuung in der flüssigen Phase

Basierend auf den Ergebnissen der Interpretation der QENS-Spektren von flüssigem Q_{10} , Pentafluoranisol und Pentafluortoluol wurden die Daten von flüssigem Q_0 analog ausgewertet. Die Streufunktion berücksichtigt die Methylgruppenrotation, die langreichweitige Diffusion des gesamten Moleküls und eine isotrope Rotationsdiffusion. Daher werden auch die QENS-Spektren von flüssigem Q_0 mit der Modellfunktion $S_{(4.17)}(Q, \omega)$ ausgewertet. Die Streufunktion lautet:

$$S_{(4.17)}(Q, \omega) = F(Q) \left\{ [c_{\text{fix}} + (1 - c_{\text{fix}})A_0] \sum_{l=0}^N \frac{A_l(Q)}{\pi} \frac{l(l+1)D_r + \Gamma_T}{\omega^2 + [l(l+1)D_r + \Gamma_T]^2} + (1 - c_{\text{fix}})(1 - A_0) \sum_{l=0}^N \frac{A_l(Q)}{\pi} \frac{l(l+1)D_r + \Gamma_T + \Gamma_M}{\omega^2 + [l(l+1)D_r + \Gamma_T + \Gamma_M]^2} \right\} \quad (4.27)$$

mit der HWHM Γ_T für die Q -abhängige Translationsdiffusion, j_l sind sphärische Besselfunktionen und D_r ist die Verbreiterung der elastischen Linie aufgrund der Rotationsdiffusion.

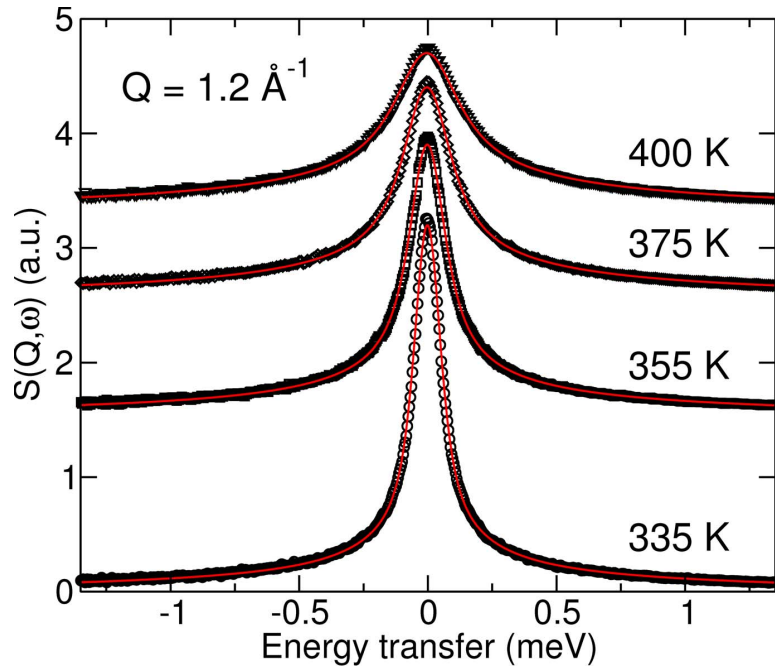


Abbildung 4.62: QENS-Spektren von flüssigem Q_0 bei vier Temperaturen bei $Q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$. Die Daten wurden mit der Streufunktion Gl. (4.27) gefittet. Die Spektren sind entlang der y -Achse verschoben.

Mit dem Radius $r = 1.03 \text{ \AA}$ und $c_{\text{fix}} = 0.1$ wurden die Daten mit vier freien Parametern $F(Q)$, Γ_T , D_r und Γ_M gefittet. Der Parameter c_{fix} berücksichtigt, dass nur 9/10 der Wasserstoffatome im Q_0 -Molekül Methylgruppenrotationen ausführen, wohingegen alle Wasserstoffe in die Molekülrotation und langreichweitigen Diffusion involviert sind. Die Zahl der Lorentzfunktionen wurde auf $N = 20$ gesetzt. Tatsächlich dominieren nur die ersten beiden Terme im betrachteten Q -Bereich. Der Fitbereich wurde auf $[-1.5 \text{ meV}, 1.5 \text{ meV}]$ beschränkt. Die erhaltenen Fits mit der Modellfunktion Gl. (4.27) sind in Abb. 4.62 für die untersuchten Temperaturen dargestellt. Die Werte der Parameter, die beim Fitten erhalten wurden, sind in Tabelle 4.10 aufgelistet.

Die Γ_T versus Q^2 Kurven zeigen ein asymptotisches Verhalten für größere Q -Werte (Abb. 4.63 links), was bereits bei der Auswertung der QENS-Spektren von flüssigem Pentafluoranisol bzw. Pentafluortoluol beobachtet wurde. Diese Abhängigkeit lässt sich gut mit einem Sprungdiffusionsmechanismus entsprechend Gl. (4.22) beschreiben [135]. Während des Fittens wurden die Datenpunkte bei $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ ausgeschlossen, da hier geringe aber doch deutlich erkennbare Anteile von kohärenter Streuung der Probe beobachtet wurden, die auf das Strukturformmaximum zurückzuführen

Tabelle 4.10: Diffusionskoeffizienten D und Parameter D_r , Γ_M , τ sowie Sprunglänge ℓ für Q_0 bestimmt durch Fits mit Gl. (4.27) und Gl. (4.22) an die experimentellen Daten.

Temperatur (K)	D (10^{-5} cm 2 /s)	D_r (μ eV)	Γ_M (meV)	τ (ps)	ℓ (\AA)
335	0.88 ± 0.002	96 ± 7	1.095 ± 0.016	10.1	2.3
355	1.26 ± 0.01	126 ± 7	1.126 ± 0.020	5.9	2.1
375	1.67 ± 0.01	161 ± 8	1.119 ± 0.033	3.7	1.9
400	2.38 ± 0.01	209 ± 6	1.079 ± 0.025	2.6	1.9

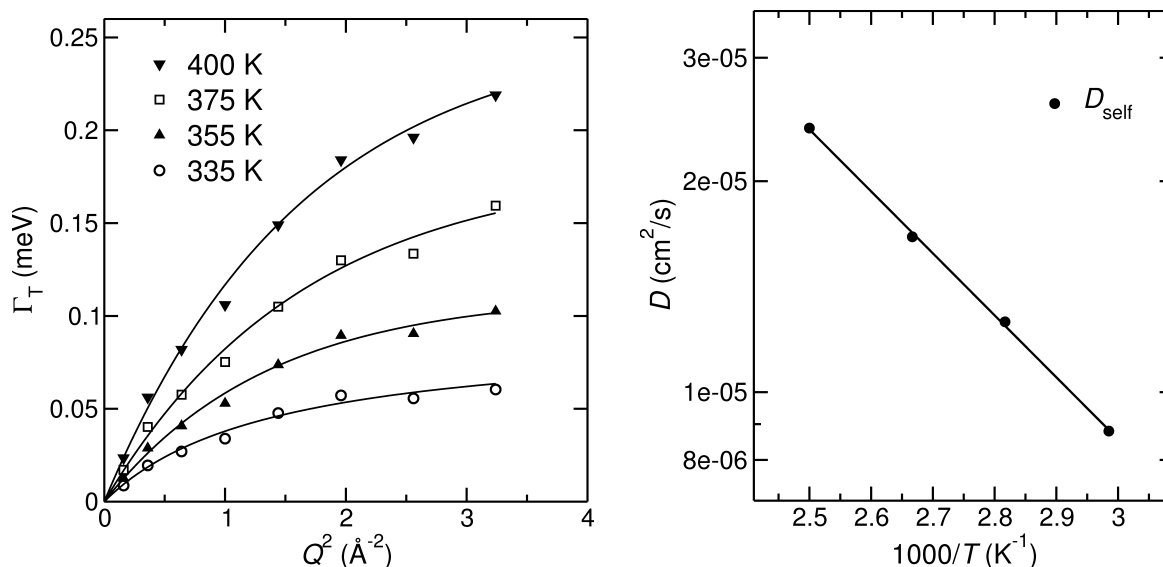


Abbildung 4.63: Zur Translationsdiffusion von Q_0 . Links: HWHM Γ_T aus Modell Gl. (4.27) gegen Q^2 . Die Daten wurden mit dem Sprungmodell Gl. (4.22) gefittet. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten. Die Linie ist ein Arrheniusfit. Die statistischen Fehler sind kleiner als die Symbolgröße.

sind (vgl. Abb. 4.56, de Gennes narrowing) [33]. Die Fragen nach den Gründen für das asymptotische Verhalten von Γ_T , nach der qualitativen Interpretation der Sprünge sowie der korrespondierenden Sprunglängen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend beantwortet werden. Es wird vermutet, dass interne Bewegungen, und hier wohl im wesentlichen die Methylgruppenrotation, eine Rolle spielen. Systematische TOFTOF-Messungen mit anderen molekularen Flüssigkeiten wie Benzol, Dioxan, Aceton, Cyclohexan, Cyclohexanon, Toluol und Ethanol bei verschiedenen Auflösungen wurden begonnen.

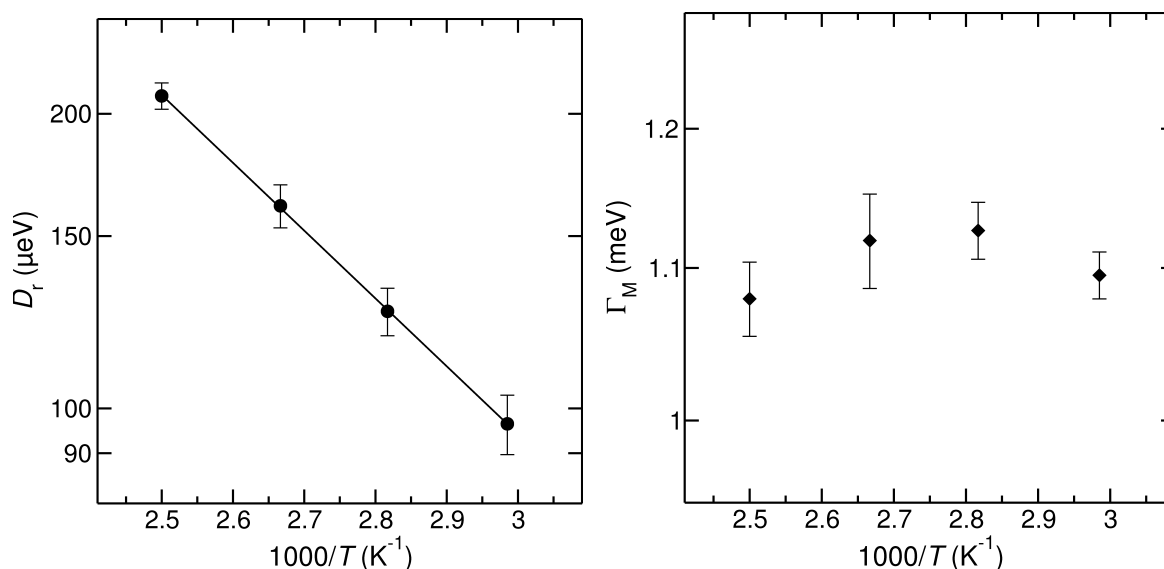


Abbildung 4.64: Arrheniusplots der Parameter D_r und Γ_M bestimmt mit dem Modell Gl. (4.27). Die Linie gibt einen Arrheniusfit wider.

Die temperaturabhängige Zunahme des Diffusionskoeffizienten von Q_0 gehorcht der Arrheniusgleichung $D = D_0 \exp(-E_A/RT)$ mit der scheinbaren Aktivierungsenergie E_A , der Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T und dem Vorfaktor D_0 (vgl. Abb. 4.63 rechts). Die berechnete Aktivierungsenergie von (17.0 ± 0.1) kJ/mol ist ein typischer Wert für molekulare Flüssigkeiten [79].

Die erwartete Q -Unabhängigkeit von D_r war für alle Q -Werte gut erfüllt. Die Fehler nahmen mit zunehmendem Q ab. Die Temperaturabhängigkeit des fehlergewichteten Mittelwertes von D_r zeigte ein Arrheniusverhalten (vgl. Abb. 4.64 links). Eine entsprechende Aktivierungsenergie von (13.2 ± 1.1) kJ/mol wurde für D_r berechnet.

Die erhaltenen Werte Γ_M für die Methylgruppenrotation waren wie erwartet bei allen Temperaturen Q -unabhängig. Γ_M als Funktion der Temperatur zeigt Abb. 4.64 (rechts). Innerhalb der Fehler wurde keine Temperaturabhängigkeit beobachtet, wie es auch im Fall der Translationsdiffusion bzw. Rotationsdiffusion war. Daher kann man folgern, dass in der flüssigen Phase der Prozess der Methylgruppenrotation praktisch barrierefrei ist, was auch bei flüssigem Q_{10} , Pentafluoranisol und Pentafluortoluol festgestellt wurde.

