

Institut für Festkörperphysik E13
Technische Universität München

**Untersuchungen zur Dynamik niedermolekularer
Flüssigkeiten, von der Glasphase bis zum
Siedepunkt**

Sabine Wiebel

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. J. Friedrich

Die Dissertation wurde am 19.05.2003 bei der
Technischen Universität München eingereicht und durch die
Fakultät für Physik am 01.07.2003 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Dynamik in Flüssigkeiten	8
2.2	α -Relaxation	9
2.3	Modenkopplungstheorie	11
2.3.1	Asymptotische Skalengesetze	13
2.3.2	Das schematische F_{12} -Modell	15
3	Experimenteller Zugang	17
3.1	Streutechniken	17
3.2	Ankopplung von Neutronen	18
3.3	Ankopplung von Licht	19
3.3.1	Quasielastische Lichtstreuung	19
3.3.2	Zeitaufgelöste optische Spektroskopie	20
3.3.3	Zusammenhang zwischen optischem Kerr-Effekt und Lichtstreuungssignal	23
3.3.4	Brillouin-Spektren	24
3.3.5	Der Hybridmodell-Ansatz	25
4	Messmethoden und Instrumente	27
4.1	Lichtstreuung	28
4.1.1	Versuchsaufbau für Lichtstreuexperimente	29
4.1.2	Der Gittermonochromator U 1000	32
4.1.3	Das Tandem Fabry-Pérot-Interferometer nach J. R. Sandercock	34
4.2	Neutronenstreuung	37

4.3	Optischer Kerr-Effekt	38
4.3.1	Aufbau	38
4.3.2	Aufnahme und Aufbereitung der Daten	40
4.4	Probenumgebung	41
4.5	Proben	41
5	Die Alkohole Ethanol und Methanol	44
5.1	α -Relaxation	46
5.2	Asymptoten der schnellen β -Relaxation	49
5.3	Schematische Modenkopplungstheorie	53
5.4	Zusammenfassung	59
6	Bekannte Glasbildner: Salol und Propylenkarbonat	60
6.1	Instrumentenvergleiche am Beispiel von Salol	60
6.2	Messungen an Propylenkarbonat	64
6.2.1	Brillouin-Streuung am Propylenkarbonat	64
6.2.2	Neutronenstreuung am Propylenkarbonat	71
6.3	Zusammenfassung	73
7	Die van der Waals Systeme n-Butyl-Benzol und Benzol	74
7.1	Asymptotische Gesetze in n-Butyl-Benzol	75
7.2	Kein Glasbildner: Benzol	83
7.2.1	Optische Messungen in der Zeit- und Frequenzdomäne	88
7.2.2	Intensitätsskala der Lichtstremessungen	88
7.2.3	Strukturelle Relaxation	91
7.2.4	Relaxationszeiten	94
7.2.5	Der Modenkopplungsansatz in Benzol	98
7.3	Zusammenfassung	105
8	Zusammenfassung	107
9	Englische Zusammenfassung	109

Kapitel 1

Einleitung

Auf kurzen Zeitskalen verhalten sich Flüssigkeiten genauso steif wie elastische Festkörper: Erst im Verlauf einer bestimmten Zeitspanne reagieren sie auf eine äußere Störung und *relaxieren* in einen neuen Gleichgewichtszustand. In einer gewöhnlichen Flüssigkeit geschieht das innerhalb etwa einer Pikosekunde. Kühlt man die Substanz unter ihren Schmelzpunkt ab, kann sie entweder einen geordneten Kristall bilden, oder aber ihre ungeordnete Struktur beibehalten und mit sinkender Temperatur immer zäher werden. In diesem Fall steigt mit zunehmender Viskosität auch die Zeitkonstante der *strukturellen Relaxation* dramatisch an. Irgendwann wird die Zeitspanne schließlich so groß, dass sie keinem Experiment mehr zugänglich ist und das Material dem Beobachter als ein Festkörper, ein *Glas* erscheint.

Weil der Übergang von der Flüssigkeit zum Glas kontinuierlich erfolgt, legt man für technisch Anwendungen den Grenzwert von $\eta = 10^{13}$ Poise für die Viskosität fest — das entspricht Relaxationszeiten von etwa $\tau \approx 10^2$ s — und definiert darüber die eine Glastemperatur T_g . Bei der theoretischen Beschreibung des Übergangs im im Rahmen der Modenkopplungstheorie [1] betrachtet man hingegen eine kritische Temperatur $T_c > T_g$, bei der man eine qualitative Änderung des Transportverhaltens erwartet.

Dieser dynamische Phasenübergang wurde in den vergangenen Jahren umfassend in verschiedenen Systemen untersucht: In metallischen Schmelzen [2, 3], in Quarzglas [4], in den klassischen molekularen Modellsystemen Orthoterphenyl und Glycerin [5, 6] und in einer Reihe von weiteren Beispielen. Als typische Eigenschaften wurden zunächst die Streckung und der Zeit-Temperatur-Verschiebungssatz der strukturellen Relaxation identifiziert. Weitere Skalengesetze, die auf asymptotischen Entwicklungen um die Übergangstemperatur T_c beruhen, kamen durch die Modenkopplungstheorie hinzu und bleiben oft bis zu erstaunlich hohen Temperaturen gültig.

Darüberhinaus wurden im Rahmen dieser Theorie schematische Modelle entwickelt, deren numerische Lösungen in der Lage sind, die Dynamik einer viskosen Flüssigkeit in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich zu beschreiben. Auch der Temperaturbereich unterhalb von T_c kann inzwischen im Rahmen der MCT beschrieben werden [7].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Dynamik von molekularen Flüssigkeiten im unterkühlten und im normalflüssigen Zustand auf der Zeitskala von Piko-

bis Nanosekunden. Dafür werden an verschiedenen Substanzen Experimente mit depolarisierter Lichtstreuung durchgeführt. Als ergänzende Techniken wurden polarisierte Lichtstreuung, inelastische Neutronenstreuung und der optische Kerr-Effekt hinzugezogen.

Ein Schwerpunkt liegt auf der Frage, inwieweit die für den Glasübergang verwendeten Modelle zu höheren Temperaturen hin gültig bleiben. Zu diesem Zweck untersuchen wir mehrere Flüssigkeiten von der Übergangstemperatur T_c bis hinauf zum Siedepunkt.

Gleichzeitig wird der Zusammenhang zwischen Struktur und Dynamik von molekularen Flüssigkeiten näher beleuchtet: Bei der Vielzahl der in Frage kommenden Flüssigkeiten fehlt es noch an systematischem Verständnis, wie sich die konkrete Form der Moleküle auf die Dynamik der Flüssigkeit auswirkt. Deshalb wählen wir für unsere Messungen strukturell verwandte Systeme aus, die auch unter diesem Gesichtspunkt analysiert werden.

Im nächsten Schritt verzichten wir erstmals ganz auf die Voraussetzung, dass sich die Flüssigkeit zu einem Glas abschrecken lässt. Eine umfangreiche Studie an dem Modellsystem Benzol demonstriert, wie ein Modell für glasbildende Systeme auf eine einfachere molekulare Flüssigkeit übertragen werden kann.

Ein weiterer Aspekt ist der Vergleich von instrumentellen Voraussetzungen in der quasielastischen Lichtstreuung: In zwei weiteren Arbeitsgruppen, bei Prof. E. Rößler in Bayreuth und bei Prof. H. Z. Cummins am City College New York, New York in den USA werden glasbildende Flüssigkeiten ebenfalls mit depolarisierter Lichtstreuung untersucht. Es wurde jedoch noch nie ein detaillierter Vergleich der an den einzelnen Versuchsaufbauten aufgenommenen Spektren durchgeführt. Deshalb überprüfen wir anhand ausgewählter Substanzen die Datenqualität der Fabry-Pérot-Interferometer, die in jeder Gruppe unter leicht unterschiedlichen Bedingungen betrieben werden.

Eine Messreihe, die am LENS (European Laboratory for Non-linear Spectroscopy) in Florenz, Italien, durchgeführt wurde erlaubt ausführliche Vergleiche zwischen optischen Messmethoden in der Zeit- und Frequenzdomäne.

Im Rahmen der Vergleichsmessungen mit der Gruppe am City College New York wird am Beispiel des molekularen Glasbildners Propylenkarbonat die Aussagekraft von Brillouinspektren durch Streuung an longitudinalen Schallwellen untersucht. Auch in diesen Spektren spiegelt sich der Einfluss der strukturellen Relaxation wieder, dies kann als Ergänzung zu den depolarisierten Spektren gesehen werden.

Ein Neutronenstreuexperiment befasst sich mit der Dynamik einer einzelnen Methylgruppe in derselben Substanz. Dabei wird ausgenutzt, dass diese Seitengruppe durch gezieltes Deuterieren maskiert werden kann.

Der erste Teil dieser Arbeit erläutert die theoretischen Grundlagen der Dynamik viskoser Flüssigkeiten und die experimentellen Voraussetzungen, um diese zu untersuchen: In Kapitel 2 wird eine Übersicht über die wichtigsten Phänomene in Flüssigkeiten und deren Beschreibung im Rahmen der Modenkopplungstheorie gegeben. In dem darauf folgenden Kapitel 3 wird erklärt, wie diese im Experiment zugänglich sind. In Kapitel 4 werden die Durchführung der Experimente und die Präparation

der verwendeten Proben erläutert.

Daran schließen sich die experimentellen Ergebnisse an: Wir demonstrieren in Kapitel 5 am Beispiel der Alkohole Ethanol und Methanol zunächst die Möglichkeiten, die die asymptotischen Gesetze im Bereich der α - und der schnellen β -Relaxation bieten. Dann dehnen wir die Beschreibung dieser beiden Flüssigkeiten mittels des schematischen F_{12} -Modells der Modenkopplungstheorie auf einen sehr großen Temperatur- und Frequenzbereich aus und führen den Zusammenhang zwischen dem schematischen Modell und der Asymptotik vor. Gleichzeitig ergänzen wir den Katalog der hinsichtlich des Glasübergangs untersuchten Substanzen um zwei wichtige Vertreter.

Im Anschluss daran werden in Kapitel 6 Experimente an zwei Modellsystemen, Salol und Propylenkarbonat, gezeigt. In diesem Teil werden die Brillouinspektren von Propylenkarbonat vorgestellt und das Neutronenstreuexperiment an einer protonierten und einer teildeutierten Probe ausgewertet. Das Kapitel beinhaltet gleichzeitig die Instrumentenvergleiche in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen.

Abschließend wenden wir in Kapitel 7 die am Anfang vorgestellten Ansätze auf den Modellglasbildner n-Butyl-Benzol und die strukturell damit verwandte niederviskose Flüssigkeit Benzol an. Mit den Messungen an Benzol wird die Einschränkung auf glasbildende Substanzen zum ersten Mal völlig aufgehoben. Eine detaillierte Analyse, die mehrere Messmethoden umfasst, demonstriert die große Ähnlichkeit zu der Dynamik von glasbildenden Flüssigkeiten. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse rundet die Arbeit ab.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden theoretischen Konzepte vorgestellt, die für ein tieferes Verständnis der Dynamik von glasbildenden Flüssigkeiten notwendig sind. Nach Einführung der Korrelationsfunktion wird zunächst das Konzept der strukturellen Relaxation erläutert, im Anschluss werden die Ansätze der Modenkopplungstheorie erklärt.

2.1 Dynamik in Flüssigkeiten

Für die Beschreibung der Flüssigkeitsdynamik auf mikroskopischer Ebene betrachtet man Fluktuationen der lokalen Dichte $\rho(\vec{r}, t)$. Sie hängen mit der Wahrscheinlichkeit zusammen, dass sich ein Teilchen am Ort \vec{r} zu einer Zeit t um eine bestimmte Entfernung von seiner Ausgangsposition bei $t = 0$ entfernt hat. Das Konzept der lokalen Dichte wird in der Theorie einfacher Flüssigkeiten verwendet [8] und vernachlässigt intramolekulare Freiheitsgrade, z. B. Vibrationen und Rotationen.

Wir arbeiten in Allgemeinen mit den räumlichen Fouriertransformierten, den Dichtefluktuationen $\rho_q(t)$ zum Wellenvektor q . Sie führen auf die normierten Gleichgewichtsmittelwerte, die Korrelationsfunktionen

$$\Phi_q(t) = \frac{S_q(t)}{S_q(0)} = \frac{\langle \rho_q(0)^* \rho_q(t) \rangle}{\langle \rho_q(0)^* \rho_q(0) \rangle}, \quad (2.1)$$

wobei die spitzen Klammern eine kanonische Mittelung symbolisieren. Damit werden auch der dynamische Strukturfaktor $S_q(t)$ und der statische Strukturfaktor $S_q = S_q(t = 0)$ definiert.

Die Funktionen $\Phi_q(t)$ zu einer Wellenzahl q liefern statistische Aussagen über die Zeitentwicklung von Dichteschwankungen. In vielen Fällen betrachten wir die Fourier-Cosinus-Transformierte $\Phi_q''(\omega)$ von $\Phi_q(t)$ zur Frequenz ω . Die Größe $\frac{1}{2\hbar} \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right]$. $\Phi_q''(\omega) = \chi_q''(\omega)$ wird als dynamische Suszeptibilität bezeichnet und ist experimentell in der Licht- und Neutronenstreuung zugänglich. Mit dem optischen Kerr-Effekt kann die Zeitableitung $d\Phi_q(t)/dt$ gemessen werden.

2.2 α -Relaxation

Der langsamste Prozess, den wir in einer Flüssigkeit beobachten, ist derjenige der strukturellen Umordnung der Atome oder Moleküle. Eine typische Flüssigkeit kann sich innerhalb etwa einer Pikosekunde auf eine von außen aufgeprägte Störung einstellen und in ein neues Gleichgewicht relaxieren; beim Absinken der Temperatur steigt die dafür benötigte Zeit jedoch dramatisch an — bis sie schließlich die Geduld des menschlichen Beobachters überstrapaziert, der dann statt der Flüssigkeit einen amorphen Festkörper, ein Glas, wahrnimmt. Als Glasbildung bezeichnet man also nicht einen Übergang von einer Gleichgewichtsphase in eine andere, sondern das Einfrieren eines dynamischen Vorgangs.

Die Übergangstemperatur von der Flüssigkeit zu Glas hängt demnach lediglich davon ab, wie weit wir unsere Beobachtungszeit ausdehnen können. Um quantitative Aussagen zu machen, betrachtet man das Verhalten einer thermodynamischen Variablen, etwa des Volumens V , in Abhängigkeit von der Temperatur T . Mit dem Abkühlen aus der flüssigen Phase nimmt V mit einer bestimmten Steigung linear ab, diese Steigung entspricht dem Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit. Bei einer Übergangstemperatur T_g , die deutlich unterhalb des Schmelzpunkts liegt, knickt die Kurve $V(T)$ ab und verläuft deutlich flacher, der Ausdehnungskoeffizient unterhalb von T_g entspricht dem der konkurrierenden kristallinen Phase. Dieser Übergang findet bei Viskositäten in der Nähe von $\eta > 10^{13}$ Poise statt, was Relaxationszeiten in der Größenordnung von ca. 10^2 Sekunden entspricht [9]. In der Praxis lässt sich die Übergangstemperatur aus kalorimetrischen Messungen bestimmen, sie ist jedoch insofern willkürlich, als dass der genaue Wert von T_g noch von der Kühlrate abhängt.

Im Bild der Dichtekorrelationsfunktionen — wir betrachten zunächst nur eine einzige Korrelation unabhängig vom Wellenvektor q — sieht man in viskosen Flüssigkeiten einen zweistufigen Relaxationsprozess; die schnellste Zeitskala darin entspricht molekularen Vibrationsanregungen. Zu längeren Zeiten hin bildet sich bei zähen Flüssigkeiten ein langgestrecktes Plateau aus. Das Einmünden in diesen Bereich wird als schnelle β -Relaxation bezeichnet. Auf der Zeitskala, auf der die Flüssigkeit endgültig relaxiert, fällt die Korrelation auf Null ab. Dieser Zerfall wird mit der strukturellen α -Relaxation identifiziert.

In einfachen, niederviskosen Flüssigkeiten mit geringer Packungsdichte lässt sich diese α -Relaxation als exponentiellen Zerfall der strukturellen Korrelationen

$$\Phi(t) \propto \exp(-t/\tau) \quad (2.2)$$

oder im Frequenzraum als eine Lorentzlinie (Debye-Resonanz)

$$\Phi''(\omega) \propto \Im[(1 - i\omega\tau)]^{-1} \quad (2.3)$$

beschreiben. Dieser Ansatz geht auf Maxwells viskoelastische Theorie zurück, und wird in diesem Zusammenhang Debye zugeschrieben, der ihn für die Relaxation von Dipolen in einer Flüssigkeit entwickelt hat [10]. Dahinter steckt eine Art Mittleres-Feld-Näherung: Man betrachtet die thermische Bewegung eines einzelnen Moleküls, auf das alle anderen Moleküle lediglich durch einen konstanten Reibungskoeffizienten einwirken.

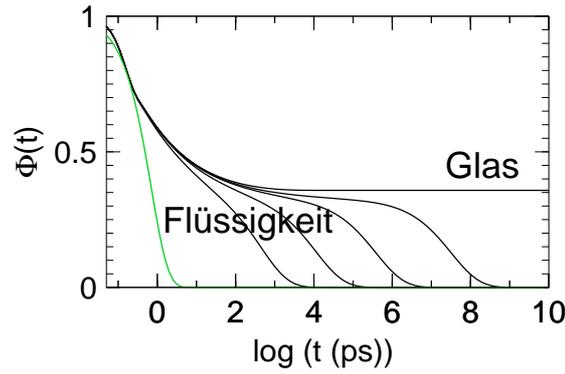


Abbildung 2.1: Dichtekorrelationsfunktionen $\Phi_q(t)$ in verschiedenen stark viskosen Flüssigkeiten und in einem als starr wahrgenommenen Glas. Zum Vergleich ist eine rein exponentielle Zerfall (grün) eingezeichnet.

In glasbildenden Flüssigkeiten beobachtet man eine Streckung der α -Relaxation gegenüber dem exponentiellen Zerfall in $\Phi(t)$. In der Frequenzdomäne sieht man diesen Prozess als Verbreiterung des Maximums in $\chi''(\omega)$, das die α -Relaxation beschreibt.

Zur empirischen Beschreibung bietet es sich an, diese Streckung durch einen fraktalen Exponenten in Gleichung 2.2 oder 2.3 auszudrücken. Für unsere Datenauswertungen benutzen wir die gestreckte Exponentialfunktion von Kohlrausch

$$\Phi_K(t) \propto \exp[-(t/\tau)^{\beta_K}] \quad (2.4)$$

mit $0 < \beta_K < 1$, die für Anpassungen im Frequenzraum numerisch fouriertransformiert werden kann; und die Suszeptibilität nach Cole-Davidson

$$\Phi_{CD}''(\omega) \propto \Im[(1 - i\omega\tau)^{-\beta_{CD}}], \quad 0 < \beta_{CD} < 1. \quad (2.5)$$

Während die Relaxationszeit τ stark temperaturabhängig ist, ändern sich in den meisten viskosen Flüssigkeiten die Exponenten β_K und β_{CD} über weite Temperaturbereiche praktisch nicht. Dies lässt sich als Zeit-Temperatur-Verschiebungssatz ausdrücken, nach dem die α -Relaxation der Skalenrelation

$$\Phi(t; T) \simeq F(t/\tau(T)) \quad (2.6)$$

genügt. Damit können wir Messdaten für verschiedene Temperaturen auf eine Meisterkurve reskalieren. β_K und β_{CD} können jedoch stark von der beobachteten Messgröße abhängen, also für unterschiedliche Wellenvektoren q oder unterschiedliche Messmethoden verschiedene Werte annehmen [11, 12].

Zu hohen Temperaturen und kurzen Zeiten wird dieses Skalenverhalten durch die temperaturunabhängigen mikroskopischen Schwingungen begrenzt. Man beobachtet dabei, dass sich die Relaxationszeit τ zwar auf die Zeitskala der mikroskopischen Moden zubewegt, diese jedoch niemals erreicht [13]. Für molekulare Flüssigkeiten gibt es depolarisierte Lichtstreuungsmessungen, aus denen hervorgeht, dass der α -Peak auch bei höheren Temperaturen noch hinreichend stark ausgeprägt ist um das Skalenverhalten in der normalflüssigen Phase zu bestätigen [14, 15].

Die mittleren Relaxationszeiten, die sich aus der Anpassung mit einer gestreckten Exponentialfunktion ergeben, erhält man aus

$$\langle \tau \rangle_{\text{K}} = \int dt \Phi(t) = \frac{\tau}{\beta_{\text{K}}} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{K}}}\right) \quad (2.7)$$

mit der Gammafunktion $\Gamma(x)$.

Die Cole-Davidson Funktion liefert

$$\langle \tau \rangle_{\text{CD}} = \int dt \Phi(t) = \beta_{\text{CD}} \tau. \quad (2.8)$$

Die Temperaturabhängigkeit dieser mittleren Relaxationszeiten wird in vielen Fällen in guter Näherung durch die ebenfalls empirische Funktion von Vogel, Fulcher und Tamman ausgedrückt

$$\langle \tau \rangle \propto \exp\left(-\frac{E_0}{T - T_0}\right). \quad (2.9)$$

Die Funktion wurde ursprünglich zur Beschreibung eines Glasübergangs mit der charakteristischen Temperatur T_0 eingesetzt, der Gültigkeitsbereich ist jedoch umstritten [16, 17, 18]. Für den Temperaturbereich unserer Messdaten ist der Zusammenhang zur Parametrisierung der Messdaten gut geeignet, wir verzichten aber auf eine weiterreichende physikalische Interpretation.

Vergleicht man allgemein die $\langle \tau \rangle$ mit der Scherviskosität, erhält man als Quotienten den nur schwach temperaturabhängigen Grenzfall des Schermoduls $G_{\infty} = \eta / \langle \tau \rangle$ [19]. Die Stokes-Einstein-Beziehung, die für ein einzelnes Molekül im homogenen Lösungsmittel gilt, lässt eine Abhängigkeit

$$D \propto T / \eta \quad (2.10)$$

erwarten, was einen Schermodul mit linearer Temperaturabhängigkeit impliziert. Für ein solches System geht man von einer nicht gestreckten Relaxation aus. Bestimmt man dann die Diffusionskonstante aus der Korrelationsfunktion

$$\Phi(t) \propto \exp(-Dq^2t), \quad (2.11)$$

erhält man $\langle \tau \rangle \propto D^{-1}$ und demnach $\langle \tau \rangle \propto \eta / T$. Gleichung (2.10) beschreibt natürlich nicht korrekt die α -Relaxation einer molekularen Flüssigkeit, deshalb kann $\langle \tau \rangle \propto \eta / T$ lediglich einen Anhaltspunkt für ein mögliches Verhalten bieten.

2.3 Modenkopplungstheorie

Die Modenkopplungstheorie (MCT) [11, 20] wurde als eine Theorie des Glasübergangs entwickelt und beschreibt Flüssigkeiten aus der Sicht ihrer mikroskopischen Dynamik. Sie ist in der Lage, simultan die strukturelle Relaxation und auch den daran zu höheren Frequenzen anschließenden Übergangsbereich bis hin zu molekularen Schwingungsanregungen zu beschreiben, ohne die Entkopplung dieser Bereiche vorauszusetzen.

Ausgehend von der Bewegungsgleichung, einer verallgemeinerten Langevingleichung für die Dichtekorrelationsfunktion

$$0 = \Omega_q^{-2} \ddot{\Phi}_q(t) + \dot{\Phi}_q(t) + \int_0^t dt' M_q(t-t') \dot{\Phi}_q(t') \quad (2.12)$$

mit den Anfangsbedingungen $\Phi_q(0) = 1$ und $\dot{\Phi}_q(0) = 0$ ist der Ansatz der MCT, den Gedächtniskern $M_q(t)$ in schnell und langsam fluktuierende Anteile zu zerlegen:

$$M_q(t) = M'_q(t) + m_q(t). \quad (2.13)$$

Der schnell fluktuierende Anteil kann als $M'_q(t) \simeq \gamma_q \delta(t)$ genähert und ausintegriert werden; man kann zeigen, dass er für das Langzeitverhalten keine Rolle spielt [11].

Die grundlegende Idee der MCT besteht nun darin, die langsamen Fluktuationen $m_q(t)$ in Polynome der Dichtefluktuationen zu entwickeln und dann alle Terme als Produkte von Paarkorrelationen darzustellen. In niedrigster Ordnung bleibt dann das bilineare Funktional

$$m_q\{\Phi(t)\} = \sum_{\mathbf{p}+\mathbf{k}=\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}\mathbf{p}\mathbf{k}} \Phi_p(t) \Phi_k(t). \quad (2.14)$$

Die Kopplungskoeffizienten $V_{\mathbf{q}\mathbf{p}\mathbf{k}}$ hängen nur noch von den statischen Strukturfaktoren $S_q(0)$, $S_p(0)$ und $S_k(0)$ ab, die sich wiederum stetig mit Zustandsvariablen wie der Temperatur T oder dem Druck P ändern.

Die Dynamik des Systems wird in Gl. (2.14) durch einen geschlossenen Satz von Integro-Differenzialgleichungen vollständig bestimmt.

Abhängig von den numerischen Werten von $V_{\mathbf{q}\mathbf{p}\mathbf{k}}$ fallen die Korrelationen $\Phi_q(t)$ bei höheren Temperaturen T auf Null oder bei tieferen T auf einen endlichen Wert $\Phi_q(t \rightarrow \infty) = f_q(T)$ ab. $f_q(T)$ wird in diesem Fall als der Debye-Waller-Faktor des ungeordneten Festkörpers interpretiert; beim Überschreiten der Übergangstemperatur fällt diese Größe diskontinuierlich auf Null ab. Im Temperatur-Druck-Diagramm wird die Linie $T_c(P)$, die diese beiden möglichen Fälle trennt, wird häufig als der *ideale Glasübergang* bezeichnet. Bemerkenswert dabei ist, dass eine kontinuierliche Variation von T oder P , die sich stetig auf die Vertizes überträgt, einen sehr scharfen Übergang in der Dynamik bewirken kann.

Nähert man sich der Übergangstemperatur T_c aus der Glasphase bei einem festen Druck P , findet man ein Wurzelgesetz [21]

$$\Phi_q(t \rightarrow \infty) \simeq f_q = f_q^c + h_q \sigma^{1/2} \quad (2.15)$$

mit der reduzierten Temperatur

$$\sigma = \frac{T_c - T}{T_c}. \quad (2.16)$$

Für Flüssigkeiten mit $T > T_c$ erreichen die $\Phi_q(t)$ zwar zunächst das Plateau $f_q(T)$, zerfallen dann aber schließlich auf den Wert $\Phi_q(t \rightarrow \infty) = 0$. Dieser letzte langsame Zerfall wird mit der strukturellen α -Relaxation identifiziert. In Abb. 2.2 ist

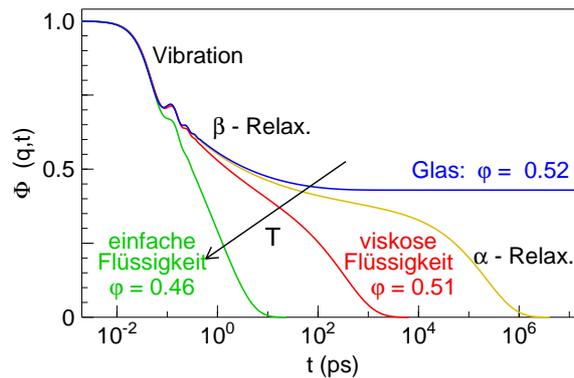


Abbildung 2.2: Dichtekorrelationsfunktionen $\Phi(t)$, wie sie für eine Flüssigkeit (grün), eine unterkühlte Flüssigkeit (rot, gelb) und ein Glas (blau) typisch sind (numerische Rechnungen, [22]). ϕ bezeichnet jeweils die Packungsdichte.

ein solcher Zerfall für gewöhnliche Flüssigkeiten, zähe Flüssigkeiten und ein Glas gezeigt.

Man erwartet, dass die α -Relaxationszeiten beim Abkühlen hin zu T_c mit einem Potenzgesetz in $1/\sigma$ divergieren. Ein Vergleich mit gemessenen Relaxationszeiten [23] zeigt jedoch, dass dieses Potenzgesetz nicht auf den konventionellen Glasübergang bei der Viskosität von $\eta = 10^{13}$ Poise extrapoliert¹. Stattdessen beschreibt T_c einen Übergang, der sich im Allgemeinen deutlich *oberhalb* der konventionellen Glasübergangstemperatur T_g abspielt: Während die Dichte-Dichte-Kopplung in Gl. (2.14) bei T_c einfriert, bleiben andere, nicht in der Theorie enthaltene Transportmechanismen auch bei niedrigeren Temperaturen erhalten und sorgen dafür, dass wir flüssigkeitstypische Eigenschaften beobachten können. Diese Interpretation von T_c wird auch durch einige andere experimentelle Hinweise auf einen Übergang gestützt; so ist die Stokes-Einstein-Beziehung unterhalb von T_c nicht mehr anwendbar [25, 3]; die Temperatur, bis zu der die schnelle β -Relaxation beobachtet wird, stimmt mit T_c überein [26]; und auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität scheint in zwei unterschiedliche dynamische Bereiche zu zerfallen, die nicht gleichzeitig durch einen empirischen Ausdruck beschrieben werden können; siehe [27] und Kapitel 2.3 in Ref. [11].

2.3.1 Asymptotische Skalengesetze

Da in Gl. (2.12) die Ableitung $\ddot{\Phi}_q(t)$ zu langen Zeiten hin vernachlässigbar klein wird, erhält man daraus wieder das Skalenverhalten der strukturellen Relaxation aus (2.6). Die Korrelationsfunktion $\Phi_q(t)$ kann dabei allerdings noch vom Wellenvektor q abhängen:

$$\Phi_q(t) = F_q(t/\tau_q). \quad (2.17)$$

¹Wir beschränken uns hierbei auf Flüssigkeiten im Newtonschen Sinn; in Brownschen Flüssigkeiten wie z. B. kolloidalen Suspensionen wird der Übergang vom ergodischen zum nichtergodischen Verhalten sehr gut durch die MCT beschrieben: [24]

In erster Ordnung sind die Lösungen der Modenkopplungstheorie konsistent mit der asymptotischen Näherung von Kohlrausch (Gl. 2.4). In der gestreckten Exponentialfunktion fehlt jedoch die (schwache) Temperaturabhängigkeit der Vertizes, so dass bei genaueren Messungen insbesondere über weite Temperaturbereiche mit Abweichungen zu rechnen ist. Im Gegensatz zu vielen ad-hoc-Theorien der α -Relaxation lässt (2.17) außerdem nicht erwarten, dass Korrelationsfunktionen zu verschiedenen Observablen mit der gleichen Linienform zerfallen: Bei den empirischen Beschreibungen spiegelt sich das in der Messgrößenabhängigkeit der Exponenten β_K und β_{CD} wieder.

Auf kürzeren Zeitskalen unterhalb von einigen Pikosekunden sind molekulare Schwingungen für den Zerfall der Korrelationsfunktion verantwortlich. Im Übergangsbereich zwischen diesem Prozess und der α -Relaxation kann man die Modenkopplungsgleichungen durch Entwicklung um das Plateau

$$\Phi_q(t \simeq t_\sigma) \simeq f_q \quad (2.18)$$

analysieren und findet ein Skalengesetz [21]

$$\Phi_q(t) \simeq f_q + h_q g_\lambda(t/t_\sigma) \quad (2.19)$$

mit einer Skalenfunktion $g_\lambda(t)$, die lediglich von einem einzigen Parameter λ abhängt. Die Entwicklungskoeffizienten für die $\Phi_q(t)$ bei den erlaubten Werten $0.5 \leq \lambda < 1$ liegen als Tabellen vor [28].

