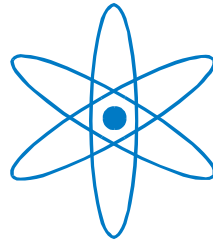


PHYSIK-DEPARTMENT



Vergleich der mit inelastischer Neutronen- und
Lichtstreuung und dielektrischer
Verlustspektroskopie gemessenen kritischen
Dynamik an zähen Flüssigkeiten

Dissertation

von

Matthias Goldammer



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Festkörperphysik E13

**Vergleich der mit inelastischer Neutronen- und
Lichtstreuung und dielektrischer
Verlustspektroskopie gemessenen kritischen Dynamik
an zähen Flüssigkeiten**

Matthias Goldammer

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. W. Götze
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. W. Petry
2. Univ.-Prof. Dr. P. K. Böni

Die Dissertation wurde am 29.11.2001 bei der
Technischen Universität eingereicht und durch die
Fakultät für Physik am 18.12.2001 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Wichtigste theoretische Grundlagen	11
3	Lichtstreuung	15
3.1	Laser als Quelle und Primärmonochromator	15
3.1.1	Räumliche Auflösung eines Lasers	16
3.1.2	Frequenzauflösung eines Lasers	16
3.1.3	Polarisation des Laserlichts	17
3.2	Streuaufbau	17
3.2.1	Streuaufbau für das Fabry-Perot-Interferometer	20
3.2.2	Streuaufbau für das Gitterspektrometer	22
3.2.3	Polarisationsanalyse des Streulichts	23
3.3	Probe und Kryostat	24
3.3.1	Küvette für flüssige Proben	24
3.3.2	Kryostat von 30 bis 470 K Probertemperatur	25
3.4	Sekundärmonochromator	26
3.5	Detektoren	27
4	Das Ramanspektrometer	29
4.1	Aufbau des Jobin-Yvon U 1000	29
4.2	Auflösung eines Gitterspektrometers	32
4.2.1	Auflösung eines Gitters	32
4.2.2	Begrenzung der Winkelauflösung durch den Spalt	33
4.2.3	Einfluß der Beugung	33
4.2.4	Doppelmonochromator	33
4.2.5	Mechanische Reproduzierbarkeit	34
4.3	Verbesserung der Reproduzierbarkeit	35
4.3.1	Temperaturempfindlichkeit des Instruments	35
4.3.2	Isolierung und Temperaturregelung	36
4.3.3	Langzeitstabilität der Justage	37
4.3.4	Restliche Ungenauigkeit in der Mechanik	38
4.4	Detektorauswahl für das Gitterspektrometer	38
4.5	Messung und Auswertung der Spektren	39
4.5.1	Durchführung einer Messung am Ramanspektrometer	39

4.5.2	Auswertung der Rohspektren	41
4.6	Zusammenfassung	42
5	Das Fabry-Perot-Interferometer	45
5.1	Einführung	45
5.1.1	Höhere Auflösung der Vielstrahlinterferenz	45
5.1.2	Interferenz durch mehrfache Reflexion	46
5.2	Das Etalon als Spektrometer	47
5.2.1	Durchstimmen des Winkels θ	48
5.2.2	Durchstimmen des Brechungsindex	49
5.2.3	Durchstimmen des Abstandes	50
5.2.4	Elemente eines Interferometers	50
5.3	Auflösung eines Etalons	51
5.4	Der Einsatz des Etalons in der Praxis	53
5.4.1	Multipaß	53
5.4.2	Das Tandemprinzip	54
5.4.3	Korrektur der mechanischen Drift nach Sandercock	56
5.5	Das Tandem-Fabry-Perot-Interferometer von J. R. Sandercock	57
5.6	Das Tandem-Interferometer in der Praxis als Spektrometer	60
5.6.1	Verbesserung der Langzeitstabilität	61
5.6.2	Einfachere Justage durch Trennung der Freiheitsgrade	62
5.6.3	Wirksame Unterdrückung der höheren Ordnungen	62
5.6.4	Kontrolle und Weiterverarbeitung der Spektren	63
5.7	Zusammenfassung	65
6	Neutronenstreuung	67
7	Auswahl und Präparation der Proben	71
7.1	Motivation für die Messungen	71
7.2	Der organische Glasbildner Propylencarbonat	72
7.3	Das glasbildende Salz Calcium-Rubidium-Nitrat	73
7.4	Präparation von Proben aus Propylencarbonat	74
7.5	Präparation von Proben aus Calcium-Rubidium-Nitrat	75
8	Durchführung der Messungen	77
8.1	Depolarisierte Lichtstreuung	77
8.1.1	Propylencarbonat	77
8.1.2	Calcium-Rubidium-Nitrat	78
8.2	Inelastische Neutronenstreuung mit der Flugzeitmethode	79
8.2.1	Messung an Propylencarbonat	79
8.2.2	Messung an CRN	80
8.2.3	Aufbereitung der Rohdaten	82
8.2.4	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	84
8.2.5	Die Faktorisierung der Neutronenstreudaten	84

9	Analyse der Daten aus den einzelnen Methoden	89
9.1	Bestimmung der Modenkopplungsparameter aus Neutronenstreudaten . . .	89
9.1.1	Erzeugung der β -Masterkurve	89
9.1.2	Bestimmung der Parameter λ und T_c für Propylencarbonat	90
9.1.3	Bestimmung der Parameter λ und T_c für CRN	90
9.2	Komplementäre Bestimmung der Parameter mit Lichtstreuung	93
9.2.1	Präzisere Messung von Propylencarbonat	93
9.2.2	Lichtstreuenspektren von CRN	95
10	Neuauswertung älterer Daten	101
10.1	Dielektrische Messung an CRN neu ausgewertet	101
10.2	Dielektrische Messung an Propylencarbonat	103
10.3	Optisches Lochbrennen von <i>s</i> -Tetrazin in Propylencarbonat	106
11	Vergleich der dynamischen Observablen	109
11.1	Direkter Vergleich der Suszeptibilitäten	109
11.2	Temperaturbereich der β -Relaxation	110
11.2.1	Calzium-Rubidium-Nitrat	111
11.2.2	Propylencarbonat	112
11.3	Verschiebung der Frequenz ν_σ	114
11.3.1	Propylencarbonat	114
11.3.2	Calzium-Rubidium-Nitrat	115
12	Diskussion der Ergebnisse	117
12.1	Zusammenfassung der Beobachtungen	117
12.2	Vergleich von Calzium-Rubidium-Nitrat und Propylencarbonat	118
12.3	Einschränkung des Skalierungsbereichs durch starke α -Relaxation	120
12.4	Vergleich mit weiteren Glasbildner	120
12.5	Neuere theoretische Entwicklungen	122
12.6	Zusammenfassung	123
13	Ausblick	125
14	Zusammenfassung	127
15	Abstract	129

Kapitel 1

Einleitung

Glas ist einer der ältesten Werkstoffe, die von Menschen benutzt wurden: Schon vor Jahrtausenden wurde Obsidian für Klinsen und Spitzen verwendet. Dieses schwarze und unreine Gesteinsglas entsteht auf natürliche Art bei Vulkanausbrüchen, aber schon im dritten Jahrtausend vor Christus tausend Jahre vor Christus entwickelte man in Ägypten und Mesopotamien die Kunst der Glasbearbeitung. Man erwartet vielleicht nicht, daß die moderne Glasherstellung mit den ältesten Verfahren noch viel gemein hat — tatsächlich aber bleibt die grundlegende Idee gleich: Bei geeigneter Wahl der Rohstoffe wird eine Schmelze beim Abkühlen immer zäher und erstarrt ohne zu kristallisieren. Dadurch stehen bei Gläsern Möglichkeiten zur Formgebung offen, die den allmählichen Übergang von einer Flüssigkeit zu einem harten Festkörper ausnutzen. Die Viskosität des Glases variiert dabei über viele Größenordnungen in einem leicht zugänglichen Temperaturbereich: Darauf beruht die gesamte Glasbläserkunst. Um in der Bearbeitung einer zähen Schmelze Perfektion zu erreichen, benötigte man kaum ein Verständnis über die Vorgänge, die auf molekularer Ebene am Glasübergang ablaufen. Wichtig waren nur die Rezepte, in denen aufgezeichnet ist, welche Substanzen nicht kristallisieren und wie man die gewünschten Eigenschaften des Glases durch geeignete Mischung der Rohstoffe enthält.

Heute steht der Begriff Glas nicht nur für die landläufig unter diesem Namen bekannten Silikatgläser, sondern umfaßt die gesamte Klasse von Materialien mit nicht-kristalliner Struktur, zu denen auch Polymere oder Kolloidsysteme gehören. Inzwischen ist es sogar gelungen Metallegierungen mit amorpher Struktur herzustellen, die wegen der herausragenden Eigenschaften wie hohe Elastizität und Festigkeit auch Einzug in kommerzielle Anwendungen gehalten haben [1].

Für technische Belange steht nicht im Vordergrund, die genauen Vorgänge am Glasübergang zu verstehen. Um unter diesem Aspekt Gläser einzuordnen, reicht die Angabe einer Temperatur, unterhalb derer die Flüssigkeit fest geworden ist. Die übliche Definition dieser kalorimetrischen Glasktemperatur kommt aus dem praktischen Einsatz: Vom menschlichen Standpunkt betrachtet, ist eine Substanz fest, wenn sie sich innerhalb der Zeitskala eines typischen Experiments nicht verändert. Die Entscheidung ob man eine zähe Flüssigkeit oder eine Festkörper vor sich hat, ist allein eine Frage der Beobachtungszeitskala: Ein Löffel kann langsam in einen Topf Honig eindringen, während schnelles Ziehen am Löffel den ganzen Topf vom Tisch hebt. Bei schnellen Prozessen bleibt nicht genug Zeit, um ein Hindernis zu umfließen, wodurch sich Scherkräfte aufbauen können — ein Charakteristi-

kum des Festkörpers. Erst auf langen Zeitskalen sorgt die strukturelle Relaxation für den Abbau der Scherkräfte und die Substanz verhält sich wie eine Flüssigkeit.

Diese Beschreibung impliziert, daß der Glasübergang ein rein kinetisches Phänomen ist. Der Glasübergang könnte jedoch auch einen Phasenübergang zweiter Ordnung vermuten lassen, bei dem sich die Flüssigkeit ebenfalls kontinuierlich und ohne latente Wärme in einen Festkörper umwandelt. Doch sind keine anderen Ordnungsparameter zu beobachten, die sich am Glaspunkt verändern würden, was gegen diese Vermutung und für die Beschreibung als dynamisches Phänomen spricht — als Übergang einer Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht zu einem ungeordneten Festkörper, der sich aus kinetischen Gründen nicht mehr ordnen kann. In einer Momentaufnahme der mikroskopischen Struktur ist ein erstarrtes Glas nicht von der einer Flüssigkeit zu unterscheiden. Diese Überlegung läßt sich auch schon in Zitate aus dem Alten Testament hineininterpretieren [2]. Dennoch gibt es Unterschiede zwischen Festkörper und Flüssigkeit in einigen Observablen wie der spezifischen Wärme, doch zeigen sich verschiedene Übergangstemperaturen für diese Größen je nach Abkühlgeschwindigkeit und damit Zeitskala. So wird zum Beispiel die kalorimetrische Glastemperatur, bei Abkühlgeschwindigkeiten von 1 – 10 K/min bestimmt, da bei höheren Abkühlraten signifikant höhere Temperaturen gemessen werden.

Über Jahrzehnte blieben die theoretischen Modelle, die zur Beschreibung des Glasübergangs verwendet wurden, auf die phänomenologische Beschreibung der Vorgänge beschränkt: Ein erster Ansatz von Maxwell in der Mitte des 19. Jahrhunderts [3] zur Beschreibung der elastischen Größen im Bereich des Glasübergangs deckte sich nicht mit den Beobachtungen und wurde auf verschiedenste Weisen ergänzt, um Experiment und Modell in Einklang zu bringen. Eine Theorie, die die Vorgänge mit einem mikroskopischen Modell beschreibt, gibt es erst seit kurzer Zeit: 1984 zeigten Bengtzelius, Götze und Sjörgen [4] und Leutheusser [5], daß eine Modenkopplungstheorie für Flüssigkeiten zu einer dynamischen Singularität mit Eigenschaften führt, die auch der Glasübergang zeigt. Die Vorgänge der strukturellen Relaxation werden dabei auf die mikroskopische Bewegung im Giga- und Terahertzbereich zurückgeführt, was zu völlig neuen experimentellen Herangehensweisen führte.

Die zentrale Rolle zur Beschreibung des Glases bildet dabei die Dichtekorrelation bzw. Paarkorrelation zweier Teilchen. In der Flüssigkeit können sich die Teilchen gegeneinander verschieben, und die Korrelation fällt für lange Zeiten auf Null, während in einem Festkörper die Teilchen an ihrem Platz bleiben und Bewegungen um die Nullage vollführen, so daß die relative Position für lange Zeiten erhalten bleibt. Der eigentliche Glasübergang im Sinne der idealen Modenkopplungstheorie findet bei einer kritischen Temperatur T_c statt, wo auf mesoskopischen Zeitskalen die Korrelation einfriert und somit aus der Flüssigkeit ein Festkörper wird.

Dieses Einfrieren der Korrelation bot die erste Möglichkeit, die Theorie experimentell zu überprüfen. Doch die Experimente gestalteten sich schwierig, denn im Temperaturbereich rund um T_c gibt es konkurrierende Relaxationsprozesse, die nicht von der einfachsten Form der Modenkopplungstheorie erfaßt werden. Eine Vorhersage der Modenkopplungstheorie geht in der Aussagekraft noch über diese ersten Ergebnisse hinaus: Zwischen den vibratorischen Anregungen im Terahertzbereich und der primären strukturellen Relaxation, der α -Relaxation, wird ein zusätzlicher Relaxationsprozeß erwartet, der schnelle

β -Relaxation genannt wird. Die dynamische Suszeptibilität in diesem Bereich läßt sich nicht nur durch die Superposition der schon bekannten Anregungen erklären, sondern hinzu kommt ein Relaxationskanal, den man sich als gegenseitiges Umfließen der Teilchen veranschaulichen kann. Dieser Meßbereich wurde zuvor nicht besonders intensiv betrachtet, da experimentelle Methoden wie zum Beispiel Licht- oder Neutronenstreuung hier an der Grenze ihrer Möglichkeiten betrieben werden. Erst durch Weiterentwicklung der Instrumente wurde es möglich, die Vorhersagen zu bestätigen.

Der experimentelle Nachweis der β -Relaxation führte zu größerem Interesse an weiteren Messungen in diesem Frequenzbereich, die weltweit vorangetrieben wurden. Dabei wuchsen sowohl die instrumentellen Möglichkeiten als auch das theoretische Verständnis der Vorgänge, was auch zu verbesserten Techniken in der Auswertung führte. Die β -Relaxation zeichnet sich dabei durch ungeahnte Universalität aus: Nicht nur die Kurvenform der Suszeptibilitätsspektren sollte von Methode und Temperatur unabhängig sein, auch die Temperaturentwicklung ist unabhängig von der gewählten Observablen.

Eine Reihe von Experimenten zeigte die Anwendbarkeit der asymptotischen Gesetze der Modenkopplungstheorie auf unterschiedlichste Observablen. Doch nicht alle Ergebnisse überzeugten: Die Parameter der asymptotischen Gesetze, die zur Beschreibung der Daten verwendet werden, unterscheiden sich zum Teil deutlich bei Messungen mit unterschiedlichen Methoden an der gleichen Substanz. Ein kritischer Punkt in der Auswertung ist, daß der Gültigkeitsbereich der asymptotischen Gesetze nicht von vornherein bekannt ist. In diesem Rahmen ist die vorliegende Arbeit angesiedelt: Durch die Verbesserung der experimentellen Methoden und Instrumente wird es möglich, Abweichungen von den theoretischen Vorhersagen, präziser zu erfassen, wobei besonders der Lichtstreuung die Aufmerksamkeit gilt. Doch erst im Vergleich mit Daten aus Neutronenstreuung kann der Gültigkeitsbereich der asymptotischen Gesetze genauer erfaßt werden. Mit dem Ziel, einen Parametersatz für die asymptotischen Gesetze zu erhalten, werden in die Auswertung auch Daten aus dielektrischer Verlustmessung und der Lösungsmitteldynamik aus optischem Lochbrennen einbezogen.

Die Gliederung der Arbeit folgt dieser Zielrichtung: Nach einer Zusammenstellung der Formeln aus der Modenkopplungstheorie, die für das Verständnis der Auswertung benötigt werden, ist die Beschreibung der technischen Voraussetzungen der Messungen mit Lichtstreuung ein wichtiger Punkt. Die gemessenen Daten werden zunächst einzeln mit den Vorhersagen der Theorie verglichen, wobei von vornherein das Augenmerk auf einer Beschreibung mit einem für eine Probe gemeinsamen Parametersatz gelegt wird. Doch neben den Parametern werden auch die Spektren direkt miteinander verglichen, was weitere Aufschlüsse darüber gibt, wie weit die Universalität der β -Relaxation reicht.

Kapitel 2

Wichtigste theoretische Grundlagen

Die Beschreibung der Dynamik einer Flüssigkeit läßt sich durch die Angabe der Dichte $\rho(\vec{r}, t)$ in Abhängigkeit von den Koordinaten und der Zeit beschreiben. Die Dichte hängt über die Kontinuitätsgleichung und Massenerhaltung mit dem Dichtestrom $\vec{j}(\vec{r}, t)$ zusammen. Die Veränderung dieser beiden Größen wird über Bewegungsgleichungen der Größen im Fourierraum beschrieben. Für eine Beschreibung der Flüssigkeitsdynamik ist jedoch die eigentliche Verteilung der Dichte nicht praktikabel; stattdessen verwendet man die zeitliche Entwicklung der normierten Autokorrelationsfunktion $\phi_q(t)$ der fouriertransformierten Dichte $\rho_q(t)$.

Im Gegensatz zu einer einfachen Flüssigkeit mit vernachlässigbarer Viskosität, spielt in einer zähen Flüssigkeit auch die Vorgeschichte der Substanz eine Rolle. Durch Einführung eines Gedächtniskerns $M_q(t - t')$ wird dieser Umstand mit in die Bewegungsgleichung eingeführt. Damit erhält man eine generalisierte Bewegungsgleichung für die Dichtekorrelationsfunktion $\phi_q(t)$:

$$\ddot{\phi}_q(t) + \Omega_q^2 \phi_q(t) + \int_0^t dt' M_q(t - t') \dot{\phi}_q(t') = 0$$

wobei $\Omega_q = \frac{q^2 v^2}{S_q}$ mit der thermischen Geschwindigkeit v und dem statischen Strukturfaktor S_q . An dieser Stelle wurde noch keine Näherung eingeführt, sondern die Unwissenheit über die Vorgeschichte in den Gedächtnisterm verschoben. Nur die Relaxationsprozesse, die auf langsamen Zeitskalen gegenüber den thermischen Fluktationen $t \ll 1/\Omega_q$ stattfinden, spielen eine Rolle, weswegen man den Gedächtniskern in einen schnellen Teil $\gamma_q \delta(t)$ und den zeitabhängigen Teil $\Omega_q^2 m_q(t)$ aufgespaltet.

Der zentrale Idee der Modenkopplungstheorie ist der Ansatz für $m_q(t)$ [6]. In der ersten Näherung wird m_q auf Dichte-Dichte-Korrelationen zurückgeführt, so daß zwei Moden unterschiedlicher Wellenzahl unter Berücksichtigung der Impulserhaltung $q = q_1 + q_2$ koppeln und auf ϕ_q wirken:

$$m_q(t) = \frac{1}{2} \int \int \frac{d^3 q_1 d^3 q_2}{(2\pi)^6} V(q, q_1, q_2) \phi_{q_1}(t) \phi_{q_2} \delta(q + q_1 + q_2) \quad (2.1)$$

Die Kopplungskonstanten oder auch Vertices hängen ausschließlich von den statischen Strukturfaktoren S_q, S_{q_1}, S_{q_2} ab, die sich wiederum unter Einfluß von Kontrollparametern ändern, wie zum Beispiel die Temperatur. Bei hohen Temperaturen, wo die Kopplung

schwach ist, fällt die Korrelation ϕ_q für $t \rightarrow \infty$ von den mikroskopischen Fluktuationen auf 0 ab. Mit sinkender Temperatur wird die Kopplung stetig stärker. Bei einer kritischen Temperatur T_c fällt $\phi_q(t)$ nicht mehr auf 0 ab, sondern friert für $t \rightarrow \infty$ auf einem endlichen Wert f_q ein. Die Dichtefluktuationen relaxieren nicht, das System fällt aus dem Gleichgewicht und wird zum Glas. Bemerkenswert ist dabei, daß eine kontinuierliche Variation der Vertices zu einem Sprung von $\phi_q(t \rightarrow \infty)$ von 0 auf den kritischen Wert f_q^c führt. In der Nähe des kritischen Werts des jeweiligen Kontrollparameter variiert f_q mit der Wurzel des Abstand vom kritischen Punkt:

$$f_q(T) = f_q^c + h'_q \sqrt{\sigma} \quad (2.2)$$

wobei

$$\sigma = \frac{T_c - T}{T_c} \quad (2.3)$$

den Abstandsparameter darstellt, der am kritischen Punkt 0 ist. Für $\sigma < 0$ ist das System eine Flüssigkeit, für $\sigma > 0$ ein Glas. Diese Vorhersage der Modenkopplungstheorie wurde zuerst mit experimentellen Ergebnissen verglichen. In einem realen Glasbildner übernehmen bei T_c und unterhalb andere Relaxationskanäle, so daß für $t \rightarrow \infty$ doch ϕ_q auf 0 fällt. Daher ist der experimentelle Nachweis von (2.2) schwierig.

Aber auch oberhalb des kritischen Werts, also in der Flüssigkeit, ist in $\phi_q(t)$ ein Plateau zu beobachten: Vom Wert 1 bei $t = 0$ fällt $\phi_q(t)$ auf den Wert f_q^c ab und für längere Zeiten auf 0. Je dichter sich T an T_c annähert, um so länger verbleibt $\phi_q(t)$ auf dem Plateau. Der Abfall von dem Plateau auf 0 ist die bekannte strukturelle Relaxation in zähen Flüssigkeiten, die in Messungen im Frequenzraum als α -Peak auftaucht. Bei T_c divergiert dieser α -Peak in der idealen Modenkopplungstheorie zu unendlich kleinen Frequenzen. Der Abfall auf das Plateau stellt eine weitere Region dar, in der Relaxationsprozesse auftreten, die schnelle β -Relaxation genannt werden, im Gegensatz zu länger bekannten langsameren Relaxationsprozessen mit dem gleichen Buchstaben. In Messungen im Frequenzraum taucht diese Relaxation im Minimum zwischen dem α -Peak und den mikroskopischen Anregungen in Form von zusätzlicher Intensität auf, die nicht aus der Überlagerung der beiden erstgenannten Peaks erklärt werden können.

Rund um T_c lassen die Modenkopplungsgleichungen eine Entwicklung zu mit $\phi_q(t) - f_q^c$ als kleinem Parameter. Auf dieser asymptotische Entwicklung bauen alle Auswertungen der experimentellen Daten in dieser Arbeit auf. Im Zeitraum findet man durch diese Entwicklung

$$\phi_q(t) = f_q^c - h_q G(t). \quad (2.4)$$

Die Korrelation $\phi_q(t)$ wird also durch das Produkt eines zeitunabhängigen Vorfaktors h_q und einer q -unabhängigen Funktion $G(t)$ beschrieben. Diese Faktorisierungseigenschaft ist eine der Aussagen der Modenkopplungstheorie, die im Rahmen dieser Arbeit auf experimentelle Daten angewendet wird [7]. Die Funktion $G(t)$ ist die Lösung der Gleichung

$$\lambda G^2 + \sigma = \frac{d}{dt} \int_0^t G(t-t')G(t')dt' \quad (2.5)$$

In Flüssigkeitsregime ergeben sich für $G(t)$ die Potenzgesetze t^{-a} und $-t^b$ als Grenzfälle für kleine bzw. große t . Die beiden Exponenten ergeben sich aus dem Exponentenparameter

λ und sind daher nicht voneinander unabhängig:

$$\lambda = \frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)} = \frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)} \quad (2.6)$$

Der Exponentenparameter ist der einzige materialabhängige Parameter und bestimmt die Kurvenform der Asymptote. In (2.4) steht t für die Zeit in Einheiten einer charakteristischen Zeit t_σ . Es handelt sich um ein Gesetz, daß mit t_σ skaliert direkt mit Meßdaten verglichen werden kann, also um eines der Skalengesetze der Modenkopplungstheorie.

Bei Messungen im Frequenzraum wird (2.4) fouriertransformiert und in die dynamische Suszeptibilität umgerechnet, wodurch die Asymptote der Modenkopplungstheorie direkt mit den experimentellen Daten verglichen werden kann. Auch hier wird die Frequenz in Einheiten einer charakteristischen Frequenz ν_σ angegeben. Die Amplitude am kritischen Punkt wird ebenfalls mit einer charakteristischen Amplitude skaliert:

$$\chi''(\nu) = \chi_\sigma g_\lambda(\nu/\nu_\sigma) \quad (2.7)$$

Die charakteristischen Größen hängen von dem Abstand zum kritischen Punkt in Form von Potenzgesetzen ab:

$$\nu_\sigma \propto |\sigma|^{1/2a} \quad (2.8)$$

$$\chi_\sigma \propto |\sigma|^{1/2} \quad (2.9)$$

Auch die Grenzfälle von $G(t)$ für kleine und große t lassen sich im Frequenzraum darstellen:

$$\chi''(\nu) \propto \nu^a \text{ für } \nu/\nu_\sigma \gg 1 \quad (2.10)$$

$$\chi''(\nu) \propto \nu^{-b} \text{ für } \nu/\nu_\sigma \ll 1 \quad (2.11)$$

Diese asymptotischen Gesetze der idealen Modenkopplungstheorie stellen die einfachste Form dar, mit der experimentelle Daten verglichen werden können. In frühen Experimenten wie zum Beispiel [8] stellte sich heraus, daß vor allem die Vorhersagen für den Bereich $\sigma > 0$, also im Glas, nicht das erwartete Verhalten zeigten. Oberhalb von T_c stellt (2.7) ein flaches Minimum zwischen α -Peak und mikroskopischen Anregungen dar, wohingegen unterhalb der α -Peak divergieren sollte und dadurch auch kein Minimum mehr existiert. Stattdessen sollte die Suszeptibilität für kleine Frequenzen nach unten abbiegen, also ein „Knie“ zeigen. Diese Vorhersage wurde nie reproduzierbar in experimentellen Daten nachgewiesen.

In realen Glasbildnern kommt es stattdessen bei T_c nicht zum Einfrieren der Korrelation $\phi_q(t)$, wodurch auch unterhalb von T_c noch ein α -Peak gemessen wird. Um die konkurrierenden Relaxationsprozesse mit den Gleichungen der Modenkopplungstheorie zu erfassen und die experimentellen Daten zu beschreiben, wurde ein zusätzlicher Parameter δ in die Grundgleichungen eingeführt, der Sprungprozesse modelliert. Dieser Parameter sorgt für lange Zeiten dafür, daß die Korrelation auch unterhalb von T_c auf 0 fällt. Diese Variante der Modenkopplungsgleichungen wird erweiterte Theorie genannt. Bei sehr guter Datenqualität kann der Parameter δ ebenfalls in die Anpassung der asymptotischen Gesetze an die Meßdaten unterhalb von T_c einbezogen werden. In vielen Fällen reicht die Güte der Messungen nicht aus, um einen weiteren Anpaßparameter zu rechtfertigen.

Oberhalb von T_c ist der zusätzliche Parameter δ nicht nötig. Die ideale Modenkopplungstheorie reicht aus, um einen großen Teil der Daten zu beschreiben. In vielen Messungen wurde die Universalität der Vorhersagen bestätigt, die unabhängig von Methode mit nur einem einzigen Parameter λ in der Lage ist die Kurvenform der Suszeptibilität in der Nähe von T_c zu beschreiben. In Messungen mit Neutronenstreuung ist es dabei zusätzlich möglich, auch die Faktorisierungseigenschaft (2.4) zu überprüfen, da neben der Frequenz auch die Wellenzahl variiert werden kann.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden ausschließlich oberhalb von T_c im Flüssigkeitsregime ausgeführt, wodurch sich die Notwendigkeit einer Analyse mit der erweiterten Theorie nicht ergab. Stattdessen steht ein anderer Aspekt im Vordergrund: Im Vergleich von verschiedenen Methoden läßt sich überprüfen, wie weit die Universalität der β -Relaxation gültig ist. Die asymptotischen Gesetze stellen eine Näherung rund um das Plateau von $\chi_q(t)$ dar. Für Temperaturen weit entfernt von T_c oder Zeiten außerhalb des Plateaubereichs steht nicht von vornherein fest, wie weit die Näherung noch Gültigkeit hat.

Eine detaillierte Darstellung findet sich in [6]; eine Zusammenfassung aus der Sicht eines Experimentators in [9].

Kapitel 3

Lichtstreuung

Allen Streuexperimenten ist gemeinsam, daß Sondenteilchen mit definiertem Impuls und Energie präpariert werden, in eine Probe eindringen, und dort gestreut werden. Die gestreuten Sondenteilchen werden danach nach Impuls und Energie analysiert und detektiert. Änderungen von Impuls und Energie vor und nach dem Streuprozess in der Probe lassen dann Rückschlüsse auf die Probe zu. Je nach Genauigkeit der Messung muß allerdings die Energie oder der Impuls des Sondenteilchen entsprechend präzise definiert sein und mit der gleichen Auflösung detektiert werden.

Die Lichtstreuung verwendet Photonen als Sondenteilchen. Durch den Einsatz von Lasern als Quelle stehen diese in hoher Intensität zur Verfügung. Da der Laser bevorzugt Photonen mit einer definierten Wellenlänge und Richtung erzeugt, sind Impuls und Energie der Sondenteilchen schon durch die Quelle sehr scharf.

Um die Analyse der gestreuten Photonen mit vergleichbarer Genauigkeit durchzuführen ist sehr viel mehr Aufwand nötig. Die Frequenz von Photonen sichtbaren Lichts liegt bei einigen hundert THz, so entspricht die grüne Linie eines Argonlasers mit einer Wellenlänge 514.5 nm einer Frequenz von 583 THz. Um mit sichtbarem Licht eine Frequenzänderung von 1 GHz zu messen, ist eine Auflösung von 10^6 nötig.

3.1 Laser als Quelle und Primärmonochromator

Ein Streuexperiment besteht aus den Elementen zur Präparation des Teilchenstrahls und den Elementen zur Analyse und Detektion. Zur Präparation der Sondenteilchen sind zwei Elemente nötig: Eine Quelle erzeugt die Teilchen und der Primärmonochromator filtert die Teilchen aus dem Strahl, die nicht die richtige Energie und Impuls haben.

In den Anfängen der optischen Spektroskopie war das größte Problem immer die verfügbare Intensität. Als Lichtquelle waren diskrete Übergänge in Gasen am besten geeignet: Sie sind schmalbandig genug, so daß der Primärmonochromator nur eine geeignete Wellenlänge auswählen muß. Erst die Einführung des Lasers beendete das Intensitätsproblem und eröffnete neue Anwendungen. Der Laser verwischt die Grenze zwischen Quelle und Primärmonochromator, denn alle Elemente, die vorher zum Primärmonochromator gehörten, sind Teil des Lasers selbst.

Ein Laser besteht aus einem fluoreszierenden Medium, dem Lasermedium, das in einen optischen Resonator plaziert wird. Ein Wellenpaket, das das Medium durchläuft, wird

dabei durch stimulierte Emission von Photonen gleicher Phase und Energie verstärkt. Das wird dann möglich, wenn für den verwendeten Übergang im optischen Medium der angeregte Zustand den Grundzustand überwiegt, und so mehr Photonen durch stimulierte Emission erzeugt werden, als durch Absorption verloren gehen. Der optische Resonator besteht aus zwei Spiegeln, die dafür sorgen, daß das Wellenpaket das Lasermedium immer wieder durchläuft. Ein Spiegel des Resonators ist dabei teildurchlässig, so daß ein Teil des Wellenpakets den Laser verlassen kann.

3.1.1 Räumliche Auflösung eines Lasers

Da sehr viele Durchläufe nötig sind, um ein einzelnes, spontan emittiertes Photon zu verstärken, bestimmen der Aufbau des Resonators und die optischen Eigenschaften des Lasermediums die Divergenz und das Profil des austretenden Strahls. So ist es möglich, eine Strahldivergenz zu erreichen, die nur durch die Diffraktion des Strahl selbst begrenzt ist. Für die hier vorgestellten Experimente verwendete Argonionenlaser Lexel 95 erreicht bei einer Baulänge von 1 m und einem Strahldurchmesser von 1.2 mm eine Divergenz kleiner als 0.6 mrad. Für die Lichtstreuung spielen nur Laser mit Gas oder einer Dotierung in einer Festkörpermatrix als Verstärkungsmedium eine Rolle. Die Resonatorlängen sind bei diesem Typen > 10 cm, wodurch die Divergenz des Strahls nur wenige mrad beträgt und die Richtung des Photonen entsprechend gut definiert ist. Aber auch die Intensitätsverteilung quer zum Strahl ist für die Anwendung in der Lichtstreuung wichtig. Diese Verteilung hängt ebenfalls vom Resonator ab, aber zusätzlich ist die homogene Verstärkung durch das Lasermediums Voraussetzung. Das läßt sich für Gaslaser viel leichter erreichen als für Festkörperlaser, auch wenn diese in den letzten Jahren deutlich an Bedeutung gewonnen haben.

3.1.2 Frequenzauflösung eines Lasers

Der Resonator hat aber nicht nur Auswirkungen auf die räumlichen Eigenschaften des Strahls. Bedingt durch die Konstruktion werden nur die Wellenlängen verstärkt, die innerhalb des Resonators konstruktiv mit sich selbst interferieren, also können nur die Wellenlängen anschwingen, deren ganzzahliges Vielfaches die Resonatorlänge ist. Dadurch wirkt der Resonator ebenso als energiselektierendes Element. Innerhalb der Linienbreite der Anregung, die für die Verstärkung im Medium verantwortlich ist, liegen aber eine ganze Reihe von solchen Moden, und ohne weitere Elemente wird ein Laser auf allen Linien anschwingen, die das Lasermedium anbietet. Aber statt einen Monochromator nachzuschalten und alle ungewollten Wellenlängen zu verwerfen, ist es sinnvoller, deren Erzeugung schon innerhalb des Resonators zu unterdrücken. Dazu bringt man zusätzliche Elemente in den Resonator ein, die nur für bestimmte Wellenlängen durchlässig sind.

Zur Auswahl einer einzelnen Linie eines Gaslasers genügt schon ein grobes dispersives Element wie ein Prisma. Damit aber wirklich nur eine einzige Resonatormode (single mode) anschwingt, reicht diese grobe Auswahl nicht; ein kurzes Etalon innerhalb des Resonators wählt dann genau eine Mode aus. Abbildung 3.1 zeigt den Strahlengang innerhalb des Lasers mit diesen zusätzlichen Elementen. Eine vollständige Unterdrückung ist dabei nicht nötig: Es genügt, wenn die Gesamtverstärkung innerhalb des Resonator

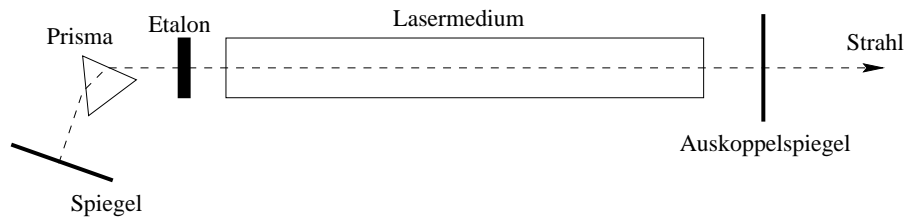


Abbildung 3.1: Für den Betrieb eines Lasers in einer einzelnen Resonatormode (single mode) sind weitere Elemente nötig, die die Verstärkung von ungewünschten Wellenlängen unterdrücken.

unter 1 fällt, also die Abschwächung stärker als die Verstärkung des Mediums ist.

Für die Energieauflösung des Laser sind insgesamt drei Elemente verantwortlich:

- Ein Prisma oder Gitter: Typische Auflösung von $\frac{\lambda}{\delta\lambda} = t \frac{dn}{d\lambda} \approx 1000$ für ein Prisma aus leichtem Flintglas mit einer Basislänge $t = 1$ cm.
- Ein Etalon: Typische Auflösung von $\frac{\lambda}{\delta\lambda} \approx 6000$ für ein Etalon mit einer optischen Dicke von $d \approx 100 \mu\text{m}$ und einer Finesse von 10.
- Der Resonator selbst: Typische Auflösung von $\frac{\lambda}{\delta\lambda} \approx 4 \cdot 10^8$ bei einer Länge $l = 1$ m und einer Finesse des Resonators von 10.

Damit ist die Auflösung der Lichtquelle deutlich höher als die anfangs geforderten 10^6 und die eigentliche Herausforderung liegt darin, ein Sekundärmonochromator mit dieser Auflösung zu bauen.

3.1.3 Polarisation des Laserlichts

Eine dritte Eigenschaft des Laserstrahls läßt sich ebenfalls schon innerhalb des Resonators beeinflussen: Ein planparalleles Plättchen im Brewsterwinkel reflektiert einen Teil des Lichts einer Polarisationsrichtung und senkt für diese die Verstärkung. Dadurch wird der entstehende Strahl senkrecht zur Kippachse polarisiert. Befinden sich im Resonator ohnehin Fenster, wie die Begrenzungs Fenster der Plasmaröhre eines Gaslasers, sind dazu nicht einmal zusätzliche Elemente im Laser nötig, wenn diese Fenster im Brewsterwinkel angeordnet werden. Durch dieses Konstruktionsdetail wird ein Polarisierungsgrad von 1:100 schon innerhalb des Lasers erreicht.

Bei allen Lichtstreuexperimenten, die im Rahmen dieser Arbeit unternommen wurden, kam ein Argon-Ionen-Laser “Model 95” mit einer maximalen Ausgangsleistung von 4 W der Firma Lexel zum Einsatz. Mit eingebauten Etalon stehen je nach Alter der Röhre bis zu 1 W Lichtleistung im Single-Mode-Betrieb zur Verfügung.

3.2 Streuaufbau

In der Probe erhalten die Photonen durch Wechselwirkung mit der Probe einen anderen Impuls und geben Energie an die Probe ab oder gewinnen Energie. Um für ein Streu-

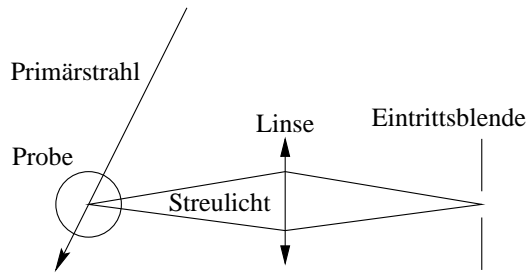


Abbildung 3.2: Im einfachsten Streuaufbau lenken Spiegel den Laserstrahl auf die Probe und eine Sammellinse bildet das Streuvolumen in der Probe auf die Eintrittsblende des Sekundärmonochromators ab.

experiment beide Informationen zu erhalten, schneidet man aus der Impuls- und Energieverteilung ein Band heraus und zählt die Anzahl der Photonen, die in dieses Band gestreut werden. Die Bestimmung der Richtung des Impulsvektors ist dabei durch eine einfache Blende möglich, mit der der Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl festgelegt wird; der Betrag ergibt sich dann aus der Energie des Photons, die im nachgeschalteten Sekundärmonochromator bestimmt wird. Aufgabe des Streuaufbaus ist es also, Streulicht aus der Probe im richtigen Winkel in den Sekundärmonochromator zu leiten, in dem das Energieband selektiert wird, dessen Intensität der Detektor feststellt.

Im einfachsten Fall sieht der Streuaufbau wie in Abbildung 3.2 aus: Der Laserstrahl trifft auf die Probe und entlang des Strahlverlaufs wird das Licht gestreut. Eine Sammellinse bildet einen Bereich aus der Probe, den der Primärstrahl passiert, auf die Eintrittsblende des Sekundärmonochromators ab. Da für reale Anwendungen die aufgesammelte Intensität über den Erfolg des Experiments entscheidend ist, konzentriert auch im Primärstrahl eine Linse den Strahl. Damit wird die Intensität maximiert, die innerhalb des von der Sammeloptik erfaßten Bereichs liegt. Der Fokus des Primärlichts und der Fokus der Sammeloptik müssen also aufeinander abgestimmt werden, um die Streuintensität zu maximieren. Da das Sekundärspektrometer nur mit viel Aufwand bewegt werden kann, richtet sich die Streuoptik nach dessen Position, und die Justage des gesamten Aufbaus erfolgt entgegen der Strahlrichtung vom Spektrometer zur Probe.

Die Sammeloptik, die Streulicht von der Probe in die Eintrittsblende des Spektrometers bringt, muß verschiedenen Anforderungen genügen. Einerseits sollte die Optik innerhalb des Spektrometers möglichst gut ausgeleuchtet werden. Dazu muß das Streulicht mit dem vom Sekundärmonochromator festgelegten Öffnungswinkel durch die Eintrittsblende eingefädelt werden. Bei zu großem Winkel geht Intensität an der Apertur der Linsen innerhalb des Monochromators verloren, während eine unvollständige Ausleuchtung eine schlechtere Auflösung des Instruments bewirkt. Zum Beispiel ist die Auflösung eines Gittermonochromators proportional zur Anzahl der ausgeleuchteten Linien des Gitters. Andererseits läßt sich die Intensität steigern, indem ein größerer Raumwinkel an Streulicht in den Monochromator geführt wird. Diese beiden Anforderungen führen zu einer Konstruktion, bei der die Sammellinse sehr nah an der Probe steht, so wird ein großer Raumwinkel eingesammelt und auf die Eintrittsblende fokussiert.

Dem großen Raumwinkel auf Seite der Probe steht der feste Öffnungswinkel des Instruments gegenüber, was sich durch die geeignete Wahl der Linse und der Abstände aber durchaus erreichen läßt. Doch die optische Abbildung von der Probe auf die Blende bewirkt gleichzeitig eine Vergrößerung des Bildes der Probe auf der Höhe der Blende (Abb. 3.3). Da das Streulicht von einem räumlich ausgedehnten Bereich emittiert wird,

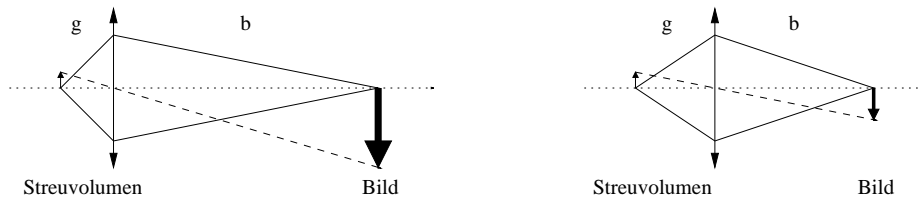


Abbildung 3.3: Bei einer Vergrößerung von 5 (links) wird zwar aus einem größeren Raumwinkel Licht aufgesammelt, jedoch geht durch die Vergrößerung ein größerer Teil des Lichts an der Blende wieder verloren. Eine Vergrößerung von 2 (rechts) hat sich als guter Kompromiß erwiesen.

führt eine zu starke Vergrößerung zu Intensitätsverlust: Die Blende schneidet einen großen Teil des Bildes ab. Die Größe der Eintrittsblende ist aber durch die Konstruktion des Sekundärmonochromators und die gewünschte Auflösung fest vorgegebenen, so daß sich letztlich der Aufbau der Streuoptik danach richten muß.

Doch nicht nur Raumwinkel und Größe des Bildes quer zur optischen Achse haben Einfluß auf die Intensität. Auch die Ausdehnung des Streuvolumens entlang der optischen Achse wird durch die Abbildung vergrößert. Wie ein Einsetzen in die Abbildungsgleichung zeigt, ist diese longitudinale Vergrößerung noch größer als die transversale $m = -b/g$: Eine Veränderung der Gegenstandsweite g um dg bewirkt eine Änderung db der Bildweite b , die mit dem Quadrat der Vergrößerung m zusammenhängt.

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{g} - \frac{1}{b} \quad \Rightarrow \quad \frac{db}{dg} = \frac{1}{g^2} \left(\frac{1}{g} - \frac{1}{f} \right)^{-2} = \frac{b^2}{g^2} = m^2 \quad (3.1)$$

Liegt der Fokus für Teile des Streuvolumens zu weit vor oder hinter der Eintrittsblende wird dadurch die Intensität ebenso begrenzt.

Nicht zuletzt bedeutet ein größerer Raumwinkel eingesammelten Streulichts gleichzeitig eine geringere Auflösung des Wellenvektors q , für die meisten Anwendungen ist dieser Effekt jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Für jede Eintrittsblendengröße gibt es also eine optimale Vergrößerung, bei der die größte Menge an Streulicht in den Monochromator gelangt. Der Unterschied in der Intensität ist allerdings nicht besonders groß im Vergleich zu den Verlusten, die ein schlecht justiertes Instrument verursachen würde. Daher ist es nicht sinnvoll, den Streuaufbau bei jedem Blendenwechsel anzupassen: Es reicht, eine mittlere Vergrößerung festzulegen und alle Blendengrößen mit dem gleichen Streuaufbau zu messen.

Alle Ausführungen in diesem Abschnitt bezogen sich auf eine Sammeloptik aus einer einzelnen Linse, doch die Überlegungen bleiben auch für Kombinationen aus zwei oder mehr Linsen gültig. Das Verhältnis der Raumwinkel bestimmt auch in diesem Fall die Vergrößerung. Änderungen ergeben sich ausschließlich für die Position von Linsen und Bild, sieht man von Bildfehlern einmal ab.

Verwendet man nur eine einzelne Linse, um das Streulicht zu sammeln, bestimmt deren Brennweite die Position der Probe. Die gewünschte Vergrößerung legt den Abstand der Linse vom Spektrometer und den Abstand zur Probe fest. Die Brennweite wird wiederum

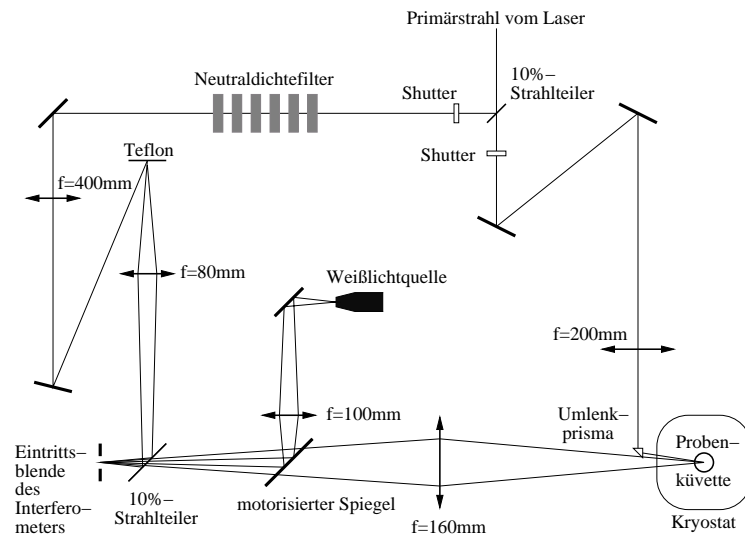


Abbildung 3.4: Streuaufbau für das Fabry-Perot-Interferometer im Maßstab 1:8. Zusätzlich zum allgemeinen Streuaufbau benötigt das Fabry-Perot-Interferometer die Möglichkeit, Referenzlicht statt des Streusignal einzublenden.

begrenzt von der Größe der Linse, damit das Spektrometer optimal ausgeleuchtet wird. Die Position der Probe wird also durch die optische Achse des Monochromators und die Brennweite der Linse gegeben. Mit einer zweiten Linse wird es möglich, mehr Freiheit bei der Position der Probe zu gewinnen, doch auch diese Linse muß sich auf der optischen Achse befinden, die durch das Sekundärspektrometer vorgegeben wird.

Um verschiedene Streugeometrien einstellen zu können, bleibt daher als einziger leicht veränderbarer Teil des Streuaufbaus die Zuführung des Primärstrahls. Über Spiegel und Prismen wird der Laserstrahl auf die Probe gelenkt und mit einer Linse auf die Probe fokussiert, so daß Primärstrahl und Streulicht im gewünschten Winkel zueinander stehen.

Dieser allgemeine Streuaufbau ist die Grundlage für beide Instrumente. Die konkreten Anforderungen des Interferometers und des Gittermonochromators erfordern einige Änderungen, die im Folgenden aufgeführt sind.

3.2.1 Streuaufbau für das Fabry-Perot-Interferometer

Für das Fabry-Perot-Interferometer ist zusätzlich nötig, das Streulicht ausblenden zu können und gegen Referenzlicht direkt aus dem Laser auszutauschen. Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, trennt dazu ein Strahlteiler 10% des Primärstrahls schon vor der Probe ab. Zwei schnelle Shutter direkt nach dem Strahlteiler blenden entweder Haupt- oder Referenzstrahl aus, wodurch nur eines der beiden Signale zum Sekundärmonochromator gelangt. Mit einer Reihe von Neutraldichtefiltern ist es möglich, den Referenzstrahl in feinen Abstufungen bis zu 10^{-6} abzuschwächen. Der Strahl beleuchtet ein Stück weiße Teflonfolie. Die diffuse Streuung von der Teflonfolie wird über eine Linse und einen weiteren Strahlteiler ebenfalls auf den Eintrittsspalt des Interferometers abgebildet. Dieser Strahlteiler reflektiert 10% des Lichts, wodurch 90% des Streulicht erhalten bleiben, während der Referenzstrahl so intensiv ist, daß auch ein Zehntel noch genügt. Die

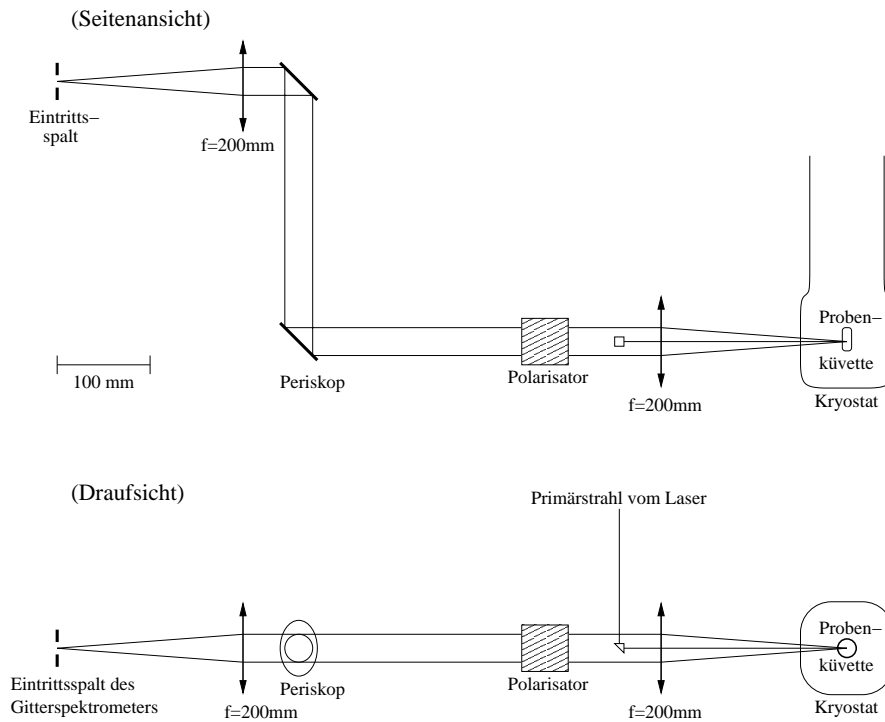


Abbildung 3.5: Streuaufbau für das Gitterspektrometer im Maßstab 1:8. Das Gitterspektrometer kann wegen des nötigen Periskops nicht mit einer einzelnen Linse ausgeleuchtet werden.