*Man merkt nie,
was schon getan wurde,
man sieht immer nur,
was noch zu tun bleibt.*

MARIE CURIE

5 Zusammenfassung

Detaillierte Kenntnisse zum Mechanismus der Diffusion von molekularen Flüssigkeiten im Bulk als auch in kolloidalen Tropfen sind von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis der Funktionalität von kolloidalen Arzneistoffträgersystemen. In dieser Arbeit werden Möglichkeiten und Grenzen der quasielastische Neutronenstreuung bei der Untersuchung dieser Systeme aufgezeigt; sie trägt wesentlich zum Verständnis der Diffusion molekularer Flüssigkeiten bei.

Erstmalig wurde eine pharmazeutische Formulierung, eine Q₁₀-Nanodispersion, mittels QENS am TOFTOF untersucht und demonstriert, welche Einblicke die Methode in die Dynamik von Molekülen in Nanotropfen liefert. Nach entsprechender Korrektur der Streuintensitäten der Emulgatoren und des Dispersionsmittels wurden im Vergleich mit flüssigem Q₁₀ im Bulk nahezu identische QENS-Spektren erhalten. Das belegt, dass es möglich ist, die Moleküldynamik der nanodispersen Phase zu untersuchen.

Die Auswertung der QENS-Spektren von flüssigem Q₁₀ mit verschiedenen Streufunktionen ergab, dass die Linienbreite der ersten Lorentzfunktion, d. h. der Diffusionskoeffizient, weitgehend unabhängig von den für die internen Bewegungen verwendeten Modellen bestimmt werden konnte. Ein Vergleich der TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten mit PFG-NMR-Werten offenbarte erhebliche Unterschiede. So waren die TOF-QENS-Werte teilweise über eine Größenordnung größer als die entsprechenden Werte aus den PFG-NMR-Diffusionsmessungen.

Um diesen Unterschied zu verstehen, wurde eine systematische TOF-QENS-Untersuchung zur Diffusion von mittelkettigen *n*-Alkanen auf einer Zeitskala von etwa 60 ps durchgeführt. Bei der Datenauswertung im Energie- als auch im Zeitraum zeigte sich auch hier, dass die erhaltenen Diffusionskoeffizienten modellunabhängig waren. Wei-

terhin wurde beobachtet, dass die Abweichung von den entsprechenden PFG-NMR-Werten mit zunehmender Kettenlänge der n -Alkane größer wird.

Die Diffusivitäten werden mit zunehmender Kettenlänge der Alkane kleiner. Folglich dominieren im TOFTOF-Zeitfenster von einigen Pikosekunden andere dynamische Prozesse, die aufgrund ihres Q^2 -Verhaltens im Rahmen der Beobachtungszeit als langreichweitig charakterisiert werden. Deren qualitative Zuordnung zu einer „echten“ langreichweitigen Diffusion, wie sie die PFG-NMR auf einer der Millisekundenzeitskala bestimmt, ist jedoch wegen der starken Korrelation der verschiedenen intramolekularen Bewegungen nicht gerechtfertigt. Die beobachteten intramolekularen Bewegungen der Alkanketten führen, wie MD-Simulationen zeigen, ebenfalls zu einer Verschiebung des Molekülschwerpunktes. Deshalb müssen diese TOF-QENS-Diffusionskoeffizienten als „scheinbare“ Diffusionskoeffizienten bezeichnet werden.

Es ist bekannt und wurde auch in dieser Arbeit gezeigt, dass die Aktivierungsenergien für die langreichweitige Diffusion von molekularen Flüssigkeiten in der Regel größer sind als die Aktivierungsenergien für lokale Bewegungen. Mit zunehmender Kettenlänge dominieren mehr und mehr intramolekulare Bewegungen die extrahierbare Halbwertsbreite der schmalsten Komponente bei gegebener Beobachtungszeit. Das erklärt qualitativ den asymptotischen Verlauf der mit TOF-QENS ermittelten Aktivierungsenergien für die Diffusion mit zunehmender Molmasse der n -Alkane.

Es wurden Neutronen-Spin-Echo-Messungen durchgeführt, um die Diffusion bei größeren Beobachtungszeiten zu untersuchen und die Lücke auf der Zeitskala zwischen TOF-QENS und PFG-NMR zu schließen. Dabei wurden erste Hinweise gefunden, dass die Schwerpunktsdiffusion der n -Alkane trotz ihrer gestreckten Molekülform auch auf kurzer Zeitskala (Pikosekundenbereich) isotrop ist.

Neben dem Verständnis der langreichweitigen diffusiven Komponente in den QENS-Spektren von molekularen Flüssigkeiten kam der Separation interner Bewegungen von der langreichweitigen Diffusion besondere Aufmerksamkeit zu. Eine dominierende lokale Bewegung im Q_{10} -Molekül ist die Methylgruppenrotation, weswegen sie in dieser Arbeit gezielt untersucht wurde.

Zur Beschreibung der Methylgruppenrotation von amorphem Q_{10} wurde ein Modell benutzt, das auf einer Gaußverteilung der Aktivierungsenergien beruht. Eine mittlere Aktivierungsenergie von 4.8 kJ/mol wurde bestimmt. Das Arrheniusverhalten der Linienbreite für die Methylgruppenrotation von amorphem Q_{10} wurde auf eine Temperatur von 50 °C extrapoliert, bei der Q_{10} flüssig ist. Die erhaltene Halbwertsbreite von

2 meV stimmt sehr gut mit den Werten überein, die mit einer Streufunktion für die Beschreibung von flüssigem Q_{10} bestimmt wurde. Die Dynamik von flüssigem Q_{10} im Pikosekundenbereich kann vollständig durch ein Modell beschrieben werden, das eine langreichweitige Diffusion, isotrope Rotationsdiffusion und die Methylgruppenrotation berücksichtigt.

Es wurde gezeigt, dass es gerechtfertigt ist, die Korrelationszeiten für die Methylgruppenrotation in der flüssigen Phase durch Extrapolation von Daten des Glaszustands unter Annahme eines Arrheniusverhaltens zu ermitteln. Folglich beeinflusst der Glasübergang nicht signifikant die Dynamik der Methylgruppe. Die Korrelationszeiten der Methylgruppenrotation in der festen Phase können dagegen nicht über den Schmelzpunkt hinaus extrapoliert werden.

Detaillierte Untersuchungen zur Methylgruppenrotation sowohl im festen Zustand als auch in der Schmelze wurden mit den Modellschubstanzen Pentafluoranisol, Pentafluortoluol und Q_0 durchgeführt. Für diese Verbindungen im polykristallinen Zustand zeigten die Halbwertsbreiten der Methylgruppenrotation für jede kristallographisch nichtäquivalente Methylgruppe über einen weiten Temperaturbereich ein perfektes Arrheniusverhalten. Die ermittelte Aktivierungsenergie für Pentafluoranisol war 6.4 kJ/mol. Es konnten für das Pentafluortoluol zwei nichtäquivalente Methylgruppen identifiziert werden mit Aktivierungsenergien von 1 kJ/mol bzw. 2.7 kJ/mol. Die Aktivierungsenergien für die Rotation der drei Methylgruppen des Moleküls Q_0 wurden zu 2.7 kJ/mol, 7 kJ/mol und 13.5 kJ/mol bestimmt.

Für die Beschreibung der Dynamik in der Schmelze wurde ein Modell analog zu flüssigem Q_{10} benutzt, das eine langreichweitige Diffusion, isotrope Rotationsdiffusion und die Methylgruppenrotation berücksichtigt. Die Temperaturabhängigkeiten der Translationsdiffusion und der Rotationsdiffusion zeigten ein Arrheniusverhalten. Die Halbwertsbreite der Komponente, die die Methylgruppenrotation beschreibt, wurde für alle drei Substanzen zu etwa 1 meV bestimmt. Im Gegensatz zur festen Phase ist die Methylgruppenrotation bei den drei Verbindungen in der flüssigen Phase barrierefrei.

Erste QENS-Untersuchungen zur Emulgatordynamik in der stabilisierenden Monoschicht von Nanoemulsionen waren sehr erfolgversprechend. Obwohl die Experimente nur mit einer absoluten Menge von 20 mg Emulgator durchgeführt worden sind, konnte anhand der Abnahme der Intensität der elastischen Linie einer mit DMPC/SGC stabilisierten Dispersion im Vergleich zu einer Dispersion, die nur DMPC als Emulgator

enthielt, gezeigt werden, dass der Zusatz an SGC die Mobilität der DMPC-Moleküle erhöhte. Diese erhöhte Beweglichkeit von DMPC könnte verantwortlich sein für das größere Stabilisierungsvermögen von DMPC in Lipidnanodispersion bei Zugabe von Gallensalz. Weitere detaillierte Untersuchungen zur Phospholipiddynamik in der Monoschicht werden im Rahmen der Doktorarbeit von Sebastian Busch fortgesetzt.

*Die Wissenschaft, sie ist und bleibt,
was einer ab vom andern schreibt,
doch trotzdem ist, ganz unbestritten,
sie immer weiter fortgeschritten.*

EUGEN ROTH

A Literaturverzeichnis

- [1] Prince E. Rouse, Jr., A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21(7), 1272, doi:10.1063/1.1699180.
- [2] E. von Meerwall, S. Beckman, J. Jang, W. L. Mattice, Diffusion of liquid *n*-alkanes: Free-volume and density effects, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4299, doi:10.1063/1.475829.
- [3] E. von Meerwall, J. Grigsby, D. Tomich, R. van Antwerp, Effect of chain-end free volume on the diffusion of oligomers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1982**, 20, 1037, doi:10.1002/pol.1982.180200612.
- [4] M. Mondello, G. S. Grest, E. B. Webb III, P. Peczak, Dynamics of *n*-alkanes: Comparison to Rouse model, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109(2), 798–805, doi:10.1063/1.476619.
- [5] G. D. Smith, W. Paul, M. Monkenbusch, D. Richter, On the non-Gaussianity of chain motion in unentangled polymer melts, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114(9), 4285, doi:10.1063/1.1348032.
- [6] H. S. Lee, T. Chang, Viscosity and Diffusion Constants Calculation of *n*-Alkanes by Molecular Dynamics Simulations, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 1590, http://newjournal.kcsnet.or.kr/main/j_search/j_download.htm?code=B031111 (Stand: November 2008).
- [7] V. A. Harmandaris, M. Doxastakis, V. G. Mavrantzas, D. N. Theodorou, Detailed molecular dynamics simulation of the self-diffusion of *n*-alkane

- and cis-1,4 polyisoprene oligomer melts, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(1), 436, doi:10.1063/1.1416872.
- [8] W. Paul, G. D. Smith, D. Y. Yoon, B. Farago, S. Rathgeber, A. Zirkel, L. Willner, D. Richter, Chain Motion in an Unentangled Polyethylene Melt: A Critical Test of the Rouse Model by Molecular Dynamics Simulations and Neutron Spin Echo Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*(11), 2346, doi:10.1103/PhysRevLett.80.2346.
- [9] M. G. Guenza, Theoretical models for bridging timescales in polymer dynamics, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*(3), 033101, doi:10.1088/0953-8984/20/033101.
- [10] M. Guenza, Cooperative Dynamics in Unentangled Polymer Fluids, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *88*(2), 025901, doi:10.1103/PhysRevLett.88.025901.
- [11] A. G. Novikov, M. N. Robnikova, O. V. Sobolev, Reorientation and diffusion motions in liquid ethylene glycol, *Physica B* **2004**, *350*, e363, doi:10.1016/j.physb.2004.03.097.
- [12] J. T. Cabral, A. Luzar, J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel, Single-particle dynamics in dimethyl-sulfoxide/water eutectic mixture by neutron scattering, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8736, doi:10.1063/1.1315333.
- [13] W. Kunz, P. Calmettes, M.-C. Bellissent-Funel, Dynamics of liquid acetonitrile at high frequencies, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2079, doi:10.1063/1.465273.
- [14] G. Barratt, Colloidal drug carriers: achievements and perspectives, *Cell. Mol. Life Sci.* **2003**, *60*, 21, doi:10.1007/s000180300002.
- [15] C. K. Kim, S. J. Lim, Recent progress in drug delivery systems for anticancer agents, *Arch. Pharm. Res.* **2002**, *25*, 229, <http://ap.rpsk.or.kr/home/journal/include/downloadPdf.asp?articleid=%7B8D620BB0-C367-4742-9572-7678C2058B02%7D> (Stand: Oktober 2008).
- [16] D. H. Everett, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols

- in Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31(4), 577, doi:10.1351/pac197231040577.
- [17] H. Bunjes, B. Siekmann, K. Westesen, *Submicron Emulsions in Drug Targeting and Delivery*, Harwood Academic Publishers, **1998**.
- [18] B. Siekmann, K. Westesen, Preparation and Physicochemical Characterization of Aqueous Dispersions of Coenzyme Q₁₀ Nanoparticles, *Pharm. Res.* **1995**, 12, 201, doi:10.1023/A:1016270724413.
- [19] G. Hammer, Untersuchungen zu Struktur und Eigenschaften von Ubidecarenon-Nanodispersionen, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2002**.
- [20] M. Stojkovic, K. Westesen, V. Zakhartchenko, P. Stojkovic, K. Boxhammer, E. Wolf, Coenzyme Q₁₀ in Submicron-Sized Dispersion Improves Development, Hatching, Cell Proliferation, and Adenosine Triphosphate Content of In Vitro-Produced Bovine Embryos, *Biol. Reprod.* **1999**, 61, 541, doi:10.1095/biolreprod61.2.541.
- [21] K. Westesen, Novel lipid-based colloidal dispersions as potential drug administration systems – expectations and reality, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, 278, 608, doi:10.1007/s003969900257.
- [22] T. Unruh, K. Westesen, P. Bösecke, P. Lindner, M. H. J. Koch, Self-Assembly of Triglyceride Nanocrystals in Suspension, *Langmuir* **2002**, 18(5), 1796, doi:10.1021/la0110601.
- [23] B. Siekmann, K. Westesen, Submicron-sized parenteral carrier systems based on solid lipids, *Pharm. Pharmacol. Lett.* **1992**, 1, 123.
- [24] K. Jores, W. Mehnert, M. Drechsler, H. Bunjes, C. Johann, K. Mäder, Investigations on the structure of solid lipid nanoparticles (SLN) and oil-loaded solid lipid nanoparticles by photon correlation spectroscopy, field-flow fractionation and transmission electron microscopy, *J. Controlled Release* **2004**, 95, 217, doi:10.1016/j.jconrel.2003.11.012.
- [25] W. Mehnert, K. Mäder, Solid lipid nanoparticles Production, characterization and applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, 47, 165, doi:10.1016/S0169-409X(01)00105-3.