Die Kurz- und Langzeitasymptoten

$$g_\lambda(t \ll t_\sigma) \propto t^{-a} \quad (2.20)$$

und

$$g_\lambda(t \gg t_\sigma) \propto -t^b. \quad (2.21)$$

sind vor allem deshalb beeindruckend, weil die fraktalen Exponenten a und b der beiden Potenzgesetze allein durch λ definiert sind [28]. Experimentell sind diese Bereiche nur eingeschränkt zugänglich, da sie vor allem kurz oberhalb von T_c beobachtbar sind, hier jedoch zu kurzen Zeiten von den mikroskopischen Schwingungen und zu langen Zeiten von der strukturellen Relaxation überlagert werden. Die durch (2.19) beschriebene Dynamik bezeichnet man als *schnelle β -Relaxation*; sie sollte nicht mit dem langsamen β -Prozess von Johari und Goldstein [29, 30] verwechselt werden, der aus historischen Gründen den gleichen Buchstaben trägt und nur unterhalb von T_c beobachtet wird.

Die schnelle β -Relaxation wird gerne anschaulich als eine anharmonische Bewegung von Teilchen beschrieben, die lange rütteln müssen, bevor sie schließlich aus einem Käfig entkommen, der von ihren gleichfalls rüttelnden Nachbarpartikeln gebildet wird. Dieses Bild der Rüttelbewegung ist zunächst unabhängig von der Längenskala, es ist sowohl auf die molekularen Bausteine als auch auf größere Einheiten anwendbar.

Die Amplitude h_q und die charakteristische Zeit t_σ in (2.19) können nicht beliebig angepasst werden, sondern hängen in Form von Potenzgesetzen vom Abstand zur kritischen Zustandvariablen, der Temperatur T_c (oder dem Druck P_c , wobei $\sigma = (P_c - P)/P_c$ definiert werden muss) ab:

$$t_\sigma \propto |\sigma|^{-1/2a} \quad (2.22)$$

und

$$h_q \propto |\sigma|^{1/2}. \quad (2.23)$$

Ein Potenzgesetz für die α -Relaxationszeit ergibt sich durch Vergleich von (2.19) mit dem Langzeitgrenzfall (2.17)

$$\tau_q \propto |\sigma|^{-(1/2b)-(1/2a)}. \quad (2.24)$$

und daraus eine weitere Aussage zur α -Relaxation [26]: Verschiedene Korrelatoren können verschiedene α -Relaxationszeiten haben, aber die Temperaturabhängigkeit ist jeweils gleich.

2.3.2 Das schematische F_{12} -Modell

Um die Zeitentwicklung von $\Phi_q(t)$ vollständig auch außerhalb der asymptotischen Grenzfälle zu beschreiben, müssen die Modenkopplungsgleichungen numerisch gelöst werden. Dazu wird hier ein schematisches Modell verwendet, das Gl. (2.14) auf nur zwei Korrelatoren reduziert. Die in die entsprechenden Gedächtnisfunktionen eingehenden Kopplungsparameter sind dann nicht mehr mikroskopisch begründbar, sondern müssen als glatte Funktionen der äußeren Kontrollparameter, in unserem Fall der Temperatur, angenommen werden.

Beschränkt man sich zunächst auf eine einzige Komponente $\Phi(t)$ und setzt $m(t)$ als Polynom N -ten Grades an, gelangt man zum $F_{1\dots N}$ -Modell, das durch die Bewegungsgleichung

$$0 = \Omega^{-2}\ddot{\Phi}(t) + \gamma\dot{\Phi}(t) + \Phi(t) + \int_0^t dt' m(t-t')\dot{\Phi}(t') \quad (2.25)$$

mit der Gedächtnisfunktion

$$m(t) = \sum_{n=1}^N v_n (\Phi(t))^n \quad (2.26)$$

definiert wird. Die einfachste Variante mit $N = 1$ eignet sich jedoch nicht zur Beschreibung realer Flüssigkeiten, da sie nur exponentielle α -Relaxationen beschreiben kann. Dem gleichen Problem begegnen wir auch bei den anderen F_N -Modellen mit nur einem Summenglied. Man verwendet deshalb das F_{12} -Modell mit

$$m(t) = v_1 \Phi(t) + v_2 [\Phi(t)]^2, \quad (2.27)$$

das einen Korrelator und zwei Kopplungskonstanten benötigt und mit dem ein Glasübergang mit gestreckter α -Relaxation beschrieben werden kann [31]. Der ideale Glasübergang vollzieht sich dabei auf einer Linie in der $v_1 - v_2$ -Ebene der Kopplungskonstanten und kann durch den Exponentenparameter λ , der auch die asymptotische Linienform in Gl. (2.19) wiedergibt, parametrisiert werden:

$$v_1^c = (2\lambda - 1)/\lambda^2 \quad (2.28)$$

$$v_2^c = 1/\lambda^2, \quad (2.29)$$

Für λ gilt dabei wieder $0.5 \leq \lambda < 1$. Ein weiterer Korrelator $\Phi_s(t)$, der die Selbstdiffusion eines Teilchens im umgebenden System beschreibt, ermöglicht es, Spektren mit beliebiger Amplitude f_q^s der α -Relaxation darzustellen. Er gehorcht einer Bewegungsgleichung analog zu (2.25)

$$0 = \Omega_s^{-2} \ddot{\Phi}_s(t) + \gamma_s \dot{\Phi}_s(t) + \Phi_s(t) + \int_0^t dt' m_s(t-t') \dot{\Phi}_s(t'). \quad (2.30)$$

Für die Gedächtnisfunktion verwendet man [32]

$$m_s(t) = v_s \Phi(t) \Phi_s(t); \quad (2.31)$$

wobei $\Phi(t)$ durch die Gln. (2.25) und (2.27) gegeben ist. $\Phi_s(t)$ koppelt an $\Phi(t)$, ohne dass $\Phi(t)$ wiederum von $\Phi_s(t)$ abhängig ist.

Das so durch $\Phi(t)$ und $\Phi_s(t)$ definierte 2-Korrelatoren- F_{12} -Modell ist ein wichtiges Werkzeug für die Anpassung experimenteller Daten. Insgesamt müssen 7 Parameter — die Frequenzen Ω , Ω_s , die Dämpfungen γ , γ_s und die drei Kopplungsparameter v_1 , v_2 und v_s aufeinander abgestimmt werden, um die experimentell ermittelten Spektren zu beschreiben. In der Praxis können diese Größen teilweise festgehalten werden, für die nicht konstanten Parameter muss eine glatte und monotone Temperaturabhängigkeit vorausgesetzt werden. Das Modell wurde bereits erfolgreich für glasbildende Flüssigkeiten angewandt [33, 34, 35, 7]; das theoretische Fundament wird in Ref. [7] ausführlich erklärt. Eine numerische Arbeit [36] bestätigte die Stabilität derartiger Anpassungen.

Der Gedächtniskern (2.31) wurde — ebenfalls unter dem Namen Modenkopplungstheorie — bereits früher in Arbeiten zur tagged-particle-Bewegung in einfachen atomaren Flüssigkeiten verwendet [8, 37, 38]. Dort wurde allerdings ausschließlich $\Phi_s(q, t)$ durch einen Modenkopplungsansatz beschrieben, während der erste Korrelator $\Phi(q, t)$ im Allgemeinen als exponentieller Zerfall modelliert wurde. Ein selbstkonsistenter Ansatz für $\Phi(t)$ wurde erstmals im Zusammenhang mit dem Glasübergang vorgestellt [39, 40].

Kapitel 3

Experimenteller Zugang

Die folgenden Abschnitte sind als Übergang zwischen dem Theorie- und dem Experimentalkapitel gedacht und sollen aufzeigen, durch welche Mechanismen die in Kapitel 2 beschriebenen dynamischen Phänomene der Beobachtung zugänglich sind. Dabei wird insbesondere die Ankopplung der verschiedenen Messmethoden an die Anregungen in einer Flüssigkeit oder einem Glas erklärt. Gleichzeitig wird versucht, Zusammenhänge zwischen den einzelnen Messmethoden aufzuzeigen. Der letzte Abschnitt beschäftigt sich schließlich mit der Brillouinstreuung an Schallwellen und die Beschreibung dieser Spektren durch die Modenkopplungstheorie und durch ein empirisches Hybridmodell.

3.1 Streutechniken

Um aus inelastischen Streuexperimenten Rückschlüsse auf die Dynamik innerhalb einer Probe zu ziehen, muss zunächst der Anfangs- und Endzustand der gewählten Sondenteilchen (in unserem Fall ein Strom von Photonen bzw. Neutronen) genau bestimmt werden. Die interessanten Eigenschaften sind der Betrag und die Richtung der Impulse vor und nach dem Streuprozess $\hbar\mathbf{q}_i$ und $\hbar\mathbf{q}_f$ mit den dreidimensionalen Wellenvektoren \mathbf{q}_i und \mathbf{q}_f und den Energien E_i und E_f dieser Teilchen. Beim Streuprozess gelten die Energie- und Impulserhaltung für das Gesamtsystem aus Sondenteilchen und Probensubstanz, d. h. es kann ein Impuls- und Energieübertrag $\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{q}_i - \hbar\mathbf{q}_f$ und $\hbar\omega = E_i - E_f$ mit positivem oder negativem Vorzeichen stattfinden. Die physikalische Information, die wir aus einem Streuexperiment an einer Flüssigkeit oder einem Glas ziehen können, hängt mit der gestreuten Intensität zusammen wie

$$S(\mathbf{q}, \omega) = (\sigma_{inc}/\sigma_{tot}) S_{inc}(\mathbf{q}, \omega) + (\sigma_{coh}/\sigma_{tot}) S_{coh}(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.1)$$

σ_{coh} und σ_{inc} stehen dabei für den kohärenten und den inkohärenten Wirkungsquerschnitt für die Streuung eines Sondenteilchens durch jedes Teilchen innerhalb des untersuchten Probensystems. $\sigma_{tot} = \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$ ist der totale Wirkungsquerschnitt. Das kohärente Spektrum $S_{coh}(\mathbf{q}, \omega)$, das mit σ_{coh} gewichtet wird, beschreibt den Anteil der Streuung, der durch die Phasenbeziehung zwischen den von verschiedenen

Kernen ausgehenden Streuwellen bestimmt ist und wird mit kollektiven Anregungen in Verbindung gebracht. Das inkohärente Spektrum $S_{inc}(\mathbf{q}, \omega)$ beschreibt die Korrelation der Orte ein und desselben Teilchens zu verschiedenen Zeiten. Es enthält also Information über die Bewegung eines einzelnen Teilchens — zum Beispiel Diffusion. Gleichung (3.1) gilt sowohl für Neutronen als auch für Licht, trotz der unterschiedlichen Mechanismen beim Streuprozess selbst. Bei der Lichtstreuung ist hauptsächlich die Elektronenhülle am Streuprozess beteiligt; Neutronenstreuung hingegen ist eine Wechselwirkung mit den Atomkernen, die z. B. auch auf verschiedene Isotope eines chemischen Elements empfindlich ist. In Neutronenstreuexperimenten sind prinzipiell sowohl die kohärente als auch die inkohärente Streuung zugänglich. Im Allgemeinen sind in den Spektren beide Beiträge vorhanden, man kann jedoch durch Austauschen von Isotopen Einfluss auf das Verhältnis der Streuquerschnitte nehmen und auf diese Weise verschieden gewichtete Spektren erhalten. Bei Wasserstoff ist der inkohärente Streuquerschnitt mit $\sigma_{inc} = 79.90 \text{ Barn}^1$ sehr groß gegenüber dem kohärenten Streuquerschnitt von $\sigma_{coh} = 1.76 \text{ Barn}$; bei Deuterium hingegen ist $\sigma_{inc} = 2.04 \text{ Barn}$ und $\sigma_{coh} = 5.59 \text{ Barn}$. Kohlenstoff und Sauerstoff streuen praktisch nur kohärent. Bei der Lichtstreuung dagegen ist der inkohärente Streuquerschnitt immer $\sigma_{inc} \approx 0$, weil alle Elektronen identisch sind. Deshalb erhält man hier nur das kohärente Spektrum.

3.2 Ankopplung von Neutronen

Inelastische Neutronenstreuung

Das Wechselwirkungspotenzial zwischen einem Neutron und einem streuenden Kern ist gegenüber der Wellenlänge des Neutrons sehr kurzreichweitig. Wir können es daher mit einem einzigen Parameter, der Streulänge b , charakterisieren und durch eine Deltafunktion ausdrücken. Mit den entsprechenden Vorfaktoren lautet das Fermische Pseudopotenzial für N Kerne

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_{j=1}^N b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (3.2)$$

mit der Masse des Neutrons m_n .

Zusammen mit dem Energieerhaltungssatz und Fermis goldener Regel für die Übergangswahrscheinlichkeit erhalten wir den doppelt differenziellen Wirkungsquerschnitt [41]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{\mathbf{q}_i}{\mathbf{q}_f} \left(\frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S_{inc}(\mathbf{q}, \omega) + \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} S_{coh}(\mathbf{q}, \omega) \right), \quad (3.3)$$

mit den Streugesetzen für die kohärente Streuung, die Paarkorrelationen beschreibt

$$S_{coh}(\mathbf{q}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \frac{1}{N} \sum_{j,l=1, j \neq l}^N \langle \rho_j(\mathbf{q}, 0)^* \rho_l(\mathbf{q}, t) \rangle, \quad (3.4)$$

¹1 Barn = 10^{-24} cm^2

und für die inkohärente Streuung, für die die Selbstkorrelation von Einzelatomen maßgebend ist:

$$S_{inc}(\mathbf{q}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \rho_j(\mathbf{q}, 0)^* \rho_j(\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (3.5)$$

Die Streuquerschnitte ergeben sich durch Mittelung über die Streulängen b zu $\sigma_{coh} = 4\pi \langle b \rangle^2$ und $\sigma_{inc} = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)$, σ_{tot} ist die Summe der beiden Größen.

Im Experiment sehen wir das Streugesetz

$$S(\mathbf{q}, \omega) = (\sigma_{inc}/\sigma_{tot}) S_{inc}(\mathbf{q}, \omega) + (\sigma_{coh}/\sigma_{tot}) S_{coh}(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.6)$$

Die darin enthaltenen Erwartungswerte $\langle \dots \rangle$ sind in der Frequenz ω nicht symmetrisch, da sowohl in der Erwartungswertbildung als auch in den Dichten ρ quantenmechanische Operatoren enthalten sind, die nicht miteinander vertauschen. Das resultierende detaillierte Gleichgewicht $S(\mathbf{q}, -\omega) = \exp(-\hbar\omega/k_B T) S(\mathbf{q}, \omega)$ drückt anschaulich das Verhältnis der thermischen Anregungen bei den Energien $\hbar\omega$ und $-\hbar\omega$ aus. Für unsere Messdaten rechnen wir das Streugesetz in die symmetrische Form $S_{sym}(\mathbf{q}, \omega) = \exp(-\hbar\omega/2k_B T) S(\mathbf{q}, \omega) = \exp(\hbar\omega/2k_B T) S(\mathbf{q}, -\omega)$ um.

3.3 Ankopplung von Licht

3.3.1 Quasielastische Lichtstreuung

Die Lichtstreuung sieht lokale Fluktuationen des dielektrischen Tensors ϵ , die über $\epsilon = 1 + \chi$ mit der dielektrischen Suszeptibilität χ zusammenhängt. Diese Schwankungen sind im Allgemeinen durch Dichteschwankungen bedingt, wie wir sie direkt mit der Neutronenstreuung sehen können. Wir betrachten also $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \delta\chi(\mathbf{r}, t)$. Wenn sich die räumliche Fouriertransformierte $\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) = \delta\chi(\mathbf{q}, t)$ zeitlich verändert, verschiebt sich die Frequenz des Streulichts und wir können inelastische Streuung detektieren. Die spektrale Dichte der Lichtstreuung lautet [42]

$$S_{ls}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{I_0 k_f^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \delta\chi_{if}^*(\mathbf{q}, t) \delta\chi_{if}(\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (3.7)$$

wobei der Index if die Komponente des Fluktuationstensors entlang der Polarisation der einfallenden bzw. gestreuten Welle bezeichnet. Man misst also die Paarkorrelation von Komponenten des dielektrischen Tensors. Das Fluktuations-Dissipations-Theorem von Nyquist [43] liefert ganz allgemein den Zusammenhang zwischen Korrelationsfunktionen $S(\mathbf{q}, \omega)$ und den zugehörigen dynamischen Suszeptibilitäten $\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi'(\mathbf{q}, \omega) + i\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ [44], die nicht mit der dielektrischen Suszeptibilität verwechselt werden dürfen:

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\hbar} \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right] \cdot S_{ls}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\hbar} \frac{S_{ls}(\mathbf{q}, \omega)}{n(\omega) + 1}. \quad (3.8)$$

n bezeichnet den Bose-Faktor

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (3.9)$$

Der Ausdruck $[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}]$ kann im Grenzfall kleiner Frequenzen und hoher Temperaturen durch

$$\left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right] \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad \text{mit} \quad \hbar\omega \ll k_B T \quad (3.10)$$

genähert werden. Bei $\omega = 100$ GHz und $T = 300$ K stimmen die beiden Werte noch mit einem Fehler von nur 0.13 % überein; bei $\omega = 3000$ GHz beträgt der Fehler bei der selben Temperatur jedoch schon 4 %.

Für Prozesse wie die Fluktuationen $\delta\chi_{if}^*(\mathbf{q}, t)$, deren Korrelationslänge wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge des Lichts, ist die \mathbf{q} -Abhängigkeit lediglich durch eine Konstante gegeben. Man muss deshalb den Wellenvektor nicht explizit berücksichtigen und kann $S_{ls}(\mathbf{q}, \omega)$ durch $S_{ls}(\omega)$ ersetzen.

Die Polarisationsrichtung des einfallenden und gestreuten Lichts geht in die spektrale Dichte der Lichtstreuung in Gleichung (3.7) über die Tensorkomponenten if ein. Die Größe $\delta\chi_{if}$ hängt über verschiedene Kopplungsmechanismen mit den mechanischen Freiheitsgraden einer molekularen Flüssigkeit zusammen, eine ausführliche theoretische Beschreibung dazu findet sich in [42].

Experimentell kann man die Anteile unterschiedlicher Symmetrie durch die Auswahl der Polarisationsrichtungen, die horizontal (H) oder vertikal (V) sein können, trennen. In depolarisierter Streuung (VH, d. h. einfallendes Licht vertikal und analysiertes Licht horizontal polarisiert) misst man in erster Linie die Scherkomponenten des Verzerrungstensors. Die zugehörigen Anregungen sind molekulare Rotationen und Dipol- induzierte Dipol- Streuung, die beim Streuprozess die Polarisationssebene des Lichts drehen. In polarisierter Streuung (VV) misst man überwiegend Dichtefluktuationen, die nicht an die Polarisationsrichtung koppeln.

Im Rahmen dieser Arbeit werden überwiegend depolarisierte (VH) Messungen betrachtet. Die daraus resultierenden kontinuierlichen Spektren enthalten etwa die gleiche Information wie die Spektren aus der Neutronenstreuung. In den Spektren aus polarisierter (VV) Streuung dominiert im Spektralbereich von einigen GHz die Streuung an longitudinalen Schallmoden, die wiederum mit der strukturellen Relaxation gekoppelt sein können.

3.3.2 Zeitaufgelöste optische Spektroskopie

Zeitaufgelöste spektroskopische Techniken untersuchen die Dynamik eines Systems, indem sie seinen Gleichgewichtszustand stören und die Antwort des Systems auf diese Störung beobachten. Es wirkt also eine äußere Kraft auf die Probe ein und befördert diese zunächst in ein neues thermodynamisches Gleichgewicht. Wenn die Einwirkung dieser Störung aufhört, befindet sich die Probe in einem Nichtgleichgewichtszustand und *relaxiert* in ein neues Gleichgewicht.

Um diese Relaxation zu verstehen, muss ein System aus vielen wechselwirkenden Teilchen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts betrachtet werden. In [45] wird ausführlich demonstriert, wie man mit Hilfe der Störungstheorie die Zeitentwicklung von Mittelwerten beliebiger Observablen ausdrücken kann.

In unseren Experimenten stören wir das Gleichgewicht in der Probe durch einen starken Laserpuls und tasten die Relaxation ins Gleichgewicht durch einen zweiten Lichtpuls ab. Die elektrischen Feldkomponenten $E_i(r, t)$, die beim Zusammentreffen von Anregungs- und Sondenpuls im Innern der Probe wirken, rufen eine nicht-lineare Polarisation 3. Ordnung hervor. Diese hat ganz allgemein die Form

$$P_i^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' dt'' dt''' \int_V d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \chi_{ijkl}^{(3)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \mathbf{r}''', t', t'', t''') E_j(\mathbf{r}', t') E_k(\mathbf{r}'', t'') E_l(\mathbf{r}''', t'''). \quad (3.11)$$

Die Indizes i, j, k und l beziehen sich dabei auf die Polarisationsrichtungen des resultierenden Feldes und der anregenden Felder. In dem Suszeptibilitätstensor $\chi^{(3)}$ ist die gesamte Information über die Dynamik des Systems im Gleichgewicht enthalten.

Im speziellen Fall des optischen Kerr-Effekts rühren zwei der Feldanteile vom Anregungspuls her, der eine Doppelbrechung induziert. Der dritte Beitrag wird dem Sondenpuls zugeordnet. Berücksichtigt man, dass dabei nur zwei Polarisationsrichtungen möglich sind, lässt sich Gleichung (3.11) umformen in

$$P_i^{(3)}(\mathbf{r}, t) = E_j^s(\mathbf{r}, t) \Delta\chi_{ij}(\mathbf{r}, t). \quad (3.12)$$

mit der Feldkomponente des Sondenstrahls E^s . $\Delta\chi_{ij}(\mathbf{r}, t)$ drückt dabei die Anisotropie aus, die durch den Anregungsprozess induziert wird. Sie ist gegeben durch:

$$\Delta\chi_{ij}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_V d\mathbf{r}' \chi_{ijij}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') |E^p(\mathbf{r}', t')|^2 \quad (3.13)$$

E^p bezeichnet entsprechend die Feldkomponente des Pumpstrahls E^p .

Wenn die Frequenzen der zugehörigen Felder nicht mit dem elektronischen Zustand des Systems in Resonanz sind, kann die Born-Oppenheimer-Näherung verwendet werden. Dabei wird die Anisotropie $\Delta\chi_{ij}(\mathbf{r}, t)$ aufgespalten in einen Term G^{XX} , der ausschließlich die Bewegung der Atomkerne repräsentiert; und einen weiteren Term G^γ für die viel schnellere elektronische Antwort des Systems:

$$\chi_{ijij}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = G_{ijij}^{XX}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') + G_{ijij}^\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t'). \quad (3.14)$$

In Referenz [45] wird hergeleitet, dass für diese Beträge gilt:

$$G_{ijij}^{XX}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \frac{i}{\hbar} \langle \delta\chi_{ij}(\mathbf{r}', t') \delta\chi_{ij}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (3.15)$$

$$G_{ijij}^\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \langle \gamma_{ijij}(\mathbf{r}, t) \rangle \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(t' - t). \quad (3.16)$$

Hierbei stehen χ_{ij} und γ_{ijij} für die Polarisierbarkeit und die Hyperpolarisierbarkeit eines makroskopischen Volumenelements der betrachteten Substanz. Das Volumenelement muss dabei so klein angenommen werden, dass die elektromagnetischen Felder in alle 3 Raumrichtungen näherungsweise homogen sind. Die spitzen Klammern bezeichnen die Mittelwertbildung über das statistische Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht.

Das Experiment wird nun in zwei Stufen durchgeführt: Zuerst wird durch den Anregungspuls eine Variation der linearen Suszeptibilität $\Delta\chi_{ij}$ erzeugt. In einem zweiten Schritt reagiert das Sondenfeld auf die Anregung, und ruft eine Polarisation 3. Ordnung hervor. Diese beiden Schritte finden zeitlich getrennt beim Eintreffen des Pump- und des Sondenpulses statt. Die Intensität der Anregungspulse wird so gewählt, dass sie ausreichen, eine nichtlineare Polarisation zu bewirken, der Sondenpuls ist wesentlich schwächer. Dies erlaubt uns, die Funktion G_{ijij}^{XX} als lineare Antwort des Systems aufzufassen; nämlich auf einen quantenmechanischen Störoperator der Form

$$H'(t) = - \int_V d\mathbf{r} \chi_{ij}(\mathbf{r}) F_{ij}(\mathbf{r}, t) \quad (3.17)$$

mit der treibenden Kraft $F_{ij}(\mathbf{r}, t) = E_i(\mathbf{r}, t)E_j(\mathbf{r}, t)$.

Im klassischen Grenzfall erhalten wir damit als Antwort auf die Störung eine verallgemeinerte Suszeptibilität

$$\Delta\chi_{ij}(\mathbf{q}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' G_{ijij}^{XX}(\mathbf{q}, t - t') F_{ij}(\mathbf{q}, t') \quad (3.18)$$

mit der räumlich Fouriertransformierten

$$F_{ij}(\mathbf{q}, t') = \int_V d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} F_{ij}(\mathbf{r}, t') \quad (3.19)$$

und

$$G_{ijij}^{XX}(\mathbf{q}, t - t') = - \frac{\theta(t - t')}{k_B T} \frac{\partial}{\partial t} C_{ijij}^{XX}(\mathbf{q}, t - t'). \quad (3.20)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , Temperatur T und der Heaviside-Stufenfunktion $\theta(t)$. C^{XX} ist die Autokorrelationsfunktion der makroskopischen Polarisierbarkeit des Volumenelements [45, 46]:

$$C_{ijij}^{XX}(\mathbf{q}, t - t') = \frac{1}{V} \langle \delta\chi_{ij}(\mathbf{q}, t'), \delta\chi_{ij}(-\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (3.21)$$

Heterodyne Messtechnik

Im Allgemeinen erhält man bei Experimenten, die auf einer Polarisation 3. Ordnung beruhen, ein extrem schwaches und schwer detektierbares Signal. Durch Anwendung der heterodynen Messtechnik kann die Sensitivität der Messung erheblich gesteigert werden:

Unter optisch heterodyner Messtechnik versteht man das kohärente Zumischen eines zusätzlichen elektromagnetischen Feldes E^{lok} zum Sondenfeld E^s . In der Literatur hat sich dafür der Begriff lokales Feld eingebürgert. Diese Feldstärkekomponente wird aus dem Anregungsstrahl abgezweigt, und ist erheblich größer als das Sondenfeld. Das gesamte Signal setzt sich dann aus 3 Beiträgen zusammen

$$I \propto |E^s + E^{lok}|^2 = I_{lok} + I_s + I_{HD} \quad (3.22)$$

Der erste Term bezeichnet dabei die konstante Intensität, die dem lokalen Feld zugeordnet ist; der zweite ist das schwache Signal aus der Probe, das als homodyner

Beitrag bezeichnet wird; und der dritte beschreibt den heterodynen Beitrag, in den sowohl das lokale Feld als auch der mit der Probe wechselwirkende Sondenstrahl eingehen. Dieser gemischte Anteil lässt sich schreiben als [47]

$$I_{HD} \propto 2\Re \left(i\eta \int_{-\infty}^{\infty} dt |E^s(t - \tau)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt G_{ijij}^{\chi\chi}(\mathbf{q}, t - t') |E^p(t')|^2 \right) \quad (3.23)$$

wobei η eine komplexe Konstante ist, die den Zusammenhang zwischen lokalem Feld und Anregungspuls beschreibt. E^s bezeichnet weiterhin das Sondenfeld und E^p das Feld des Anregungspulses. $G_{ijij}^{\chi\chi}(\mathbf{q}, t - t')$ drückt wie weiter oben beschrieben die Antwortfunktion der Systems aus.

Der Wellenvektor q ist in unserem Fall näherungsweise Null und wird nicht berücksichtigt. Sind Anregungs- und Sondenpulse kurz im Vergleich mit der charakteristischen Antwortzeit des Systems, dann ist das heterodyne Signal proportional zur Antwortfunktion und man erhält direkt aus Gl. (3.21):

$$I_{HD}(t) \propto -\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t). \quad (3.24)$$

3.3.3 Zusammenhang zwischen optischem Kerr-Effekt und Lichtstreusignal

Der Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi''(\omega)$ ist proportional zu

$$\chi''(\omega) \propto [1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}] \cdot S(\omega) \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T} \cdot S(\omega) \quad \text{wenn} \quad \hbar\omega \ll k_B T. \quad (3.25)$$

Das Messsignal des optischen Kerr-Effekts ist proportional zur Zeitableitung der Korrelationsfunktion $\Phi(t)$

$$I_{HD}(t) \propto \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t). \quad (3.26)$$

Um zu verdeutlichen, wie I_{HD} mit der dynamischen Suszeptibilität zusammenhängt, schreiben wir $\Phi(t)$ zunächst als Fouriertransformierte des Lichtstreusignals:

$$I_{HD}(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\partial}{\partial t} [e^{-i\omega t} \cdot S(\omega)] \quad \text{wenn} \quad \lim_{t \rightarrow \pm\infty} \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = 0 \quad (3.27)$$

und führen die partielle Zeitableitung aus:

$$I_{HD}(t) \propto - \int_{-\infty}^{\infty} d\omega [e^{-i\omega t} \cdot \omega \cdot S(\omega)] \quad (3.28)$$

Unter Verwendung der Näherung aus Gleichung 3.25 erhalten wir direkt den Zusammenhang mit der dynamischen Suszeptibilität:

$$I_{HD}(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} d\omega [e^{-i\omega t} \cdot \chi''(\omega)]. \quad (3.29)$$

3.3.4 Brillouin-Spektren

Lichtstreuung an longitudinalen Schallmoden, wie sie in den polarisierten (VV) Spektren beobachtet wird, bezeichnet man als Brillouinstreuung². Die Entwicklung dieser Spektren mit der Temperatur spiegelt die Wechselwirkung der Schallwellen (bei $q \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) mit der strukturellen Relaxation in der Flüssigkeit wieder.

Die in VV-Geometrie aufgenommenen Brillouinspektren enthalten sowohl Anteile von Dichtefluktuationen $[I_{iso}(\omega)]$ als auch Anteile, die durch die Scherungen, also Orientierung der Moleküle, und stoßinduzierte Streuung zustandekommen $[I_{ani}(\omega)]$. Da die depolarisierte Rückstreuung nur $I_{ani}(\omega)$ enthält, kann man diese Spektren auch dazu benutzen, die Anteile von $[I_{ani}(\omega)]$ aus den VV-Spektren abzuziehen.

Der isotrope Anteil $I_{iso}(\omega)$ enthält ein Triplett: zwei Brillouinlinien durch Streuung an longitudinalen Schallmoden und eine zentrale thermische Diffusionsmode, die jedoch meist bei Frequenzen bleibt, die niedriger als der uns zugängliche Bereich sind.

In allereinfachster Näherung lassen sich die Brillouinlinien mit einem gedämpften harmonischen Oszillator

$$I(\omega) = \frac{I_0}{\omega} \Im[\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\gamma_0]^{-1} = \frac{I_0\gamma_0}{[\omega^2 - \omega_0^2]^2 + [\omega\gamma_0]^2} \quad (3.30)$$

modellieren. Die darin enthaltenen Frequenzen ω_0 und Dämpfungen γ_0 geben bereits erste Hinweise auf das Vorhandensein einer α -Relaxation: Während die Position der Linie ω_0 mit sinkender Temperatur stark ansteigt, durchläuft die Linienbreite und damit γ_0 ein Maximum, an dem man anschaulich beobachten kann wie sich der α -Peak durch den Frequenzbereich der Brillouinlinie schiebt.