Teflonfolie vereinfacht die Justage erheblich, denn ein direkter Strahl müßte erst aufgeweitet und mit dem richtigen Öffnungswinkel in das Instrument eingefädelt werden, wobei der Strahl exakt entlang der optischen Achse des Interferometers in das Instrument treffen müßte. Durch die diffuse Streuung an der Folie ist es möglich, Fokus und Öffnungswinkel unabhängig von der Strahlrichtung zu justieren, die durch die Position des Leuchtflecks auf der Folie bestimmt ist.

Um große Streuwinkel zugänglich zu machen, müssen die optischen Elemente, die den Primärstrahl zuführen, möglichst klein bleiben, damit nur ein geringer Teil des Streulichts dadurch abgeschattet wird. Da der Strahldurchmesser kurz vor der Probe klein ist, reicht dazu ein Umlenkprisma mit 5 mm Kantenlänge. Damit wäre es auch möglich, einen Streuwinkel von 180° zu erreichen, doch in dieser Geometrie wären Reflexe von der Küvette schwer zu vermeiden. Da das Streulicht aus einem größeren Raumwinkel aufgesammelt wird, wäre auch diese Anordnung keine perfekte Rückstreuung. Ein Streuwinkel, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, vermeidet störende Reflexe bei nur geringfügig kleinerem Streuwinkel. Alle Lichtstremessungen in dieser Arbeit sind mit einem Streuwinkel von etwa 170° aufgenommen worden.

Die Streuanordnung für das Fabry-Perot-Interferometer enthält weitere Elemente, die sich aus weiteren Anforderung des Instruments ergeben. Um eventuelle langsame Drift über mehrere Stunden auszugleichen, wird in einem Abstand von 10-15 Minuten die Transmissionsfunktion des Instruments überprüft. Dazu wird das Streulicht von der Probe gegen weißes Licht ausgetauscht, bei dem über den Meßbereich des Instruments alle

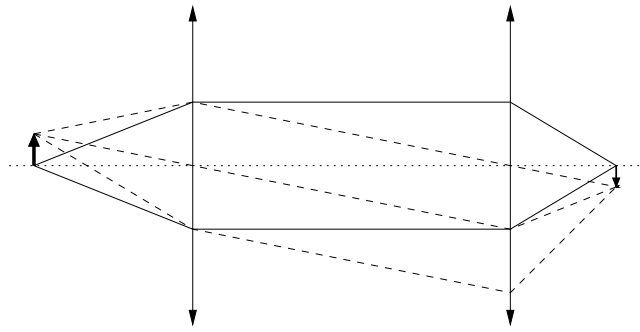


Abbildung 3.6: Kombination aus zwei Linsen, bei der Gegenstand und Bild im Brennpunkt jeweils einer Linse liegen. Zwischen den Linsen verläuft das Licht parallel.

Wellenlängen in gleicher Intensität vorhanden sind. Um den Streuaufbau automatisch zwischen Streu- und Weißlicht umzuschalten, kann ein motorisierter Spiegel in den Strahlengang gefahren werden.

3.2.2 Streuaufbau für das Gitterspektrometer

Für das Gitterspektrometer ist kein Referenzstrahl nötig, weshalb keine Strahlteiler im Streuaufbau nötig sind. Allerdings bringt die Größe des Instruments eine zusätzliche Schwierigkeit mit sich: Der Eintrittsspalt liegt gegenüber dem Tisch auf einer Höhe von 50 cm, wodurch ein Periskop für das Streulicht nötig wird, um diesen Höhenunterschied zu überbrücken. Zur Überbrückung der dadurch größeren Distanz zwischen Probe und Eintrittsblende ist es praktischer, das Streulicht über zwei Linsen zu führen.

Sollen Linsenkombinationen nicht dazu verwendet werden, die Funktion einer Einzellinse zu verbessern und Abbildungsfehler zu kompensieren, sondern um Licht wie in diesem Fall über die Distanz zwischen Probe und Eintrittsspalt zu führen, bietet es sich an, das Licht parallel zu führen, also die Probe im Fokus der ersten Linse zu plazieren. Abbildung 3.6 zeigt den Verlauf von Lichtstrahlen aus der Probe. Die durchgezogenen Linien deuten das entstehende parallele Lichtbündel an. Entlang dieses Bündels kann eine weitere Linse plaziert werden, in deren Fokus das Bild des Streuvolumens entsteht. Licht, das nicht im Brennpunkt gestreut wird, sondern senkrecht verschoben zur optischen Achse, ergibt einen parallelen Strahl, der einen Winkel mit der optischen Achse einschließt. Die Richtung des Strahls ist durch die Position des Streuzentrums und der Linsenmitte gegeben (Abb. 3.6, gestrichelte Linien). Aus dieser Konstruktion läßt sich die Vergrößerung des Linsensystems als das Verhältnis der Brennweiten $m = f_2/f_1$ angeben. Dadurch ist es Möglich, anders als bei einer Einzellinse, bei gleichbleibender Vergrößerung die Brennweiten zu skalieren.

Die Plazierung der zweiten Linse ist unkritisch, solange der Abstand nicht viel größer als die Summe $f_1 + f_2$ der Brennweiten ist. Bei sehr kleinem Abstand der Linsen entspricht das System einer Einzellinse mit der Brennweite $f' = (1/f_1 + 1/f_2)^{-1}$ und die gleichen Aussagen wie für die Einzellinse sind gültig. insbesondere gilt das auch für das Verhalten des Systems, wenn sich der Gegenstand nicht im Fokus der Linse befindet. Mit zunehmendem Abstand der Linsen nimmt die Vergrößerung entlang der optischen Achse

ab, beginnend mit dem Wert m^2 für eine Einzellinse. Sobald der Abstand der Linsen der Summe der Brennweiten $d = f_1 + f_2$ entspricht, beträgt die Vergrößerung entlang der Achse genau m : Ein würfelförmiges Streuvolumen wird dann auch als solches abgebildet. Auch der Tiefenschärfebereich ist für diese Anordnung maximal, da ein Gegenstand im Bereich von der doppelten Brennweite bis direkt vor der Linse noch scharf abgebildet wird. Ein größerer Linsenabstand schränkt diesen Bereich wieder ein. Gleichzeitig sinkt mit dem Abstand der Linsen das Gesichtsfeld der Linsenkombination, denn liegt ein Punkt des Gegenstandes so weit von der optischen Achse entfernt, daß das parallele Strahlenbündel hinter der ersten Linse die zweite Linse nicht mehr trifft, dann kann dieser Punkt auch nicht abgebildet werden. Doch auch wenn ein Punkt noch abgebildet wird, sinkt am Rand des Gesichtsfelds die Intensität, da ein großer Teil des Lichts von der Apertur der zweiten Linse abgeschnitten wird.

Die gewählte Linsenkombination stellt einen Kompromiß von Vergrößerung, Raumwinkel des Streulichts und den Brennweiten und Positionen der Linsen dar. Für ausreichende mechanische Stabilität muß die zweite Linse direkt am Spektrometer befestigt werden, damit ist der maximale Abstand zum Eintrittsspalt eingeschränkt. Auch für die erste Linse steht nur ein durch das Periskop begrenzter Bereich zur Verfügung. Die Kombination von zwei Linsen mit einer Brennweite von $f = 200$ mm bildet das Streuvolumen unvergrößert auf den Eintrittsspalt ab, wodurch man mehr Intensität bei den kleinsten Spaltbreiten unter $50 \mu\text{m}$ erhält. Die Apertur des Gitterspektrometers wird vom Hersteller mit 1:8 angegeben, wodurch ein Linsendurchmesser von 25 mm ausreicht und auch das Periskop nur auf diesen Strahldurchmesser ausgelegt werden muß. Der Abstand zwischen den Linsen $d = 730$ mm entspricht nicht dem Ideal $d = f_1 + f_2 = 400$ mm, doch bei den geringen Spaltbreiten, die für die hochauflösenden Messungen nötig sind, sind sowohl das Gesichtsfeld, das sich bis zu 8 mm Radius um die optische Achse erstreckt, als auch der Tiefenschärfebereich ausreichend.

3.2.3 Polarisationsanalyse des Streulichts

Allein durch Impuls und Energie ist Licht noch nicht ausreichend charakterisiert, denn als transversale Welle ist die Schwingungsebene des elektrischen Feldes damit noch nicht festgelegt. Um diese Eigenschaft der Photonen ebenfalls zu bestimmen, ist ein weiteres Element nötig, das nur Photonen mit der gewünschten Polarisation durchläßt. Dazu eignet sich ein doppelbrechendes Material in geeigneter Geometrie: Am einfachsten ist das Glan-Thompson-Prisma zu handhaben, da es keinen Strahlversatz bewirkt. Die ungewünschte Polarisationsrichtung wird um 10^4 bei nur geringem Intensitätsverlust der anderen abgeschwächt. Allerdings schränkt die Konstruktion dieses Polarisatorstyps den erlaubten Winkel zwischen Lichtstrahl und Achse des Prismas auf wenige Grad ein, weswegen das Prisma nicht für ein divergentes Lichtbündel eingesetzt werden kann. Im Streuaufbau des Gitterspektrometers wird das Streulicht ohnehin über eine längere Strecke parallel geführt, weswegen Platz für den Einbau des Prismas bleibt (Abb. 3.5). Im Streuaufbau für das Fabry-Perot-Interferometer ist kein paralleler Strahlengang vorgesehen, jedoch wird innerhalb des Interferometers der Strahl über eine längere Distanz parallel geführt und bietet so den nötigen Platz.

Das Licht des Primärstrahls ist durch die Brewsterfenster innerhalb des Laserresona-

tors schon polarisiert. Der Anteil an horizontal polarisiertem Licht beträgt laut Spezifikation nur 1/100 der vertikalen Komponente. Ein nachgeschaltetes Glan-Thompson-Prisma erlaubt die Feinjustage der Polarisationsrichtung und verbessert die Polarisation auf 10^4 . Der Polarisationsgrad bleibt leider nicht in dieser Güte erhalten und wird bis zum Eintritt in das Spektrometer reduziert, da jede Anisotropie in den optischen Materialien eine Doppelbrechung zur Folge hat, die den Strahl auf dem Weg zur Probe depolarisiert. Für die Messungen am Gitterspektrometer war die Güte der Polarisation des Lasers allein schon ausreichend und ein weiterer Polarisator vor der Probe brachte keinen Unterschied in den Meßergebnissen. Für Messungen mit dem Fabry-Perot-Interferometer dagegen ist eine gute Unterdrückung der Brillouinlinien wichtig, weshalb auch die Polarisation des Primärstrahl sorgfältig justiert sein muß.

3.3 Probe und Kryostat

3.3.1 Küvette für flüssige Proben

Für Messungen weit oberhalb der Glastemperatur ist ein Behälter für das Probenmaterial unumgänglich, nur für feste Proben könnte man darauf verzichten. Der Behälter muß sowohl über einen weiten Temperaturbereich verwendbar sein als auch gute optische Qualität besitzen. Duranglas erfüllt diese Anforderungen und bietet zudem den Vorteil, daß es sich einfach bearbeiten läßt.

Für die Lichtstreuungen kamen Küvetten aus Duranglasrohr mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Wandstärke von 1 mm zum Einsatz, die an einem Ende in ein Schliffstück übergehen (Abb. 3.7). Die Küvetten wurden speziell zu diesem Zweck von einem Glasbläser (Fa. Kuglstätter, Garching) angefertigt.

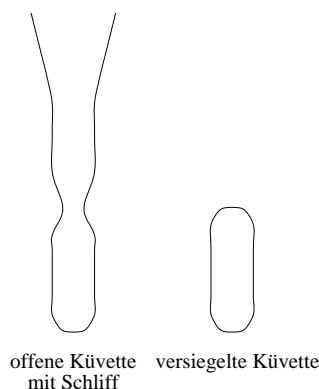


Abbildung 3.7: Längsschnitt der leeren (links) und versiegelten Küvette (rechts). Das offene Ende der leeren Küvette ist als Schliff ausgeführt, um die Küvette vor dem Abschmelzen abpumpen zu können.

Alle Proben wurden unter Schutzgas in einer Handschuhbox abgefüllt, um Kontamination durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Durch den Schliff ist es möglich, die Probe noch in der Box gasdicht zu verschließen und vor dem Abschmelzen abzupumpen. Die versiegelte Küvette hat eine Länge von ungefähr 25 mm und faßt somit etwa 1 ml. Nach dem Abschmelzen sind die Küvetten vakuumdicht und dauerhaft versiegelt, dadurch lassen sich die Proben in den Küvetten leicht handhaben. Die einfache Herstellung und der geringe Preis erlauben es zudem, die Proben nach dem Experiment in der Küvette eingeschmolzen aufzubewahren und später schnell wieder darauf zuzugreifen.



Abbildung 3.8: Abgefüllte und abgeschmolzene Küvette. Die Substanz Calcium-Rubidium-Nitrat ist bei Raumtemperatur ein Glas und bleibt deshalb in der abgeschreckten Form über Monate erhalten.

Um die Polarisierung des Streulichts weitgehend zu erhalten, sollte die Küvette möglichst keinerlei optische Anisotropie aufweisen, doch die großen Temperaturunterschiede bei der Bearbeitung sorgen für Spannungen, die im Glas eingefroren sind. Je nach der Stelle durch die Primärstrahl und Streulicht die Küvette passieren, war dadurch die Depolarisation durch die Spannungsdoppelbrechung unterschiedlich stark, was sich aber durch geeignete Positionierung auf ein Minimum reduzieren ließ. Neben den eingefrorenen Spannungen im Glas können solche auch durch Druck auf die Küvette entstehen, etwa durch die Halterung, weswegen das Glas nicht zu fest eingespannt werden darf. Bei sorgfältigem Einbau ist der Einfluß der Küvette auf die Polarisierung allerdings vergleichbar gering wie der Beitrag durch die nicht exakte Rückstreugeometrie.

3.3.2 Kryostat von 30 bis 470 K Probentemperatur

Von den Kontrollparametern, die auf die Probe einwirken, ist die Temperatur der wichtigste. Daher ist die Probe nicht direkt der Umgebungstemperatur ausgesetzt, sondern befindet sich in einem Kryostat, in dem die Temperatur in einem weiten Rahmen variiert werden kann. Dabei wird die Probe durch ein Vakuum isoliert und mit einem Kühlmittel wie flüssigem Stickstoff und einer elektrischen Heizung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Um Lichtstreuung zu betreiben sind dabei Fenster im Kryostat unumgänglich, die natürlich einen möglichst geringen Einfluß auf das Streulicht haben sollte und insbesondere die Polarisierung wenig ändern. Daher kommt nicht jedes Material für die Fenster in Frage. Saphir- oder Quarzfenster wirken doppelbrechend und verändern dadurch die Polarisierung, besser geeignet sind amorphe Fenstermaterialien. Durch unterschiedliche Ausdehnung von Fenster und Fassung können allerdings Spannungen entstehen, die ebenfalls zu Doppelbrechung führen können. Um das zu vermeiden, kommen zwei verschiedene Konstruktionen in Frage: Befindet sich die Probe komplett im Vakuum, ist nur ein äußeres Fenster nötig, das ausschließlich den geringen Temperaturschwankungen der Raumluft ausgesetzt ist. Soll das Vakuum nicht bis zur Probe reichen, wird ein weiteres Fenster unumgänglich und die Fassung des Fensters muß flexibel genug sein, um die Größenänderungen aufnehmen zu können.

Für die hier vorgestellten Lichtstremessungen wurde das Modell Variostat der Firma Oxford Instruments verwendet, bei dem auf ein inneres Fenster verzichtet wurde und die Probe sich im Vakuum befindet. Es handelt sich um einen Verdampferkryostat, bei dem in einem Kupferblock wahlweise Stickstoff oder Helium verdampft und für Kühlung sorgt, während über ein Heizwiderstand Wärme zugeführt werden kann. Über den Zufluß an flüssigem Kühlmittel und den Strom durch den Heizwiderstand kann eine Temperatur zwischen etwa 10 und 500 K am Kaltkopf eingestellt werden. Zur Regelung befindet sich in dem Kupferblock ein FeRh-Meßwiderstand zur Bestimmung der Temperatur. Regelung und Versorgung des Heizwiderstandes übernimmt der „Intelligent Temperature Controller 503“ der Firma Oxford. Das flüssige Kühlmittel befindet sich im Vorratsgefäß außerhalb des Kryostaten und wird über eine Kapillare in einem evakuierten Heber zugeführt, über den ebenfalls das gasförmige Kühlmittel abgesaugt wird. Dadurch ist innerhalb des Kryostat kein Kühlmittelvorrat nötig, was die Gesamtmaße klein hält und man mit einem Durchmesser von unter 10 cm auskommt.

Da sich Kupferblock wie Probe im Vakuum befinden, wird der thermische Kontakt zur Probe über die Wärmeleitung des Probenhalters hergestellt. Um möglichst geringe Temperaturgradienten längs der Probe zu erreichen, befindet sich die Probe dabei zwischen massiven Kupferschalen, in die zusätzlich ein Platinwiderstand zur Temperaturmessung eingebaut ist. Um die nötige Flexibilität für den Einbau der Probe zu erhalten, sind diese Halbschalen über ein Kupferblech am Kaltkopf angebracht. Zwischen der Abstrahlung der Probe und des Halters und der Wärmeleitung zum Kupferblock stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei die Probentemperatur dadurch näher an der Raumtemperatur liegt als die vorgegebene Kaltkopftemperatur. Über einen zusätzlichen Regelalgorithmus im Steuerprogramm wird mit der Kaltkopftemperatur etwas vorgehalten, damit sich an der Probe die Wunschttemperatur einstellt.

Die Konstruktion des Kryostaten zeichnet sich durch mehrere Vorteile aus: Neben dem Verzicht auf ein inneres Fenster, läßt sich der Kryostat besonders kompakt aufbauen; das äußere Fenster ist dabei nur 3.6 cm vom Probenmittelpunkt entfernt. Außerdem ist die thermische Masse sehr gering, weswegen schnelle Abkühlraten von > 10 K/min möglich sind. Da keine Dichtungen der vollen Temperaturspanne ausgesetzt sind, sind auch hohe Temperaturen bis zu 470 K am Kaltkopf erreichbar. Diese Vorteile werden mit dem Temperaturgradienten zwischen Probe und Kaltkopf erkauft; aber auch die Sicht auf die Probe ist durch die Kupferschalen eingeschränkt. Für Messungen rund um die Raumtemperatur, wie sie für die Probe Calcium-Rubidium-Nitrat wichtig waren, ist ein Kryostat mit einem breiten Temperaturbereich wie diesem allerdings dringende Voraussetzung trotz des Temperaturgradienten.

3.4 Sekundärmonochromator

Das vorletzte Element in der Kette von der Erzeugung des Lichts bis zur Detektion ist der Sekundärmonochromator. Im Prinzip kann dazu jedes Verfahren eingesetzt werden, daß in der Lage ist, ein frei wählbares Wellenlängenband aus dem Streulicht auszuschneiden. Die ersten Prismenspektrometer benutzten dazu die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex. Bei höheren Auflösungen stößt dieses Verfahren irgendwann an seine

Grenze, denn die Dispersion ist abhängig vom Material und läßt sich nicht beliebig steigern. Zudem hängen Brechungsindex und Wellenlänge nicht linear voneinander ab.

Keine Probleme mit der Linearität haben Verfahren, die die Interferenzfähigkeit des Lichts ausnutzen, um die Wellenlänge zu bestimmen. Bei der gängigsten Methode nutzt man die Vielstrahlinterferenz an Gittern, bei der die Winkelabhängigkeit des Interferenzmusters die durchgelassene Wellenlänge festlegt. Auch die verschiedenen Arten von Interferometern nutzen die Interferenzfähigkeit des Lichts zur Bestimmung der Wellenlänge. Allen Spektrometern gemeinsam ist der generelle Aufbau: Da die Durchlaßwellenlänge vom Winkel abhängt, wird dieser durch Eintritts- und Austrittsblenden festgelegt. Über eine Linse wird der Strahl nach der Eintrittsblende parallelisiert und mit einer weiteren Linse nach dem dispersiven Element auf die Austrittsblende fokussiert. Durch die parallele Strahlführung ist der Winkel über die volle Breite des dispersiven Elements der gleiche. Wie schon für die Streuoptik beschrieben, bildet dieses Zweilinsensystem den Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt ab. Für den interessanten Bereich der β -Dynamik reicht ein Gitterspektrometer nicht aus, da die nötigen hohen Auflösungen nur durch Interferometer anderer Bauart abgedeckt werden können.

Die beiden Instrumente, mit denen die hier vorgestellten Messungen durchgeführt wurden, sind ein Gitterspektrometer, das bei der Benutzung für inelastische Streuung auch Ramanspektrometer genannt wird, und ein Tandem-Fabry-Perot-Interferometer. Beide werden in eigenen Kapiteln ausführlicher beschrieben.

3.5 Detektoren

Nach dem Sekundärmonochromator sind nur die Photonen übrig, die sowohl die gewünschte Energie als auch den richtigen Impuls und Polarisation aufweisen. Das Meßsignal ist die Rate der Photonen, und wird mit einem Detektor quantifiziert. Für die geringen Intensitäten in der Lichtstreuung kommen nur Detektoren in Frage, die einzelne Photonen zählen, also für jedes detektierte Photon einen zählbaren elektrischen Impuls mit Hilfe von Sekundärelektronenvervielfachung erzeugen. Das kann sowohl auf klassische Weise in einer Vakuumröhre als auch in einem Halbleiter erreicht werden. In der Lichtstreuung sind beide Methoden üblich.

Beschichtet man die Kathode einer Vakuumdiode mit Material, in dem die Elektronen nur schwach gebunden sind, kann ein Photon ein Elektron vollständig ausschlagen. Das Elektron wird in einem elektrischen Feld so stark beschleunigt, daß die Energie reicht, um weitere Elektronen auszuschlagen. Nach einer Reihe von Stufen ist der Elektronenstrom ausreichend verstärkt, um mit elektronischen Verstärkern weiterverstärkt und gezählt werden zu können. Dabei werden hohe Ausbeuten erzielt und mehr als 10% der Photonen detektiert. Die Detektorfläche läßt sich problemlos auch auf mehrere Quadratzentimeter ausdehnen. Leider sind Photomultiplier nicht sehr einfach in der Handhabung. Dadurch, daß die Elektronen schwach gebunden sind, werden Zählimpulse auch ohne Licht durch thermische Anregung ausgelöst. Um niedrige Dunkelzählraten zu erreichen, ist eine Kühlung des Detektor unumgänglich. Zudem kann bei hoher Lichtintensität der Elektronenstrom so stark werden, daß der Detektor beschädigt wird.

Gegen zu viel Licht weitgehend unempfindlich ist dagegen die Avalanchephotodiode. In

einer gewöhnlichen Photodiode werden durch Bestrahlung Ladungsträger in dem Halbleiter injiziert, die zu einem Strom in Sperrichtung führen. Eine äußere Spannung in Sperrichtung erhöht dabei Ansprechgeschwindigkeit und Empfindlichkeit der Photodiode. Steigert man die Spannung sehr stark, kann es im Halbleiter zur Erzeugung von sekundären Ladungsträgern kommen, die wie im Photomultiplier den Strom so verstärken, daß einzelne Photonen detektiert werden. Die Quantenausbeute kann dabei bis zu 40% betragen, und ist damit höher, als bei Photomultipliern. Leider ist die empfindliche Fläche einer solchen Avalanche-Photodiode sehr klein — bei dem von uns verwendeten Modell CD 2255 der Firma EG&G etwa $100\ \mu\text{m}$ im Durchmesser. Die Dunkelzählrate ist dabei vergleichbar mit dem Photomultiplier, der am Gitterspektrometer eingesetzt wird; bezogen auf die Detektorfläche schneiden Photomultiplier aber wesentlich besser ab.

Die Abschnitte zu den einzelnen Instrumenten gehen noch einmal auf die im jeweiligen Fall auftretenden Probleme der Detektoren ein.

Kapitel 4

Das Ramanspektrometer

Um den Energiebereich von 100 GHz bis zu einigen THz abzudecken, eignen sich Gittermonochromatoren am besten. Oberhalb vom 1 THz wird inelastische Lichtstreuung dazu verwendet, Schwingungen von Molekülen zu bestimmen. Der zugrundeliegende Mechanismus wurde von A. Smekal vermutet und 1928 von C. V. Raman gefunden und nach ihm *Raman-Effekt* benannt; entsprechend nennt man die Geräte für inelastische Lichtstreuung in diesem Bereich Ramanspektrometer.

Beschränkt man sich nicht auf schnelle Schwingungen innerhalb der Moleküle, sondern möchte man auch langsamere kollektive Anregungen erfassen, steigen die Anforderungen an das Auflösungsvermögen eines Ramanspektrometers. Lange Zeit war dabei das Gitter das beschränkende Element: Die Auflösung ist proportional zur Anzahl der Linien und jede Linie mußte einzeln mechanisch eingeritzt werden. Heute sind durch holographische Methoden Gitterdichten bis zu einigen tausend Linien pro Millimeter möglich, so daß jetzt andere instrumentelle Beschränkungen die Auflösung limitieren.

4.1 Aufbau des Jobin-Yvon U 1000

Ein Gittermonochromator, bei dem alle Komponenten auf hohe Auflösung bei gleichzeitig guter Handhabung optimiert wurden, ist das Modell U 1000 der Firma Jobin-Yvon, das speziell für die Anforderungen der Ramanspektroskopie entwickelt wurde. Das Gerät ist als additiver Doppelmonochromator in asymmetrischer Czerny-Turner-Konfiguration ausgelegt, das heißt, jeder Monochromator besteht aus zwei konkaven Spiegeln und einem planen Gitter. Der erste Spiegel kollimiert das Licht vom Eintrittsspalt, das Gitter reflektiert das Licht in der ersten Ordnung auf den zweiten Spiegel, der das Licht auf den Austrittsspalt fokussiert. Abbildung 4.1 zeigt einen Aufriß der Konstruktion. Alle Elemente sind an einem Rahmen aus massivem Gußeisen angebracht, der sehr unempfindlich gegenüber Spannungen und allein durch sein Gewicht kaum schwingungsanfällig ist. Die beiden Gitter werden über eine gemeinsame Achse von der Mechanik angesteuert, die als Sinusantrieb ausgelegt ist und damit die nötige Transformation durchführt, um Schrittmotorbewegung und Wellenlänge linear zueinander halten. Die Mechanik ist in der Aufrißzeichnung nicht dargestellt und befindet sich parallel zu den beiden Monochromatoren. Ein Schritt des Steuermotors verändert die Wellenlänge um 0.5 pm.

Durch die waagrechte Lage der Gitterachse und damit auch der Linien müssen auch

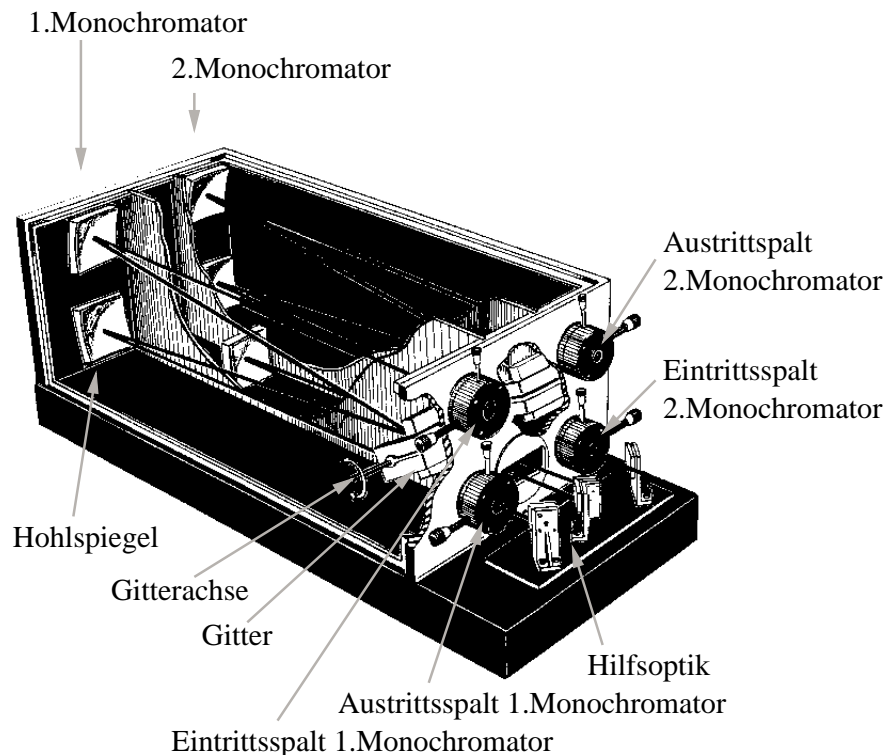


Abbildung 4.1: Aufrißzeichnung des U1000-Doppelmonochromators (Entnommen aus [10]). Der Eintrittsspalt ist oben links, der Detektor wird oben rechts angebracht.

die Spalte waagrecht sein, die auf der rechten Seite von Abbildung 4.1 gezeigt sind. Oben rechts ist dabei der Eintrittsspalt, links der Austrittsspalt, die Zwischenspalte sind unten. Innerhalb eines Monochromators (Abb. 4.2) sind zwei quadratische Hohlspiegel mit 1 m Brennweite und 10 cm Kantenlänge so angeordnet, daß sich jeweils ein Spalt im Brennpunkt befindet. Durch diese Form ist eine Apertur zwischen 8 und 10 akzeptabel: Eine Apertur von 10 füllt die Spiegel nicht bis in die Ecken aus, während bei einer Apertur von 8 der Spiegel vollständig ausgeleuchtet wird. Die quadratischen Spiegel schneiden das runde Lichtbündels aus der Streuoptik am Rand ab, wodurch 10% an Intensität verloren gehen. Aber erst dadurch wird die Auflösung der Gitter vollständig ausgenutzt.

Die Zahl in der Bezeichnung U 1000 steht für die Brennweite der Spiegel in mm: Wie weiter unten ausgeführt, ist die bestmögliche Auflösung letztlich nur davon abhängig. Durch die Position der Spalte in den Brennpunkten der Hohlspiegel wird den Gittern paralleles Licht zugeführt. Die Spalte sind von 0 bis 3 mm Breite mit einer Genauigkeit von $5\ \mu\text{m}$ einstellbar. Dadurch läßt sich die Winkelgenauigkeit in einem weiten Rahmen variieren, um die Auflösung und Lichtmenge an das Experiment anzupassen. Die Gitter reflektieren das Licht, wobei die nullte Ordnung auf das geschwärzte Gehäuse gelenkt und dort weitgehend absorbiert wird, während die erste Ordnung auf den zweiten Hohlspiegel trifft. Begrenzungsschalter an der Mechanik stellen sicher, daß die nullte Ordnung nicht angefahren wird. (Falls man es doch tut, wird der Motor abgeschaltet und ein langwieriges Zurückdrehen per Hand wird nötig.) Höhere Ordnungen als 1 sind für sichtbares Licht

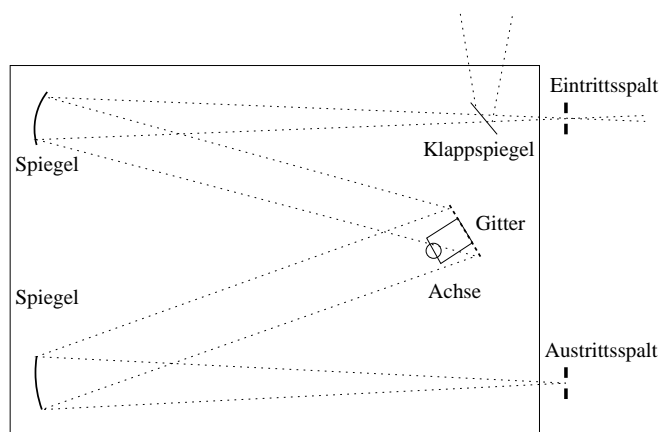


Abbildung 4.2: Schematische Seitenansicht des ersten Monochromators. Der zweite Monochromator ist identisch aufgebaut, der Eintrittsspalt dort aber unten.

allein durch die Liniendichte der Gitter von 1800 Linien/mm schon ausgeschlossen.

Die Gitter wurden holographisch hergestellt, wobei ein aufgeweiteter Laserstrahl mit sich selbst interferiert und das Liniennmuster präziser erzeugt, als es von einer Mechanik geritzt werden könnte. Durch eine Kombination aus chemischem und Ionenätzen ist es trotzdem möglich, einen Blazewinkel einzustellen: Die einzelnen reflektierenden Linien sind dann Flächen, die um einen Winkel gegenüber der Gitterfläche geneigt sind, wodurch im Gegensatz zu einem ebenen Gitter die meiste Intensität in die erste statt in die nullte Ordnung reflektiert wird. Die Fläche der Gitter von 110 auf 110 mm² wird von dem kollimierten Lichtbündel mit 10 cm Breite wegen des Anstellwinkels dennoch auf voller Höhe ausgeleuchtet, wodurch insgesamt knapp 200000 Linien zur Auflösung beitragen.

Abbildung 4.2 zeigt schematisch den Aufbau des ersten Monochromators. Der zweite Monochromator befindet sich parallel hinter dem ersten, so daß die beiden Gitter von einer gemeinsamen Achse angesteuert werden können. Dadurch können beide Gitter ohne zusätzliche Mechanik gemeinsam angesteuert werden, die zu zusätzlichen Ungenauigkeiten führen würde.

Die Konstruktion mit einer einzigen beweglichen Achse macht aber eine zusätzliche Optik nötig, da der Austrittsspalt des ersten Monochromators nicht mit dem Eintrittsspalt des zweiten Monochromators zusammenfallen kann. Abbildung 4.1 zeigt unten einen weiteren Spiegel, der den Austrittsspalt des ersten Monochromators auf den Eintrittsspalt des zweiten abbildet. Um die Apertur des Gesamtinstruments zu erhalten, ist der Zwischenspiegel ebenfalls als rechteckiger Hohlspiegel mit 10 cm Kantenlänge ausgeführt und befindet sich im Abstand von jeweils 1 m zu den Spalten; die Brennweite muß also 50 cm betragen.

Für die eigentliche Funktion nicht nötig, aber hilfreich bei der Justage ist ein weiterer Einbau: Ein klappbarer Spiegel direkt hinter dem Eintrittsspalt erlaubt einen direkten Blick auf den Spalt. Damit läßt sich entscheiden, ob das Streulicht richtig fokussiert ist: Beobachtet man das Bild des Lichts hinter dem Spalt auf einem Papier und ist der Strahl richtig fokussiert, dehnen Beugungseffekte alle Bildteile gleichzeitig, sobald man den Spalt zudreht. Außerhalb des Fokus schneidet der Spalt das Bild am Rand ab, bevor Beugungs-

effekte zu sehen sind.

4.2 Auflösung eines Gitterspektrometers

4.2.1 Auflösung eines Gitters

Das wichtigste Element des Monochromators ist zweifellos das Gitter selbst, daher wird auch die Auflösung eines Gitters ausführlich in Lehrbüchern behandelt, zum Beispiel in [11]. Die Intensität des Beugungsbildes der Vielstrahlinterferenz eines Gitters mit der Gitterkonstante d , das von einer ebenen Welle monochromatischen Lichts der Wellenlänge λ senkrecht beleuchtet wird, wird beschrieben durch

$$I(\theta) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{N\pi}{\lambda}d \sin \theta\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}d \sin \theta\right)} \quad (4.1)$$

wobei N die Gesamtzahl der beleuchteten Linien und θ der Winkel zur Senkrechten ist, unter dem das gebeugte Licht beobachtet wird. Ein Maximum tritt dann auf, wenn Zähler und Nenner 0 werden, dann ist $I(\theta) = I_0$. Wird nur der Zähler 0, tritt ein Minimum auf. Für große N variiert der Zähler sehr viel schneller als der Nenner, so daß für eine Abschätzung die Änderung des Nenner ignoriert werden kann. Auf diese Weise kann man den Winkel $\Delta\theta$ abschätzen, bei dem das erste Minimum erreicht wird:

$$\frac{Nd\pi}{\lambda}\Delta(\sin \theta) = \pi \quad \Rightarrow \quad \Delta\theta = \frac{\lambda}{Nd \cos \theta} \quad (4.2)$$

Nach dem Rayleighkriterium werden zwei scharfe Linien im Spektrum gerade dann noch aufgelöst, wenn das Maximum von der ersten Linie mit dem ersten Minimum von der zweiten zusammenfällt. Für ein Maximum muß der Nenner von (4.1) gleich 0 sein; durch Differentiation erhält man einen Zusammenhang zwischen der Wellenlängen- und der Winkelauflösung, wobei m die Ordnung des Maximums bezeichnet:

$$\frac{\pi}{\lambda}d \sin \theta = 0 \quad \Rightarrow \quad d \sin \theta = m\lambda \quad \Rightarrow \quad \Delta\lambda = \frac{d}{m} \cos \theta \Delta\theta \quad (4.3)$$

Setzt man (4.2) in (4.3) ein, ergibt sich das chromatische Auflösungsvermögen \mathcal{R} :

$$\mathcal{R} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN \quad (4.4)$$

Die Auflösung hängt also nur von der Ordnung des Maximums und der Anzahl der beleuchteten Linien ab. Das U 1000 wird mit Gittern einer Liniendichte von 1800 Linien/mm geliefert. In der ersten Ordnung hat das Instrument also ein Auflösungsvermögen von $2 \cdot 10^6$, was für grünes Licht ($\lambda = 0.5 \mu\text{m}$) einem Wellenlängenunterschied von $\Delta\lambda = 2.6 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}$ entspricht. Inelastische Messungen würden damit eine Energieauflösung von 3 GHz erreichen. Diese Obergrenze, die durch das Gitter gegeben wird, kann natürlich nur erreicht werden, wenn der übrige Aufbau die entsprechende Winkelauflösung erreicht.

4.2.2 Begrenzung der Winkelauflösung durch den Spalt

Die nötige Winkelauflösung ist abhängig von der Wellenlänge; setzt man $0.5 \mu\text{m}$ ein, wird $\Delta\theta \approx 1 \cdot 10^{-5}$. Bei einer Brennweite von 1 m müssen die Spalte dazu auf die kleinste praktikable Größe von $10 \mu\text{m}$ zugekehrt werden. Diese Auflösung wird allerdings mit geringen Intensitäten und sehr langen Meßzeiten erkauft. Durch die endliche Ausdehnung des Streuvolumens und durch die Beugung an der Streuoptik, kann das Streulicht nicht auf wenige Mikrometer fokussiert werden, so daß der Spalt einen Teil des Lichts abschneidet. Für Spalte schmaler als $500 \mu\text{m}$ sinkt dadurch die Intensität proportional zur Spaltbreite. Gleichzeitig wird ein Wellenlängenband aus dem Spektrum des Streulichts herausgeschnitten, das proportional zur Spaltbreite ist. Dadurch hängt insgesamt die detektierte Intensität quadratisch mit der Spaltbreite zusammen. Eine Messung der Auflösungsfunktion für verschiedene Spaltbreiten, die diesen Zusammenhang illustriert, findet sich in [12].

Bei Spaltbreiten $< 30 \mu\text{m}$ gilt dieser Zusammenhang nicht mehr, da durch Beugung am Spalt Licht aus dem ursprünglichen Kegel herausbeugt wird und nicht mehr auf den Spiegel trifft. Messungen bei $10 \mu\text{m}$ werden dadurch sehr langwierig, während im Vergleich bei $20 \mu\text{m}$ noch weit mehr als die erwartete vierfache Intensität detektiert werden kann. Eine weitere Steigerung der Auflösung eines Gitterspektrometers wäre letztlich nur bei größerer Brennweite der Hohlspiegel möglich. Diese bestimmt daher die maximale Auflösung und alle anderen Teile des Spektrometers einschließlich der Liniendichte orientieren sich daran.

4.2.3 Einfluß der Beugung

Auch wenn aus der Geometrie des Instruments die nötige Winkelgenauigkeit zur Verfügung steht, müssen die Hohlspiegel in der Lage sein, diese aufzulösen. Schließlich wirken auch die Spiegel wie ein Einfachspalt der Breite $b = 10 \text{ cm}$. Das für das Rayleighkriterium wichtige, erste Minimum des Beugungsmusters befindet sich bei $\theta_1 = \pm\lambda/b$, für grünes Licht also bei $\theta_1 = \pm 5 \cdot 10^{-6}$. Die Auflösung der Spiegel reicht also für die gegebene Brennweite und Spaltbreite gerade aus. Die Seitenlänge der Elemente innerhalb des Monochromators darf nicht kleiner sein als 10 cm, damit die Auflösung des Gesamtinstruments dadurch nicht verschlechtert wird. Bei einer Spalteinstellung von $10 \mu\text{m}$ ist die Beugung an der Spiegelapertur das bestimmende Element für die Form der Auflösung.

4.2.4 Doppelmonochromator

Bei gleicher Brennweite läßt sich die Auflösung noch einmal dadurch verbessern, daß man die Auflösungsfunktion mit sich selbst multipliziert, indem man zwei Monochromatoren additiv hintereinanderschaltet. Abbildung 4.3 zeigt die Auflösung, die mit einem Monochromator allein bei $20 \mu\text{m}$ Spaltbreite erreichbar ist, im Vergleich zu einem Doppelmonochromator bei gleicher Spalteinstellung. Der Effekt ist nicht besonders stark und wäre eigentlich nicht den großen Aufwand wert, wenn damit nicht zusätzlich eine starke Verbesserung des Kontrasts einherginge.

Die Wellenlängen, die nicht zum Detektor geleitet, sondern vom Monochromator abgeblockt werden, können von der mattschwarzen Innenlackierung des Gehäuses nicht

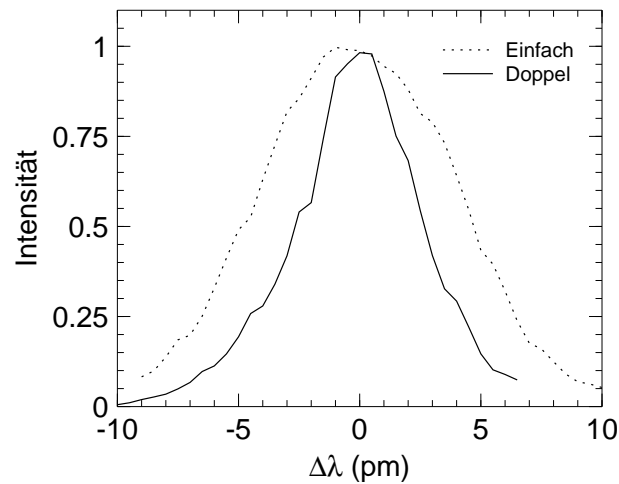


Abbildung 4.3: Auflösung eines Gitterspektrometers: Vergleich der Auflösung von Einfach- und Doppelmonochromator bei einer Spaltbreite von $20\ \mu\text{m}$ bei allen Spalten.

vollständig absorbiert werden. Ein Teil wird gestreut und kann durch den Austrittspalt das Gehäuse verlassen. Durch einen zweiten Monochromator wird dieser Untergrund wirkungsvoll unterdrückt, da sich das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis des Doppelmonochromators im Vergleich zu einem einzelnen quadriert. Nach Herstellerangaben wird der Untergrund bei einer Einstellung der Durchlaßwellenlänge $300\ \text{GHz}$ von einer intensiven monochromatischen Linie um den Faktor 10^{14} unterdrückt. Für inelastische Messungen mit einer starken elastischen Komponente ist diese Eigenschaft des Doppelmonochromators wesentlich wichtiger als die Verbesserung der Auflösung, weswegen bei den eigentlichen Messungen die Zwischenspalte auf die doppelte Breite von Eintritts- und Austrittsspalt eingestellt waren. Damit wird die Auflösung allein durch letztere bestimmt, während erstere nur für die Streulichtunterdrückung sorgen und nicht mit der gleichen Präzision justiert sein müssen.

4.2.5 Mechanische Reproduzierbarkeit

Alle optischen Elemente des Spektrometers sind der minimalen Spaltbreite und der sich daraus ergebenden Auflösung bei $1\ \text{m}$ Brennweite angepaßt. Die Winkelgenauigkeit der optischen Elemente erfordert allerdings auch eine mechanische Halterung, die diese Präzision gewährleisten kann. Dazu gehört sowohl die Stabilität gegenüber Kräften, die auf das Spektrometer wirken, als auch die Dämpfung von Schwingungen, die durch die Bewegung der Gitter durch die Schrittmotoren unvermeidlich entstehen und die nicht an die Spiegel weitergeleitet werden dürfen.

Der Rahmen aus massivem Gußeisen erfüllt beide Forderungen. Durch die Gußtechnik entstehen kaum Spannungen im Material. Die empfindlichen Aufhängungen der Spiegel und Spalte werden vom gleichen Rahmen gehalten: Es gibt keine Verschraubung, die sich verschieben könnte. Schon allein das Gewicht sorgt für Unempfindlichkeit gegenüber Schwingungen. Die Aufhängung der Spiegel erlaubt eine Justage über Feingewindeschrauben, die hinter den Anforderungen des Geräts leider zurückbleiben. Da allerdings die

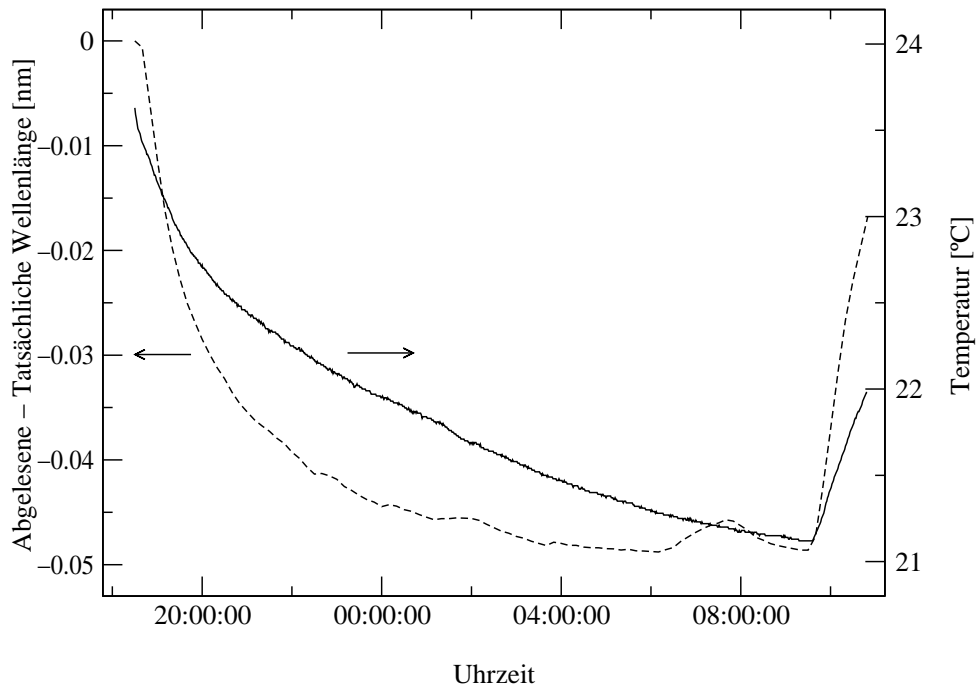


Abbildung 4.4: Verschiebung des Nullpunkts des Gittermonochromators mit der Raumtemperatur. Zur Messung der Verschiebung wurde die Wellenlänge eines temperaturstabilisierten Nd:YAG-Lasers über eine Nacht im Abstand von 10 Minuten bestimmt.

meisten Justageschritte schon vor der Auslieferung des Geräts gemacht werden, bleibt nur eine geringfügige Feinjustage am Aufstellungsort selbst, die allerdings durch die zu groben Schrauben erschwert wird. Da die thermische Ausdehnung des Gehäusematerials schon bei geringfügigen Raumtemperaturänderungen ebenfalls zu Verschiebungen in der Größenordnung der geforderten Genauigkeit führt, ist auch die Langzeitstabilität ein Problem.

Natürlich muß auch die Ansteuerung der Gitter mit der nötigen Präzision und Reproduzierbarkeit möglich sein. Die Mechanik ist so ausgelegt, daß ein Schritt des Schrittmotors eine Änderung der Wellenlänge um 0.5 pm bewirkt, bei einer maximalen Auflösung im Grünen von $\Delta\lambda = \lambda m N = 1$ pm ist auch dieser Aspekt des Instruments auf die anderen Elemente abgestimmt.

4.3 Verbesserung der Reproduzierbarkeit

4.3.1 Temperaturempfindlichkeit des Instruments

Insgesamt ist das U 1000 eine gute Wahl, um damit Lichtstreuung an zähen Flüssigkeiten zu betreiben: Alle Komponenten sind gut aufeinander abgestimmt, und durch die durchdachte Gesamtkonstruktion sollte es möglich sein, routinemäßig die maximale Auflösung zu erreichen. Doch zum stabilen Betrieb waren noch einige Verbesserungen an vom Hersteller gelieferten Gerät nötig, die im Folgenden beschrieben werden.

Die ersten Testmessungen offenbarten eine langsame Drift der Wellenlängenskala des

Instruments, die mit der Raumtemperatur korrelierte. Durch wiederholte Messung der abgeschwächten Laserlinie in Abständen von 10 Minuten läßt sich diese Drift quantifizieren, da der verwendete Nd:YAG-Laser elektronisch temperaturstabilisiert ist und die Wellenlänge unabhängig von der Raumtemperatur ist. Abbildung 4.4 zeigt diese Drift im Vergleich zur Raumtemperatur über eine Nacht, die abgelesene Wellenlänge verringerte sich um etwa 50 pm, während die Temperatur sich um 2.5 °C sank. Dramatische Änderungen sowohl in der Temperatur als auch im Nullpunkt des Instruments ergeben sich durch die Anwesenheit der Experimentatoren.

Durch die geringere Größe des Gitter nach einer Temperaturabsenkung würde die abgelesene Wellenlänge größer ausfallen, da die Liniendichte dadurch größer wird. Viel empfindlicher ist allerdings die Aufhängung der Gitter oder der Spiegel, denn typische Wärmeausdehnungskoeffizienten haben die gleiche Größenordnung wie die erforderlichen Winkelgenauigkeit von 10^{-5} . Wie empfindlich das Instrument auf kleine Störungen reagiert, zeigt eine Beobachtung während des Justierens: Das Gewicht der hinteren Abdeckung reicht aus, um die Einstellung zunichte zu machen. Die hintere Abdeckung muß bei der Justage auf dem Gerät liegen und somit die gleiche Kraft auf das Instrument ausüben, damit die Justage gelingt, oder komplett entfernt bleiben.

Dieses Beispiel zeigt, daß der Kauf eines gut durchdachten kommerziellen Instruments nicht ausreicht, um an den Grenzen der Leistungsfähigkeit eines Gitterspektrometers zu arbeiten. Zur Aufnahme des Routinebetriebs waren daher noch einige zusätzliche Maßnahmen nötig, die im folgenden beschrieben werden.

4.3.2 Isolierung und Temperaturregelung

Die verwendete Raumklimaanlage kann nicht für die nötige 0.1 K Temperaturkonstanz sorgen: Durch die großen Fenster heizt sich das Labor am Tage stark auf und kühlt nachts wieder ab. Auch eine größere Klimaanlage könnte diese Situation nur geringfügig verbessern, denn wie der steile Anstieg der Temperatur in Abbildung 4.4 am Morgen zeigt, ist der Einfluß der Personen im Labor nicht vernachlässigbar.