- [26] J. Kuntsche, K. Westesen, M. Drechsler, M. H. J. Koch, H. Bunjes, Supercooled Smectic Nanoparticles: A Potential Novel Carrier System for Poorly Water Soluble Drugs, *Pharm. Res.* **2004**, *21*(10), 1834, doi:10.1023/B:PHAM.0000045237.46019.6e.
- [27] Konstantin I. Momot, Philip W. Kuchel, Pulsed field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying drug delivery systems, *Concepts Magn. Reson. Part A* **2003**, *19A*(2), 51, doi:10.1002/cmr.a.10092.
- [28] A. Pampel, D. Michel, R. Reszka, Pulsed field gradient MAS-NMR studies of the mobility of carboplatin in cubic liquid-crystalline phases, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 131, doi:10.1016/S0009-2614(02)00468-2.
- [29] G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover Publications, **1997**.
- [30] <http://webster.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
- [31] H. Bunjes, T. Unruh, Characterization of lipid nanoparticles by differential scanning calorimetry, X-ray and neutron scattering, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2007**, *59*, 379, doi:10.1016/j.addr.2007.04.013.
- [32] L. van Hove, Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles, *Phys. Rev.* **1954**, *95*(1), 249, doi:10.1103/PhysRev.95.249.
- [33] M. Beé, *Quasielastic Neutron Scattering*, Adam Hilger, **1988**.
- [34] F. Volino, A. J. Dianoux, Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry: general formalism and application to diffusion inside a sphere, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 271, doi:10.1080/00268978000102761.
- [35] A. J. Moreno, A. Alegría, J. Colmenero, B. Frick, Methyl Group Dynamics in Poly(methyl methacrylate): From Quantum Tunneling to Classical Hopping, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4886, doi:10.1021/ma0100854.
- [36] A. Chahid, A. Alegría, J. Colmenero, Methyl Group Dynamics in Poly(vinyl methyl ether). A Rotation Rate Distribution Model, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3282, doi:10.1021/ma00090a022.

- [37] D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe, J. Colmenero, Neutron Spin Echo in Polymer Systems, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *174*, 1, doi:10.1007/b106578.
- [38] T. Unruh, J. Neuhaus, W. Petry, The high-resolution time-of-flight spectrometer TOFTOF, *Nucl. Instr. Meth. A* **2007**, *580*, 1414, doi:10.1016/j.nima.2007.07.015 und erratum **2008**, *585*, 201.
- [39] H. Maier-Leibnitz, Grundlagen für die Beurteilung von Intensitäts- und Genauigkeitsfragen bei Neutronenstreuungsmessungen, *Nukleonik* **1966**, *8*(2), 61.
- [40] http://jcns.info/jcns_spheres.
- [41] J. Schelten, B. Alefeld, *Proc. Workshop on Neutron Scattering Instrumentation for SNQ*, FZ Jülich, **1984**.
- [42] O. Kirstein, M. Prager, T. Kozielski, D. Richter, Phase space transformation used at the FRM II backscattering spectrometer: concepts and technical realization, *Physica B* **2000**, *283*, 361, doi:10.1016/S0921-4526(00)00340-9.
- [43] O. Kirstein, T. Kozielski, M. Prager, D. Richter, Status of the high-flux backscattering spectrometer RSSM for the FRM-II reactor in Munich, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, S133, doi:10.1007/s003390201536.
- [44] SPHERES online handbook <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/~wuttke/doku/doku.php?id=spheres:spheres> (Stand: September 2008).
- [45] M. Monkenbusch, R. Schätzler, D. Richter, The Jülich neutron spin-echo spectrometer – Design and performance, *Nucl. Instr. Meth. A* **1997**, *399*, 301, doi:10.1016/S0168-9002(97)00956-X.
- [46] F. Mezei, C. Pappas, T. Gutberlet (Eds.), *Neutron Spin Echo Spectroscopy*, Springer Berlin/Heidelberg, **2003**, doi:10.1007/3-540-45823-9.
- [47] O. Holderer, N. Arend, J-NSE Praktikumsversuch: Dynamik gelöster Polymerketten *im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums an der TU München*, <http://www.physik.tu-muenchen.de/studium/betrieb/praktika/fopra/versuche/61> (Stand: 16. Mai 2008).

- [48] P. Stilbs, Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, *19*, 1, doi:10.1016/0079-6565(87)80007-9.
- [49] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [50] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1996**.
- [51] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [52] E. L. Hahn, Spin Echoes, *Phys. Rev.* **1950**, *80*(4), 580, doi:10.1103/PhysRev.80.580.
- [53] A. Dehner, H. Kessler, Diffusion NMR Spectroscopy: Folding and Aggregation of Domains in p53, *ChemBioChem* **2005**, *6*, 1550, doi:10.1002/cbic.200500093.
- [54] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, Diffusions-NMR-Spektroskopie in der Supramolekularen und Kombinatorischen Chemie: ein alter Parameter - neue Erkenntnisse, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524, doi:10.1002/ange.200300637.
- [55] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288, doi:10.1063/1.1695690.
- [56] M. Vogt, Wasserdiffusion in Biofilmen von *Pseudomonas Aeruginosa* und Polysaccharid/Wasser-Systemen: Eine PFG-NMR-Untersuchung, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, **2001**, <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=981603327> (Stand: November 2008).
- [57] B. Fritzing, PFG-NMR-Untersuchungen zu Skalenverhalten, effektiver Größe und Lösungsverhalten von Dendrimeren, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, **2006**, <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=978616154> (Stand: November 2008).

- [58] A. Jerschow, N. Müller, Suppression of Convection Artifacts in Stimulated-Echo Diffusion Experiments. Double-Stimulated-Echo Experiments, *J. Magn. Reson.* **1997**, *125*, 372, doi:10.1006/jmre.1997.1123.
- [59] J. E. Tanner, Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*(5), 2523, doi:10.1063/1.1673336.
- [60] K. Dunkhorst, Diffusionsmessungen an Polyethylenglykolen mittels PFG-NMR-Spektroskopie und dynamischer Lichtstreuung, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2004**, <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=974952958> (Stand: November 2008).
- [61] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Dover Publications, **2000**.
- [62] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Georg Thieme Verlag, **1995**.
- [63] V. V. Plotnikov, J. M. Brandts, L.-N. Lin, J. F. Brandts, A New Ultrasensitive Scanning Calorimeter, *Anal. Biochem.* **1997**, *250*, 237, doi:10.1006/abio.1997.2236.
- [64] APV Broschüre http://www.apv.com/us/eng/downloads/datasheets/files/APV_1000_2000_3003_03_D.pdf (Stand: Oktober 2008).
- [65] C. Loistl, Herstellung und Charakterisierung von kolloidalen Arzneistoff-trägersystemen, *Diplomarbeit*, Fachhochschule München, **2006**.
- [66] V. F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News* **1997**, *3*(3), 26, doi:10.1080/10448639208218770.
- [67] R. C. Wilhoit, K. N. Marsh, X. Hong, N. Gadalla, M. Frenkel in *Densities of aliphatic hydrocarbons: alkanes*, K. N. Marsh (Ed.), Springer-Verlag, **1996**, doi:10.1007/b58738.
- [68] J. Wuttke, Improved sample holder for multidetector neutron spectrometers, *Physica B* **1999**, *266*, 112, doi:10.1016/S0921-4526(98)01503-8 und erratum/addendum **2000**, *292*, 194.
- [69] <http://sourceforge.net/projects/frida/>.

- [70] M. Monkenbusch in *Neutron Scattering: Lectures of the JCNS Laboratory Course held at Forschungszentrum Jülich and the research reactor FRM II of TU Munich*, Th. Brückel, G. Heger, D. Richter, R. Zorn (Eds.), Forschungszentrum Jülich GmbH, **2007**.
- [71] M. Monkenbusch, *Data Evaluation Procedures for the Jülich Neutron Spin Echo Spektrometer*, Institut für Festkörperforschung des FZ Jülich, **2000**.
- [72] M. J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision D.02.
- [73] Axel D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(7), 5648, doi:10.1063/1.464913.
- [74] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*(2), 785, doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [75] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(45), 11623, doi:10.1021/j100096a001.
- [76] A. D. McLean, G. S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*(10), 5639, doi:10.1063/1.438980.
- [77] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*(1), 650, doi:10.1063/1.438955.
- [78] F. Humbert, B. Diter, D. Canet, NMR Microscopy by Strong Radiofrequency-Field Gradients with Spatial Resolution Better Than Five Micrometers, *J. Magn. Reson. A* **1996**, *123*, 242, doi:10.1006/jmra.1996.0245.
- [79] H. J. V. Tyrrell, K. R. Harris, *Diffusion in liquids*, Butterworths: London, **1984**.
- [80] R. M. Venable, Y. Zhang, B. J. Hardy, R. W. Pastor, Molecular dynamics simulations of a lipid bilayer and of hexadecane: an investigation of membrane fluidity, *Science* **1993**, *262*(5131), 223, doi:10.1126/science.8211140.

- [81] S. W. Chiu, M. M. Clark, E. Jakobsson, S. Subramaniam, H. L. Scott, Optimization of Hydrocarbon Chain Interaction Parameters: Application to the Simulation of Fluid Phase Lipid Bilayers, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*(30), 6323, doi:10.1021/jp983219x.
- [82] S. W. I. Siu, R. Vácha, P. Jungwirth, R. A. Böckmann, Biomolecular simulations of membranes: Physical properties from different force fields, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*(12), 125103, doi:10.1063/1.2897760.
- [83] R. J. Wittebort and A. Szabo, Theory of NMR relaxation in macromolecules: Restricted diffusion and jump models for multiple internal rotations in amino acid side chains, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*(4), 1722, doi:10.1063/1.436748.
- [84] R. Kimmich, N. Fatkullin, Polymer Chain Dynamics and NMR, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *170*, 1, doi:10.1007/b12766.
- [85] E. von Meerwall, Self-diffusion in polymer systems, measured with field-gradient spin echo NMR methods, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *54*, 1, doi:10.1007/3-540-12591-4.4.
- [86] P. G. de Gennes, Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*(2), 572, doi:10.1063/1.1675789.
- [87] K. F. Bradley, S.-H. Chen, T. O. Brun, Quasielastic neutron scattering measurements of n-butane in its crystalline, plastic, and liquid phases, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*(7), 5273, doi:10.1063/1.461666.
- [88] K. E. Larsson, L. Queroz do Amaral, N. Ivanchev, S. Ripeanu, L. Bergstedt, U. Dahlborg, Proton Motions in Complex Hydrogenous Liquids. II. Results Gained from Some Neutron-Scattering Experiments, *Phys. Rev.* **1966**, *151*, 126, doi:10.1103/PhysRev.151.126.
- [89] D. Fuhrmann, L. Criswell, H. Mo, U. G. Volkmann, K. W. Herwig, H. Taub, F. Y. Hansen, Diffusive motion in model soft matter systems: quasielastic neutron scattering study of short- and intermediate-length alkane layers, *Physica B* **2000**, *276-278*, 345, doi:10.1016/S0921-4526(99)01550-1.