Eine präzisere Beschreibung der Spektren $I_{iso}(\omega)$ berücksichtigt deren Ursprung in Dichtefluktuationen $\rho_q(t)$ zum Streuvektor q . Wir beginnen zunächst wieder bei der Bewegungsgleichung für die Dichtekorrelationsfunktion (2.12), bei deren Gedächtniskern der schnelle Anteil wieder abgespalten und ausintegriert wird:

$$0 = \Omega^{-2}\ddot{\Phi}(t) + \gamma\dot{\Phi}(t) + \Phi(t) + \int_0^t dt' m(t-t')\dot{\Phi}(t') \quad (3.31)$$

Die Abhängigkeit von q entfällt an dieser Stelle, da jeweils nur eine Streurichtung berücksichtigt wird.

Wie im Anhang von [48] demonstriert wird, kann man nach Laplacetransformation von (3.31) die Korrelationsfunktion in Abhängigkeit von der transformierten Gedächtnisfunktion $m(z)$ ausdrücken. Für das Spektrum der Brillouinstreuung gilt dann

$$I(\omega) \propto S(\omega) = \Im[\Phi(z)]_{z=\omega}. \quad (3.32)$$

Darin sind Real- und Imaginärteil der laplacetransformierten Gedächtnisfunktion $m(\omega) = m'(\omega) + i m''(\omega)$ enthalten:

$$I(\omega) = \frac{I_0[\gamma_0 + m''(\omega)]}{[\omega^2 - \omega_0^2 + \omega m'(\omega)]^2 + [\omega\gamma_0 + \omega m''(\omega)]^2}. \quad (3.33)$$

²In einigen Arbeiten wird Lichtstreuung im GHz-Bereich allgemein als Brillouinstreuung bezeichnet, hier soll der Begriff jedoch lediglich für die Streuung an Schallwellen verwendet werden.

Der Realteil $m'(\omega_0)$ bestimmt die Position des Maximums und der Imaginärteil $m''(\omega_0)$ die Linienbreite. In die Gedächtnisfunktion kann wie in den depolarisierten Spektren eine Kohlrausch- oder Cole-Davidson-Funktion für die α -Relaxation bzw. Hybridmodelle oder ein schematischer Modenkopplungsansatz eingesetzt werden.

3.3.5 Der Hybridmodell-Ansatz

Dieser Absatz schließt in Grunde genommen an die Beschreibung der α -Relaxation in Abschnitt 2.2 an. Weil wir das hier erklärte Modell jedoch ausschließlich auf Brillouinspektren anwenden, erscheint es sinnvoll, die notwendigen Formeln in direktem Zusammenhang mit der Brillouinstreuung vorzustellen.

Hybridmodelle sind einfache empirische Ansätze, um den der α -Relaxation vorangehenden schnellen Anteil der Relaxation, der bei der Beschreibung durch Gl. (2.4) oder (2.5) ignoriert und erst in der Modenkopplungstheorie berücksichtigt wird, mit in ein vollständigeres Modell einzubinden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diesen Prozess zu berücksichtigen: Unter anderem wurden zusätzliche Debye-, Cole-Cole- und Cole-Davidson-Terme zu einer ursprünglichen Cole-Davidson-Funktion addiert [49, 50, 51]; für Brillouin-Streuexperimente (siehe Abschnitt 3.3.4) kann ein passender Gedächtniskern $m(t)$ aus depolarisierten Rückstreuexperimenten extrahiert und zum Anpassen der Brillouinspektren verwendet werden [52]; man kann diesen Gedächtniskern auch als eine Summe aus einer gestreckten Exponentialfunktion und einem hochfrequenten gedämpften Oszillator auffassen [6]. Wir verwenden einen Term $B\omega^a$, der zu der ursprünglichen Cole-Davidson-Funktion addiert wird und den kritischen Zerfall modelliert, der von der Modenkopplungstheorie als schnelle β -Relaxation beschrieben wird [53, 52, 54]. Dieses additive Hybridmodell war bereits erfolgreich für die Analyse depolarisierter Rückstreuexperimente von Toluol [15] und für die Auswertung von Brillouinspektren von Metatoluidin [53] eingesetzt worden.

Ausgangspunkt für das Hybridmodell ist die Cole-Davidson-Funktion (2.5), die für die Gedächtnisfunktion der Brillouinstreuung die Form

$$m_{\text{CD}}(\omega) = \frac{\Delta^2}{\omega} [(1 - i\omega\tau)^{-\beta_{\text{CD}}} - 1]. \quad (3.34)$$

annimmt. Dazu addieren wir einen Term proportional zu $\omega^{(a-1)}$, der den schnellen β -Prozess der Modenkopplungstheorie (in der Zeitdomäne proportional zu t^a) darstellt. Diese Superposition ist eine Näherung für den zweistufigen Relaxationsprozess im Sinne der Modenkopplungstheorie und macht keine zweite Relaxationszeit notwendig.

Der Zusatzterm bringt allerdings zwei Effekte mit sich, die wir nicht im Verhalten der untersuchten Substanzen wiederfinden: Die Steigung ω^a der Spektren setzt sich bis zu beliebig hohen Frequenzen fort, anstatt in einem Bosonenpeak zu enden. Da die Brillouinspektren jedoch ohnehin auf einen Spektralbereich unterhalb von ca. 15 GHz beschränkt sind, können wir diese Eigenschaft der Fitfunktion für diese Art der Datenanalyse ignorieren. Unangenehm ist, dass der Imaginärteil $m''(\omega)$ im Nenner der Fitfunktion auftaucht und zu niedrigen Frequenzen wie ω^{a-1}

divergiert. Dies würde uns einen zentralen Peak liefern, den wir nur durch eine Abschneidefunktion eliminieren können. In der Zeitdomäne verwenden wir dafür eine Exponentialfunktion

$$m_{krit}(t) = Bt^{-a}e^{-t/\tau} \quad (3.35)$$

mit der Relaxationszeit τ aus der Cole-Davidson-Funktion. Die Gedächtnisfunktion wird damit zu

$$\omega m(\omega) + \Delta^2[(1 - i\omega\tau)^{-\beta} - 1] + i\omega B\Gamma(1 - a)(\tau^{-1} - i\omega)^{a-1}. \quad (3.36)$$

Der mathematische Zusammenhang wird im Anhang von [48] hergeleitet. Im Grenzfalle hoher Frequenzen geht die Funktion in das von der Modenkopplungstheorie vorhergesagte Potenzgesetz über:

$$\omega m(\omega) \rightarrow [B_1 + iB_2]\omega^a \quad \omega\tau \gg 1, \quad (3.37)$$

mit $B_1 = B \sin[\pi(a - 1)/2]\Gamma(1 - a)$ und $B_2 = B \cos[\pi(a - 1)/2]\Gamma(1 - a)$.

Kapitel 4

Messmethoden und Instrumente

In diesem Kapitel werden zunächst die Apparaturen vorgestellt, an denen im Rahmen dieser Arbeit Experimente in der Zeit- und der Frequenzdomäne durchgeführt wurden. Dabei werden auch die Änderungen erläutert, die an den Aufbauten zur Lichtstreuung vorgenommen wurden. Anschließend werden die Probenumgebungen und die Präparation der verwendeten Proben erklärt.

Spektroskopie in der Zeit- und Frequenzdomäne

Inelastische Licht- und Neutronenstreuung beruhen auf dem Prinzip, dass Sondenpartikel, deren Impuls und Energie bekannt sind, mit der Probe wechselwirken und anschließend nach Impuls und Energie analysiert werden. Die Änderung dieser beiden Größen liefert das Streugesetz $S(q, \omega)$, welches Informationen über die Dynamik innerhalb der Probe enthält. Bei optischen Spektroskopiemethoden, die in der Zeitdomäne durchgeführt werden, wird die Probe zunächst durch einen gepulsten Pumpstrahl angeregt, und dann mittels eines Sondenstrahls der zeitliche Zerfall dieser Anregung registriert.

Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Experimente wurden an zwei Lichtstreuapparaturen, die im eigenen Labor gepflegt und den jeweiligen Fragestellungen entsprechend angepasst wurden, an den Neutronen-Flugzeitspektrometern IN6 am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble und Mibémol im Laboratoire Léon Brillouin (LLB) im Centre d'Etudes Nucléaires in Saclay, Frankreich, und an einem Aufbau für zeitauflösende Messungen am European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy (LENS) in Florenz, Italien, durchgeführt. Weitere Lichtstreuapparaturen werden in der Arbeitsgruppe von H. Z. Cummins am City College New York in den USA und der Gruppe von E. Rößler an der Universität Bayreuth betrieben. Wir haben mit beiden Gruppen kooperiert; Vergleiche der verschiedenen Aufbauten, die wir anhand ausgewählter Proben mit den dortigen Arbeitsgruppen durchgeführt haben, finden sich in den Kapiteln 6.1, 6.2.1.

Die verwendeten Apparaturen können zunächst nach der Grundidee des Experiments eingeteilt werden. In der Frequenzdomäne führen wir *Streuexperimente* durch: Wir lassen Sondenpartikel mit der Probe wechselwirken und analysieren dann die Än-

Instrument	Typ	Sonden-Teilchen	Pump-Quelle	Sonden-Quelle	1. Monochromator	2.	Messbereich
Fabry-Pérot	SE	Licht	—	Laser ^{cw}	Laser ^{cw}	IF	0.1 - 300 GHz
Raman	SE	Licht	—	Laser ^{cw}	Laser ^{cw}	Gitter	≥ 80 GHz
Mibémol	SE	Neutron	—	Reaktor	TOF	TOF	1 - 1000 GHz
IN6	SE	Neutron	—	Reaktor	Kristall	TOF	5 - 4000 GHz
OKE	PP	Licht	Laser ^p	Laser ^p	—	—	0.1 - 300 ps

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Instrumente mit den Abkürzungen SE: Streuexperiment, PP: Pump-&Probe-Experiment, IF: Interferometer, TOF: Flugzeitmessung, p: gepulst und cw: kontinuierlich.

derung von Energie und Impuls dieser Teilchen, um Rückschlüsse auf die Dynamik innerhalb unserer Probe zu ziehen.

Der Aufbau für ein Streuexperiment besteht immer aus einer Quelle, die die Sondenpartikel bereitstellt, einem Primärmonochromator, der aus dem Strom der Sondenpartikel solche mit definierter Energie und definiertem Impuls auswählt, der Probe in einem entsprechenden Streuaufbau, und einem Sekundärmonochromator zur Analyse der gestreuten Sondenpartikel. Die hier vorgestellten Streuexperimente verwenden sichtbares Licht bzw. kalte Neutronen als Sondenpartikel.

In der Zeitdomäne wenden wir die sogenannte *Pump & Probe* Technik an: In der Probe wird eine Anregung induziert (pump), deren Zerfall mit Hilfe einer Sonde (probe) abgetastet wird. Wir verwenden in dieser Arbeit ausschließlich Laserpulse zur Induktion der Anregung, und ebenfalls Licht (gepulst oder kontinuierlich) als Sonde. Es werden also zwei Quellen benötigt, die mit genau definierter zeitlicher Verzögerung betrieben werden können. Um den Zerfall der Anregung abzutasten, misst man die Intensität des Sondenstrahls abhängig vom zeitlichen Abstand zwischen Anregung und Eintreffen der Sonde.

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Instrumente und Methoden. Die einzelnen Techniken werden im Anschluss in jeweils einem eigenen Kapitel ausführlich erklärt.

4.1 Lichtstreuung

Der für die Untersuchung der kollektiven Dynamik von Flüssigkeiten und Gläsern relevante Energiebereich erstreckt sich vom THz-Bereich¹ bis hinunter zu wenigen hundert MHz.

Die Anforderungen an die verwendeten Spektrometer bezüglich Auflösung und Kontrast sind dabei sehr hoch. Außerdem möchte man Signale aufnehmen, die sehr nahe

¹Im Folgenden wird stets die in der Brillouin-Spektroskopie übliche Einheit Gigahertz zur Bezeichnung von Frequenz- und Energieverschiebungen gebraucht; $1000 \text{ GHz} = 33,36 \text{ cm}^{-1} = 4,1357 \text{ meV}$.

am elastischen Signal liegen, dessen Intensität in der Regel um Größenordnungen stärker ist.

Für den Energiebereich oberhalb von ca. 200 GHz eignen sich Gittermonochromatoren, wie sie für die Charakterisierung von Molekülschwingungen (Raman-Effekt) verwendet werden. Die Auflösung solcher Instrumente ist durch die mögliche Auflösung der Gitter selbst, die Winkelgenauigkeit der Mechanik und durch Beugungseffekte an den Ein- und Austrittsspalten sowie der Spiegelapertur eingeschränkt: Unser Gerät mit 1 m Brennweite lässt sich mit Eintrittsspalten ab etwa $30 \mu\text{m}$ betreiben. Kleinere Spalte würden zwar eine bessere Auflösung liefern, dabei wird jedoch der Intensitätsverlust durch Beugung zu groß.

Deshalb setzt man für den niederfrequenten Teil der Messungen zwei als Tandem betriebene Fabry-Pérot-Interferometer ein. Sie sind so angeordnet, dass der freie Spektralbereich des einen stets ein gleichbleibendes Vielfaches des anderen beträgt. Zur Verbesserung des Kontrasts wird das Tandem-Spektrometer dabei mehrfach durchlaufen.

Beide Lichtstreuapparaturen sind aus kommerziell erhältlichen Geräten aufgebaut und wurden bereits in [55] ausführlich beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Aufbauten weiter automatisiert, außerdem kamen einige zusätzliche Details hinzu. Hier wird so weit auf die Funktionsweise eingegangen, wie es für das Verständnis der Messungen notwendig ist; dabei werden auch die vorgenommenen Änderungen erläutert.

4.1.1 Versuchsaufbau für Lichtstreuexperimente

Für beide hier eingesetzten Versuchsaufbauten wurden Ar^+ Ionenlaser als Lichtquelle und Primärmonochromator verwendet, ausgestattet mit einem Prisma zur Selektion des Übergangs und einem Etalon, das nur eine einzelne longitudinale Mode anschwingen lässt. Die verbleibende Linienbreite ($\frac{\lambda}{\delta\lambda} \simeq 5 \cdot 10^8$) der Laserstrahlung kann gegenüber der Auflösungsfunktion der Spektrometer vernachlässigt werden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden zwei verschiedene Lasersysteme eingesetzt, die beide mit einer Wellenlänge von $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ betrieben wurden: Die Ar^+ Ionenlaser *Model 95* der Firma Lexel mit maximaler Ausgangsleistung von 4 Watt im Multimoden-Betrieb lieferte je nach Alter der Röhre bis zu ca. 500 mW im Monomoden-Betrieb; nach Ausfall von 3 Laserröhren für dieses Modell wurde ein 4W Argonionenlasersystem Modell *2020-05SR* der Firma Spectra Physics verwendet, das auch auf einer einzelnen Mode bis zu 1.3 Watt lieferte.

Die Streuoptik

Die Streuoptik des Fabry-Pérot-Interferometers bietet die Möglichkeit, einen abgeschwächten Referenzstrahl direkt aus dem Laser in das Interferometer einzukoppeln und gleichzeitig das Streulicht von der Probe auszublenden. Dazu dient ein Strahlteiler, der schon vor der Probe 10 % des Laserlichts abtrennt und auf ein Stück weiße Teflonfolie lenkt, von der das diffuse Streulicht auf die Eintrittsblende des Interferometers gerichtet wird. Zwei schnelle Shutter vor und nach dem Strahlteiler blenden

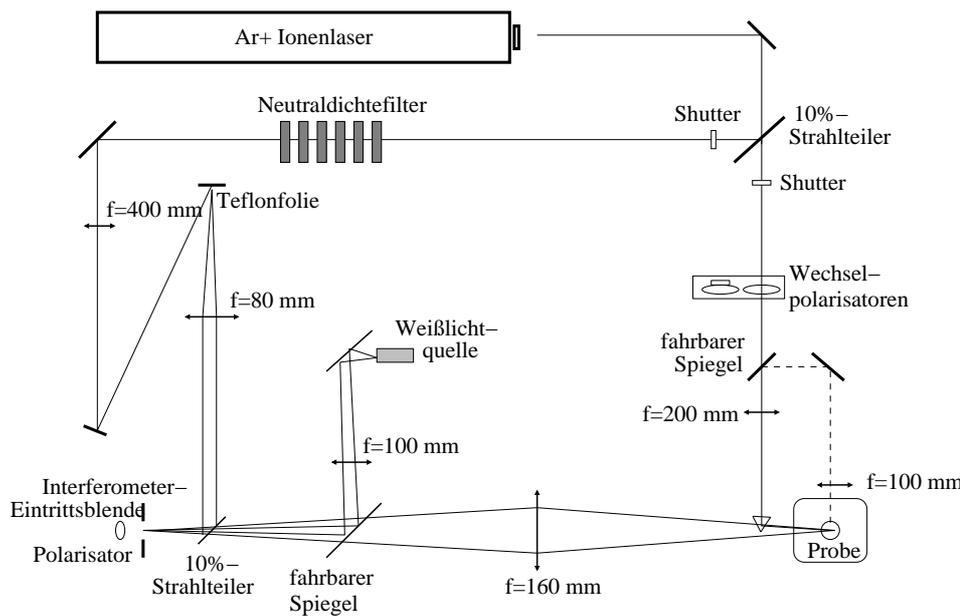


Abbildung 4.1: Die Streuoptik vor dem Fabry-Pérot-Interferometer: Die beiden Shutter werden während des Scans so geschaltet, für das inelastische Spektrum nur der Probenstrahl und für die elastische Linie nur der Referenzstrahl in Spektrometer gelangt. Ein fahrbarer Spiegel bietet die Möglichkeit, zwischen einem Streuwinkel von 90° und quasi-Rückstreuung zu wählen.

entweder Haupt- oder Referenzstrahl aus.

Ein neu eingerichteter fahrbarer Spiegel erlaubt die Umstellung zwischen zwei verschiedenen Einfallswinkeln auf die Probe: Befindet sich der Spiegel im Strahlengang, wird das Licht auf einen weiteren Spiegel gelenkt, der das Licht unter 90° auf die Probenumgebung lenkt; andernfalls gelangt der Strahl auf ein Umlenkprisma vor der Probe, mit dem ein Streuwinkel von ca. 173° eingestellt wurde. Um möglichst wenig Streulicht abzuschatten, wird ein Prisma von nur 5 mm Kantenlänge verwendet. Exakte Rückstreuung ist mit dieser Geometrie ebenfalls möglich, sie wird jedoch in dieser Arbeit nicht verwendet, weil dabei fast immer scharfe Reflexe an den Kryostatenfenstern und der Küvette auftreten. Da das Streulicht aus einem größeren Raumwinkel gesammelt wird, ist die Rückstreuung auch bei einem Streuwinkel von 180° niemals perfekt. Bei hier eingestellten Quasi-Rückstreugeometrie werden die störenden Reflexe durch einen geringfügig kleineren Winkel vermieden.

Um eine mögliche langsame Drift der Interferometerspiegel festzustellen und auszugleichen, wird im Abstand von 10-15 Minuten die Transmissionsfunktion des Interferometers überprüft. Dazu wird das Streulicht gegen weißes Licht ausgetauscht. Auch hierfür wird ein fahrbarer Spiegel eingesetzt.

Für die Polarisationsanalyse des Streulichts kann vor der Probe wahlweise ein horizontal eingestellter Polarisator (H) oder ein vertikal eingestellter Polarisator (V) mit vorgeschalteter $\lambda/2$ -Platte gewählt werden. Das Laserlicht ist horizontal polarisiert. Beide Polarisatoren haben wir nebeneinander auf einem Schlitten montiert, der sich wie die Spiegel für den Einfallswinkel und das Weißlicht vom Steuerprogramm an-

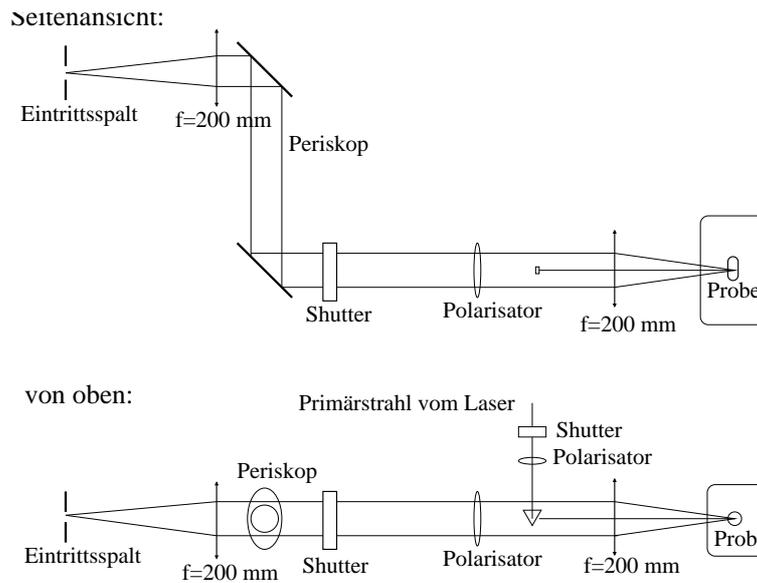


Abbildung 4.2: Die Streuoptik vor dem Raman-Doppelmonochromator: Die beiden Linsen sind so ausgelegt, dass das Streulicht im Periskop als paralleles Lichtbündel geführt wird.

steuern und mittels eines Elektromotors bewegen lässt. Hinter der Probe befindet sich ein horizontal eingestellter Polarisator, so dass zwischen den Einstellungen HH und VH gewählt werden kann.

Für das Ramanspektrometer ist kein Referenzstrahl nötig, eine Veränderung des Streuwinkels ist für die hier vorgestellten Experimente ebenfalls nicht erforderlich, weil die Spektren nur im niederfrequenten Bereich voneinander abweichen. Ein Shutter bietet die Möglichkeit, den einfallenden Strahl auszublenden. Dies ist notwendig, um den neuen als Detektor eingesetzten Photomultiplier beim Scannen über die elastische Linie vor dem intensiven elastischen Signal zu schützen. Der Shutter wird vom Messprogramm angesteuert und kann bei Bedarf geöffnet oder geschlossen werden. Ein zweiter Shutter am Spektrometereingang blockiert den Strahl automatisch bei zu starker Intensität und muss dann von Hand wieder geöffnet werden. Nach Passieren eines festen Polarisators (H) und des ersten Shutters wird der Strahl über ein Prisma unter ca. 173° auf die Probe gelenkt. Hinter einem zweiten drehbaren Polarisator und dem zweiten Shutter passiert das Streulicht ein Periskop, über das es in den 50 cm über der Probe liegenden Eintrittsspalt gelangt. Dabei wird der Strahl mit Hilfe zweier Linsen parallel geführt.

Die Sekundärmonochromatoren nutzen beide Interferenzfähigkeit des Lichts zu Bestimmung der Wellenlänge. Da die jeweilige Durchlasswellenlänge vom Eintrittswinkel abhängt, wird dieser durch entsprechende Blenden eingegrenzt. Eine Linse hinter der Eintrittsblende parallelisiert den Strahl, eine weitere Linse hinter dem dispersiven Element fokussiert den Strahl auf eine Austrittsblende, hinter der die Photonennrate durch einen Detektor quantifiziert wird.

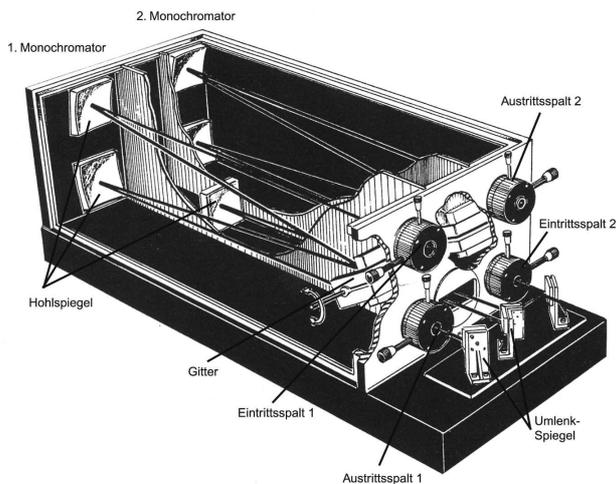


Abbildung 4.3: Aufriss des Doppelmonochromators U 1000, entnommen aus [56]: Links befindet sich der erste Monochromator mit dem Eintrittsspalt oben, auf der rechten Seite der zweite Monochromator mit Eingang von unten. Der Detektor ist rechts oben angebracht.

4.1.2 Der Gittermonochromator U 1000

Für Lichtstreuexperimente im Frequenzbereich oberhalb ca. 100 GHz verwenden wir einen Doppelmonochromator Modell U 1000 der Firma Jobin-Yvon, der für die Raman-spektroskopie entwickelt wurde. Jeder der darin enthaltenen Monochromatoren ist aus 2 konkaven Spiegeln und einem planen Gitter aufgebaut. Die beiden Gitter werden über eine gemeinsame Achse über einen Schrittmotor angesteuert, der Scan über den Wellenlängenbereich erfolgt durch Drehen der Gitter in Schritten von $\Delta\lambda = 0.5 \text{ pm}$.

Eine Aufrisszeichnung des Spektrometers ist in Abb. 4.3 gezeigt. Der jeweils erste Spiegel kollimiert das Licht, das auf den Eintrittsspalt trifft und lenkt es auf das erste Gitter; von dort trifft die erste Beugungsordnung auf den zweiten Spiegel, der das Licht auf den Austrittsspalt fokussiert. Hinter dem Austrittsspalt des ersten Monochromators sind 2 Spiegel angebracht, die das Licht in den Eintrittsspalt des zweiten Gitterspektrometers lenken.

Die Gitterachse und damit die Linien auf dem Gitter sind waagrecht angeordnet, deshalb verlaufen auch die Spalte waagrecht. Oben rechts befindet sich der Eintrittsspalt zum ersten Monochromator, unten rechts der zugehörige Austrittsspalt. Von dort wird der Strahl über einen Hohlspiegel im Inneren des Gehäuses nach unten links gelenkt, wo der Austrittsspalt des ersten auf den Eingangsspalt des zweiten Monochromators abgebildet wird. Hinter dem zweiten Austrittsspalt ist der Detektor angebracht. Im Inneren jedes Einzelmonochromators sind zwei quadratische Hohlspiegel mit jeweils 100 mm Kantenlänge und 1000 mm Brennweite so montiert, dass sich jeweils ein Spalt im Brennpunkt befindet. Bei einer Apertur von 8 werden die Spiegel vollständig ausgeleuchtet.

Das zur Wellenlängenselektion entscheidende Element bilden die beiden holographischen Gitter, ihre Beschaffenheit bestimmt auch die maximal erreichbare Auflösung des Spektrometers. Sie sind auf die erste Beugungsordnung optimiert, die wir für den Spektrometerbetrieb nutzen. Die Intensitätsverteilung für an einem Gitter gebeugtes

Licht ist proportional zu

$$I(\theta) = \left(\frac{\sin N\alpha}{\sin \alpha} \right)^2 \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \theta \quad (4.1)$$

abhängig vom Beugungswinkel θ . N bezeichnet dabei die Anzahl der ausgeleuchteten Linien, a ihren Abstand und λ die Wellenlänge des Lichts. Unser Gitter hat $a = 1/1800$ mm und ist 11 cm breit. Hauptmaxima m ter Ordnung treten auf, wenn

$$a \sin \theta_m = m\lambda, \quad (4.2)$$

die Winkeldispersion erhält man aus der Ableitung dieses Zusammenhangs:

$$\frac{d\theta_m}{d\lambda} = \frac{m}{a \cos \theta_m}. \quad (4.3)$$

Minima treten auf, wenn nur der Zähler von Gleichung (4.1) zu Null wird, d. h. bei Winkeln von

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{Na \cos \theta_m}. \quad (4.4)$$

Nach dem Rayleighkriterium können zwei Linien im Spektrum dann noch aufgelöst werden, wenn das Maximum der ersten Linie mit dem ersten Minimum der zweiten zusammenfällt. Kombiniert man die Gleichungen (4.3) und (4.4), erhält man daraus das chromatische Auflösungsvermögen

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN, \quad (4.5)$$

das nur noch von der Ordnung des Maximums und von der Anzahl der ausgeleuchteten Linien abhängt. Für unser Instrument erhalten wir den Wert $2 \cdot 10^5$ oder für grünes Licht ($\lambda = 500$ nm) einen Wellenlängenunterschied von $\Delta\lambda = 2.6 \cdot 10^{-5}$ μm

Diese Auflösung kann nur erreicht werden, wenn die nötige Winkelauflösung von $\Delta\theta \approx 10^{-5}$ durch die Eingangsspalte vorgegeben wird. Bei der Brennweite von 1000 mm müssen sie auf die kleinste praktikable Breite von 10 μm eingestellt werden, was jedoch einen Teil des Streulichts abschneidet und zu geringer Intensität führt. Wir haben deshalb im Allgemeinen mit größeren Spaltbreiten gearbeitet. Der Zusammenhang zwischen Spaltbreiten und Auflösung wird in [57] genauer ausgeführt.

Durch die Auslegung als Doppelmonochromator wird die Auflösungsfunktion für ein Gitterspektrometer noch einmal mit sich selbst multipliziert. Dieser Effekt ist willkommen, jedoch nicht so stark, dass er den Aufwand, der mit dieser Konstruktion verbunden ist, rechtfertigen würde. Der zweite Monochromator unterdrückt jedoch gleichzeitig wirkungsvoll den Untergrund, da sich das Signal- zu Untergrund-Verhältnis insgesamt quadriert. Diese Eigenschaft ist für unsere inelastischen Messungen wesentlich wichtiger als die Verbesserung der Auflösung - deswegen haben wir bei der Aufnahme der Spektren die Zwischenspalte doppelt so breit wie den Eintritts- und den Austrittsspalt eingestellt. So wird die Auflösung lediglich durch die äußeren Spalten bestimmt, während die inneren Spalte nur für die Streulichtunterdrückung sorgen.

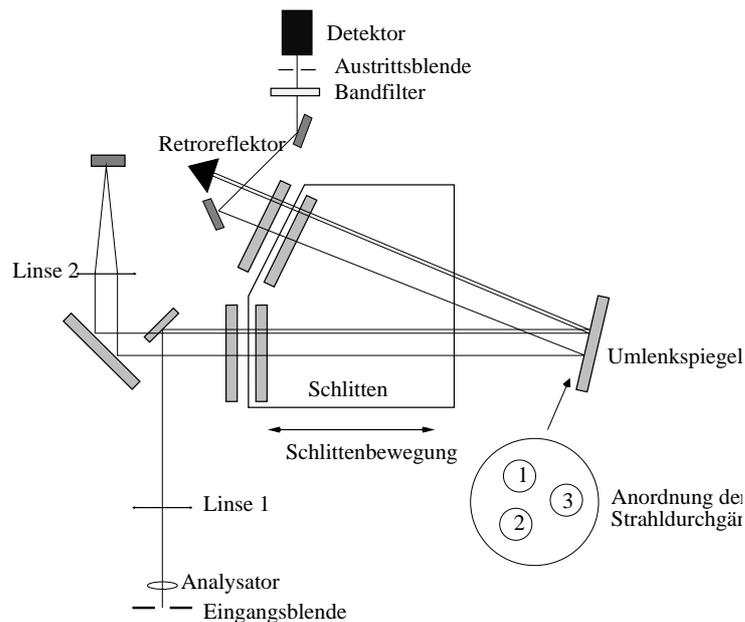


Abbildung 4.4: Aufbau des Tandem Fabry-Pérot-Interferometers nach J. R. Sandercock, wie es im Rahmen dieser Arbeit betrieben wurde.