Wir entschlossen uns daher zur Wärmeisolierung und Regelung der Temperatur des Instruments. Eine Holzkiste aus 10 mm dicken Tischlerplatten umhüllt dazu das Spektrometer einschließlich des Periskops und des Detektors. Diese Kiste haben wir mit einer Isolierschicht aus einer doppelten Lage Hartschaumplatten ausgekleidet, für die der Hersteller einen Wärmewiderstand von $0.7 \text{ W/m}^2\text{K}$ angibt. Dadurch wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung auf insgesamt $< 5 \text{ W/K}$ reduziert. Die einzigen Öffnungen der Kiste sind für die drei Füße des Spektrometers und den Eintritt des kollimierten Streulichts vorgesehen. Das Instrument steht dabei auf Füßen mit einer Hartgummieinlage von etwa 10 mm, die sowohl zur Wärmeisolierung gegenüber dem Stahl Tisch als auch zum Ausgleich von geringfügigen Längenausdehnungen dient. Vor der Eintrittsöffnung verhindert ein weiteres Kästchen, daß Raumlicht oder Zugluft zum Spektrometer gelangen kann.

Viele Gitterspektrometer werden durch eine Heizung auf einer konstanten Temperatur oberhalb der Raumtemperatur gehalten. Leider erschwert diese Vorgehensweise die Justage des Instruments erheblich: Jeder Eingriff in das Instrument bedeutet Abkühlung und Zwangspause. Wir entschlossen uns daher zu einer Regelung der Temperatur des Instruments auf eine feste Temperatur im Bereich der auftretenden Raumtemperaturen, da so

kleine Änderungen am Instrument möglich bleiben, wie zum Beispiel eine Veränderung der Spaltbreite. Dazu ist neben einer Heizung auch eine Kühlung erforderlich. Ein Kupferrohr, in Schleifen auf etwa 1.5 m^2 Kupferblech aufgeschraubt, wird von Kühlwasser mit einer Temperatur zwischen 10 und 15 °C durchflossen. Ein geregeltes Heizelement und ein Ventilator sorgen für eine Lufttemperatur innerhalb der Isolation von 21 °C mit einer Genauigkeit $< 0.1\text{ K}$, auch wenn die Außentemperatur um mehr als 5 K schwankt. Das Instrument wird ausschließlich über die Konvektion innerhalb der Isolierung temperiert, wodurch die üblichen täglichen und jahreszeitlichen Schwankungen in der Kühlwassertemperatur sich nicht auf das Spektrometer auswirken. Durch die Isolierung und Temperierung gelang es, die Verschiebung der Wellenlängenskala aufgrund Temperaturschwankungen auf weniger als 5 pm zu reduzieren.

4.3.3 Langzeitstabilität der Justage

Da sich die Aufhängungen aller Spiegel bei Temperaturänderungen verziehen, wird nicht nur die Reproduzierbarkeit der Wellenlängen beeinflusst: In jedem Monochromator wird der Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt abgebildet, was in vertikaler Richtung mit $< 10\text{ }\mu\text{m}$ Genauigkeit geschehen muß. Da auch durch Verdrehen des Gitters die Abbildung in dieser Richtung beeinflusst wird, kann eine Veränderung in den Spiegelaufhängungen dadurch ausgeglichen werden. Das führt allerdings zu einer Verschiebung des Wellenlängenskala des Monochromators. Diese Vorgehensweise funktioniert prinzipiell nur für einen der beiden Monochromatoren, da beide Gitter auf einer gemeinsamen Achse montiert sind, so daß wenigstens ein Spiegel noch zusätzlich verstellt werden muß. Aber auch bei der Abbildung von einem Zwischenspalte auf den nächsten muß ein Spiegel aus einer Meter Entfernung auf den Spalt treffen, wodurch die Justage des Zwischenspiegels genauso empfindlich ist, wie die der übrigen Spiegel. Die empfindlichen Freiheitsgrade sind somit die Gitterdrehung, eine vertikale Drehung des Zwischenspiegels und des letzten Spiegels, der das Licht auf den Austrittsspalt fokussiert.

Um die Effekte für eine quantitative Messung zu trennen, ist das Spektrometer für die Daten in Abbildung 4.4 mit nur einem Monochromator betrieben worden. Die Spalte des zweiten Monochromators waren weit geöffnet, so daß alles Licht den zweiten Monochromator passieren konnte. Im Betrieb als Doppelmonochromator sind die Abbildungen zwischen dem 2. und 3., sowie dem 3. und 4. Spalt ebenso empfindlich wie die in dieser Messung festgestellte Verschiebung in der Abbildung vom 1. auf den 2. Spalt. Trifft das Licht aus dem Austrittsspalt des ersten Monochromators nicht auf den Eintrittsspalt des zweiten Monochromators, geht Intensität verloren. Eine Fehljustage im zweiten Monochromator führt wie im ersten zu einer Veränderung der Wellenlängenskala. Da die Durchlaßwellenlänge allerdings für beide Monochromatoren identisch sein muß, führt ein Verlust dieser Synchronität ebenfalls zu einer geringeren Intensität.

Beide Einstellungen werden über ein Kippen der Spiegel um die horizontale Achse erreicht, die genaue Justageprozedur ist in [12] beschrieben. Da die Justage der Spiegel wegen der groben Stellschrauben schon außerhalb der Kiste sehr schwierig ist, sorgen Gleichstrommotoren mit Vorsatzgetrieben großer Übersetzung für die nötige Präzision der Einstellung auch bei geschlossener Kiste. Es zeigte sich aber, daß durch die Temperaturregelung auch nach Monaten keine Neujustage nötig wurde.

Die mechanische Drift durch Temperaturänderungen von wenigen Kelvin ist dabei völlig reversibel: So sank nach einem Ausfall des Heizelements die Temperatur innerhalb der Isolation unter 15° . Dennoch war nach der Reparatur des Elements keine Neujustage der Spiegel nötig.

4.3.4 Restliche Ungenauigkeit in der Mechanik

Die Temperaturstabilisierung genügt, um die Reproduzierbarkeit der Wellenlängenskala um eine Größenordnung zu verbessern, doch eine Restungenauigkeit bleibt, die sich nicht mit der Temperatur erklären läßt, da die Temperaturkonstanz durch die Isolierung und Regelung um mehr als eine Größenordnung besser geworden ist. Bei den eigentlichen Messungen waren die Zwischenspalte immer doppelt so weit geöffnet wie Eintritts- und Austrittsspalt, dadurch fällt die leichte Restdrift bei der Abbildung der Zwischenspalte und der Synchronität nicht mehr ins Gewicht. Eine leichte Verschiebung führt also nicht zu Intensitätsverlust, nur die Abbildung zwischen Eintrittsspalt des ersten und Austrittsspalt des zweiten Monochromators ist entscheidend in diesem Fall.

Übrig bleibt die leichte Verschiebung der Wellenlängenskala von einigen Pikometern. Beobachtet man die Drift über mehrere Stunden, lassen sich zwei Zeitskalen unterscheiden. Zum einen gibt es plötzliche Sprünge von wenigen Pikometern, zum anderen eine langsame Drift auf der Zeitskala von 1 pm/h, die nach wenigen Stunden auf einen Wert konvergiert. Die plötzlichen Sprünge lassen sich als Störungen von außen identifizieren; Erschütterungen durch Schritte der Experimentatoren stören dabei ebenso wie die Baumaschinen einer Großbaustelle in unmittelbarer Nähe. Die Inbetriebnahme der Luftfederung des optischen Tisches genügte, um solche Störungen zu unterdrücken, so daß nur noch die winzige Restdrift übrigblieb, die ihre Ursache im Warmlaufen des Lasers oder der Temperierung des Monochromators nach dem kurzzeitigem Öffnen der Isolierung hat.

4.4 Detektorauswahl für das Gitterspektrometer

Für Ramanmessungen erscheint die Avalanche-Photodiode wegen der hohen Quanteneffizienz und der Unempfindlichkeit gegenüber zu hoher Intensität besonders geeignet, denn so ist es gefahrlos möglich auch ein schwaches inelastisches Signal in der Nähe der elastischen Linie zu messen. Das Modell EG&G CD 2255 mit einer Vorsatzoptik vor J. Sandercock, das auch am Fabry-Perot-Interferometer eingesetzt wird, ist dabei besonders einfach zu handhaben; die gesamte Ansteuerelektronik ist gekapselt und liefert direkt TTL-kompatible Pulse. Leider ist es nicht möglich den gesamten Öffnungswinkel des Spektrometers auf die empfindliche Fläche des Detektors zu bringen. Um Spaltbreiten bis zu 1 mm auf den $100\ \mu\text{m}$ breiten Detektor zu fokussieren, wäre eine Apertur von 0.8 nötig, aber auch wenn man die nutzbare Spaltbreite auf $300\ \mu\text{m}$ beschränkt, reicht die Apertur nicht aus, die die integrierte Optik des Detektors bietet.

Durch die höhere Quantenausbeute im Vergleich zu einem Photomultiplier wären diese Verluste akzeptabel, doch die Effizienz der gelieferten Photodiode entsprach nicht den Erwartungen und Spezifikationen. Ein Photomultiplier als Ersatz konnte die Intensitätsprobleme beseitigen. Das Modell H6240 der Firma Hamamatsu bietet ebenfalls eine in-

tegrierte Elektronik, in der alle nötigen Hochspannungen erzeugt werden und die einen TTL-kompatiblen Puls liefert, der direkt mit der Zähl elektronik verbunden werden kann.

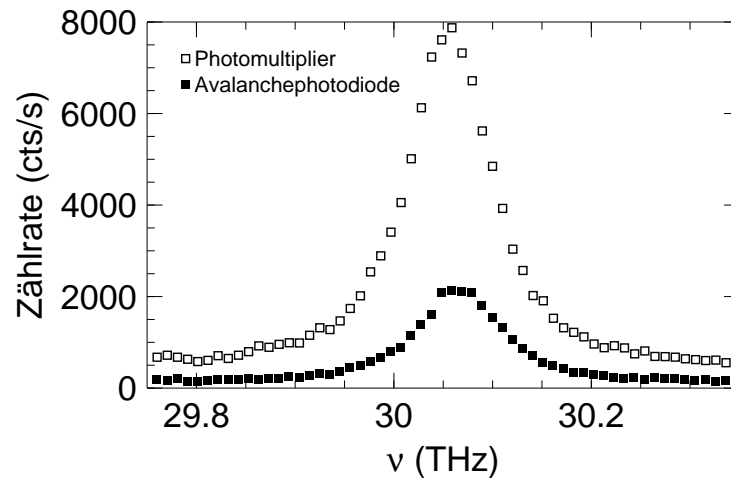


Abbildung 4.5: Messung einer Ramanlinie in n-Nonylbenzol mit der Avalanche-photodiode und dem Photomultiplier im Vergleich.

Durch die große empfindliche Fläche von 12x30 mm ist keine zusätzliche abbildende Optik nötig, der Detektor kann direkt an das Spektrometer geflanscht werden. Der Photomultiplier läßt sich im Abstand von weniger als 30 mm vor dem Spalt montieren, wodurch der gesamte Raumwinkel erfaßt wird, was allein schon die Zählrate verdoppelt. Die Dunkelzählrate bei Raumtemperatur des Photomultipliers beträgt mit 3.7 counts/s etwas mehr als die 1.1 counts/s der Photodiode. Wird aber mit einem eigens gebauten Peltierkühler die Detektortemperatur auf 12 °C geregelt, sinkt die Dunkelzählrate auf ebenfalls 1.1 counts/s. Die abgeführte Wärme wird dabei an einen wassergekühlten Kupferblock abgegeben, der vom selben Wasserkreislauf versorgt wird, der auch das Spektrometer kühlt.

Um den Photomultiplier vor zu viel Licht zu schützen, haben wir vor den Eingang des Spektrometers eine Klappe montiert, die über einen Hubmagnet geöffnet wird. Steigt die Photonenzahl über eine einstellbare Schwelle, schaltet die in Abbildung 4.6 der Magnet abgeschaltet, und ein Gewicht schließt die Klappe. Eine zusätzliche Computeransteuerung ermöglicht dabei auch eine Auslösung durch das Steuerprogramm. Dadurch ist es möglich den Detektor gezielt zu schützen, wenn das Spektrometer über die elastische Linie fährt.

Die Ausbeute an detektierten Photonen steigt durch Einsatz des Photomultipliers im Vergleich zur Photodiode um den Faktor 3.5. Abbildung 4.5 zeigt die Messung einer Ramanlinie mit beiden Detektoren bei ansonsten identischem Aufbau.

4.5 Messung und Auswertung der Spektren

4.5.1 Durchführung einer Messung am Ramanspektrometer

Das Ramanspektrometer und das Fabry-Perot-Interferometer ergänzen sich gegenseitig und decken gemeinsam einen breiten Energiebereich von mehr als 4 Dekaden ab. Dabei ist

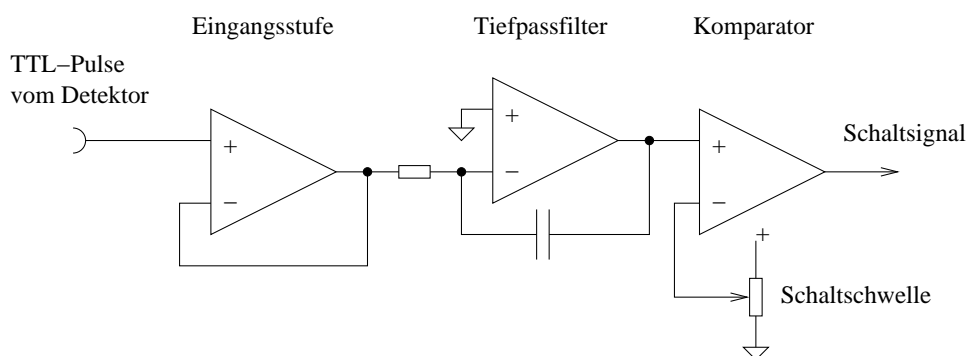


Abbildung 4.6: Eine einfache Anlogschaltung schützt den Photomultiplier vor zu viel Licht: Die Eingangsstufe entkoppelt den Eingang vom nachfolgenden Tiefpaßfilter mit einer Zeitkonstante von einigen hundert Millisekunden, der aus dem einzelnen Pulsen mit einer festen Länge von 30 ns ein analoges Signal macht, das proportional zur Pulsdichte ist. Überschreitet dieses Signal eine einstellbare Schwelle, schaltet ein Hubmagnet aus, wodurch eine Klappe den Eingang des Spektrometers verschließt.

mit dem Interferometer ein maximaler Energieübertrag von 200 GHz gut erreichbar. Das Gitterspektrometer erreicht zwar eine Halbwertsbreite von minimal 3 GHz, doch damit selbst ein starkes inelastisches Signal in der Flanke der viel stärkeren elastischen Linie detektiert werden kann, reicht ein Energieunterschied von einer Halbwertsbreite nicht aus. Dazu ist ein Unterschied von über 5 bis 10 Halbwertsbreiten nötig. Zudem wird die maximale Auflösung des Gitterspektrometers mit starken Intensitätsverlusten durch Beugung am nur $10\ \mu\text{m}$ breiten Spalt erkauft. Da das Interferometer bei gleicher Auflösung konstruktionsbedingt mehr Licht als ein Gitterspektrometer durchläßt, lohnt es sich nicht, die Spalte auf weniger als $20\ \mu\text{m}$ Breite einzustellen. Bei dieser Einstellung beträgt die Halbwertsbreite etwa 6 GHz und inelastische Messungen sind typischerweise ab 30–50 GHz möglich. Durch Vergleich von Messungen mit unterschiedlicher Auflösung ist es dabei möglich diese Abschneideenergie abzuschätzen.

Nach oben wird der Meßbereich nicht vom Instrument begrenzt, sondern durch die zur Verfügung stehende Intensität. Die uns interessierende kollektive Dynamik in der Probe spielt sich allerdings bei Energien von $< 10\ \text{THz}$ ab, was nur einen kleinen Teil der einstellbaren Durchlaßwellenlängen benutzt. Trotzdem überdeckt der Bereich von 30 GHz bis 10 THz mehr als 2 Dekaden. Daher ist es nicht sinnvoll, den kompletten Meßbereich in einer einzigen linearen Messung zu erfassen. Die Unterteilung in zwei bis drei Bereiche ermöglicht die Messung in kürzerer Zeit, da mit steigender Energie die Dichte der Meßpunkte geringer ausfallen kann. Alle Messungen wurden sowohl für die Stokes als auch die Anti-Stokes-Streuung durchgeführt, damit ergeben sich vier oder sechs zu messende Energiebereiche.

Alle Bereiche wurden mit einer festen Einstellung der Spaltbreite durchgeführt, da eine Variation der Spalte während einer Messung einen Eingriff in das Gerät bedeutet, wodurch neben der Veränderung der Temperatur auch Stöße gegen die Mechanik schwer vermeidbar sind.

Die Meßzeit bei einer Spaltbreite von $50\ \mu\text{m}$ beträgt 1–2 h pro Temperatur, wobei an

jedem Meßpunkt 0.5-2 s gezählt wird. Die gemeinsame Steuerung des Spektrometers und der Probenumgebung durch das Steuerprogramm ermöglicht auch längere unbeaufsichtigte Meßreihen mit mehreren Temperaturen über Nacht, was wegen der Empfindlichkeit des Instruments zu besser reproduzierbaren Ergebnissen führt.

4.5.2 Auswertung der Rohspektren

Durch den Vergleich von Stokes und Anti-Stokes-Streuung ergibt sich eine zusätzliche Möglichkeit die Qualität der Daten zu überprüfen. Die Intensität des Streulichts hängt dabei von der Temperatur ab und ergibt sich aus

$$\frac{1}{\nu(n(\nu) + 1)}, \text{ für Stokes-Streuung und} \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{\nu n(\nu)}, \text{ für Anti-Stokes-Streuung.} \quad (4.6)$$

wobei $n(\nu)$ der Bosefaktor ist:

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (4.7)$$

Nach Abzug der Dunkelzählrate und Division durch die Temperaturabhängigkeit sollten sich die Spektren exakt aufeinander klappen lassen. Falls dem nicht so ist, kommen mehrere Ursachen dafür in Frage. Durch die lichtundurchlässige Isolierung des Instruments ist Licht, das nicht direkt aus der Probe kommt, als Störquelle ausgeschlossen. So bleiben als mögliche Ursachen für Störungen der Laser, die Probe selbst oder das Spektrometer.

Der Argonionenlaser kann durch das Prisma und das Etalon im Resonator nur in einer Längsmode anschwingen, da nur dieses Licht verstärkt wird. Trotzdem werden im Lasermedium auch spontan Photonen erzeugt, die aus den anderen möglichen Übergängen des angeregten Argonions entstehen. Da sich Prisma und Etalon gegenüber vom Auskoppelspiegel befinden, kann Licht dieser Linien den Laser verlassen und wird auf dem Weg aus dem Medium noch verstärkt. Diese Plasmalinien tauchen durch die elastische Streuung in der Probe auch in den gemessenen Daten als scharfe Linien auf, jedoch nur entweder auf der Stokes- oder Anti-Stokes-Seite des Spektrums. Die Intensität ist dabei so schwach, daß die inelastische Intensität des Streuers auch deutlich höher liegen kann und die Linien verdeckt. Intensive Plasmalinien im Spektrum deuten daher meist auf zusätzliche Reflexionen des Primärstrahles an Küvette, Fenster oder Probenhalter hin, was sich durch sorgfältige Justage vermeiden läßt.

Je nach Probe kann es auch zu zusätzlicher Intensität durch Fluoreszenz in der Probe kommen. Dabei wird das Licht aus dem Laser absorbiert und bei längerer Wellenlänge sehr breitbandig wieder emittiert. Das Fluoreszenzlicht überdeckt dabei das meßbare Spektrum, das langwelliger ist als der Primärstrahl. Je nach Stärke ist es selbst mit bloßem Auge als orangenes Leuchten entlang des Primärstrahls in der Probe zu erkennen. Der Einfluß im Meßbereich ist gering, führt aber zu einem breitbandigen Untergrund auf der Stokes-Seite des Spektrums. Bei den Proben, die hier vorgestellt werden, war die Fluoreszenz vernachlässigbar.

Letztlich kann auch das Spektrometer selbst für Diskrepanzen zwischen Stokes- und Anti-Stokes-Streuung verantwortlich sein. Eine leichte Verschiebung des Nullpunkts der

Wellenlängenskala bleibt als einziger Effekt einer mechanischen Instabilität, da durch die doppelt so weit geöffneten Zwischenspalte minimale Veränderungen in den Spiegelaufhängungen nicht zu Intensitätsverlust führen. Aus diesem Grund ist es nötig, den Nullpunkt jedes Spektrums neu zu bestimmen. Selbst bei 50 GHz ist eine Verschiebung des Nullpunkts um 1 pm noch deutlich im Unterschied zwischen Stokes- und Anti-Stokes-Seite zu erkennen. Die offensichtliche Lösung, die Position des Nullpunkts aus der elastischen Linie zu bestimmen schlägt fehl: Zum einen muß die Laserleistung um mehrere Größenordnungen abgeschwächt werden, was nur durch Graufilter im Primärstrahl machbar ist, die auch die Strahlposition verändern. Zum anderen ist die elastische Linie sehr anfällig für Kontamination aus Reflexionen an Küvette und Fenstern. Die Vorgehensweise, aus der Verschiebung des Nullpunkts und dem Vergleich des inelastischen Signals von Stokes- und Antistokesseite die Wellenlängenskala zu bestimmen, ist dagegen zuverlässiger und ermöglicht den Nullpunkt auf ± 1 pm zu bestimmen. Bei aufgepumpter Luftfederung des Tisches und temperiertem Laser und Spektrometer bleibt dieser Nullpunkt erhalten; aber schon eine geringe Erschütterung des Instruments reicht aus, um die Wellenlängenskala um einige Pikometer zu verändern.

Nach der Bestimmung des Nullpunkts und Zusammenfassen der Teilspektren läßt sich die Statistik durch Addition der durch (4.5) und (4.6) dividierten Stokes- und Anti-Stokes-Seite verbessern. Es entsteht ein Spektrum, das etwas mehr als zwei Größenordnungen überdeckt und auch auf einer logarithmischen Energieskala ausreichende Punktdichte besitzt.

4.6 Zusammenfassung

Die Auflösung eines Gitterspektrometers ist letztendlich durch die maximale Anzahl der beleuchteten Linien begrenzt, und damit durch die maximale Anzahl von interferierenden Teilstrahlen. Die obere Grenze wird aber durch eine Reihe weiterer Faktoren bestimmt: Die mechanische Konstruktion muß präzise genug arbeiten, damit eine reproduzierbare Abbildung von der Größenordnung der Spaltbreite stattfinden kann, was aber von einer Konstruktion wie die des U1000 erreicht werden kann. Der optische Apparat, der das Licht von Spalt parallelisiert und auf die Gitter bringt, hat ebenfalls eine begrenzte Auflösung. Sind diese zu gering, verwischen Beugungseffekte das Bild des Eintritts- am Austrittsspalt und senken dadurch die Wellenlängenauflösung des Gesamtinstruments. Nur durch eine größere Bauweise, insbesondere mit längeren Brennweiten ließe sich hier noch mehr erreichen als bei dem gut optimierten Modell U1000, doch wären bei einigen Metern die Grenzen der praktischen Ausführung ebenfalls erreicht.

Letztlich stellt eine Brennweite von 1 m schon die Obergrenze für ein handhabbares Instrument dar. Größere Instrumente erfordern wesentlich mehr Pflege und ständige Justage, während die erzielten Verbesserungen klein bleiben im Vergleich zur notwendigen Auflösung, die für die Messung der breitbandigen Anregungen in einer zähen Flüssigkeit nötig sind. Doch auch das U1000 läßt sich nicht ohne zusätzliche Maßnahmen im Routinebetrieb an der Grenze der Auflösung betreiben. Durch eine thermische Isolation und aktive Temperaturkontrolle konnten wir die Stabilität des System so weit erhöhen, daß keine Verschiebung der Wellenlängenskala im ungestörten Betrieb auftraten. Durch

die Verdoppelung der Spaltbreite der mittleren Spalte im Vergleich zu Ein- und Austrittsspalt bleibt nur diese Verschiebung im Falle einer Störung übrig, was jedoch in der Auswertung problemlos ausgeglichen werden kann. Somit ist das thermisch stabilisierte U1000 ein Instrument, das über Monate ohne Justage im Routinebetrieb arbeiten kann, und so einfach und schnell Meßreihen in guter Qualität ermöglicht.

Kapitel 5

Das Fabry-Perot-Interferometer

5.1 Einführung

5.1.1 Höhere Auflösung der Vielstrahlinterferenz

Die Vielstrahlinterferenz, auf der das Gitterspektrometer beruht, läßt sich auch auf anderem Wege erreichen: Montiert man zwei teilverspiegelte Spiegel exakt parallel zueinander, so wird der Lichtstrahl mehrfach in diesem Zwischenraum reflektiert. Mit jeder Reflexion gelangt ein Teil des Lichts über die Anordnung wieder hinaus und die Teilstrahlen interferieren hinter dem Resonator. Stimmt nun die Phase des austretenden Lichts überein, was dann der Fall ist, wenn die Strecke, die das Licht zwischen den Spiegeln zurücklegt, ein Vielfaches der Wellenlänge des einfallenden Lichts ist, ergibt sich aus den einzelnen schwachen Teilstrahlen konstruktive Interferenz. Dadurch wird die gesamte eingestrahlte Intensität durch die Anordnung transmittiert. Stimmt die Phase der Teilstrahlen nicht überein, kommt es zu destruktiver Interferenz und es bleibt hinter den Spiegeln dunkel.

Während im Gitterspektrometer der einfallende Strahl quer zur Wellenfront in Teilstrahlen zerlegt wird, teilt die Anordnung, die auch Etalon genannt wird, die Amplitude des eintreffenden Strahls auf. In beiden Fällen hängt die Auflösung vom erreichbaren Phasenunterschied zwischen den Teilstrahlen ab; doch bei der Aufteilung der Wellenfront schränkt die Größe des Gitters den maximal erreichbaren Phasenunterschied zwischen ersten und letztem Teilstrahl ein. Beim Etalon, das nach den Erfindern auch Fabry-Perot-Interferometer genannt wird, wird durch die Baugröße die Phasenlage zwischen benachbarten Teilstrahlen bestimmt und der auflösungsbestimmende maximale Phasenunterschied ist stattdessen durch die Anzahl der Durchläufe durch das Instrument gegeben, denn sie bestimmen letztlich die Anzahl der interferierenden Teilstrahlen und den maximalen Phasenunterschied. Damit kann bei vergleichbarer Baugröße ein Etalon 2 bis 3 Größenordnungen höhere Auflösung als ein Gitterspektrometer erreichen.

Nicht nur die theoretisch mögliche Auflösung des Gitters setzte dem Ramanspektrometer Grenzen: auch die Beugung am Spalt und an der Spiegelapertur schränken das Instrument ein. Das Fabry-Perot-Interferometer bietet neben der Veränderung der Durchlaßwellenlänge über den Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl auch die Möglichkeit über die optische Weglänge zwischen zwei Reflexionen den Phasenunterschied zwischen benachbarten Teilstrahlen zu verändern. Eine analoge Einstellmöglich-

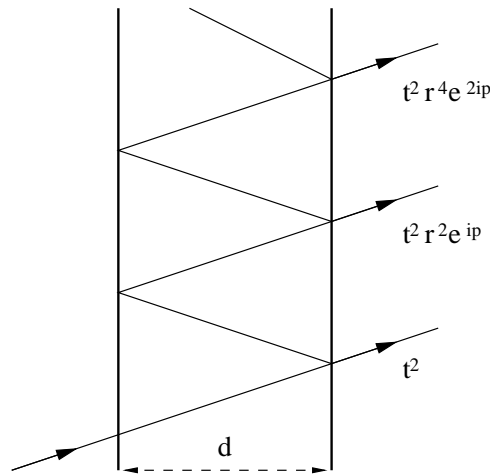


Abbildung 5.1: Verlauf eines Lichtstrahls durch ein Etalon. Die Amplitude des direkten Strahls wird zweimal um den Transmissionskoeffizient geschwächt und an jeder Oberfläche wird der Anteil r der Amplitude reflektiert, weswegen jeder weitere Teilstrahl um den Faktor r^2 schwächer ausfällt.

keit im Gitterspektrometer würde die Veränderung der Gitterdichte bedeuten, was technisch nur schwer realisierbar ist. Die Winkelaufösung muß aber auch bei diesen alternativen Durchstimmöglichkeiten ausreichend bemessen sein: Auch hier bietet das Etalon eine Möglichkeit, die sich mit dem Gitterspektrometer nicht realisieren läßt. Nach (4.3) ist die Abhängigkeit der Durchlaßwellenlänge vom Winkel θ bei $\theta = 0$ und 180° minimal. Beide Winkel sind mit einem Gitterspektrometer nicht erreichbar. Die nächsten Abschnitte zeigen, wie die überlegene Auflösung des Fabry-Perot-Interferometers zustandekommt und in einem Spektrometer genutzt werden kann.

5.1.2 Interferenz durch mehrfache Reflexion

Zwei planparallele Oberflächen im Abstand d reflektieren jeweils den Teil R der auftreffenden Intensität, während der Teil T transmittiert wird. Trifft ein Lichtstrahl, wie in Abbildung 5.1 gezeigt, im Winkel θ auf die Oberflächen, passiert der direkte Strahl zweimal eine Oberfläche und wird damit zweimal um den Transmissionskoeffizienten abgeschwächt. Für alle weiteren Teilstrahlen sinkt die Intensität jeweils um das Quadrat des Reflexionskoeffizienten.

Phasenrichtig aufsummiert ergibt sich das elektrische Feld hinter der Anordnung:

$$E = At^2(1 + r^2 e^{-i\psi} + r^4 e^{-2i\psi} + \dots) = \frac{At^2}{1 - r^2 e^{-i\psi}} \quad (5.1)$$

wobei $r^2 = R$ und $t^2 = T$ die entsprechenden Koeffizienten für die Amplitude sind und ψ der Phasenunterschied zwischen benachbarten Teilstrahlen, der sich durch den Gangunterschied ergibt. Die Intensität ergibt sich durch Quadrierung des Absolutbetrages:

$$I = I_0 \left(\frac{T}{1 - R} \right)^2 \frac{1}{1 + F \sin^2 \frac{\psi}{2}} \quad \text{mit } F = \frac{4R}{(1 - R)^2} \quad (5.2)$$

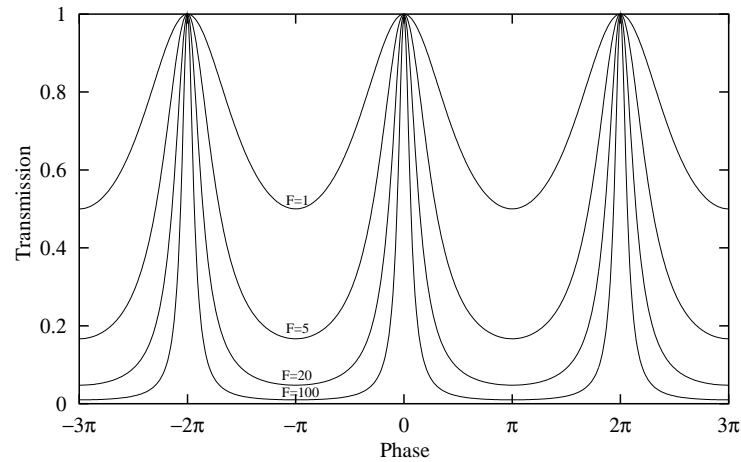


Abbildung 5.2: Transmission eines Etalons in Abhängigkeit von der Phase ϕ für $F = 1, 5, 20$ und 100 , was ein Maß für die Güte der Spiegel ist.

Die Größe F ist ein Maß für die Güte der Spiegel und nimmt mit der Reflexivität zu. Wenn die Oberflächen auch Licht absorbieren, ist $T \neq 1 - R$ und die Transmissionseffizienz $\eta = \frac{T}{1-R}$ wird nicht zu 1, bleibt aber konstant und spielt für die weitere Betrachtung keine entscheidende Rolle.

Abbildung 5.2 zeigt wie diese Transmissionsfunktion aussieht. Die Periodizität des Sinusterm bewirkt vollständige Transmission jeweils bei einem Phasenunterschied von $\psi = 2\pi$. Für jeden anderen Phasenunterschied ist die Transmission umso geringer, je größer die Reflektivität der Oberflächen ist. Ganz auf Null fällt die Transmissionsfunktion für $\psi \neq 2\pi$ aber für endliches F nicht ab.

Der Phasenunterschied ψ setzt sich zusammen aus dem Gangunterschied zwischen den Reflexionen ϕ und dem Phasenunterschied ϵ durch die Reflexion selbst:

$$\psi = \phi + \epsilon \quad (5.3)$$

Im theoretischen Idealfall beträgt der Phasensprung für eine Reflexion π . Damit wäre $\epsilon = 2\pi$ und bedeutungslos; für reale Spiegel hängt ϵ jedoch von der Wellenlänge des Lichts und der Oberflächenbeschaffenheit ab. Auch ist die reflektierende Oberfläche nicht scharf definiert: Dielektrische Spiegel bestehen aus einer Reihe von Schichten unterschiedlicher Brechzahl, weswegen die reflektierende Fläche mehrere Wellenlängen dick ist. Dadurch wird eine Definition von ϵ unmöglich. Da aber die Spiegelabstände und damit ϕ in Fabry-Perot-Interferometern typischerweise größer als mehrere tausend Wellenlängen sind, gilt $\phi \gg \epsilon$ und $\psi \approx \phi$. Im Folgenden wird daher die Phasenunsicherheit ϵ vernachlässigt.

5.2 Das Etalon als Spektrometer

Das Etalon ist nur für Wellenlängen durchlässig, für die die Phasenbeziehung erfüllt ist, und kann als wellenlängenabhängiges Filter auch die Grundlage eines Spektrometers bilden. Zu einem funktionsfähigen Aufbau gehört mindestens eine Linse hinter den Spiegeln,

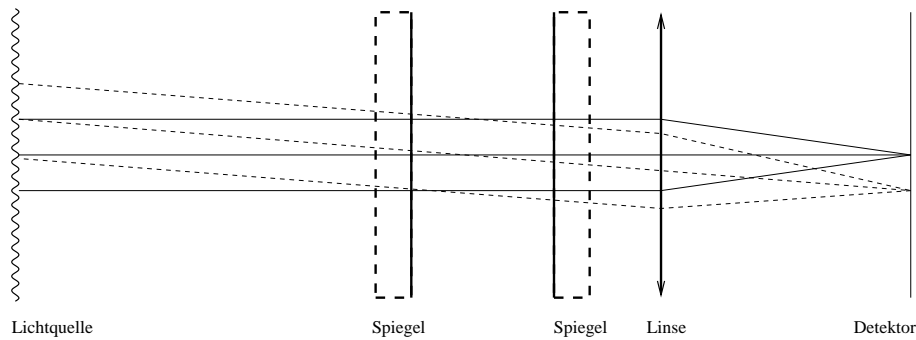


Abbildung 5.3: Einfachster Aufbau eines Spektrometers mit einem Etalon: Nur eine Linse ist nötig, um die einzelnen Teilstrahlen wieder zusammenzuführen. Wenn die Interferenzbedingung erfüllt ist, erscheint eine Stelle in der Brennebene hell, so daß bei monochromatischer Beleuchtung ein Ringsystem (Abb. 5.4) abgebildet wird.

die alle Teilstrahlen, die vom Etalon transmittiert werden, auf einen Punkt phasenrichtig zusammenführt. Nur wenn die Interferenzbedingung $\phi = k2\pi$ ($k \in \mathbb{N}$) erfüllt ist, erscheint eine Stelle in der Brennebene hell. Abbildung 5.3 zeigt ein solches minimales Spektrometer.

Die Phase hängt nicht nur von der Wellenlänge, sondern auch von der Geometrie des Aufbaus ab, wodurch es möglich ist, ein Etalon auf eine bestimmte durchgelassene Wellenlänge einzustellen. Dabei wird die Phase von der optischen Weglänge des Strahls innerhalb des Etalonspalts bestimmt, die vom Winkel θ , dem Abstand d und vom Medium zwischen den reflektierenden Oberflächen abhängt, das in Form des Brechungsindex n eingeht:

$$\phi = 2\pi \frac{2nd \cos \theta}{\lambda} \quad (5.4)$$

Jeder dieser Parameter kann verwendet werden, um die Durchlaßwellenlänge zu verändern und jeder wurde im Laufe der Geschichte des Etalons auch schon angewendet.

5.2.1 Durchstimmen des Winkels θ

In den Anfangstagen dieses Interferometertyps war die präzise Bestimmung der Wellenlängen von atomaren Übergängen die hauptsächliche Anwendung, bei der der Winkel zwischen diskreten Linien vermessen wurde. Wie beim Gitterspektrometer hängt der Winkel über einen Cosinusterm mit der Phase zusammen, und die erreichbare Winkelauflösung des Instruments beschränkt das Auflösungsvermögen des Gesamtinstruments. Doch im Gegensatz zum Gitter erlaubt das Interferometer auch die Veränderung der anderen Parameter, um die Wellenlänge durchzustimmen. Bei sehr kleinen Winkeln hängt die Durchlaßwellenlänge nur noch in quadratischer Ordnung vom Winkel wegen $\cos(\theta) \approx 1 - \theta^2$. Im Vergleich zum Gitterspektrometer, wo es technisch nicht möglich ist sehr kleine Winkel zu verwenden, ist damit bei gleicher Winkelauflösung eine viel größere Phasenauflösung möglich. Anders betrachtet bedeutet dies auch, daß größere Blenden im Vergleich zum Gitterspektrometer möglich sind, durch die mehr Intensität am Detektor bereitsteht.

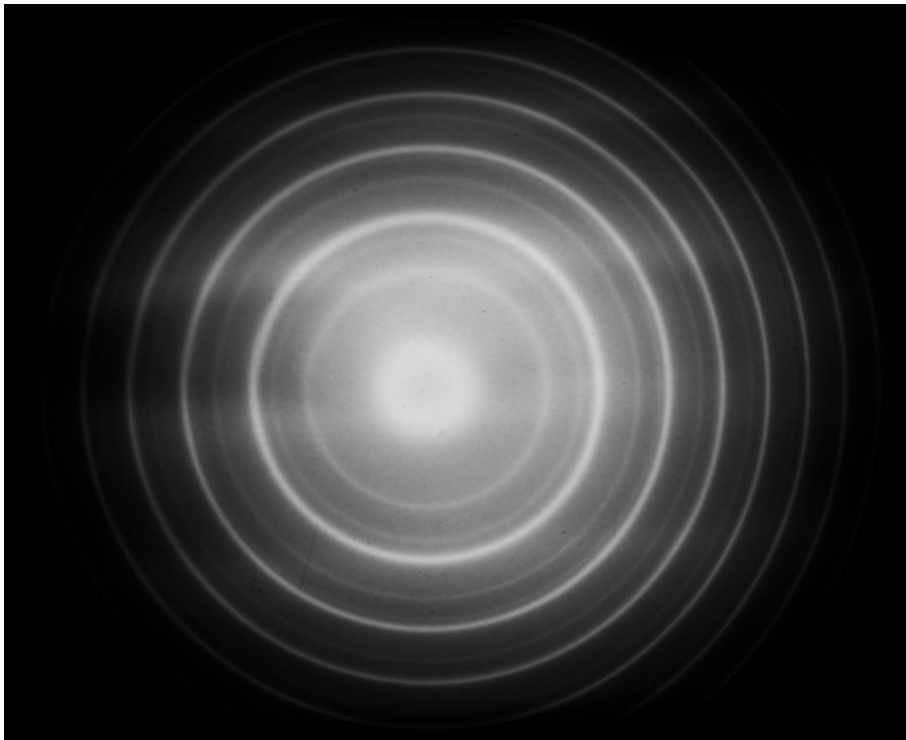


Abbildung 5.4: Ein Blick durch ein Etalon auf eine Leuchtstoffröhre. Das diskrete Spektrum der Röhre wird nur transmittiert, wenn die Transmissionsbedingung erfüllt ist. Eine Kollimation des Lichts vor dem Etalon ist dafür nicht nötig.

5.2.2 Durchstimmen des Brechungsindex

Möchte man den Vorteil der höheren Winkelakzeptanz des Fabry-Perot-Interferometers nutzen, bleiben noch zwei weitere Parameter zur Abstimmung der Wellenlänge. Eine Veränderung des Brechungsindex war vor der Verwendung von Piezoaktuatoren technisch leichter zu realisieren, als die direkte Manipulation des Abstandes.

Da der Brechungsindex durch das Medium zwischen den Platten gegeben ist, läßt sich eine kontinuierliche Variation z.B. über die Dichte des Mediums erreichen, was bei Gasen der Erhöhung des Drucks gleichkommt. Dabei ändert sich der Brechungsindex nur sehr schwach, was eine sehr feine Abstimmung auch mit einfachen Mitteln und ohne bewegte Teile ermöglicht. Dadurch waren über den Gasdruck durchgestimmte Interferometer über Jahrzehnte die gängige Methode zur hochauflösenden Spektroskopie.

Um die Phase stärker zu verschieben, sind allerdings große Druckunterschiede nötig. Damit ist nur ein langsames Durchstimmen möglich. Zusätzlich ist man auf vorherige Messungen der Druckabhängigkeit des Brechungsindex angewiesen. Daher hat die Bedeutung dieser Bauart abgenommen, seit Mechaniken verfügbar sind, die die notwendige Präzision erreichen, um direkt den Abstand der Spiegel zu verändern.

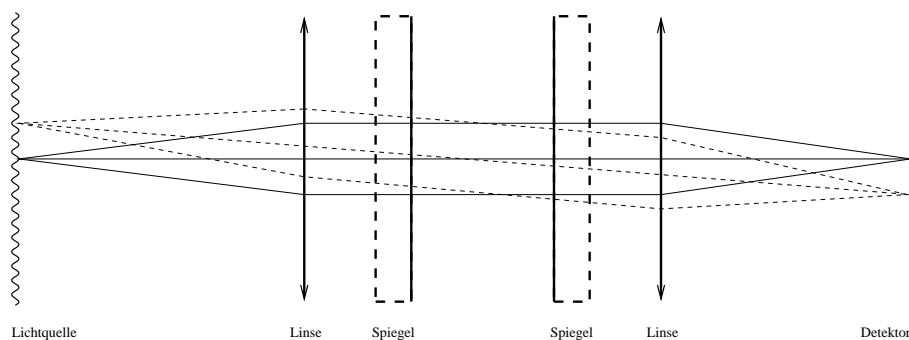


Abbildung 5.5: Grundaufbau eines etalonbasierten Spektrometers: Eine Linse vor dem Etalon hilft auch die Teilstrahlen zu nutzen, die sonst die Apertur verfehlen würden und steigert somit die Intensität am Detektor und den Kontrast des Instruments.

5.2.3 Durchstimmen des Abstandes

Die Anforderungen an die Mechanik zur kontinuierlichen Veränderung des Abstandes sind sehr hoch, da die Parallelität der Spiegel zu jedem Zeitpunkt sichergestellt sein muß. Erst durch die Einführung von Piezokeramiken wurde es möglich, die erforderliche Präzision im Nanometerbereich im Routinebetrieb zu erreichen. Gegenüber den vorherigen Konstruktionen ergeben sich mehrere Vorteile: Der Abstand der Spiegel kann sehr schnell über mehrere Wellenlängen verändert werden, und damit ist der gesamte Bereich der Phasenverschiebung in wenigen Millisekunden zugänglich. Gleichzeitig können die Piezoaktuatoren auch zur Feinjustage des Spiegelwinkels verwendet werden, die über eine angelegte Spannung ohne manuellen Eingriff in das Instrument geschehen kann. Die Veränderung des Abstandes kann über eine kapazitive Messung nachgeprüft werden, wodurch die Linearität des Instruments leicht sicherzustellen ist.

Von den drei Methoden zum Abstimmen eines Interferometers wird eigentlich nur die Variation des Abstands praktisch eingesetzt. Die Möglichkeit schnell durchzustimmen erleichtert nicht nur die manuelle Justage, sondern ermöglicht auch neue Methoden zur automatischen Nachjustierung.

5.2.4 Elemente eines Interferometers

Abbildung 5.3 zeigt den einfachsten möglichen Aufbau eines Fabry-Perot-Interferometers mit nur einer Linse. Abstand und Brechungsindex bleiben bei dieser Konstruktion fest, und nur der Winkel geht ein, wodurch bei monochromatischer Beleuchtung ein System aus Ringen entsteht. Nur Strahlen, die die Interferenzbedingung erfüllen, werden durchgelassen — damit erzeugt das Etalon sozusagen „sein eigenes paralleles Licht“, und ein System aus Blende und Linse am Eingang, um einen parallelen Strahlengang zu erzeugen, ist nicht zwingend erforderlich.

Als Sammellinse und Detektor kann auch direkt das menschliche Auge dienen oder Objektiv und Film einer Kamera. Blickt man durch ein Etalon auf eine ausgedehnte Lichtquelle mit einem Linienspektrum, kann man das Linienspektrum direkt beobachten wie in Abbildung 5.4 gezeigt.

Eine zweite Linse wie in Abbildung 5.5 kann die Intensität am Detektor deutlich steigern. Schränkt man den Winkelbereich mit einer kreisförmigen Blende ein, wird es möglich die Intensität mit einem Punktdetektor zu bestimmen und die Wellenlänge statt über den Winkel über den Spiegelabstand auszuwählen.

Jedes Fabry-Perot-Interferometer besteht damit aus den Elementen Blende, Linse, Spiegel, Spiegel, Linse und Blende, die in dieser Reihenfolge angeordnet sind. Die Blende entscheidet über die Art des Durchstimmens: Eine kreisförmige Blende in der Mitte eignet sich für Druck- oder Abstandsveränderung, während eine Blende abseits der Achse den Winkel auswählen kann. Für die Winkelmessung ist auch ein flächiger Detektor wie ein Film an Stelle der Blende möglich, was am Prinzip nichts verändert.

Grundsätzlich ist die Verwendung von zwei getrennten Spiegeln ebenfalls nicht zwingend: Beschichtet man beide Oberflächen eines Glasplättchens, erhält man ein Etalon mit festem Abstand. Die Abstimmung ist damit nur über den Winkel oder Abstand möglich, wobei der Abstand der reflektierenden Flächen über die Wärmeausdehnung des Etalon mit einer Temperaturveränderung beeinflusst werden kann. Für den Einsatz als schmalbandige Filter eignen sich solche Festetalons besonders gut, da die Parallelität nicht justiert werden muß. Für den Spektrometerbau dagegen spielen nur durchstimbare Interferometer mit zwei getrennten Spiegeln eine Rolle.

5.3 Auflösung eines Etalons

Allen etalonbasierten Spektrometern ist die Eigenschaft gemeinsam, daß eine Bestimmung der Wellenlänge über die Variation des Phasenunterschieds der interferierenden Teilstrahlen geschieht. Die Wellenlängenauflösung hängt damit direkt mit der Phasenauflösung zusammen. Mit (5.4) läßt sich beides ineinander umrechnen:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \lambda} = -2\pi(2nd \cos \theta) \frac{1}{\lambda_0^2} \quad \Rightarrow \quad |\delta \phi| = 2\pi(2nd \cos \theta) \frac{\delta \lambda}{\lambda_0^2} \quad (5.5)$$

Die Phasenauflösung entspricht also direkt einer Energieauflösung:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\sigma}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda_0^2} \quad \Rightarrow \quad \delta \phi = 2\pi(2nd \cos \theta) \delta \sigma \quad (5.6)$$

Um die Auflösung von Gitterspektrometern anzugeben, wird das Rayleighkriterium herangezogen, für das die Position der ersten Nullstelle entscheidend ist, die sich normalerweise einfach berechnen läßt. Die Transmission eines Etalons weist aber kein solches Minimum auf, die Intensität bleibt immer endlich. Ein anderes gebräuchliches Maß für die Auflösung eines Spektrometers ist die volle Halbwertsbreite (FWHM), die auch in diesem Fall berechnet werden kann. Setzt man (5.2) dem halben Maximalwert gleich, so gilt:

$$\sin^2 \left(\frac{\phi_{1/2}}{2} \right) = \frac{1}{F} \quad (5.7)$$

Ist die Reflektivität der Spiegel und damit F entsprechend groß, kann man $\phi_{1/2} \approx 2/\sqrt{F}$ nähern. Die Halbwertsbreite $\phi_{\text{FWHM}} = 2\phi_{1/2}$, die als Definition für die Phasenauflösung $\delta \phi = \phi_{\text{FWHM}}$ dienen soll, ist also ausschließlich eine Funktion der Reflektivität.

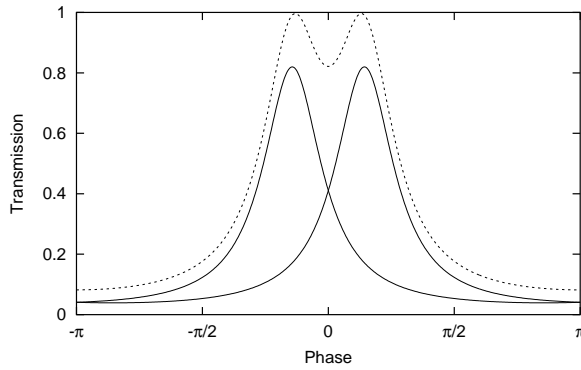


Abbildung 5.6: Die Summe aus zwei Linien der Transmissionsfunktion des Etalons, die um eine Halbwertsbreite verschoben sind, weist ein Minimum vergleichbar mit dem Minimum aus dem Rayleighkriterium auf.

Die Größe ϕ_{FWHM} erlaubt trotz unterschiedlicher Definition der Auflösung einen guten Vergleich mit dem Gitterspektrometer. Wie man in Abbildung 5.6 ablesen kann, sinkt die Intensität im Minimum zwischen zwei Linien, die um eine Halbwertsbreite verschoben sind, auf 83% der maximalen Intensität ab. Zum Vergleich: Das Rayleighkriterium angewandt auf ein Gitter ergibt ein Minimum von 81% der Maximalintensität. Die beiden Größen sind also durchaus miteinander vergleichbar.

Neben dieser Untergrenze durch die Auflösung gibt es auch eine Obergrenze durch die Periodizität 2π von (5.2) mit der sich die Wellenlänge bestimmen läßt. Übersteigt der Phasenunterschied ϕ zwischen der zu messenden und der Referenzwellenlänge die Grenze 2π , kann nicht mehr unterschieden werden, ob es sich nicht doch um die Wellenlänge handelt, die zu $\phi - 2\pi$ gehört, da auch für diese das Etalon durchlässig ist. Der freie Spektralbereich σ_1 (FSR, free spectral range) bezeichnet den maximalen Wellenlängenbereich, innerhalb dessen eine Wellenlänge eindeutig zugeordnet werden kann.

$$\sigma_1 = \frac{1}{2nd \cos \theta} \quad (5.8)$$

Drückt man die Energieauflösung in (5.6) mit Hilfe der FSR aus, wird deutlich, daß das Verhältnis von Auflösung zu freiem Spektralbereich fest ist und nur von der Phasenauflösung abhängt:

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma_1} = \frac{\delta\phi}{2\pi} \quad (5.9)$$

Da die Phasenauflösung selbst wiederum nur von den Eigenschaften der Spiegel und nicht vom Abstand abhängt, definiert man dieses Verhältnis als Vergleichsgröße, mit der man die Güte eines Etalons beschreiben kann, und bezeichnet es als *numerische Finesse* N_R :

$$N_R = \frac{2\pi}{\phi_{\text{FWHM}}} \quad (5.10)$$

Für ideale planparallele Oberflächen hängt N_R ausschließlich von der Reflektivität ab, bei realen Spiegeln mindert die Oberflächenbeschaffenheit oder eine unvollständige parallele Ausrichtung die Auflösung, weswegen man stattdessen eine effektive Finesse N_{eff} verwendet. Abbildung 5.7 zeigt an der Durchlaßkurve eines Etalons, was die Definition von N_R anschaulich bedeutet.