- [90] H. Ertl, F. A. L. Dullien, Self-diffusion and viscosity of some liquids as a function of temperature, *AIChE J.* **1973**, *19*, 1215, doi:10.1002/aic.690190619.
- [91] D. C. Douglass, D. W. McCall, Diffusion in Paraffin Hydrocarbons, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1102, doi:10.1021/j150567a020.
- [92] M. Wolff, B. Frick, A. Magerl, H. Zabel, Flow cell for neutron spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1262, doi:10.1039/b414924f.
- [93] J.-M. Zanotti, L. J. Smith, D. L. Price, M.-L. Saboungi, A unified approach to the dynamics of a polymer melt, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, S2391, doi:10.1088/0953-8984/18/36/S13.
- [94] W. Paul, Do Y. Yoon, G. D. Smith, An optimized united atom model for simulations of polymethylene melts, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*(4), 1702, doi:10.1063/1.469740.
- [95] Y. Zhang, R. M. Venable, R. W. Pastor, Molecular Dynamics Simulations of Neat Alkanes: The Viscosity Dependence of Rotational Relaxation, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(7), 2652, doi:10.1021/jp952745a.
- [96] T. Unruh, C. Smuda, S. Busch, J. Neuhaus, W. Petry, Diffusive motions in liquid medium-chain *n*-alkanes as seen by quasielastic time-of-flight neutron spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*(12), 121106, doi:10.1063/1.2990026.
- [97] G. Lipari, A. Szabo, Model-free approach to the interpretation of nuclear magnetic resonance relaxation in macromolecules. 1. Theory and range of validity, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*(17), 4546, doi:10.1021/ja00381a009.
- [98] G. Ariedi, K. Karatasos, J.-P. Ryckaert, V. Arrighi, F. Saggio, A. Triolo, A. Desmedt, J. Pieper, R. E. Lechner, Local Dynamics of Polyethylene and Its Oligomers: A Molecular Dynamics Interpretation of the Incoherent Dynamic Structure Factor, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8864, doi:10.1021/ma0256789.
- [99] R. Koynova, M. Caffrey, Phases and phase transitions of the phosphatidylcholines, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1376*, 91, doi:10.1016/S0304-4157(98)00006-9.

- [100] G. Cevc, D. Marsh, *Phospholipids bilayer*, Wiley-Interscience, **1985**.
- [101] H. Vogel, Das Temperatur-Abhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten, *Physik. Z.* **1921**, *22*, 645.
- [102] G. S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*(6), 339, doi:10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.
- [103] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*(1), 245, doi:10.1002/zaac.19261560121.
- [104] Bo Chen, E. E. Sigmund, W. P. Halperin, Stokes-Einstein Relation in Supercooled Aqueous Solutions of Glycerol, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*(14), 145502, doi:10.1103/PhysRevLett.96.145502.
- [105] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition, *Nature* **2001**, *410*, 259, doi:10.1038/35065704.
- [106] R. Zorn, B. Frick, L. J. Fetters, Quasielastic neutron scattering study of the methyl group dynamics in polyisoprene, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(2), 845, doi:10.1063/1.1424319.
- [107] V. Arrighi, J. S. Higgins, A. N. Burgess, W. S. Howells, Rotation of Methyl Side Groups in Polymers: A Fourier Transform Approach to Quasielastic Neutron Scattering. 1. Homopolymers, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2745, doi:10.1021/ma00112a021.
- [108] A. J. Moreno, A. Alegría, J. Colmenero, M. Prager, H. Grimm, B. Frick, Methyl group dynamics in glassy toluene: A neutron scattering study, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8958, doi:10.1063/1.1413742.
- [109] B. Frick, L. J. Fetters, Methyl Group Dynamics in Glassy Polyisoprene: A Neutron Backscattering Investigation, *Macromolecules* **1994**, *27*, 974, doi:10.1021/ma00082a014.
- [110] V. Arrighi, S. Gagliardi, C. Zhang, F. Ganazzoli, J.S. Higgins, R. Ocone, M.T.F. Telling, A Unified Picture of the Local Dynamics of Po-

- ly(dimethylsiloxane) across the Melting Point, *Macromolecules* **2003**, *36*(23), 8738, doi:10.1021/ma034843x.
- [111] A. J. Moreno, A. Alegría, J. Colmenero, B. Frick, Methyl group dynamics in a glass and its crystalline counterpart by neutron scattering, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, S424, doi:10.1007/s003390201850.
- [112] B. Frick, J. Williams, S. Trevino, R. Erwin, Vibrational behaviour of amorphous and crystalline ethylbenzene, *Physica B* **1995**, *213*, 506, doi:10.1016/0921-4526(95)00194-E.
- [113] J. Colmenero, A. J. Moreno, A. Alegría, Neutron scattering investigations on methyl group dynamics in polymers, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 1147, doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.08.001.
- [114] M. A. Adams, B. J. Gabrys, W. M. Zajac, D. G. Peiffer, High-Resolution Incoherent Inelastic Neutron Scattering Spectra of Polyisobutylene and Polyisoprene, *Macromolecules* **2005**, *38*, 160, doi:10.1021/ma049651w.
- [115] F. Alvarez, A. Arbe, J. Colmenero, Methyl group dynamics above the glass transition temperature: a molecular dynamics simulation in polyisoprene, *Chem. Phys.* **2000**, *261*, 47, doi:10.1016/S0301-0104(00)00225-1.
- [116] F. Aliotta, M.-C. Bellissent-Funel, D. I. Donato, P. Migliardo, C. Vasi, Incoherent quasi-elastic neutron scattering in isomeric alcohols, *Physica B* **1992**, *180 & 181*, 861, doi:10.1016/0921-4526(92)90493-C.
- [117] A. Maira-Vidal, M. A. González, M. Jimenez-Ruiz, F. J. Bermejo, D. L. Price, E. Enciso, M. L. Saboungi, R. Fernández-Perea, C. Cabrillo, Unconventional density dependence of the stochastic dynamics in an organic liquid, *Phys. Rev. E* **2004**, *70*(2), 021501, doi:10.1103/PhysRevE.70.021501.
- [118] R. E. Lechner, J. Pieper, A. Buchsteiner, T. Hauß, N. A. Dencher, *Quasi-Elastic Neutron Scattering Conference 2006 (QENS2006)*, Mater. Res. Soc., **2007**.
- [119] M-S. Appavou, S. Busch, W. Doster, T. Unruh, *Quasi-Elastic Neutron Scattering Conference 2006 (QENS2006)*, Mater. Res. Soc., **2007**.

- [120] W. J. Orville-Thomas, *Internal rotation in molecules*, John Wiley, **1974**.
- [121] D. G. Lister, J. N. Macdonald, N. L. Owen, *Internal rotation and inversion*, Academic Press, **1978**.
- [122] J. R. Durig, S. M. Craven, W. C. Harris, Determination of torsional barriers from far-infrared spectra, *Vib. Spectra. Struct.* **1972**, *1*, 73.
- [123] J. R. Barker, N. F. Ortiz, J. M. Preses, L. L. Lohr, A. Maranzana, P. J. Stimac, MultiWell Program Suite (version 2.06) University of Michigan, Ann Arbor, MI, 2007, <http://aoss.engin.umich.edu/multiwell>.
- [124] A. V. Belyakov, M. Kieninger, R. E. Cachau, O. N. Ventura, H. Oberhammer, Molecular Structure and Internal Rotation in 2,3,5,6-Tetrafluoroanisole as Studied by Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations, *J. Chem. Phys. A* **2005**, *109*, 394, doi:10.1021/jp046975d.
- [125] M. Prager, *persönl. Mitteilung*.
- [126] M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Pouille, R. Fourme, Toluène: Structure cristalline et moléculaire de la variété stable α et état amorphe, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1977**, *74*, 68.
- [127] D. van der Putten, G. Diezemann, F. Fujara, K. Hartmann, H. Sillescu, Methyl group dynamics in α -crystallized toluene as studied by deuteron spin-lattice relaxation, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1748, doi:10.1063/1.462130.
- [128] R. T. Bailey, S. G. Hasson, The vibrational spectra of pentafluorotoluene, *Spectrochim. Acta* **1969**, *25A*, 467, doi:10.1016/0584-8539(69)80042-5.
- [129] S. Clough, A. Heidemann, M. N. J. Paley, J.-B. Suck, Methyl tunnelling and torsion in acetates: the shape of hindering potentials, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1980**, *13*, 6599, doi:10.1088/0022-3719/13/36/013.
- [130] J. J. Rush, T. I. Taylor, Neutron-Scattering Study of Hindered Rotational Motions and Phase Transitions in Hexamethylbenzene, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2749, doi:10.1063/1.1727122.

- [131] D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, S. Clough, Methyl tunnelling in α -crystallised toluene by inelastic neutron scattering: temperature and pressure effects, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, *19*, 6665, doi:10.1088/0022-3719/19/33/015.
- [132] S. G. Frankiss, D. J. Harrison, Thermodynamic properties of fluorine compounds – XVI. The vibrational spectra and thermodynamic functions of pentafluorobenzene, chloropentafluorobenzene, bromopentafluorobenzene and methylpentafluorobenzene, *Spectrochim. Acta* **1975**, *31A*, 1839, doi:10.1016/0584-8539(75)80239-X.
- [133] M. Prager, R. Hempelmann, H. Langen, W. Müller-Warmuth, Methyl tunnelling and rotational potentials in solid xylenes and fluorotoluenes, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*(43), 8625, doi:10.1088/0953-8984/2/43/008.
- [134] Th. Bluhm, Anisotropic rotational motion and internal rotation in liquid methylbenzenes, *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 1335, doi:10.1080/00268978400101961.
- [135] P. L. Hall, D. K. Ross, Incoherent neutron scattering functions for random jump diffusion in bounded and infinite media, *Mol. Phys.* **1981**, *42*, 673, doi:10.1080/00268978100100521.
- [136] S. Pickup, F. D. Blum, Self-diffusion of toluene in polystyrene solutions, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3961, doi:10.1021/ma00200a025.
- [137] J. Silverman, I. Stam-Thole, C. H. Stam, The crystal and molecular structure of 2-methyl-4,5-dimethoxy-*p*-quinone (fumigatin methyl ether), $C_9H_{10}O_4$, *Acta Cryst.* **1971**, *B27*(10), 1846, doi:10.1107/S0567740871004965.
- [138] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>.
- [139] M. Prager, H. Grimm, S. F. Parker, R. Lechner, A. Desmedt, S. McGrady, E. Koglin, Methyl group rotation in trimethylaluminium, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*(8), 1833, doi:10.1088/0953-8984/14/8/312.
- [140] H. Hervet, A. J. Dianoux, R. E. Lechner, F. Volino, Neutron scattering study of methyl group rotation in solid para-azoxyanisole (PAA), *J. Phys. France* **1976**, *37*(5), 587, doi:10.1051/jphys:01976003705058700.

- [141] H. Konschin, H. Tylli, C. Grundfelt-Forsius, An experimental and theoretical investigation of the internal rotation in anisole, *J. Mol. Struct.* **1981**, *77*, 51, doi:10.1016/0022-2860(81)85266-0.
- [142] C. Smuda, S. Busch, T. Unruh, *unveröff. Ergebnisse* **2007**.
- [143] W. Press, *Single-Particle Rotations in Molecular Crystals, Springer Tracts in Modern Physics*, *92*, Springer, **1981**.
- [144] J. D. Lewis, Thomas B. Malloy, Jr., Taina H. Chao, J. Laane, Periodic potential functions for pseudorotation and internal rotation, *J. Mol. Structure* **1972**, *12*(3), 427, doi:10.1016/0022-2860(72)87050-9.

*Irren ist menschlich.
Aber wenn man richtig Mist bauen will,
braucht man einen Computer.*

DAN RATHER

B IDA-Fitfunktionen

Im folgenden Kapitel sind alle in dieser Arbeit verwendeten Fitfunktion aufgelistet. Sie sind in FORTRAN geschrieben und benutzen die NAG-Bibliotheken. Die Funktionen stehen in der i66.f-Datei von IDA und können über die jeweilige Nummer, die in Zeile 1 steht, beim Fitten aufgerufen werden.

Die sphärischen Besselfunktionen $j_\ell(z)$ wurden über die Beziehung

$$j_\ell(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{\ell+1/2}(z) \quad (\text{B.1})$$

aus den zylindrischen Besselfunktionen $J_\ell(z)$ berechnet.