Als Detektor haben wir einen Sekundärelektronenvervielfacher Modell H6240S der Firma Hamamatsu verwendet, der bei einer Temperatur von 15°C die sehr niedrige Dunkelzählrate von 3-5 Ereignissen pro Sekunde erreichte. Die Detektortemperatur wurde durch eine Wasserkühlung stabil gehalten; eine stärker ausgelegte Kühlung durch ein Peltier-Element erwies sich als nicht sinnvoll, da bei niedrigen Temperaturen Kondenswasser in das Detektorgehäuse eindringt.

Das gesamte Monochromatorsystem ist in ein thermisch isoliertes und stabilisiertes Gehäuse eingebaut und auf einem schwingungsgedämpften Tisch gelagert. Auf diese Weise wird die Justage innerhalb des Geräts auch über Monate stabil gehalten.

4.1.3 Das Tandem Fabry-Pérot-Interferometer nach J. R. Sandercock

Das Herzstück im Streuaufbau für die niederfrequenten Messungen sind zwei als Tandem betriebene Fabry-Pérot-Interferometer. Das Gerät wurde von J. R. Sandercock in Kleinserie hergestellt und ist im zugehörigen Handbuch [58] ausführlich dokumentiert. Der optische Aufbau der Interferometerspiegel wird in Abb. 4.4 gezeigt. Eine Linse richtet das durch die Eingangslochblende einfallende Licht parallel. Dahinter passiert der Strahl dreimal die Tandemanordnung: Nach dem ersten Durchgang durch die beiden Spiegelpaare wird das Streulicht von einem Retroreflektor parallel zurückreflektiert, so dass der Strahl versetzt auf Position 2 die beiden Spiegelpaare erneut durchläuft. Die Kombination aus Linse 2 und dem dahinter liegenden Spiegel lenkt den Strahl für den letzten Durchgang auf Position 3. Hinter dem eigentlichen Spektrometer leiten zwei Spiegel das Licht auf die Austrittslinse, in deren Fokus die Austrittsblende liegt. Die auf dem Schlitten montierten Spiegel werden beim Scan

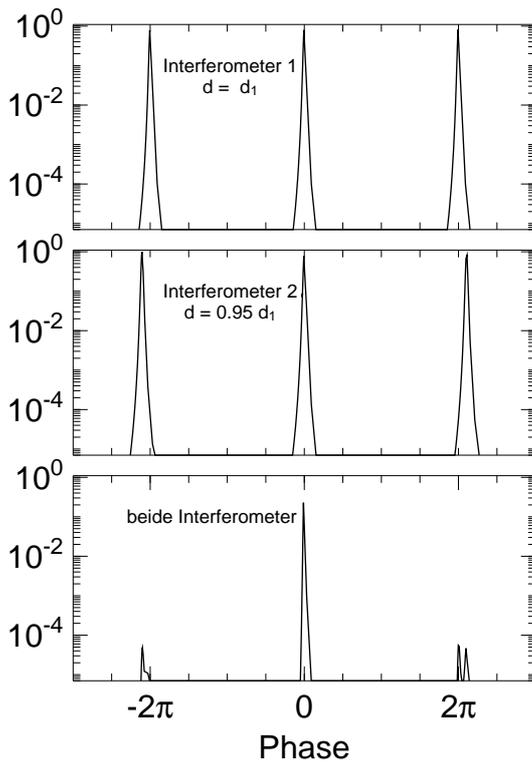


Abbildung 4.5: Die Transmissionsfunktion der beiden einzelnen Fabry-Pérot-Interferometer mit Spiegelabständen d_1 und $d_2 = 0.95 \cdot d_1$ bei dreifachem Strahldurchgang und im Vergleich dazu die Transmission der Tandemanordnung. Die zweite Ordnung ist nur noch in Form von sogenannten Geistern zu sehen.

entlang der Achse des ersten Spiegelpaares verstellt, so dass der Abstand des zweiten Spiegelpaares jeweils $\cos \phi = 0.95$ mal den des ersten beträgt.

Zum Abschneiden der höheren Transmissionsordnungen ist zwischen dem Prisma und dem Detektor ein Interferenzfilter eingefügt, dessen Bandbreite sich nach dem jeweiligen Spiegelabstand bzw. Frequenzbereich richtet.

Die Transmission eines einzelnen Fabry-Pérot-Interferometers ist durch die Airy-Funktion [59, 60] gegeben:

$$I_{\text{FPI}} = \frac{I_0}{1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \cdot \sin^2\left(\frac{2\pi nd}{\lambda}\right)} \quad (4.6)$$

F bezeichnet dabei die Finesse, die von der Reflektivität der Spiegel abhängt, und d den Spiegelabstand, der über $\delta\nu = c/2nd$ mit dem freien Spektralbereich $\delta\nu$ verknüpft ist.

In der Tandemanordnung sind die beiden Spiegelpaare in einem Winkel von $\phi = 18.2^\circ$ angeordnet, so dass die zwanzigste Ordnung des ersten Interferometers mit der neunzehnten des zweiten zusammenfällt. Die dazwischenliegenden Transmissionsordnungen werden vom jeweils anderen Spiegelpaar unterdrückt und sind nur als abgeschwächte *Geister* zu sehen. Die Anordnung ist in Abb. 4.4 skizziert, die beiden links gezeigten Spiegel stehen dabei fest; die auf der rechten Seite sind auf einem gemeinsamen Schlitten montiert, die sich entlang der Achse des ersten Spiegelpaares verschieben lässt. Ein breitbandiges Interferenzfilter vor der Austrittsblende ist notwendig, um die höheren Transmissionsordnungen des Interferometers (vielfache von 20) zu unterdrücken [61]. Die Transmission der Bandfilter ist allerdings in unserem Messbereich nicht flach und außerdem von der Temperatur der Filter abhängig.

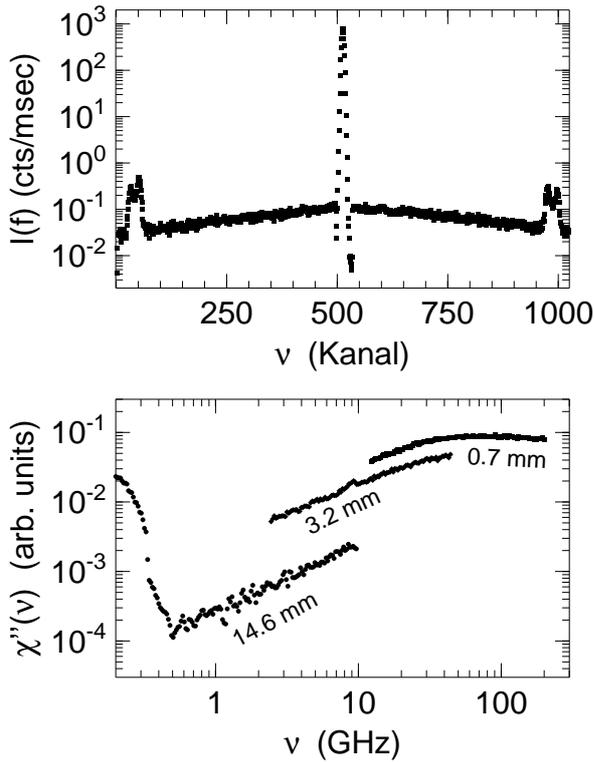


Abbildung 4.6: Messdaten vom Fabry-Pérot-Interferometer am Beispiel von Benzol. Oben: Rohdaten bei einem mittleren freien Spektralbereich von 3.2 mm mit einer Scanamplitude von 2.2 mittleren freien Spektralbereichen. Unten: Messdaten bei den drei verschiedenen freien Spektralbereichen bei 46.8, 10.3 und 214.3 GHz entsprechend Spiegelabständen von 14.6, 3.2 und 0.7 mm. Die Daten wurden auf Weisslichtspektren normiert und in dynamische Suszeptibilitäten umgerechnet; Im niedrigen Frequenzbereich ist noch die elastische Linie zu sehen.

Deshalb werden regelmäßig Messungen an einer Weißlichtquelle durchgeführt und die Messdaten mit der aktuellen Transmissionsfunktion gewichtet.

Die insgesamt drei Durchgänge durch das Interferometer verbessern den Kontrast des Geräts um mehrere Größenordnungen. Da die Anzahl der Durchläufe als Exponent in die Transmissionsfunktion eingeht, werden die breiten Flügel der Maxima bei den insgesamt 6 Passagen wirkungsvoll unterdrückt. Für die Transmission der Spektrometeranordnung erhalten wir damit

$$I_{\text{Tandem}} = \left[\frac{I_0}{1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \cdot \sin^2\left(\frac{2\pi nd}{\lambda}\right)} \right]^3 \cdot \left[\frac{I_0}{1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \cdot \sin^2\left(0.95 \cdot \frac{2\pi nd}{\lambda}\right)} \right]^3 \quad (4.7)$$

Als Detektor wird eine Avalanche-Siliziumdiode (Modell *CD 2255* der Firma EG&G) verwendet, die sich durch eine hohe Quantenausbeute (bis zu 40%) und eine niedrige Dunkelzählrate von 1.1 Ereignissen pro Sekunde auszeichnet.

Ein guter Anhaltspunkt für die Datenqualität ist die Symmetrie der gemessenen Spektren nach der Gewichtung mit der Besetzungswahrscheinlichkeit. Abweichungen ließen sich durch Neujustage der Streuoptik bzw. eine erneute Messung des Detektoruntergrunds beheben, in die Auswertungen gingen nur Daten ein, die innerhalb des statistischen Fehlers symmetrisch waren.

Bei einem festen Spiegelabstand d wurde jeweils über gut zwei freie Spektralbereiche $\delta\nu$ gemessen. Die Geisterspitzen der 1. Transmissionsordnung des Interferometers wurden mit aufgenommen, aber für die Auswertung abgeschnitten. Messungen über einen breiten Frequenzbereich werden aus Teilspektren bei mehreren Spiegelabständen, bei den hier gezeigten Messungen drei oder vier, zusammengesetzt. Da die Daten keine absolute Intensitätsskala haben, werden sie nachträglich aneinander

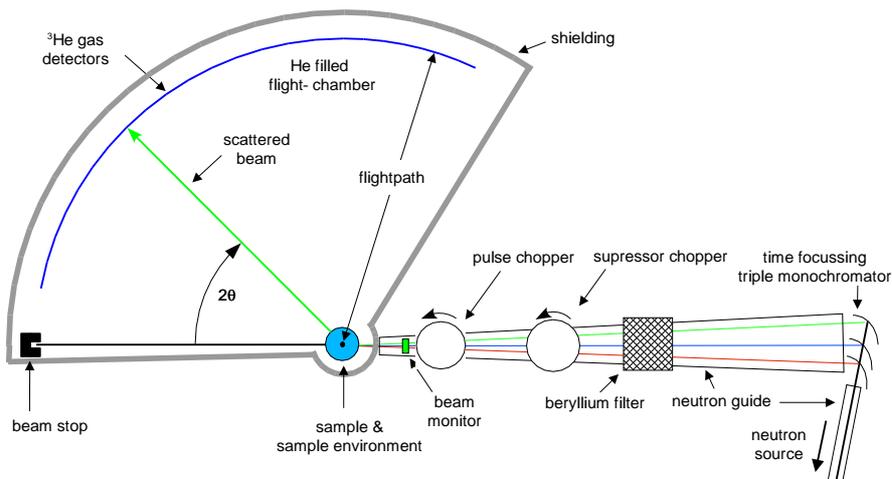


Abbildung 4.7: Das Flugzeitinstrument IN6 am ILL. Von der kalten Quelle kommt der einfallende Neutronenstrahl (rechts), der durch rotierende Chopperscheiben monochromatisiert wird. Nach Streuung an der Probe gelangen die Neutronen auf eine Bank mit 358 Detektoren, wo sie zeit- und winkelabhängig analysiert werden.

angepasst. Dabei muss die Kurvenform im Überlappbereich übereinstimmen, was uns eine weitere Kontrollmöglichkeit für die Datenqualität bietet.

4.2 Neutronenstreuung

Der dynamische Bereich der inelastischen Neutronenstreuung ist kleiner als der der Lichtstreuung, da man hier im allgemeinen nicht die Möglichkeit hat, Daten aus mehreren Messbereichen zusammensetzen. Häufig muss man auch Abstriche im Signal- zu Rauschverhältnis machen und hat mit einer auf meist wenige Tage begrenzten Messzeit zu kämpfen, die eine Untersuchung meist auf wenige Temperaturen einschränken.

Die Technik bietet aber eine Reihe von Vorteilen, die sie zu einem bedeutenden Instrument in der Erforschung von Flüssigkeiten und Gläsern und zu einer wichtigen Ergänzung der anderen hier vorgestellten Methoden machen:

Neutronen können auch in lichtundurchlässige Proben tief eindringen und treten direkt mit den Atomkernen in Wechselwirkung. Bei der Streuung sind Impulsüberträge q von etwa 0.1 bis 3 \AA^{-1} zugänglich. Das entspricht im Ortsraum Abständen von ca. 2 bis 60 \AA , also typischen inter- und intramolekularen Längenskalen. Damit haben wir auch eine Möglichkeit, theoretische Vorhersagen bezüglich der q -Abhängigkeit zu überprüfen und die Dynamik der untersuchten Substanzen umfassend und konsistent zu beschreiben. Darüberhinaus besteht bei der Neutronenstreuung auch die Möglichkeit einer Isotopensubstitution, von der wir insbesondere bei dem Propylenkarbonat-Experiment in Kapitel 6.2.1 Gebrauch machen.

Die Neutronen werden im Reaktor durch Spaltung von ^{235}U erzeugt und in einem Moderator abgebremst, so dass ihre Energieverteilung dem thermischen Spektrum

des Moderators entspricht. Um aus diesem Strahl die Teilchen mit der passenden Einfallenergie auszuwählen, wird ein Primärmonochromator benötigt. Am Flugzeitinstrument Mibémol wird dies durch eine Anordnung von mechanischen Choppers über das Flugzeitprinzip realisiert, bei dem nur Teilchen mit der gewünschten kinetischen Energie alle Chopperscheiben passieren können. Das Instrument IN6 nutzt hingegen den Wellencharakter der Neutronen, indem es über Bragg-Streuung an Einkristallen eine schmale Verteilung von Wellenlängen selektiert. Dabei wird durch Zeitfokussierung eine zusätzliche Steigerung der Zählrate erzielt [62]: Mehrere hintereinander montierte Kristalle wählen durch Bragg-Streuung Neutronen von leicht unterschiedlicher Energie aus dem Strahl aus; dabei sind die Abstände und Geschwindigkeiten so aufeinander abgestimmt, dass alle elastisch gestreuten Neutronen jeweils gleichzeitig im Detektor ankommen. Diese Methode ist gut geeignet für quasielastische Streuung; stark inelastisch gestreute Neutronen werden jedoch nicht mehr fokussiert, so dass sich die Auflösungsfunktion energieabhängig verbreitert.

Als Sekundärmonochromator wird in beiden verwendeten Instrumenten das Flugzeitprinzip benutzt. Eine Detektorbank aus Porportionalzählrohren, die einen großen Raumwinkel abdeckt um bei unterschiedlichen Streuvektoren q gleichzeitig zu messen, weist die inelastisch gestreuten Neutronen nach.

4.3 Optischer Kerr-Effekt

Der optische Kerr-Effekt (OKE) bietet eine Möglichkeit, die Dynamik von Flüssigkeiten in der Zeitdomäne spektroskopisch zu untersuchen. Ausführliche Beschreibungen der Technik finden sich in [63, 64].

Ein ultrakurzer Anregungs- oder Pumpimpuls E_p induziert optische Anisotropie in der Probe. Die Relaxation der damit verbundenen Doppelbrechung ins Gleichgewicht wird abgetastet, indem man einen zweiten polarisierten Strahl E_s in der gleichen Richtung durch die Probe schickt und die Änderung seiner Polarisation beobachtet. Dazu fährt man die zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- und Sondenimpuls in kleinen Schritten durch.

4.3.1 Aufbau

Das verwendete Pulslasersystem besteht aus einem mode-locked Titan-Saphir-Laser und regenerativen Verstärker (ebenfalls Titan-Saphir), der durch einen Nd-YLF-Laser gepumpt wird. Es liefert Pulse von 20 fs Dauer mit einer Wiederholfrequenz von 1 kHz. Die Intensität des Strahls kann durch eine $\lambda/2$ -Platte und einen Kalzit-Polarisator reguliert werden.

Etwa 20 % des Lichts wird als Sondenstrahl abgezweigt und durchläuft eine Verzögerungsstrecke (0.1 μm Auflösung), die vom Messcomputer angesteuert wird. Kalzitpolarisatoren sorgen dafür, dass die Polarisations Ebenen von Pump- und Sondenstrahl um 45° gegeneinander verkippt sind. Eine Sammellinse (600 mm) fokussiert beide Strahlen in die Probenmitte. Dabei wird darauf geachtet, dass die Gesamtenergie,

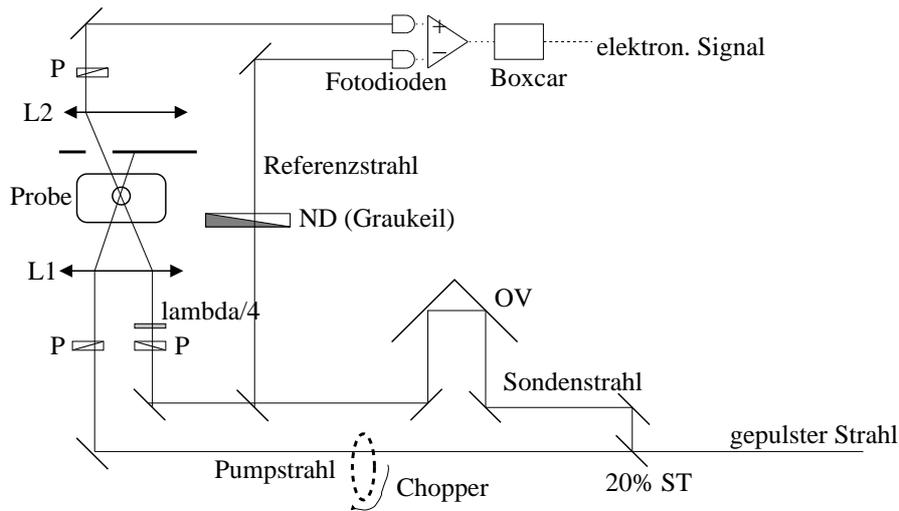


Abbildung 4.8: Aufbau für die Messungen des optischen Kerr-Effekts mit den Abkürzungen ST: Strahlteiler, P: Polarisator, L: Linse, ND: Neutralsdichtefilter, DV: Differenzverstärker und OV: optische Verzögerungsstrecke

die pro Puls auf die Probe gestrahlt wird, unterhalb von $1 \mu\text{J}$ bleibt, um eine Verzerrung des Pulses durch nichtlineare Effekte zu vermeiden.

Hinter der Probe wird der Sondenstrahl kollimiert und passiert einen Analysator, dessen Polarisationssebene senkrecht auf der des Polarisators für den Sondenstrahl steht. Die Abstimmung von Polarisator und Analysator geschieht am einfachsten durch Justage des Analysators und einer direkt hinter dem Polarisator platzierten breitbandigen $\lambda/4$ -Platte. Das lokale Feld, das für die heterodyne Detektion benötigt wird, erzeugt man durch leichtes Verdrehen der $\lambda/4$ -Platte (ca. 3°), es ist so immer proportional zu Feld des Anregungspulses: $E_{loc} = \eta E_p$ mit komplexem η .

Damit der Sondenstrahl nicht vom Pumpstrahl überlagert wird, durchläuft er zusätzlich eine Lochblende und wird dahinter auf den Detektor gelenkt.

Das Messsignal hinter der Probe ist die Summenintensität aus dem Sonden- und dem lokalen Feld und setzt sich aus 3 verschiedenen Beiträgen zusammen, siehe Gl.(3.22).

Um das reine heterodyne Signal zu erhalten, eliminiert man zunächst den ersten Term I_{lok} , indem man eine konstante Referenzintensität vom Gesamtsignal subtrahiert: Wir verwenden einen Detektor aus zwei großflächigen Silizium-Fotodioden und einem Differenzverstärker. Der Sondenstrahl trifft eine der Fotodioden; der Referenzstrahl, der direkt nach der Verzögerungsstrecke vom Sondenstrahl abgezweigt wird, die andere. Die Intensität der Referenzstrahls wird mit Hilfe eines Graukeils so justiert, dass das Differenzsignal ohne Pumpstrahl gerade Null beträgt. Ein Boxcar Integrator, der mit einem mechanischen Chopper im Anregungsstrahl synchronisiert ist, nimmt das Differenzsignal während der Messung auf.

Den homodynen Beitrag entfernt man, indem man 2 Messungen mit jeweils entgegengesetzt verdrehter $\lambda/4$ -Platte durchführt, in die das homodyne Signal quadratisch und deshalb mit gleichen Vorzeichen; das heterodyne linear und mit unterschiedlichen Vorzeichen einght. Diese beiden Messungen werden voneinander abgezogen.

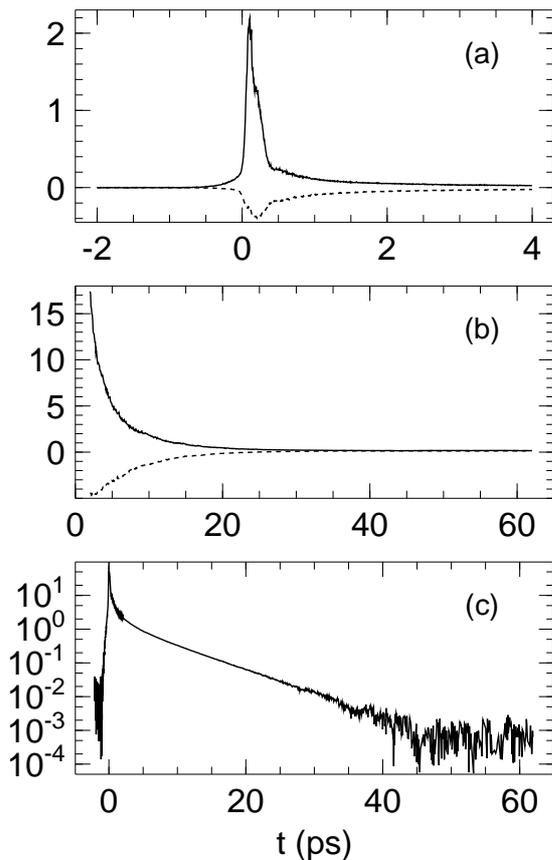


Abbildung 4.9: Schneller (a) und langsamer (b) Teil eines typischen OKE-Spektrums, es werden jeweils zwei Spektren mit entgegengesetzter Phase relativ zu lokalen Feld aufgenommen (durchgezogene und gestrichelte Linie). Man subtrahiert sie voneinander, um das heterodyne Signal zu erhalten. In (c) ist das heterodyne Messsignal für beide Bereiche zusammengesetzt aufgetragen.

Vor dem Detektor können verschiedene Neutraldichtefilter gesetzt werden, um den dynamischen Messbereich zu vergrößern.

4.3.2 Aufnahme und Aufbereitung der Daten

Ein OKE-Spektrum setzt sich aus einem Satz von Datenpunkten zusammen, die jeweils einem Abstand zwischen Pump- und Sondenpulse auf der Verzögerungsstrecke entsprechen. Für jeden zeitlichen Abstand wurde über 200 Laserpulse gemittelt. Um das gesamte Zeitfenster von 5 fs bis 62 ps auszufüllen, wurden zwei Scans mit verschiedenen Abständen zwischen den einzelnen Messpunkten durchgeführt: von -2 bis 4 ps mit einer Schrittweite von 5 fs, und von 2 ps bis 62 ps mit ca. 30 fs Schrittweite. Für die beiden Messbereiche haben wir Laserpulse verschiedener Länge und Energie verwendet, um eine optimale Signalintensität zu erreichen: Im Kurzzeitbereich wurde mit schnellen Pulsen von ca. 50 fs Dauer und einer Energie von $0.8 \mu\text{J}$ gearbeitet; für den langsameren Teil des Spektrums konnte eine längere Pulsdauer (400 fs, $7.5 \mu\text{J}$) gewählt werden. Durch den höheren Energieübertrag wird dabei das Signal- zu Rauschverhältnis für das schwache Signal bei langen Zeiten wesentlich verbessert. Für beide Messbereiche wurde separat das heterodyne Signal isoliert; anschließend wurden die beiden Spektren aneinander gesetzt und in der Intensität angepasst.

Ein typisches Spektrum ist in Abb. 4.9 gezeigt; in (a) und (b) sind die Messungen, die noch den homodynen Beitrag enthalten, für beide Zeitbereiche einzeln aufgetragen;

in (c) das resultierende heterodyne Signal für beide Zeitbereiche in halblogarithmischer Darstellung.

Um den Zeitnullpunkt herum, d. h. bei Eintreffen des Pumpimpulses, wird auch das Intensitätsmaximum beobachtet. Es handelt sich dabei um die instantane elektronische Antwort des Systems auf die Störung. Es folgt ein deutlich langsamerer Zerfall über eine längere Zeitskala, die der molekularen Dynamik entspricht.

4.4 Probenumgebung

Da die Temperatur in allen Experimenten der variierte Kontrollparameter ist, muss sich die Probe jeweils in einem geeigneten Kryostaten befinden. Für die Lichtstreuexperimente standen uns dafür zwei Modelle zur Verfügung: Ein Kryostat *Variostat* der Firma Oxford Instruments, ein Kaltfingerkryostat bei dem sich die Probe im Vakuum befindet. Zwei der inneren Fenster wurden zur Reflexminderung entfernt und der Kupferblock, der zur thermischen Ankopplung der Probe dient, durchbohrt um Streuung in der 90° -Geometrie zu ermöglichen. Er kann auch begrenzt als Ofen betrieben werden und erlaubt Temperaturen bis ca. 450 K. Der zweite Kryostat, ein Modell *STVP-100*, wird von der Firma Janis vertrieben und hält die Probe direkt im Kühlmitteldampf; er erlaubt eine präzisere Temperaturregelung, hat aber den Nachteil eines nach oben begrenzteren Temperaturbereichs mit $T < 320$ K. Beide Kryostaten können wahlweise mit Stickstoff oder Helium betrieben werden, für die hier vorgestellten Messungen war eine Stickstoffkühlung ausreichend. Bei den Messungen zum optischen Kerr-Effekt wurde ein am LENS angefertigter optischer Kryostat verwendet, der ein Peltier-Element zum Kühlung nutzte, er erlaubt eine sehr schnelle Regelung im benötigten Temperaturbereich zwischen 250 und 352 K. Für die Neutronenstreuexperimente wurde auf die an den jeweiligen Instrumenten verfügbaren Kryostaten zurückgegriffen, die mit einem Heliumbad gekühlt werden, um auch Messungen bei wenigen Kelvin für die Normierung der Daten durchzuführen. Der am IN6 am ILL in Grenoble eingesetzte Cryofour ist zusätzlich bis 560 K heizbar.

4.5 Proben

Alle in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden aus kommerziell erhältlichen Substanzen hergestellt, wobei auf größtmögliche Reinheit und Wasserfreiheit geachtet wurde. Quelle und Reinheit der einzelnen Substanzen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst, lediglich die Salolprobe wurde an der Universität Bayreuth im dortigen Labor destilliert.

Zur Durchführung der Lichtstremessungen haben wir Küvetten aus Duranglas benutzt, die für den benötigten Temperaturbereich zwischen 100 und 450 K geeignet und von guter optischer Qualität sind. Der Außendurchmesser unserer Küvetten betrug 10 mm, die Wandstärke 1 mm. Das offene Ende der leeren Küvetten geht in ein Schliffstück über, um die Probe vor dem endgültigen Versiegeln gasdicht verschließen zu können. Alle Proben wurden unter Schutzgasatmosphäre (Helium) in

Substanz	Reinheitsgrad	Herkunft
Ethanol	99.9 %	Merck
Methanol	99.5 %	Fluka
Propylenkarbonat	99.7 %	Aldrich
n-Butyl-Benzol	99.8 %	Fluka
Benzol	99.9 %	Aldrich

Tabelle 4.2: Übersicht über Herkunft und Reinheit der verwendeten Probenmaterialien.

einer Handschuhbox abgefüllt, um Kontamination durch Luftfeuchtigkeit oder Staub zu vermeiden. Nach Einfüllen des Probenmaterials in zuvor gereinigte und mit der jeweiligen Probenflüssigkeit mehrfach vorgespülte Küvette wurde diese in der Box gasdicht verschlossen und anschließend abgepumpt (ca. 5 min, 0.1 Pa), um gelöstes Gas und Luft aus der Probe zu entfernen. Durch Abschmelzen mit einer H_2 -Flamme werden die Proben vakuumdicht und dauerhaft versiegelt. Die verwendeten Substanzen, die alle bei Raumtemperatur flüssig sind, können so problemlos über längere Zeit aufbewahrt und immer wieder eingesetzt werden. Die fertigen Proben haben eine Höhe von ca. 3 cm und beinhalten etwa 1 ml Flüssigkeit.

Während bei den Lichtstreuemessungen in der Frequenzdomäne runde Küvetten vorteilhaft sind, sind die Aufbauten für die optischen Messungen in der Zeitdomäne für plane Probenoberflächen ausgelegt. Gleichzeitig muss, um eine unterkühlbare Probe herzustellen, die Kristallisation unterhalb des Schmelzpunkts unterdrückt werden. Während das mit dieser Methode untersuchte Benzol in der runden versiegelten Küvette unterkühlt werden konnte, kristallisierte es in den für die OKE-Technik üblichen quaderförmigen Küvetten: Sie boten in den Ecken Kristallisationskeime, konnten nicht unter Schutzgas befüllt und auch lediglich durch einen Stopfen verschlossen werden. Deshalb haben wir die abgeschmolzene zylinderförmige Probe in einen Aluminiumbehälter eingepasst, in den zwei plane Fenster montiert wurden. Der Hohlraum zwischen Küvette und Fenstern wurde mit Glycerin als Matchflüssigkeit aufgefüllt. Durch die Ähnlichkeit der Brechungsindizes von Benzol ($n = 1.501$) Duranglas ($n = 1.458$) und Glycerin ($n = 1.455$)² konnten Störeffekte durch die zylindrische Probengeometrie weitgehend eliminiert werden.

In Neutronenstreuexperimenten wird gleichzeitig unter vielen Streuwinkeln gemessen. Deshalb muss dafür die Geometrie so gewählt werden, dass an allen beteiligten Detektoren möglichst gleiche Voraussetzungen herrschen. Winkelabhängige Effekte, allen voran die Selbstabsorption, müssen also minimiert werden. Dies wird am besten durch einen senkrecht im Strahl stehenden Hohlzylinder erfüllt [66].

Um Vielfachstreuung soweit wie möglich zu vermeiden, müssen sehr dünne Proben verwendet werden. Gleichzeitig sollen aber nicht mehr Neutronen als nötig ungestreut die Probe passieren. Um diesen beiden Anforderungen gerecht zu werden, sind die Proben typischerweise für eine 10 %ige Streuwahrscheinlichkeit ausgelegt. Beim protonierten Benzol entspricht dies einer Schichtdicke von $d_{10\%} = 0.1$ mm, beim deuterierten Benzol ist $d_{10\%} = 0.6$ mm.