Die Phasenauflösung läßt sich nun auch mit Hilfe der Finesse ausdrücken, und aus (5.5) wird:

$$\frac{\delta\phi}{2\pi} = \frac{1}{\sigma_1} \frac{\delta\lambda}{\lambda_0^2} = \frac{1}{N_R} \quad (5.11)$$

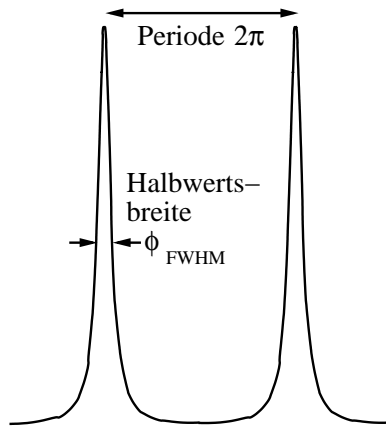


Abbildung 5.7: Die numerische Finesse N_R beschreibt das Verhältnis von Periode zu Halbwertsbreite. Die Transmission ist hier gegen die Phase aufgetragen, die Maxima treten in einem Abstand von 2π auf.

Das Etalon transmittiert nur, wenn die Phase ein Vielfaches von 2π ist — die Ordnung $m = \frac{\phi}{2\pi}$ der Transmission läßt sich aber auch mit dem freien Spektralbereich ausdrücken:

$$m = \frac{1}{\sigma_1 \lambda_0} \quad (5.12)$$

Damit kann man das Auflösungsvermögen \mathcal{R} auch schreiben als:

$$\mathcal{R} = \frac{\lambda_0}{\delta\lambda} = mN_R \quad (5.13)$$

Gleichung (5.13) zeigt, daß die numerische Finesse für das Interferometer die gleiche Rolle spielt, wie die Linienzahl für das Gitterspektrometer, also die effektive Zahl von miteinander interferierenden Teilstrahlen angibt. Anders als beim Gitter ist aber der maximale Phasenunterschied nicht durch die Größe des Gitters gegeben. Stattdessen wird durch die Größe des Etalons der Phasenunterschied zwischen zwei benachbarten Teilstrahlen festgelegt. Damit ist gegenüber einem Gitter nur $1/N_R$ der Baugröße nötig. Plane Interferometer erreichen Werte für die Finesse von über 100, und damit im Vergleich zu einem Gitterspektrometer eine über hundertfache Auflösung bei gleicher Baugröße.

5.4 Der Einsatz des Etalons in der Praxis

5.4.1 Multipaß

Ein Blick auf Abbildung 5.2 zeigt die entscheidenden Nachteile, die ein Etalon gegenüber einem Gitter oder Prisma hat. Zum einen ist die Transmission periodisch, was aber nicht für jede Anwendung ein Problem darstellt. Gravierender ist ein anderer Nachteil: Der Kontrast reicht selbst mit sehr guten Spiegeln für die meisten spektroskopischen Anwendungen nicht aus.

Selbst ein gutes planes Fabry-Perot-Interferometer mit einer Finesse von $N_R \approx 100$ kann keinen besseren Kontrast als 10^4 erreichen, wie in der logarithmischen Darstellung in Abbildung 5.8 zu erkennen ist. Wie schon beim Gitterspektrometer ist es jedoch möglich, durch Hintereinanderschaltung mehrerer Fabry-Perot-Interferometer die Transmissionsfunktion mit sich selbst zu multiplizieren und damit den Kontrast zu potenzieren. Das ist

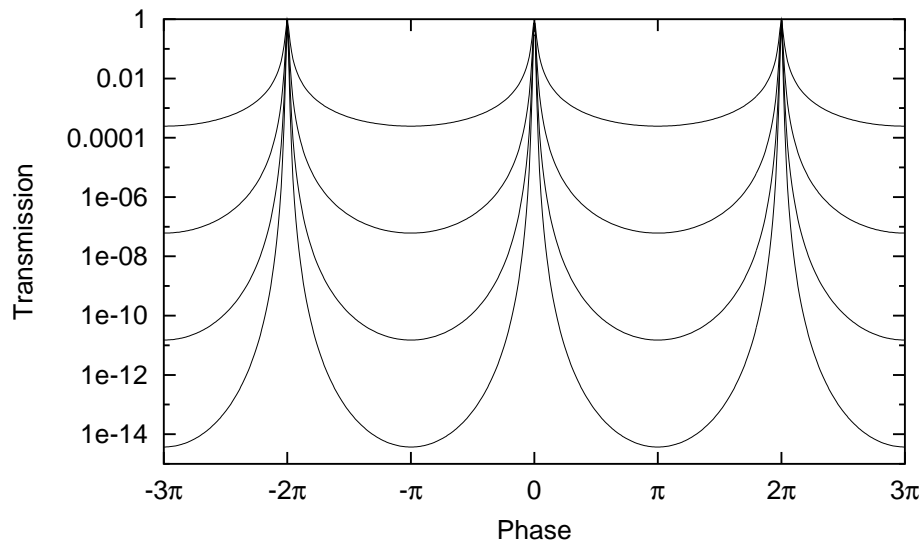


Abbildung 5.8: Logarithmische Darstellung der Transmissionsfunktion nach 1 bis 4 Durchgängen durch ein Etalon mit $N_R \approx 100$. Während der Kontrast nach einem Durchgang 10^4 nicht überschreitet, läßt sich dieser Wert auf über 10^{14} nach dem vierten Durchgang steigern und erreicht damit Werte, die mit dem Gitterspektrometer vergleichbar sind.

bei einem planen Interferometer, das über den Abstand durchgestimmt wird, einfach dadurch möglich, daß man das Licht mehrfach durchleitet. Die Synchronität ist automatisch sichergestellt, solange alle Durchgänge durch das Etalon parallel zueinander sind. Das kann zum Beispiel mit Retroreflektoren erreicht werden, die bei ausreichender Qualität den Strahl parallel zurückreflektieren und nur seitlich versetzen. Da die genaue Stelle, an der der Strahl das Etalon passiert, keinen Einfluß auf die Transmissionsfunktion hat, lassen sich die einzelnen Durchgänge auch leicht trennen, da sich die einzelnen Durchgänge nicht überlappen müssen.

Anders als beim Gitterspektrometer, wo es wegen des hohen Justageaufwands nicht sinnvoll ist, die Verbesserung der Auflösung durch den Doppelmonochromator zu nutzen, ist es beim Etalon nicht möglich die Kontrastverbesserung von der erhöhten Auflösung durch die Multipaßtechnik zu trennen. Hier potenziert sich die Transmissionsfunktion über den gesamten Frequenzbereich und auch die Auflösung profitiert automatisch von einer höheren Anzahl an Durchgängen durch das Etalon.

5.4.2 Das Tandemprinzip

Durch die Periodizität des Etalons ist die Zuordnung einer gemessenen Linie zur Wellenlänge nicht eindeutig, und für absolute Wellenlängenmessungen muß die Phase zuvor innerhalb von 2π bekannt sein. Für Spektren aus diskreten Linien ist es möglich, durch Vergleich von Messungen bei verschiedenem Abstand die richtige Ordnung zu bestimmen. Die ersten Messungen am Anfang des 20. Jahrhunderts führten dazu eine bekannte Linie mit in das Spektrum ein und vermaßen den relativen Abstand der Interferenzringe. Zur Unterscheidung der verschiedenen Ordnungen verglich man zwei Messungen

bei unterschiedlichem Spiegelabstand. Streuexperimente verlangen prinzipiell nur eine relative Messung der Wellenlänge, weswegen die Brillouinstreuung das Interferometer zu einem der wichtigsten Arbeitsgeräte erkoren hat. Bei breiten Anregungen oder kontinuierlichen Spektren fehlt jedoch die Möglichkeit zwei Messungen nachträglich zu kombinieren. Statt zweier zeitlich getrennter Messungen schaltet man stattdessen mehrere wellenlängenabhängige Filter in Reihe. Um die Vorteile des Etalons als Spektrometer voll auszuschöpfen, schließt sich ein Gitterspektrometer zur Vorselektion des einfallenden Strahl auf eine Wellenlänge innerhalb des freien Spektralbereich des Etalons aus. Sinnvoll ist nur eine Kombination von Etalons mit unterschiedlichem Plattenabstand.

Den größten Gewinn an zugänglichem Meßbereich würde die Kombination eines sehr kurzen Interferometers mit einem zweiten mit großem Spiegelabstand bieten: Der freie Spektralbereich des zweiten Interferometers sollte dazu kleiner sein als die Halbwertsbreite des ersten, damit die erste Ordnung des langen Etalons durchgelassen wird, während höhere Ordnungen des langen vom kurzen Interferometer unterdrückt werden. Dadurch wäre der Meßbereich der Kombination so groß wie der freie Spektralbereich des kurzen Etalons und damit etwa um dessen Finesse $N_{R, kurz}$ größer als der freie Spektralbereich $\sigma_{1, lang}$ des langen Etalon allein: Der freie Spektralbereich der Kombination wäre also $\sigma_{1, komb.} = N_{R, kurz} \cdot \sigma_{1, lang}$. Zur ausreichenden Unterdrückung der höheren Ordnungen des langen Etalons wären allerdings einige Durchgänge durch das kurze nötig.

Im Betrieb als Spektrometer müßten in einem Tandeminterferometers dieses Typs beide Etalons unabhängig voneinander arbeiten: Während der Plattenabstand des kurzen Etalon für eine Messung festgehalten wird, stimmt man das lange Interferometer durch. Im praktischen Einsatz ist diese Technik zu unflexibel, da der Aufwand bei einem Wechsel des Meßbereichs sehr hoch ist: Der relative Abstand und die Durchlaßwellenlänge müssen genau aufeinander abgestimmt werden.

Eine Alternative zu dieser Konstruktion ist die Verwendung zweier Etalons, die nur leicht gegeneinander verstimmt sind, so daß sich die nächsten Ordnungen gerade nicht mehr überlappen. Die Periodizität wird dabei um den Kehrwert des Verhältnisses der jeweiligen Spiegelabstände verlängert. Damit sich die Ordnungen nicht mehr überlappen, müssen sie mehrere Halbwertsbreiten voneinander entfernt sein und die erreichbare Periodizität verlängert sich nur um den Bruchteil der numerischen Finesse. Für ein planes Interferometer mit $N_R \approx 100$ und fünffacher Halbwertsbreite Abstand zwischen den ersten Ordnungen der beiden Interferometer ist somit ein Faktor 20 möglich. Abbildung 5.9 zeigt wie sich die Multiplikation der Transmissionsfunktion der einzelnen Etalons auswirkt: Auch nach Durchgang durch beide Interferometer bleiben schwache „Geister“ der ersten Ordnung. Damit sie in der Abbildung noch sichtbar bleiben, ist die Finesse in diesem Beispiel nur $N_R = 50$.

Dieses Konstruktionsprinzip mit leichter Verschiebung der Abstände läßt sich technisch leicht realisieren, indem man beide Interferometer auf einen gemeinsamen Schlitten montiert und um einen Winkel gegeneinander versetzt anbringt. Der Schlitten bewegt sich dabei entlang der Achse eines der beiden Interferometer, wodurch der Abstand des zweiten Etalons nur $\cos \varphi$ des ersten beträgt. Abbildung 5.10 zeigt den Aufbau eines Interferometers mit einem solchen Schlitten.

Zur Unterdrückung der höheren Ordnungen, die von beiden Interferometern gleichzeitig durchgelassen werden, reicht meist ein einfacher Filter, je nach Anwendung ein Prisma

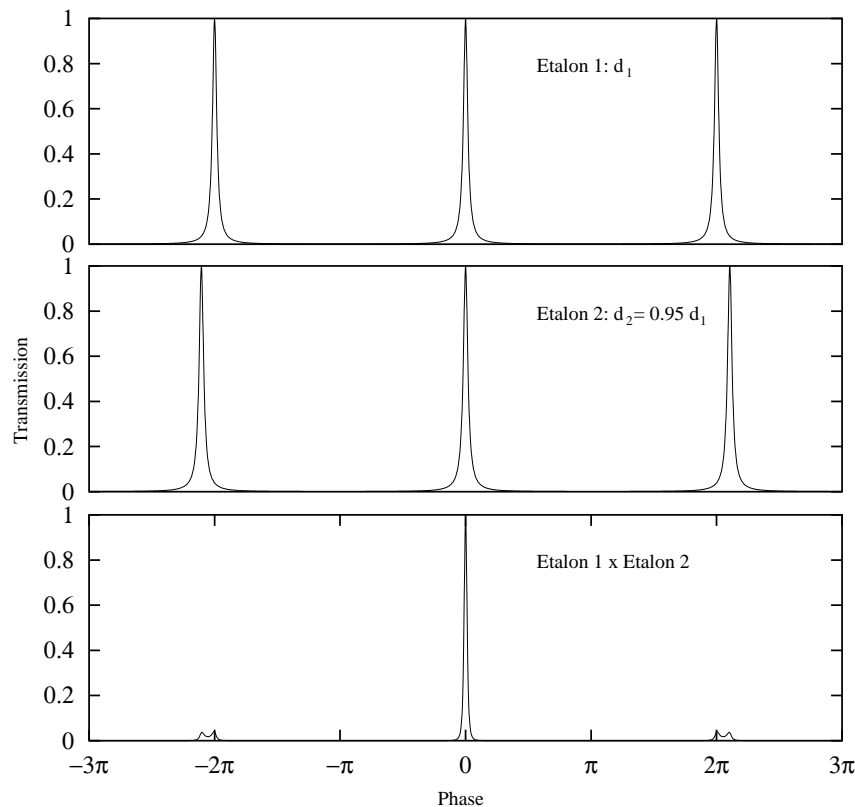


Abbildung 5.9: Transmissionsfunktion eines Etalons mit dem Spiegelabstand d_1 und eines mit $d_2 = 0.95d_1$ im Vergleich zu der Hintereinanderschaltung beider Systeme. Die Multiplikation der Transmissionsfunktion führt zu einer guten Unterdrückung höherer Ordnungen. Die Transmissionsfunktionen entsprechen $N_R = 50$.

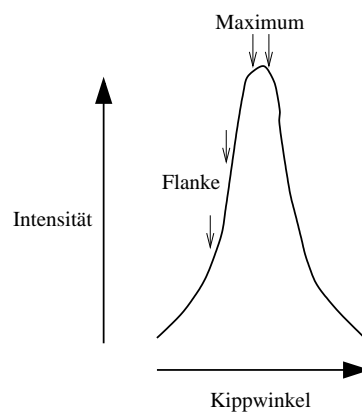
oder schmalbandiges Interferenzfilter.

Erst durch den Tandembetrieb erschließen sich dem Fabry-Perot-Interferometer Anwendungsbereiche, die über spezielle Anwendungen hinausgehen, da dadurch auch Messungen breitbandiger Anregung möglich sind.

5.4.3 Korrektur der mechanischen Drift nach Sandercock

In die Berechnung der numerischen Finesse N_R geht ausschließlich die Reflektivität der Spiegel ein. Doch auch die Oberflächenqualität und Parallelität der Spiegel haben großen Einfluß auf die Transmissionseigenschaften eines Etalons, weswegen für reale Interferometer die effektive Finesse N_{eff} an Stelle von der numerischen N_R tritt. Während Oberflächenqualität und Reflektivität Eigenschaften der Spiegel sind und im Laufe einer Messung konstant bleiben, wird die Parallelität durch die Mechanik bestimmt, die in der Regel nicht für längere Zeit die Präzision im Submikrometerbereich aufrechterhalten kann, und langsam driftet. Dadurch bleibt die effektive Finesse eines Etalons nur für wenige Minuten erhalten und degradiert danach merklich. Längere Messungen über mehrere Stunden ohne Eingriff werden dadurch unmöglich und auch die Reproduzierbarkeit kann nicht gewährleistet werden.

Enthält das Spektrum eine intensive Linie, ist es möglich, die Parallelität auch automatisch nachzujustieren. Voraussetzung ist dafür, daß der Spektralbereich schnell durchgestimmt wird und an Stelle von wenigen langsamen Durchstimmens viele schnell aufgenommene Spektren aufaddiert bis ausreichend detektierte Photonen akkumuliert wurden. Die Methode der automatischen Justage wurde zuerst von J. R. Sandercock demonstriert [13]: Wird ein Fabry-Perot-Interferometer hinreichend schnell durchgestimmt, so daß im Spektrum etwa im Sekundentakt die intensive Linie detektiert wird, kann über die Intensität der Linie die Güte des Instruments bestimmt werden. Eine hohe Finesse führt zu einer hohen Spitzenintensität dieser Linie. Da leichtes Verkippen der Spiegelachsen die Finesse nur geringfügig verschlechtert, kann auf diese Weise getestet werden, ob sich die Intensität durch die Veränderung einer Spiegeleinstellung verbessert. Befindet sich das Instrument schon in der Idealeinstellung, bringt leichtes Verkippen keine große Veränderung, führt in den Flanken dagegen zu starken Intensitätsänderungen (siehe Skizze).



Auf diese Weise ist ständiges Nachkorrigieren ohne Unterbrechung der Messung möglich: Durch leichte Variation des Kippwinkels einer Achse läßt sich die Richtung bestimmen, in die der Spiegel weiter verkippt werden muß, um die maximale Intensität der Linie zu erhalten. Abwechselnd werden also X- und Y-Achse eines Spiegels leicht verkippt und proportional zur Veränderung in der Linienintensität wird die Korrektur der Spiegel vorgenommen. Auf diese Weise ist sogar monatelanger Dauerbetrieb ohne manuellen Eingriff möglich.

5.5 Das Tandem-Fabry-Perot-Interferometer von J. R. Sandercock

Durch die Kombination von Driftkorrektur und Tandemprinzip entsteht ein sehr leistungsfähiges Instrument, das von J. R. Sandercock kommerziell vertrieben wird. In diesem Gerät sind die beiden Interferometer in einem Winkel von 18.2° angeordnet, wodurch erst die zwanzigste Ordnung des ersten Interferometers mit der neunzehnten des zweiten wieder zusammenfällt. In dem Gerät sind zwei Spiegel fest und die jeweils gegenüberliegenden auf einem Schlitten angebracht, der sich entlang der Achse des ersten Etalons verschieben läßt.

Abbildung 5.10 zeigt die Konstruktion des Schlittens und den Strahlengang des ersten Durchgangs durch die beiden Interferometer. Der Schlitten besteht dabei aus zwei

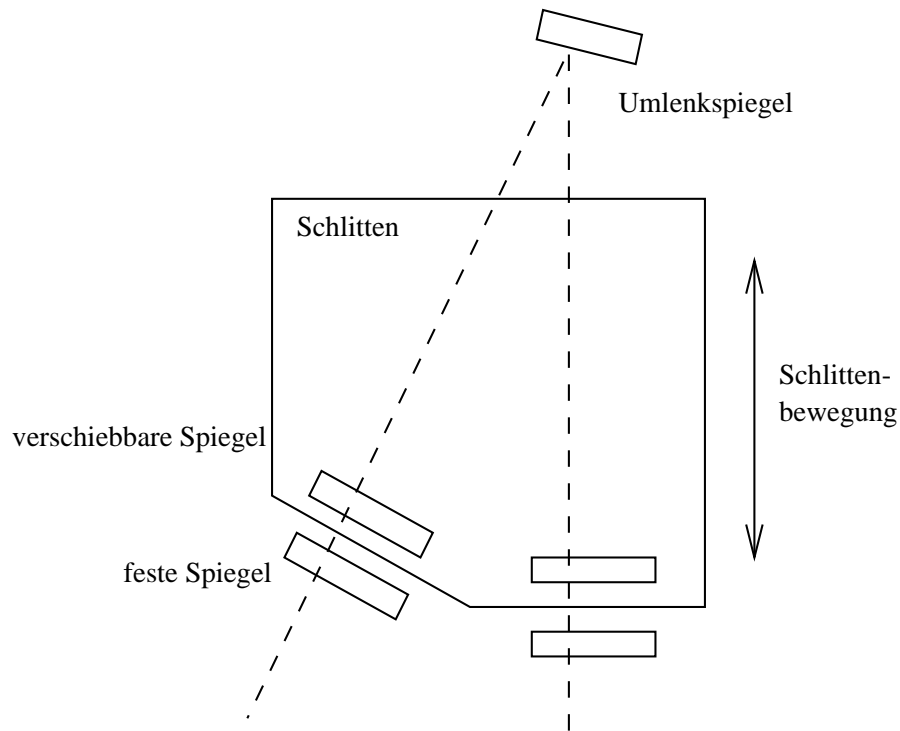


Abbildung 5.10: Schlitten des Tandem-Fabry-Perot-Interferometer von Sandercock. Die beweglichen Spiegel werden entlang der Achse des ersten Etalon verstellt, wodurch der Abstand des zweiten jeweils $\cos \varphi = 0.95$ des ersten beträgt. Der Startabstand ist für beide Spiegel 0, das heißt im zusammengefahrenen Zustand würden sich beide Spiegelpaare berühren.

Teilen: Der untere Teil kann auf einem Kugelumlaufverschiebetisch im Bereich von 0 bis 30 mm eingestellt werden, während der obere Teil, der die Spiegel trägt, von einem Piezokristall bis zu einigen Mikrometern gegenüber dem unteren versetzt werden kann. Wie in Abbildung 5.11 gezeigt, sind die beiden Teile über Blattfedern miteinander verbunden, so daß oberer und unterer Teil immer parallel bleiben. Dadurch verändert sich die effektive Finesse während des Durchstimmens der Wellenlänge nicht.

Die Ausrichtung der Spiegel erfolgt ohne Öffnen des Gehäuses grob über Motoren und fein über Piezokristalle. Dabei steht am ersten und am zweiten Interferometer die Kippmöglichkeit um die X- und die Y-Achse zur Verfügung. Am zweiten Interferometer ist es zusätzlich möglich, durch gemeinsames Verstellen aller Piezokristalle den Abstand der Spiegel unabhängig von der Bewegung des Schlittens zu verändern. Abbildung 5.12 zeigt die praktische Ausführung des zentralen Teils des Instruments mit Motoren und Piezokeramiken.

Durch Drift der Mechanik kann der Abstand der beiden Interferometer relativ zueinander nicht im Submikrometerbereich konstant gehalten werden und muß nachjustiert werden, wozu die Abstandsverstellung des zweiten Interferometers dient. Im Idealfall transmittieren die beiden Interferometer alle zwanzig Wellenlängen wieder gemeinsam; für grünes Licht entspricht das einem Abstand von $10 \mu\text{m}$. In der Praxis wird aber nach Grobauswahl des Abstands d die nächste verfügbare Transmission aufeinandergeschoben.

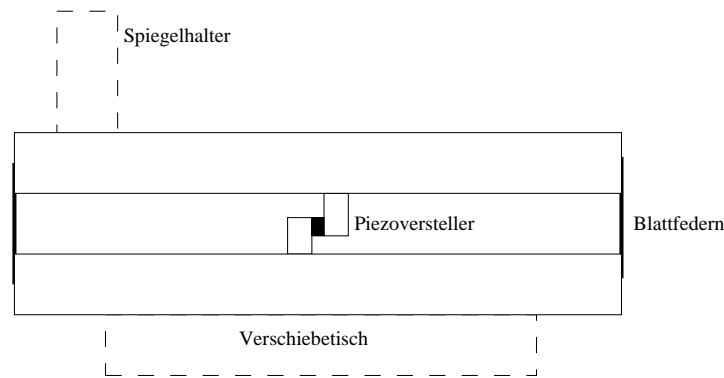


Abbildung 5.11: Seitenansicht des Schlittens des Tandem-Fabry-Perot-Interferometer. Der obere Teil kann gegenüber dem unteren Teil bis zu einigen Mikrometern über einen Piezokristall verstellt werden. Die Blattfedern sorgen dabei für gleichbleibende Parallelität der Spiegel.

Daher ist die verwendete Ordnung des Instruments im allgemeinen nicht ein Vielfaches von 20 für das erste und 19 für das zweite Etalon. Für $d \gg \lambda$ ist der dadurch entstehende Fehler vernachlässigbar.

Die Langzeitstabilität wird durch fortlaufende Korrektur der Spiegel auf eine Referenzlinie im Spektrum erreicht, wobei der in [13] für ein einzelnes Etalon vorgestellte Algorithmus erweitert werden muß, um beiden Spiegelpaaren gerecht zu werden. Dazu werden die beiden Achsen jeweils eines Spiegels im Wechsel zueinander nachjustiert. Empfindlicher als der Winkel ist in der Tandemkonstruktion der relative Abstand Δz der Spiegel, weswegen je zwei Winkelkorrekturen sich mit der Justage von Δz abwechseln. Unabhängig davon wird zusätzlich der Verstellbereich des Schlittens angepaßt, so daß die Transmission der Referenzlinie in der Mitte des aufgenommenen Spektrums liegt. Der komplette Algorithmus ist im Originalinstrument von Sandercock in Form einer Analogelektronik implementiert, die speziell auf die Bedürfnisse des Instruments ausgelegt ist und auch für die Hochspannungen sorgt, die zur Ansteuerung der Piezokristalle nötig sind.

Damit die Drift klein genug bleibt, um von dem Algorithmus korrigiert zu werden, ist es nötig, ein Spektrum innerhalb weniger Sekunden aufzunehmen. Die Elektronik erzeugt zur Ansteuerung des oberen Schlittenteils eine Ausgangsspannung im Sägezahnprofil, mit der der obere Teil des Schlittens angesteuert wird. Durch Rückkopplung einer kapazitiven Abstandsmessung wird die Auslenkung linearisiert und ermöglicht die zeitgesteuerte Aufnahme des Spektrums mit einem Vielkanalzähler, der gleichzeitig mit der Schlittenbewegung gestartet wird.

Ist im Spektrum keine Referenzlinie zur automatischen Justage enthalten, sorgt ein schneller Verschlußmechanismus dafür, daß über einen Strahlteiler ein Referenzstrahl eingekoppelt werden kann. Die Elektronik sorgt ebenfalls für die Umschaltung auf diesen Strahl, kurz bevor im Spektrum die Referenzlinie erwartet wird. Auch für inelastische Spektren, die üblicherweise mit der elastischen Linie schon ein intensives Signal enthalten, kann dies von Vorteil sein: Als Referenzlinie wird ein Teil des Primärstrahls mit einem Strahlteiler abgezweigt abgeschwächt in das Interferometer eingekoppelt. Die Streuinten-

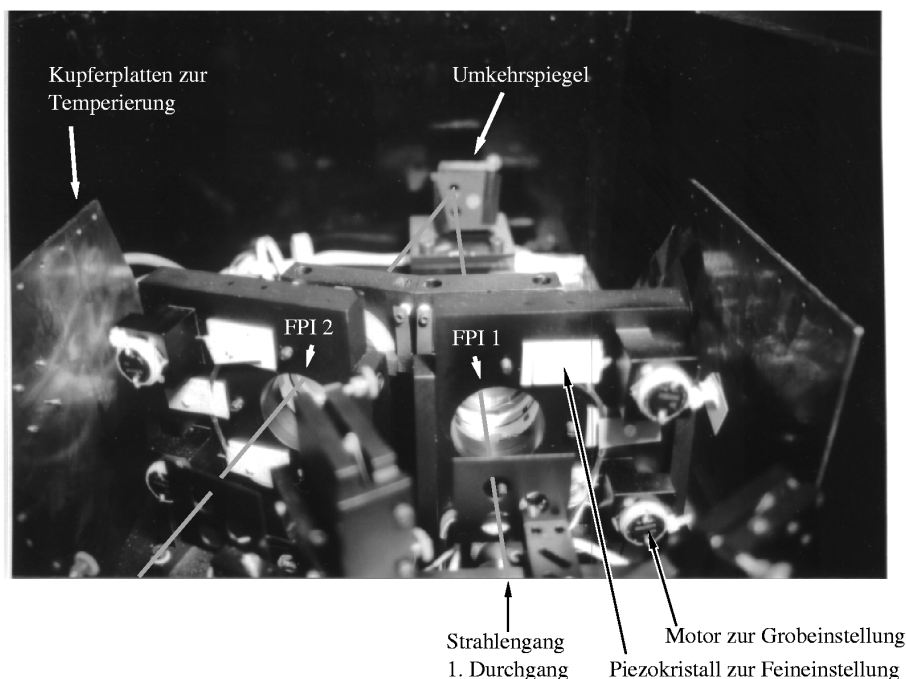


Abbildung 5.12: Strahlengang durch das Tandem-Interferometer. Die graue Linie zeigt den Verlauf des Strahl im ersten Durchgang durch das Instrument. Die gezeigten Blenden im unteren Bildteil und vor dem Umlenkspiegel zeigen die Position der weiteren Durchgänge an. Die Spiegel werden auf der feststehenden Seite grob von Motoren verstellt und fein durch Piezokristalle verkippt. Für das Foto wurde die obere Kupferplatte entfernt, die in Abb. 5.14 noch zu sehen ist.

sität und die Stärke der Referenz lassen sich so unabhängig voneinander einstellen, wodurch es möglich wird, die Intensität des Streusignals anzuheben, ohne durch intensive elastische Streuung den Detektor in Sättigung zu treiben.

Zur Verbesserung des Kontrasts sieht die Konstruktion von Sandercock drei Durchläufe durch jedes Etalon vor, wodurch insgesamt der Strahl sechsmal ein Etalon durchläuft. Zur Unterdrückung der 20. Ordnung und Vielfachen davon ist im Originalaufbau ein Prisma vorgesehen, bevor der Strahl auf die Austrittsblende fokussiert wird und danach auf den Detektor trifft.

5.6 Das Tandem-Interferometer in der Praxis als Spektrometer

Das Instrument wurde von Sandercock ursprünglich für die Brillouinstreuung entwickelt, wo die intensiven Linien der akustischen Moden das Spektrum dominieren. Für die hohen Intensitäten und schmalbandige Anregungen in dieser Anwendung ist das Gerät hervorragend geeignet: Die elektronische Stabilisierung ermöglicht bequemes Arbeiten, und der Tandemaufbau macht Vergleichsmessungen bei anderen Spiegelabständen überflüssig.

Bei der depolarisierten Rückstreuung wird durch die Wahl der Geometrie und Po-

larisation die Brillouinkomponente des Spektrums weitgehend unterdrückt. Übrig bleibt nur der breitbandige Untergrund, dessen Intensität um ein bis zwei Größenordnungen schwächer ausfällt, was zu längeren Meßzeiten führt. In dieser Anwendung stellen sich Probleme im Betrieb des Instruments ein, die den Umbau und die Erweiterung des kommerziellen Instruments erforderlich machten. Die folgenden Abschnitte beschreiben die Veränderungen am Originalaufbau, die von uns durchgeführt wurden.

5.6.1 Verbesserung der Langzeitstabilität

Während der Messung müssen Parallelität der Spiegel und Gleichlauf der beiden Etalons im Instrument auf den Bruchteil einer Wellenlänge konstant bleiben, was ohne die elektronische Stabilisierung nicht möglich wäre. Doch bei zu schnellen oder starken Veränderungen reicht diese Korrektur nicht aus. Durch den Takt der Meßzyklen von 1 s wird auch die Reaktionszeit der Regelung vorgegeben. Wird die Drift zu stark, kann die Intensität der Referenzlinie bis zu einer Größe absinken, an dem das Signal zu schwach ist, um eine Korrektur noch zu ermöglichen. Aber auch wenn die Drift langsam genug bleibt, sind dem Regelbereich Grenzen gesetzt: Bei zu großer Driftamplitude wird die maximale Auslenkung der Piezokeramiken erreicht und eine weitere Korrektur unmöglich.

Die wichtigsten Einflüsse auf die Stabilität des Instruments sind wie beim Ramanspektrometer Temperatur und mechanische Stöße. Um das Instrument gegen Erschütterung des Gebäudes von außen oder Trittschall abzuschirmen, kann die Luftfederung, die für das Ramaninstrument eingesetzt wird, nicht verwendet werden: Der zentrale Teil des Instruments, auf dem Schlitten, feste Spiegel der Interferometer und Umlenkspiegel montiert sind, wird durch aktive Regelung vor Erschütterung geschützt. Piezokeramiken halten eine Metallplatte in der gleichen Raumlage, auch wenn die Aufhängung ausgelenkt wird. Damit lassen sich Störungen gut unterdrücken, die sich innerhalb des Regelbereichs der Keramiken befinden, doch die große Amplitude mit der die Luftfederung ausschwingt, würde diesen Bereich überschreiten. Eine wesentliche Verbesserung in der Stabilität ergab sich durch die Platzierung des optischen Tisches am Rande des Labors, da hier die Schwingungsamplituden des Bodens geringer ausfallen. So ist es bei vorsichtiger Arbeitsweise möglich sich im Labor zu bewegen, ohne das Experiment zu stören.

Tandem-Interferometer und Ramanspektrometer befinden sich im gleichen Raum, daher ergeben sich auch die gleichen Probleme mit der Klimatisierung, die auch in diesem Fall nur durch die thermische Isolierung und Thermostatisierung des Tandem-Interferometers behoben werden konnten. Ursprünglich wurde das Instrument in einem Gehäuse aus Aluminium geliefert, das zwar gut gegen Streulicht von außen abschirmt, Wärme hingegen gut leitet. Ein Ersatzgehäuse aus Spanplatten hält das Streulicht ebenfalls ab, leitet aber im Gegensatz dazu Wärme nur sehr schlecht. Hartschaumplatten isolieren zusätzlich den zentralen Teil des Instruments und eine Aluminiumplatte mit Kühlschlangen und Heizwiderständen hält die Temperatur in der Nähe von 22°C. Um die Optik nicht zu stören, wird die Wärme hier nicht durch erzwungene Konvektion wie beim Ramanspektrometer transportiert, sondern ein Kupferblech umschließt den Interferometerschlitten und temperiert das Instrument durch Wärmestrahlung. Abbildung 5.12 und 5.14 zeigen Ausschnitte des Kupferblechs und die Lage zum Instrument. Um einen stabilen Aufbau zu gewährleisten, sind eine Reihe von Verbindungen zur Stahloberfläche des Tisches nötig, die weitgehend

in Polyethylen ausgeführt sind, was den Wärmefluß über den Tisch gering hält.

Diese Maßnahmen halfen dabei, den Dauerbetrieb des Instruments möglich zu machen, doch für den täglichen Einsatz muß auch die gelegentlich notwendige Justage des Instruments einfach genug sein.

5.6.2 Einfachere Justage durch Trennung der Freiheitsgrade

Die ursprüngliche Konstruktion von Sandercock wurde mit der vollständigen Optik ausgeliefert, um von einer Eingangsblende ausgehend den Strahl zu kollimieren und sechsmal durch die Etalons zu leiten. Die Optik war dabei auf möglichst geringen Platz- und Materialbedarf optimiert, was dazu führte, daß die Eintrittslinse nicht nur zur Kollimation des Lichts von der Eintrittsblende verwendet wurde, sondern ebenfalls, um den Strahl zwischen viertem und fünftem Durchgang durch das Instrument an eine andere Position zu lenken. Durch die gekoppelten Freiheitsgrade des Instruments ist die Grundjustage nur in mehreren Iterationen möglich und ist dadurch sehr zeitaufwendig. Wir ordneten deshalb die optischen Elemente neu an und bauten eine zusätzliche Linse in unser Instrument ein, was die vollständige Trennung der Eintrittsoptik von der Einkoppelung des fünften Paß ermöglicht, wodurch die Justage erheblich erleichtert wird. Bei dieser Gelegenheit verlagerten wir auch die Einkoppelung des Referenzstrahls, die vorher innerhalb des Instruments stattfand, vor die Eintrittsblende in die Streuoptik, die in Abschnitt 3.2.1 beschrieben ist.

Abbildung 5.13 zeigt den vollständigen Aufbau des Interferometers mit der neu gestalteten Zusatzoptik. Nicht gezeigt ist die Hilfoptik, die die getrennte Einstellung der Spiegelpaare ermöglicht, die unverändert aus der ursprünglichen Konstruktion übernommen wurde. Einen Blick auf den vorderen Bereich des Instruments zeigt Abbildung 5.14, wo auch die Hilfoptik zu sehen ist.

5.6.3 Wirksame Unterdrückung der höheren Ordnungen

Durch die unterschiedliche Winkelabhängigkeit der Transmissionswellenlänge von Prisma und Etalon ist es nicht möglich, ein Prismenspektrometer zu integrieren, das für alle Spiegelabstände gleich gut die höheren Ordnungen unterdrückt. Die Auflösung des ursprünglich eingebauten Prismas reicht bei großen Spiegelabständen nicht aus, um alle höheren Ordnungen zu unterdrücken. Für die Messung von Brillouinstreuung fällt das nicht ins Gewicht, doch da für unsere Messungen die Kurvenform entscheidend ist, kann die Intensität aus den höheren Ordnungen die Spektren soweit verzerren, daß es zu Fehlinterpretationen kommt, was in der Vergangenheit auch geschah und erst im Laufe der Jahre erkannt wurde [14, 15, 16].

Erst schmalbandige Interferenzfilter sind in der Lage die zwanzigste Ordnung soweit zu unterdrücken, daß auch Messungen bei großen Spiegelabständen ohne Artefakte möglich werden. Wir setzten dazu Filter mit den Bandbreiten 1 nm und 0.1 nm ein, die Spiegelabstände bis zu 7 mm möglich machen, wobei dann nur noch 3% der zwanzigsten Ordnung transmittiert werden.

Da die Transmissionsfunktion der Bandfilter im verwendeten Bereich nicht flach ist, ist eine zusätzliche Messung mit einer Weißlichtquelle nötig. Die Durchlaßwellenlänge

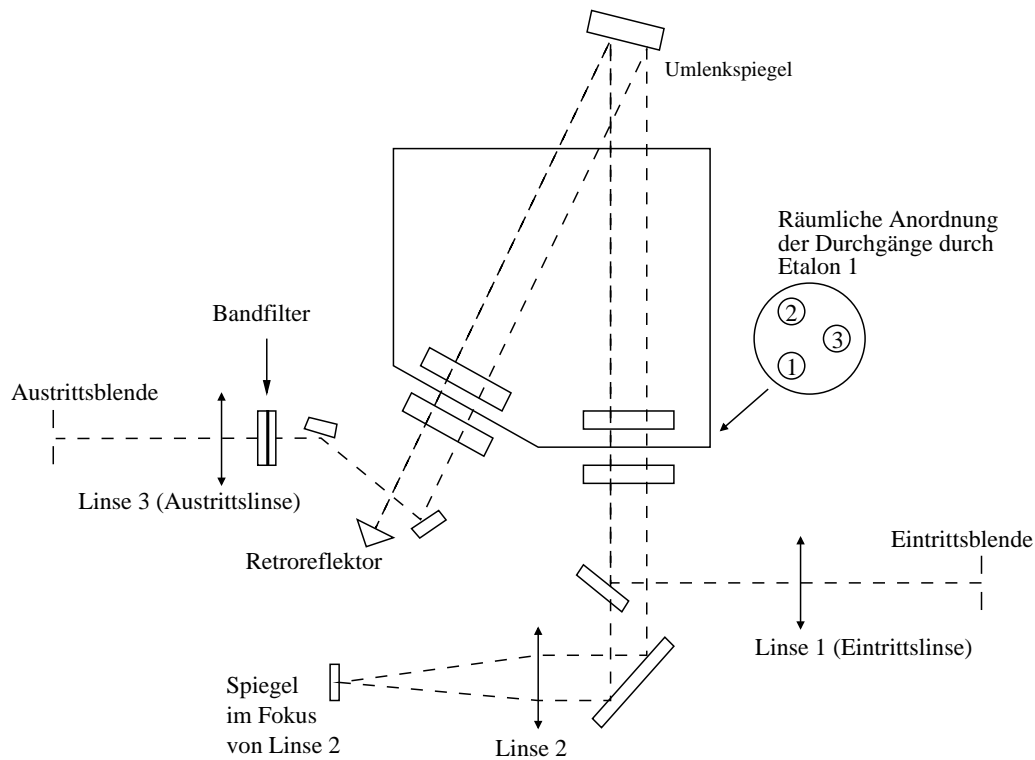


Abbildung 5.13: Strahlführung durch das Garchinger Tandem-Fabry-Perot-Interferometer. Das Streulicht wird von Linse 1 kollimiert, nach dem ersten Durchgang durch Etalon 1 und 2 von einem Retroreflektor parallel zurückreflektiert, so daß der Strahl versetzt auf Position 2 die beiden Etalons erneut durchläuft. Die Kombination aus Linse 2 und einem kleinen Spiegel versetzt den Strahl auf Position 3 für den letzten Durchgang. Zwei Spiegel leiten das Licht auf Linse 3, die den Strahl auf die Austrittsblende fokussiert (Zeichnung nicht maßstabsgerecht).

hängt dabei stark von der Temperatur des Filters ab, weshalb die Filter unabhängig vom übrigen Instrument auf konstanter Temperatur gehalten werden. Um jegliche Restdrift auszuschließen, wird die Weißlichtmessung nach je zehn Minuten Meßdauer automatisch gestartet und die Daten mit der aktuellen Transmissionsfunktion gewichtet.

5.6.4 Kontrolle und Weiterverarbeitung der Spektren

Da die inelastischen Spektren für Energieverlust und -gewinn des Photons nach der Gewichtung mit der Besetzungswahrscheinlichkeit identisch sein müssen, hat man dadurch ein Instrument zur Kontrolle der Datenqualität nach der Messung. Nur Daten, für die die beiden Seiten innerhalb des statistischen Fehlers übereinstimmten, gingen in die Auswertung ein. Eine Abweichung deutet auf fehlerhafte Justage der Streuoptyk oder des Instruments hin, die sich bei einer Neumessung beheben ließ. Nur für sehr kleine Spiegelabstände unter 0.8 mm gibt es reproduzierbare Abweichungen, die vermutlich von der spektralen Empfindlichkeit des Detektors herrühren.

Der Frequenzbereich, der von einer Messung bei einem einzigen Spiegelabstand über-

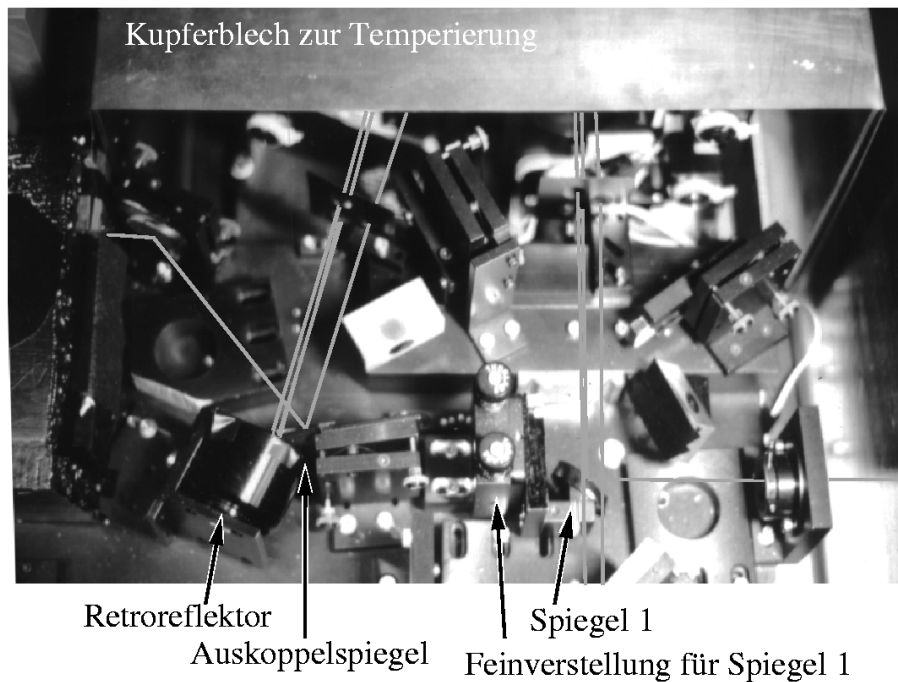


Abbildung 5.14: Blick auf die Optik vor dem FPI-Schlittens. Die graue Linie zeigt den Verlauf des Lichts über die Spiegel im vorderen Teil des Instruments. Im oberen Teil der Abbildung ist das Kupferblech zur Temperierung des Instruments zu sehen.

deckt wird, sollte definitionsgemäß etwa so groß sein wie die Finesse des Instruments, da die Finesse die Auflösung in Form der Halbwertsbreite und den Abstand zur nächsten Ordnung enthält. Auch im Tandembetrieb wird diese nicht vollständig unterdrückt, so daß kleine Spitzen im gemessenen Spektrum übrig bleiben. Da die Intensität in den Nebenordnungen bei einer Finesse von 100 um 10^{-2} unterdrückt wird, ist nicht mit einer Störung durch inelastisches Signal aus der ersten Ordnung zu rechnen, doch die „Geister“ durch das elastische Signal in der ersten Ordnung müssen aus dem Spektrum ausgenommen werden. Alle Messungen in dieser Arbeit beschränken deshalb den Meßbereich auf eine Ordnung, so daß die Geisterspitzen zwar mit aufgenommen werden, aber leicht abgeschnitten werden können. Auch reicht eine Halbwertsbreite Abstand von der elastischen Linie nicht aus, damit ein schwaches inelastisches Signal nicht von der auflösungsverbreiterten elastischen Streuung verdeckt wird, daher ist der zugängliche Frequenzbereich in den meisten Fällen etwas schmaler als der freie Spektralbereich. Für die Messungen in dieser Arbeit standen etwa eineinhalb Größenordnungen in der Frequenz pro Spiegelabstand zur Verfügung. Breitbandige Messungen erfordern daher Teilspektren bei mehreren Spiegelabständen, die zu einem breiten Spektrum zusammengefügt werden.

Die hier gezeigten Messungen wurden bei jeweils drei Spiegelabständen aufgenommen. Da der Temperaturwechsel der Probe vollautomatisch durch das Steuerprogramm geschehen kann, der Wechsel des Spiegelabstands jedoch die Mithilfe des Experimentators benötigt, wurden nacheinander Temperaturreihen für die einzelnen Abstände durchgeführt und nicht bei einer Temperatur die Spiegelabstände verändert. Dadurch wird die Störung durch den Experimentator auf ein Minimum beschränkt.

Die Intensität ist nicht absolut gegeben, daher müssen die Daten nachträglich aneinander angepaßt werden, um ein ununterbrochenes Spektrum zu erhalten. Bei ausreichender Überlappung läßt sich gleichzeitig auch kontrollieren, ob die Kurvenform zusammenpaßt. Eine unterschiedliche Kurvenform im überlappenden Bereich dient als weiteres Zeichen für experimentelle Probleme. In die Auswertung kamen daher nur die Daten, die sich ohne Probleme zusammenfügen ließen.

5.7 Zusammenfassung

Das Tandem-Fabry-Perot-Interferometer ist die ideale Ergänzung zum Ramanspektrometer, um den niederenergetischen Bereich von 0.7 bis einigen hundert GHz abzudecken. Dort kann die Messung mit dem Gitterspektrometer fortgeführt werden. Durch die Verwendung von kleinen Winkeln ist es möglich hohe Auflösung bei großer Winkelakzeptanz im Vergleich zum Gitter und damit bei hoher Intensität am Detektor zu erreichen.

Nachdem die Hauptnachteile dieses Instruments durch elektronische Stabilisierung und Tandembetrieb ausgeschaltet waren, schienen auch Anwendungen möglich, die über die vorher übliche Anwendung für die Brillouinstreuung hinausgehen. Doch im täglichen Einsatz zeigten sich noch einige weitere Unzulänglichkeiten, die die Messung von breitbandigen Anregungen verhinderten. So wurde erst vor wenigen Jahren bekannt, daß durch unzureichende Unterdrückung der zwanzigsten und höheren Ordnung Artefakte in den gemessenen Spektren entstehen, die zu Fehlinterpretationen bei der Auswertung der Daten zu CKN führten. Mit passenden Bandfiltern ist es möglich die Kontamination durch höhere Ordnungen weitgehend zu unterdrücken.

Durch Veränderungen in der optischen Strahlführung haben wir es ermöglicht, die Justage des Instruments nicht nur viel einfacher zu gestalten, sondern ebenfalls stabiler im Dauerbetrieb. Dazu trägt auch die thermische Isolierung und Temperaturstabilisierung bei. All die Umbauten am Interferometer führten zu einem Gerät, das auch im monatelangen Routinebetrieb bestehen kann, und das nur gelegentlich von Grund auf neu justiert werden muß. Dadurch steht mehr Zeit für das eigentliche Experiment zur Verfügung und die Ergebnisse sind besser reproduzierbar.

Kapitel 6

Neutronenstreuung

Um mit einem Streuexperiment auf atomare Ortsauflösung vorzudringen, werden Sondenteilchen benötigt, deren Wellenlänge vergleichbar mit dem interatomaren Abstand ist. Die von der Lichtstreuung verwendeten Photonen aus dem Spektrum des sichtbaren Lichts können diese Anforderung nicht erfüllen, da die Wellenlänge von 514 nm um einige Größenordnungen größer ist als die Struktur in Festkörpern und Flüssigkeiten. Geradezu ideal geeignet ist dagegen das Neutron: Durch die hohe Ruhemasse liegt selbst bei Neutronen mit geringer kinetischer Energie von wenigen meV die zugehörige Wellenlänge in der Größenordnung typischer Atomabstände. Gleichzeitig wird durch die niedrige Geschwindigkeit der Sondenteilchen die Bewegung der Kerne schon bei moderaten Anforderungen an die Energieauflösung des Spektrometers sichtbar, bis hin zu den niedrigen Energien die bei den kollektiven Anregungen auftreten. Wichtigster Vorteil der Neutronenstreuung gegenüber der Lichtstreuung ist, die Möglichkeit einer direkten Messung der Paarkorrelationsfunktion der Teilchen in der Probe. Da die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion ϕ_q die zentrale Größe der Modenkopplungstheorie ist, wird dadurch ein sehr direkter Vergleich von experimentellen Daten mit den Ergebnissen der Theorie möglich [17, 12].

Wie bei allen Streuexperimenten wird zuerst der Strahl der Sondenteilchen präpariert: Dazu müssen die Teilchen erzeugt werden und auf gewünschten Impuls und Energie gebracht werden. Im Gegensatz zur Lichtstreuung ist eine selektive Erzeugung von freien Neutronen im passenden Bewegungszustand nicht möglich. Um eine ausreichende Ausbeute für Streuexperimente zu bekommen, werden Neutronen durch Spaltung schwerer Kerne freigesetzt. Die Energie der ausgeschleuderten Neutronen wird in einem Moderator durch Stöße abgegeben, so daß die Teilchen das thermische Spektrum des moderierenden Medium erhalten. Für Streuexperimente ist daher ein Monochromator nötig, um aus dem weißen Strahl bei gegebener Wellenlänge die richtige Energie zu selektieren, während Kollimatoren und Neutronenleiter für den passenden Impulsvektor sorgen. Genau wie in der Lichtstreuung werden die gestreuten Sondenteilchen nach Energie und Impuls selektiert und detektiert. Und ebenso hängt die Intensität am Detektor dabei von der durchgelassenen Bandbreite ab.