Listing B.1: $S_{(4.1)}(Q, \omega)$: Summe von 2 Lorentzfunktionen

```

1 ELSEIF_( ifc .eq.158) THEN
2   Name====='2*_Lorentz_(normalized) '
3   Formula== 'F * [|A0|*L(w1, d0) +(1-|A0|) *L(w1+w2, d0)] +bg '
4   ParDef=== 'F;A0;d0;w1;w2;bg; '
5   ParUni=== '0,0;0,0;1,0;1,0;1,0;1,0; '
6   nP====6
7 ELSEIF_( ifc .eq.158) THEN
8   pi==twopi/2
9   DO_i=1, n
10  Y(i) =P(1)
11  *_____*( _dquot0 ( dabs (P(2)) *dabs (P(4)) /pi , ( -(X(i)-P(3)) **2+dabs (P(4)) **2_ ) )
12  *_____+_dquot0 ((1-dabs (P(2))) *( dabs (P(4))+dabs (P(5)) ) /pi , ( -(X(i)-P(3)) **2+
13  *_____ ( dabs (P(4))+dabs (P(5)) ) _**2_ ) )
14  *_____+_P(6)
15  ENDDO

```

Listing B.2: $S_{(2.21)}(Q, \omega)$: Methylgruppenrotation

```

1 ELSEIF_( ifc .eq.163) THEN
2   Name====='3-fold_jump_rotation '
3   Formula== 'F*Rot(3, Gamma, r, d, ae, Q) +bg '
4   ParDef=== 'F; r; Gamma; d; ae; bg; Q'
5   ParUni=== '0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0; '
6   nP====7
7 ELSEIF_( ifc .eq.163) THEN
8   pi==twopi/2
9   FNU==dabs (P(2)) *_dabs (P(7)) *_1.732050808
10  FNU== (1.0+2.0*dsin (FNU) /FNU) /3.0
11  !_print_*, _'FNU: ', _FNU

```



```

12 .....DO i = 1, n
13 .....Y(i) = (1-FNU) * 1.0 / pi * dabs(P(3)) / ((X(i)-P(4))**2 + (dabs(P(3)))**2)
14 .....Y(i) = (1.0 - dabs(P(5))) * Y(i) * dabs(P(1)) * P(6)
15 .....ENDDO
16 .....iXL = irPosOpt(X, n, P(4), 'r', iXL)
17 .....iXR = iXL + 1
18 .....IF (iXL.lt.0 .or. iXR.gt.n) RETURN
19 .....dX = X(iXR) - X(iXL)
20 .....IF (dX.lt.1d-20) RETURN
21 .....reR = (P(4) - X(iXL)) / dX
22 .....Y(iXL) = Y(iXL) * dabs(P(1)) * (dabs(P(5)) + (1.0 - dabs(P(5))) * FNU) * (1.0 - reR) / dX
23 .....Y(iXR) = Y(iXR) * dabs(P(1)) * (dabs(P(5)) + (1.0 - dabs(P(5))) * FNU) * reR / dX

```

Listing B.3: Rotation rate distribution model (RRDM) $S_{(4,9)}(Q, \omega)$

```

1 ELSEIF (ifc.eq.164) THEN
2 .....Name = 'RRDM, n-fold rot. diff.'
3 .....Formula = 'a*Rot(Qr, g0, s, d, ae) + bg'
4 .....ParDef = 'a; r; g0; s; d; cfix; bg; Q'
5 .....ParUni = '0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0;'
6 .....nP = 8
7 ELSEIF (ifc.eq.164) THEN
8 .....pi = twopi / 2
9 .....FNU = dabs(P(2)) * dabs(P(8)) * 1.732050808
10 .....FNU = (1.0 + 2.0 * dsin(FNU) / FNU) / 3.0
11 .....sgi = 0.0
12 .....DO j = 1, 21
13 .....ggi(j) = dabs(P(3)) * exp(-3.0 * dabs(P(4)) + 6.0 * (j - 1.0) * dabs(P(4)) / 20.0)
14 .....ggi(j) = 1.0 / dabs(P(4)) / dsqrt(twopi) * dexp(-1.0 / dabs(P(4)) ** 2 / 2.0)
15 .....* .....* (log(ggi(j)) / dabs(P(3))) ** 2)

```

```

16 .....sgi = sgi + ggi(j)
17 .....ENDDO
18 .....DO i = 1, n
19 .....Y(i) = 0.0
20 .....DO j = 1, 21
21 .....Y(i) = Y(i) + ggi(j) / sgi / pi * ggi(j) / ((ggi(j)) ** 2.0 + (X(i) - P(5)) ** 2)
22 .....ENDDO
23 .....Y(i) = Y(i) * (1 - FNU)
24 .....Y(i) = (1.0 - dabs(P(6))) * Y(i) * dabs(P(1)) + P(7)
25 .....ENDDO
26 .....iXL = irPosOpt(X, n, P(5), 'r', iXL)
27 .....iXR = iXL + 1
28 .....IF (iXL .lt. 0 .or. iXR .gt. n) RETURN
29 .....dX = X(iXR) - X(iXL)
30 .....IF (dX .lt. 1d-20) RETURN
31 .....reR = (P(5) - X(iXL)) / dX
32 .....Y(iXL) = Y(iXL) + dabs(P(1)) * (dabs(P(6)) + (1.0 - dabs(P(6))) * FNU) * (1.0 - reR) / dX
33 .....Y(iXR) = Y(iXR) + dabs(P(1)) * (dabs(P(6)) + (1.0 - dabs(P(6))) * FNU) * reR / dX

```

Listing B.4: $S_{(4.23)}(Q, \omega) = S_{(2.15)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.16)}(Q, \omega)$

```

1 ELSEIF (ifc .eq. 165) THEN
2 .....Name = 'long_range_diff. & iso_rot_diff.'
3 .....Formula = 'A * [A0 (|aQ|) * L(wT) + SUM[AN (|aQ|) * L(wT, Dr)] + bg'
4 .....ParDef = 'A; a; d0; wT; Q; Dr; bg'
5 .....ParUni = '0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0;'
6 .....nP = 7
7 ELSEIF (ifc .eq. 165) THEN
8 .....pi = twopi / 2
9 .....FNU = 0.5

```

```

10 .....NUM=_12
11 .....SCALE=_ 'U'
12 .....Z=_DCMPLX_( dabs(P(2))*dabs(P(5)) ,0.0)
13 .....Y(i) _=_S17DEF_(FNU,Z,NUM,SCALE,CY,NZ,IFAIL)
14 .....DO i=_1, _n
15 .....Y(i) _=_0.0
16 .....Y(i) _=_ (DBLE(CY(1))*dsqrt(pi/(2*dabs(P(2))*dabs(P(5)))))**2*_ _dquot0(dabs(P(4))/pi,(X(i)-
      P(3))**2+P(4)**2)
17 .....DO j=_1, _NUM
18 .....Y(i) _=_Y(i) _+
19 .....*_ _dquot0((j*(j+1)*dabs(P(6))+dabs(P(4)))/pi, _((X(i)-P(3))**2+(j*(j+1)*dabs(P(6))+
      dabs(P(4)))**2))
20 .....*_ _dquot0((2*j+1)*_ _ (DBLE(CY(j+1))*dsqrt(pi/(2*dabs(P(2))*dabs(P(5)))))**2
21 .....ENDDO
22 .....Y(i) _=_Y(i) *_ _P(1) _+_P(7)
23 .....ENDDO

```

151

Listing B.5: Methyl group rotation (jump model N=3) \otimes long-range diffusion

```

1 ELSEIF_( ifc .eq.168) _THEN
2 .....Name_=_ '3-fold_rot._diff._&_long_range_dif'
3 .....Formula_=_ 'F*[A0*L(wD)+(1-A0)L(wD+wCH3)]+bg'
4 .....ParDef_=_ 'F;r;wD;wCH3;bg;Q;d0;cfix'
5 .....ParUni_=_ '0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;'
6 .....nP_=_8
7 ELSEIF_( ifc .eq.168) _THEN
8 .....pi_=_twopi/2
9 .....FNU_=_dabs(P(2))*_ _dabs(P(6))*_ _1.732050808
10 .....FNU_=_ (1.0+2.0*dsin(FNU)/FNU)/3.0
11 .....DO i=_1, _n

```

```

12 .....Y(i) = ((1 - dabs(P(8))) * FNU + dabs(P(8))) * 1.0 / pi * dabs(P(3)) / ((X(i) - P(7)) ** 2 + (dabs(P(3))) ** 2)
13 ..... * ..... + (1 - dabs(P(8))) * (1 - FNU) * 1.0 / pi * (dabs(P(4)) + dabs(P(3))) / ((X(i) - P(7)) ** 2 + ((dabs(P(4)) + dabs(P(3))) ** 2))
14 .....Y(i) = Y(i) * dabs(P(1)) + P(5)
15 .....ENDDO

```

Listing B.6: Jump rotational model for 2 non-equivalent methyl groups

```

1 ELSEIF (ifc .eq. 169) THEN
2 .....Name = '3-fold rot. diff., 2 Lorentz'
3 .....Formula = 'F * [A0 + (1 - A0) [L(w1) + L(w2)] + bg'
4 .....ParDef = 'F; r; w1; d; ae; bg; Q; w2'
5 .....ParUni = '0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0'
6 .....nP = 8
7 ELSEIF (ifc .eq. 169) THEN
8 .....pi = twopi / 2
9 .....FNU = dabs(P(2)) * dabs(P(7)) * 1.732050808
10 .....FNU = (1.0 + 2.0 * dsin(FNU) / FNU) / 3.0
11 .....DO i = 1, n
12 .....Y(i) = (1 - FNU) * 1.0 / twopi * (dabs(P(3)) / ((X(i)) ** 2 + (dabs(P(3))) ** 2) + dabs(P(8)) / ((X(i)) ** 2 + (dabs(P(8))) ** 2))
13 .....Y(i) = (1.0 - dabs(P(5))) * Y(i) * dabs(P(1)) + P(6)
14 .....ENDDO
15 .....iXL = irPosOpt(X, n, P(4), 'r', iXL)
16 .....iXR = iXL + 1
17 .....IF (iXL .lt. 0 .or. iXR .gt. n) RETURN
18 .....dX = X(iXR) - X(iXL)
19 .....IF (dX .lt. 1d - 20) RETURN
20 .....reR = (P(4) - X(iXL)) / dX

```

```

21 .....Y(iXL) =Y(iXL) +dabs(P(1)) * (dabs(P(5))+(1.0-dabs(P(5)))*FNU) * (1.0-reR) / dX
22 .....Y(iXR) =Y(iXR) +dabs(P(1)) * (dabs(P(5))+(1.0-dabs(P(5)))*FNU) * reR / dX

```

Listing B.7: KWW-Funktion

```

1 ELSEIF (ifc.eq.175) THEN
2 .....Name = 'I(Q,t) KWW'
3 .....Formula = 'P1*exp((-x/tau)^beta)'
4 .....ParDef = 'F;tau;beta'
5 .....ParUni = '0,0;0,0;0,0'
6 .....nP = 3
7 ELSEIF (ifc.eq.175) THEN
8 .....DO i = 1, n
9 .....Y(i) = P(1) * dexp1 (- (X(i)/P(2)) ** P(3))
10 .....ENDDO

```

Listing B.8: long-range diff. \otimes isotr.rot.diff.(l = NUM) \otimes CH3 jump model

```

1 ELSEIF (ifc.eq.180) THEN
2 .....Name = 'isotr.rot.diff.&long-range_diff&internal'
3 .....Formula = 'F*[A*L(T)+B*L(T+M)+C*L(T+DRot)+D*L(wM+wT+DRot)]+bg'
4 .....ParDef = 'F;rM;rRot;wT;wM;DRot;Q;bg;d0'
5 .....ParUni = '0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;'
6 .....nP = 9
7 ELSEIF (ifc.eq.180) THEN
8 .....pi = twopi/2
9 .....J1 = dabs(P(2)) * dabs(P(7)) * 1.732050808
10 .....J0 = (1.0+2.0*d sin(J1)/J1)/3.0
11 .....Z = DCMPLX(dabs(P(3))*dabs(P(7)),0.0)
12 .....FNU = 0.5
13 .....NUM = 30

```

```

14 .....SCALE= 'U'
15 .....Y(i) = S17DEF (FNU, Z, NUM, SCALE, CY, NZ, IFAIL)
16 .....DO i = 1, n
17 .....Y(i) = 0.0
18 .....DO l = 0, NUM
19 .....Y(i) = Y(i) + J0/pi * (2*l+1) * (DBLE(CY(l+1)) * dsqrt ( pi / (2*dabs(P(3)) * dabs(P(7))) )) **2 *
20 .....* .....dquot0 ( ( (l+1)*l*dabs(P(6))+dabs(P(4)) ) , ( (X(i)-P(9)) **2 + (1*(l+1)*dabs(P(6))+dabs
      (P(4)) ) **2 ) )
21 .....ENDDO
22 .....DO l = 0, NUM
23 .....Y(i) = Y(i) + (1-J0)/pi * (2*l+1) * (DBLE(CY(l+1)) * dsqrt ( pi / (2*dabs(P(3)) * dabs(P(7))) )) **2 *
24 .....* .....dquot0 ( ( (l+1)*l*dabs(P(6))+dabs(P(4))+dabs(P(5)) ) , ( (X(i)-P(9)) **2 + (1*(l+1)*dabs(P(6))
      +dabs(P(5))+dabs(P(4)) ) **2 ) )
25 .....ENDDO
26 .....Y(i) = P(1) * Y(i) + P(8)
27 .....ENDDO