Als Material für die Probenhalter [67] wurde reines Aluminium verwendet. Dieses Metall zeichnet sich gegenüber anderen gebräuchlichen Werkstoffen durch einen geringen Streuquerschnitt für Neutronen aus. Die Behälter wurden mit Ethanol und

²Brechungsindizes jeweils bezogen auf Luft von 20° und 1013 hPa für $\lambda = 589.3$ nm, [65]

Aceton gereinigt, anschließend wurde unter Schutzgas das Probenmaterial eingefüllt. Eine Teflondichtung sorgt für hinreichenden Schutz gegen Verunreinigungen von außen und das Auslaufen oder Verdampfen der Probe im Vakuum. Die Maße werden durch den Querschnitt des einfallenden Strahls vorgegeben, für die Messreihen an Benzol am IN6 verwendeten wir einen Außendurchmesser von 24 mm und eine Höhe von 70 mm. Die Wandstärke wurde so dünn wie möglich gewählt und betrug ca. 0.1 mm. Für die Experimente am protonierten und teildeuterten Propylenkarbonat wurden ebenfalls Hohlzylinder aus Aluminium, die auf die Maße des Mibémol abgestimmt waren (Außendurchmesser $d_a = 30$ mm, Höhe $h = 50$ mm, Wandstärke $d_w \approx 0.1$ mm), verwendet.

Kapitel 5

Die Alkohole Ethanol und Methanol

Aus der Modenkopplungstheorie erhalten wir mit den in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten asymptotischen Skalengesetzen wichtige Vorhersagen zum Verhalten einer glasbildenden Flüssigkeit in der Nähe der Übergangstemperatur T_c . Darüberhinaus bieten uns schematische Modelle die Möglichkeit, die Modenkopplungstheorie in einem breiten Temperatur- und Frequenzbereich auf reale Flüssigkeiten anzuwenden und in diesem Sinn in den nichtasymptotischen Bereich zu erweitern.

Die molekularen Glasbildner Ethanol und Methanol sind gut geeignet, diese verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der MCT beispielhaft vorzuführen. Wir werden in diesem Kapitel zunächst den Gültigkeitsbereich der Asymptotik in beiden Substanzen ausloten. Im Anschluss daran wird gezeigt, dass sich beide Systeme auch durch ein schematisches Modell der Modenkopplungstheorie gut beschreiben lassen. Gleichzeitig wird sichtbar, wie dieses schematische Modell nahe bei der Übergangstemperatur wieder in die asymptotischen Gesetze übergeht.

Es handelt sich bei den Alkoholen um Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrückenbindungen, die von der Bindungsart zwischen van-der-Waals-Flüssigkeiten und kovalent gebundenen Systemen wie etwa Quarzglas anzusiedeln sind. Um den Einfluss dieser Bindungsart zu testen, wurden bereits Experimente an Salol [34, 69, 70, 71] und an Glycerin [72, 68] durchgeführt. Wir knüpfen hier an diese Messungen an, wählen je-

Material	T_m	T_b	T_g	T_c	λ	Lit.
Methanol CH_3OH	175 K	338 K		130 K	-	hier
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	159 K	351 K	97 K	103 K	0.7-0.8	hier
Glycerin $\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$	293 K	455 K	185 K	288 K	0.705	[68]
Salol $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-CO-O-C}_6\text{H}_5$	315 K	446 K	218 K	250 K	0.73	[69]

Tabelle 5.1: Chemische Struktur, Schmelzpunkt T_m , Siedepunkt T_b , kalorimetrischer Glasübergang T_g , kritische Temperatur aus der Modenkopplungstheorie T_c , MCT-Exponentenparameter λ der beiden hier untersuchten Systeme Ethanol und Methanol sowie der Glasbildner Glycerin und Salol. Für die aus Lichtstreuendaten bestimmten Modenkopplungsparameter T_c und λ sind jeweils die Quellen angegeben.

doch bewusst zwei strukturell einfachere, verwandte Systeme, um mehr Transparenz in den Zusammenhang zwischen Struktur und Dynamik zu bringen. Die wichtigsten Charakteristika der Substanzen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Mit depolarisierter Lichtstreuung in quasi-Rückstreugeometrie nehmen wir Spektren im gesamten Temperaturintervall der flüssigen Phase und im unterkühlten Zustand von Ethanol und Methanol auf. Bei Ethanol ist uns dabei der Bereich zwischen 142 und 350 K zugänglich; bei Methanol steht uns ein etwas kleineres Temperaturfenster zwischen 152 und 336 K zur Verfügung. Auf den ersten Blick sehen die dynamischen Suszeptibilitäten (Abb. 5.1 und 5.2) sehr ähnlich aus: In der unterkühlten Flüssigkeit beobachten wir im mittleren Frequenzbereich ein flaches Minimum, das mit der schnellen β -Relaxation identifiziert werden kann. Zu höheren Temperaturen schiebt sich die strukturelle Relaxation in unser Frequenzfenster, deren Maximum mit steigender Temperatur in der Intensität absinkt und in Amplitude und Frequenz unterhalb der harmonischen Schwingungen bleibt, die sich am hochfrequenten Ende der Spektren zeigen. Beide Substanzen streuen das Licht relativ schwach, so dass wir mit geringen Intensitäten zu kämpfen haben und starke Brillouinlinien in Kauf nehmen müssen.

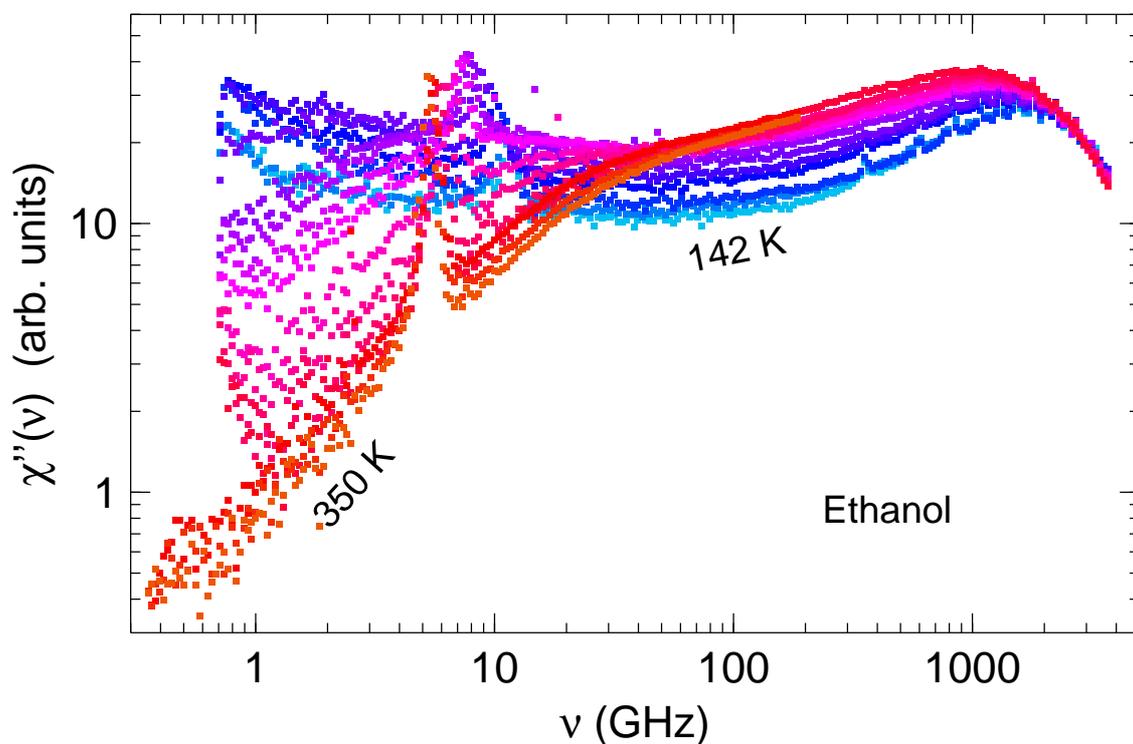


Abbildung 5.1: Dynamische Suszeptibilitäten von Ethanol aufgenommen mit depolarisierter Lichtstreuung bei Temperaturen von $T = 142, 147, 152, 164, 180, 200, 220, 230, 240, 250, 270, 290, 310, 320, 330, 340$ und 350 K.

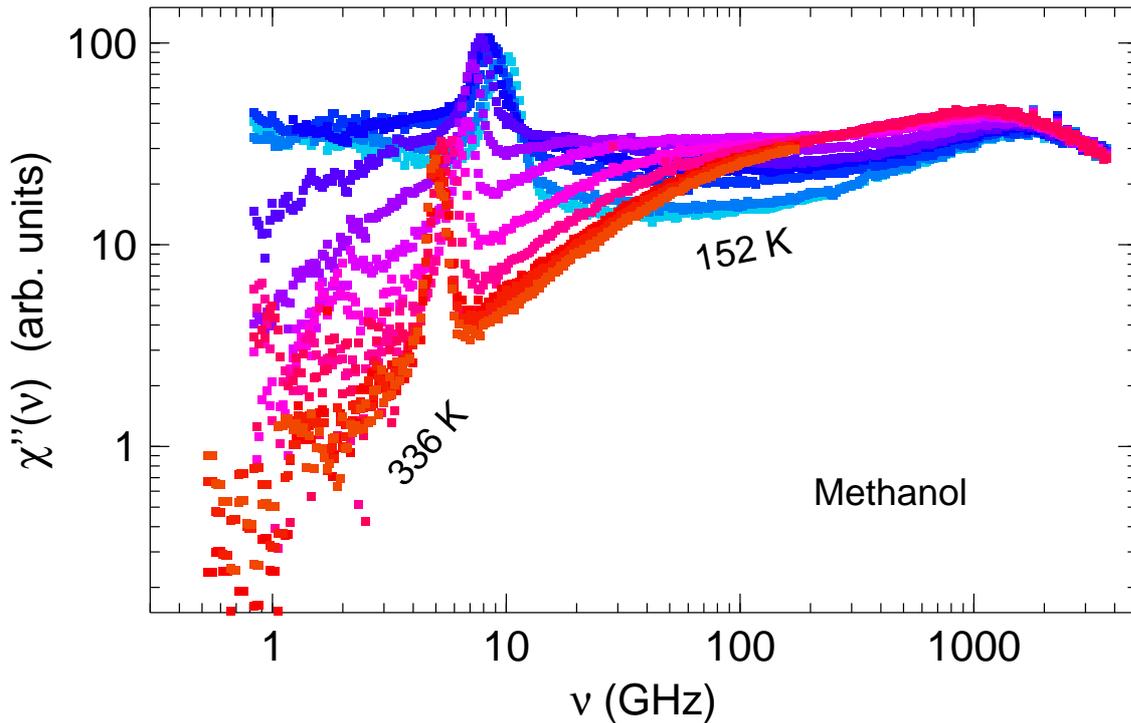


Abbildung 5.2: Dynamische Suszeptibilitäten von Methanol bei Probertemperaturen von $T = 152, 160, 168, 178, 195, 220, 245, 270, 293, 320, 328$ und 336 K.

5.1 α -Relaxation

Wir überprüfen zunächst den Zeit-Temperatur-Verschiebungssatz aus Gleichung (2.6), der in der Frequenzdarstellung die Form

$$\chi''(\nu; T) \simeq A_\alpha \chi''(\nu/\nu_\alpha(T)) \quad (5.1)$$

annimmt. Dazu betrachten wir die Amplitude A_α als leicht temperaturabhängigen, anpassbaren Skalenfaktor und reskalieren wir unsere Daten auf eine Meisterkurve (Abb. 5.3). Man sieht deutlich, dass die Linienform temperaturunabhängig ist und die Daten erst weit oberhalb der Peakfrequenz nach und nach aus dem Skalenverhalten herausfallen.

In beiden Alkoholen beobachten wir eine charakteristische Streckung des α -Prozess. Bei der Anpassung mit der empirischen Funktion von Cole-Davidson (Gl.(2.5)) stellt sich zunächst heraus, dass man für das Maximum unseres α -Peaks eine sehr weite Fitfunktion wählen muss, die allerdings den Hochfrequenzflügel der Relaxation nur unzureichend beschreibt. Deshalb verwenden wir die fouriertransformierte Fitfunktion von Kohlrausch (Gl.(2.4)). Diese passt im gesamten Skalenbereich an die Messdaten und liefert für beide Substanzen den einheitlichen Exponenten $\beta_K = 0.54$.

Benkhof et al. finden mit dielektrischer Spektroskopie eine wesentlich weniger gestreckte strukturelle Relaxation [73], die sie durch eine Cole-Davidson-Funktion beschreiben. Es ist jedoch in Einklang mit der zugrundeliegenden Theorie, dass verschiedenen Observablen mit unterschiedlich starker Streckung relaxieren können.

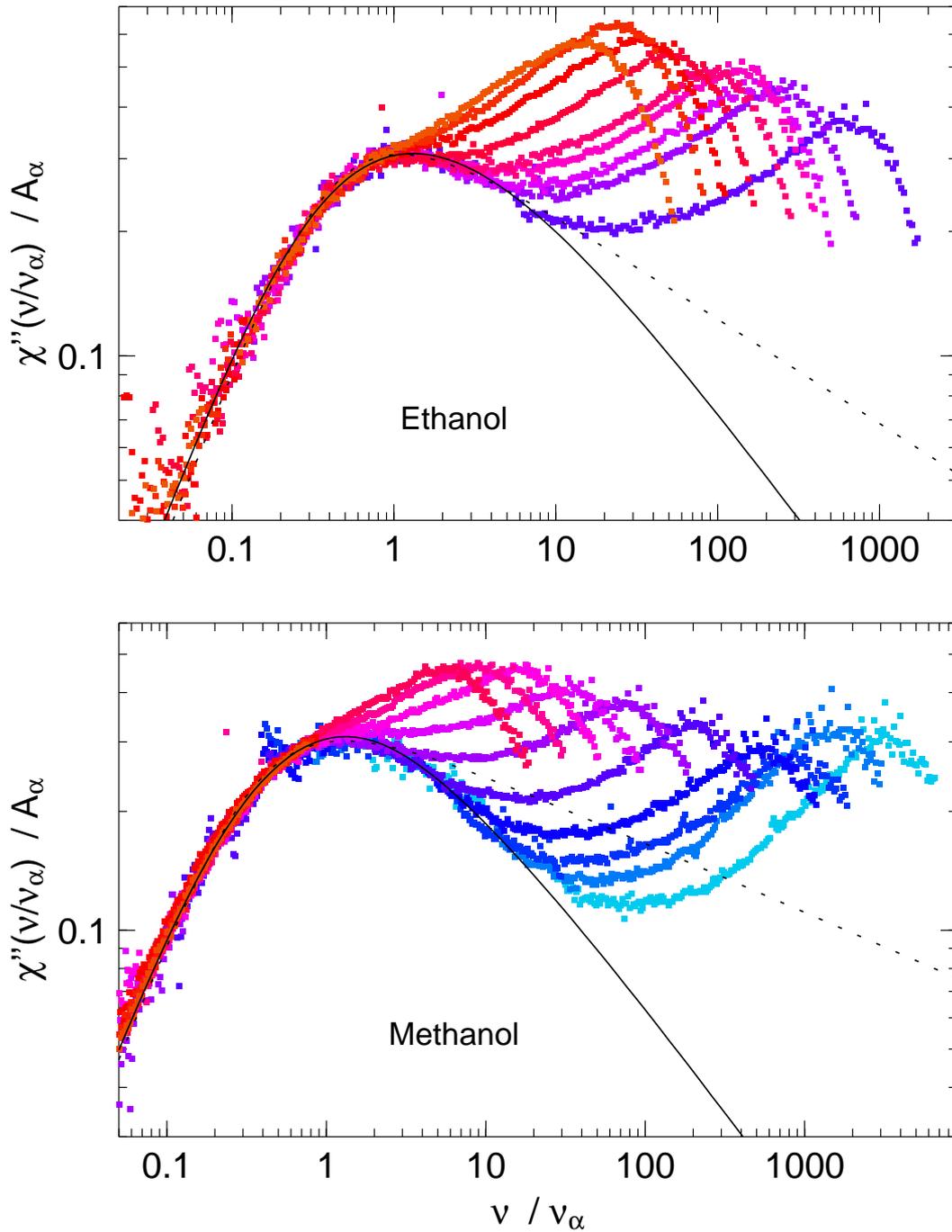


Abbildung 5.3: α -Skalenplots für Ethanol und Methanol. Bei Ethanol sind die Spektren für alle Temperaturen zwischen 200 K und 320 K gezeigt, bei Methanol für den Temperaturbereich zwischen 168 K und 336 K. Die in Abb. 5.1 und 5.2 sichtbaren Brillouinlinien sind ausgeschnitten. Die Relaxation ist deutlich gestreckt. Bei beiden Substanzen lässt sich eine fouriertransformierte Kohlrausch-Funktion mit einheitlichem Streckungsexponenten $\beta_K = 0.54$ (durchgezogene Linie) an die Daten anpassen. Zusätzlich ist eine Cole-Davidson-Funktion mit $\beta_{CD} = 0.253$ in Ethanol bzw. $\beta_{CD} = 0.175$ in Methanol eingezeichnet (gepunktet).

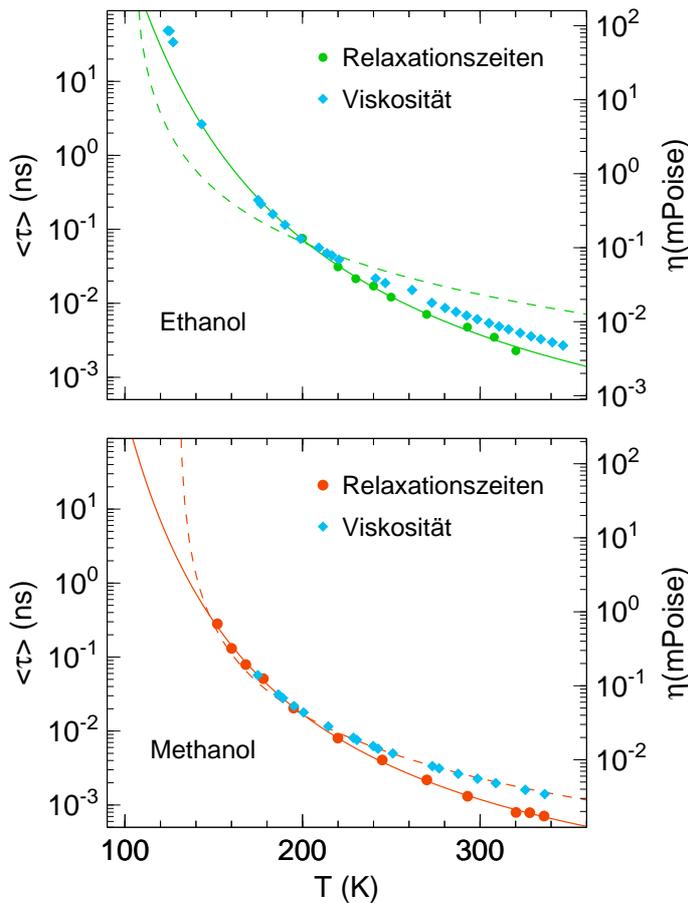


Abbildung 5.4: Viskositäten (Literaturwerte aus [65]) und Relaxationszeiten aus der gestreckten Exponentialfunktion angepasst an Ethanol (oben) und Methanol (unten). Die durchgezogenen Linien deuten die Fits nach der Formel von Vogel, Fulcher und Tamman an, die gestrichelten Linien das von der Modenkopplungstheorie vorhergesagte Potenzgesetz nach Gl. (2.24), mit den Parametern $T_c = 103$ K, $\lambda = 0.7$, $a = 0.327$ und $b = 0.641$ für Ethanol und $T_c = 130$ K, $\lambda = 0.68$, $a = 0.335$ und $b = 0.674$ für Methanol.

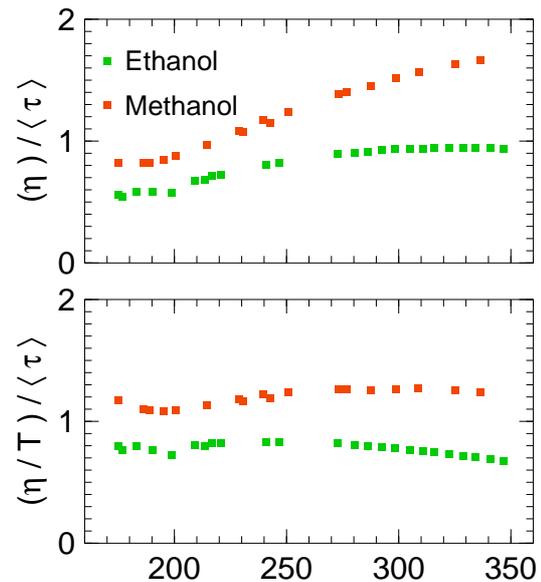
In Abb. 5.4 ist die mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$, die aus den gestreckten Exponentialfunktionen errechnet wurde, über der Temperatur aufgetragen und Viskositätsdaten η aus [65] gegenübergestellt. Gleichzeitig wurde das Skalengesetz der Modenkopplungstheorie für die α -Relaxation mit eingezeichnet.

Die Scherviskosität η weist im Allgemeinen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf wie die Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$, aus der Stokes-Einstein-Beziehung (2.10) erwarten wir hingegen den Zusammenhang $\langle \tau \rangle \propto \eta/T$. In anderen Flüssigkeiten [12, 74] wurden Temperaturabhängigkeiten, die zwischen diesen beiden Fällen liegen, festgestellt.

Bei den Alkoholen beobachten wir ähnliche Abweichungen: Die Viskositätsdaten sind weniger stark durchgebogen als die von uns bestimmten Relaxationszeiten. Für eine quantitative Analyse parametrisieren wir zunächst die Relaxationszeiten durch die Fitfunktion von Vogel, Fulcher und Tamann (Gl. (2.9)), wobei wir für Ethanol die Parameter $E_0 = 1734.69$ K und $T_0 = 3.05$ K und für Methanol $E_0 = 1313.75$ K und $T_0 = 21.99$ K finden. Damit bilden wir die Quotienten $\eta/\langle \tau \rangle$ und $(\eta/T)/\langle \tau \rangle$ (Abb. 5.5) und finden ein ebenfalls für beide Substanzen konsistentes Ergebnis: Ein Verhalten nach der Stokes-Einstein-Beziehung $\langle \tau \rangle \propto (\eta/T)$ liegt hier näher als die Proportionalität $\langle \tau \rangle \propto (\eta)$. Für Methanol trifft diese Beobachtung im gesamten Temperaturbereich gleichermaßen zu, bei Ethanol knicken die Quotienten bei ca. 270 K ab und legen oberhalb eher das Verhalten $\langle \tau \rangle \propto (\eta)$ nahe.

Ebenfalls mit in Abb. 5.4 eingezeichnet ist das von der Modenkopplungstheorie vor-

Abbildung 5.5: Vergleich der Quotienten $\eta/\langle\tau\rangle$ und $(\eta/T)/\langle\tau\rangle$, in Abhängigkeit von der Temperatur. Die grün eingezeichneten Datenpunkte beziehen sich auf Ethanol, die rot dargestellten auf Methanol. Um absolute Einheiten zu erhalten, müssen die Werte in (a) mit $12 \cdot 10^6$ Poise/K \cdot s und in (b) mit $3 \cdot 10^9$ Poise/s multipliziert werden.



hergesagte Potenzgesetz aus Gl. (2.24). Als Parameter wurden die aus den Asymptoten der schnellen β -Relaxation bestimmten Übergangstemperaturen und die aus dem schematischen Modenkopplungsmodell extrapolierten Exponentenparameter eingesetzt.

Für Ethanol liegen die aus den Messdaten bestimmten Relaxationszeiten weit von der Übergangstemperatur $T_c = 103$ K entfernt, die Viskositätsdaten entsprechen nicht dem erwarteten Potenzgesetz. Bei Methanol hingegen erreichen die Relaxationszeiten unterhalb von $T = 180$ K noch die vorhergesagte Asymptotik. Während die Relaxationszeiten zu höheren Temperaturen hin einen flacheren Verlauf nehmen, lassen sich die Viskositätsdaten über den gesamten Temperaturbereich durch ein Potenzgesetz mit $T_c = 130$ K, $\lambda = 0.68$, $a = 0.335$ und $b = 0.674$ beschreiben.

5.2 Asymptoten der schnellen β -Relaxation

Im asymptotischen Bereich um T_c erwarten wir nach Gleichung (2.19) für die schnelle β -Relaxation ebenfalls ein Skalenverhalten. In der Frequenzdomäne wird diese Gleichung zu

$$\chi''(\nu) \simeq \chi_\sigma g_\lambda(\nu/\nu_\sigma). \quad (5.2)$$

Daraus erhält man analog zu Gleichung 2.22 und 2.23:

$$\nu_\sigma \propto |\sigma|^{1/2a} \quad (5.3)$$

und

$$\chi_\sigma \propto |\sigma|^{1/2}. \quad (5.4)$$

Da beide Alkohole ein ausgeprägtes Minimum der schnellen β -Relaxation zeigen, loten wir zunächst die Gültigkeit der Skalenfunktion aus. Im Fall von Ethanol stehen uns dabei 7 verschiedene Temperaturen, davon 3 unterhalb des Schmelzpunkts; und beim Methanol 6 Temperaturen, 2 von ihnen unterhalb des Schmelzpunkts, zur

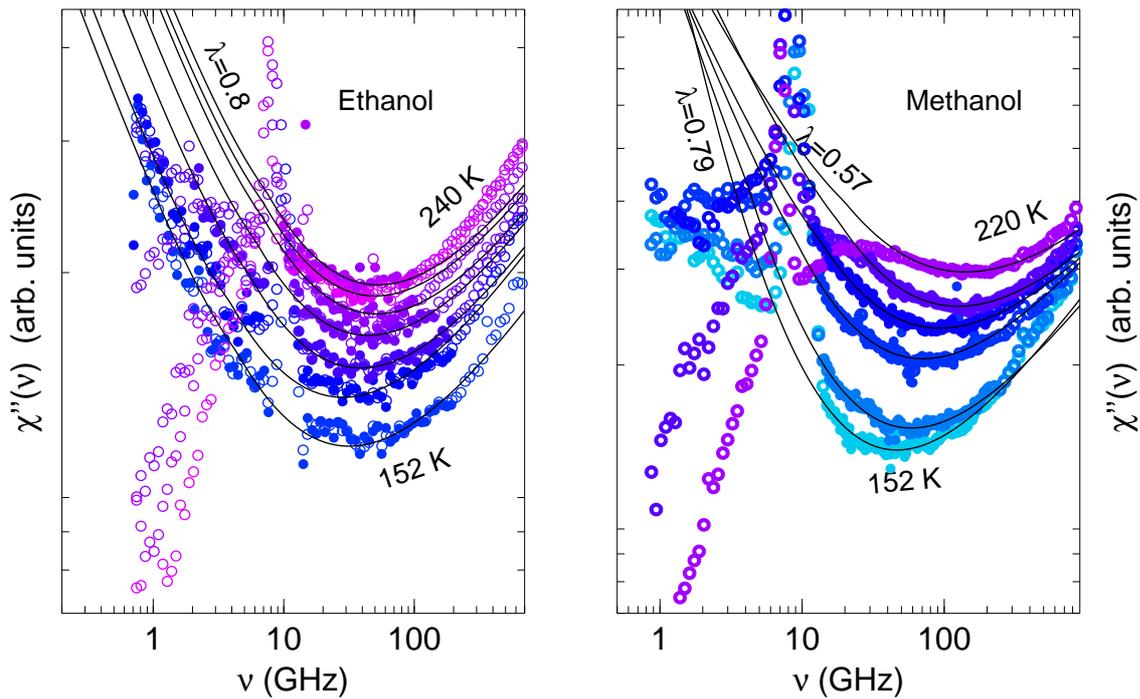


Abbildung 5.6: Ausschnitt aus den Daten im Bereich der schnellen β -Relaxation. Nur die ausgefüllt gezeichneten Datenpunkte wurden für Fits mit der Modenkopplungsasymptote $\chi_{\sigma} g_{\lambda}(\nu/\nu_{\sigma})$ verwendet. Bei der Skalenanalyse des Ethanol finden wir einen Exponentenparameter von $\lambda = 0.8$. Bei Methanol sind keine Fits mit einem konsistenten Exponentenparameter möglich.

Verfügung. Nach mehreren Iterationsschritten konvergiert der Exponentenparameter bei Ethanol zu $\lambda = 0.8$, die Daten lassen sich auch problemlos auf eine Meisterkurve reskalieren.

Es zeigt sich, dass die gefundene Asymptote um das Minimum und zu niedrigeren Frequenzen hin hervorragend an die Messdaten passt. Im Hochfrequenzflügel verlaufen die gemessenen Kurven jedoch steiler und werden durch einen kleineren Exponentenparameter von $\lambda = 0.7$ besser beschrieben. Wir verwenden hier zunächst die Asymptote, die im niederfrequenten Bereich besser passt, da der Hochfrequenzflügel noch durch mikroskopische Anregungen gestört werden kann. Trotzdem halten wir an dieser Stelle fest, dass der genaue Wert des Exponentenparameters wie in vielen Flüssigkeiten vom Fitbereich abhängt und durch die Asymptotik eines einzigen Datensatzes nicht präziser festgelegt werden kann.

Schwieriger ist die Behandlung des Methanol, dessen Suszeptibilitäten zwar ein Minimum im erwarteten Frequenz- und Temperaturbereich zeigen, sich jedoch nicht auf eine Skalenfunktion mit einem einheitlichen Exponentenparameter λ vereinigen lassen. Stattdessen scheint der Exponentenparameter mit steigender Temperatur anzuwachsen, d. h. das Minimum wird zunehmend flacher. Da der genaue Wert dieses Parameters auch hier empfindlich vom Fitbereich abhängt, der in diesem Fall nicht iterativ bestimmt werden kann, sind quantitative Aussagen über diese Größe in diesem Rahmen nicht möglich. Die zunehmende Abflachung des Minimums lässt jedoch darauf schließen, dass wir uns hier bereits in einem Temperaturbereich befin-

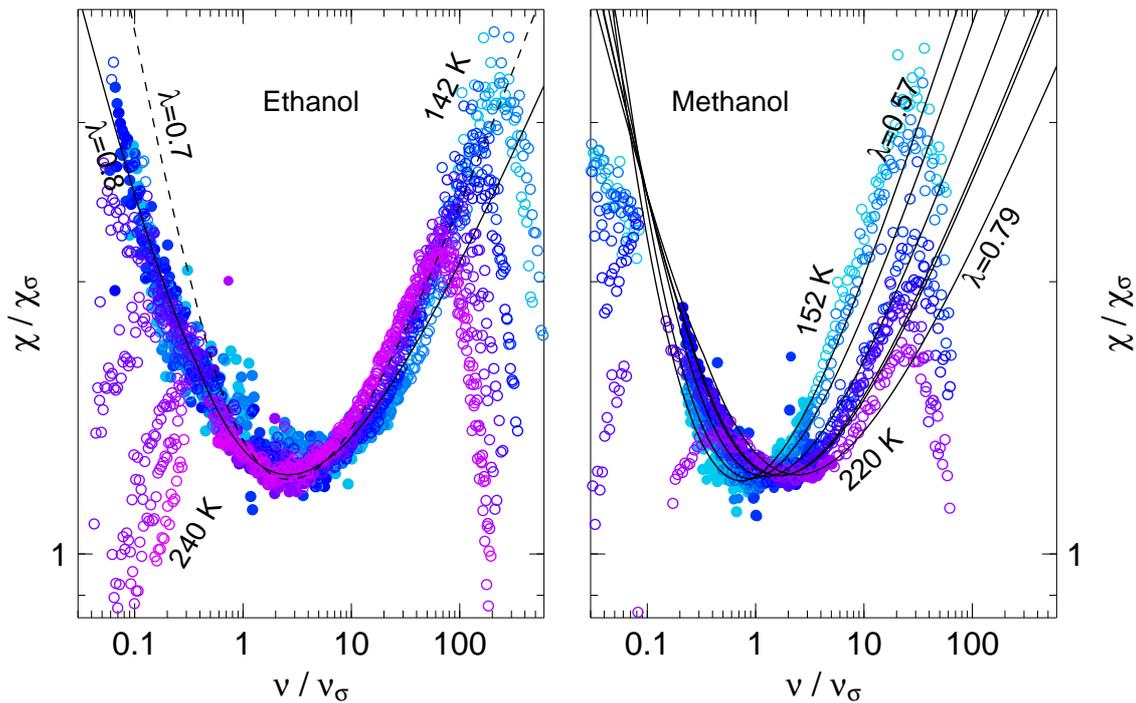


Abbildung 5.7: Links wurden die Daten aus Abb. 5.6, auf die charakteristische Amplitude χ_σ und Frequenz ν_σ der schnellen β -Relaxation reskaliert. Die durchgezogene Linie zeigt die zugehörige Modenkopplungsasymptote mit $\lambda = 0.8$. Die Methanol-Daten (rechts) lassen sich nicht auf eine Modenkopplungsasymptote skalieren. Jede einzelne der Kurven lässt sich mit einer Funktion $\chi_\sigma g_\lambda(\nu/\nu_\sigma)$ anpassen, man sieht jedoch deutlich dass die Steigung rechts und links des Minimums stark temperaturabhängig ist.

den, der zu weit oberhalb der Übergangstemperatur und deshalb oberhalb von dem der Gültigkeit der asymptotischen Gesetze liegt. Gleichzeitig ist das Minimum nur in einem sehr eingeschränkten Temperaturintervall überhaupt sichtbar, und bei den niedrigsten Temperaturen wird der Fitbereich zusätzlich durch das Ausschneiden der akustischen Moden eingeschränkt. In Abb. 5.7 ist jedoch deutlich zu sehen, dass der Hochfrequenzflügel der Minimums sogar noch stärker ansteigt als die gezeigte Asymptote mit dem kleinsten $\lambda = 0.57$, die den Niederfrequenzflügel und das Minimum selbst zutreffend beschreibt. Bei 220 K hingegen wird das Minimum durch die Asymptote mit $\lambda = 0.79$ gut beschrieben.