Bei Messungen an zähen Flüssigkeiten, die mit der Modenkopplungstheorie ausgewertet werden, liegt dabei das Hauptaugenmerk auf einer hohen Energieauflösung bei deutlich geringeren Anforderungen an die Impulsaufflösung. Um die β -Relaxation in typischen Glasbildnern bis hin zur kritischen Temperatur aufzulösen, ist dabei eine Auflösung im Bereich

von einigen $10 \mu\text{eV}$ nötig. Bei gültiger q -Faktorisierung der idealen Modenkopplungstheorie läßt sich die gesamte q -Abhängigkeit der Spektren auf einen energieunabhängigen Vorfaktor h_q nach (2.4) reduzieren. Eine Unschärfe in der Bestimmung von q der gestreuten Neutronen führt dadurch zu einer Mittelung über Spektren, die zu unterschiedlichen Wellenzahlen innerhalb dieses Unschärfebereichs gehören und dadurch verschiedene Vorfaktoren, aber die gleiche Frequenzabhängigkeit zeigen. Dadurch wird auch eine Messung mit hoher Energieauflösung durch eine geringe q -Auflösung nicht beeinträchtigt.

Eine weitere Anforderung schränkt die Auswahl an zur Verfügung stehenden Instrumenten weiter ein: Nicht nur kann die β -Relaxation über einen breiten Frequenzbereich beobachtet werden, sondern die charakteristische Zeit t_σ oder Frequenz ν_σ verschiebt sich mit der Temperatur, weswegen eine möglichst breitbandige Messung wünschenswert ist. Mehrere Instrumente, parallel eingesetzt, können den zugänglichen Meßbereich genauso erhöhen, wie es durch die Kombination von Fabry-Perot-Interferometer und Raman-spektrometer möglich ist. In der Neutronenstreuung ist zusätzlich zu beachten, daß die verschiedenen Instrumente Spektren mit dem gleichen Wellenvektor q aufnehmen. Für eine Teilmenge des Energiebereichs eignen sich Rückstreu-, Neutronenspinechoinstrumente und die Flugzeitspektrometer, die die Flugzeit des Neutrons zur Energieselektion verwenden. Die letzten beiden Instrumente wurden ausführlich in [18, 19] beschrieben.

Besonders die parallele Messung mit Spinecho- und Flugzeitinstrumenten erscheint zweckmäßig, da der zugängliche q -Bereich ähnlich ist und durch die Kombination der Daten ein breiter Energiebereich von über 4 Größenordnungen zugänglich wird [12]. Prinzipbedingt mißt das Spinecho die intermediäre Streufunktion $S(q, t)$ im Zeitraum, während die Flugzeitinstrumente in der Frequenzdomäne arbeiten. Die notwendige Fouriertransformation dieser Daten in die Zeitdomäne ermöglicht dabei gleichzeitig eine Entfaltung der Spektren mit der Auflösungsfunktion. Dadurch sollte es möglich sein, mit einem Flugzeitspektrometer einen weiteren Energiebereich abzudecken, als dies durch bloßes Abschneiden, wie es in der Lichtstreuung praktiziert wird, möglich ist.

Die Analyse der Daten in der Zeitdomäne ist gut geeignet für die Untersuchung von Vorgängen, für die die Korrelationsfunktion $\phi(t)$ klein ist, da dadurch auch das Rauschen, das von der Größenordnung von $\sqrt{\phi(t)}$ ist, geringer ausfällt. Für Untersuchungen der auf Null abfallenden α -Relaxation ist diese Bedingung erfüllt, weswegen sich besonders Spinechomessungen dazu eignen (z.B. [20]). Die β -Relaxation zeichnet sich hingegen durch ein Plateau f in $\phi(t)$ aus, wodurch alle Messungen mit einem hohen Grundrauschen zu kämpfen haben. Zusätzlich ist für alle Auswertungen auch der Parameter f zu bestimmen. Die Auswertung in Frequenzraum umgeht dieses Problem, da die β -Relaxation als zusätzliche Intensität im Minimum zwischen α -Peak und den mikroskopischen Anregungen auftritt, wodurch sich die Parameter empfindlicher bestimmen lassen.

Eine Entfaltung der Daten ist bei dieser Auswertung allerdings nicht mehr möglich; stattdessen kann man den elastischen Peak durch simples Abschneiden der Spektren wie in der Lichtstreuung entfernen. Gemessen wurde daher an Flugzeitinstrumenten, wo sowohl die Monochromatisierung des Primärstrahls als auch die Analyse der gestreuten Neutronen über eine Flugzeitmessung erfolgt, wie das IN 5 des Institut Laue Langevin in Grenoble oder das Mibémol des Laboratoire Léon Brillouin in Saclay. Diese Spektrometer bieten freie Wahl der Wellenlänge des Primärstrahls, im Gegensatz zu Instrumenten wie dem

Grenobler IN 6, das Kristalle im Primärmonochromator einsetzt. Da die Energieauflösung mit der Wellenlänge λ wie λ^{-3} geringer, d.h. besser wird, ist es möglich, dieses Minimum auch bei Glasbildnern wie dem hier vorgestellten Calcium-Rubidium-Nitrat aufzulösen, für die das β -Minimum bei vergleichsweise geringer Energie in den Neutronenstreuspektren erscheint. Zusätzlich folgt die Auflösungsfunktion dieser TOF-TOF-Spektrometer über einen weiteren Bereich einer Gaußkurve, verglichen mit den X-TOF-Geräten, was allerdings an zeitfokussierenden Instrumenten wie IN 6 durch die höhere Intensität wieder ausgeglichen wird.

Alle hier vorgestellten Messungen mit Neutronenstreuung wurden aus diesen Gründen an den Flugzeitinstrumenten IN 5, Mibémol und dem NEAT des Hahn-Meitner-Institut in Berlin durchgeführt. Die Datenaufbereitung beschränkte sich auf die Interpolation der von Flugzeit in Energie umgerechneten Rohdaten auf Spektren mit konstantem q ohne weitere Entfaltung der Daten. An den Meßergebnissen wird in Kapitel 8 die genaue Vorgehensweise dargestellt.

Der große Vorteil der Lichtstreuung gegenüber der Neutronenstreuung ist die einfache Verfügbarkeit von hochintensiven, monochromatischen und gerichteten Quellen, die auf Laborebene umfangreiche Meßreihen ermöglichen. Messungen mit Neutronenstreuung sind auf die Erzeugung der Teilchen durch Kernspaltung angewiesen, die prinzipbedingt eine deutlich geringere Intensität bieten. Doch die herausragenden Eigenschaften des Neutrons als Sondenteilchen machen diese Streumethode zur einer der wichtigsten Techniken für die Untersuchung von zähen Flüssigkeiten. Neutronen dringen tief in für Licht undurchlässige Proben ein und treten direkt mit den Kernen in Wechselwirkung, wodurch eine unmittelbare Beobachtung der atomaren und molekularen Bewegung möglich ist. Die Lichtstreuung bleibt hingegen auf durchsichtige Proben beschränkt und kann nur indirekt eine Aussage über $\phi(t)$ treffen. Mit thermischen Neutronen sind Wellenlängen erreichbar, die vergleichbar sind mit interatomaren Abständen in der Probe, während die Lichtstreuung durch die Wellenlänge im Bereich von 500 nm über viele tausend Atome mittelt. Die Neutronenstreuung ist also unverzichtbarer Teil bei der Untersuchung von zähen Flüssigkeiten.

Kapitel 7

Auswahl und Präparation der Proben

7.1 Motivation für die Messungen

Die verschiedenen Vorhersagen der Modenkopplungstheorie sind in den letzten Jahren mit einem breiten Spektrum an Untersuchungsmethoden überprüft worden: Einen guten Überblick über die Entwicklung der letzten Jahre verschafft [21]. Bisherige Messungen konzentrierten sich dabei im wesentlichen auf die Auswertung von Daten, die jeweils mit einer einzelnen Methode gewonnen wurden und zeigten eindrucksvoll, wie weit die Vorhersagen der Theorie reichen. Die Aussagen, die die ideale Modenkopplungstheorie über die Paarkorrelationsfunktion ϕ_q für die β -Relaxation trifft, lassen sich auf andere Variablen als den Wellenvektor q verallgemeinern. Dabei gilt in erster Ordnung für die Variable A

$$\phi_A(t) = f_A^c - h_A G(t) \quad (7.1)$$

oder in der äquivalenten Darstellung als Suszeptibilität χ_A''

$$\chi_A''(\nu) = h_A \chi''(\nu) \quad (7.2)$$

wobei $\chi''(\nu) = \nu G''(\nu)$ mit dem Imaginärteil der Fouriertransformierten $G''(\nu)$ von $G(t)$. Dabei sind wie bei q nur f_A^c und h_A von der Wahl der Variablen abhängig, der Exponentenparameter λ (Gl. 2.6) bleibt davon unberührt. Damit bietet der Vergleich von verschiedenen Observablen die Möglichkeit auf verschiedene Weise die zugrundeliegende Dynamik zu untersuchen.

Die asymptotischen Gesetze sind eine Näherung, bei der der Abstand eines Kontrollparameters wie der Temperatur vom kritischen Wert die kleine Größe darstellt, nach der entwickelt wird. Daher sollten diese Gesetze nur in einem engen Bereich rund um den kritischen Wert gültig sein. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß auch sehr weit oberhalb der kritischen Temperatur experimentelle Daten sich noch gut mit dieser vereinfachten Theorie beschreiben lassen, wobei a priori nicht feststeht, wie weit diese Übereinstimmung gilt. In einem realen Glasbildner friert am kritischen Punkt die Relaxation nicht ein, sondern andere Transportprozesse treten in den Vordergrund, die nicht von der idealen Theorie erfaßt werden. Daher ist auch direkt für den kritischen Wert des Kontrollparameters nicht

zu erwarten, daß die asymptotischen Gesetze gelten. Erschwert wird die Beschreibung experimenteller Daten dadurch, daß auch in einem Bereich in dem die Skalengesetze gut zu funktionieren scheinen, deutliche Unterschiede in den extrahierten Parametern zu Tage treten, wenn andere Observable ausgewertet werden. Erst im Vergleich der verschiedenen Observablen bietet sich eine Möglichkeit den Gültigkeitsbereich abzustecken.

7.2 Der organische Glasbildner Propylencarbonat

Der organische Glasbildner Propylencarbonat (PC) ist in den letzten zehn Jahren intensiv mit den verschiedensten Sonden untersucht worden, darunter auch die hier vorgestellten Methoden der inelastischen Neutronenstreuung und depolarisierten Lichtstreuung. Im gleichen Maße wie sich über diesen Zeitraum die Auswertemethoden verfeinert haben, veränderten sich auch die Resultate, die man für den Parameter λ oder den kritischen Wert T_c des Kontrollparameters Temperatur erhielt. Die frühesten Ergebnisse konzentrierten sich auf die direkte Beobachtung der Glasübergangssingularität in der Temperaturentwicklung des Debye-Waller-Faktors, was sich als sehr fehleranfällig herausstellte und unzuverlässige Ergebnisse lieferte. Das zeigt auch die Diskrepanz der ermittelten Temperaturen $T_c = 210$ K aus Neutronenstreuung [22] und $T_c = 270 \pm 5$ K aus Brillouinstreuung [23].

Die Extrapolation von T_c aus dem Skalenverhalten der α -Relaxation oder aus Viskositätsdaten liefert weitaus präzisere Abschätzungen, wobei es auf diese Weise ebenfalls nicht möglich ist, den Wert von λ zu bestimmen. Selbst wenn man einen festen Wert vorgibt, variieren die erhaltenen kritischen Temperaturen für T_c in einem weiten Bereich. So ergeben dieselben Viskositätsdaten bei festem $\lambda = 0.70$ die Werte $T_c = 180$ und 196 K [22, 24].

Die dynamische Suszeptibilität, die Streumethoden messen, läßt hingegen bei guter Datenqualität sowohl den Schluß auf T_c als auch auf den Parameter λ zu. Damit ist zum einen der Vergleich von T_c mit den Ergebnissen der anderen Methoden möglich. Zum anderen eröffnet die unabhängige Bestimmung von λ eine weitere unabhängige Vergleichsmöglichkeit. Zuerst mit depolarisierter Lichtstreuung an Propylencarbonat gemessen, ergab sich $\lambda = 0.78$ und eine kritische Temperatur von $T_c = 187$ K. Dielektrische Messungen [25, 26, 27] bestätigen diese Ergebnisse, wobei die Datenqualität nur für eine grobe Schätzung von λ reichte und zur Bestimmung der T_c der Wert aus der Lichtstreuung angenommen wurde. Doch die Methode des optischen Lochbrennen, die in der Zeitdomäne arbeitet, ergab bei gleichen eingesetztem Wert λ eine signifikant niedrigere kritische Temperatur von $T_c = 176$ K [28, 29]. Neuere Daten aus inelastischer Neutronenstreuung, die eine direkte Auswertung der Suszeptibilität und unabhängige Bestimmung von λ und T_c erlauben, lagen für Propylencarbonat nicht vor: Eine Ergänzung der schon veröffentlichten Daten um eine Messung mit inelastischer Neutronenstreuung lag also nahe. Damit war der direkten Vergleich von drei Methoden möglich, die die Suszeptibilität im Frequenzraum bestimmen. Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht über die hier erwähnten veröffentlichten Ergebnisse, direkt aus [30] übernommen.

Tabelle 7.1: Exponentenparameter λ and kritische Temperatur T_c von Propylencarbonat, bestimmt mit unterschiedlichen experimentellen Techniken

Methoden	Param. ^a	λ	T_c (K)	Literaturstelle
Neutronenstreuung	f_q	–	210	[22]
Brillouinstreuung	f_q	–	270 ± 5	[23]
Brillouinstreuung	f_q	– ^c	– ^c	[32]
Viskosität ^f	τ_α	0.70	196	[24]
<i>gleiche Daten</i>	τ_α	0.78 ^b	188 ± 3	[32]
Neutronenstreuung	τ_α	0.70 ^b	180/188	[24, 22]
Dielektrischer Verlust	τ_α	0.78 ^b	187 ^b	[27]
Depol. Lichtstreuung	$\nu_{\sigma\pm}, \chi_{\sigma\pm}$	0.78	187 ± 5^d	[32]
Dielektrischer Verlust	ν_σ, χ_σ	0.78	187	[26, 25, 27]
Opt. Lochbrennen ^e	t_σ, τ_α	0.78 ^b	176	[29]
<i>gleiche Daten</i>	t_σ, τ_α	0.72 ^b	180 ± 2	[30] und diese Arbeit
Neutronenstreuung	ν_σ, χ_σ	0.72	182	[30] und diese Arbeit
Depol. Lichtstreuung	ν_σ, χ_σ	0.72	182	[30] und diese Arbeit

^aBezeichnet den Parameter, der für den Modenkopplungsfit herangezogen wurde. Die Markierung σ_\pm zeigt an, wenn Daten bei $T < T_c$ ebenfalls einfließen.

^bAls Eingabewert verwendet.

^cDie Bestimmung der Modenkopplungsparameter wurde von den ursprünglichen Autoren als unzuverlässig eingestuft.

^dDer Wert 179 ± 2 K stammt aus einer alternativen Auswertung mit der erweiterten Modenkopplungstheorie und ist nicht direkt vergleichbar mit T_c der idealen Theorie.

^eUrsprüngliche Auswertung der Daten aus optischem Lochbrennen an *s*-Tetrazin in Propylencarbonat.

^fOriginaldaten aus Ref. [31].

7.3 Das glasbildende Salz Calcium-Rubidium-Nitrat

Das Salz Calcium-Kalium-Nitrat (CKN) gehört wie Propylencarbonat zu den Substanzen, die intensiv untersucht wurden. CKN ist eine Mischung aus 40% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und 60% KNO_3 , die sich leicht abschrecken lässt und geringe Kristallisationsneigung zeigt. Durch die vielen veröffentlichten Daten zu CKN steht es als Modellsystem für die Gruppe der ionischen Glasbildner und zeigt sowohl eindrucksvoll die Anwendbarkeit der asymptotischen Gesetze auf diese Klasse [33, 34] als auch die Universalität der Dynamik im Gigahertzbereich, da trotz völlig unterschiedlicher chemischer Bindung ähnliches Verhalten wie bei den organischen Glasbildner wie Propylencarbonat zu beobachten ist. Auch für CKN bestätigten dielektrische Messungen, die erst seit kurzem auch den Bereich bis zu mehreren Gigahertz abdecken, die Aussagen, die schon von Licht- und Neutronenstreuung für die Dynamik im Bereich der schnellen β -Relaxation getroffen wurden [35].

Doch offenbarten die dielektrische Messungen auch eine überraschende Diskrepanz bei einer mit CKN eng verwandten Substanz: Allein der Austausch von Kalium durch das nächstschwerere Alkalimetall Rubidium zeigte deutliche Änderungen in den dielektrischen Spektren [35]: Das Spektrum von Calcium-Rubidium-Nitrat (CRN) bei 361 K, knapp oberhalb des aus diesen Messungen geschätzten T_c , lässt sich über drei Dekaden

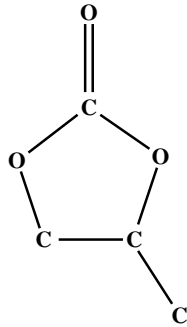


Abbildung 7.1: Struktur von Propylencarbonat. Alle nicht eingezeichneten Bindungen der Kohlenstoffatome sind vollständig mit Wasserstoff abgesättigt.

durch das Potenzgesetz (2.10) mit $a = 0.2$ beschreiben, was einem Exponentenparameter $\lambda = 0.9$ entspräche. Dieser Wert liegt deutlich über den Werten zwischen 0.7 und 0.8, die in Messungen von vielen anderen Flüssigkeiten und kolloidalen Systemen, aber auch in Simulationen und numerischen Lösungen für Modellsysteme gefunden wurden. Das ist besonders überraschend wegen der großen Ähnlichkeit von CRN zu CKN, für das Lichtstreuungsmessungen $\lambda = 0.81$ ergaben [33]. Für Werte von $\lambda \rightarrow 1$ werden zudem logarithmische Korrekturen der asymptotischen Gesetze erwartet, wodurch ihre Anwendbarkeit auf diese Daten nicht mehr gegeben ist.

Um die Ergebnisse aus den dielektrischen Messungen im Hinblick auf den Gültigkeitsbereich der asymptotischen Gesetze beurteilen zu können, eignet sich am besten der Vergleich mit Daten aus Methoden, die ebenfalls in der Frequenzdomäne arbeiten und somit ein ähnliches Potenzgesetz aufweisen müßten. Dazu untersuchten wir CRN mit depolarisierter Lichtstreuung und inelastischer Neutronenstreuung, die auch für sich genommen schon eine Bestimmung des Exponentenparameters aus der Kurvenform im Bereich der schnellen β -Relaxation erlauben.

7.4 Präparation von Proben aus Propylencarbonat

Propylencarbonat (PC, 4-methyl-1,3-dioxolan-2-on, $C_4O_3H_6$) ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Molekulargewicht von $M = 102.1$. Der kalorimetrische Glaspunkt liegt bei $T_g = 160$ K, der Schmelzpunkt je nach Referenz bei $T_m = 218$ [36] oder $T_m = 222$ K [37]. Abbildung 7.1 zeigt die einfache Struktur des Moleküls, das zu den fragilen Glasbildnern gehört.

Als Material sowohl für die Licht- als auch für die Neutronenstreuprobe wurde Propylencarbonat von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit von 99.7% verwendet, das aus dem gleichen Behälter stammte, aus dem auch die Probe für die dielektrischen Messungen entnommen wurde. Um Kontamination durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurden alle Proben in einer Schutzgasatmosphäre abgefüllt.

Für die Lichtstreuprobe genügt es, die Flüssigkeit mit einer Pipette zu überführen. Nach Einfrieren des Propylencarbonats in flüssigem Stickstoff und Abpumpen des Gases oberhalb der Probe, wurde die Küvette zugeschmolzen und damit gasdicht versiegelt.

Der Streuquerschnitt für Licht ist in einer klaren Flüssigkeit sehr gering, so daß Vielfachstreuung keine Rolle spielt; durch den hohen Anteil an Wasserstoffatomen im Molekül

werden Neutronen hingegen sehr stark gestreut. Um den Einfluß der Vielfachstreuung zu minimieren, sind die Proben für die Neutronenstreuung daher so dünn ausgelegt, daß nur 10% der Neutronen gestreut werden. Dadurch sollte der Anteil an mehrfach gestreuten Neutronen, für die sich Impuls- und Energieübertrag nicht mehr zuordnen läßt, nur 10% der detektierten Neutronen sein. Bei einer Probe in Form eines Hohlzylinders reicht dazu eine Wandstärke von 0.1 mm.

Die geringe Viskosität von Propylencarbonat bei Raumtemperatur läßt dabei ein einfaches Einfüllen zwischen Außen- und Innenzylinder des Probenbehälters aus Aluminium zu. Leider zeigte sich im ersten Experiment, daß die Probe bei einer Messung unterhalb von 190 K partiell kristallisierte. Für die erneute Messung dieser und unterhalb dieser Temperatur in einem zweiten Experiment füllten wir die Probe in 200 Glaskapillaren der Firma Hilgenberg mit einem Innendurchmesser von 0.2 mm und einer Wandstärke von 0.01 mm. In einem optischen Kryostaten erlauben die Röhren die direkte Sicht auf die Probe während des Abkühlens. Bei derartigen Tests vor dem eigentlichen Experiment zeigten sich keinerlei Neigung zu Kristallisation. Auch der elastische Strukturfaktor während des Neutronenstreuexperimentes deutete darauf hin, daß die Probe während der gesamten zweiten Messung amorph blieb.

Die Kapillarkräfte verhindern ein direktes Abfüllen der Flüssigkeit in die Röhren, auch mit einer Injektionsnadel ist es nicht möglich, die Substanz blasenfrei einzufüllen. Ein schnelles und zuverlässiges Befüllen wird möglich, wenn man die Röhren vor dem Befüllen evakuiert, und dann durch den äußeren Luftdruck die Substanz einströmen läßt, wobei sich keine Blasen bilden können. Dazu stellt man die Kapillaren unter Schutzgasatmosphäre mit dem offenen Ende in eine Schale, die sich in einem Exsikkator befindet. Die Schale wird einige Millimeter hoch mit der Probensubstanz gefüllt und der Exsikkator abgepumpt. Das Gas entweicht aus den Röhren, leichtes Schrägstellen des Gefäßes und Klopfen verhindert, daß noch Gasblasen am Ausgang der Kapillaren verbleiben. Wiederbefüllen des Exsikkators mit Schutzgas drückt dann die Substanz in die Röhren, die im letzten Arbeitsschritt abgeschmolzen werden.

7.5 Präparation von Proben aus Calcium-Rubidium-Nitrat

Calcium-Rubidium-Nitrat besteht ebenso wie CKN zu 40% aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, bei den restlichen 60% RbNO_3 ist jedoch das Kaliumion durch Rubidium ausgetauscht. Das Probenmaterial wurde von A. Maiazza (TU Darmstadt) hergestellt und uns von P. Lunkenheimer (Universität Augsburg) zur Verfügung gestellt. Wie schon bei Propylencarbonat entspricht das Material exakt dem, das für die dielektrischen Messungen verwendet wurde.

Die Ähnlichkeit zu CKN erschöpft sich nicht bei der Zusammensetzung, auch der kalorimetrische Glaspunkt $T_g = 333 \text{ K}$ ist der gleiche für beide Salze [38]. Der Schmelzpunkt von CRN wurde bisher nicht gemessen, liegt aber wahrscheinlich in der Nähe des Schmelzpunktes $T_m \approx 438 \text{ K}$ von CKN. CKN wurde vor allem deshalb zu einem wichtigen Modellsystem, da es sich leicht abschrecken läßt. Moderate Abkühlraten von weniger als 5 K/min reichen aus, um die Flüssigkeit in den Glaszustand zu überführen. Diese Aussagen gelten ebenso für CRN.

Da für CRN der Glaspunkt oberhalb der Raumtemperatur liegt, ist die Handhabung etwas schwieriger als bei Propylencarbonat. Am einfachsten erwies sich das Einfüllen in fester Form unabhängig ob das Ausgangsmaterial in kristalliner oder amorpher Form vorlag. Dazu werden größere Stücke des Salzes in einem Mörser zerstoßen und als Pulver in die Probenbehälter überführt. Beim Verflüssigen des Pulvers nimmt das Volumen um die Hälfte ab und weitere Wiederholungen von Befüllen und Aufschmelzen werden nötig. Da das Salz stark hygroskopisch ist, wurden auch diese Proben unter Schutzgas abgefüllt.

Für die Messungen mit Lichtstreuung muß die Küvette nicht vollständig gefüllt sein, daher genügt einmaliges Auffüllen der Küvette und anschließendes Aufschmelzen völlig und die Küvette kann direkt nach dem Einfüllen des Pulvers versiegelt werden. Unsere Probe ließ sich leicht abschrecken und zeigte nur dann Neigung zu Kristallisation, wenn die Substanz mehrere Stunden auf Temperaturen von 400 bis 410 K gehalten wird. Schnelles Ausheilen der Probe ist erst bei Temperaturen von über 500 K möglich, wofür die Probe aus dem Kryostat entfernt werden muß, daher sind alle Messungen in diesen kritischen Temperaturbereich separat von den Temperaturreihen und unter ständiger Beobachtung auf Anzeichen von Kristallisation erfolgt. Durch die großen Temperaturintervalle und durch Spannungen bei der Kristallisation platzten mehrere Küvetten, weshalb die Meßreihen an verschiedenen Küvetten durchgeführt werden mußten. Die eingefüllte Substanz stammte dabei jedesmal aus der gleichen Quelle und stichprobenartige Vergleiche der Meßergebnisse wiesen keine Unterschiede zwischen den Proben auf.

Für die inelastische Neutronenstreuung an Multidetektorinstrumenten eignen sich Hohlzylinder am besten. Durch die Wandstärke von 1 mm erreichte die Probe eine Streuwahrscheinlichkeit für Neutronen von 10%. Dabei streut die Probe im wesentlichen kohärent mit einem nicht unerheblichen inkohärenten Untergrund, der von der Mischung von vier Elementen mit unterschiedlicher kohärenter Streulänge herrührt. Die beiden zur Verfügung stehenden Proben wurden von Maro Köppe abgefüllt und schon für erste Messungen der α -Relaxation am Resonanzspinecho in Saclay verwendet [18]. Bei den Messungen an der zuerst abgefüllten Probe stellte sich heraus, daß die Oberfläche des Aluminiumzylinders die Kristallisationsneigung stark erhöht. Für eine zweite Probe wurden die Innenflächen des Behälters vor dem Einfüllen poliert, wodurch die Probe ähnlich geringe Kristallisationsneigung wie die Lichtstreuprobe zeigt. Alle Experimente mit Neutronenstreuung wurden an dieser zweiten Probe durchgeführt.

Kapitel 8

Durchführung der Messungen

8.1 Depolarisierte Lichtstreuung

Depolarisierte Lichtstreuung bedeutet, daß die Polarisation von Primärstrahl und Streulicht senkrecht aufeinander stehen und deshalb nur der Teil des Streulichts durchgelassen wird, für den die Polarisation nicht erhalten bleibt. Insbesondere sind alle Messungen in Rückstreugeometrie durchgeführt worden, was den Anteil des Streulichts aus Brillouinstreuung unterdrückt. Wie schon in Kapitel 3.2.1 beschrieben, entspricht der Streuwinkel mit 170° nicht exakt der Rückstreugeometrie, was sich allerdings schon wegen der Größe des aufgesammelten Raumwinkels nicht erreichen läßt. Als Ergebnis der Messung erhält man eine wellenlängenabhängige Streuintensität aus denen man die dynamische Suszeptibilität berechnen kann.

8.1.1 Propylencarbonat

Von den hier untersuchten Substanzen wurde bisher für CRN noch keine vollständige Messung veröffentlicht, dagegen wurde die depolarisierte Lichtstreuung an Propylencarbonat schon eingehend behandelt [32]. So genügte es, die alten Ergebnisse zu Propylencarbonat stichprobenartig nachzuprüfen, um mit der mittlerweile verbesserten Technik des Interferometers präzisere Aussagen zu treffen. Für eine genaue Bestimmung des λ -Parameters reicht dabei die breitbandige Messung des Spektrums bei einer Temperatur aus. Zur Bestimmung der Kurvenform bei $T = 216$ K waren Messungen bei drei Spiegelabständen nötig: Mit 0.8, 2.4, 7.2 mm überspannt das Spektrum den Bereich von 0.7 bis 180 GHz mit ausreichender Überlappung der Einzelmessungen. Zur Extrapolation der kritischen Temperatur T_c sind hingegen breitbandige Spektren unnötig — dazu genügt der Ausschnitt rund um das Suszeptibilitätsminimum. Temperaturreihen von 190 bis 270 K, überdecken mit den beiden Spiegelabständen 0.8 und 2.4 mm den Bereich von 3 bis 180 GHz.

Ein kritischer Punkt bei Lichtstreuendaten ist die Verlässlichkeit der Intensitätskala, da kleine Veränderungen im Strahlengang des Streuaufbaus zu signifikanten Änderungen in der detektierten Intensität führen. Ein Indiz für die korrekte Messung der Intensität ist, daß sich bei ununterbrochenen und ungestörten Temperaturreihen nach einem vollständigen Zyklus die Anfangsintensität innerhalb von wenigen Prozent reproduzieren läßt. Eine zusätzliche Kontrollmöglichkeit verschafft der Vergleich der beiden Meßreihen bei unter-

schiedlichem Spiegelabstand, die sich nach der Skalierung mit einem für alle Temperaturen gemeinsamen Anpaßfaktor ebenfalls um weniger als 5% unterscheiden.

8.1.2 Calcium-Rubidium-Nitrat

Für CRN existierten in der Literatur keinerlei Daten zur Lichtstreuung, weswegen sich für diese Substanz eine umfangreichere Meßreihe mit vollständigen Spektren lohnte. Alle Spektren wurden sowohl mit dem Interferometer, als auch mit dem Raman-Spektrometer gemessen. Mit den Spiegelabständen 0.8, 3 und 9 mm läßt sich mit dem FPI der Frequenzbereich von 0.7 bis 180 GHz abdecken. Die Intensität des Streulichts ist wesentlich niedriger als bei Propylencarbonat, weswegen zu den niedrigen Frequenzen ein größerer Spiegelabstand nötig ist, um das Streulicht in den Flanken des elastischen Signals zu messen. Das Gitterspektrometer erreicht bei den verwendeten Eingangs- und Ausgangspaltbreiten von $50\ \mu\text{m}$ eine Auflösung von 10 GHz, die mittleren Spalte waren bei der Messung auf $100\ \mu\text{m}$ eingestellt und trugen somit nicht zur Auflösung bei. Der für inelastische Messungen verfügbare Bereich reichte bei dieser Auflösung von 100 GHz bis zu einigen Terahertz, wobei die obere Grenze durch die Dynamik der Probenmoleküle gesetzt wird: Zum einen wird die Intensität geringer, zum anderen und viel wichtiger wächst die Energie in den mikroskopischen Bereich an, der für die kollektive Dynamik wenig Aussagekraft hat. Der interessante Temperaturbereich oberhalb der vermuteten kritischen Temperatur T_c liegt vollständig oberhalb der Raumtemperatur: Die Messungen überdeckten den Bereich von 367 bis 470 K in zehn Schritten.

Die vollständigen Spektren von CRN bis in den Terahertzbereich eröffnen zusätzlich die Möglichkeit, die Intensität der Spektren zu bestimmen: Wie schon bei Propylencarbonat läßt sich auch für CRN die Intensität aus einem ungestörten Temperaturzyklus bestimmen, und nach der Skalierung mit der Temperaturabhängigkeit (4.5) und (4.6) sollten alle Kurven im Terahertzband aufeinanderfallen. Abbildung 8.1 zeigt, daß Spektren aus einer ungestörten Meßreihe im Terahertzband übereinander liegen und bestätigt, daß die Temperaturabhängigkeit (4.5) und (4.6) folgt. Damit läßt sich die Genauigkeit der Intensitätsskala aus den Temperaturreihen direkt überprüfen: Das Inset in Abbildung 8.1 zeigt die Faktoren, die sich aus einer Anpassung der Spektren zwischen 3 und 5 THz aneinander ergeben, wobei die höchste Temperatur die Referenz bildet. Die maximale Abweichung beträgt 4% und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Reproduzierbarkeit der Intensität.

Die Spektren bei 400 und 410 K waren von den Temperaturreihen wegen der erhöhten Neigung zur Kristallisation ausgenommen. Eine nachträgliche Skalierung zwischen 3 und 5 THz wird allerdings durch die Ergebnisse gerechtfertigt, die in Abbildung 8.1 dargestellt sind. Damit vervollständigen die skalierten Spektren bei 400 und 410 K die Meßreihen an CRN.

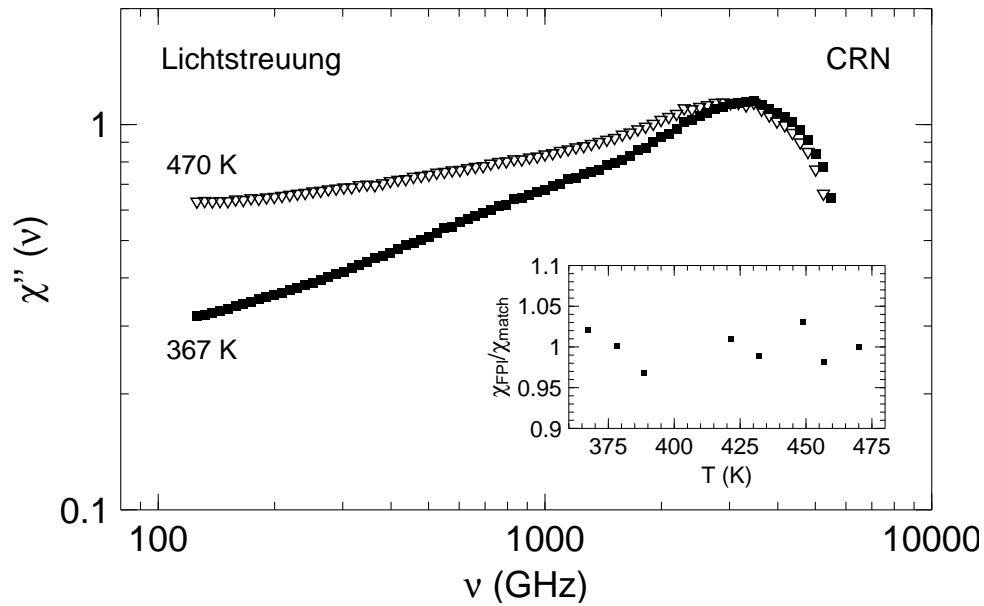


Abbildung 8.1: Lichtstreuung an CRN: Suszeptibilitäten bei 367 und 470 K direkt nacheinander mit dem Gitterspektrometer gemessen. Die Spektren fallen im Terahertzband aufeinander. Das Inset zeigt den Skalierungsfaktor der Spektren, deren Intensität aus einer Temperaturreihe am FPI bei 0.8 mm stammen, aus einer Anpassung zwischen 3 bis 5 THz.

8.2 Inelastische Neutronenstreuung mit der Flugzeitmethode

8.2.1 Messung an Propylencarbonat

Die bisherigen Messungen zu Propylencarbonat mit Neutronenstreuung stammen aus einer Zeit, in der sich das Interesse an experimentellen Befunden zur Modenkopplung hauptsächlich auf die Bestimmung der kritischen Temperatur durch direkte Messung des Debye-Waller-Faktors konzentrierte, daher beschränkte man sich auf die Messung elastischer Streuung. Daten zum direkten Vergleich der dynamischen Suszeptibilität aus inelastischer Neutronenstreuung mit dielektrischen und Lichtstreuemessungen waren nicht vorhanden. Daher führten wir ein erstes Experiment am Flugzeitspektrometer Mibémol des Laboratoire Léon Brillouin in Saclay durch. Bei der gewählten Wellenlänge von $\lambda_i = 8.5 \text{ \AA}$ und einer Drehzahl der Chopper von 10000 Umdrehungen/min erreicht man eine FWHM-Auflösung von 6.5 – 9.5 GHz je nach Streuwinkel.

Da die Probe zumindest partiell bei Temperaturen unter 190 K kristallisierte, war eine Neumessung der tiefen Temperaturen unumgänglich, wofür ein Experiment am Instrument NEAT am Berliner Hahn-Meitner-Institut die Gelegenheit bot. Durch die Verwendung von H_2 in der kalten Quelle des Berliner Reaktors anstelle von D_2 , wie es in Saclay zum Einsatz kommt, fällt der Neutronenfluß bei Wellenlängen größer als 6 \AA sehr stark ab. Daher stand nicht die gleiche Wellenlänge wie in Saclay zur Verfügung. Eine kürzere Wellenlänge ermöglicht zwar die Abdeckung eines größeren Bereichs der Wellenzahlen q ,

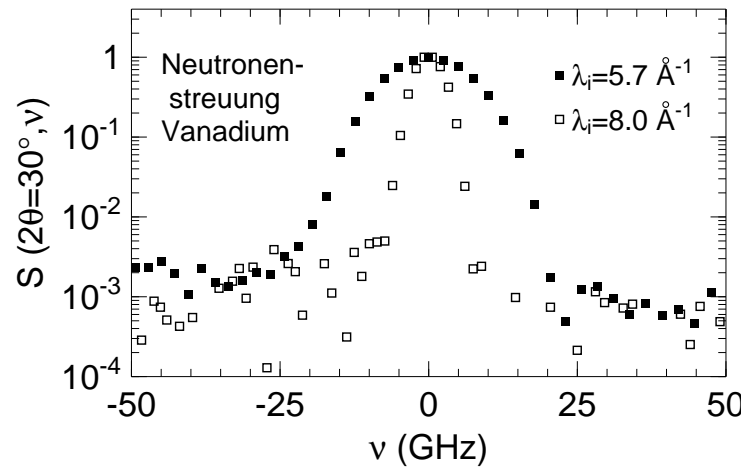


Abbildung 8.2: Neutronenstreuung: Vergleich der Auflösung bei $\lambda_i = 5.7\text{\AA}$ und $\lambda_i = 8.0\text{\AA}$ bei $2\theta = 30^\circ$ gemessen an einer Vanadiumprobe. Durch den Faktor λ_i^{-3} verbessert sich die FWHM-Auflösung von 25 auf 8 GHz.

doch dadurch verschlechtert sich die Auflösung, die mit λ_i^{-3} skaliert. Durch eine höhere Drehzahl der Chopper von 20000 Umdrehungen/min war trotz der gewählten Wellenlänge von $\lambda_i = 5.5\text{\AA}$ noch eine Auflösung von 11 – 13.5 GHz möglich.

Dabei stehen am NEAT jeweils zwei verschieden große Fenster in den Choppern zur Verfügung: Eine Kombination von großem Fenster des vorderen Chopper und kleinem Fenster des letzten Choppers vor der Probe verdoppelt den Neutronenfluß auf die Probe gegenüber ausschließlich kleinen Fenstern bei nur geringfügiger Verschlechterung der Auflösung [19]. Da die Flugstrecke in der Driftkammer des Instruments an NEAT nur 2.5 m im Vergleich zu den 3.58 m an Mibémol beträgt, führt der gleiche Energieunterschied zu einer geringeren Zeitdifferenz im detektierten Signal bei NEAT. Eine Flugwegunschärfe etwa bedingt durch die Wegdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite des Probenzylinders führt dadurch zu einer größeren Unsicherheit in der Energiemessung der inelastisch gestreuten Neutronen. Während an Mibémol die Flugwegdifferenz, die durch den Probenzylinder hervorgerufen wird noch akzeptabel ist, wird an NEAT eine flache Geometrie unumgänglich. Die Kapillaren, die für dieses Experiment als Probenbehälter zum Einsatz kamen, ermöglichten den schnellen Umbau zu einer flachen Probengeometrie, die in einem Winkel von 45° zum einfallenden Strahl eingebaut war. Dadurch sind im Gegensatz zur zylindrischen Probe zwar nur Streuwinkel $> 60^\circ$ nutzbar, doch die Auflösung wird dadurch nicht durch die Probengeometrie beschränkt.

8.2.2 Messung an CRN

Im Gegensatz zu CKN, das intensiv mit den verschiedenen Methoden der Neutronenstreuung untersucht wurde, wurden zu CRN bisher keine Ergebnisse von Neutronenstreuxperimenten veröffentlicht. Wir führten daher Experimente am Instrument IN 5 am Institut Laue Langevin in Grenoble durch. Im Gegensatz zum wasserstoffreichen Propylencarbonat hat CRN einen hohen kohärenten Anteil des Streuquerschnitts. Daher wählten wir

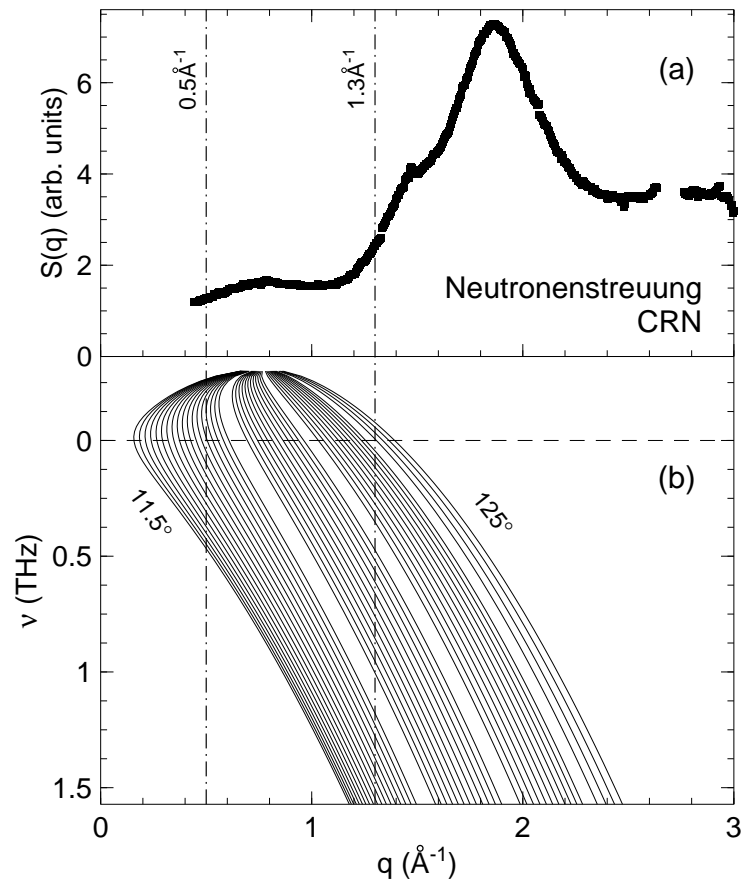


Abbildung 8.3: Neutronenstreuung an CRN: Strukturfaktor und der mit $\lambda_i = 8.0 \text{ \AA}$ zugängliche Bereich in der q - ν -Ebene. Die durchgezogenen Linien zeigen die Abhängigkeit $q(\nu)$ für jeden zweiten Detektor des Instruments IN 5, die Lücken zeigen die Position von Stützstreben der Flugkammer. Die Strichpunktlinien deuten den ausgewerteten q -Bereich an.

für das erste Experiment eine Wellenlänge von $\lambda_i = 5.7 \text{ \AA}$, um auch das Maximum des Strukturfaktors bei $q = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ noch erfassen zu können. Leider reichte bei dieser Wellenlänge die Auflösung nicht aus, um den interessanten Bereich abzudecken: Das Suszeptibilitätsminimum konnte bedingt durch die Abschneidefrequenz von 30 bis 40 GHz nicht aufgelöst werden, so daß eine Auswertung im Frequenzraum nicht möglich war und damit auch nicht der direkte Vergleich mit den Spektren aus Lichtstreuung und dielektrischen Messungen im Bereich rund um das Minimum. In einem zweiten Experiment am IN 5 mit der Wellenlänge $\lambda_i = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ lag durch die verbesserte Auflösung von 8 GHz FWHM die Abschneidefrequenz bei 20 GHz, wodurch das Minimum oberhalb von 430 K sichtbar wurde. Abbildung 8.2 zeigt die Auflösung der beiden Experimente im Vergleich. Eine im Vergleich zu den geringeren Zählraten des zweiten Experiments überproportional gesteigerte Meßzeit pro Temperatur von 12 – 13 h verbessert gleichzeitig auch die Statistik der Daten. In die hier dargestellte Auswertung gingen nur die Daten aus dieser Meßreihe ein.

Die lange Wellenlänge von $\lambda_i = 8 \text{ \AA}$ ermöglicht nur die Messung bei Wellenzahlen von $q < 1.3 \text{ \AA}^{-1}$, was nicht ausreicht, um das Strukturfaktormaximum zu abzudecken. Abbil-

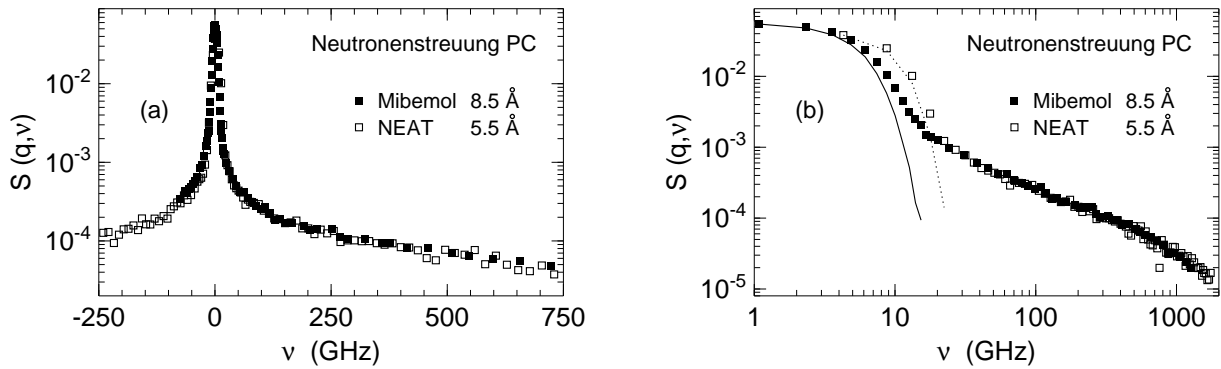


Abbildung 8.4: Neutronenstreuung an Propylencarbonat: Das Streugesetz $S(q, \nu)$ von Propylencarbonat für $q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ und $T = 207 - 210 \text{ K}$, gemessen mit den Instrumenten Mibémol und NEAT, im Vergleich. Teil (a) zeigt $S(q, \nu)$ auf einer linearen, (b) die gleichen Daten auf einer doppeltlogarithmischen Skala. Trotz unterschiedlicher Instrumente, Wellenlängen, Probenbehälter und Probengeometrien stimmen die Spektren innerhalb des statistischen Fehlers überein. Die durchgezogene und gestrichelte Linie deuten die Auflösung der Experimente an.

Abbildung 8.3 zeigt den Bereich in der q - ν -Ebene, der durch die Kinematik der Neutronen bei dieser Wellenlänge überdeckt wird im Vergleich zum statischen Strukturfaktor. Russina et. al. wenden bei ihren Messungen an der verwandten Substanz CKN ein aufwendiges Verfahren zur Unterdrückung der Effekte von Vielfachstreuung an, das Messungen bei verschiedenen Wellenlängen kombiniert [39]. Dabei wird die längste gemessene Wellenlänge als Referenz verwendet, da für $\lambda_i = 8.5 \text{ \AA}$ der geringste Anteil an Vielfachstreuung erwartet wird, da auf diese Weise das intensive elastische Signal vom Strukturformmaximum vermeiden werden kann. Da unsere Messung an CRN eine Wellenlänge von $\lambda_i = 8.0 \text{ \AA}$ verwendet, ist auf diese Weise eine Korrektur von Vielfachstreuung nicht möglich.

Der ausgewertete Bereich, in Abbildung 8.3 angedeutet durch Strichpunktlinien, erfaßt im wesentlichen den Teil des Wellenzahlbereichs, in dem die Probe hauptsächlich inkohärent streut. Für Wellenzahlen um $q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ist im statischen Strukturfaktor ein Präpeak auszumachen, und für den mit einem Anteil an kohärenter Streuung zu rechnen ist. Da in Laufe der Auswertung jedoch die Daten für mehrere Wellenzahlen gewichtet aufsummiert werden, überwiegt der Anteil an inkohärenter Streuung in den zusammengefassten Spektren. Die Auswertung der Daten kann damit parallel zum inkohärenten Streuer Propylencarbonat erfolgen.

8.2.3 Aufbereitung der Rohdaten

Die ersten Schritte der Aufbereitung der Rohdaten sind für alle Proben gleich. Die Flugzeit wird in eine Energie umgerechnet, die Zählraten den veränderten Intervallen entsprechend angepaßt, und durch die energieabhängige Detektionswahrscheinlichkeit geteilt. Man erhält die Spektren $S(2\theta, \nu)$ in Abhängigkeit vom Winkel. Um die Statistik zu verbessern, ist es nötig, sowohl 4 bis 6 Winkel zusammenzufassen, als auch die Punktdichte auf der ν -Achse zu verringern. Dazu wurden jeweils 7 Punkte zusammengefaßt. Wenn

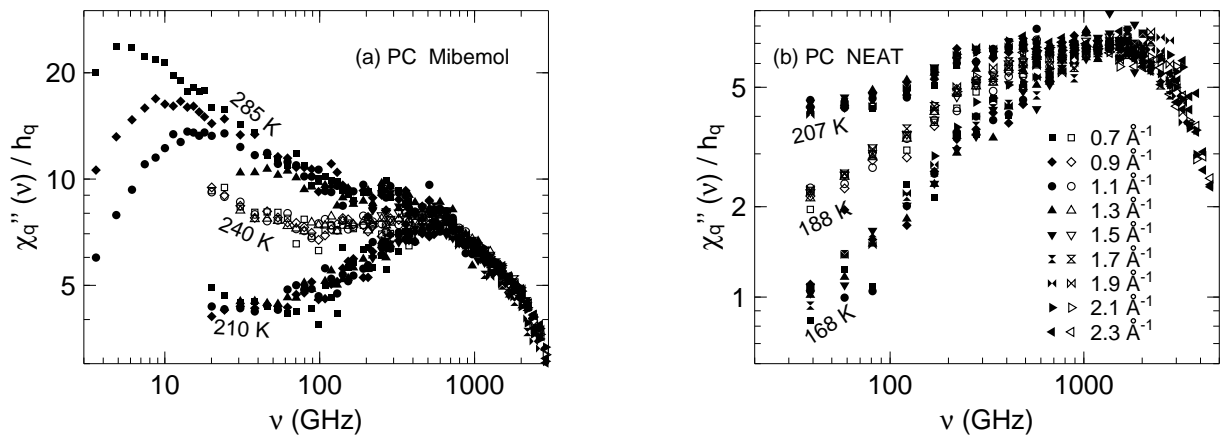


Abbildung 8.5: Neutronenstreuung an Propylencarbonat: Reskalierte Suszeptibilität $\chi''(\nu)/h_q$ von Propylencarbonat gemessen an Mibémol (a) und NEAT (b).

der entstehende statistische Fehler es zuließ, waren es auch weniger, wodurch bei höherer Zählrate auch die Punktdichte höher ausfällt. Der Untergrund wird durch eine Messung des leeren Probenbehälters bestimmt und enthält sowohl die Streuung an Behälter und Kryostatwänden als auch die Dunkelzählrate der Detektoren und weitere Beiträge durch die Hintergrundstrahlung aus der Neutronenleiterhalle.