```

154

Listing B.9: $S_{(2.15)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.18)}(Q, \omega)$

```

1 ELSEIF ( ifc .eq. 181) THEN
2 .....Name = 'long-range diff & diff. inside a sphere '
3 .....Formula = 'F * [A0*L(wT)+SUM SUM A(l, n) * L(wT+D)] + bg '
4 .....ParDef = 'F; wT; a; d0; D; bg; Q'
5 .....ParUni = '0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; '
6 .....nP = 7
7 ELSEIF ( ifc .eq. 181) THEN
8 .....pi = twopi/2
9 .....J0 = dsin ( dabs(P(3)) * dabs(P(7)) ) / ( dabs(P(3)) * dabs(P(7)) )
10 .....J1 = (3.0 * (J0 - dcos ( dabs(P(3)) * dabs(P(7)) ) ) / ( dabs(P(3)) * dabs(P(7)) ) **2 ) **2
11 .....Z = DCMPLX( dabs(P(3)) * dabs(P(7)) , 0.0)

```

```

12 .....FNU=0.5
13 .....NUM=24
14 .....SCALE='U'
15 .....Y(i)=S17DEF(FNU,Z,NUM,SCALE,CY,NZ,IFAIL)
16 .....DO i=1,n
17 .....Y(i)=0.0
18 .....DO l=0,NUM
19 .....DO s=0,8! fuer s-Werte [0,8] stehen in Spalten 1 bis 9
20 .....IF (TABLE5(s+1,l+1).eq.0) THEN
21 .....FNU=0.5
22 .....ELSE
23 .....IF ((dabs(P(3))*dabs(P(7))).eq.(TABLE5(s+1,l+1))) THEN
24 .....Y(i)=Y(i)+((2*l+1)*DBLE(CY(l+1))*dsqrt(pi/(2*(TABLE5(s+1,l+1))))**2*_
    _1.5*_
25 .....*((TABLE5(s+1,l+1))**2-l*(l+1))
26 .....*/(TABLE5(s+1,l+1))**2*_
27 .....*((TABLE5(s+1,l+1))**2*_dabs(P(5))/(dabs(P(3)))**2+dabs(P(2)))/
28 .....*((TABLE5(s+1,l+1))**2*_dabs(P(5))/(dabs(P(3)))**2+dabs(P(2)))**2+_
    (X(i)-P(4))**2)
29 .....ELSE
30 .....Y(i)=Y(i)+((2*l+1)*6*(TABLE5(s+1,l+1))**2/((TABLE5(s+1,l+1))**2-l*(l
    +1)))*
31 .....*((dabs(P(3))*dabs(P(7))*DBLE(CY(l+2))*dsqrt(pi/(2*((dabs(P(3))*dabs
    (P(7)))))))-
32 .....l*(DBLE(CY(l+1))*dsqrt(pi/(2*((dabs(P(3))*dabs(P(7)))))))/
33 .....*((dabs(P(3))*dabs(P(7)))**2-(TABLE5(s+1,l+1))**2)**2*_
34 .....*((TABLE5(s+1,l+1))**2*_dabs(P(5))/(dabs(P(3)))**2+dabs(P(2)))/
35 .....*((TABLE5(s+1,l+1))**2*_dabs(P(5))/(dabs(P(3)))**2+dabs(P(2)))**2+_
    (X(i)-P(4))**2)

```

```
36 .....ENDIF
37 .....ENDIF
38 .....ENDDO
39 .....ENDDO
40 .....Y(i) = Y(i) + J1 * dabs(P(2)) / ((X(i) - P(4)) ** 2 + (dabs(P(2))) ** 2)
41 .....Y(i) = P(1) * Y(i) + P(6)
42 .....ENDDO
```


	DATA	TABLE5 /								
*	0.000000,	4.493409,	7.725252,	10.904122,	14.066194,	17.220755,	20.371303,	23.519453,	26.666054,	
*	2.081576,	5.940370,	9.205840,	12.404445,	15.579236,	18.742646,	21.899697,	25.052825,	0.000000,	
*	3.342094,	7.289932,	10.613855,	13.846112,	17.042902,	20.221857,	23.390490,	26.552589,	0.000000,	
*	4.514100,	8.583755,	11.972730,	15.244514,	18.468148,	21.666607,	24.850085,	0.000000,	0.000000,	
*	5.646704,	9.840446,	13.295564,	16.609346,	19.862424,	23.082796,	26.283265,	0.000000,	0.000000,	
*	6.756456,	11.070207,	14.590552,	17.947180,	21.231068,	24.474825,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	7.851078,	12.279334,	15.863222,	19.262710,	22.578058,	25.846084,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	8.934839,	13.472030,	17.117506,	20.559428,	23.906450,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	10.010371,	14.651263,	18.356318,	21.840012,	25.218652,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	11.079418,	15.819216,	19.581889,	23.106568,	26.516603,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	12.143204,	16.977550,	20.795967,	24.360789,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	13.202620,	18.127564,	21.999955,	25.604057,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	14.258341,	19.270294,	23.194996,	26.837518,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	15.310887,	20.406581,	24.382038,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	16.360674,	21.537120,	25.561873,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	17.408034,	22.662493,	26.735177,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	18.453241,	23.783192,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	19.496524,	24.899636,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	20.538074,	26.012188,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	21.578053,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	22.616601,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	23.653839,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	24.689873,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	25.724794,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	
*	26.758685,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000,	0.000000 /	

Listing B.10: Sum of 2 exponentials

```

1 ELSEIF_( ifc .eq.183) THEN
2 .....Name===== 'sum_of_2_exponentials '
3 .....Formula===== 'F1*exp(-x*D*Q^2)+(1-F1)*exp(-x/tau2) '
4 .....ParDef===== 'F1;Q;D;tau2 '
5 .....ParUni===== '0,0;0,0;0,0;0,0; '
6 .....nP=====4
7 ELSEIF_( ifc .eq.183) THEN
8 .....DO_i=1,n
9 .....Y(i) = P(1) * dexp1_( _X(i) * (P(2)) **2 * dabs(P(3)) ) _ + (1-P(1)) * dexp1_( _X(i) / dabs(P
      (4)) )
10 .....ENDDO

```

Listing B.11: $S_{(4,26)}(Q, \omega)$: 3-fold jump rotation (methyl groups), bis zu 3 Lorentz

```

1 ELSEIF_( ifc .eq.184) THEN
2 .....Name===== '3-fold_jump_rotation '
3 .....Formula===== 'F*[(1-ae)A0+ae]d(w)+F2*(A1*G1+A2*G2+A3*G3)+bg '
4 .....ParDef===== 'F;r;Gamma1;d;ae;bg;Q;A1;A2;Gamma2;A3;Gamma3'
5 .....ParUni===== '0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0; '
6 .....nP=====12
7 ELSEIF_( ifc .eq.184) THEN
8 .....pi = twopi/2
9 .....FNU = dabs(P(2)) * dabs(P(7)) * 1.732050808
10 .....FNU = (1.0+2.0*dsin(FNU)/FNU)/3.0
11 .....DO_i=1,n
12 .....Y(i) = (1-FNU) * 1.0/pi * (dabs(P(8)) * dabs(P(3)) / ((X(i)-P(4)) **2 + (dabs(P(3))) **2) _ +
13 .....* dabs(P(9)) * dabs(P(10)) / ((X(i)-P(4)) **2 + (dabs(P(10))) **2) _ +
14 .....* dabs(P(11)) * dabs(P(12)) / ((X(i)-P(4)) **2 + (dabs(P(12))) **2) _ )
15 .....Y(i) = (1.0 - dabs(P(5))) * Y(i) * dabs(P(1)) _ + P(6)

```

```

16 .....ENDDO
17 .....iXL=iirPosOpt(X,un,P(4),'r',iXL)
18 .....iXR=iXL+1
19 .....IF(iXL.lt.0.or.iXR.gt.n) RETURN
20 .....dX=X(iXR)-X(iXL)
21 .....IF(dX.lt.1d-20) RETURN
22 .....reR=(P(4)-X(iXL))/dX
23 .....Y(iXL)=Y(iXL)+dabs(P(1))*dabs(P(5))+(1.0-dabs(P(5)))*FNU)*(1.0-reR)/dX
24 .....Y(iXR)=Y(iXR)+dabs(P(1))*dabs(P(5))+(1.0-dabs(P(5)))*FNU)*reR/dX

```

Listing B.12: Rotational tunneling, methyl group, Gauss(A,w)+L(G,+wt)+L(G,-wt)

```

1 ELSEIF(ifc.eq.186) THEN
2 .....Name='CH3_rotational_tunneling'
3 .....Formula='F*(A0d(w)+(1-A0)/2*(A*Lc+L1+L2))+bg'
4 .....ParDef='F;r;Gamma1;wt1;ae;bg;Q;d;Gammacenter;wt2;Gamma2;A'
5 .....ParUni='0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;'
6 .....nP=12
7 ELSEIF(ifc.eq.186) THEN
8 .....pi=twopi/2
9 .....FNU=dabs(P(2))*dabs(P(7))*1.732050808
10 .....FNU=(5.0+4.0*dsin(FNU)/FNU)/9.0
11 .....DO i=1,n
12 .....Y(i)=(1-FNU)/2*(
13 .....*dabs(P(3))/(X(i)+dabs(P(4)))**2+(dabs(P(3)))**2)+
14 .....*dabs(P(11))/(X(i)-dabs(P(10)))**2+(dabs(P(11)))**2)+P(12)*dexp1('dquot0(
      X(i)-P(8),P(9))**2)
15 .....Y(i)=(1.0-dabs(P(5)))*Y(i)*dabs(P(1))+P(6)
16 .....ENDDO

```

Listing B.13: RRDM EISF

```

1  ELSEIF_( ifc .eq.191) THEN
2  .....Name.....='RRDM, un-fold rot. diff.'
3  .....Formula...='F*Rot(Qr, g0, s, d, ae)+bg'
4  .....ParDef...='F; EISF; g0; s; d; cfix; bg'
5  .....ParUni...='0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0; 0, 0;'
6  .....nP.....=7
7  ELSEIF_( ifc .eq.191) THEN
8  .....pi...=twopi/2
9  .....FNU...=P(2)
10 .....sgl...=0.0
11 .....DO...j...=1, 21
12 .....ggi(j)...=dabs(P(3))*exp(-3.0*dabs(P(4))+6.0*(j-1.0)*dabs(P(4))/20.0)
13 .....gi(j)...=1.0/dabs(P(4))/dsqrt(twopi)*dexp(-1.0/dabs(P(4))**2/2.0
14 .....*.....*(log(ggi(j)/dabs(P(3))))**2)
15 .....sgl...=sgl+gi(j)
16 .....ENDDO
17 .....DO...i...=1, n
18 .....Y(i)...=0.0
19 .....DO...j...=1, 21
20 .....Y(i)...=Y(i)+gi(j)/sgl/pi*ggi(j)/((ggi(j))**2.0+(X(i)-P(5))**2)
21 .....ENDDO
22 .....Y(i)...=Y(i)*(1-FNU)
23 .....Y(i)...=(1.0-dabs(P(6)))*Y(i)*dabs(P(1))+P(7)
24 .....ENDDO
25 .....iXL...=irPosOpt(X, n, P(5), 'r', iXL)
26 .....iXR...=iXL+1
27 .....IF_(iXL.lt.0.or.iXR.gt.n) RETURN
28 .....dX...=X(iXR)-X(iXL)

```

```

29 .....IF (dX.lt.1d-20) RETURN
30 .....reR=(P(5)-X(iXL))/dX
31 .....Y(iXL)=(Y(iXL)+dabs(P(1))*dabs(P(6))+(1.0-dabs(P(6)))*FNU)*(1.0-reR)/dX
32 .....Y(iXR)=(Y(iXR)+dabs(P(1))*dabs(P(6))+(1.0-dabs(P(6)))*FNU)*reR/dX