Möglicherweise sind dabei ähnliche Prozesse im Spiel wie im Fall von Glycerin, bei dem die Suszeptibilitäten zwar auf eine Meisterkurve skaliert werden können, jedoch so verzerrt sind, dass sie sich nicht durch eine Funktion $\chi_\sigma g_\lambda(\nu/\nu_\sigma)$ beschreiben lassen. Insgesamt legt Verhalten von Methanol den Schluss nahe, dass in dieser Substanz die reine Asymptotik zumindest mit Lichtstreuuntersuchungen nicht erreichbar ist.

Die Amplituden und charakteristischen Frequenzen aus den Fits an Ethanol sollten eine konsistente Extrapolation auf die Übergangstemperatur T_c erlauben. Wenn man den Exponentenparameter λ konstant hält, sind die Werte von χ_σ und ν_σ proportional zur Höhe und Position des Suszeptibilitätsminimums (Abb. 5.7). In Abb. 5.8

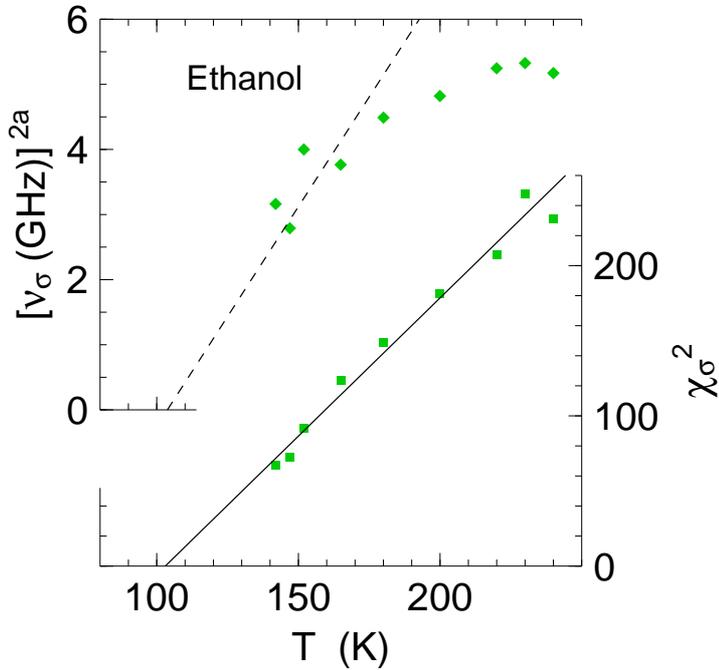
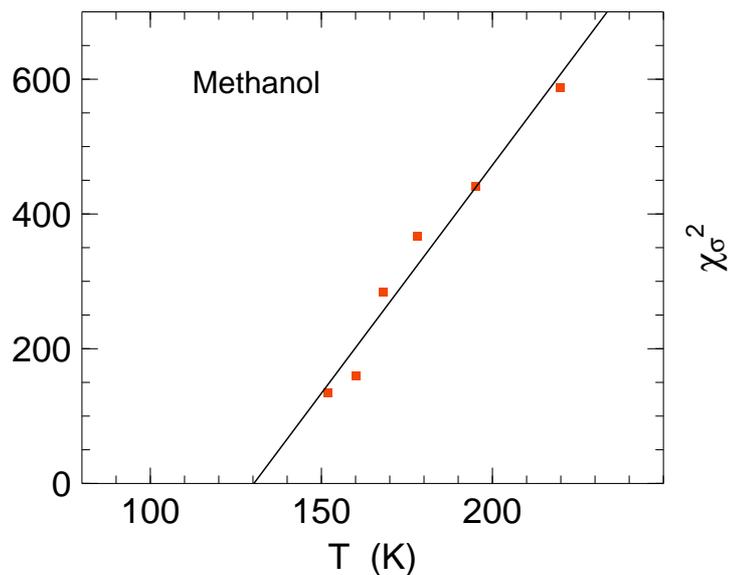


Abbildung 5.8: Die Amplitude und charakteristische Frequenz der schnellen β -Relaxation aus der Skalenanalyse mit $\lambda = 0.8$. Sie wurden wie bei n-Butyl-Benzol entsprechend den Vorhersagen der MCT (5.4,5.3) über der Temperatur aufgetragen. Die zugänglichen Temperaturen sind zu weit von der möglichen Übergangstemperatur, um genaue Zahlenwerte zu extrapolieren, man sieht jedoch, dass T_c auch hier etwas oberhalb von $T_g = 97 \text{ K}$ liegen sollte.

Abbildung 5.9: Die Amplitude, die aus den asymptotischen Modenkopplungsfits an Methanol gewonnen wurde, deutet auf eine Übergangstemperatur von ca. $T_c \approx 130 \text{ K}$ hin. Die charakteristischen Frequenzen erlauben keine Extrapolation auf eine Übergangstemperatur, da der Exponent a nicht aus den Fits bestimmt werden konnte.



tragen wir ν_σ^{2a} und χ_σ^2 über der Temperatur auf, wobei sich $a = 0.279$ aus dem Exponentenparameter $\lambda = 0.8$ errechnet. Die Amplituden folgen einem linearen Verlauf, der eine Abschätzung $T_c \approx 103$ K impliziert. Die Frequenzen sind zwar kompatibel mit dieser Übergangstemperatur, erlauben jedoch keine eigene Abschätzung. Problematisch ist vor allem, dass Ethanol nicht nahe genug an die geschätzte Temperatur heran unterkühlbar ist.

Im Fall von Methanol ist eine Auftragung der ν_σ^{2a} nicht sinnvoll, da a mit dem hier nicht bestimmbaren Exponentenparameter λ zusammenhängt. Wir betrachten deshalb lediglich das Verhalten von χ_σ^2 (Abb. 5.9), das sich linear auf eine grobe Abschätzung der Übergangstemperatur von $T_c \approx 130$ K extrapolieren lässt.

Eine Anpassung der Daten im Rahmen der Asymptotik der α -Relaxation nach Gl. (2.24) kann hier nicht durchgeführt werden: Die erwartete Übergangstemperatur T_c liegt für beide Substanzen zu tief unterhalb der Temperatur, bei der sich die strukturelle Relaxation in das erreichbare Frequenzintervall schiebt.

5.3 Schematische Modenkopplungstheorie

Für Ethanol und Methanol bietet sich die Analyse mit einem schematischen Modell der Modenkopplungstheorie an, weil wir hier die Datensätze in einem großen Temperaturintervall vorliegen haben, die nur teilweise im asymptotischen Bereich liegen. Die Daten werden auch bei tiefen Temperaturen nicht durch einen starken Bosonpeak verzerrt und können durch das F_{12} -Modell beschrieben werden, das in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt wurde. Dabei beschreiben wir die intrinsische Dynamik des Systems durch eine Korrelationsfunktion $\Phi(t)$ mit der Gedächtnisfunktion

$$m(t) = v_1 \Phi(t) + v_2 [\Phi(t)]^2.$$

Für die Anpassung der Messdaten verwenden wir den Korrelator $\Phi_s(t)$, der über die Gedächtnisfunktion

$$m_s(t) = v_s \Phi(t) \Phi_s(t)$$

an den ersten Korrelator $\Phi(t)$ an koppelt.

Über weite Temperaturbereiche erreichen wir dabei eine gute Fitqualität (Abb. 5.10), lediglich bei niedrigen Temperaturen kann der Bereich der schnellen β -Relaxation nicht optimal angepasst werden.

Um ein Übermaß an freien Parametern zu vermeiden, versuchen wir, einen Teil der mikroskopischen Fitparameter Ω , Ω_s , γ und γ_s bei einem konstanten Wert zu halten. In beiden Substanzen genügt es, Ω mit der Proben temperatur zu variieren, die festen Werte der anderen Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Auffällig ist dabei der in beiden Fällen sehr kleine Wert von γ , der deutlich von den in Benzol (Kapitel 7.2) gefundenen Parametern abweicht. Allerdings finden auch Götze und Voigtmann in ihren Fits an Propylenkarbonat [7] ebenfalls eine Dämpfung $\gamma = 0$.

Die verbleibende freie Frequenz Ω , die drei Kopplungsparameter v_1 , v_2 und v_s und eine Amplitude A , die die Fits auf die willkürlich gewählte Intensitätsskala anpasst, werden nach der Wahl geeigneter Startwerte frei variiert. Die Frequenz Ω sinkt für

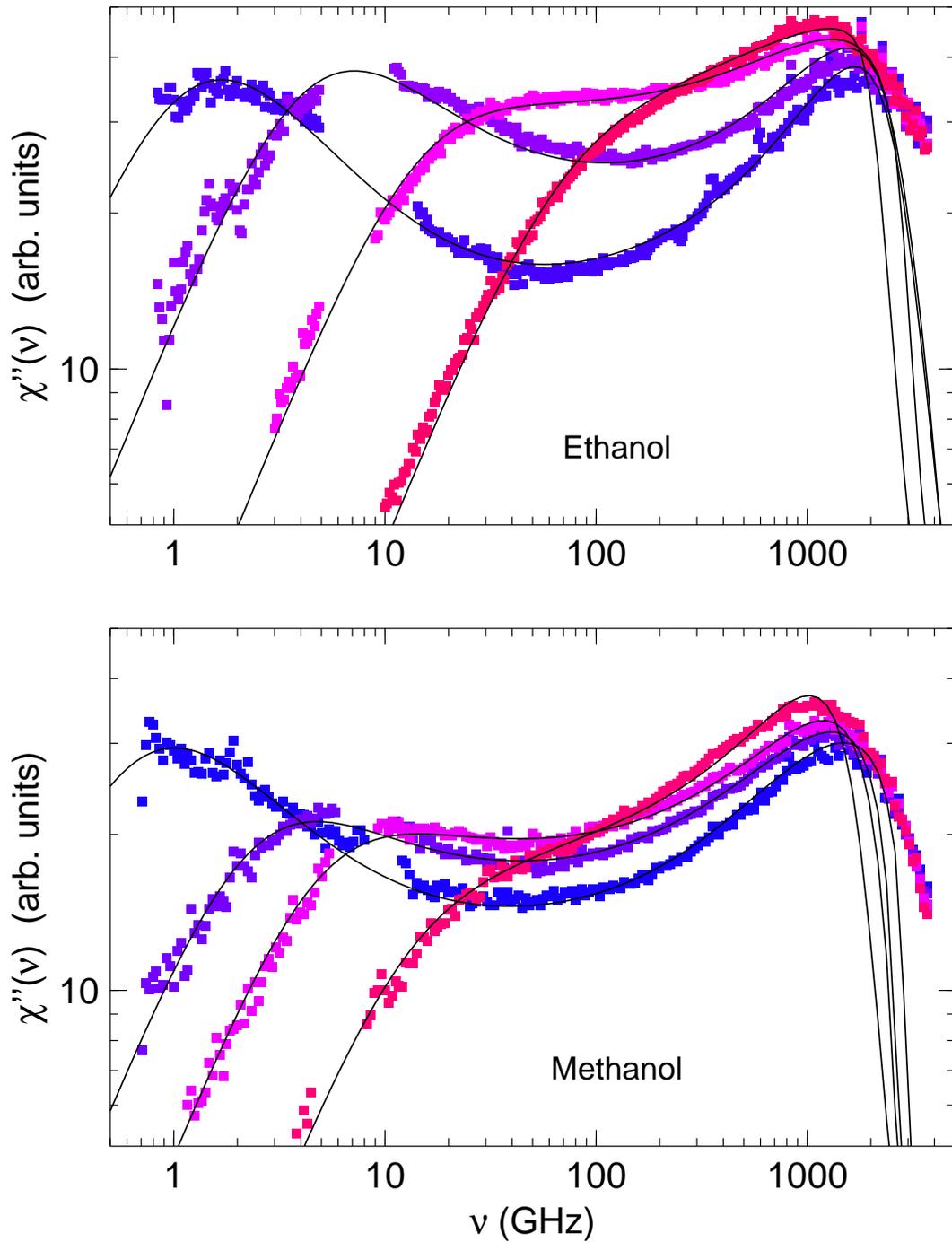


Abbildung 5.10: Fits an Ethanol und Methanol mit dem schematischen F_{12} -Modell der Modenkopplungstheorie, um die Abbildung übersichtlich zu halten werden für jede Substanz die Messdaten und Fitkurven bei 4 ausgewählte Temperaturen gezeigt.

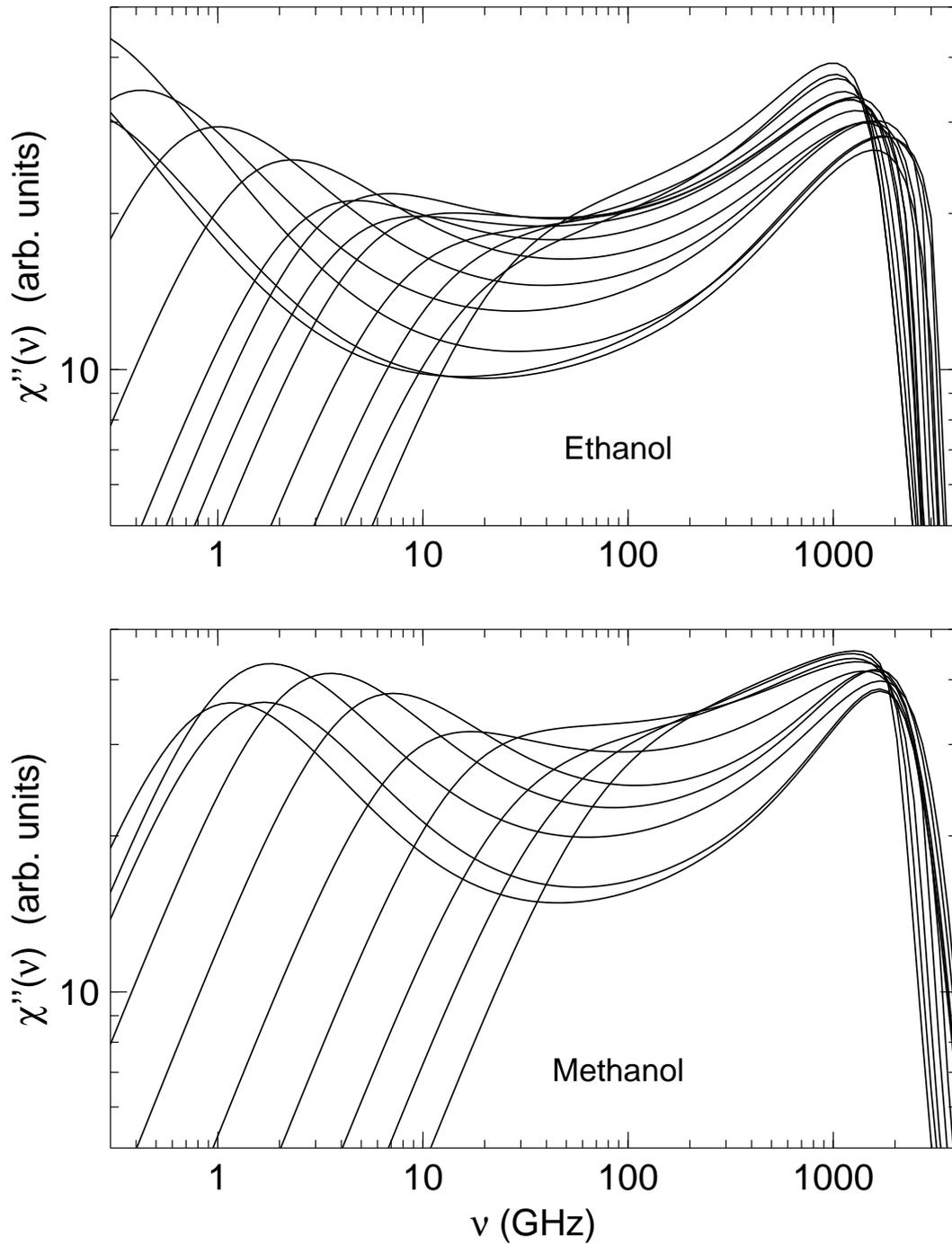


Abbildung 5.11: Die Anpassung mit dem schematischen F_{12} -Modell der Modenkopplungstheorie an Ethanol und Methanol wie in Abb. 5.10, hier jedoch für alle gemessenen Temperaturen und ohne die zugehörigen Messdaten.

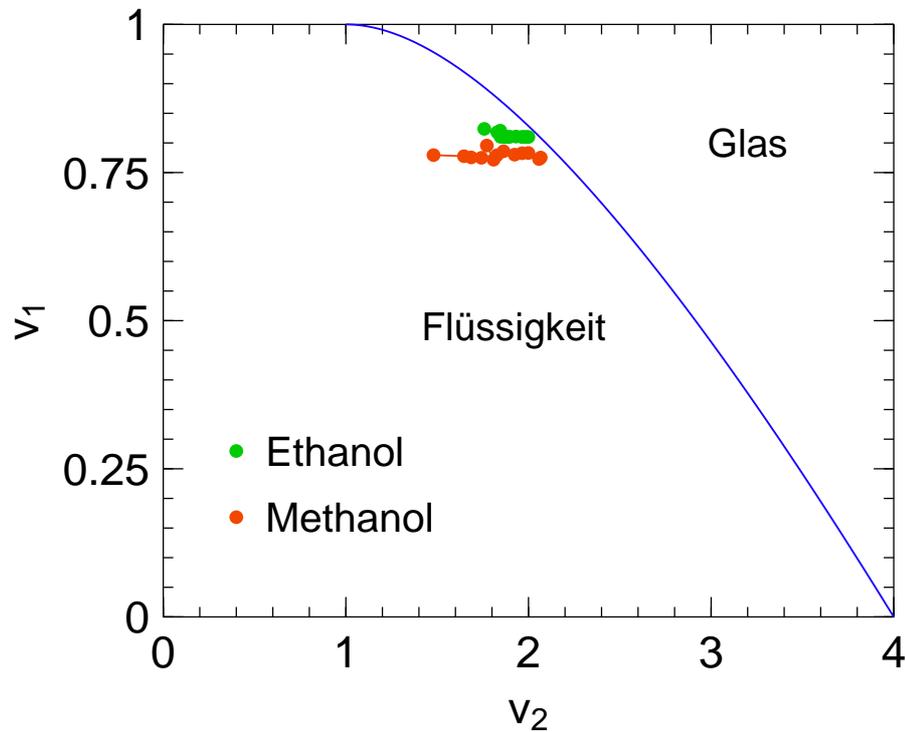


Abbildung 5.12: Die Modenkopplungsparameter v_1 und v_2 im Phasendiagramm des F_{12} -Modells aufgetragen. Die blaue Linie deutet einen idealen Flüssig-Glas-Übergang an. Für beide Flüssigkeiten nähern wir uns im untersuchten Temperaturbereich der Grenzlinie, erreichen jedoch nicht die Glasphase.

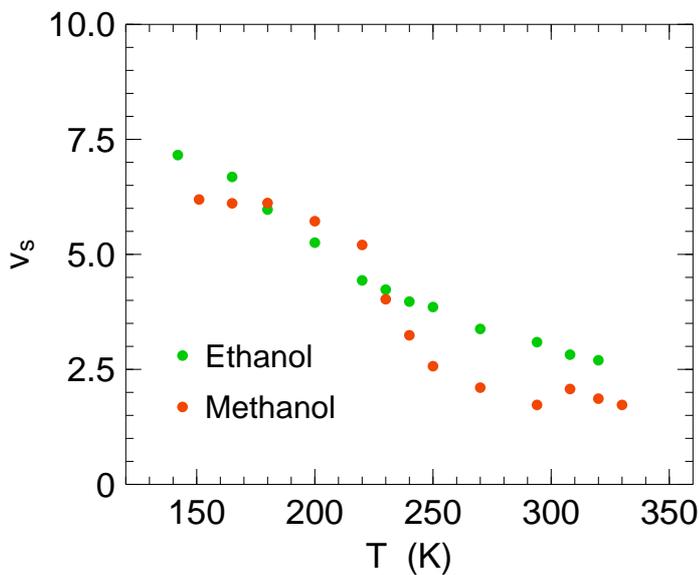


Abbildung 5.13: Temperaturabhängigkeit des Kopplungsparameters v_s aus den schematischen Modenkopplungsfits. In Übereinstimmung mit der Theorie finden wir für beiden Substanzen eine ähnliche, deutlich abfallende Kopplung mit steigender Temperatur.

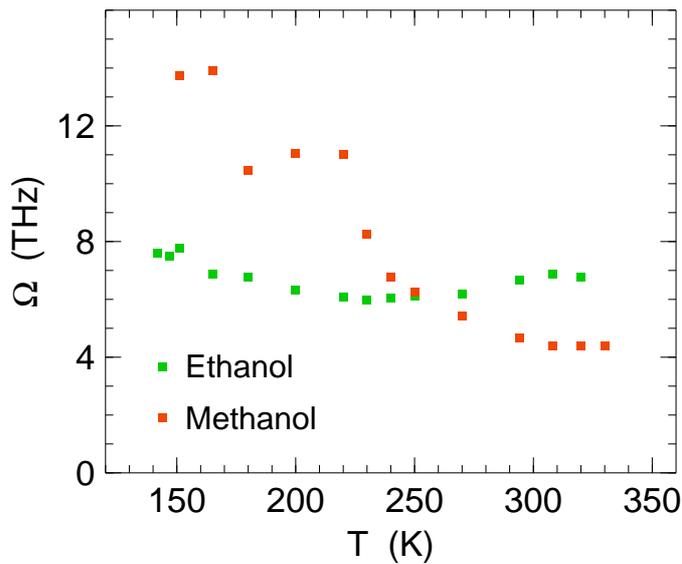


Abbildung 5.14: Bei den Fits an die Alkohole wurden lediglich die Ω als Frequenzparameter variiert, bei Ethanol ist die Temperaturabhängigkeit deutlich weniger ausgeprägt als bei Methanol.

Methanol mit steigender Temperatur deutlich ab, während wir bei Ethanol lediglich eine leichte Schwankung verzeichnen.

Alle drei Kopplungsparameter steigen mit sinkender Proben­temperatur an. Die Werte können für die beiden Substanzen nicht identisch gewählt werden, aber qualitativ finden wir eine weitgehende Übereinstimmung der Ethanol- und Methanol-Parameter.

Das Phasendiagramm der $v_1 - v_2$ -Ebene verdeutlicht, wie sich die Flüssigkeiten der idealen Glasübergangstemperatur nähern, ohne sie im gegebenen Temperaturintervall ganz zu erreichen. Der Verlauf der Kopplungskonstanten in diesem Phasendiagramm erlaubt Rückschlüsse auf den Exponentenparameter λ . Damit haben wir bei den Ethanol und Methanol die Möglichkeit, die asymptotischen Modenkopplungs­fits auf Konsistenz mit den Fits durch das schematische F_{12} -Modell zu prüfen. Qualita­tiv sehen wir, dass der Pfad der Ethanol-Kopplungskonstanten oberhalb von denen des Methanol liegt. Nachdem die Kurve durch

$$v_1^c = (2\lambda - 1)/\lambda^2 \quad (5.5)$$

$$v_2^c = 1/\lambda^2, \quad 1/2 \leq \lambda < 1. \quad (5.6)$$

parametrisiert wird, muss auch der Exponentenparameter von Ethanol der größere sein. Eine Extrapolation auf die Phasengrenze liefert einen Schnittpunkt bei $v_2 \approx 2.02$ für Ethanol und $v_2 \approx 2.19$ für Methanol. Dies führt auf die Exponentenparameter $\lambda = 0.70$ bzw. $\lambda = 0.68$.

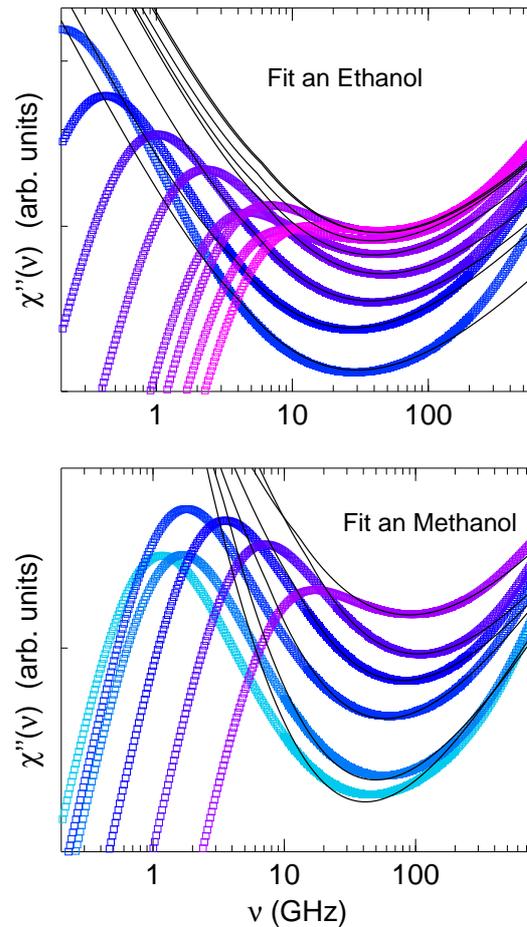
Im Fall von Ethanol wurde die Asymptote mit $\lambda = 0.70$ als gestrichelte Linie mit in Abb. 5.7 eingezeichnet. Man sieht, dass diese Asymptote im Niederfrequenzflügel wesentlich weniger gut an die skalierten Suszeptibilitäten passt, im Hochfrequenzflügel jedoch die Daten sehr viel besser beschreibt. Dies bestätigt, wie empfindlich ein aus dem asymptotischen Verhalten bestimmter Exponentenparameter vom gewählten Fitbereich abhängt und demonstriert, dass die aus den schematischen Fits gewonnene Funktion ebenfalls für die Messdaten gültig ist.

Im Fall von Methanol liegt die Asymptote mit $\lambda = 0.68$ zwischen den verschiedenen, im vorangegangenen Abschnitt angedeuteten möglichen asymptotischen Fitfunktio-

Material	Ω_s (THz)	γ (THz)	γ_s (THz)
Methanol	5,97	0,63	4,40
Ethanol	4,65	0	2,07

Tabelle 5.2: Die Frequenz Ω_s sowie die beiden Dämpfungen wurden bei den schematischen Modenkopplungsfits jeweils für alle Temperaturen konstant gehalten.

Abbildung 5.15: In dieser Abbildung zeigen die farbigen Symbole keine experimentellen Daten, sondern Anpassungen an Ethanol mit dem schematischen F_{12} -Modell der Modenkopplungstheorie. Das schematische Modell liefert für Ethanol einen Exponentenparameter $\lambda = 0.7$, ist jedoch auch kompatibel mit den Asymptoten der schnellen beta-Relaxation mit $\lambda = 0.8$ (durchgezogene Linien). Auch beim Methanol lassen sich die mit dem F_{12} -Modell parametrisierten Messdaten (farbige Datenpunkte) durch Asymptoten der schnellen β -Relaxation, mit den gleichen Exponentenparametern wie in Abb. 5.6 (durchgezogene Linien) anpassen.



nen. Wir können also davon ausgehen, dass der relevante Temperaturbereich im dort gewählten Intervall zwischen 152 und 220 K lokalisiert werden kann, jedoch zu eingeschränkt für eine iterative Skalenanalyse ist.

Schließlich lässt sich unabhängig von der Qualität der Messdaten demonstrieren, wie die im asymptotischen Bereich bestimmten Fitfunktionen mit dem schematischen Modenkopplungsmodell übereinstimmen: In Abb. 5.15 tragen wir das schematische Modell als Datenpunkte auf und zeigen die in Anlehnung an die experimentellen Daten bestimmten Funktionen $g_\lambda(\nu/\nu_\sigma)$ mit den gleichen λ wie in Abb. 5.7 und 5.6. Wir finden gute Übereinstimmung, mit Ausnahme der beiden niedrigsten Temperaturen in Methanol, wo bereits die Anpassung der schematischen Fits an die Messdaten nicht perfekt gelöst werden konnte.

5.4 Zusammenfassung

Beide Alkohole zeigen eine charakteristisch gestreckte α -Relaxation, die durch eine gestreckte Exponentialfunktion mit dem einheitlichen Streckungsexponenten β_K beschrieben werden kann. Der Zeit-Temperatur-Verschiebungssatz gilt für alle Temperaturen, bei denen die Relaxation das von uns erfasste Frequenzfenster zwischen 0.6 GHz und 4 THz fällt, also bis hinauf zum Siedepunkt. Die mittleren Relaxationszeiten $\langle\tau\rangle$ erstrecken sich in beiden Fällen über gut 2 Dekaden und folgen nur bedingt dem Verlauf der Viskosität η . Die Stokes-Einstein-Beziehung, aus der ein Verhalten $\langle\tau\rangle \propto (\eta/T)$ folgt, liefert eine etwas bessere Übereinstimmung. Im Ethanol wird die von der Modenkopplungstheorie vorhergesagte Asymptotik der α -Relaxation nicht erreicht, im Methanol lassen sich die Relaxationszeiten bei Temperaturen unterhalb von $T = 180$ K und die Viskositätsdaten im gesamten Temperaturbereich jedoch gut durch das entsprechende Potenzgesetz anpassen.

Insgesamt sind Suszeptibilitäten beider Substanzen in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Modenkopplungstheorie. Ethanol zeigt jedoch im Bereich der schnellen β -Relaxation ein Skalenverhalten, das wir mit der Modenkopplungsasymptote $\chi_\sigma g_\lambda(\nu/\nu_\sigma)$ mit $\lambda = 0.8$ beschreiben können. Im Methanol wird der asymptotische Bereich dieser schnellen Relaxation nicht erreicht, in dieser Substanz können wir jedoch das für die α -Relaxation vorhergesagte Potenzgesetz in den Viskositäten und für niedrige Temperaturen auch in den Relaxationszeiten beobachten.