Die Ansprechwahrscheinlichkeit unterscheidet sich von Zählrohr zu Zählrohr, weswegen eine Kalibrierung nötig ist, um Aussagen über die Absolutintensität zu treffen. Dazu eignet sich ein inkohärenter Streuer, wofür Vanadium eingesetzt wird. Die Spektren werden punktweise durch die Daten einer Vergleichsmessung an Vanadium geteilt, die vorher analog zu den Rohdaten der Probenmessung aufbereitet wurde. Sowohl die Messungen an CRN als auch die Messungen an Propylencarbonat mit NEAT wurden auf Vanadium normiert, um das Streugesetz $S(2\theta, \nu)$ zu erhalten. Leider ist die Probenposition nie exakt reproduzierbar, was sowohl an mechanischen Unzulänglichkeiten der Aufhängung liegt als auch an der unterschiedlichen Geometrie von flüssigen Proben und aufgerolltem Vanadiumblech. Ist die Probe selbst ein inkohärenter Streuer, wie es bei dem wasserstoffreichen Propylencarbonat der Fall ist, ist auch die Kalibrierung an der Probe selbst möglich. Dazu muß die Proben temperatur so weit gesenkt werden, daß jegliche Dynamik, die zu quasielastischer Streuung führt, eingefroren ist. Die Messung an Propylencarbonat mit Mibémol ist daher auf die Probe selbst bei einer Temperatur von 2 K normiert.

Alle bisherigen Schritte rechneten nur vorhandene Meßpunkte eines Winkels in neue Koordinaten um oder faßten Meßpunkte zusammen. Das reicht nicht aus, um vergleichbare Meßdaten aus unterschiedlichen Experimenten zu bekommen, da der Winkel immer noch von der Kinematik des Neutrons und damit von der Wellenlänge des Primärstrahls abhängt. Um winkelunabhängige Spektren zu erhalten, ist in der q - ν -Ebene eine Interpolation aus den vorhandenen Schnitten bei konstanten Winkeln auf Schnitte bei konstantem q nötig. In dem Beispiel in Abbildung 8.3 verlaufen diese Schnitte parallel zu den strichpunktierten senkrechten Linien. Aus diesem Beispiel wird klar, daß auch die Energieskala nach der Interpolation auf den Bereich eingeschränkt ist, der von den Winkelschnitten überdeckt wird. Um möglichst viele Meßpunkte in die Interpolation einzubeziehen und

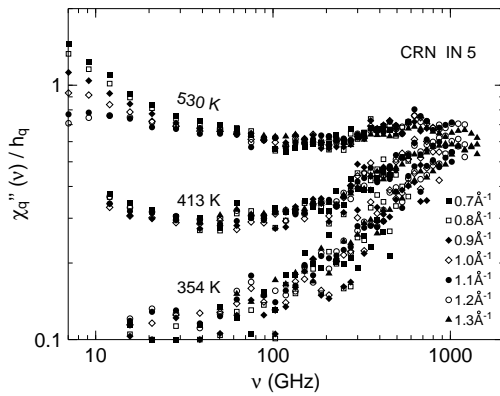


Abbildung 8.6: Neutronenstreuung an CRN Reskalierte Suszeptibilität $\chi''_q(\nu)/h_q$.

dadurch den statischen Fehler klein zu halten, ist jedes entstehende Spektrum $S(q, \nu)$ das Mittel einer Reihe von q -Schnitten um die gewünschte Wellenzahl herum. Ohne diese Maßnahme würden nur die Meßpunkte eingehen, die in der Nähe der q -Schnitte liegen. Durch Zusammenfassen einiger benachbarter Schnitte werden alle vorhandenen Datenpunkte einbezogen. Nach der Interpolation ist das Streugesetz $S(q, \nu)$ unabhängig von der verwendeten Primärwellenlänge λ_i und von den instrumentellen Gegebenheiten und enthält nur noch Information über die Dynamik der Probe.

8.2.4 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Während die Messungen an CRN am selben Instrument durchgeführt wurden, ergibt sich für Propylencarbonat die seltene Gelegenheit eines direkten Vergleichs zweier Flugzeitinstrumente. Um eine durchgehende Intensitätsskala zu erhalten, war es nötig bei einer Temperatur mit beiden Instrumenten Daten aufzunehmen: Die Intensitätsskala der Daten kann nach der Interpolation auf konstantes q bei der Temperatur 210 K angepaßt werden, um eine durchgehende Skala zu erhalten. Der Vergleich der Spektren in Abbildung 8.4 aus den unterschiedlichen Messungen zeigt die Verlässlichkeit des Meß- und Auswerteverfahrens. Auf der linearen Skala in Teilbild (a) ist kein Unterschied zu erkennen, erst in einer doppeltlogarithmischen Auftragung in Teil (b) wird die unterschiedliche Auflösungs-funktion sichtbar, doch oberhalb von 20 GHz stimmen auch hier die Kurven überein. Die Ergebnisse sind also im Bereich von 20 GHz bis zu einigen hundert GHz sehr gut reproduzierbar trotz unterschiedlicher Instrumente, Probenbehälter, Probengeometrien und Wellenlängen.

8.2.5 Die Faktorisierung der Neutronenstreudaten

Für die nächsten Schritte der Auswertung ist es praktischer, nicht direkt das Streugesetz $S(q, \nu)$ zu betrachten, sondern dieses in eine Suszeptibilität umzurechnen. Bis zu diesem Punkt in der Auswertung war das einzige Ziel die Information über die Dynamik in der Probe von der Abhängigkeit von der Kinematik des Neutrons zu trennen: Die erhaltene Suszeptibilität $\chi''_q(\nu)$ blieb zu diesem Zeitpunkt noch unberührt von zusätzlichen Annahmen aus der Theorie, mit denen die Daten verglichen werden sollen.

Ein Ergebnis aus der Theorie ermöglicht jedoch schon an dieser Stelle eine wesentliche Verbesserung der noch stark verrauschten Daten. Rund um das Suszeptibilitätsminimum

wird erwartet, daß die Daten in eine q -abhängige Amplitude und ein q -unabhängiges Spektrum $\chi''(\nu)$ nach (2.7) faktorisieren. Die inelastische Neutronenstreuung bietet eine Möglichkeit diese Eigenschaft zu testen, und andersherum erlaubt die Faktorisierung die verschiedenen q -Schnitte zu einer einzigen q -unabhängigen Suszeptibilität mit stark verbesserter Statistik zusammenzufassen. Am einfachsten lassen sich die Amplituden h_q durch eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmen [40]. Für die hier vorgestellten Daten ergibt die Reskalierung mit h_q identische Kurven im Bereich der β -Relaxation. Die gleiche Faktorisierung gilt auch für die inkohärente Streuung an harmonischen Schwingungen [40, 41], daher gibt es auch zu höheren Frequenzen keine Abweichung der einzelnen q -Schnitte.

Die Abbildungen 8.5 und 8.6 zeigen die reskalierten Suszeptibilitäten der beiden Experimente an Propylencarbonat und des Experiments an CRN, die sich nach Anpassung und Division durch h_q ergeben: Die Faktorisierung gilt über das gesamte experimentelle Energiefenster von 10 GHz bis weit über 1 THz, einzig die α -Relaxation, die bei höheren Temperaturen in den zugänglichen Frequenzbereich rückt, folgt einer anderen q -Abhängigkeit und faktorisiert nicht wie die Teile des Spektrum bei höherer Energie. Folglich wird dieser Bereich für die weitere Auswertung ausgeklammert. Durch die Faktorisierung ist es nun möglich die Datensätze für verschiedene Wellenzahlen zusammenzufassen und die Datenqualität deutlich zu verbessern.

Die Wellenzahlabhängigkeit der Amplituden h_q kann im Rahmen der Modenkopplungstheorie nur berechnet werden, wenn man eine spezifische mikroskopische Struktur annimmt. Für die harmonischen Anregungen erwartet man für inkohärente Streuung einen quadratischen Zusammenhang $h_q \propto q^2$, die allerdings bei derartigen Experimenten nie beobachtet wurde, obwohl die Temperaturabhängigkeit der Anregungen ein harmonisches Verhalten anzeigt [42]. Die aus den Propylencarbonatdaten ermittelten Amplituden h_q (Abb. 8.7), legen sogar eine lineare Abhängigkeit nahe, die wir auch schon bei Flugzeitmessungen an anderen Glasbildnern wie *n*-Butylbenzol oder Toluol gefunden haben, und für die sich keine simple Erklärung anbietet. Die Vermutung, daß es sich dabei um einen Vielfachstreuungseffekt handelt [40, 43], wurde durch eine Simulation bestätigt [44]: Durch die Vielfachstreuung entsteht zusätzlich Untergrund mit nur geringer q -Abhängigkeit, der die Kurvenform der Spektren kaum verändert, aber für einen Offset in der Wellenzahlabhängigkeit von h_q sorgt. Der scheinbar lineare Verlauf der h_q entsteht, weil der Offset für die typischen Proben mit 10% Streuwahrscheinlichkeit zufällig auf den Ursprung extrapoliert. Die Amplituden, die man aus dem Experiment an CRN erhält, zeigen dieses Verhalten nicht (Abb. 8.8): die Extrapolation trifft nicht den Ursprung, obwohl die Schichtdicke der Probe eigentlich ebenfalls auf 10% Streuung ausgelegt ist. Da die langwelligen Neutronen jedoch nicht das Strukturfaktormaximum anregen können, sondern nur den inkohärenten Untergrund abdecken, ist die Streuwahrscheinlichkeit für dieses Experiment geringer als 10% und der Untergrund durch Vielfachstreuung fällt kleiner aus.

Nach der Umwandlung von $S(q, \nu)$ in $\chi''_q(\nu)$ schon ansatzweise sichtbar, tritt nach der Zusammenfassung der q -abhängigen Suszeptibilitäten $\chi''_q(\nu)$ zu einem für alle q gemeinsamen $\chi''(\nu)$ ganz deutlich der Unterschied in den Daten zu Propylencarbonat zwischen der Messung an Mibémol und NEAT hervor. Abbildung 8.9 zeigt, daß die Kurven oberhalb von 1000 GHz systematisch voneinander abweichen. Eine Erklärung für diesen Unterschied könnte in einer unzureichend korrigierten Energieabhängigkeit der Detektionswahrschein-

lichkeit der Neutronen in den Zählrohren liegen. Der Einfangquerschnitt für Neutronen des He_3 -Gases in den Zählrohren ist proportional zu der Aufenthaltsdauer der Neutronen in den Rohren, die umgekehrt proportional zu der Geschwindigkeit der Neutronen ist. Da aus technischen und wirtschaftlichen Gründen die Rohre nicht völlig undurchlässig für Neutronen sind, hängt die Detektionseffizienz dadurch von der Energie ab. In die Auswertung ging schon ein Korrekturfaktor für dieses Verhalten ein. Doch die üblichen Standardkorrekturen, die hierfür verwendet werden, gehen von sehr groben Annahmen über die Geometrie des Detektors aus und wurden bisher nicht experimentell überprüft. Für große Energieüberträge oberhalb von 1 THz spielen allerdings immer stärker auch Vielfachstreuungseffekte eine Rolle, die durch die unterschiedliche Probengeometrie und Primärwellenlänge verschieden stark ins Gewicht fallen. Im Bereich der β -Relaxation ist die Übereinstimmung allerdings so gut, daß die weitere Analyse nicht von den Unterschieden zwischen beiden Experimenten berührt wird.

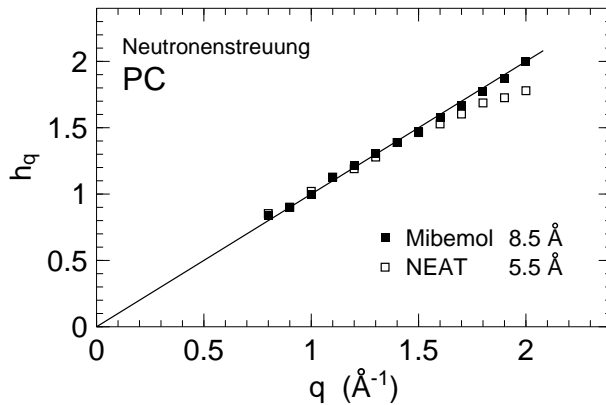


Abbildung 8.7: Neutronenstreuung an Propylencarbonat: Die Amplituden h_q für die Messung an Propylencarbonat, berechnet mittels einer Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate im Bereich der β -Relaxation und der Schwingungen nach der zugrundeliegenden Faktorisation von $\chi''(\nu)$ in h_q und $\chi''(\nu)$.

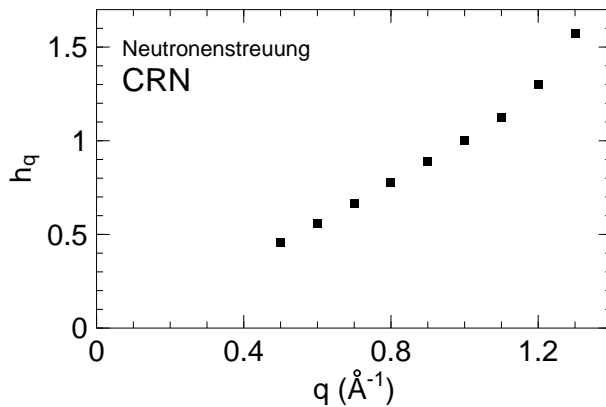


Abbildung 8.8: Neutronenstreuung an CRN: Die Amplituden h_q für die Messung an CRN, analog zu den Daten in Abbildung 8.7.

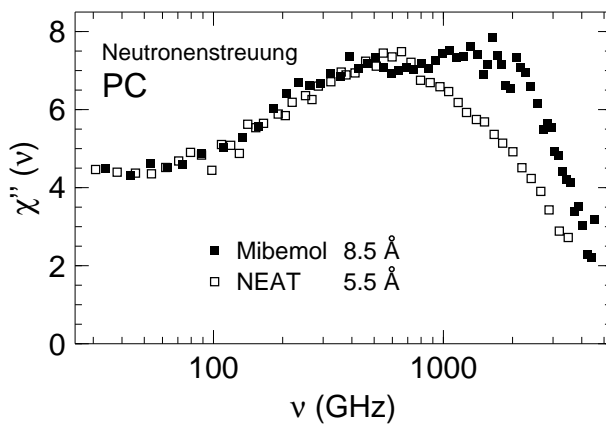


Abbildung 8.9: Neutronenstreuung an Propylencarbonat: Die zusammengefaßten Suszeptibilitäten $\chi''(\nu)$ von Propylencarbonat bei 210 und 207, gemessen mit Mibémol und NEAT. Im Streugesetz noch nicht sichtbar, zeigt $\chi''(\nu)$ einen deutlichen Unterschied zwischen den Messungen oberhalb von 1000 GHz.

Kapitel 9

Analyse der Daten aus den einzelnen Methoden

9.1 Bestimmung der Modenkopplungsparameter aus Neutronenstreudaten

9.1.1 Erzeugung der β -Masterkurve

Die verbesserte Datenqualität der q -unabhängigen Suszeptibilitäten erlaubt die unabhängige Überprüfung der Anwendbarkeit der asymptotischen Gesetze (2.7) bis (2.9) allein aus den Daten der inelastischen Neutronenstreuung. Da der Bereich, über den die Daten der theoretischen Kurve folgen, nicht von vornherein feststeht, führt eine gleichzeitige Anpassung aller Parameter λ , χ_σ und ν_σ nicht zu den korrekten Werten. Außerdem gilt der Exponentenparameter λ für alle Temperaturen gleichzeitig, während χ_σ und ν_σ nach (2.8) und (2.9) skalieren. Daher verwendeten wir eine iterative Prozedur, um die Parameter zu bestimmen. Bei festem λ und einem Anpaßbereich rund um die Minima lassen sich erste Schätzwerte für χ_σ und ν_σ finden, mit deren Hilfe es möglich wird, die Spektren für die verschiedenen Temperaturen zu reskalieren und eine Masterkurve aus den Datenpunkten zu erstellen. Die Spektren weichen an unterschiedlichen Stellen von der Masterkurve ab, wodurch man direkt den Gültigkeitsbereich der asymptotischen Kurve für die einzelnen Spektren ablesen kann. Durch den so genauer bestimmten Anpaßbereich nimmt die Qualität der ermittelten Skalierungsparameter zu und eine verbesserte Masterkurve kann erstellt werden. Nach wenigen Iterationen stabilisieren sich die Parameter χ_σ und ν_σ .

Auf die gleiche Weise sollte sich aus der Masterkurve auch λ iterativ bestimmen lassen, doch die erhaltenen Werte hängen empfindlich davon ab, welche Datenpunkte man noch in die Anpassung an die asymptotischen Gesetze aufnimmt. Dennoch ist eine grobe Aussage über λ möglich, was mit einigen der Methoden nicht möglich war, die auf Propylencarbonat angewandt wurden. Für CRN, für das sehr wenig Daten in der Literatur existieren, ist es sogar unerlässlich, auch λ zu bestimmen, um das ungewöhnliche Ergebnis von $\lambda = 0.9$ aus den dielektrischen Messungen unabhängig nachzuprüfen.

Nicht nur die Kurvenform kann Hinweise auf den Parameter λ geben: Auch die Temperaturabhängigkeit von ν_σ nach (2.8) enthält λ in der Form des Exponenten a . Damit ist es nicht nur möglich aus ν_σ , einen Wert für die kritische Temperatur T_c zu extrapolieren,

sondern auch einen Wert für den Exponenten a . Zusammen mit der Kurvenform ist es also möglich, einen besseren Schätzwert für λ zu erhalten.

9.1.2 Bestimmung der Parameter λ und T_c für Propylencarbonat

Abbildung 9.1 zeigt die Masterkurven aus den Neutronenstreudaten von Propylencarbonat für drei verschiedene Werte von λ und die zugehörige Extrapolation auf T_c . Die Qualität der Masterkurve allein zeigt schon, daß $\lambda = 0.78$, wie Lichtstreuung [32] und dielektrische Messungen [27] ergaben, nicht zu den Daten aus der Neutronenstreuung paßt. Die Daten stimmen eher mit den asymptotischen Kurven für $\lambda = 0.69$ und 0.72 überein. Dieser Trend wird auch von freien Fits von λ gestützt, die zu kleineren Werten um 0.7 herum tendieren. Allerdings können freie Fits keine zuverlässigen Werte für den Exponentenparameter liefern, da schon ein leicht veränderter Fitbereich zu großen Unterschieden in λ führt. Für die genauere Bestimmung ist man also auf zusätzliche Informationen angewiesen.

In den Insets in Abbildung 9.1 ist ν_σ^{2a} und χ^2 gegen T aufgetragen. Gelten (2.8) und (2.9), liegen alle Punkte auf einer Linie, die bei T_c die T -Achse schneidet. Durch den Exponent a geht ebenfalls der Parameter λ mit ein, so daß ν_σ^{2a} einen Hinweis auf den korrekten Wert von λ geben kann. Die Extrapolation von ν_σ^{2a} auf T_c spricht ebenfalls nicht für $\lambda = 0.78$, denn nur bei $\lambda = 0.72$ ergibt sich aus beiden Parametern ein konsistentes $T_c = 182$ K. Die bisherigen Lichtstremessungen ergaben $T_c = 187 \pm 5$ K und beinhalten somit noch diesen Wert.

Abbildung 9.2 zeigt eine Anpassung der theoretischen Kurven mit $\lambda = 0.72$ an die Suszeptibilitäten von Propylencarbonat aus Neutronenstreuung. Über einen weiten Frequenzbereich folgen die Daten der asymptotischen Kurve und das gleichermaßen auf der Hoch- und Niederfrequenzseite. Das Inset zeigt eine andere Darstellung der charakteristischen Frequenzen und Amplituden: In einer logarithmischen Auftragung von ν_σ gegen χ_σ ergibt sich eine weitere Möglichkeit λ aus den Exponenten des Potenzgesetzes zu überprüfen: Die Steigung in der doppeltlogarithmischen Darstellung beträgt $a = 0.32$, was $\lambda = 0.72$ entspricht. Dieses Ergebnis weicht von den bisherigen Ergebnissen aus anderen Methoden ab, was zu einer präziseren Neumessung mittels Lichtstreuung motivierte, die wir stichprobenartig durchführten (Kap. 9.2.1).

9.1.3 Bestimmung der Parameter λ und T_c für CRN

Im Gegensatz zu Propylencarbonat sind zu CRN kaum Daten in der Literatur veröffentlicht. Und da die einzige Messung, aus der bisher λ bestimmt wurde, ja gerade das Interesse an einer unabhängigen Überprüfung der extrahierten Parameter weckte, gilt das Hauptinteresse bei der Auswertung diesem Wert. Aus der Kombination von Kurvenform und Temperaturverhalten λ zu bestimmen, sollte auch für CRN möglich sein.

Die Masterkurve allein reichte auch bei Propylencarbonat nicht aus, um mehr als eine grobe Abschätzung zu liefern, doch für CRN ergeben sich zusätzliche Probleme: Das β -Minimum rückt erst bei relativ hohen Temperaturen in den Meßbereich und ist auch dann nicht so stark ausgeprägt wie in Propylencarbonat. Bei hohen Temperaturen rückt der Peak der α -Relaxation vollständig in den Meßbereich, was den Meßbereich ebenfalls

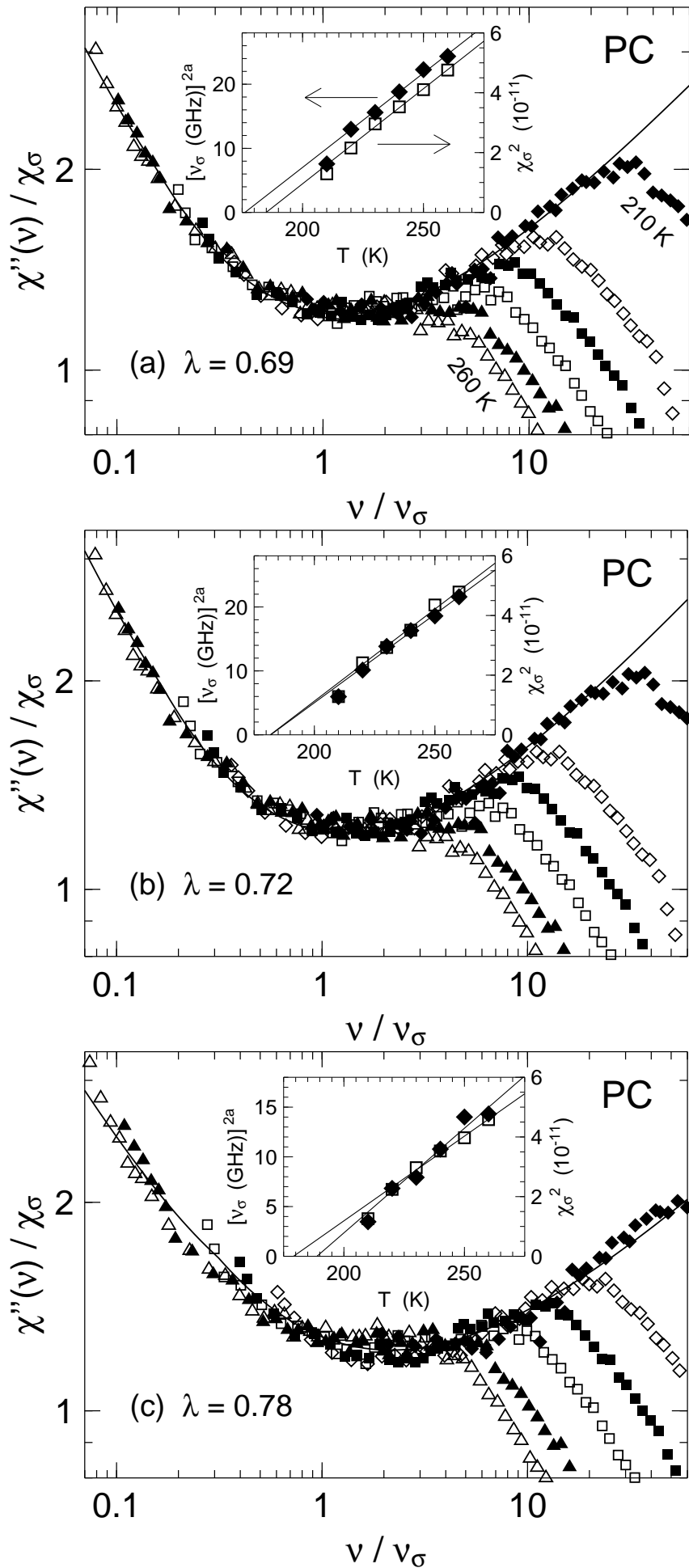


Abbildung 9.1: Neutronenstreuung an Propylen碳酸: Auf eine gemeinsame Masterkurve reskalierte Suszeptibilität für (a) $\lambda = 0.69$, (b) $\lambda = 0.72$ und (c) $\lambda = 0.78$. Die Insets zeigen die zur Erstellung der Masterkurven verwendeten Werte für ν_σ und χ_σ in einer Auftragung als ν_σ^{2a} und χ_σ^2 gegen die Temperatur T , in der nach (2.8) und (2.9) die Punkte auf jeweils einer Linie liegen sollten, die bei T_c die T-Achse schneidet.

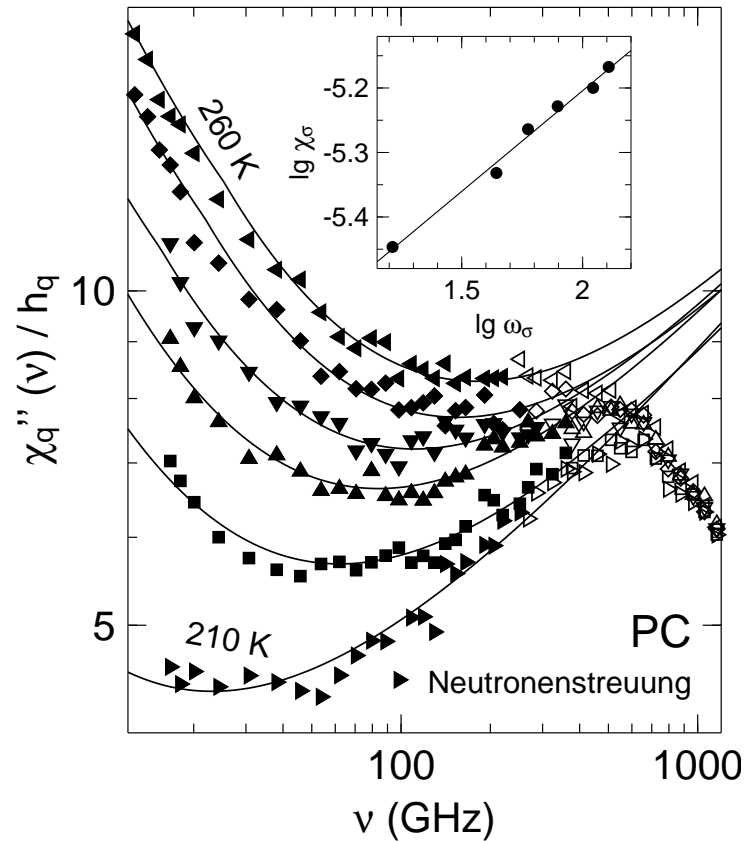


Abbildung 9.2: Neutronenstreuung an Propylencarbonat: Anpassung der theoretischen Kurve für $\lambda = 0.72$ an die Suszeptibilitäten $\chi''(\nu)$. Die Daten folgen den Kurven über einen weiten Bereich. Das Inset zeigt die charakteristischen Amplituden gegen die charakteristische Frequenz in einer logarithmischen Auftragung. Die Steigung in der Darstellung entspricht $a = 0.32$, was sich in $\lambda = 0.72$ umrechnen läßt.

einschränkt. Daher bleiben bei CRN nur wenige Meßpunkte auf der niederfrequenten Seite des Minimums übrig. Abbildung 9.3 zeigt eine Masterkurve mit den Asymptoten für $\lambda = 0.6$ und $\lambda = 0.8$. Während die steilere Kurve mit $\lambda = 0.6$ in der Lage ist den Anstieg auf der Hochfrequenzseite gut zu beschreiben und auf der niederfrequenten Seite versagt, paßt die Kurve für $\lambda = 0.8$ auf beiden Seiten des Minimums gleichermaßen. $\lambda = 0.9$ ist auf keinen Fall mit der Masterkurve vereinbar und selbst die ungenaueren freien Fits ergeben Werte zwischen 0.7 und 0.8.

Leider läßt die Temperaturentwicklung keinen Schluß auf einen präziseren Wert für λ zu, eine Auftragung der ν_σ und χ_σ analog zum Inset in Abbildung 9.2 ergäbe den unrealistischen Wert $a = 0.59$ außerhalb des erlaubten Bereichs $0 < a < 0.5$. Auch die Extrapolation auf T_c bietet keinen weiteren Anhaltspunkt. Nur aus χ_σ ist eine Abschätzung $T_c \approx 380$ K möglich. ν_σ dagegen zeigt auch für verschiedene Werte von λ keinen konsistenten Wert für T_c an. Für CRN bleibt aus der Neutronenstreuung alleine also eine ungenaue Abschätzung von λ . Dennoch genügt das schon, um zu zeigen, daß der Wert $\lambda = 0.9$ aus den dielektrischen Messungen sich nicht bestätigt.

Erst mit Lichtstreuungsmessungen ist es möglich, einen genaueren Wert für λ bestimmen.

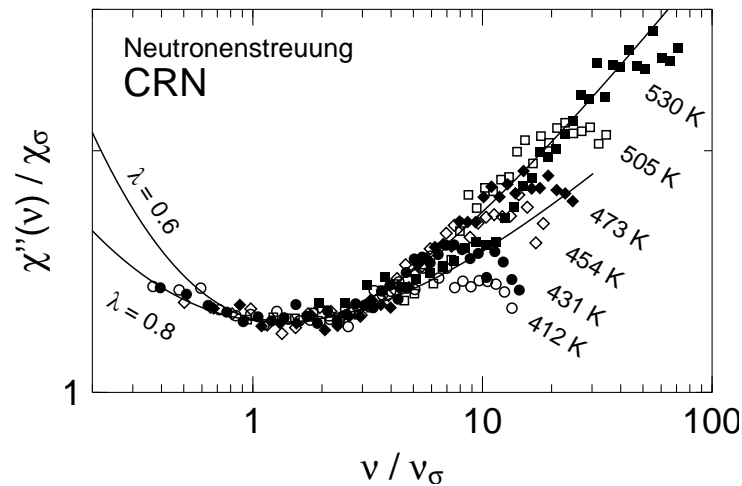


Abbildung 9.3: Neutronenstreuung an CRN: Vergleich der theoretischen Asymptoten für $\lambda = 0.6$ und $\lambda = 0.8$ mit der reskalierten Suszeptibilität. Auf der Hochfrequenzseite folgen die Datenpunkte eher der Kurve für $\lambda = 0.6$, während die wenigen vorhandenen Meßdaten zu niedrigen Frequenzen eher auf $\lambda = 0.8$ hindeuten.

Im Vorgriff auf den Wert $\lambda = 0.79$ aus Messungen mit dieser Methode zeigen die Abbildungen 9.4 und 9.5 die Anpassung der asymptotischen Kurven an die Daten aus der Neutronenstreuung und die Extrapolation von T_c bei festgehaltenem $\lambda = 0.79$. Die Auftragung als Einzelspektren in 9.4 zeigt besser als die Masterkurve die zwei Bereiche der Spektren: Um das Minimum herum folgen die Datenpunkte den theoretischen Kurven, oberhalb von 200 – 300 GHz werden die Spektren steiler, was in der Masterkurve zu der unteren Abschätzung für λ von 0.6 geführt hat. Doch auch mit diesem Wert für λ bleibt es nur möglich, allein aus χ_σ die kritische Temperatur abzuschätzen: Abbildung 9.5 zeigt, daß ν_σ bei höheren Temperaturen auf ein unphysikalisch niedriges T_c hinweist. Nur die drei niedrigsten Temperaturen zeigen ein Abknicken zu dem Wert, den auch χ_σ anzeigt. Ein Blick auf die Spektren zeigt aber auch, daß in diesem Temperaturbereich das Minimum aus dem Meßfenster des Instruments herausfällt und ν_σ sich nur noch aus dem Hochfrequenzflügel abschätzen läßt. Daher sollten diese Temperaturen nicht in die Auswertung einbezogen werden.

9.2 Komplementäre Bestimmung der Parameter mit Lichtstreuung

9.2.1 Präzisere Messung von Propylencarbonat

Propylencarbonat wurde schon intensiv mit Lichtstreuung untersucht: Die New Yorker Messungen [32] mit depolarisierter Rückstreuung überdeckten ein breites Frequenzband und einen weiten Temperaturbereich, sowohl oberhalb als auch unterhalb von T_c . Entsprechend wurden die Daten sowohl mit der hier angewandten idealen Modenkopplungstheorie, als auch mit der um Hoppingprozesse erweiterten Theorie untersucht. Die Ex-

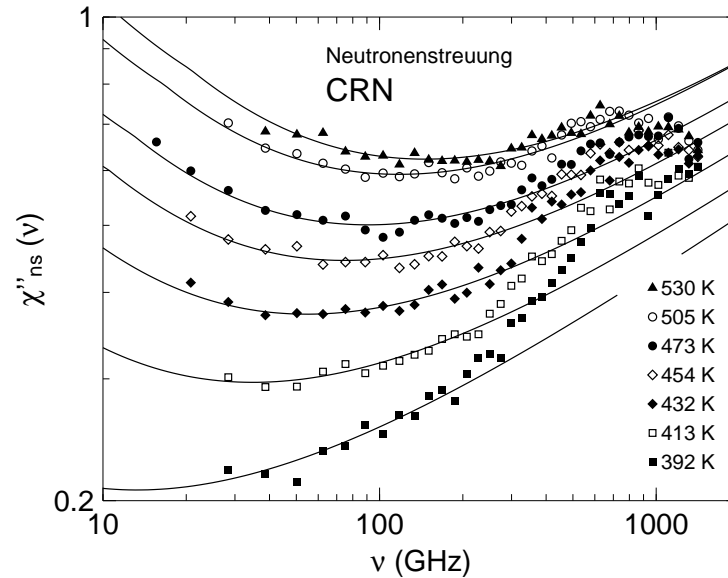


Abbildung 9.4: Neutronenstreuung an CRN: Anpassung der asymptotischen Kurve für $\lambda = 0.79$, das aus Lichtstremessungen bestimmt wurde, an die mit Neutronen gemessene Suszeptibilität.

perimente ergaben einen breiten Überblick über die Dynamik des Glasübergangs in PC. Das Augenmerk lag dabei nicht auf präzisen Kurvenformmessungen; entsprechend ist der Exponentenparameter $\lambda = 0.78$ mit einem relativ großen Fehler von ± 0.05 angegeben. Zudem sind die Messungen an einem Fabry-Perot-Interferometer mit einem unzureichenden Bandpaßfilter durchgeführt worden, der höhere Ordnungen des Instruments nicht vollständig unterdrückt [14, 16]. Für eine Antwort auf die Frage, warum die Neutronenstreuung einen anderen Wert für λ ergibt, schien es lohnend, die Kurvenform aus der Lichtstreuung neu zu bestimmen.

Für die Messung der Kurvenform ist das Spektrum bei einer einzigen Temperatur ausreichend, so lange die Qualität der Daten gut genug ist. Daher ist dieses Experiment nicht das Ergebnis einer einzigen Messung, sondern eine ganze Reihe von Versuchen gingen voraus, um das Instrument zu optimieren und sich einen Überblick zu verschaffen. Das Spektrum, das letztlich einen präzisen Wert für λ lieferte, zeigt Abbildung 9.6. Die Übereinstimmung im Überlappbereich zwischen den Messungen bei verschiedenem Spiegelabstand zeigt die gute Qualität der Daten. Im Vergleich mit der theoretischen Kurve wird deutlich, daß $\lambda = 0.72$ (durchgezogene Kurve) wesentlich besser mit den Daten übereinstimmt, als der bisherige Literaturwert $\lambda = 0.78$. Die zugehörige Kurve ist zum Vergleich gepunktet eingezeichnet. Die Genauigkeit von λ allein aus dieser Messung kann mit ± 0.01 angegeben werden, wodurch der Wert aus der Neutronenstreuung bestätigt wird.

Doch nicht nur die Kurvenform aus den Neutronenstreuendaten weicht von den Literaturwerten ab, auch die Extrapolation auf T_c stimmt nicht mit den veröffentlichten Werten aus Lichtstreuung und dielektrischer Spektroskopie überein. Um die Temperaturentwicklung von χ_σ und ν_σ zu verfolgen, haben wir bei zwei Spiegelabständen je eine Temperaturreihe

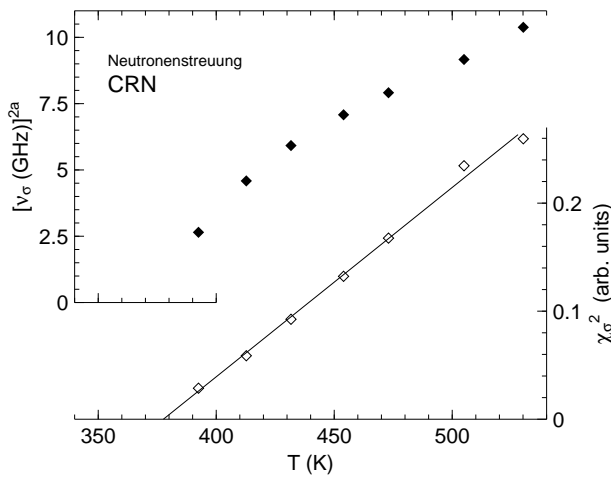


Abbildung 9.5: Neutronenstreuung an CRN: Extrapolation von T_c aus der Temperaturentwicklung der charakteristischen Frequenz ν_σ und Amplitude χ_σ , bestimmt durch eine Anpassung der asymptotischen Kurve für $\lambda = 0.79$. Der Exponent a entspricht ebenfalls $\lambda = 0.79$. Nur aus χ_σ ist eine Extrapolation auf $T_c \approx 380$ K möglich, die Frequenzen ν_σ erreichen nicht die Asymptote.

gemessen. In Abbildung 9.7 sind die Suszeptibilitäten aus diesem Experiment dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen Anpassungen der asymptotischen Kurven bei festem $\lambda = 0.72$. Abbildung 9.8 zeigt die daraus gewonnenen Parameter. Dabei ist ν_σ aus der gezeigten Anpassung an die kombinierten Suszeptibilitäten gewonnen worden, die Amplituden χ_σ aus den Messungen bei jeweils einem Spiegelabstand. Die einzelnen Spektren bei unterschiedlichem Spiegelabstand sind mit einem für alle Temperaturen gemeinsamen Parameter skaliert worden. Dabei wird deutlich, daß die Messungen bei $z = 0.8$ mm und 2.4 mm auf die gleichen Ergebnisse kommen.

Zieht man in Teilabbildung (a) nur die durch volle Symbole angezeigten Temperaturen zwischen 190 und 230 K in Betracht, ergibt sich konsistent mit den Neutronenstreuendaten T_c zu 182 ± 1 K, nimmt man alle Temperaturen in die Extrapolation auf, liegt der Wert etwa 2 K niedriger. Wie das auch schon für den neue Wert von λ galt, ist das neue Ergebnis für T_c gerade noch kompatibel mit den früheren Lichtstremessungen, die auf $T_c = 187 \pm 5$ K kamen.

Die Amplituden χ_σ ergeben zwar einen konsistenten Wert für T_c , doch in der logarithmischen Auftragung in Teilabbildung (b) zeigt sich, daß es zwei Temperaturbereiche gibt, in denen die Temperaturabhängigkeit (2.9) gilt, also die Steigung in (b) 0.5 entspricht. Zwischen diesen beiden Bereich gibt es eine Stufe in der Amplitude. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein experimentelles Artefakt, hervorgerufen durch reversible Änderungen im Strahlengang des Streulichts. Ohne Normierung auf das Terahertzband lassen sich solche Effekte nicht ausschließen, doch das eigentliche Ziel der Messung wurde erreicht: Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen aus Neutronenstreuung überein.

Da der alte Wert durch die verbesserten Lichtstreuergebnisse jetzt durch eine präzisere Messung überholt ist, lohnt es sich auch die dielektrischen Messungen noch einmal zu betrachten, die von dem alten Wert ausgingen.

9.2.2 Lichtstrespektren von CRN

Die Neutronenstreuung an CRN gestattete keine genaue Bestimmung der Modenkopplungsparameter λ und T_c , wenn auch die Abschätzung zeigte, daß die dielektrischen Ergebnisse klar inkompatibel mit den Neutronenstreuendaten sind. Mit Lichtstremessungen an CRN kann zweierlei erreicht werden: Zum einen ist es möglich den Widerspruch zwi-

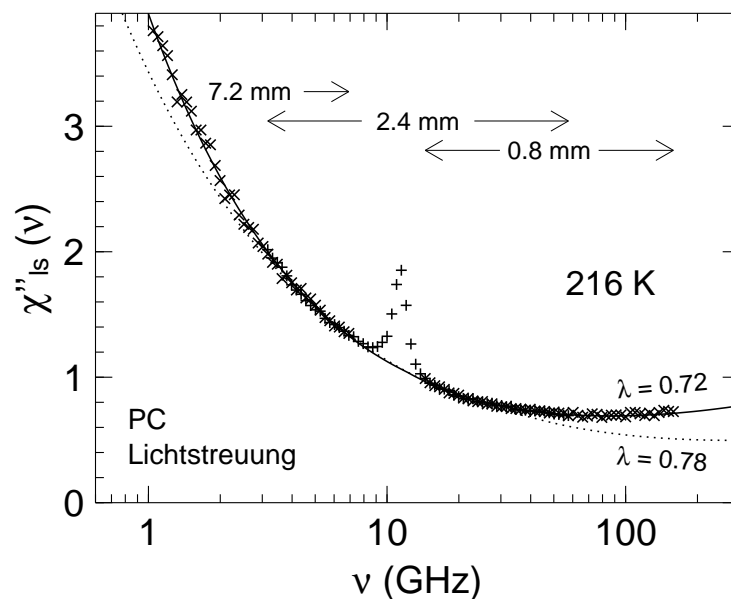


Abbildung 9.6: Depolarisierte Lichtstreuung an Propylencarbonat: Bestimmung von λ aus der Suszeptibilität $\chi''_{ls}(\nu)$ bei 216 K. Die durchgezogene Linie entspricht der theoretischen Kurve für $\lambda = 0.72$, die gepunktete Linie zeigt die Asymptote für $\lambda = 0.78$. Die Pfeile deuten den Bereich an, den die Messungen mit den angegebenen Spiegelabständen überstreichen.

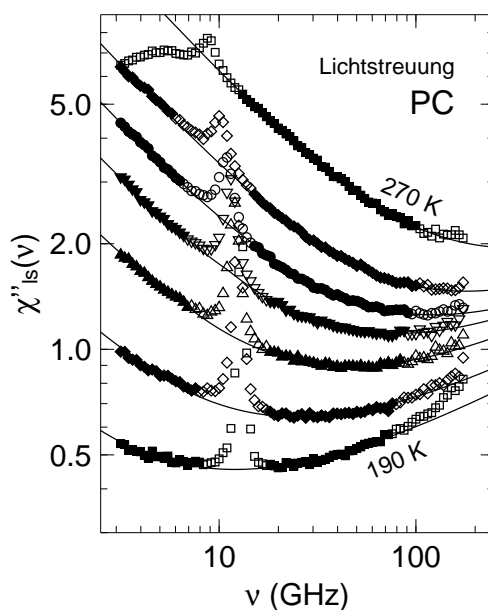


Abbildung 9.7: Depolarisierte Lichtstreuung an Propylencarbonat: Anpassung der Asymptote an die Suszeptibilität $\chi''_{ls}(\nu)$, die aus Messungen bei zwei verschiedenen Spiegelabständen (0.8 und 2.4 mm) zusammengesetzt wurde. Die Meßpunkte, die mit offenen Symbolen markiert sind, gingen nicht die Anpassung ein.

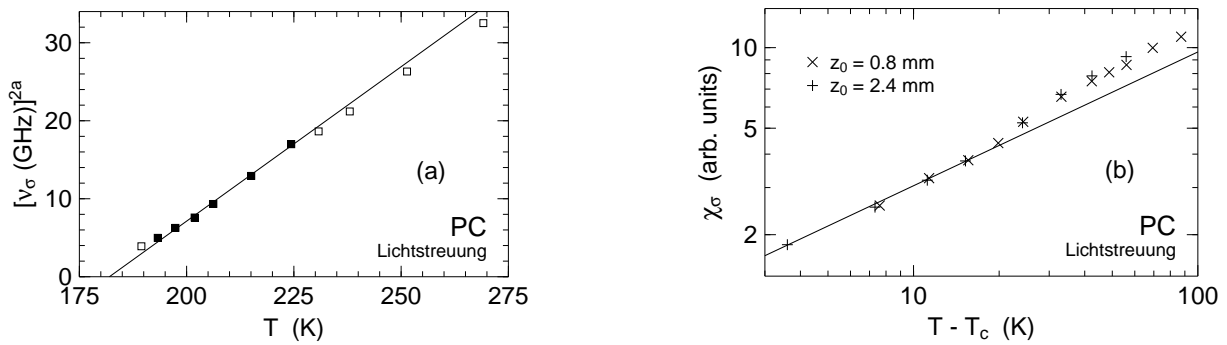


Abbildung 9.8: Depolarisierte Lichtstreuung an Propylencarbonat: Charakteristische Parameter ν_σ und χ_σ aus Fits mit festem $\lambda = 0.72$. Die Extrapolation von T_c aus ν_σ^{2a} in Teil (a) ergibt $T_c = 182 \pm 1$ K, wenn nur die vollen Symbolen in Betracht gezogen werden. Ein Linie durch alle Temperaturen trifft die T -Achse einige K niedriger. In der logarithmischen Darstellung (b) von χ_σ gegen $T - T_c$ mit $T_c = 182$ K, entspricht die Steigung der Gerade dem theoretischen Wert 0.5 (durchgezogene Linie). Die Amplituden χ_σ sind für beide Spiegelabstände unabhängig bestimmt worden und stimmen gut überein.

schen den Ergebnissen aus zwei experimentellen Methoden aufzulösen, indem man ein drittes Ergebnis damit vergleicht. Zum anderen hat die Messung an Propylencarbonat gezeigt, daß eine präzise Bestimmung der Kurvenform mit Lichtstreuung möglich ist.

Im vorigen Abschnitt wurde der Wert $\lambda = 0.79$ schon im Vorgriff auf die Neutronenstreuungsergebnisse angewandt; Abbildung 9.9 zeigt die Bestimmung dieses Werts aus der Kurvenform bei $T = 389$ und 432 K. Die Asymptote für $\lambda = 0.79$ folgt den Daten über mehr als drei Dekaden in der Frequenz bei einer Temperatur knapp oberhalb der geschätzten kritischen Temperatur $T_c \approx 380$ K. Die zum Vergleich ebenfalls eingezeichneten Kurven für $\lambda = 0.77$ und 0.81 lassen sich auch durch Skalierung, was in der doppeltlogarithmischen Darstellung einer Verschiebung entspricht, nicht so gut an die Daten anpassen. Bei $T = 432$ K rückt die niederfrequente Flanke in den Meßbereich. Über eine Dekade vom Minimum entfernt, folgen die Daten hier noch der theoretischen Kurve, was darauf schließen läßt, daß auch bei $T = 389$ K der niederfrequente Flügel des Minimums noch auf der Asymptote liegt, was mit der zur Verfügung stehenden Auflösung des Spektrometers nicht nachgeprüft werden kann. Die asymptotische Kurve mit $\lambda = 0.79 \pm 0.01$ ist also in der Lage sowohl die Lichtstreuungsspektren über einen weiten Energiebereich als auch die Neutronendaten rund um das Minimum gleichermaßen gut zu beschreiben.

Damit sprechen Ergebnisse aus zwei verschiedenen Methoden gegen den Wert 0.9 aus dielektrischer Spektroskopie, gleichzeitig wird aus den Messungen auch ein Grund für den Unterschied zwischen den einzelnen Methoden offenbar: $\lambda = 0.9$ wurde aus der Steigung der Kurve bei $T = 360$ K bestimmt, die über drei Dekaden dem Potenzgesetz (2.10) mit $a = 0.2$ folgen. Für die Licht- und Neutronenstreuendaten haben wir die Kurvenform um das Minimum herum in Betracht gezogen, doch die Hochfrequenzflanke der Daten aus Neutronenstreuung weicht davon ab und deutete sogar auf einen noch niedrigeren Wert für λ hin. Auch in der Lichtstreuung läßt sich ein Potenzgesetz in der Hochfrequenzflanke finden, bei $T = 367$ K ergibt die Anpassung eines Potenzgesetzes den Exponenten $a =$

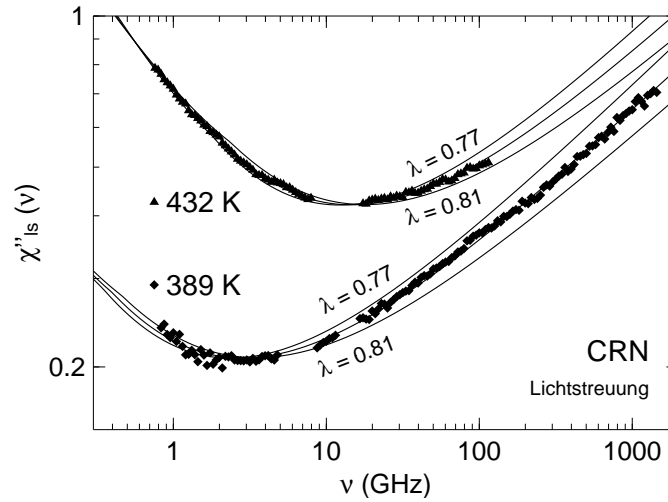


Abbildung 9.9: Depolarisierte Lichtstreuung an CRN: Suszeptibilität $\chi''_{ls}(\nu)$ bei $T = 389$ und 432 K. Die durchgezogenen Linien zeigen die theoretischen Kurven für $\lambda = 0.77$, 0.79 und 0.81 . Vor der Anpassung der Kurven wurde der Brillouinpeak entfernt und die Kurve auf den gezeigten Bereich abgeschnitten.

0.29, was $\lambda = 0.78$ entspricht. Abbildung 9.10 zeigt die vollständigen Spektren von $T = 367$ bis $T = 470$ K, wobei die gepunktete Linie ein Potenzgesetz mit dem Exponenten $a = 0.29$ andeutet. Die Datenpunkte folgen über fast zwei Dekaden von 10 bis 600 GHz der Linie. Im Gegensatz zu den anderen Experimenten stimmt für die Lichtstreuendaten die Abschätzung des Exponentenparameters aus der Hochfrequenzflanke mit der Kurvenform rund um das Minimum überein, die anderen beiden Methoden über- oder unterschätzen λ an dieser Stelle erheblich. Eine verlässliche Bestimmung des Parameters scheint also nur aus dem Bereich rund um das Minimum möglich, was insbesondere für Neutronenstreuung den Temperaturbereich einschränkt, der zur Auswertung zur Verfügung steht.

Die Extrapolation von $T_c \approx 380$ K aus den Neutronenstreuenspektren in Abschnitt 9.1.3 ergab nur bei der Auswertung der Amplitude einen sinnvollen Wert, der allerdings von dem veröffentlichten Wert $T_c \approx 360$ K aus den dielektrischen Messungen deutlich abwich. Betrachtet man die Extrapolation von ν_σ^{2a} und χ_σ^2 aus der Anpassung an die Lichtstreuenspektren (Abb. 9.10) unvoreingenommen, ergibt sich ein konsistenter Wert für T_c zwischen 365 und 370 K aus beiden Parametern, wenn nur Temperaturen $T_c < 420$ K in Betracht gezogen werden. Diese Annahme erscheint auch plausibel, da die asymptotischen Gesetze aus einer Näherung für kleine Abweichungen des Kontrollparameters abgeleitet wurden und nur nahe der kritischen Temperatur gelten sollten. Geht man dagegen analog zur Auswertung der Neutronenstreuenspektren vor und zieht χ_σ^2 zur Extrapolation über den ganzen Temperaturbereich bis auf $T < 380$ K heran, bestätigt sich $T_c \approx 380$ K, auf das schon die Neutronenstreuung hinwies. Damit kann nicht eindeutig entschieden werden, welcher Wert der richtige ist. Mit der Erkenntnis, daß die Kurvenform um das Minimum weniger anfällig gegenüber Einflüssen ist, die nicht von der idealen Modenkopplungstheorie erfaßt werden, lohnt es sich aber die dielektrischen Daten noch einmal neu zu betrachten.