```

Listing B.14: $S_{(4,14)}(Q, \omega \approx 0)$: FEW Scan RRDM Zhang et al. Chem. Phys. 328 (2006) 53-63; Eq. (3)

```

1 ELSEIF (ifc.eq.192) THEN
2 .....Name='T-Scan_RRDM, 3-fold_rot_diff.'
3 .....Formula='A0+(1-A0)*SUMgi*arctan(Gres/Ginf(exp-Gi/kT)
4 .....ParDef='du^2/dT;r;<EA>;sigmaE; Gres; cfix; Ginf;Q;'
5 .....ParUni='0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;'
6 .....nP=8
7 ELSEIF (ifc.eq.192) THEN
8 .....pi=twopi/2
9 .....FNU=dabs(P(2))*dabs(P(8))*1.732050808
10 .....FNU=(1.0+2.0*dsin(FNU)/FNU)/3.0
11 .....FNU=dabs(P(6))+(1-dabs(P(6)))*FNU
12 .....sgi=0.0
13 .....DO j=1,21
14 .....ggi(j)=dabs(P(3))+6.0*dabs(P(4))/20.0*(j-1.0)-3.0*dabs(P(4))
15 .....gi(j)=1.0/dabs(P(4))/dsqrt(twopi)*exp(-0.5*(ggi(j)-dabs(P(3)))*2/dabs(P(4))**2)
16 .....sgi=sgi+gi(j)
17 .....ENDDO
18 .....DO i=1,n
19 .....Y(i)=0.0
20 .....DO j=1,21
21 .....Y(i)=(Y(i)+gi(j)/sgi/pi*2*atan(dabs(P(5))/(dabs(P(7))*dexp(-1.0*ggi(j)/0.0862
    /X(i)))/dX(i))/dX
22 .....ENDDO

```

```

23 .....Y(i) = Y(i) * (1-FNU) + FNU
24 .....Y(i) = Y(i) * dexp(-dabs(P(1))*X(i)*(dabs(P(8)))**2)
25 .....ENDDO

```

Listing B.15: RRDM \otimes long-range diffusion

```

1 ELSEIF_(ifc.eq.193) THEN
2 .....Name===== 'RRDM+long-range_diff.'
3 .....Formula = 'a*Rot(Qr,g0,s,d,ae)+bg'
4 .....ParDef = 'a;r;g0;s;d;cfix;bg;Q;wT'
5 .....ParUni = '0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;'
6 .....nP = 9
7 ELSEIF_(ifc.eq.193) THEN
8 .....pi = twopi/2
9 .....FNU = dabs(P(2)) * dabs(P(8)) * 1.732050808
10 .....FNU = (1.0+2.0*dsin(FNU)/FNU)/3.0
11 .....sgi = 0.0
12 .....DO j = 1, 21
13 .....ggi(j) = dabs(P(3))*exp(-3.0*dabs(P(4))+6.0*(j-1.0)*dabs(P(4))/20.0)
14 .....gi(j) = 1.0/dabs(P(4))/dsqrt(twopi)*dexp(-1.0/dabs(P(4))**2/2.0
15 .....*.....*(log(-ggi(j)/dabs(P(3))))**2)
16 .....sgi = sgi + gi(j)
17 .....ENDDO
18 .....DO i = 1, n
19 .....Y(i) = 0.0
20 .....DO j = 1, 21
21 .....Y(i) = Y(i) + gi(j)/sgi/pi * ggi(j) / ((dabs(P(9))+ggi(j))**2.0 + (X(i)-P(5))**2)
22 .....ENDDO
23 .....Y(i) = Y(i) * (1-FNU)*(1.0-dabs(P(6)))

```

```

24 .....Y(i) = Y(i) + (dabs(P(6)) + (1.0 - dabs(P(6))) * FNU) / pi * dabs(P(9)) / (dabs(P(9)) ** 2.0 + (X(i) - P
    (5)) ** 2)
25 .....Y(i) = Y(i) * dabs(P(1)) + P(7)
26 .....ENDDO

```

Listing B.16: $I_{(2,29)}(Q, t)$ Rouse-Modell Eq. (3.18) in [37]

```

1 ELSEIF (ifc.eq.194) THEN
2 .....Name = 'Rouse: Product of 2 exponentials '
3 .....Formula = 'F1*exp(-t*D*Q^2)*exp(-(t/tau2)^0.5) '
4 .....ParDef = 'F1;Q;D;tau_self '
5 .....ParUni = '0,0;0,0;0,0;0,0; '
6 .....nP = 4
7 ELSEIF (ifc.eq.194) THEN ! exp(-Q^2Dt)*exp-[(t/tau_self)^0.5] Eq. (3.18) Richter et al.
8 .....DO i = 1, n
9 .....Y(i) = P(1) * dexp1(-X(i)*(P(2))**2*dabs(P(3))) * dexp1(-(X(i)/dabs(P(4)))**0.5)
10 .....ENDDO

```

Listing B.17: RRDM \otimes KWW

```

1 ELSEIF (ifc.eq.195) THEN
2 .....Name = 'RRDM x KWW. '
3 .....Formula = 'RRDM(tau) * KWW+bg '
4 .....ParDef = 'F; r; tauM; sigma; tauS; beta; bg; Q; cfix '
5 .....ParUni = '0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0; '
6 .....nP = 9
7 ELSEIF (ifc.eq.195) THEN
8 .....pi = twopi/2
9 .....FNU = dabs(P(2)) * dabs(P(8)) * 1.732050808
10 .....FNU = (1.0 + 2.0 * dsin(FNU) / FNU) / 3.0
11 .....FNU = dabs(P(9)) + (1 - dabs(P(9))) * FNU

```

```

12 .....sgi = 0.0
13 .....DO j = 1, 21
14 .....ggi(j) = 1/(10**((j-1.0)*4.0/20.0-1.0))
15 .....ggi(j) = 1.0/dabs(P(4))/dsqrt(twopi)*dexp(-1.0/dabs(P(4))**2/2.0
16 .....*.....*(log(ggi(j)/dabs(P(3))))**2)
17 .....sgi = sgi + ggi(j)
18 .....ENDDO
19 .....DO i = 1, n
20 .....Y(i) = 0.0
21 .....DO j = 1, 21
22 .....Y(i) = FNU + (1-FNU)*ggi(j)/sgi/pi*_dexp1(-X(i)/ggi(j))
23 .....ENDDO
24 .....Y(i) = Y(i)*_dexp1(-(X(i)/P(5))**P(6))
25 .....Y(i) = Y(i)*P(1) + P(7)
26 .....ENDDO

```

164

Listing B.18: $S_{(4.17)}(Q, \omega) = S_{(2.15)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.16)}(Q, \omega) \otimes S_{(2.23)}(Q, \omega)$

```

1 ELSEIF (ifc.eq.196) THEN
2 .....Name = 'long-range_diff & isotr.rot.diff.&cfix_methyl_group_rotation'
3 .....Formula = 'F*[A*L(T)+B*L(T+M)+C*L(T+DRot)+D*L(wM+wT+DRot)]+bg'
4 .....ParDef = 'F;rM;rRot;wT;wM;DRot;Q;bg;d0;cfix'
5 .....ParUni = '0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;0,0;'
6 .....nP = 10
7 ELSEIF (ifc.eq.196) THEN
8 .....pi = twopi/2
9 .....J1 = dabs(P(2))*_dabs(P(7))*1.732050808
10 .....J0 = (1.0+2.0*d sin(J1)/J1)/3.0
11 .....Z = DCMPLX(dabs(P(3))*dabs(P(7)), 0.0)
12 .....FNU = 0.5

```



```

13 .....NUM=_20
14 .....SCALE=_ 'U'
15 .....Y(i) _=_S17DEF (FNU, Z, NUM, SCALE, CY, NZ, IFAIL)
16 .....DO..i=_1, _n
17 .....Y(i) _=_0.0
18 .....DO..l=_0, _NUM
19 .....Y(i) _=_Y(i) _+_ ( dabs (P(10))+(1-dabs (P(9))) ) *J0/pi *_ (2*_l+1) *_ (DBLE(CY(l+1)) *dsqrt ( pi
      / (2*dabs (P(3)) *dabs (P(7))) ) ) **2 *_
20 .....*.....dquot0 ( ( _ (l+1) *_l*dabs (P(6)) +dabs (P(4)) ) , _ ((X(i)-P(9)) **2 +(1*(l+1)*dabs (P(6)) +dabs
      (P(4)) ) **2) )
21 .....ENDDO
22 .....DO..l=_0, _NUM
23 .....Y(i) _=_Y(i) +(1-dabs (P(10))) *(1-J0) /pi *(2*_l+1) *_ (DBLE(CY(l+1)) *dsqrt ( pi / (2*dabs (P(3)) *
      dabs (P(7))) ) ) **2 *_
24 .....*.....dquot0 ( ( _ (l+1) *_l*dabs (P(6)) +dabs (P(4)) +dabs (P(5)) ) , _ ((X(i)-P(9)) **2 _+(1*(l+1)*dabs (P(6))
      +dabs (P(5)) +dabs (P(4)) ) **2) )
25 .....ENDDO
26 .....Y(i) _=_P(1) *Y(i) +P(8)
27 .....ENDDO

```

C Pulssequenz der PFG-NMR-Diffusionsmessungen

```
;step1s
;avance-version (00/12/13)
;2D sequence for diffusion measurement using stimulated echo
;using 1 spoil gradient
#include <Avance.incl>
#include <Grad.incl>
#include <Delay.incl>
define list<gradient> diff=<Difframp>
"DELTA1=d20-p1*2-p30-d16-p19-d16"
1 ze
2 d1 BLKGRAD
3 50u UNBLKGRAD
  p1 ph1
  p30:gp6*diff
  d16
  p1 ph2
  p19:gp7
  d16
  DELTA1
  p1 ph3
  p30:gp6*diff
  d16
  4u BLKGRAD
  go=2 ph31
  d1 mc #0 to 2 F1QF(igrad diff)
```

exit

ph1= 0 0 0 0 2 2 2 2 1 1 1 1 3 3 3 3

ph2= 1 3 0 2

ph3= 1 3 0 2

ph31=0 0 2 2 2 2 0 0 3 3 1 1 1 1 3 3

;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)

;p1 : f1 channel - high power pulse

;p19: gradient pulse 2 (spoil gradient)

;p30: gradient pulse (little DELTA)

;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1

;d16: delay for gradient recovery

;d20: diffusion time (big DELTA)

;NS: 8 * n

;DS: 4 * m

;td1: number of experiments

;FnMODE: QF

; use xf2 and DOSY processing

;use gradient ratio: gp 6 : gp 7

; 100 : -17.13

;for z-only gradients:

;gpz6: 100%

;gpz7: -17.13% (spoil)

;use gradient files:

;gpnam6: SINE.100

;gpnam7: SINE.100

;use AU-program dosy to calculate gradient-file Diffiramp

;\$Id: stegp1s,v 1.3 2002/06/12 09:05:15 ber Exp \$

*Gar Manches rechnet Erwin schon
Mit seiner Wellenfunktion
Nur wissen möchte man gern wohl
Was man sich dabei vorstell'n soll.*

ERICH HÜCKEL

D Berechnung der Energieniveaus mit dem Programm tuncalc

Die Parameter der Rotationspotentiale wurden mit dem Programm TUNCALC berechnet, das freundlicherweise von Michael Prager (FZ Jülich) zur Verfügung gestellt wurde. Wie aus den vorgegebenen Potentialen die Aktivierungsenergie, die Tunnelenergie sowie die Energie für die Methylgruppenlibrationsbande berechnet werden, wird kurz erläutert.

Die quantisierten Rotationsenergieniveaus eines Moleküls bzw. einer Seitengruppe mit der Rotationskonstante $B = \hbar/(2J)$, wobei J das Trägheitsmoment bezeichnet, werden unter der Annahme berechnet, dass die Rotation durch die Wechselwirkung mit der Umgebung gehindert ist, die sich durch ein Potential $V(\phi)$ beschreiben lässt, welches nur von der Winkelkoordinate ϕ abhängt. Dieser Ansatz wird als single particle model bezeichnet [143].

Die Energieniveaus sind dann Lösungen E_i der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (\text{D.1})$$

mit dem Hamiltonoperator für die Rotation

$$\hat{H} = -B \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + V(\phi). \quad (\text{D.2})$$

Das Potential mit

$$V(\phi) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_{3k}}{2} (1 - \cos 3k\phi). \quad (\text{D.3})$$

wird hier durch den eindimensionalen $3k$ -zähligen Rotator beschrieben. Die Summe wird üblicherweise nach dem zweiten Term abgebrochen

$$V(\phi) = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\phi) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\phi), \quad (\text{D.4})$$

in vielen Fällen reicht auch nur die Annahme eines reinen Dreifachpotentials zur Beschreibung der Messdaten.

Als vollständigen Satz von Basisfunktionen wählt man gern freie Rotorfunktionen [144]

$$\psi_m = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm im\phi). \quad (\text{D.5})$$

Die Schrödingergleichung Gl. (D.1) kann durch Diagonalisieren der Hamiltonmatrix gelöst werden:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1i} & \cdots & H_{1n} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ H_{i1} & \cdots & H_{ii} & \cdots & H_{in} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} & \cdots & H_{ni} & \cdots & H_{nn} \end{bmatrix} \quad (\text{D.6})$$

Die Diagonal- und Nichtdiagonalelemente (Matrixelemente) für den Hamiltonoperator Gl.(D.2) können mit Hilfe Tab. D.1 ermittelt werden.