Darüberhinaus können beide Alkohole durch ein sehr einfaches, schematisches Modenkopplungsmodell angepasst werden, das die Bewegungsgleichungen numerisch behandelt und keine asymptotischen Entwicklungen voraussetzt. Alle Parameter zeigen dabei eine glatte, physikalisch sinnvolle Temperaturabhängigkeit. Sie weichen in den beiden Substanzen nur geringfügig voneinander ab.

Im Phasendiagramm 5.12 wird deutlich, wie sich die beiden Flüssigkeiten einem Glasübergang nähern. Dieses Modell liefert für Ethanol einen kleineren Exponentenparameter $\lambda = 0.7$, ist jedoch kompatibel mit den vorher gefundenen asymptotischen Lösungen. Für Methanol kann der Exponentenparameter $\lambda = 0.68$ aus den Anpassungen durch das schematische Modell bestimmt werden, obwohl die Asymptotik im Bereich der schnellen β -Relaxation bei dieser Substanz nicht hinreichend ausgeprägt ist.

Kapitel 6

Bekannte Glasbildner: Salol und Propylenkarbonat

In Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Prof. E. Rößler in Bayreuth und Prof. H. Z. Cummins am City College New York, New York in den USA vergleichen wir hier zunächst die instrumentellen Voraussetzungen in der quasielastischen Lichtstreuung. Dafür werden die bekannten glasbildenden Substanzen Salol und Propylenkarbonat verwendet. Im Anschluss daran führen wir vor, wie sich die Brillouinspektren von Propylenkarbonat hinsichtlich der strukturellen Relaxation interpretieren lassen. Der letzte Abschnitt befasst sich mit einem Neutronenstreuexperiment, ebenfalls an Propylenkarbonat, bei dem der Einfluss der Methyl-Seitengruppe durch gezieltes Deuterieren des Moleküls sichtbar gemacht wird.

6.1 Instrumentenvergleiche am Beispiel von Salol

Zur Überprüfung der Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit unserer Lichtstreudaten haben wir einen Instrumentenvergleich mit der Arbeitsgruppe von Prof. E. Rößler, Universität Bayreuth, durchgeführt. Dort wird ein mit unserer Ausgangsversion fast baugleiches sechs-Passagen-Tandem-Interferometer, das ebenfalls für Messungen an glasbildenden Substanzen eingesetzt wird, betrieben.

Für die Vergleichsmessungen verwenden wir Salicylsäure-Phenylester (Salol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$), einen bekannten und bereits umfassend untersuchten [34, 69, 70, 71] Glasbildner, der sich aus diesem Grund gut als Referenzsubstanz eignet. Um Unterschiede in der Reinheit und Vorgeschichte der Probe auszuschließen, haben wir alle Messungen an derselben, von der Arbeitsgruppe in Bayreuth präparierten Probe durchgeführt.

Die kalorimetrische Glasübergangstemperatur von Salol liegt bei $T_g = 218$ K, der Schmelzpunkt bei $T_m = 315$ K. Cummins et al. haben im Rahmen einer um Hoppingprozesse erweiterten Modenkopplungstheorie eine Übergangstemperatur $T_c = 250$ K und einen Exponentenparameter $\lambda = 0.73$ ermittelt [69], eine ältere Studie, die die idealisierte MCT nutzt [70], lieferte $T_c = 256$ K und $\lambda = 0.70$.

Eine detaillierte Auswertung unserer Spektren entfällt, da Salol bereits ausführlich

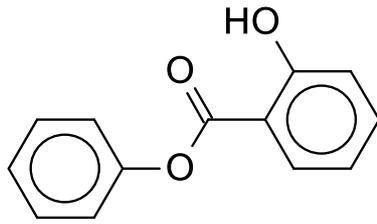


Abbildung 6.1: Die chemische Struktur von Salol.

studiert wurde [34, 69, 71, 75]. Es sei an dieser Stelle kurz erwähnt, dass die in [69] gefundene Asymptote mit $\lambda = 0.73$ problemlos an beide Datensätze bei 257 K passt, was allerdings bei einer einzigen Temperatur wenig Aussagekraft hat. Die Messung bei 247 K liegt unterhalb der kritischen Temperatur und diejenige bei 320 K oberhalb des asymptotischen Regime, so dass beide für eine Modenkopplungsauswertung nicht herangezogen werden können.

Für den Vergleich der beiden Apparaturen haben wir drei Probertemperaturen ausgewählt, die knapp unterhalb von T_c (247 K), knapp oberhalb von T_c (257 K) und knapp oberhalb des Schmelzpunkts von T_m (320 K) liegen. Wir messen depolarisierte Spektren, wie wir sie für unsere Modenkopplungsanalysen verwenden. In Garching wurden die Messungen unter einem Streuwinkel von 172° bei Spiegelabständen von 0.6 mm, 2.0 mm und 10.0 mm im Tandem-Interferometer durchgeführt. In Bayreuth wurden ein Streuwinkel von 180° (exakte Rückstreuung) eingestellt und Spiegelabstände von 0.2 mm, 0.5 mm, 2.0 mm und 10.0 mm verwendet; die Streuoptiken vor den beiden Interferometern weisen leichte Abweichungen auf. Da in Garching zusätzlich das Gittermonochromatorsystem zur Verfügung steht, werden dort in Allgemeinen keine Spektren am Interferometer bei Spiegelabständen unterhalb von 0.6 mm aufgenommen. Nach Durchführung des Vergleichs schien es jedoch nicht lohnend, noch weitere Messungen bei höheren Frequenzen an dem Gitterspektrometer durchzuführen.

Abb. 6.2 zeigt die Messdaten, die wir an den beiden Spektrometern bei den drei ausgewählten Temperaturen aufgenommen haben. Da eine absolute Intensitätsskala fehlt, wurden die Daten so skaliert, dass sie oberhalb von 100 GHz aufeinanderfallen.

Wir finden einen global übereinstimmenden Temperatur- und Frequenzverlauf, die Spektren bei der höchsten Temperatur liegen im Rahmen der Messungenauigkeit exakt aufeinander. Die Spektren bei 257 K fallen ebenfalls gut zusammen, hier macht sich jedoch am niederfrequenten Rand des Spektrums bereits bemerkbar, was bei 247 K deutlich zu sehen ist: Im Detail der spektralen Linienformen beobachten wir Abweichungen bei niedrigen Frequenzen und Temperaturen, also gerade dort, wo die Intensität sehr gering ausfällt.

Ein wesentlicher Faktor, der berücksichtigt werden muss, ist die Kalibration der Kryostatsysteme; leichte Abweichungen in der Probertemperatur sollten in diesem Fall zu einer relativen Verschiebung der beobachteten Minima und bei der hohen Temperatur auch zur Verschiebung der strukturellen Relaxation führen. Da die Daten jedoch bei 320 und 257 K gut aufeinander passen, und beiden Kryostaten konsistente Temperaturreihen fahren können, ist es unwahrscheinlich, dass die Abweichung in der Temperatur bei den 247 K-Messungen wesentlich größer als bei den beiden anderen Messungen ist. Betrachtet man den Unterschied im Niederfrequenzbereich der beiden Datensätze bei nominell 247 K, so ist der Abstand der beiden Spektren

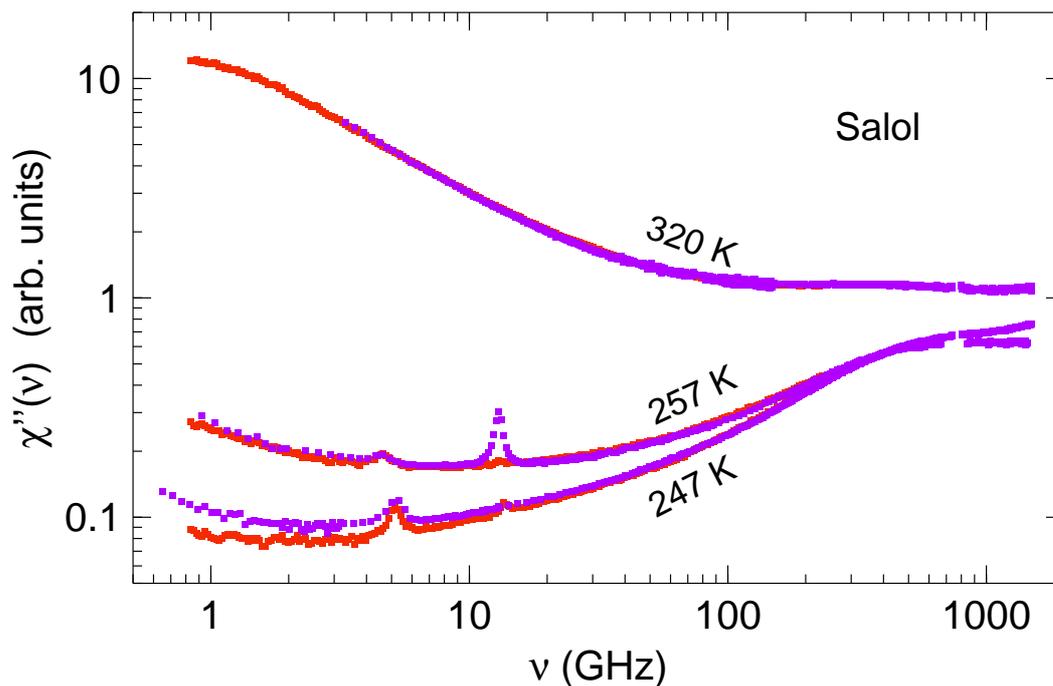


Abbildung 6.2: Messdaten, aufgenommen an den Fabry-Pérot-Interferometern in Bayreuth und Garching an derselben Salol-Probe bei 3 Temperaturen: 247, 257 und 320 K. Der Garchinger Datensatz wird durch rote, der Bayreuther durch violette Symbole dargestellt. Mit Ausnahme des Niederfrequenzbereichs bei tiefen Temperaturen fallen die Daten zusammen.

nur etwa 0.13 mal so groß wie der zu den Spektren bei 257 K. Daraus kann man den Temperaturabstand auf etwa 1.3 K abschätzen, was durchaus im Rahmen der bei solchen Messungen möglichen Messfehler liegt. Dazu können sowohl einfache Kalibrationsfehler der Thermometer beitragen, wie auch ein Aufheizen des untersuchten Volumenelements innerhalb der Probe durch die Einwirkung des Lasers. Ein Aufheizen durch den Laser kann weiterhin von der Laserleistung, Brennweite und Genauigkeit der Fokussierung abhängen, so dass die Bedingungen an verschiedenen experimentellen Aufbauten leicht voneinander abweichen können.

Der Temperatureffekt wirkt sich stärker bei tiefen Temperaturen aus, weil man dabei beobachtet, wie sich die α -Relaxation aus dem Frequenzfenster schiebt.

Eine weitere mögliche Ursache sind Ungenauigkeiten in der Normierung und Untergrundsubtraktion, die gerade bei geringen Intensitäten zu dieser Art von Verzerrungen der Spektralform führen können. Eine Neumessung der Untergrundstrahlung aus diesem Anlass hat bereits erheblich zur Verbesserung der Spektren beigetragen, Abb. 6.2 zeigt bereits die Spektren mit der verbesserten Untergrundsubtraktion. Alle anderen in dieser Arbeit vorgestellten Daten wurden mit dem neu bestimmten Untergrund ausgewertet.

Man muss deshalb davon ausgehen, dass bei Zählraten unterhalb von 0.1 cts/Sekunde am unteren Ende der erreichbaren Frequenzauflösung die Leistungsfähigkeit der verfügbaren Spektrometer maximal ausgereizt ist. Für die meisten organischen Glasbildner ist dies ausreichend; für Substanzen bei denen dieser dynamische Bereich

relevant ist sollten die Ergebnisse zusätzlich mit einer anderen Messmethode verifiziert werden.

Insgesamt hat sich bei den Vergleichsmessungen an Salol gezeigt, dass die beiden beteiligten Spektrometer zuverlässige Messungen ermöglichen. Die gemessenen Spektren sind praktisch unabhängig von den geringfügigen Unterschieden zwischen den experimentellen Aufbauten, vom Experimentator und von der genauen Streugeometrie. Wir beobachten lediglich geringe Abweichungen, die wir auf Schwierigkeiten bei der Untergrundsubtraktion und der Kalibration der Kryostatsysteme zurückführen, jedoch keine schwerwiegenden Artefakte, die die Auswertung der Spektren in Frage stellen könnte.

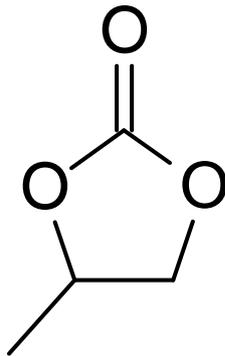


Abbildung 6.3: Die chemische Struktur von Propylenkarbonat.

6.2 Messungen an Propylenkarbonat

Propylenkarbonat (PC, 4-methyl-1,3-dioxolan-2-on, $C_4O_3H_6$) ist ein fragiler Glasbildner mit $T_g = 160$ K, und $T_m = 222$ K von relativ geringem Molekulargewicht ($M = 102.1$). An PC sind im Rahmen dieser Arbeit zwei Experimente durchgeführt worden, die nicht direkt miteinander im Zusammenhang stehen: Zum einen eine umfangreiche Analyse von Brillouin-Lichtstreuenspektren, anhand der exemplarisch demonstriert werden soll, inwieweit diese Messmethode Aufschluss über die Dynamik glasbildender Substanzen gibt. Diese Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Herman Z. Cummins am City College New York, New York in den USA durchgeführt. Dies bot gleichzeitig Gelegenheit, das dort betriebene Tandem-Interferometer mit dem Gerät in Garching zu vergleichen. Diese Ergebnisse sind in [48] zusammengefasst.

Eine zweites Experiment befasst sich mit Neutronenstreuung an normalem und an teildeutertem Propylenkarbonat. Bereits früher durchgeführten Vergleichsmessungen [76] mit unterschiedlichen Messmethoden hatten die Frage aufgeworfen, wie stark die Bewegung der Methyl-Seitengruppe die gemessenen Spektren beeinflusst. Wir haben deshalb diese Seitengruppe deuteriert und dieses System dem nicht deuterierten Molekül gegenübergestellt.

6.2.1 Brillouin-Streuung am Propylenkarbonat

Die in den anderen Kapiteln dieser Arbeit vorgestellten Lichtstreuenspektren wurden alle in depolarisierter Rückstreuung gemessen. Bei der Aufnahme der Daten waren wir bemüht, Streuung an longitudinalen Schallwellen soweit möglich zu unterdrücken, was jedoch im Experiment selten vollständig gelingt. Bei der Auswertung der Alkohole und n-Butyl-Benzol wurde die Auswertung deshalb durchgeführt, nachdem die entsprechenden Linien aus den Spektren ausgeschnitten wurden; im Fall von Benzol haben wir die polarisierten Spektren zusätzlich gemessen und die Brillouinlinien von den depolarisierten Spektren abgezogen.

Bei hohen Temperaturen liegen die Brillouinlinien bei Frequenzen, die deutlich kleiner sind als die der strukturellen Relaxation. In diesem Fall kann man aus der Form dieser Linien keine weiteren Informationen über die Dynamik in der Flüssigkeit gewinnen. An dieser Stelle nutzen wir aus *polarisierter* Lichtstreuung gewonnene

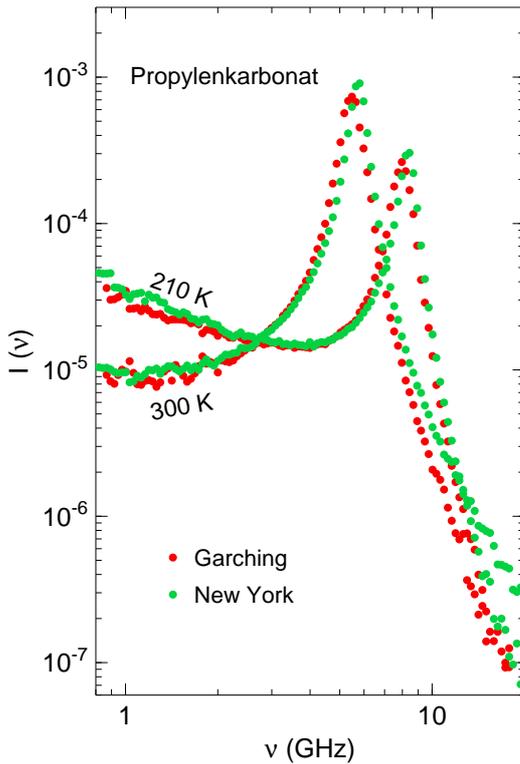


Abbildung 6.4: In Garching und in New York gemessene Brillouinspektren $I_{iso}(\omega)$ von Propylenkarbonat; aufgenommen mit verschiedenen Proben an verschiedenen Fabry-Pérot-Interferometern, und mit unterschiedlichen Kombinationen von Spiegelabständen. Beide Spektren sind aus jeweils 3 Messungen mit unterschiedlichem Spiegelabstand in 90° VV Geometrie zusammengesetzt, davon wurde der $I_{ani}(\omega)$ -Anteil durch Subtraktion eines entsprechenden depolarisierten Spektrums eliminiert.

Daten, um damit bisherige Erkenntnisse über die Dynamik in der glasbildenden Flüssigkeit Propylenkarbonat zu vervollständigen:

Die Entwicklung der Brillouinspektren mit der Temperatur spiegelt im entsprechenden Frequenzbereich die Wechselwirkung der longitudinalen Schallwellen mit der Dynamik in der Probe wieder. Während man die Flüssigkeit aus der normalflüssigen Phase bis unter die Glasübergangstemperatur T_g abkühlt, steigt die Breite der Brillouinlinie $\Delta\omega_B$ zunächst an, erreicht dann einen Maximalwert und sinkt wieder ab. Gleichzeitig schiebt sich die Position der Linie monoton zu höheren Frequenzen. Die stärkste Verschiebung beobachtet man in dem Bereich, in dem $\Delta\omega_B$ maximal ist. An dieser Stelle entspricht die Frequenz gerade der Zeitskala der strukturellen Relaxation, es gilt demnach $\omega_B\tau_\alpha \approx 1$.

Die Experimente wurden in New York für den relevanten Temperaturbereich zwischen 140 und 350 K, und parallel dazu in Garching für ausgewählte Temperaturen durchgeführt. Vorläufige Messungen und Auswertungen finden sich in [77], ein Teil der dort gezeigten garchinger Messungen sind mit besserer Datenqualität wiederholt worden. Wir finden eine gute Übereinstimmung unserer Messdaten von zwei verschiedenen Proben, die an verschiedenen Fabry-Pérot-Interferometern mit jeweils unterschiedlichen Kombinationen von Spiegelabständen aufgenommen wurden. Eine geringe Abweichung in der Position der Brillouinpeaks beobachten wir dennoch; sie ist vermutlich durch leicht unterschiedliche Proben temperaturen bedingt und liegt im Rahmen der Ungenauigkeit in der absoluten Temperatureichung von etwa 1-2 K. Das entspricht den Beobachtungen, die wir auch bei den Salolspektren im vorangegangenen Abschnitt gemacht haben.

Für die glasbildende Substanz Propylenkarbonat konnten wir auf einen großen Datensatz aus anderen Messmethoden zurückgreifen [7, 54, 76], um die Aussagekraft

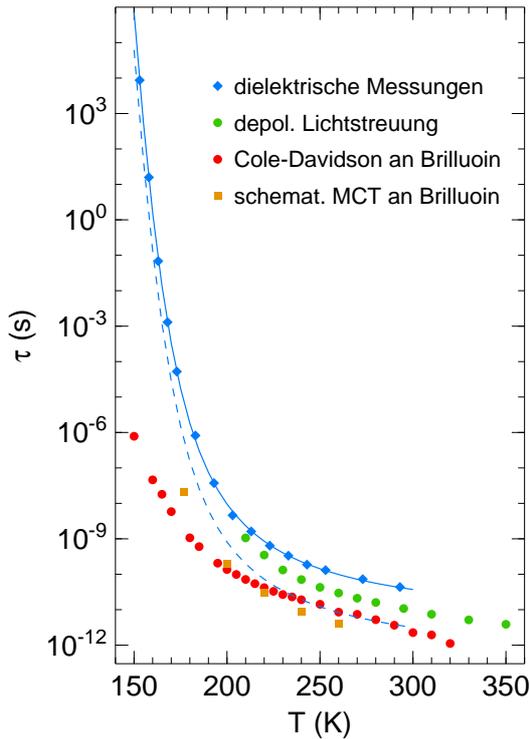


Abbildung 6.5: Relaxationszeiten für die strukturelle Relaxation in Propylenkarbonat aus dielektrischen Messungen [78], depolarisierter Lichtstreuung [54], Brillouinstreuung und Anpassung durch die Cole-Davidson-Funktion bzw. aus dem F_{12} -Modell der Modenkopplungstheorie [48]. Die Anpassung an die Relaxationszeiten der dielektrischen Messungen [78] (blaue durchgezogene Linie) wurde um einen Faktor 0.85 verschoben, um den Verlauf mit den Relaxationzeiten aus der Brillouinstreuung zu vergleichen (gestrichelte blaue Linie).

der Brillouinspektren zu testen. Dabei lag ein Schwerpunkt auf der Überprüfung der α -Relaxationszeiten, für die mit unterschiedlichen experimentellen und theoretischen Ansätzen sehr verschiedene Ergebnisse erzielt wurden; außerdem haben wir zwei empirische Modelle und einen schematischen Modenkopplungsansatz direkt gegenübergestellt, um ihre Aussagekraft im Bezug auf Brillouin-Messungen zu testen.

Die α -Relaxation wurde zunächst mit einem Cole-Davidson-Ansatz entsprechend Gleichung (2.5) untersucht, der im zweiten Schritt zu einem Hybrid-Modell wie in Gl. (3.36) erweitert wurde. Im Anschluss daran wurde das schematische F_{12} -Modell der Modenkopplungstheorie, das in diesem Fall noch um einen Hoppingterm für den Tieftemperaturbereich erweitert war, auf die Brillouinspektren angewandt.

Der Cole-Davidson-Ansatz

Wir beschreiben die Spektren $I_{iso}(\omega)$, wie in Abschnitt 3.3.5 erklärt wurde, als Funktion der laplacetransformierten Gedächtnisfunktion $m(\omega) = m'(\omega) + im''(\omega)$. Das gemessene Streugesetz nimmt die Form

$$I_{iso}(\omega) = \frac{I_0[\gamma_0 + m''(\omega)]}{[\omega^2 - \omega_0^2 + \omega m'(\omega)]^2 + [\omega \gamma_0 + \omega m''(\omega)]^2} \quad (6.1)$$

an, wobei der Realteil $m'(\omega)$ die Peakfrequenz beschreibt und der Imaginärteil $im''(\omega)$ der Dämpfung entspricht und deshalb für die Anpassung der Linienbreite verwendet wird. Beide sind über die Kramers-Kronig-Relationen verknüpft.

Im Idealfall sollte man aus den Spektren $I_{iso}(\omega)$ direkt Real- und Imaginärteil der Gedächtnisfunktion bestimmen können. In der Praxis ist allerdings der Spektralbereich, auf dem die Brillouinlinien die Spektren dominieren, zu stark eingegrenzt;

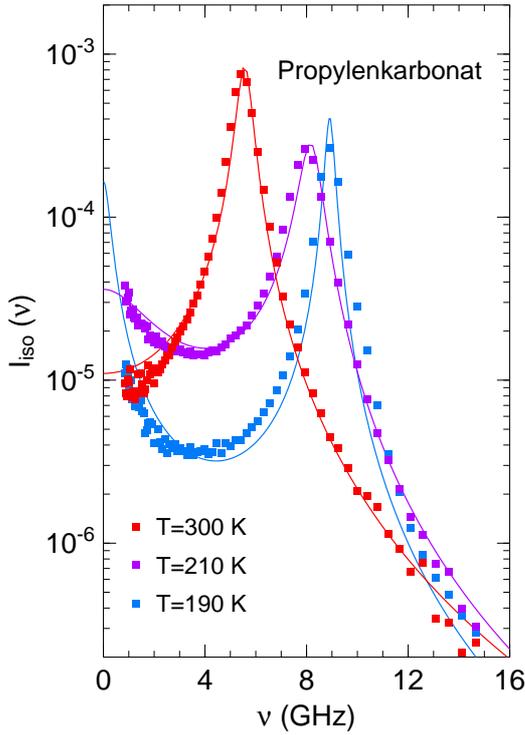


Abbildung 6.6: Cole-Davidson-Fits an die in Garching gemessenen $I_{iso}(\omega)$ Spektren bei 190 K, 210 K und 300 K.

dazu kommt, dass die Spektralform nicht ausreichend empfindlich ist auf die genaue Form von $m(\omega)$. Deshalb nimmt man auch hier eine parametrisierte Form für $m(\omega)$ an und optimiert die Parameter durch Anpassung an die gemessenen Daten.

Wie auch bei den depolarisiert gemessenen Spektren verwenden wir als einfaches empirisches Modell eine Cole-Davidson-Funktion

$$m_{CD}(\omega) = (\Delta^2/\omega)[(1 - i\omega\tau)^{-\beta_{CD}} - 1]. \quad (6.2)$$

In der Kopplungskonstante Δ^2 ist die Kopplung an die Lichtstreuung enthalten, sie muss so angepasst werden dass der Realteil $m'(\omega)$ den richtigen Wert für die Peakfrequenz liefert. Über die Relaxationszeit τ wird die richtige Linienbreite eingestellt.

Da alle Parameter stark gekoppelt sind, ist es nicht erstrebenswert, möglichst gute Fits an die Daten zu erzielen und dabei alle Parameter frei zu lassen. Das ist auch nicht erforderlich, da Propylenkarbonat bereits umfassend untersucht ist und wir auf andere Auswertungen zurückgreifen können. Wir halten deshalb den Streckungsexponenten bei $\beta = 0.68$ fest, dieser Wert wurde bei der Auswertung depolarisierter Rückstreuungsspektren von PC von Du et al. gefunden [54].

Die Oszillatorfrequenz $\omega_0(T)$ kann aus dem Niederfrequenz-Grenzfall der Schallgeschwindigkeit c_0 über $\omega_0 = c_0 q$ abgeschätzt werden. Wir verwenden Daten aus Ultraschallexperimenten, die ebenfalls in [54] veröffentlicht sind. Die geeignetste Abhängigkeit ist das Polynom

$$\omega_0(T) = 13.211 - (3.291 \cdot 10^{-2})T + (2.6973 \cdot 10^{-5})T^2.$$

Der Term $\gamma_0(T)$ beschreibt die Dämpfung der Schallwellen durch anharmonische Prozesse, die zusätzlich zur strukturellen Relaxation auftreten. Diese Dämpfung

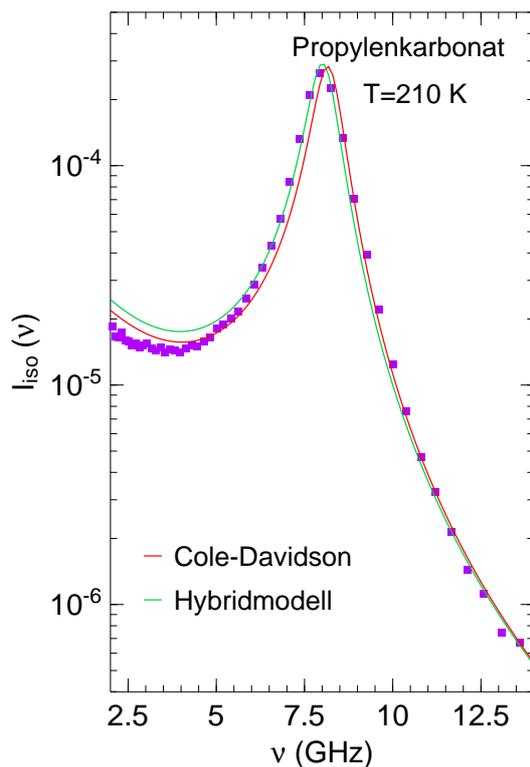


Abbildung 6.7: Anpassung an die in Garching gemessenen $I_{iso}(\omega)$ Spektren bei 210 K mit der Cole-Davidson-Funktion (rot) und mit dem Hybridmodell (grün).

steigt häufig mit der Temperatur an; wir wählen sie als lineare Funktion $\gamma_0(T) = T/1000$, um nicht zu viele freie Fitparameter einzuführen. Die Linienbreite Δ^2 ist an die Relaxationszeit τ gekoppelt, insgesamt gilt für die Halbwertsbreite des Brillouinpeak $\Delta\omega_B = \gamma_0 + \Delta^2\tau\beta$. Unterhalb von $T = 235$ K musste Δ^2 als freier Fitparameter behandelt werden, oberhalb wurde $\Delta^2 = 17.0$ festgehalten.

Trotz der beträchtlichen Einschränkungen sind die resultierenden Anpassungen (Abb. 6.6) zufriedenstellend. Da die Cole-Davidson-Funktion nur die α -Relaxation ohne den daran zu hohen Frequenzen anschließenden Bereich beschreibt, muss mit Abweichungen im Hochfrequenzflügel gerechnet werden.

Hybridmodell-Fits

Eine Schwierigkeit bei den Anpassungen durch die Cole-Davidson-Funktion bleibt, dass die daraus bestimmten Relaxationszeiten τ nur schlecht mit den Relaxationszeiten aus anderen Techniken übereinstimmen. Insgesamt bleibt der Temperaturverlauf zu flach. Das Problem liegt vor allem in der Tatsache, dass der Hochfrequenzflügel nicht hinreichend mit in die Auswertung mit einbezogen werden kann. An diese Stelle bietet der Hybridmodell-Ansatz die Möglichkeit, den Fitbereich auszudehnen und gleichzeitig die Relaxationszeiten auf einen realistischen, steileren Verlauf zu zwingen. Dazu wird die Cole-Davidson-Funktion durch einen additiven Beitrag und eine Abschneidefunktion wie in Gleichung (3.36) ergänzt. Insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 230 K, wo die Brillouinlinie durch die strukturelle Relaxation läuft, sollte die Fitqualität durch die zusätzlichen Beiträge merklich verbessert werden.

Wieder wird versucht, nur wenige Parameter frei anzupassen. Der Exponent $a = 0.29$ wurde aus den Modenkopplungsasymptoten an depolarisierte Rückstreuungsspektren ge-

wonnen, lediglich für Temperaturen $T < 180$ K werden höhere Werte verwendet, die in [48] tabelliert sind. $\omega_0(T)$, $\gamma_0(T)$ und $\beta = 0.68$ sind identisch mit den Parametern aus dem vorangegangenen Abschnitt. Die Relaxationszeiten werden auf die durchgezogene Linie in Abb. 6.5 gelegt. Damit bleiben 3 Parameter, Δ^2 , B und die Gesamtintensität I_0 frei anpassbar. Mit dieser Fitfunktion erhalten wir Anpassungen, die mit denen im vorangegangenen Abschnitt vergleichbar sind - im Bereich des Maximums etwas besser, im Niederfrequenzflügel jedoch problematisch (Abb. 6.7). Als Erfolg verzeichnen wir, dass die Anpassungen durch das Hybridmodell eine realistischere temperaturabhängige Relaxationszeit enthalten.