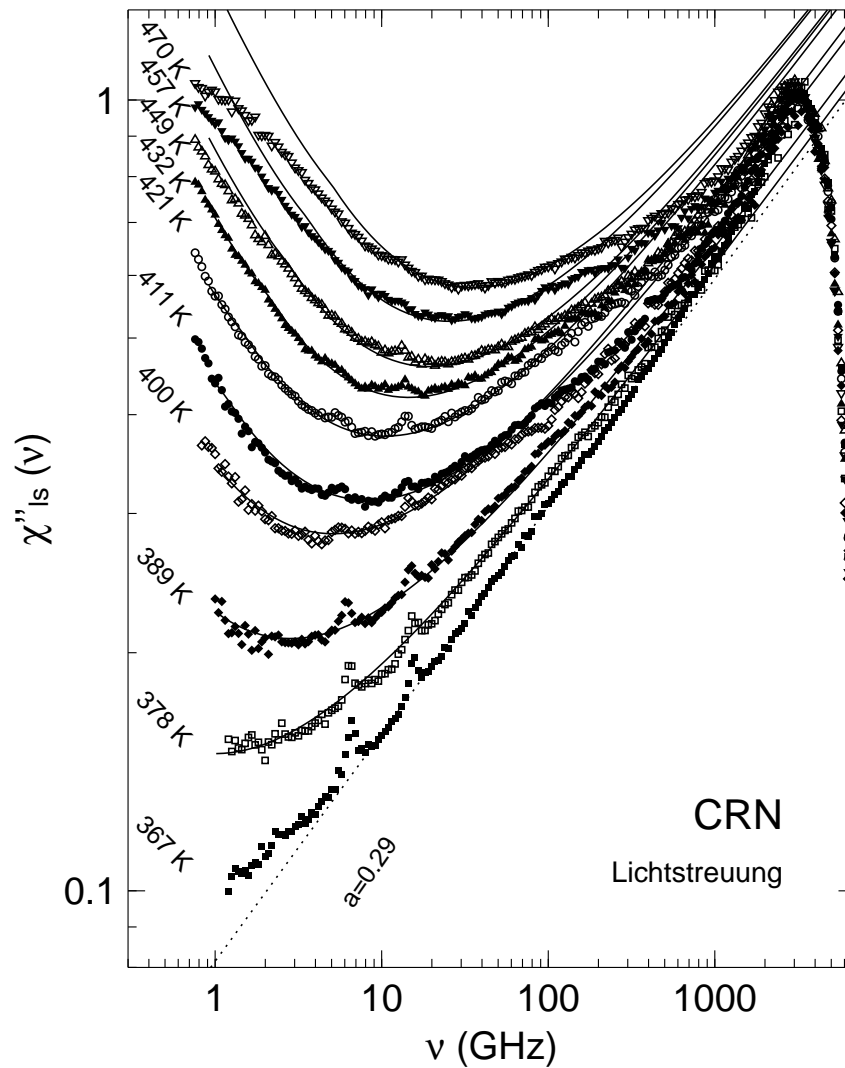


Abbildung 9.10: Depolarisierte Lichtstreuung an CRN: Die vollständigen Lichtstreuenspektren bei Temperaturen von $T = 367$ bis 470 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung der theoretischen Kurve zu $\lambda = 0.79$ rund um das Minimum. Die gepunktete Linie zeigt die Anpassung eines Potenzgesetzes an die Daten bei $T = 367$ K zwischen 10 und 500 GHz. Der Exponent $a = 0.29$ entspricht $\lambda = 0.78$. Bei allen Fits wurden die nicht vollständig unterdrückten Spitzen aus Brillouinstreuung aus den Spektren ausgeschnitten.

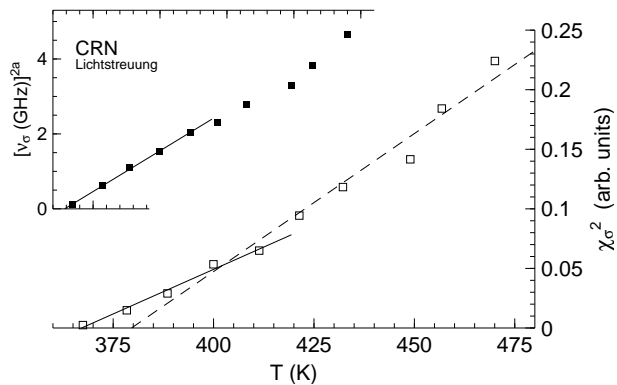


Abbildung 9.11: Lichtstreuung an CRN: Extrapolation von T_c aus der Temperaturentwicklung der charakteristischen Frequenz ν_σ und Amplitude χ_σ , bestimmt durch eine Anpassung der asymptotischen Kurve für $\lambda = 0.79$. Betrachtet man nur die Temperaturen $T < 420$ K, ergeben sowohl ν_σ^{2a} als auch χ_σ^2 einen konsistenten Wert für T_c zwischen 365 und 370 K (durchgezogene Linien). Eine Extrapolation von χ_σ^2 analog zur Neutronenstreuung über alle bis auf die zwei niedrigsten Temperaturen ergibt $T_c \approx 379$ K (gestrichelte Linie).

Kapitel 10

Neuauswertung älterer Daten

10.1 Dielektrische Messung an CRN neu ausgewertet

Die dielektrische Suszeptibilität $\epsilon''(\nu)$ einer Salzschnmelze wie CRN sollte im Gegensatz zu molekularen Glasbildnern wie PC stark an die Bewegung der Ionen ankoppeln. Dabei erwartet man intuitiv eine starke Kopplung der Ionenbewegung an die Dichtefluktation, die die eigentlich Größe ist, über die die Modenkopplungstheorie eine Aussage macht. Leider werden die Experimente durch die Leitfähigkeit der Probe erschwert, und $\epsilon''(\nu)$ divergiert für niedrige Frequenzen; trotzdem sollte es im interessanten Gigahertzbereich gut möglich sein, eine Auswertung analog zu Licht- und Neutronenstreuung durchzuführen. Die bisherige Analyse der Daten bezieht nicht die vollständige Kurvenform mit ein, sondern vergleicht die experimentellen Daten mit der Summe aus den zwei Potenzgesetzen (2.10) und (2.11) [35]. Da gerade die niederfrequente Flanke, die mit (2.11) beschrieben wird, durch die experimentellen Probleme gestört wird, stützen sich die Aussagen im wesentlichen auf die Hochfrequenzflanke, für die die Ergebnisse der verschiedenen Methoden stark voneinander abweichen.

Mit einer Neualanalyse der dielektrischen Daten, die uns freundlicherweise von P. Lunkenheimer zur Verfügung gestellt wurden, analog zur Auswertung unserer eigenen Messungen in Abschnitt 9 läßt sich nachprüfen, ob $\lambda = 0.79$ auch mit diesen Daten kompatibel ist. Dielektrische Messungen sind in einem weiten Frequenzband bis hinab zu $10 \mu\text{Hz}$ möglich. Vor wenigen Jahren wurde die konventionelle Messung von $\epsilon(\nu)$ in Kondensatoren durch eine neue Technik der Mikrowelleninterferometrie ergänzt [45], wodurch der Bereich bis 1.2 THz zur unabhängigen Messung sowohl des Real- als auch des Imaginärteils der dielektrischen Konstante nun zur Verfügung steht. Ein Infrarotspektrometer erweitert den Frequenzbereich auf 10 THz . CRN wurde über den Bereich von 1 mHz bis 380 GHz gemessen. Für den Vergleich mit unseren Messungen beschränken wir die Auswertung jedoch auf die schnelle β -Relaxation.

Eine unvoreingenommene Bestimmung von λ allein aus den dielektrischen Daten ist noch schwieriger als aus den Neutronenstreudaten, da hier nur ein sehr schmaler Temperaturbereich für die Konstruktion der Masterkurve zur Verfügung steht. Die Werte, die man für die verschiedenen Parameter der Modenkopplungstheorie erhält, sind dadurch nicht besonders genau bestimmbar. In Abbildung 10.1 ist die dielektrische Suszeptibilität $\epsilon''(\nu)$ im interessanten Bereich dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt das Potenzgesetz

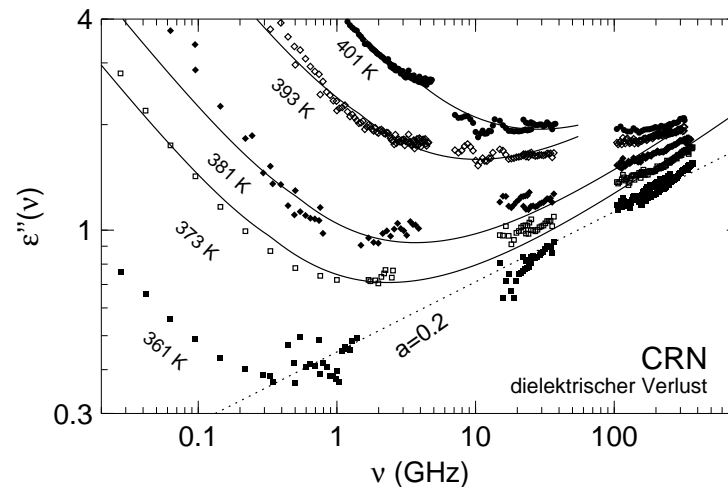


Abbildung 10.1: Dielektrischer Verlust von CRN (veröffentlicht in [35]): Die durchgezogenen Linien zeigen eine Anpassung der theoretische Kurve zu $\lambda = 0.79$ rund um das Minimum. Die gepunktete Linie zeigt das Potenzgesetz mit $a = 0.2$, das über drei Dekaden die Daten beschreibt und zu der ersten Annahme $\lambda = 0.9$ führte.

mit $a = 0.2$, das zu der Annahme $\lambda = 0.9$ führte. Die Anpassung einer Kurve mit dem Wert $\lambda = 0.79$ aus den Lichtstreuungsmessungen an die Daten zeigen die durchgezogenen Linien für die Temperaturen 373 bis 401 K. Bei höheren Temperaturen verdeckt die Flanke der α -Relaxation das Minimum vollständig: Diese Daten aus [35] fanden daher nicht ihren Weg in die Abbildung. Wie erwartet stimmt die theoretische Kurve nicht mit den Daten bei hohen Frequenzen überein, während die Meßpunkte der niederfrequenten Flanke in einem größeren Bereich der Asymptote folgen als in der ursprünglichen Arbeit. Insgesamt beschreibt eine Kurve mit $\lambda = 0.79$ die Spektren ebenfalls über drei Dekaden, und analog zur Licht- und Neutronenstreuung liegt dieser Bereich symmetrisch um das Minimum.

Anders als bei λ war die Extrapolation auf T_c aus χ_σ und ν_σ der Licht- und Neutronenstreuung nicht eindeutig. Da die Spektren des dielektrischen Verlusts nur für wenige Temperaturen oberhalb von T_c noch ein ausgeprägtes Minimum aufweisen, bleiben nur wenige Punkte von ν_σ und χ_σ , um auf T_c zu extrapolieren. Abbildung 10.2 zeigt die Auftragung von χ_σ^2 und ν_σ^{2a} aus den dielektrischen Daten gegen die Temperatur. Da das Minimum bei $T = 401$ K schon sehr flach ist und für 420 K aus dem Meßbereich rückt, weswegen diese Kurve in Abb. 10.1 fehlt, ist die Angabe von ν_σ für diese Punkte unsicher, während die Bestimmung von χ_σ noch möglich bleibt. Wie bei der Neutronenstreuung bleibt damit nur χ_σ zur Extrapolation von T_c . Bei Berücksichtigung der Punkte oberhalb von 380 K ergibt sich daraus $T_c = 377$ K. Aus den ungenauen Werten für ν_σ kann kein Widerspruch dazu abgeleitet werden.

Insgesamt zeigte sich, daß im Vergleich mit den anderen Experimenten die dielektrischen Messungen nicht so auffällig sind, wie es sich ursprünglich andeutete. Auch hier zeigt jeder der Datensätze mehr oder weniger deutlich das vorhergesagte Skalenverhalten (2.7) und zumindest zum Teil auch die Temperaturabhängigkeit (2.8) und (2.9).

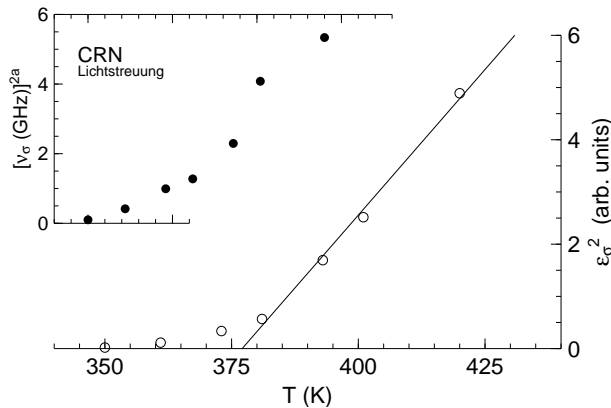


Abbildung 10.2: Dielektrischer Verlust von CRN (veröffentlicht in [35]): Die Extrapolation von T_c aus der Temperaturentwicklung von ν_σ^{2a} wird durch den engen Bereich zwischen dem geschätzten T_c und der Temperatur erschwert, bei der das Minimum verschwindet. Bei 420 K ist kein Minimum mehr sichtbar und kann nur aus der niederfrequenten Flanke geschätzt werden. Eine Abschätzung aus χ_σ^2 bei $T > 380$ K ergibt $T_c \approx 377$ K (durchgezogene Linie).

10.2 Dielektrische Messung an Propylencarbonat

Daß die neue Auswertung der Daten von CRN auch für $\lambda = 0.79$ möglich ist, das deutlich vom ursprünglichen $\lambda = 0.9$ abweicht, zeigt den Spielraum, der in der Auswertung der dielektrischen Messungen im Bereich der β -Relaxation bleibt. Zuverlässige Ergebnisse sind scheinbar nur möglich, wenn der Kurvenformparameter λ mit mehreren Methoden zugleich bestimmt wird, um falsche Schlüsse aus einer einzelnen Messung zu vermeiden. Unter diesem Aspekt ist es interessant, auch die dielektrischen Daten von Propylencarbonat noch einmal unter die Lupe zu nehmen und zu überprüfen, ob auch der Wert $\lambda = 0.72$ mit den Daten verträglich ist.

Wie bei CRN ist auch für PC allein aus der dielektrischen Messung nur eine grobe Bestimmung von λ möglich, auch hier verändert die subjektive Wahl des Fitbereichs das Ergebnis des Fits. Die ursprüngliche Analyse [25, 26, 27] reproduzierte den bisherigen Literaturwert $\lambda = 0.78$ aus der Lichtstreuung [32], doch zeigt das Beispiel CRN, wie eine unvoreingenommene Analyse zu abweichenden Ergebnissen kommen kann. Daher scheint es auch für PC sinnvoll, die dielektrischen Daten noch einmal kritisch zu betrachten.

Auch die Daten der dielektrischen Spektroskopie an PC wurde uns von P. Lunkenheimer der Universität Augsburg freundlicherweise zur Verfügung gestellt haben. Die Spektren reichen bis 1.2 THz, wovon die vorherige Analyse [27] den Bereich von 1 bis 600 GHz betrachtete. Die Anpassung der theoretische Kurve für $\lambda = 0.78$ beschreibt die Spektren auf beiden Seiten des Minimums gleich gut, doch bei einer iterativen Anpassung bei festem $\lambda = 0.72$, wie in Abschnitt 9.1.1 beschrieben, verschiebt sich dieser Bereich hin zu kleineren Frequenzen und liegt nicht mehr symmetrisch um das Minimum (Abb. 10.3). Damit erschiene der Argumentation im vorigen Abschnitt folgend, der alte Wert glaubwürdiger, und Licht- und Neutronenstreuung ergäben entgegen der Vorhersagen der Theorie einen anderen Wert für λ als die dielektrische Spektroskopie.

Abbildung 10.4 zeigt die Masterkurven für die Werte $\lambda = 0.72$ und 0.78. Die obere Kurve entstand durch Reskalierung mit den in [27] veröffentlichten Werten für ν_σ und χ_σ . Die Spektren stimmen auf der Hochfrequenzseite hervorragend mit der theoretischen Kurve überein, und auch auf der Niederfrequenzflanke folgen die Spektren noch gut der

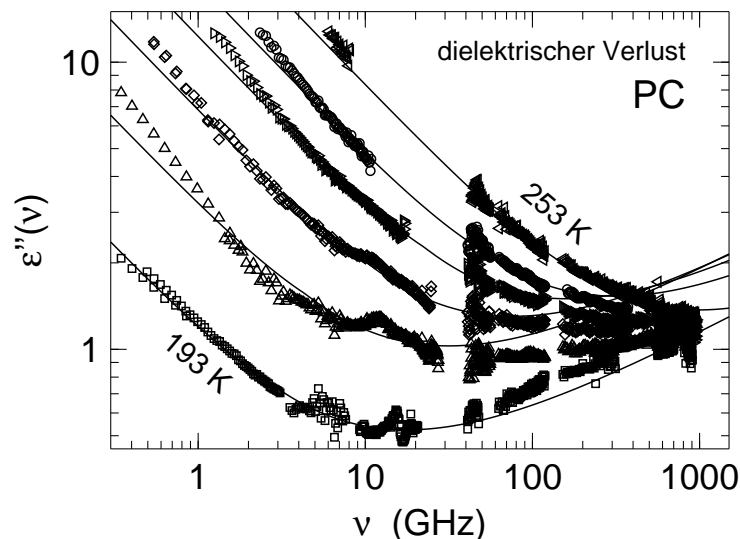


Abbildung 10.3: Dielektrischer Verlust von PC (veröffentlicht in [25, 26, 27]): Die durchgezogenen Linien zeigen eine Anpassung der theoretische Kurve zu $\lambda = 0.72$ an die Kurven. Der Fitbereich verschiebt sich gegenüber dem ursprünglichen Wert $\lambda = 0.78$ zu niedrigeren Frequenzen, die nicht mehr symmetrisch zum Minimum liegen.

Vorhersage. Die untere Kurve, iterativ konstruiert mit festgehaltenem $\lambda = 0.72$, zeigt keine Übereinstimmung oberhalb von ν_σ . Auf der niederfrequenten Flanke hingegen hat sich die Skalierung der Spektren deutlich verbessert. Das Potenzgesetz ν^{-b} beschreibt die Daten fast bis zum Maximum der α -Relaxation, wo die Spektren übereinstimmen, sieht man von den beiden niedrigsten Temperaturen einmal ab. Entfernt man die Spektren bei $T = 193\text{ K}$ und $T = 203\text{ K}$, bleibt nur ein geringer Unterschied zwischen der oberen und der unteren Kurve. Da der Hochfrequenzflügel der Masterkurve für $\lambda = 0.78$ ausschließlich von den Spektren dieser beiden Temperaturen herrührt, stimmen die übrigen Spektren über den gesamten gezeigten Bereich gut überein.

Diese Beobachtung motiviert die Konstruktion einer weiteren Masterkurve: Auch für die α -Relaxation gilt ein Skalengesetz, und werden die Spektren ausschließlich in der Frequenz skaliert, so daß das Maximum der α -Relaxation der einzelnen Spektren übereinstimmt, erhält man eine neue Masterkurve. Diese ist in Abbildung 10.5 dargestellt, und zeigt wie weit die Übereinstimmung der Spektren reicht: Die Skalierung erstreckt sich so weit in den Hochfrequenzbereich, wie die Spektren gemessen wurden. Die Ausnahme stellen hier wieder die beiden niedrigsten Temperaturen dar.

Das Skalenverhalten der α - und β -Relaxation kann allerdings nicht gleichzeitig von einer einzigen Masterkurve erfüllt werden, vielmehr erwartet man ein Verhältnis

$$\nu_{\max}/\nu_{\min} \propto |\sigma|^{1/2b} \quad (10.1)$$

für die jeweiligen charakteristischen Frequenzen. Und während die Amplitude der α -Relaxation ϵ_{\max} konstant bleibt, sollte für die β -Relaxation $\epsilon_{\min} \propto |\sigma|^{1/2}$ gelten. Daraus läßt sich folgern, daß zwar die α -Skalierung über ein weites Temperatur- und Frequenzintervall gilt, doch der asymptotische Bereich der β -Skalierung nicht erreicht wird, mit

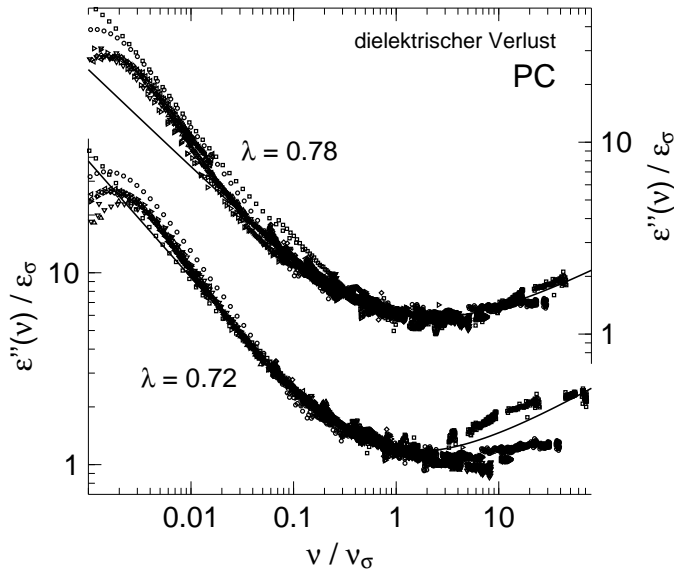


Abbildung 10.4: Dielektrischer Verlust von PC (veröffentlicht in [25, 26, 27]): Die iterative Konstruktion von β -Masterkurven für $\lambda = 0.72$ ist im Vergleich zu der Masterkurve aus Werten aus [27] dargestellt. Die theoretischen Kurven zu den Masterkurven sind als durchgezogene Linie eingezeichnet.

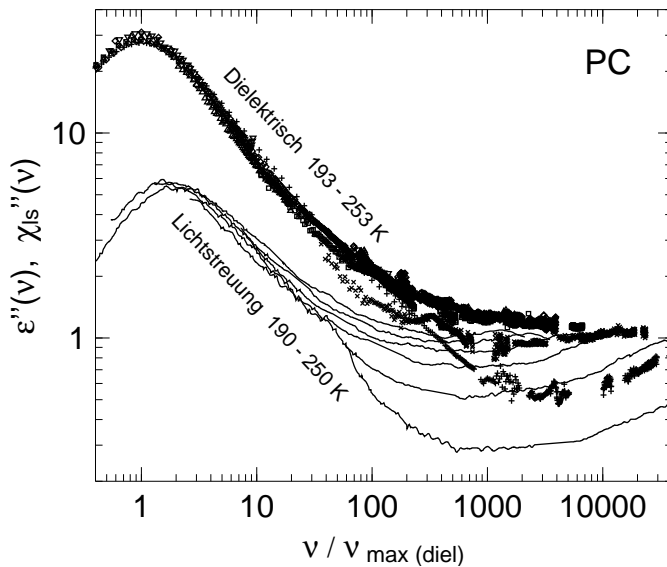


Abbildung 10.5: Dielektrischer Verlust von PC (veröffentlicht in [25, 26, 27]): Eine Skalierung der Frequenz mit dem Maximum der α -Relaxation, angewandt auf dielektrischen Verlust $\epsilon''(\nu)$ und depolarisierte Lichtstreuung $\chi''_{ls}(\nu)$. $\epsilon''(\nu)$ ist in absoluten Einheiten gegeben, χ''_{ls} der Lichtstreuenspektren ist durch Reskalierung auf den mikroskopischen Peak bestimmt worden.

Ausnahme von den niedrigsten Temperaturen $T = 193$ und 203 K. Dieses Resultat läßt sich schon an der α -Masterkurve ablesen und hängt daher nicht von dem Wert für λ ab, den man für die Erzeugung der β -Masterkurve annimmt. In Abbildung 10.5 ist zum Vergleich auch das α -Skalenverhalten der Lichtstreuenspektren dargestellt, bei denen über ein viel breiteres Temperaturintervall eine Trennung zwischen α - und β -Skalierung zu erkennen ist. Für den dielektrischen Verlust hingegen bleibt dieses Intervall sehr schmal und die Aussagekraft der β -Masterkurve gering. Die Neuauswertung der dielektrischen Daten zeigt, wie schmal der Bereich ist, in dem β -Skalenverhalten in diesen Messungen auftritt. Eine sinnvolle Aussage über die β -Relaxation in Propylencarbonat läßt sich somit aus diesen Daten nicht treffen.

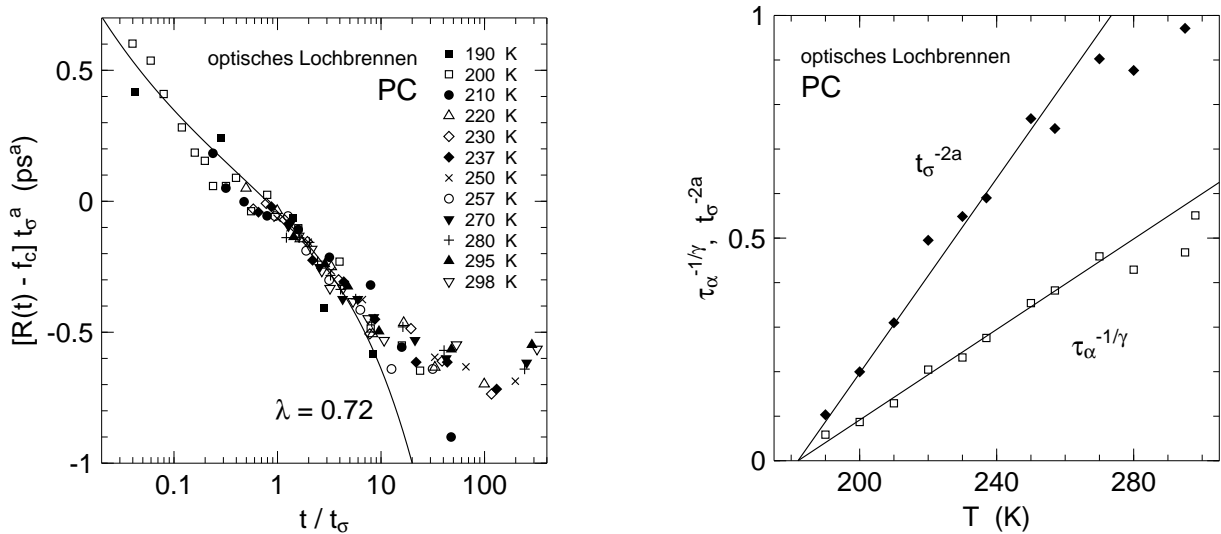


Abbildung 10.6: Lösungsmitteldynamik von *s*-Tetrazin in Propylencarbonat gemessen mittels optischem Lochbrennen. Bis auf die Vorgabe von λ entsprechen die Daten [29].

10.3 Optisches Lochbrennen von *s*-Tetrazin in Propylencarbonat

Die Motivation für die Neumessung der dynamischen Suszeptibilität mittels Neutronen- und Lichtstreuung, war nicht die Abweichung der Kurvenform, da der Unterschied zwischen $\lambda = 0.72$ und 0.78 noch innerhalb der angegebenen Fehler bleibt. Viel deutlicher waren dagegen die Differenzen der kritischen Temperatur zwischen den einzelnen Methoden. Eine Messung in der Zeitdomäne ergab mit $T_c = 176$ K einen signifikant niedrigeren Wert als die ersten Lichtstreuungsmessungen aus [32]: Für diese Methode wird die Probe mit einem fluoreszierenden Molekül, in diesem Fall *s*-Tetrazin, dotiert, das mit einem kräftigen Pumplaserpuls angeregt wird. Die Moleküle des Lösungsmittels, also der eigentliche Probe, reagieren auf die Veränderung in der Elektronenhülle des *s*-Tetrazin und ordnen sich neu an. Diese Veränderung kann über die Rückkopplung auf das fluoreszierende Molekül mit einem zeitverzögertem Sondenpuls ausgelesen werden [28, 29]. Da die Daten

eine unabhängige Bestimmung von λ nicht zulassen, geht die Analyse in [29] von $\lambda = 0.78$ aus. Mark Berg hat freundlicherweise die Daten für eine Neuauswertung zur Verfügung gestellt, was es uns auch für diese Technik ermöglichte, eine Anpassung von $\lambda = 0.72$ zu versuchen.

Die ursprüngliche gemeinsame Auswertung des α - und β -Skalenverhaltens in [29] zeigte die Anwendbarkeit der Modenkopplungstheorie für eine Reihe von λ - T_c -Paaren. Abbildung 10.6 zeigt die gleichen Daten wie Abbildung 6 in [29], die auf dieselbe Weise wie in [29] ausgewertet wurden, jedoch mit festgehaltenem $\lambda = 0.72$. Die Qualität der Anpassung der Daten an die theoretische Kurve ist vergleichbar gut wie in der Auswertung in der Originalarbeit und auch die Güte der Masterkurve (linke Abbildung) ist vergleichbar. Doch für T_c ergibt sich aus t_σ und τ_α nun je nach Wahl des Temperaturbereichs, aus dem extrapoliert wird, T_c zwischen 178 und 182 K, was gut mit den Ergebnissen aus unseren Licht- und Neutronenstreuungsmessungen übereinstimmt. Damit lassen auch die Ergebnisse aus dieser Methode eine konsistente Beschreibung mit den Modenkopplungsparametern $\lambda = 0.72$ und $T_c = 182$ K zu.

Mit dieser Abschätzung für T_c löst sich auch der Widerspruch in den Angaben in der Literatur auf, und ein gemeinsamer Parametersatz beschreibt die Experimente mit Licht- und Neutronenstreuung genauso wie die dielektrischen Daten, soweit das β -Skalenverhalten überhaupt gilt. Auch die mit der Methode des optischen Lochbrennens erhaltenen Ergebnisse, lassen sich mit diesem Parametersatz gut beschreiben.

Kapitel 11

Vergleich der dynamischen Observablen

11.1 Direkter Vergleich der Suszeptibilitäten

Sowohl für Propylencarbonat als auch für Calcium-Rubidium-Nitrat gilt: Alle Einzelmessungen zeigen mehr oder weniger ausgeprägtes β -Skalenverhalten. Auch wenn die Bereiche stark voneinander abweichen, in denen die Skalierung für die einzelnen Methoden gültig ist, bestätigt jede Methode für sich die Anwendbarkeit der asymptotischen Gesetze zur Beschreibung der β -Relaxation. Vergleicht man dagegen direkt die Suszeptibilität aus den Einzelmessungen, sieht es nicht mehr ganz so einfach aus.

Im Bereich der schnellen β -Relaxation wird erwartet, daß jede Observable an die zugrundeliegende Dynamik ankoppelt und sich der Asymptote (2.7) annähert, je näher der Kontrollparameter — hier die Temperatur — dem kritischen Wert kommt. In der Nähe dieses Werts sollte daher die Faktorisierungseigenschaft der Modenkopplungstheorie zu beobachten sein, sich also jede gemessene Suszeptibilität nur durch einen frequenzunabhängigen Vorfaktor unterscheiden. Im speziellen gilt diese Eigenschaft für die unterschiedlichen Wellenzahlen in einem Neutronenstreuexperiment; doch auch die Suszeptibilität aus Lichtstreuung oder der dielektrische Verlust sollten durch den Vorfaktor auf eine gemeinsame Kurve skalierbar sein. Betrachtet man die Spektren der hier vorgestellten Experimenten mit Neutronenstreuung an CRN und PC, wird diese Aussage der Modenkopplungstheorie bestätigt, da sich in der Tat die Suszeptibilität bei unterschiedlichen q aufeinander skalieren läßt. Nimmt man Spektren aus depolarisierter Lichtstreuung oder dielektrischem Verlust hinzu, ist keinerlei Faktorisierung mehr zu erkennen. Abbildung 11.1 zeigt für PC (links) und CRN (rechts) einen Vergleich der drei Methoden, die im Frequenzraum arbeiten. Die Intensitätsskala ist so gewählt, daß die Spektren in etwa zusammenpassen, während hingegen an der Frequenzskala nichts verändert wurde. Bei beiden Substanzen liegen die Kurven für keine einzige Temperatur aufeinander. Insbesondere die Position des Minimums, um die herum ausgeprägtes Skalenverhalten zu erkennen war, weicht sehr stark voneinander ab.

Die Spektren in den beiden Teilen von Abbildung 11.1 sind auf unterschiedliche Weise skaliert, bei Propylencarbonat lag der Bereich, in dem man β -Skalierung beobachten konnte nicht symmetrisch um das Minimum, sondern mehr zur niederfrequenten Flan-

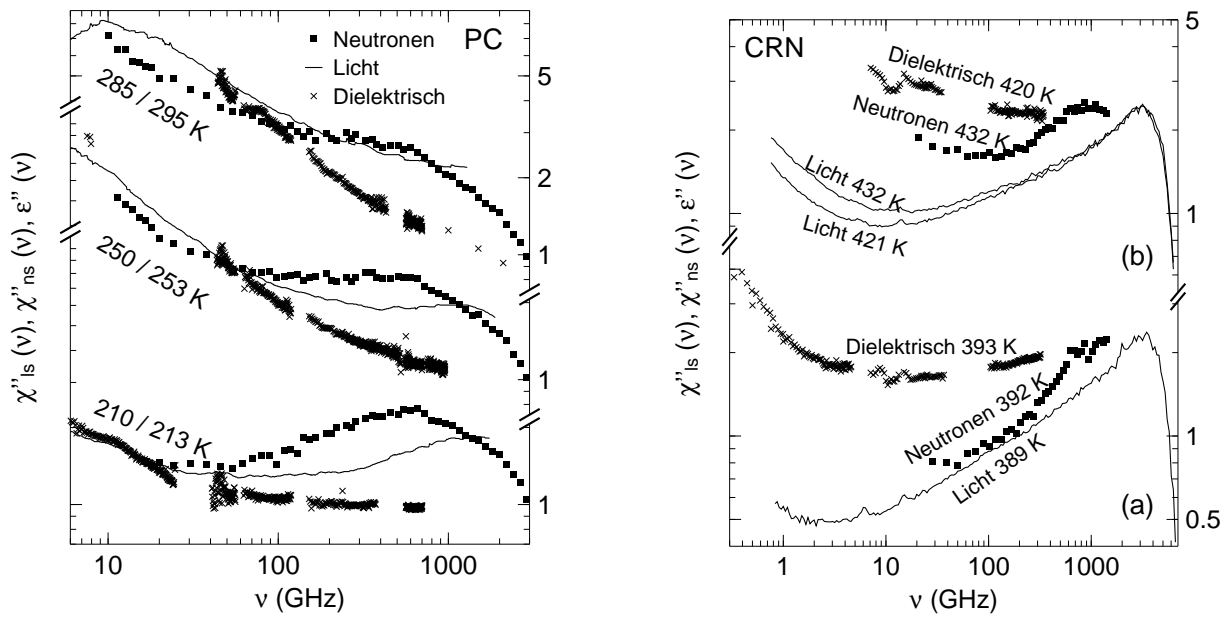


Abbildung 11.1: Direkter Vergleich der Suszeptibilitäten aus Licht- und Neutronenstreuung und dielektrischer Spektroskopie [35, 25, 26, 27] an Propylencarbonat (links) und Calcium-Rubidium-Nitrat (rechts). Trotz der hervorragenden Übereinstimmung der Einzelmessungen mit den asymptotischen Gesetzen gilt die Faktorisierung nicht, nach der die Dynamik unabhängig von der Methode sein sollte. Dieses Ergebnis hängt nicht von der willkürlichen Skalierung der Intensität ab, bei CRN (rechts) sind alle Kurve auf etwa gleiche Intensität der mikroskopischen Anregung geschoben, bei PC war es möglich die niederfrequente Flanke als Referenz zu verwenden.

ke, weswegen in der Abbildung die Suszeptibilitäten daher auf der linken Seite auf eine gemeinsame Intensität skaliert wurden. Für CRN hingegen reicht die Auflösung der Neutronenstreuung nicht aus, um die niederfrequente Flanke völlig aufzulösen, die Spektren sind auf das Vibrationmaximum des Spektrums skaliert. Doch in beiden Fällen wird auf einen Blick klar, daß die Faktorisierungseigenschaft der Modenkopplungstheorie eindeutig verletzt ist. Bei oberflächlicher Betrachtung sieht es so aus, als würde keine der Methoden den asymptotischen Grenzfall erreichen und es stellt sich die Frage, ob sich die bisherige Analyse mit (2.7), (2.8) und (2.9) überhaupt rechtfertigen läßt. Bei genauerer Betrachtung gibt es zwei Einzelaspekte, die für die verschiedenen Methoden unterschiedlich sind: Wie schon die Einzelmessungen zeigten, ist der Temperaturbereich, in dem die β -Asymptote anwendbar ist, verschieden für die einzelnen Methoden. Zum anderen weisen die Spektren eine systematische Diskrepanz der Frequenzen ν_σ für verschiedene Temperaturen auf.

11.2 Temperaturbereich der β -Relaxation

Die ideale Modenkopplungstheorie sagt für alle dynamischen Observablen eine Konvergenz auf die Funktion (2.7) in der Nähe der kritischen Temperatur voraus, doch über den Konvergenzradius kann die Näherung für kleine σ , aus der (2.7) hervorgeht, keine Aussage

treffen. Daher liegt es nahe, daß verschiedene dynamische Variablen in einem unterschiedlichen Temperaturbereich sich der Asymptote nähern und dieser in einem unterschiedlichen Frequenzbereich folgen. Die Analyse Daten aus den einzelnen, hier vorgestellten Methoden hat gezeigt, daß dieser Bereich sehr groß sein kann, ein Temperaturintervall bis 50% über T_c ist ebenso möglich wie Frequenzintervalle über drei Dekaden.

11.2.1 Calcium-Rubidium-Nitrat

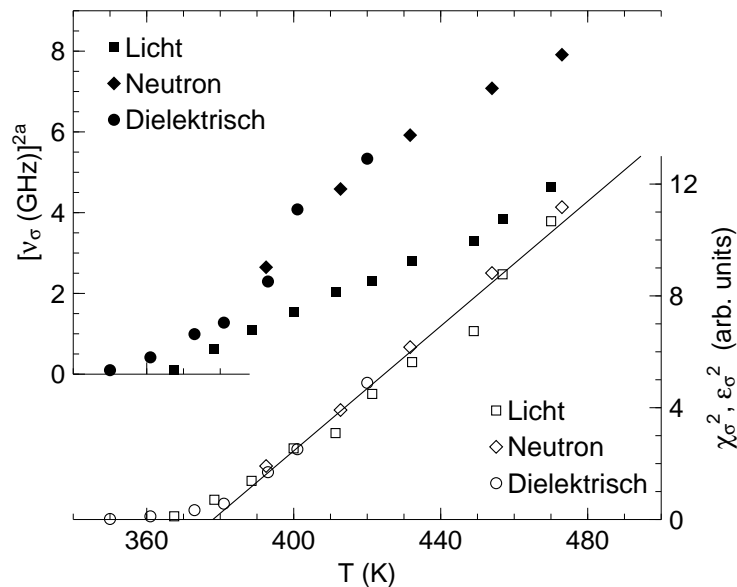


Abbildung 11.2: Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Methoden am Beispiel CRN: Die charakteristischen Frequenzen ν_σ und Amplituden χ_σ aus Abbildungen 9.5, 9.11 und 10.2 sind hier in einer gemeinsamen Auftragung zusammengefaßt. Die Amplituden extrapolieren konsistent auf $T_c \approx 378$ K, während ν_σ signifikant voneinander abweichen und keine Bestimmung von T_c zulassen.

Für CRN zeigte sich bei der Einzelauswertung der verschiedenen Experimente, daß nur aus den Lichtstreuexperimenten von ν_σ und χ_σ auf ein konsistentes $T_c \approx 365 - 370$ K zu schließen wäre. Aber auch nur dann, wenn man die Extrapolation auf einen Temperaturbereich von $T = 370$ bis 420 K einschränkt. Die Lichtstreuung allein würde also ein Ergebnis liefern, daß nicht nur von der Kurvenform her (2.7) erfüllt, sondern gleichzeitig auch (2.8) und (2.9), wie von der Theorie gefordert. Die Spektren aus der Neutronenstreuung boten ein anderes Bild: ν_σ^{2a} gegen T ergibt keine Gerade und läßt keine Extrapolation auf T_c zu. Nur χ_σ deutet auf $T_c = 380$ K hin. Aus der Messung des dielektrischen Verlusts ist es durch das flache Minimum und Lücken in den Spektren schwierig genaue Werte für ν_σ zu erhalten, weswegen auch hier nur aus ϵ_σ eine Schätzung von T_c möglich ist, die $T_c \approx 377$ K ergibt.

Damit weichen die Werte für T_c , die sich aus den einzelnen Messungen ergeben, signifikant voneinander ab. Für den Kurvenformparameter λ ist eine präzise Bestimmung nur aus den Lichtstrespektren möglich. Die Spektren aus anderen Methoden konnten mit

$\lambda = 0.79$ zwar ebenfalls beschrieben werden; eine unabhängige Überprüfung des genauen Werts war damit nicht möglich. Also kann von den extrahierten Parametern nur T_c zum Vergleich der Methoden herangezogen werden. Zieht man nur die Intensitätskala in Betracht ergeben sich im einzelnen: $T_c \approx 367$ K aus Lichtstreuung bei Extrapolation der charakteristischen Amplituden und Frequenzen von $T = 378$ bis 412 K, $T_c \approx 378$ K aus Neutronenstreuung von $T = 392$ bis 530 K, und $T_c \approx 377$ K aus dielektrischem Verlust von $T = 381$ bis 420 K.

Die Auswertung der Lichtstreuung lieferte einen signifikant niedrigeren Wert für T_c als die anderen Methoden, obwohl nur aus dieser Methode konsistente Abschätzungen aus χ_σ und ν_σ möglich waren. In Abbildung 11.2 sind die charakteristischen Frequenzen und Amplituden in einer gemeinsamen Auftragung dargestellt, was sowohl den direkten Vergleich ermöglicht als auch die Extrapolation auf T_c aus allen Daten gemeinsam. Die Amplituden χ_σ aus den Streumethoden sind nicht auf einer absoluten Skala gegeben, weshalb für die Auftragung in Abbildung 11.2 diese Werte aufeinander skaliert sind. In dieser Darstellung zeigt sich, daß oberhalb von $T = 390$ K alle χ_σ^2 ungefähr auf einer Geraden liegen. Eine gemeinsame Repräsentation durch (2.9) ist also möglich und führt zu $T_c \approx 378 \pm 3$ K. Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen aus Neutronenstreuung und dielektrischem Verlust überein, einzig die bisherige Auswertung der Lichtstreudaten weicht davon ab. Aber schon bei der Einzelauswertung dieser Spektren, zeigte sich, daß auch eine alternative Extrapolation von T_c aus χ_σ im Temperaturbereich von $T = 389$ bis 470 K denkbar ist, die zu $T_c \approx 379$ K führt. Damit ist es möglich aus einen χ_σ bzw. ϵ_σ der verschiedenen Methoden zu einer konsistenten Bestimmung von T_c zu kommen, wenn der richtige Bereich für die Extrapolation durch den Vergleich der Methoden bestimmt werden kann.

Die Extrapolation von T_c aus ν_σ für die Lichtstreuung führt jetzt nicht mehr zu einem Wert, der mit der Extrapolation aus χ_σ konsistent wäre. Auch mit dem veränderten Temperaturbereich verschiebt sich das T_c aus den ν_σ kaum. Doch nicht nur (2.8) wird von der veränderten Extrapolation aus den Lichtstreudaten nicht mehr erfüllt: Würden die Daten aus den drei Methoden nach (7.2) faktorisieren, lägen im oberen Teil von Abbildung 11.2 die charakteristischen Frequenzen aufeinander. Daß dies nicht der Fall ist, war schon im direkten Vergleich der Suszeptibilitäten zu sehen und wird hier erneut für alle gemessenen Temperaturen dokumentiert. Damit ist neben (2.8) auch die Faktorisierungseigenschaft der Modenkopplungstheorie verletzt.

11.2.2 Propylencarbonat

Für Propylencarbonat lösten sich die Diskrepanzen in den Parametern zwischen den verschiedenen Methoden auf, sobald ein einheitlicher Wert $\lambda = 0.72$ als fester Parameter in die Bestimmung von ν_σ und χ_σ einging. Alle Einzelmessungen ergaben aus ν_σ^{2a} und χ_σ^2 einheitlich $T_c = 182$ K, soweit eine Extrapolation möglich war. Damit sind die Skalengesetze (2.7) bis (2.9) zwar erfüllt, doch Abbildung 11.1 zeigt, daß auch für PC im direkten Vergleich die Spektren deutlich voneinander abweichen und damit keine Faktorisierung nach (7.2) sichtbar ist. Da hier für PC nur ausgewählte Temperaturen dargestellt sind, könnte das auch durch die Wahl der Spektren außerhalb des jeweiligen Bereichs bedingt sein, in dem die Spektren sich der Asymptote nähern. Abbildung 11.3 zeigt die charakteristischen

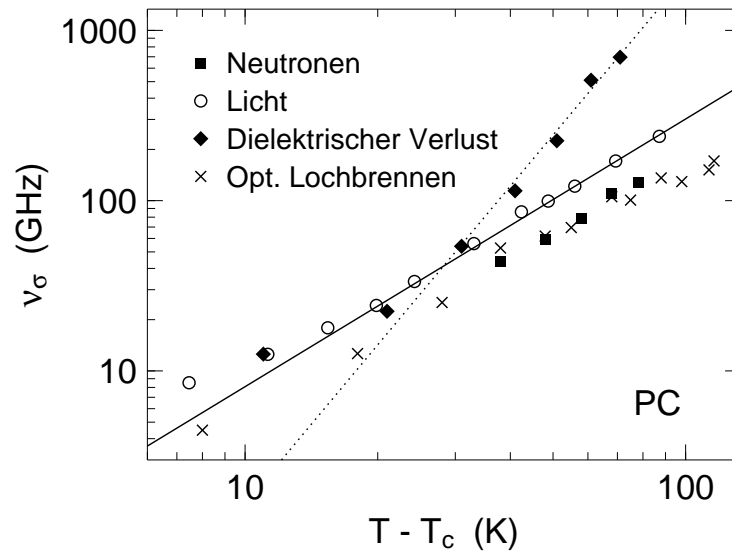


Abbildung 11.3: Frequenz ν_σ für Propylencarbonat für alle untersuchten Methoden, ermittelt aus Anpassungen an die Modenkopplungsasymptote bei festem $\lambda = 0.72$. Die Ergebnisse aus optischem Lochbrennen wurden mit $2\pi\nu_\sigma = 1/t_\sigma$ umgerechnet. Die Temperaturskala ist logarithmisch dargestellt als $T - T_c$, wodurch alle Punkte auf einer Geraden liegen sollten, wenn (2.8) und (2.9) erfüllt ist. Die durchgezogene Linie deutet ein Potenzgesetz mit dem Exponent $1/2a = 1.57$ an, was $\lambda = 0.72$ entspricht, die gepunktete Linie wurde an die dielektrischen Datenpunkte der höchsten Temperaturen angepaßt; die Steigung 3.1 ist noch steiler, als es sogar für die α -Relaxation erwartet wird.

Frequenzen aus allen Methoden doppellogarithmisch gegen $T - T_c$ aufgetragen. In dieser Form kann läßt sich nicht nur der Gültigkeitsbereich der asymptotischen Gesetze direkt ablesen, sondern auch die Gültigkeit von (2.8), da alle Punkte auf einer Geraden liegen sollten, deren Steigung dem Potenzgesetz (2.8) folgt (durchgezogene Linie). Um auch die Daten aus optischem Lochbrennen miteinbeziehen zu können, wurde die charakteristische Zeit t_σ mit $2\pi\nu_\sigma = 1/t_\sigma$ umgerechnet.

Betrachtet man die Punkte aus jeder Methode für sich, zeigt sich das bekannte Bild: Es gibt für jede Einzelmessung einen Bereich, in dem (2.8) erfüllt ist. Für die Neutronenstreuung ließ sich schon aus der bisherigen Analyse ablesen, daß die β -Skalierung über den Bereich von $T = 220$ bis 260 K gültig ist. Bei niedrigeren Temperaturen kann das Minimum nicht mehr aufgelöst werden, so daß sich die Entwicklung in der Nähe von T_c nicht mehr beobachten läßt. Lichtstreuung und optisches Lochbrennen folgen der Vorhersage bis zu $1.5T_c$, und erlauben die Messung schon knapp oberhalb von T_c . Die Daten der dielektrischen Spektroskopie zeigen zwar einen breiten Temperaturbereich, in dem ν_σ einem Potenzgesetz folgt, doch schon aus der α -Masterkurve (Abb. 10.5) wird klar, daß es sich nicht um das Skalenverhalten der β -Relaxation handeln kann.

All diese Beobachtungen bestätigen sich durch Abbildung 11.3. Für den dielektrischen Verlust ist auch das Potenzgesetz bei höheren Temperatur zu erkennen, angedeutet durch eine gepunktete Linie. Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Messungen ist sogar noch steiler als es für α -Relaxation charakteristisch wäre, für die von der Mo-

denkopplungstheorie $|\sigma|^{1/2a+1/2b}$ angegeben wird. Nur für die niedrigsten Temperaturen von 193 bis 213 K fällt das Minimum mit dem aus Lichtstreuenspektren zusammen und nur in diesem Bereich kann überhaupt mit einer Anwendbarkeit der β -Skalengesetze gerechnet werden. Für die dielektrische Verlustmessung in diesem Bereich, und für die anderen Methoden im gesamten dargestellten Bereich, stimmt die Steigung mit dem erwarteten Wert $1/2a = 1.57$ für $\lambda = 0.72$ überein — die durchgezogene Linie zeigt ein solches Potenzgesetz.

Für alle Methoden gibt es also einen Bereich, in dem (2.8) zu beobachten ist, auch wenn sich erst im Vergleich der verschiedenen Observablen der Gültigkeitsbereich festlegen läßt. Propylencarbonat ist also eine Substanz, für die neben dem gemeinsamen Kurvenformparameter λ sowohl die Skalierung der ν_σ als auch der χ_σ die Gesetze der Modenkopplungsasymptotik bestätigen. Für CRN zeigte sich die gegenteilige Situation: Es zeigte sich, daß die konsistente Extrapolation von T_c aus ν_σ und χ_σ von den anderen Messungen nicht bestätigt wird, sondern auf die unpassende Wahl des Temperaturbereichs zurückzuführen ist.

Doch auch für Propylencarbonat ist der deutliche Unterschied in den absoluten Werten zwischen den charakteristischen Frequenzen aus der Neutronenstreuung und optischem Lochbrennen einerseits, und dem dielektrischen Verlust und der Lichtstreuung andererseits nicht zu leugnen.

11.3 Verschiebung der Frequenz ν_σ

11.3.1 Propylencarbonat

Die Theorie fordert nicht nur, daß die Steigung in Abbildung 11.3 für alle Methoden den gleichen Wert ergibt, alle ν_σ sollten im Bereich, in dem β -Skalenverhalten beobachtet wird, auch auf denselben Wert fallen.