Demzufolge lautet die Hamiltonmatrix z. B. für ein reines Dreifachpotential:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} 9B + \frac{V_3}{2} & 0 & -\frac{V_3}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4B + \frac{V_3}{2} & 0 & -\frac{V_3}{4} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{V_3}{4} & 0 & 1B + \frac{V_3}{2} & 0 & -\frac{V_3}{4} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{V_3}{4} & 0 & \frac{V_3}{2} & 0 & -\frac{V_3}{4} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{V_3}{4} & 0 & 1B + \frac{V_3}{2} & 0 & -\frac{V_3}{4} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{V_3}{4} & 0 & 4B + \frac{V_3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{V_3}{4} & 0 & 9B + \frac{V_3}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{D.7})$$

Tabelle D.1: Matrixelemente für den Hamiltonoperator $\hat{H} = -B\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{V_k}{2}(1 - \cos k\phi)$ [121]

$e^{\pm in\phi}$ -Basis
$\left\langle n \left \frac{V_k}{2} \right n \right\rangle = \frac{V_k}{2}$
$\left\langle n \left \frac{V_k}{2} \right m \right\rangle = 0 \ (n \neq m)$
$\langle n \cos k\phi n+k \rangle = \langle n+k \cos k\phi n \rangle = \frac{1}{2}$
$\langle n \cos k\phi m \rangle = 0 \ (n \neq m \pm 1)$
$\left\langle n \left \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right n \right\rangle = -n^2$
$\left\langle n \left \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right m \right\rangle = 0 \ (n \neq m)$

Die erzeugte Matrix wird in eine symmetrische Bandmatrix umgestellt und anschließend diagonalisiert, wobei die Diagonalelemente die gesuchten Energieeigenwerte der Schrödingergleichung sind.

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} E_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & E_n \end{bmatrix} \quad (\text{D.8})$$

Sind die Energieniveaus für das gegebene Potential berechnet worden, ergeben sich die Rotationsparameter Aktivierungsenergie, Tunnelenergie und die Energie für die Methylgruppenlibrationsbande als Differenzen zwischen bestimmten Energieniveaus.

E Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

A	(Echo)amplitude
$A_0(Q)$	Elastischer inkohärenter Strukturfaktor (EISF)
B	Magnetische Flussdichte, Rotationskonstante
b_{coh}	kohärente Streulänge
b_{inc}	inkohärente Streulänge
D_r	Linienverbreiterung infolge Rotationsdiffusion
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
g_i	Wichtungsfaktor
G	Gradientenstärke
h	PLANCKSches Wirkungsquantum
\hbar	$= h/2\pi$
\hat{H}	Hamiltonoperator
I	Intermediäre Streufunktion, Intensität
j_ℓ	sphärische Besselfunktion ℓ -ter Ordnung
J	Feldintegral
K	Zeitkanal
\mathbf{k}	Wellenvektor
k_B	Boltzmannkonstante
ℓ	Segmentlänge
L	Länge, Flugstrecke
m_n	Masse des Neutrons
M	Molmasse
N	Anzahl der Streuzentren, Anzahl der Kettensegmente

N_A	Avogadrozahl
\mathbf{p}	Impuls
P	Polarisation
\mathbf{Q}	Streuvektor
r	Radius, Entfernung
R_E	Abstand der beiden Kettenenden (end-to-end distance)
R_h	Hydrodynamischer Radius
S	Streuungsfunktion
t	Zeit
tof	time-of-flight (Flugzeit)
T	(absolute) Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
u	Auslenkung
v	Geschwindigkeit
V_k	k -zähliges Potential
W	elementare Rouserate
β	Exponent in der KWW-Funktion
γ	gyromagnetisches Verhältnis
Γ	Halbwertsbreite (HWHM)
δ	Dauer des Gradientenpulses
Δ	Diffusionszeit
η	dynamische Viskosität
θ	Streuwinkel
λ	Wellenlänge
σ	Standardabweichung
σ_{abs}	Absorptionsquerschnitt
σ_{coh}	kohärenter Streuquerschnitt

σ_{inc}	inkohärenter Streuquerschnitt
σ_{streu}	Streuquerschnitt
τ	Delayzeit, Korrelationszeit
$\tau_{\text{self/KWW}}$	KWW-Relaxationszeit der Selbstkorrelationsfunktion
ϕ	(Präzessions)winkel
ψ	Wellenfunktion
Ω	Raumwinkel
ω	Frequenz, Larmorfrequenz
cps	counts per second
DMPC	Dimyristoyldiphosphatidylcholin
DSC	Differential scanning calorimetry
DWF	Debye-Waller-Faktor
EISF	Elastischer inkohärenter Strukturfaktor
FID	Free induction decay
FWHM	Full width at half maximum
HWHM	Half width at half maximum
INS	Inelastische Neutronenstreuung
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
MD	Moleküldynamik
m_n	Masse des Neutrons
msd	mean square displacement
NMR	Kernmagnetresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
NSE	Neutronenspinecho
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulations
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
PFA	Pentafluoranisol
PFG	Pulsed-field gradient (gepulster Feldgradient)

E Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

PFA	Pentafluortoluol
PI	Polyisopren
PL	Phospholipid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVME	Polyvinylmethylether
QENS	Quasielastische Neutronenstreuung
RRDM	rotation rate distribution model
SDS	Natriumdodecylsulfat
SGC	Natriumglycocholat
STE	stimuliertes Echo
TOF	time-of-flight
US	Ultraschall
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann

F Publikationen, Vorträge, Poster

Publikationen (peer-reviewed)

C. Smuda, G. Gemmecker, T. Unruh, Quasielastic and inelastic neutron scattering study of methyl group rotation in solid and liquid pentafluoroanisole and pentafluorotoluene, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 194502. [DOI: 10.1063/1.2894847]

C. Smuda, S. Busch, G. Gemmecker, T. Unruh, Self-diffusion in molecular liquids: Medium-chain *n*-alkanes and coenzyme Q₁₀ studied by quasielastic neutron scattering, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 014513. [DOI: 10.1063/1.2943673]
ausgewählt für *Virtual Journal of Biological Physics Research* **2008**, *16*(2).

C. Smuda, S. Busch, B. Wagner, T. Unruh, Methyl group dynamics in glassy, polycrystalline, and liquid coenzyme Q₁₀ studied by quasielastic neutron scattering, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 074507. [DOI: 10.1063/1.2967188]
ausgewählt für *Virtual Journal of Biological Physics Research* **2008**, *16*(5).

T. Unruh, C. Smuda, S. Busch, J. Neuhaus, W. Petry, Diffusive motions in liquid medium-chain *n*-alkanes as seen by quasielastic time-of-flight neutron spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 121106. [DOI: 10.1063/1.2990026]

C. Smuda, S. Busch, R. Schellenberg, T. Unruh, Methyl group dynamics in polycrystalline and liquid ubiquinone Q₀ studied by neutron scattering, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 916. [DOI: 10.1021/jp807601g]

S. Busch, C. Smuda, L. C. Pardo, T. Unruh, The molecular mechanism of long-range diffusion in phospholipid membranes studied by quasielastic neutron scattering, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung

C. Smuda, S. Busch, W. Häußler, O. Holderer, T. Unruh, Evidence for an isotropic diffusion mechanism of liquid medium-chain *n*-alkanes, in Vorbereitung

Konferenzbeiträge

T. Unruh, C. Smuda, G. Gemmecker, H. Bunjes, Molecular dynamics in pharmaceutical drug delivery systems – The potential of QENS and first experimental results, in: P. E. Sokol, H. Kaiser, D. Baxter, R. Pynn, D. Bossev, M. Leuschner (Eds.), Quasi-Elastic Neutron Scattering Conference 2006 (QENS2006), Mater. Res. Soc., Warrendale, PA, 2007, 137–145.

Vorträge

Characterization of drugs and colloidal drug carrier systems, Seminar E13, TU München, 09.06.2006

Dynamics of medium-chain molecules in colloidal drug carrier systems by QENS and PFG-NMR, FRM II Workshop, Burg Rothenfels, 24.07.2007

Poster

T. Unruh, C. Smuda, H. Bunjes, Molecular Dynamics in Pharmaceutical Drug Delivery Systems – The Potential of QENS and First Experimental Results, QENS 2006 Tagung, Bloomington, Indiana, USA, 14.–17.06.2006

C. Smuda, T. Unruh, G. Gemmecker, QENS and nuclear magnetic resonance studies of Q₁₀ nanodispersions, Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten 2006, Universität Hamburg, 04.–06.10.2006

T. Unruh, C. Smuda, QENS as a tool for studying pharmaceutical drug delivery systems, Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten 2006, Universität Hamburg, 04.–06.10.2006

C. Smuda, S. Busch, A. Gaspar, J. Ringe, J. Neuhaus, W. Petry, T. Unruh, Quasielastic and inelastic neutron scattering at the time-of-flight spectrometer TOFTOF,

1. Usermeeting, TU München, Garching, 30.10.2007

C. Smuda, G. Gemmecker, S. Busch, T. Unruh, Diffusion of medium-chain molecules studied by QENS and PFG-NMR, DPG-Tagung, Berlin, 25.–29.02.2008

S. Busch, C. Smuda, T. Unruh, Investigations on the structure and dynamics of DMPC-monolayers used as stabilizers in colloidal dispersions, DPG-Tagung, Berlin, 25.–29.02.2008

C. Smuda, S. Busch, G. Gemmecker, T. Unruh, Dynamics of coenzyme Q₁₀ inside nanodroplets studied by QENS, 22nd Conference of the European Colloid and Interface Society, Krakau, Polen, 31.08.–05.09.2008

C. Smuda, S. Busch, B. Wagner, T. Unruh, Methyl group dynamics in glassy, polycrystalline, and liquid coenzyme Q₁₀ studied by QENS, Deutsche Neutronenstreutagung 2008, Garching, 15.09.–17.09.2008

S. Busch, C. Smuda, T. Unruh, Dynamics of phospholipids used as stabilizers in colloidal dispersions studied by quasielastic neutron scattering, Deutsche Neutronenstreutagung 2008, Garching, 15.09.–17.09.2008

Danksagung

Herrn Prof. Winfried Petry danke ich für die Möglichkeit der Promotion am FRM II und für die Betreuung der Arbeit sowie Dr. Christoph Morkel, die mir die Neutronenstreuung beibrachten. Herrn Prof. Bausch danke ich für das Interesse an der vorliegenden Arbeit und die Übernahme der Zweitkorrektur.

Ich danke Tobias Unruh, der mir mit Rat und Tat zur Seite stand und wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind bezeichnend für die Leistungsfähigkeit und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des TOFTOF-Spektrometers, das er und ehemalige Kollegen gerechnet und gebaut haben.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Heike Bunjes (TU Braunschweig) für ihr Interesse an der Thematik und für die Überlassung des Q_{10} , Gerd Gemmecker (Chemie-Department, TUM) für die gute Zusammenarbeit bei den PFG-NMR-Diffusionsmessungen, Wolfgang Doster (E13) für die Benutzung der PCS-Anlage und Michael Bärman (E22) für die Einweisung an der DSC.

Michael Prager (FZ Jülich) danke ich für seine Erklärungen zum Rotationstunneln, Diskussionen rund um die Methylgruppenrotation und für das zur Verfügung gestellte Programm TUNCALC. Sein plötzlicher Tod hinterläßt eine große Lücke.

Ana Gaspar, Marie-Sousai Appavou, Luis Carlos Pardo, Sebastian Busch und Wolfgang Häußler danke ich für zahlreiche Tipps und Diskussionen rund um die QENS sowie Jandal Ringe für die technische Assistenz am TOFTOF.

Den Instrumentverantwortlichen Olaf Holderer und Nikolai Arend vom J-NSE sowie Joachim Wuttke und Gerald Schneider vom SPHERES gebührt Dank für die Unterstützung bei den Messungen sowie für weiterführende Diskussionen.

Bernd Wagner von E22 sei für seine Unterstützung bei den Viskositätsmessungen ganz herzlich gedankt. Ich danke Angel Moreno (Centro de Física de materiales, San

Sebastián, Spanien) für hilfreiche Diskussionen zum RRD-Modell. Réne Schellenberg (TU Freiberg) schulde ich Dank für die GAUSSIAN 03-Rechnungen.

Dem Bund der Freunde der TU München gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung des Projektes „Charakterisierung kolloidaler Arzneistoffträgersysteme und Arzneistoffdispersionen auf molekularer Ebene“, insbesondere für das gewährte Promotionsstipendium.

Bei Cordula Loistl und Amir Nasser bedanke ich mich für die vielen abwechslungsreichen Gespräche in der Mensa und bei Robert Walter für die eine oder andere unkomplizierte Literaturbeschaffung.

Ich möchte mich weiterhin bei allen Kolleginnen und Kollegen am FRM II, insbesondere bei denen, die mir auch einen Blick „hinter die Kulissen“ gewährten, und von E13 für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an Susann für ihre Unterstützung, die vielen Fahrten nach München und ihr Verständnis für die doch recht gewöhnungsbedürftigen Messzeiten.