Die charakteristische Frequenz ν_σ aus Neutronenstreuung liegen für Propylencarbonat 35% unter den Werten aus Lichtstreuung. Diese Abweichung auf die zweifellos vorhandene Vielfachstreuung oder andere experimentelle Unzulänglichkeiten zu schieben, kann aber nicht die Übereinstimmung mit den Daten aus optischem Lochbrennen erklären. Die Ergebnisse aus dielektrischem Verlust zeigen zwei verschiedene Bereiche, in denen unterschiedliche Potenzgesetze gelten. Bezieht man nur die Punkte zwischen $T = 193$ und 213 K ein, bleibt eine Übereinstimmung mit ν_σ aus der Lichtstreuung. Ein Potenzgesetz mit dem Exponent $1/2a = 1.57$ ist in der Lage diese Daten im Einklang mit der Theorie zu beschreiben, dennoch bleibt der Unterschied zur Messung mit Neutronen und optischem Lochbrennen. Daher können auf keinen Fall alle Messungen die wahre β -Asymptote erreichen, auch von den beiden Streumethoden kann höchstens eine die zugrundeliegende Dynamik sehen.

Daß jedoch jedes Ergebnis für sich gut mit den asymptotischen Gesetzen und den für alle Messungen gemeinsamen Parameter λ und T_c erklärbar waren, deutet andererseits zumindest auf eine enge Kopplung der gemessenen Suszeptibilitäten an die eigentliche Dynamik hin. Die überaus gute Übereinstimmung der Einzelergebnisse mit der idealen Modenkopplungstheorie lassen eine Auswertung mit den asymptotischen Gesetzen sinnvoll

erscheinen, da sie eine starke Kopplung der gemessenen Spektren an die wahre β -Dynamik vermuten lassen.

Durch die Kombination mehrerer Methoden lassen sich nicht nur die Bereiche, in denen die Parameter ablesbar sind auf der Frequenz- und der Temperaturskala eingrenzen; es ist scheint auch möglich zu sein, die Modenkopplungsparameter λ und T_c verlässlich zu bestimmen.

11.3.2 Calcium-Rubidium-Nitrat

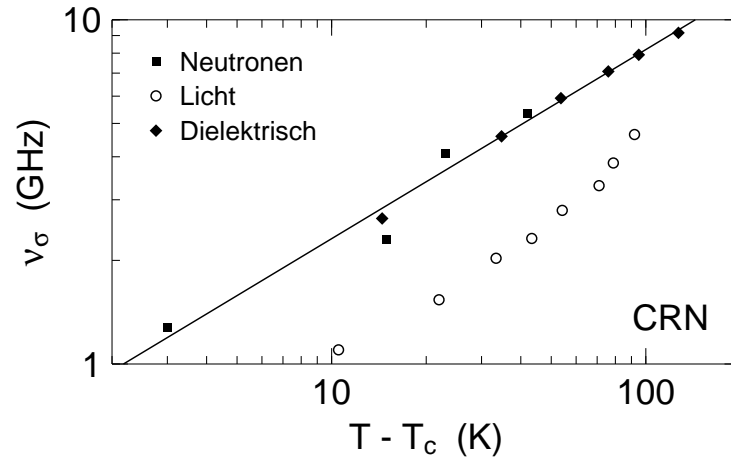


Abbildung 11.4: Frequenz ν_σ für CRN für alle untersuchten Methoden, ermittelt aus Anpassungen an die Modenkopplungsasymptote bei festem $\lambda = 0.79$. Im Gegensatz zu PC ist eine Verschiebung von ν_σ aus den verschiedenen Methoden nicht die einzige Diskrepanz zur Theorie: Ein Potenzgesetz (durchgezogene Linie), angepaßt an die Datenpunkte aus Neutronenstreuung und dielektrischer Spektroskopie, ergibt den Exponent $1/2a = 0.55$, was außerhalb des zulässigen Wertebereichs für a liegt.

Bei CRN war die Extrapolationen von T_c aus ν_σ weder konsistent zwischen den verschiedenen Methoden, noch mit denen aus χ_σ . Das deutete schon darauf hin, daß der asymptotische Bereich nicht erreicht wird. Eine Darstellung der charakteristischen Frequenzen ν_σ wie im vorigen Abschnitt offenbart noch stärkere Diskrepanz: Bei gegebener Temperatur ist ν_σ aus Neutronenstreuung mehr als doppelt so groß wie ν_σ aus Lichtstreuung. Abbildung 11.4 zeigt eine vergleichbare Auftragung wie für Propylencarbonat, wo dieser Unterschied nur 35% ausmachte. Als kritische Temperatur $T_c = 378\text{ K}$ diente hier der Wert aus der Extrapolation von χ_σ , die Daten entsprechen genau denen aus Abbildung 11.2. Da aus ν_σ schon die Extrapolation auf T_c nicht gut möglich war, ist nicht verwunderlich, daß die Steigung nicht dem von der Theorie geforderten Wert entspricht und eine Anpassung eines Potenzgesetzes (durchgezogene Linie) ergibt einen Exponent von 0.55, viel flacher als die erwarteten 1.76 und weit außerhalb des von der Theorie geforderten Wertebereichs. Für CRN scheint noch viel mehr als für Propylencarbonat zu gelten, daß die asymptotischen Gesetze hier nicht gelten. Aber auch hier war es möglich aus der Kurvenform den Parameter λ zu bestimmen und zumindest aus χ_σ den Parameter T_c .

Also ist auch für CRN zu vermuten, daß es eine enge Kopplung an die zugrundeliegende Dynamik gibt, auch wenn die Spektren das asymptotische Regime niemals erreichen.

Kapitel 12

Diskussion der Ergebnisse

12.1 Zusammenfassung der Beobachtungen

Für beide Substanzen ergab sich das gleiche Bild: Die Einzelmessungen zeigen gute Übereinstimmung mit der idealen Modenkopplungstheorie und deren Skalengesetzen (2.7) bis (2.9). Der Temperaturbereich unterscheidet sich für jede Methode und jede Substanz ebenso wie das Frequenzintervall, in denen diese Gesetze anwendbar sind; dennoch ist die Modenkopplungsanalyse der beste Ansatz zur Beschreibung der Daten. Doch schon im Vergleich der extrahierten Parameter zeigten sich die ersten Probleme. Die Unterschiede der ermittelten Werte sind deutlich und können nicht ignoriert werden: So ergab sich bei Propylencarbonat eine signifikante Abweichung von T_c , und λ aus der vorher einzigen Messung an CRN paßte nicht zu der sehr ähnlichen Substanz CKN.

Diese Unterschiede konnten durch eine parallele Neuauswertung erklärt werden und es zeigt sich, daß ein gemeinsamer Satz von Parametern alle Eigenschaften der Spektren aus den verschiedenen Methoden erklären kann. Aus den Spektren einer einzelnen Methode ist nicht zu erkennen, ob es sich das beobachtete Skalenverhalten auf die β -Relaxation zurückführen läßt; gerade bei den Daten aus dielektrischer Spektroskopie, die im dynamischen Umfang alle anderen Methoden weit übertrifft, war der Temperaturbereich, in die asymptotischen Gesetze gültig sind, weit geringer als für die ursprüngliche Analyse angenommen und aus den Daten selbst erkennbar. Erst im Vergleich mit den Spektren aus anderen Methoden läßt sich das sinnvolle Temperaturintervall eingrenzen. Auch der Frequenzbereich, in dem die Daten der idealen Kurve (2.7) folgen, steht nicht von vornherein fest: Zeigte sich für CRN, daß ein Bereich, der symmetrisch um das Minimum liegt, in allen Methoden mit einer gemeinsamen Kurvenform beschrieben werden kann, rückt dieser Bereich für PC zu niedrigeren Frequenzen. Auch für das Frequenzintervall steht der Gültigkeitsbereich der idealen Kurve nicht von vornherein fest und auch hier bedurfte es des Vergleichs mehrerer Methoden.

Vor allem zeigt sich, daß die simple Anpassung der Potenzgesetze (2.10) und (2.11) an die Flanken des β -Minimums zu Fehleinschätzungen führen kann — der Ausreißer von $\lambda = 0.9$ aus dem Hochfrequenzanstieg für CRN führte letztlich zur intensiveren Untersuchung dieser Substanz. Durch die Anpassung der vollständigen Idealkurve (2.7) im passenden Temperatur- und Frequenzintervall lösten sich schließlich alle Widersprüche auf und übrig blieb ein konsistenter Satz der Parameter λ und T_c für die beiden untersuchten

Substanzen.

Im Vergleich verschiedener experimenteller Methoden zeigte sich ein weiteres Problem der Analyse mit den asymptotischen Gesetzen: Die Faktorisierungseigenschaft der idealen Modenkopplungstheorie, die durch die q -Abhängigkeit der Neutronenstreuenspektren bestätigt wird, läßt sich nicht auf andere Observable verallgemeinern. Ein simpler Faktor in der Intensität kann die Verschiebung der Frequenz ν_σ nicht erklären. Damit erreichen zumindest einige der Methoden nicht das asymptotische Regime, auch wenn die gute Übereinstimmung der Daten mit (2.7) bis (2.9) das vermuten läßt.

12.2 Vergleich von Calcium-Rubidium-Nitrat und Propylencarbonat

Bei den bisherigen Ausführungen stand jede der untersuchten Substanzen für sich allein und die Beschreibung lief parallel für CRN und PC. Doch die eigentlich historisch bedingte Wahl der Proben gibt die Möglichkeit an zwei sehr unterschiedlichen Substanzen zu überprüfen, welche Ergebnisse der schon einzeln veröffentlichten Auswertungen [30, 46] sich gleichen und damit unabhängig von der Bindungsart oder der Struktur des Moleküle sind. Dieser Vergleich gibt einen Hinweis darauf, welche der Beobachtungen eine Eigenart der jeweiligen Meßmethode ist und welche der Proben und damit nicht übertragbar ist auf andere Glasbildner.

Propylencarbonat ist ein organischer Glasbildner — eine Stoffklasse, bei der die Moleküle durch Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. PC zeichnet sich durch einen einfachen Aufbau aus, Verzerrungen der Spektren durch intramolekulare Anregungen sind daher kaum zu erwarten, zumindest nicht im untersuchten Frequenz- und Temperaturintervall. Calcium-Rubidium-Nitrat ist ein Vertreter der ionischen Glasbildner, die einzelnen Metallionen und das organische Anion werden durch die viel stärkeren Coulombkräfte zusammengehalten, was den hohen Schmelz- und Glaspunkt bedingt.

Diese Unterschiede im Bau und Zusammenhalt der beiden Substanzen spielen für die schnelle β -Relaxation keine Rolle: die Dynamik in diesem Bereich läßt sich unabhängig von der molekularen Struktur beschreiben, doch im direkten Vergleich ist die Reichweite dieser Universalität und sind die Abweichungen davon interessant.

Daß die Wahl des Frequenzintervalls, in dem die Kurvenform ausgewertet wird, einen entscheidenden Einfluß auf den Parameter λ hat, zeigte sich am Beispiel CRN. Dort verlassen je nach Temperatur und Methode die Datenpunkte oberhalb von 200 bis 800 GHz die theoretische Kurve und eine Bestimmung der Steigung a der Hochfrequenzflanke führte bei dielektrischer Spektroskopie zu $\lambda = 0.9$ und bei Neutronenstreuung zu $\lambda = 0.6$. Während also für die Neutronenstreuung die Spektren über die ideale Kurve steigen, fallen die dielektrischen Daten unter diese Linie, letzteres gilt auch für die Lichtstreuung. Bei Propylencarbonat sind die Abweichungen der Streumethoden in diesem Bereich nicht so ausgeprägt: Die Neutronenstreuendaten folgen der theoretischen Kurve bis fast zum Maximum der Schwingungsanregung, an dem grundsätzlich keine β -Relaxation mehr erwartet wird. Die dielektrischen Messungen an PC fallen ebenfalls unter die ideale Kurve wie bei CRN.

Diese Beobachtung zeigt, daß zwar die Kurvenform und das Temperaturverhalten unabhängig von Substanz ist, doch der Gültigkeitsbereich zeigt keinen universellen Charakter. Nicht einmal die Aussage, die durch der Auswertung von CRN nahegelegt wurde, behält Ihre Gültigkeit im Vergleich zu PC: Der Gültigkeitsbereich muß nicht symmetrisch um die charakteristische Frequenz ν_σ liegen. Dabei ist der Frequenzbereich, in dem die Daten von PC der idealen Kurve folgen breiter, was den Schluß nahelegt, daß die gemessenen Spektren näher an der eigentlichen Asymptote sind als für CRN, also die gemessenen Spektren von PC stärker an die zugrundeliegende Dynamik ankoppeln. Auch die Abweichung der absoluten Werte von ν_σ aus den verschiedenen Methoden unterstützt dies: Während in PC die Abweichung von ν_σ zwischen den Streumethoden bei etwa 35% liegt, unterscheidet sich ν_σ für CRN um etwa Faktor 2 zwischen den Streumethoden.

Wo die absoluten Werte ν_σ für die verschiedenen Methoden relativ zueinander zu liegen kommen, folgt keiner Gesetzmäßigkeit. In Abbildung 11.3 fallen die dielektrischen Daten von PC und die aus Lichtstreuung ebenso zusammen wie die Daten aus Neutronenstreuung und optischem Lochbrennen. Doch da für CRN, wie in Abbildung 11.4 ersichtlich ist, Neutronenstreuung und dielektrische Daten zusammenfallen, gilt das nicht universell, sondern hängt von der individuellen Kopplung der Sonde an die Probe ab. Auch die relative Lage des Suszeptibilitätsminimums ist für die verschiedenen Methoden nicht fest: Für PC liegt das Minimum in der Neutronenstreuung bei höheren Frequenzen als in der Lichtstreuung, für CRN gilt das Gegenteil. Eine mögliche Erklärung für solch ein Verhalten wäre ein größerer Beitrag von Rotation zur Lichtstreuung, doch im Vergleich zu anderen Glasbildner (Absch. 12.4) scheint diese Erklärung nicht stichhaltig [47].

Anders als für das Frequenzintervall gibt es für den Temperaturbereich der β -Relaxation mehr Gemeinsamkeiten zwischen den beiden Proben. Die Spektren aus der Lichtstreuung zeigen β -Skalierung bis zu $1.5 T_c$ für PC, für CRN beschränkt der optische Kryofen den zugängliche Temperaturbereich auf $1.2 T_c$. Auch die Daten aus Neutronenstreuung zeigen eine Übereinstimmung mit den asymptotischen Gesetzen bis zu dieser Temperatur. Der Kryo-loop, der für die Messung an CRN verwendet wurde, gestattete eine Messung bis zu $1.4 T_c$. Und schließlich verlassen auch die Daten aus optischem Lochbrennen den Skalierungsbereich erst oberhalb von $1.5 T_c$. Für die dielektrischen Spektren bleibt hingegen nur ein sehr schmales Temperaturintervall, innerhalb dessen die Daten auch (2.8) und (2.9) erfüllen.

Außer einem vergleichbaren Temperaturbereich der β -Skalierung finden sich keine Gesetzmäßigkeiten im Vergleich der Substanzen, die über die Universalität der β -Relaxation hinausgehen. Andersherum wird für unterschiedliche mikroskopische Struktur auch kein universelles Verhalten erwartet, da gerade diese Eigenschaft eine Besonderheit der β -Relaxation ist. Unterschiede zwischen den Proben zeigen also an, daß hier der asymptotische Bereich nicht erreicht wird und auch keine irgendwie geartete Kopplung an die zugrundeliegende β -Dynamik zu sehen ist.

12.3 Einschränkung des Skalierungsbereichs durch starke α -Relaxation

Bei beiden Substanzen, sowohl Propylencarbonat als auch Calcium-Rubidium-Nitrat, fielen die Daten aus dielektrischen Messung durch den stark eingeschränkten Bereich auf, in dem die Skalengesetze gelten. Der Grund dafür läßt sich direkt an den Spektren ablesen: Oberhalb von 213 K für PC und 401 K für CRN verschwindet das Minimum der Suszeptibilität und die Intensität dieses Minimums erreicht die Höhe der Schwingungsanregungen, wo die Proportionalität von $\nu_\sigma^{2\alpha}$ und χ_σ^2 zu $|\sigma|$ nicht mehr gültig ist.

Das allein erklärt noch nicht, warum nur die dielektrischen Messungen dieses Problem zeigen. Ein Blick zurück auf die α -Masterkurve für PC in Abbildung 10.5 zeigt wie die Lage des Suszeptibilitätsminimums von der Stärke des α -Maximums abhängt. In der Abbildung sind neben der Masterkurve $\epsilon''(\nu/\nu_{\max})$ aus der dielektrischen Messung auch $\chi''(\nu/\nu_{\max})$ aus den Lichtstreuenspektren zu sehen. Beide Datensätze wurden mit derselben Frequenzskala ν_{\max} skaliert, die aus der Position des Maximums in den dielektrischen Spektren ermittelt wurden. Die willkürliche Intensitätskala, die für χ'' aus Lichtstreuung verwendet wurde, bringt das Schwingungsmaximum aller Spektren, dielektrisch und Licht, in etwa auf den gleichen Wert, wodurch auch die Flanke des α -Maximums für die einzelnen Spektren der Lichtstreuung zusammenfällt.

Das Maximum der α -Relaxation ist bei der dielektrischen Verlustmessung etwa viermal stärker als bei der Lichtstreuung, bei höherer Frequenz, wie z.B. $\nu \approx 30 \nu_{\max}$ reduziert sich dieses Verhältnis auf etwa 2, was sowohl an unterschiedlicher Position des α -Maximums liegt, als auch an der verschieden steilen Flanke. Oberhalb von $\nu \approx 100 \nu_{\max}$ geht die Flanke der α -Relaxation in das β -Minimum über und das Verhältnis von 2 bleibt für die tiefsten Temperaturen auch hier erhalten. Dadurch ist die Amplitude χ_σ der β -Relaxation für die Lichtstreuung etwa halb so groß wie ϵ_σ für den dielektrischen Verlust.

Da die Intensitätskala so gewählt ist, daß das Schwingungsmaximum für beide Techniken die gleiche Höhe erreicht, endet der Bereich in dem $\chi_\sigma \propto |\sigma|^{1/2}$ gilt, für die dielektrische Verlustmessung bei niedrigerer Temperatur. Der Gültigkeitsbereich für die Lichtstreuung ist damit viermal so groß im Vergleich zum dielektrischen Verlust.

Die relative Stärke der α -Relaxation schränkt also den Temperaturbereich deutlich ein, in der das Skalenverhalten der β -Relaxation gilt: Während in Propylencarbonat schon 30 K oberhalb von T_c kein Minimum im dielektrischen Verlust mehr zu sehen ist, erstreckt sich der Bereich weit über den gemessenen Bereich von 90 K über T_c in den Lichtstreuenspektren. Vergleichbares gilt auch für CRN: Auch hier ist die α -Relaxation in den Spektren aus dielektrischer Spektroskopie weit stärker ausgeprägt, als in den anderen Methoden, wodurch für die dielektrischen Messungen nur der Bereich bis zu 20 K oberhalb von T_c offenbleibt.

12.4 Vergleich mit weiteren Glasbildner

Den hier gezeigten Messungen gingen eine lange Reihe von Experimenten zur schnellen β -Relaxation voraus, deren Ergebnisse unseren ähnlich sind. Ein Vergleich von Licht- und Neutronenstreuung wurde schon an den organischen Glasbildner Glycerin [48], Salol [49],

Toluol [50] und Trimethylheptan [47] durchgeführt. Alle einzelnen Messungen zeigten gute Übereinstimmung mit den Skalengesetzen der Modenkopplungstheorie, doch die Position der Suszeptibilitätsminima stimmt nicht überein zwischen beiden Streumethoden. In Glycerin fand man dagegen Faktorisierung, dafür erreichten die einzelnen Datensätze nicht die Modenkopplungsasymptote.

Auch in diesen Beispielen zeigte sich keinerlei Gesetzmäßigkeit in den Abweichungen von den Voraussagen der Modenkopplungstheorie, die Position des Suszeptibilitätsminimums lag für Toluol wie bei CRN niedriger bei Licht- als bei Neutronenstreuungsspektren, in Salol und Trimethylheptan war es umgekehrt wie bei Propylencarbonat.

Den Anstoß zur Untersuchung von CRN gab der auffallende Unterschied des aus den dielektrischen Messungen ermittelten Kurvenformparameters λ zu Calcium-Kalium-Nitrat. CKN war das Material in dem die Selbstähnlichkeit der depolarisierten Lichtstreuungsspektren zum ersten Mal entdeckt wurde [51], woraufhin es intensiv mit Lichtstreuung untersucht wurde. Die Spektren konnten erfolgreich mit den asymptotischen Gesetzen der Modenkopplungstheorie beschrieben werden, wobei die Parameter $\lambda = 0.81 \pm 0.05$ und $T_c = 378 \pm 5$ K ermittelt wurden [33]. An CKN konnte auch die Erweiterung der Modenkopplungstheorie um Hopping getestet werden, die auch unterhalb von T_c eine Beschreibung der Daten erlauben sollte [52]. Die Vorhersage der Theorie, bei Temperaturen unterhalb von T_c ein „Knie“ in der Suszeptibilität zu beobachten, wurde mit depolarisierter Lichtstreuung ausschließlich in CKN beobachtet. Außer in Simulation gelang das bisher nur mit Photonenkorrelationsmessungen an einem Kolloidsystem [53]. Leider erwies sich diese Beobachtung bei CKN nachträglich als Artefakt der Messung aufgrund unzureichender Bandpaßfilter im Fabry-Perot-Interferometer [14, 15, 16]. Oberhalb von T_c bleiben alle qualitativen Beobachtungen jedoch gültig, allerdings können sich die erhaltenen Modenkopplungsparameter verschieben.

In CKN wurde ebenfalls zuerst die Anwendbarkeit der Modenkopplungstheorie auf die Daten aus der Neutronenstreuung. Die ersten Experimente konzentrierten sich auf die charakteristische Änderung in der elastischen Intensität in der Nähe von T_c [54], was sich aber als schwierig und fehleranfällig [55] erwies. Die Kombination von Flugzeit- und Rückstreuungsmessungen zeigte beide Potenzgesetze (2.10) und (2.11), ein freier Fit ergab dabei $\lambda = 0.80$ während ein konsistenter Satz von a und b auf $\lambda = 0.89$ hinwies. Keines der neueren Neutronenstreuexperimente versuchte bisher die Parameter λ oder T_c präziser zu bestimmen, die Experimente beschränkten sich auf α -Relaxation [56], den statischen Strukturfaktor [57, 58], oder die mikroskopische Dynamik jenseits von 100 GHz [39, 58, 59].

Neuere Messungen existieren ausschließlich zum dielektrischen Verlust [35] und ergeben für CKN $\lambda = 0.76$ und $T_c = 375$ K. Für einen umfassenden Vergleich von Licht- und Neutronenstreuung unserer Messung an CRN zu CKN fehlen aktuelle Messungen, die die Parameter λ und T_c in vergleichbarer Genauigkeit bestimmen. Im Rahmen der Präzision der alten Messungen gibt es keinen Unterschied von CRN zu CKN.

Abbildung 12.1 zeigt, daß sich die Gemeinsamkeiten zwischen CRN und CKN nicht mit den Übereinstimmungen im Bereich der β -Relaxation erschöpfen: Der Strukturfaktor von CRN und CKN ist identisch, die geringen Unterschiede bei $q < 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ haben ihre Ursache in unterschiedlicher Probengeometrie, wodurch Behälter- und Vielfachstreuung bei kleinen Wellenzahlen unterschiedliche Beiträge liefern. Da sich also die Struktur von CKN und CRN nicht unterscheiden, sind Differenzen in der strukturellen Dynamik nicht

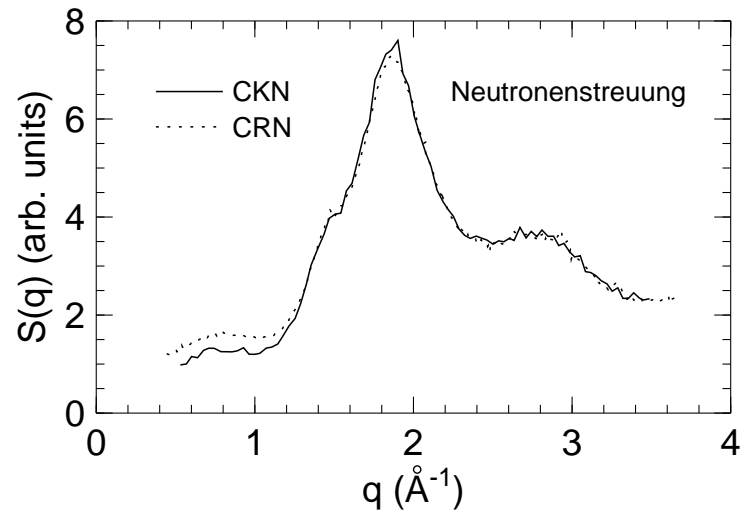


Abbildung 12.1: Statischer Strukturfaktor bei $T = 300$ K von CRN im Vergleich zu CKN, gemessen mit Neutronenstreuung. Die Daten von CRN wurden freundlicherweise von S. Longeville zur Verfügung gestellt, der Strukturfaktor von CKN wurde [57] entnommen und in der Intensität an CRN angepaßt. Bis auf den geringen Unterschied bei $q < 1.3 \text{ \AA}^{-1}$, der sich zwanglos durch Behälter- und Vielfachstreuung erklären läßt, sind die Kurven identisch.

zu erwarten. Auch die kalorimetrische Glastemperatur T_g unterscheidet sich nicht bei den beiden Salzen, daher sollte man auch die Modenkopplungsparameter λ und T_c auf absoluter Skala miteinander vergleichen können. Im Rahmen der bisherigen Messungen stimmt unsere Schätzung $T_c = 378$ K für CRN hervorragend mit den für CKN veröffentlichten Werten überein, auch der Wert $\lambda = 0.79$ paßt zu $\lambda = 0.81$ aus den Lichtstreuungsmessungen an CKN.

12.5 Neuere theoretische Entwicklungen

Die Resultate der Messungen an Propylencarbonat und Calcium-Rubidium-Nitrat haben gezeigt, daß die Faktorisierungsvorhersage der idealen Modenkopplungstheorie im Vergleich der verschiedenen Methoden nicht erfüllt ist. Die Vermutung, daß die Messungen nicht die Asymptote der Theorie erreichen, wird auch von einem Modell bestätigt, das über die asymptotische Auswertung hinausgeht.

Da sich die einzelnen Messungen gut durch die asymptotischen Gesetzen beschreiben lassen, liegt die Vermutung nahe, daß die gemessenen Größen an eine zugrundeliegende Dynamik ankoppeln, die besser der Asymptote folgt. In [60] wird ein Modell an Messungen an Propylencarbonat angepaßt, das diesem Umstand Rechnung trägt. Dabei wird die zugrundeliegende Dynamik mit nur einem einzigem Korrelator $\phi(t)$ modelliert. Im Gedächtniskern taucht dieser Korrelator in linearer und quadratischer Form auf, wodurch 2 Vertices die Dynamik beschreiben. Dieses einfache Modell ist in der Lage alle wesentlichen Eigenheiten der Theorie wiederzugeben. Der berechnete Korrelator wird jedoch nicht direkt mit den Resultaten der verschiedenen Messungen verglichen. Stattdessen führt man

für jede Meßmethode einen weiteren Korrelator ϕ^s ein, der dann mit den Meßergebnissen verglichen wird. Dieser Korrelator koppelt über einen weiteren Parameter an die zugrundeliegende Dynamik an, ohne selbst in deren Berechnung einzufließen.

Das Modell erweitert in drei Punkten die bisherige Auswertung: Zum einem wird die vollständige Alpha-Relaxation mit in die Analyse aufgenommen, was die Anpassung des Modells an die Daten zu kleineren Frequenzen als 1 GHz erlaubt. Zum anderen wird auch der Übergang von der β -Relaxation zu den Schwingungsanregungen erfaßt, was auch zu hohen Frequenzen eine Erweiterung des Anpaßbereichs erlaubt. Schließlich kommt die um Hopping-Prozesse erweiterte Theorie zum Einsatz, wodurch auch für Temperaturen unterhalb von T_c noch eine Auswertung möglich bleibt.

Mit dem Modell wird es möglich, über einen weiten Frequenz- und Temperaturbereich die Spektren von Propylencarbonat aus drei verschiedenen Methoden zu beschreiben. Sowohl die hier vorgestellten Messungen mit Neutronenstreuung als auch die dielektrischen Messungen aus [35], die in Kapitel 10 vorgestellt wurden, werden neben den original Lichtstreuendaten aus [32] mit diesem Modell neu ausgewertet. Dabei war es möglich mit einer gemeinsamen Wahl der Korrelationsfunktion $\phi(t)$ alle Observablen zu beschreiben.

Obwohl das Modell sehr einfach gehalten ist, ist es doch in der Lage die Spektren zu erklären, die sich im direkten Vergleich widersprechen. Durch diese Analyse wird bestätigt, daß die asymptotische Analyse zwar in der Lage ist, alle wesentlichen Eigenschaften der Messungen qualitativ zu erklären und ein geeignetes Mittel zur ersten Auswertung von experimentellen Daten im Bereich des β -Skalenverhaltens ist, jedoch präasymptotische Korrekturen nicht ignoriert werden können. Erst durch den Vergleich von Messungen mit verschiedener Methoden kann dann auf die zugrundeliegende Dynamik geschlossen werden.

12.6 Zusammenfassung

Die Auswertung mit einem aufwendigeren Modell bestätigt die Vermutung: Obwohl der direkte Vergleich der verschiedenen Observablen Zweifel an der Gültigkeit der asymptotischen Gesetze aufkommen läßt und im krassen Widerspruch zur Faktorisierungseigenschaft der Modenkopplungstheorie steht, wird damit nicht die Theorie widerlegt, sondern nur gezeigt, daß in realen Glasbildnern die Modenkopplungsasymptote nur in wenigen Modellsystemen erreicht wird. Es zeigt sich, daß die asymptotischen Gesetze für reale Systeme eine zu starke Näherung darstellen. Die beste Übereinstimmung zeigte sich in der numerischen Modellierung eines Systems aus harten Kugeln und Streumessungen an kolloidalen Suspensionen. Die teilweise sehr komplizierte Moleküle, die nötig sind, um die Kristallisation einer Schmelze während des Abkühlens zu verhindern, werden nur ungenügend durch Kugeln beschrieben. Die ideale Modenkopplungstheorie kann dennoch qualitativ alle Eigenschaften der Spektren von Glasbildnern nachvollziehen und bleibt ein wichtiges Hilfsmittel in der Analyse von Meßdaten.

Kapitel 13

Ausblick

Auf dem Weg zu verlässlichen Ergebnissen aus Lichtstreuung lagen einige Hindernisse und Umwege. Um vier Dekaden in der Frequenz abzudecken, arbeiten sowohl das Gitterspektrometer als auch das Fabry-Perot-Interferometer an der Grenze der Leistungsfähigkeit, dennoch ist für die langen Messungen ein stabiler Dauerbetrieb unerlässlich. So gibt es leider keine kommerzielle Lösung, die vom Hersteller bezogen und direkt eingesetzt werden kann. Am kritischsten war dabei die thermische Stabilität, doch darüber hinaus waren gerade am Interferometer einige Änderungen nötig, um Stabilität und Bedienbarkeit sicherzustellen.

Daher verschlang die Inbetriebnahme der Lichtstreuinstrumente den größten Teil der Zeit, die für die hier vorgestellten Ergebnisse nötig war. Nun steht eine Anlage zur Verfügung, die vom regelmäßigen Austausch des Verschleißteils Laserröhre abgesehen, im Routinebetrieb für Experimente verwendet werden kann. Dennoch ist ein solches wissenschaftliches Instrument niemals fertig, es gibt immer noch Verbesserungs- und Ausbaumöglichkeiten. So beschränkten sich z.B. alle Messungen auf Spiegelabstände bis zu 9 mm, wo die Kontamination durch höhere Ordnungen unter 5% bleibt. Ein Festetalon in Reihe mit dem bisher schmalsten Filter kann die höheren Ordnung so gut unterdrücken, daß auch Spiegelabstände von 25 mm möglich werden, wozu aber Veränderungen im Strahlengang des Interferometer nötig werden.

Doch auch, was die Automatisierung betrifft, sind Verbesserungen möglich. Da die Zeit für einen Temperaturwechsel vergleichbar mit der eigentlichen Meßzeit ist, lohnt es sich so viele Daten wie möglich bei einer Temperatur zu sammeln. Eine automatische Umstellung zwischen verschiedenen Streuwinkeln und Polarisationsrichtungen ermöglicht die Zeit optimal zu nutzen. Jede Automatisierung hilft gleichzeitig auch den Einfluß, den Personen im Raum auf das Interferometer haben zu minimieren. Schon jetzt sind alle computergesteuerten Funktionen von anderen Rechnern im Netz steuerbar, um jederzeit aus der Ferne Eingriff in das System nehmen zu können.

Viel Spielraum bleibt noch bei der Probenumgebung. Der Temperaturbereich des Kryofens ist für einige Fragestellungen zwar ausreichend, doch würde der größere Temperaturbereich eines Ofens neue Proben mit hoher Glastemperatur erschließen. Neben der Temperatur kann auch Druck die Rolle des Kontrollparameters in der Modenkopplungstheorie spielen: Erste Experimente mit einer Druckzelle vom MPI für Polymerforschung in Mainz wurden über eine Zusammenarbeit im Gerd Meier ermöglicht und zeigten, daß

eine temperierbare Druckzelle zu neuen Ergebnissen führen könnte.

Die denkbaren Verbesserungen auf der instrumentellen Seite dienen zum einen dazu, die Messung präziser und reproduzierbarer zu machen. Zum anderen erschließen sich über die Probenumgebung weitere Temperaturbereiche oder mit dem Druck eine neue Variable. Letztlich kann beides zu einem besseren Verständnis im Hinblick auf die theoretische Beschreibung führen: Genauere Messungen ermöglichen die Abweichungen von Theorie und Experiment von Störeinflüssen zu trennen. Ein erweiterter Parameterraum erschließt neue Proben und eine breitere Basis an Datenmaterial: Wie sich gezeigt hat, erreichen viele Observable nicht den asymptotischen Bereich. Daher ist der Vergleich von möglichst vielen Messungen in einem breiten Temperaturbereich sinnvoll, um mit Auswertemethoden wie der Anpassung von schematischen Modellen [60] die zugrundeliegende Dynamik in der Probe zu erfassen.

Kapitel 14

Zusammenfassung

Eine Reihe von Flüssigkeiten wandeln sich beim Abkühlen nicht am Schmelzpunkt in einen Festkörper um, sondern werden allmählich zäher, bis sie erstarren. Dieser Glasübergang wurde als Einfrieren der strukturellen Relaxation identifiziert: Scherkräfte können dadurch nicht mehr abklingen und die zähe Schmelze erhält Festkörpereigenschaften. Schon früh erkannte man Skalengesetze für diese strukturelle Relaxation, die eine Beschreibung über viele Dekaden in Frequenz oder Zeit möglich machen, doch erst vor kurzer Zeit kam man dem Verständnis dieser Vorgänge und damit des Glasübergangs auf mikroskopischer Ebene näher. Dazu betrachtet man die Dynamik von kurzen Zeitskalen, wo die Relaxation sich von der mikroskopischen Schwingungsdynamik abzulösen beginnt. Durch die Ausarbeitung einer Modenkopplungstheorie ist dieser Ansatz auch quantitativen Untersuchungen zugänglich geworden.

In den bisherigen experimentellen Arbeiten wurde die Modenkopplungstheorie qualitativ bestätigt und alle wesentlichen Vorhersagen der Theorie nachvollzogen. Bei einer Reihe von Messungen traten aber auch einige Diskrepanzen zwischen Messung und Theorie auf, und dadurch, daß der Gültigkeitsbereich der idealen Modenkopplungstheorie nicht a priori bekannt ist, ergaben sich Mißverständnisse, wenn die asymptotischen Gesetze der Theorie unbeabsichtigt auch auf nichtasymptotische Daten angewandt wurden.

Diese Arbeit lotet den Gültigkeitsbereich der Modenkopplungstheorie näher aus. Durch eigene Präzisionsmessungen haben wir für zwei Substanzen, Propylencarbonat und Calcium-Rubidium-Nitrat — beide stehen modellhaft für jeweils eine wichtige Klasse von Glasbildner — die dynamische Suszeptibilität bestimmt, die in Form der Paarkorrelationsfunktion die strukturelle Dynamik beschreibt, und mit den Daten aus weiteren Techniken verglichen. Zum einen kann durch den Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen experimentellen Methoden der Gültigkeitsbereich der asymptotischen Gesetze der Modenkopplungstheorie für die jeweiligen Meßdaten zugänglich gemacht werden, zum anderen wird durch Erhöhung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen auch die Abweichung von der theoretischen Vorhersage deutlicher sichtbar.

Zwei der wichtigsten experimentellen Methoden zur Untersuchung von zähen Flüssigkeiten sind die inelastische Neutronen- und Lichtstreuung, die beide im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der dynamischen Suszeptibilität eingesetzt wurden. Dabei kann Neutronenstreuung nur an Großforschungseinrichtungen betrieben werden, weswegen die Messungen an Instrumenten an den Neutronenquellen in Grenoble, Saclay und Berlin

durchgeführt wurden. Die Experimente mit Lichtstreuung dagegen konnten vor Ort im Labor, das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, durchgeführt werden.

Die strukturelle Relaxation erstreckt sich, für sich genommen, schon über einen breiten Frequenzbereich und auch die Mittenfrequenz verschiebt sich über viele Dekaden mit der Temperatur. Da in diesem Mechanismus das Wesen des Glasüberganges begründet ist, muß auch die Meßmethode auf einer logarithmischen Frequenzskala arbeiten. Bei der Lichtstreuung decken zwei Spektrometer insgesamt einen Frequenzbereich von fünf Dekaden ab: Ein Ramanspektrometer übernimmt den hochfrequenten Bereich bis hin zu den vibratorischen Anregungen, während ein Tandem-Fabry-Perot-Interferometer die Messung zu niedrigen Frequenzen erweitert.

Beide Geräte werden an der Grenze ihrer Spezifikation betrieben, da sie ursprünglich für die Messung diskreter Linien ausgelegt wurden, während für die Untersuchung an zähen Flüssigkeiten die Linienform breitbandig über mehrere Dekaden hinweg bestimmt werden muß. Dadurch ergeben sich einige Probleme, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und Stabilität der Instrumente betrifft, und hohe Anforderungen an das Signal-Rauschverhältnis. Aus diesem Grund genügten die kommerziellen Geräten nicht in unveränderter Form, sondern wurden tiefe Eingriffe in die Mechanik, Optik und Elektronik (Kap. 4.3, 5.6) nötig. Als Ergebnis entstand eine instrumentelle Ausstattung, mit der monatelanger Routinebetrieb ohne Justage möglich war, wobei ein Signal-Rauschverhältnis des Interferometers von 10^{11} erreicht werden konnte. Durch weitgehende Automatisierung von Instrument und Probenumgebung sind ungestörte Messungen von Temperaturreihen mit hoher Reproduzierbarkeit der Intensität möglich. Dadurch konnten Teilspektren gemessen werden, aus denen die konsistente Kombination zu glatten Gesamtspektren problemlos möglich war.

Sowohl mit Neutronen- als auch Lichtstreuung wurde die Dynamik einer Reihe von mehreren Substanzen über einen breiten Frequenzbereich und eine weite Temperaturspanne gemessen. In dieser Arbeit werden zwei Beispiele ausgewertet und diskutiert: Der organische Glasbildner Propylencarbonat und das Salzgemisch Calcium-Rubidium-Nitrat. Trotz der chemischen Unterschiede ergaben sich ähnliche Ergebnisse für beide Materialien: Jede einzelne Messung war in Teilaspekten mit den asymptotischen Gesetzen der Modenkopplungstheorie verträglich. Jedoch zeigten schon die erhaltenen Parameter λ und T_c erste Widersprüche und im Vergleich der verschiedenen Methoden zeigte sich, daß die Faktorisierungseigenschaft der Modenkopplungstheorie eindeutig verletzt ist. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit neueren theoretischen Arbeiten, die zeigen, daß bei realen Glasbildnern Korrekturen zu den Skalengesetzen nicht vernachlässigt werden dürfen.

Kapitel 15

Abstract

Some liquids do not turn into a solid right at the melting point; instead the viscosity increases until the material solidifies. This glass transition could be identified as the freezing of structural relaxation: Shear forces are no longer able to relax and the viscous melt exhibits characteristics of a solid. It was soon realized that scaling laws govern this structural relaxation and allow a description of the phenomena over many decades in frequency or time. But only recently an understanding of these processes evolved and the description from a microscopic point of view has come into reach by looking at the molecular dynamics on a short time scale where the relaxational dynamics separates from the vibrational modes. Through the development of a mode coupling theory this approach has been made accessible also for quantitative investigations.

Experimental studies so far confirmed qualitatively the mode coupling theory for viscous liquids and all important predictions of the theory could be demonstrated. But a couple of measurements have also revealed discrepancies between data and theory. Some misunderstandings arose since the parameter range where the idealized theory is valid is not known in advance and the asymptotic laws were unintentionally applied to non-asymptotic data.

This thesis explores in more detail to which extend mode coupling theory is valid. With precision measurements we determined the dynamic susceptibility for the two substances propylene carbonate and Calcium-Rubidium-nitrate — both represent as a model an important class of glass forming liquids. The susceptibility describes the structural dynamics in the guise of the pair correlation function, which we compared to data from additional techniques. By comparing the results of different experimental techniques not only the range of validity of the asymptotic laws of mode coupling theory can be established but also the improved precision and reproducibility of the measurements make differences between data and theory more evident.

The two most important experimental techniques for the investigation of viscous liquids are inelastic neutron and light scattering, both of which were applied in this thesis to determine the dynamic susceptibility. Neutron scattering can only be conducted at large scale facilities so we used instruments at the neutron sources in Grenoble, Saclay and Berlin for our measurements. In contrast light scattering experiments were done on site in a laboratory that was put into operation within the time frame of this thesis.

The structural relaxation taken for itself spreads out over broad frequency range but

also the center frequency shifts over several decades with a slight change in temperature. Because this mechanism is one of the main principles behind the glass transition, experimental techniques also have to work on a logarithmic time scale. For light scattering our two spectrometers cover a frequency range of five decades: a Raman spectrometer is used for the high frequency range up to the vibrational modes and a Tandem-Fabry-Perot-Interferometer expands the measurements to lower frequencies.

Both instruments are operated at the limit of their specification since they originally were constructed for the investigation of discrete line spectra. For experiments with viscous liquids broad band measurements of the spectral shape over several decades are necessary. This leads to a couple of problems concerning the reproducibility of the results and the stability of the instruments and demands a high signal-to-noise-ratio. For this reason major modifications of the mechanical construction, the optics and electronics were necessary (chap. 4.3, 5.6). The result was an instrumentation capable of routine measurements over months without realigning and partial spectra that could easily be combined into a smooth spectrum over the complete dynamic range.

Neutron as well as light scattering were used to measure the dynamics of a couple of substances over a broad frequency range and over a large temperature span. In this thesis two examples are analyzed and discussed: The organic glass former propylene carbonate and the salt Calcium-Rubidium-nitrate. In spite of their chemical differences both materials showed similar results: Every single measurement was in some aspects compatible with the asymptotic laws of mode coupling theory. But even the extracted parameters λ and T_c revealed first contradictions and the comparison of the different methods showed that the factorization property of mode coupling theory is clearly violated. This result is good accordance with newer theoretical results which show that for real glass formers corrections to the scaling laws are not negligible.

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht entstanden ohne die tatkräftige Unterstützung von vielen Kollegen und Freunden. Besonders möchte ich danken:

Prof. Dr. Winfried Petry für die Gelegenheit für und die Unterstützung bei dieser Arbeit,
Dr. Joachim Wuttke für seine kompetente Betreuung und die gelungene Zusammenarbeit,
Prof. Dr. Hermann Cummins für wertvolle Hinweise und Diskussionen zu Theorie und Fabry-Perot-Interferometer,

Dr. Andreas Meyer für die Unterstützung und anregende Diskussionen,

Dr. Walter Schirmacher für ein offenes Ohr und viel Hilfe bei Fragen der Theorie,

Dr. Jürgen Neuhaus dafür, daß ich mich zu jeder Zeit mit Problemen an ihn wenden konnte,

Dr. Wolfgang Doster für seine Geduld, wenn mal wieder ein Gerät die Labors gewechselt hatte,

Christoph Losert für die Zusammenarbeit bei der Inbetriebnahme des Gitterspektrometers,

Dr. Feriál Terki für den Crashkurs in Ramanstreuung,

Dr. Stephan Roth für die Mithilfe bei einigen Experimenten bis hin zur nächtlichen Neuphasierung der Chopper,

Dr. Johannes Wiedersich, der jede Schraube am Fabry-Perot-Interferometer mit zweitem Vornamen kennt,

Dr. Helmut Schober für die vielen zusätzlichen Neutronen,

Dr. Gerd Maier für den Ausflug in Druckmessungen,

Sabine Wiebel für den nahtlosen Übergang des Laborbetriebs nicht zuletzt durch die richtigen Fragen,

Nico Wieschalla und Martin Stadlbauer für die Hilfe beim Aufbau des Labors,

Ludwig Ebner, Georg Deschermeier und Reinhold Funer für die präzise Arbeit und Hilfe selbst am Freitagnachmittag,

Helga Harlandt für ihre Hilfe in der Laborarbeit und viele Diskussionen,

Edith Lubitz, Hanne Weinmann und Conny Simon für die nicht selbstverständliche Hilfe in administrativen Dingen,

meinen Kollegen Dr. Nils Viele, Martin Diehl, Dr. Harald Leyser, Dr. Achim Zirkel, Dr. Rüdiger Lippok, Dieter Müller, Dr. Thomas Kleinert, Po Wen Chiu,

Verena Goldammer für die Durchsicht des Manuskripts,

und vor allem auch Prof. Dr. Wolfgang Götze und seinen Mitarbeitern Thomas Voigtmann,

Dr. Matthias Fuchs und Matthias Sperl für die tatkräftige Unterstützung und Hilfe bei Fragen zur Modenkopplungstheorie.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Appel, Phys. Bl. **56/10**, 25 (2000).
- [2] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand and A. Loidl, Phys. Bl. **56/6**, 35 (2000).
- [3] J. C. Maxwell, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) **157**, 49 (1867).
- [4] U. Bengtzelius, W. Götze and A. Sjölander, J. Phys. C **17**, 5915 (1984).
- [5] E. Leutheusser, Phys. Rev. A **29**, 2795 (1984).
- [6] W. Götze, in *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque and D. Zinn-Justin (Les Houches, session LI), North Holland: Amsterdam (1991).
- [7] W. Götze, Z. Phys. B **60**, 195 (1985).
- [8] G. Li, W. M. Du, A. Sakai and H. Z. Cummins, Phys. Rev. A **46**, 3343 (1992).
- [9] H. Z. Cummins, J. Phys. Condens. Matter **11**, A95 (1999).
- [10] Bedienungsanleitung zum Jobin-Yvon U1000-Gitterspektrometer.
- [11] M. Young, *Optics and Lasers*, Springer: Berlin (1993).
- [12] C. Losert, Diplomarbeit, TU München (1998).
- [13] J. R. Sandercock, J. Phys. E Sci. Instr. **9**, 566 (1976).
- [14] N. V. Surovtsev *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 14888 (1998).
- [15] J. Gapinski *et al.*, J. Chem. Phys. **110**, 2312 (1999).
- [16] H. C. Barshilia, G. Li, G. Q. Shen and H. Z. Cummins, Phys. Rev. E **59**, 5625 (1999).
- [17] J. Wuttke, Dissertation, Universität Mainz (1993).
- [18] M. Köppe, Dissertation, TU München (1998).
- [19] S. Roth, Dissertation, TU München (2001).
- [20] J. Wuttke, S. Pouget and W. Petry, J. Chem. Phys. **105**, 5177 (1996).
- [21] W. Götze, J. Phys. Condens. Matter **11**, A1 (1999).

- [22] L. Börjesson and W. S. Howells, *J. Non-Cryst. Solids* **131**, 53 (1991).
- [23] M. Elmroth, L. Börjesson and L. M. Torell, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 79 (1992).
- [24] L. Börjesson, M. Elmroth and L. M. Torell, *Chem. Phys.* **149**, 209 (1990).
- [25] P. Lunkenheimer *et al.*, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **676**, 168 (1996).
- [26] P. Lunkenheimer *et al.*, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **126**, 123 (1997).
- [27] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand and A. Loidl, *Phys. Rev. E* **59**, 6924 (1999).
- [28] J. Ma, D. Vanden Bout and M. Berg, *J. Chem. Phys.* **103**, 9146 (1995).
- [29] J. Ma, D. Vanden Bout and M. Berg, *Phys. Rev. E* **54**, 2786 (1996).
- [30] J. Wuttke *et al.*, *Phys. Rev. E* **61**, 2730 (2000).
- [31] A. Bondeau and J. Huck, *J. Phys. (Paris)* **46**, 1717 (1985).
- [32] W. M. Du *et al.*, *Phys. Rev. E* **49**, 2192 (1994).
- [33] G. Li *et al.*, *Phys. Rev. A* **45**, 3867 (1992).
- [34] W. Knaak, F. Mezei and B. Farago, *Europhys. Lett.* **7**, 527 (1988).
- [35] P. Lunkenheimer, A. Pimenov and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2995 (1997).
- [36] Katalog Sigma-Aldrich.
- [37] Beilstein, 5. Supplement, Vol. 19/4, S.22.
- [38] A. Pimenov *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **220**, 93 (1997).
- [39] M. Russina *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3630 (2000).
- [40] J. Wuttke *et al.*, *Z. Phys. B* **91**, 357 (1993).
- [41] G. Placzek, *Phys. Rev.* **93**, 895 (1954).
- [42] M. Kiebel *et al.*, *Phys. Rev. B* **45**, 10301 (1992).
- [43] S. Cusack and W. Doster, *Biophys. J.* **58**, 243 (1990).
- [44] J. Wuttke, *Phys. Rev. E* **62**, 6531 (2000).
- [45] P. Lunkenheimer *et al.*, *Europhys. Lett.* **33**, 611 (1996).
- [46] M. Goldammer *et al.*, *Phys. Rev. E* **64**, 021303 (2001).
- [47] G. Q. Shen *et al.*, *Phys. Rev. E* **62**, 783 (2000).
- [48] J. Wuttke *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3052 (1994).

- [49] J. Toulouse, R. Pick and C. Dreyfus, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **407**, 161 (1996).
- [50] J. Wuttke *et al.*, Eur. Phys. J. B **1**, 169 (1998).
- [51] N. J. Tao, G. Li and H. Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. **66**, 1334 (1991).
- [52] H. Z. Cummins *et al.*, Phys. Rev. E **47**, 4223 (1993).
- [53] W. van Megen, T. C. Mortensen and S. R. Williams, Phys. Rev. E **58**, 6073 (1998).
- [54] F. Mezei, W. Knaak and B. Farago, Phys. Script. T **19**, 363 (1987).
- [55] F. Mezei, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95**, 1118 (1991).
- [56] E. Kartini and F. Mezei, Physica B **213**, 486 (1995).
- [57] E. Kartini *et al.*, Can. J. Phys. **73**, 748 (1995).
- [58] E. Kartini, M. F. Collins and B. Collier, Phys. Rev. B **54**, 6292 (1996).
- [59] F. Mezei and M. Russina, J. Phys. Condens. Matter **11**, A341 (1999).
- [60] W. Götze and T. Voigtmann, Phys. Rev. E **61**, 4133 (2000).