Schematische Modenkopplungstheorie

Diese Auswertung wurde ausschließlich in der Gruppe am City College New York durchgeführt, deshalb erfolgt hier lediglich ein kurzer Vergleich mit den Resultaten aus den vorangegangenen Abschnitten:

Die Brillouinspektren lassen sich durch das gleiche schematische Modell der Modenkopplungstheorie anpassen, das in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt und in den Kapiteln 5 und 7.2 erfolgreich an andere Observablen angepasst wird. In unmittelbarer Nähe der Übergangstemperatur T_c und darunter muss die Theorie jedoch auf aktivierte Hoppingprozesse ausgedehnt werden, um unphysikalische Ergebnisse zu vermeiden. Für Temperaturen unterhalb von $T = 190$ K wird ein zusätzlicher Hoppingparameter die Bewegungsgleichungen integriert, die dann

$$0 = \ddot{\Phi}(t) + (\Delta + \gamma)\dot{\Phi}(t) + (\Omega^2 + \Delta\gamma)\Phi(t) + \int_0^t dt' m(t-t')[\dot{\Phi}(t') + \Delta\Phi(t')]$$

$$0 = \ddot{\Phi}_s(t) + (\Delta_s + \gamma_s)\dot{\Phi}_s(t) + (\Omega_s^2 + \Delta_s\gamma_s)\Phi_s(t) + \int_0^t dt' m_s(t-t')[\dot{\Phi}_s(t') + \Delta_s\Phi_s(t')]$$

mit den unveränderten Gedächtnisfunktionen

$$m(t) = v_1\Phi(t) + v_2[\Phi(t)]^2$$

$$m_s(t) = v_s\Phi(t)\Phi_s(t),$$

lauten. In den anderen Kapiteln dieser Arbeit ist diese Erweiterung nicht erforderlich, da uns vor allem der Hochtemperaturbereich interessiert.

In [7] wurde das schematische Modell in dieser Form bereits an Daten aus dielektrischer Spektroskopie, Neutronenstreuung und depolarisierter Lichtstreuung konsistent angepasst. Damit steht im Prinzip ein vollständiger Parametersatz zur Verfügung, auf den an dieser Stelle zurückgegriffen wird. Eine Variation des Kopplungsparameters v_s reicht aus, um das Modell an die Brillouinlinien anzupassen. Die Brillouin-Gedächtnisfunktion nimmt dabei die Form $m(\omega) = \omega\phi_s(\omega)$ an.

Aus der Frequenz ω_α , die der strukturellen Relaxation der Korrelatoren $\Phi_s(t)$ entspricht, konnte wiederum eine Relaxationszeit $\tau_\alpha = 1/\omega_\alpha$ extrahiert werden. Die τ_α zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die dielektrischen Messungen aus [78] und wie unsere Hybridmodell-Anpassungen (Abb. 6.5).

Schlussfolgerungen

Isolierte α -Relaxationsmodelle wie der CD-Ansatz sind unvollständig; problematisch sind vor allem die sichtbar unglaublich kurzen Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen. Dies jedoch ist nur teilweise durch den eingeschränkten Frequenzbereich der Daten bedingt. Die Relaxation in Flüssigkeiten ist ein zweistufiger Prozess (mit Plateau), deshalb sollte auch die Gedächtnisfunktion der longitudinalen Viskosität diese Form haben. Es sind also weitreichendere Modelle und Fitfunktionen notwendig.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, den Hochfrequenzflügel der schnellen β -Relaxation einzuführen, den hier verwendeten Methoden ist gemeinsam, dass sie keine zweite Relaxationszeit notwendig machen, die neue Widersprüche zu anderen Experimenten aufwerfen würde. Das phänomenologische Hybridmodell stellt zweistufigen Prozess durch zwei additive Terme dar, es liefert gut Fits an die Messdaten. Die Modenkopplungsfits mit Hoppingterm, bei denen die meisten Parameter aus bereits vorhandenen Fits an andere Messungen [7] festgelegt wurden sind ebenfalls sehr gut; dabei muss lediglich der Kopplungsparameter v_s angepasst werden. Es fällt auf, dass v_s systematisch kleiner ist als bei anderen Techniken. Aus dem Modenkopplungsfit erhalten wir die Korrelationsfunktion und damit einen Wert für die Position des α -Peaks; daraus lässt sich eine Relaxationszeit $\tau_\alpha^{MCT} = 1/\omega_\alpha^{MCT}$ abschätzen. Die Temperaturabhängigkeit ist in Übereinstimmung mit den Relaxationszeiten dielektrischer Messungen [76, 78] und aussagekräftiger als die aus den vorher vorgestellten empirischen Fitmethoden.

Bleibt die Frage, wie zuverlässig die Interpretation der Brillouinspektren Informationen über die Dynamik liefert. Vergleichen wir dazu die Hybridmodell- und die MCT-Fits über einen ausgedehnten Frequenzbereich. Unsere Brillouinspektren reichen nur von ca. 1 – 15 GHz, die als Fitbereich genutzt werden können; die daran angepassten Kurven zeigen sogar über einen wesentlich weiteren Bereich eine bemerkenswerte Ähnlichkeit. Das legt den Schluss nahe, dass sowohl die MCT auch ein sinnvoll gewähltes phänomenologisches Modell in der Lage sind, die Gedächtnisfunktion der longitudinalen Viskosität glaubhaft zu beschreiben. Es bleibt jedoch die Einschränkung, dass ein Vergleich der Relaxationszeiten mit denen aus anderen Messmethoden problematisch ist.

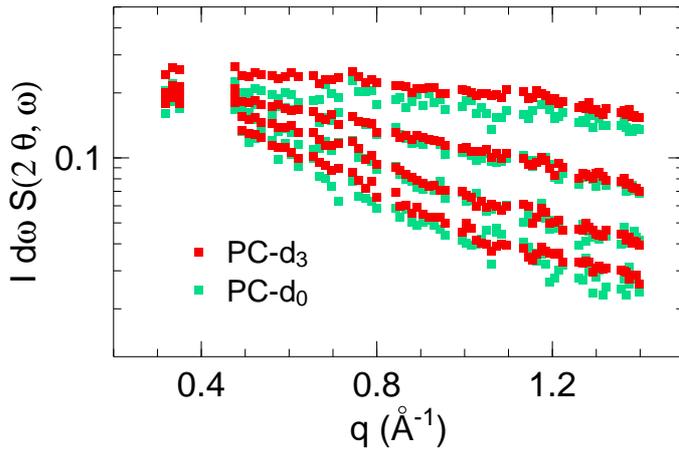


Abbildung 6.8: Strukturfaktor von gewöhnlichem (grün) und teildeutertem (rot) Propylenkarbonat bei den Temperaturen $T = 110, 230, 260$ und 285 K.

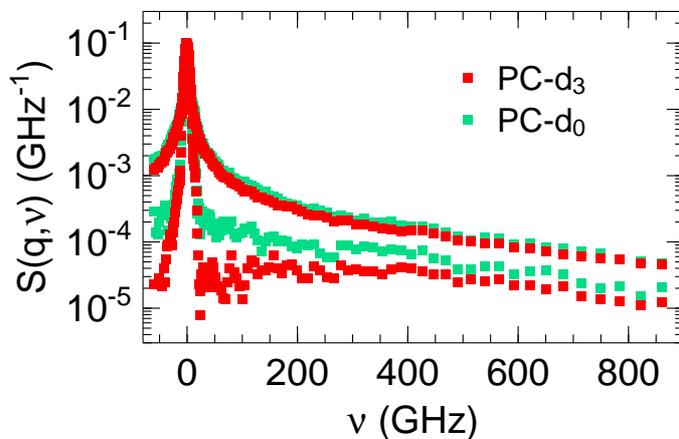


Abbildung 6.9: Das Streugesetz von gewöhnlichem (grün) und teildeutertem (rot) Propylenkarbonat bei $q = 1.1 \text{ \AA}$ und $T = 110$ K und 285 K.

6.2.2 Neutronenstreuung am Propylenkarbonat

Die Dynamik von Propylenkarbonat war mit Lichtstreuung, inkohärenter Neutronenstreuung und dielektrischem Verlust im asymptotischen Bereich [76] bereits umfassend untersucht worden. Im Vergleich der verschiedenen experimentellen Methoden zeigte sich, dass die Analyse mittels der asymptotischen Gesetze der MCT problematisch ist: Die Faktorisierungseigenschaft in Gleichung (2.19), die durch die q -Abhängigkeit der Neutronenstreuenspektren bestätigt wird, lässt sich nicht auf andere Observable verallgemeinern. Dies lässt sich damit begründen, dass die asymptotischen Gesetze eine zu ungenaue Näherung für reale glasbildende Systeme sind und auch der Gültigkeitsbereich dieser Gesetze für jede Observable neu ausgelotet werden muss [55].

In der Zwischenzeit wurde der gesamte Datensatz, dynamische Suszeptibilitäten aus allen drei Messmethoden mit dem um einen Hoppingparameter erweiterten F_{12} -Sjögren-Modell konsistent angepasst. [7].

Gegen die asymptotischen Auswertungen wurde jedoch der Einwand erhoben, dass die Dynamik im GHz- bis THz-Bereich auch deshalb nicht universell sein könnte, weil sich, wie aus NMR-Experimenten bekannt, in diesem Frequenzbereich auch die Rotation der Methylgruppe bemerkbar macht. Um diese Frage zu klären, haben wir ein vergleichendes Neutronen-Flugzeit-Experiment an gewöhnlichem (PC-d₀) und an teildeutertem Propylenkarbonat (PC-d₃, hergestellt von H. Zimmermann am MPI

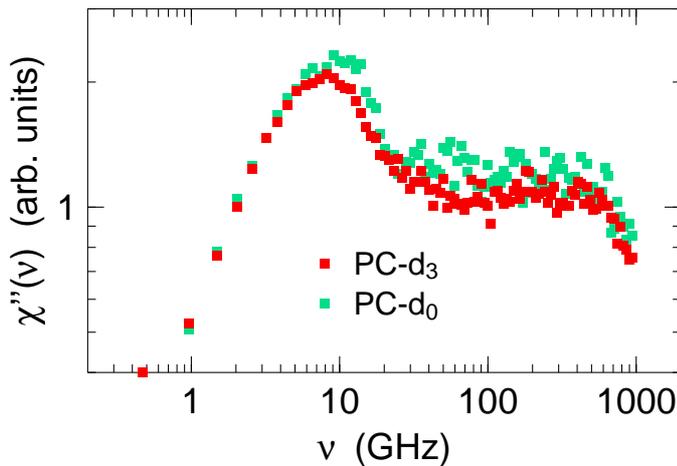
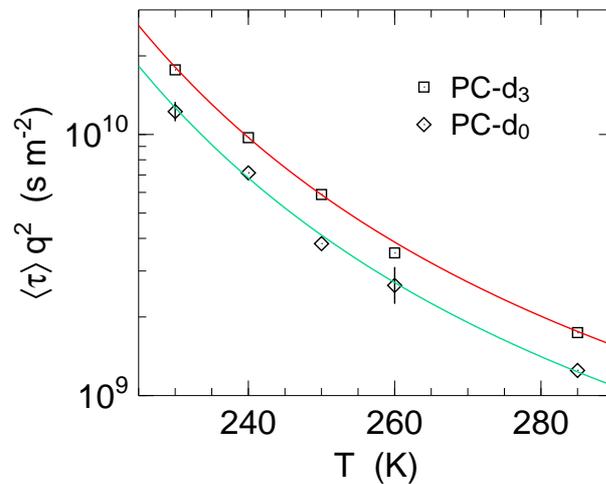


Abbildung 6.10: Dynamische Suszeptibilität von gewöhnlichem (grün) und teildeutertem (rot) Propylenkarbonat, hier bei $q = 1.1 \text{ \AA}$ und $T = 260 \text{ K}$.

Abbildung 6.11: Mittlere α -Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ aus Kohlrausch-Fits einem Streckungsexponenten von $\beta = 0.6$ an die quasielastischen Messdaten mit unterschiedlicher Wellenzahl q , deshalb aufgetragen als $\langle \tau \rangle q^2$. Die beiden durchgezogenen Linien sind proportional zu Scherviskosität $\eta(T)$ von PC-d₀ aus Literaturdaten [79].



Heidelberg) durchgeführt. Wir haben dafür das Flugzeit-Instrument Mibémol am Centre d'Etudes Nucleaires in Saclay benutzt und dort mit einer Wellenlänge von $\lambda = 8.5 \text{ \AA}$ gemessen. Dies macht uns Wellenzahlen zwischen $q = 0.6 \text{ \AA}$ und $q = 2 \text{ \AA}$ zugänglich.

Abb. 6.8 zeigt den Strukturfaktor, Abb. 6.9 das Streugesetz $S(q, \nu)$ der beiden Propylenkarbonat-Proben im Vergleich. Die Streuintensität ist nicht vollkommen identisch, es ist jedoch schwer, konkrete Unterschiede in der Linienform auszumachen. Auch die Darstellung als Suszeptibilität gibt nur wieder, dass Unterschiede, soweit vorhanden, im Bereich der α -Relaxation zu lokalisieren sind. Deshalb wurde direkt an das Streugesetz nach Entfaltung der Auflösung eine gestreckte Exponentialfunktion nach Kohlrausch angepasst. Die aus einem Fit mit $\beta_K = 0.6$ resultierenden mittleren Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ zeigen die für diffusive Vorgänge typischen Verhalten $\langle \tau \rangle \propto q^{-2}$. Um alle Daten nutzen zu können, tragen wir $\langle \tau \rangle \cdot q^2$ über der Temperatur auf.

Die Daten skalieren sowohl im deutertem wie auch im gewöhnlichen Propylenkarbonat sehr gut mit den aus [79] entnommenen Viskositätsdaten. Als wesentliches Resultat beobachten wir, dass die α -Relaxation in PC-d₃ um etwa 40 % langsamer ist als in der undeuterten Substanz. Das ist im Einklang mit Ergebnissen aus der NMR [80].

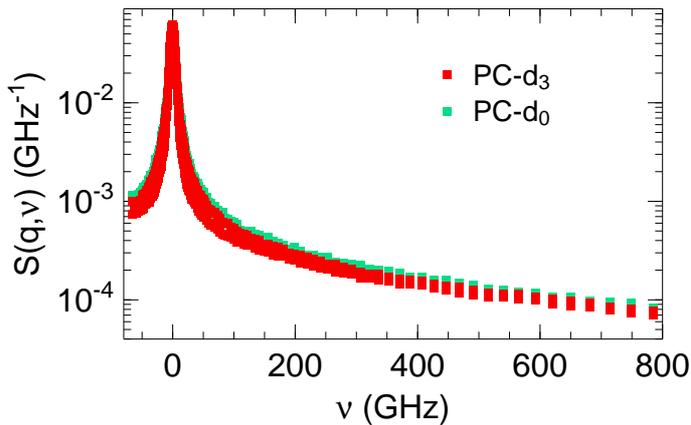


Abbildung 6.12: Das Streugesetz von gewöhnlichem (grün) und teildeutertem (rot) Propylenkarbonat gemittelt über alle Streuwinkel 2θ , für PC-d₃ und PC-d₀.

Bei höheren Frequenzen wurde die Auswertung der Messdaten durch kohärente Beiträge erschwert. Es war deshalb nicht möglich, zu verschiedenen Wellenzahlen q gehörige Spektren in eine einzige, q -unabhängige Kurve $S(q, \omega)/h_q$ zusammenzufassen. Aus diesem Grund lässt sich keine quantitative Modenkopplungsanalyse durchführen. Wir haben deshalb nur qualitativ den Verlauf von $\langle S(2\theta, \omega) \rangle$, gemittelt über alle Streuwinkel 2θ , für PC-d₃ und PC-d₀ verglichen (Abb. 6.12). Dabei ergeben sich keine systematischen Unterschiede außerhalb des α -Regimes. Wir schließen daraus, dass die Methylgruppe keinen entscheidenden Einfluss auf die molekulare Dynamik im mittleren Frequenzbereich ausübt, der als β -Regime der Modenkopplungstheorie bezeichnet wird.

6.3 Zusammenfassung

Vergleichsmessungen mit Lichtstreuung in Salol und Propylenkarbonat zeigen, dass das in Garching betriebene Fabry-Pérot-Interferometer mit den Geräten in Bayreuth und New York gleichwertig ist. Bis auf geringfügige Abweichungen, bedingt durch die Kalibration der Kryostatsysteme und möglicherweise der Dunkelzählrate, erhalten wir übereinstimmende Spektren.

Analysen der Brillouinspektren von Propylenkarbonat demonstrieren, dass auch diese Messmethode Informationen über die strukturelle Relaxation in Flüssigkeiten liefern kann. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_α . Mit einer Cole-Davidson-Funktion können die Brillouinspektren zufriedenstellend angepasst werden, die Relaxationszeiten $\tau_\alpha(T)$ verlaufen jedoch zu flach. Bessere Ergebnisse liefern ein Hybridmodell, das die schnelle β -Relaxation durch einen additiven Term berücksichtigt, oder die Anpassung durch das schematische F₁₂-Modell der Modenkopplungstheorie an dieselben Daten.

Ein vergleichendes Experiment mit Neutronenstreuung an gewöhnlichem und teildeutertem Propylenkarbonat trägt zum Verständnis früherer Ergebnisse [76] bei. Wir gehen nach diesem Experiment davon aus, dass sich die Methyl-Seitengruppe des Moleküls lediglich auf die Relaxationszeiten der strukturellen Relaxation auswirken sollte und keinen entscheidenden Einfluss auf den mittleren Frequenzbereich ausübt, in dem die schnelle β -Relaxation beobachtet wird.

Kapitel 7

Die van der Waals Systeme n-Butyl-Benzol und Benzol

Wir knüpfen an dieser Stelle wieder an Kapitel 5 an und führen unsere systematischen Untersuchungen in glasbildenden Systemen weiter. Dafür untersuchen wir zunächst die glasbildende Flüssigkeit n-Butyl-Benzol in einem weiten Temperaturbereich und analysieren anschließend das strukturell einfachere Benzol. Dabei verzichten wir erstmals auf die Voraussetzung, dass sich die untersuchte Flüssigkeit zu einem Glas abschrecken lässt.

Zur Überprüfung der asymptotischen Gesetze der Modenkopplungstheorie und der damit verbundenen Vorhersagen sind in der Vergangenheit einige molekulare Modellsysteme gründlich untersucht worden. Es fehlt jedoch noch an einer breiten Basis von Messdaten, aus der man schließen kann, wie die Dynamik verschiedener Klassen von Flüssigkeiten von deren Struktur abhängt.

Die Gruppe der Alkyl-Benzole sind strukturell einfache molekulare Glasbildner, die als van-der-Waals-Systeme keine starken chemischen Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen aufweisen. Es liegen bereits detaillierte Untersuchungen ähnlicher Systeme vor: Die schnelle Dynamik von Toluol (d. h. Methyl-Benzol) und Iso-Propyl-Benzol wurde mit depolarisierter Lichtstreuung vermessen und ebenfalls im Rahmen der MCT ausgewertet [15, 81, 82].

Material	T_m (K)	T_b (K)	T_g (K)	T_c (K)	λ	Quelle.
Benzol	279	353	—	—	—	
Toluol	180	384	118	148 ± 5	0.73 ± 0.03	[15, 81]
Iso-Propyl-Benzol	177	430	125	150 ± 3	0.80 ± 0.06	[82]
n-Butyl-Benzol	185	456	125	162 ± 6	0.75 ± 0.01	hier

Tabelle 7.1: Die physikalischen Eigenschaften von einigen Alkylbenzol-Variationen: Schmelzpunkt T_m , Siedepunkt T_b , kalorimetrischer Glasübergang T_g , kritische Temperatur aus der Modenkopplungstheorie T_c , MCT-Exponentenparameter λ . Für die aus Lichtstreuendaten bestimmten Modenkopplungsparameter T_c und λ sind jeweils die Quellen angegeben.

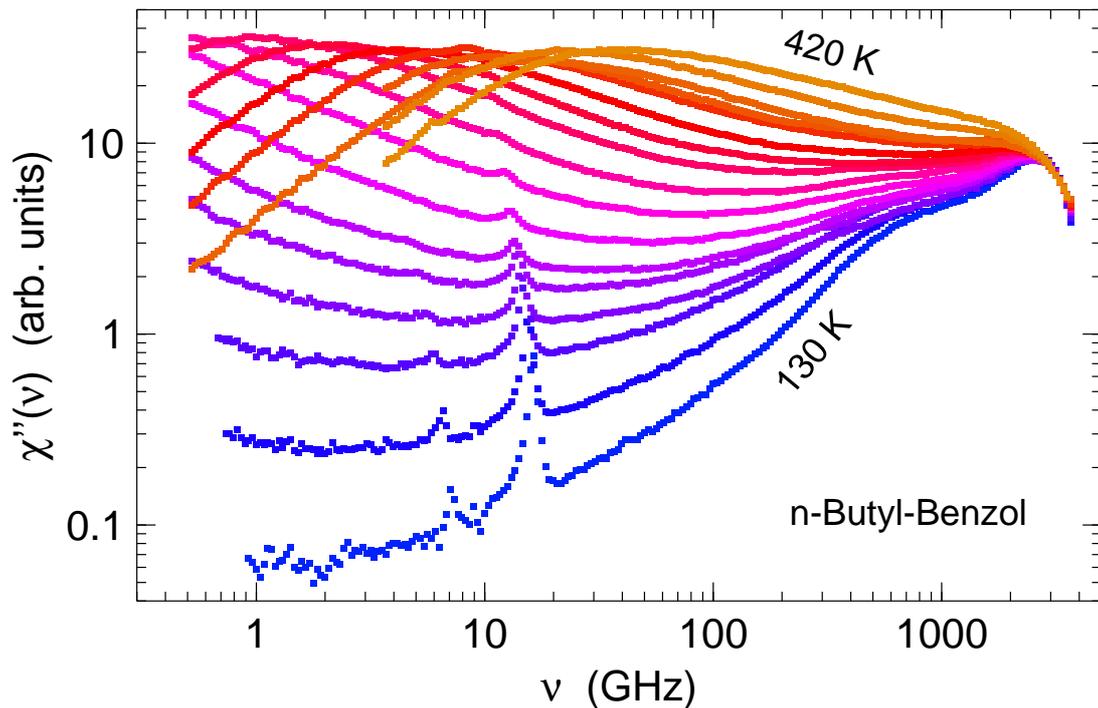


Abbildung 7.1: Depolarisierte Lichtstreuenspektren von n-Butyl-Benzol bei Temperaturen von 130, 142, 152, 160, 166, 172, 180, 190, 202, 215, 230, 252, 280, 300, 360 und 420 K. Weitere Daten bei 340, 380 und 400 K sind hier zugunsten einer besseren Übersicht ausgespart, sie sind jedoch in Abb. 7.3 mit abgedruckt.

Tabelle 7.1 vergleicht die charakteristischen Temperaturen für die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe. Der Siedepunkt T_b steigt mit der Länge der Alkylkette leicht an, ohne dabei eines der Moleküle besonders auszuzeichnen. Die Schmelztemperaturen T_m hingegen liegen bei den drei glasbildenden Systemen Toluol, Iso-Propyl-Benzol und n-Butyl-Benzol sehr nahe beieinander, während diejenige von Benzol um ca. 100 K darüber liegt. Darin manifestiert sich die deutlich höhere Stabilität der kristallinen Phase des symmetrischen Benzolmoleküls; bei den drei anderen Substanzen sehen wir, dass die Länge der diese Symmetrie brechenden Kette für das Schmelzen der kristallinen Phase keine Rolle spielt. Die für die Glasphase charakteristischen Temperaturen T_g und T_c sind ebenfalls für alle drei Systeme ähnlich.

7.1 Asymptotische Gesetze in n-Butyl-Benzol

Wir führen die Reihe der Messungen an Alkylbenzolen hier zunächst mit einer Studie an n-Butyl-Benzol weiter.

Die Dispersion von Schallwellen in n-Butyl-Benzol ist durch Rückstreuexperimente mit Synchrotronstrahlung [83] gemessen worden; der Bereich der schnellen β -Relaxation der Modenkopplungstheorie wurde mittels optischer Lochbrennspektroskopie untersucht, was eine Übergangstemperatur von $T_c = 160$ K und einen ungewöhnlich großen Exponentenparameter $\lambda = 0.86$ lieferte [84]. Vergleichstudien in anderen Flüssigkeiten [76] zeigen jedoch, dass zur genaueren Bestimmung dieser Pa-

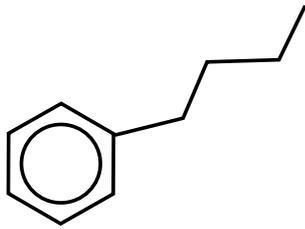


Abbildung 7.2: Die chemische Struktur von n-Butyl-Benzol.

parameter oft mehrere Messungen unterschiedlicher Observabler notwendig sind um zu einem konsistenten Wert für diese Parameter zu gelangen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb mit quasielastischer Lichtstreuung breitbandige Messungen über vier Frequenzdekaden und einen extrem weiten Temperaturbereich unternommen. Abb. 7.1 zeigt die Messdaten für 17 Temperaturen zwischen 130 und 420 K. Die Daten wurden alle in quasi-Rückstreugeometrie aufgenommen. Bei niedrigen Temperaturen beobachtet man Anteile der transversalen (um 7 GHz) und longitudinalen (um 15 GHz) akustischen Schallmoden. Die gemessenen Suszeptibilitäten erinnern an diejenigen der verwandten organischen Glasbildner.

Bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen beobachten wir ein Maximum, das der strukturellen α -Relaxation entspricht. Seine Position hängt stark von der Temperatur ab und erreicht erst oberhalb von ca. 200 K den in der dynamischen Lichtstreuung zugänglichen Frequenzbereich.

Im mittleren Frequenzbereich finden wir ein ausgeprägtes β -Skalenregime, das eine konsistente Modenkopplungsauswertung erlaubt. Zu hohen Temperaturen hin wird dieser als Minimum sichtbare Bereich flacher, bis er sich bei $T > 320$ K ganz unserer Analyse entzieht. Die relevanten temperaturabhängigen Messungen sind in Abb. 7.6 gezeigt.

An das Skalenregime schließt sich zu hohen Frequenzen ein deutlich ausgeprägter Bosonenpeak an, der auch erklärt, warum in einem 1999 mit Neutronen unternommenen Testexperiment [85] keine β -Asymptote gefunden wurde: Das universelle Regime wird in dieser Substanz erst bei niedrigen Frequenzen erreicht, die der Neutronenstreuung nicht zugänglich sind. Der Bosonenpeak wird von dem in Abschnitt 5.3 auf die Alkohole angewandten schematischen Modenkopplungsmodell nicht erfasst, deshalb müssen wir uns bei der Analyse von n-Butyl-Benzol auf die asymptotischen Bereiche beschränken.

Im Hochfrequenzflügel wird die Spektralform schließlich temperaturunabhängig, ein Hinweis auf harmonische Schwingungsanregungen.

α -Relaxation

Bei der Analyse der strukturellen Relaxation wenden wir uns den kleinen Frequenzen und hohen Temperaturen zu. Dabei kommt uns der weite dynamische Bereich des Fabry-Pérot-Interferometers zugute, der bis hinunter zu ca. 0.5 GHz reicht. Beim n-Butyl-Benzol schiebt sich der langsame Relaxationsprozess bei einer Proben temperatur von 200 K in das erreichbare Frequenzfenster, bei 215 K aufgenommene Daten zeigen das Maximum hinreichend detailliert für eine quantitative Auswertung.

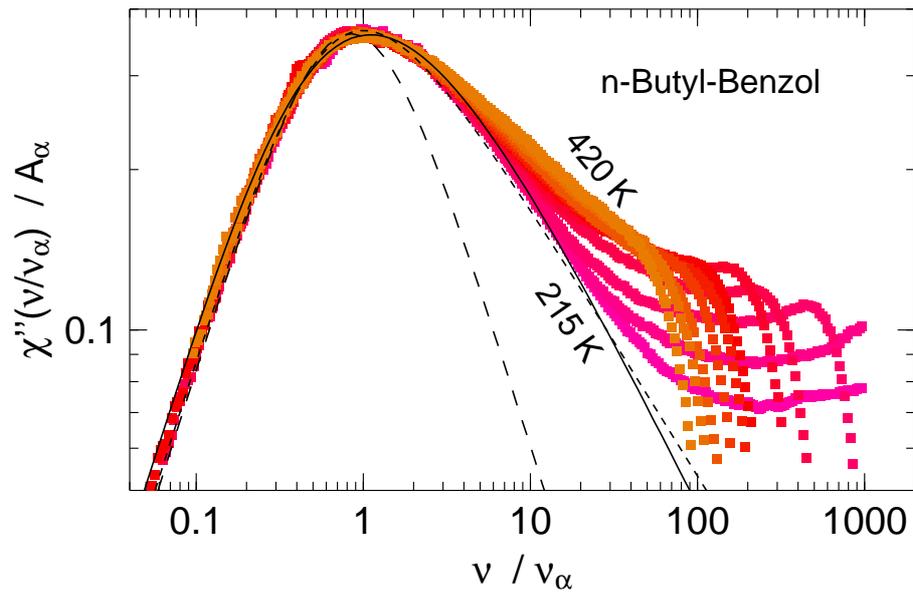


Abbildung 7.3: Meisterkurve von n-Butyl-Benzol, die alle Daten oberhalb von 215 K (215, 230, 252, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400 und 420 K) auf einen gemeinsamen α -Peak skaliert. Die eingezeichneten Fits zeigen einen Lorentzlinie (gestrichelt), eine gestreckte Exponentialfunktion (durchgezogene Linie) und einer Cole-Davidson-Funktion (gepunktet).

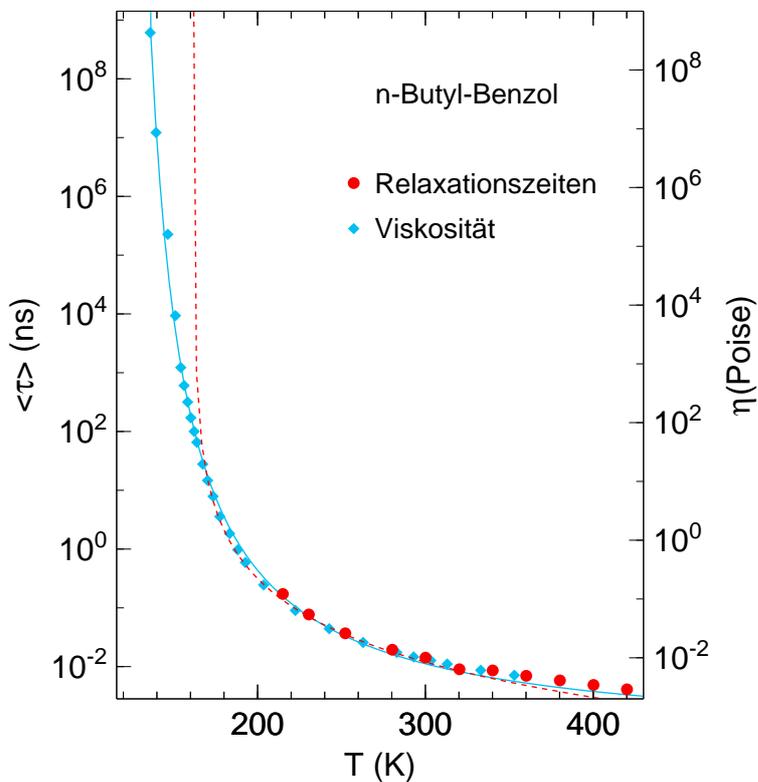


Abbildung 7.4: Die mittleren Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ aus der Anpassung mit einer gestreckten Exponentialfunktion an die Messdaten (\bullet , linke Skala) im Vergleich zu Viskositätsdaten aus [65] (\diamond , rechte Skala). Die durchgezogene Linie ist ein Fit nach Vogel-Fulcher an die Viskositätsdaten, die gestrichelte rote Linie deutet das asymptotische Potenzgesetz der Modenkopplungstheorie für die α -Relaxation an.

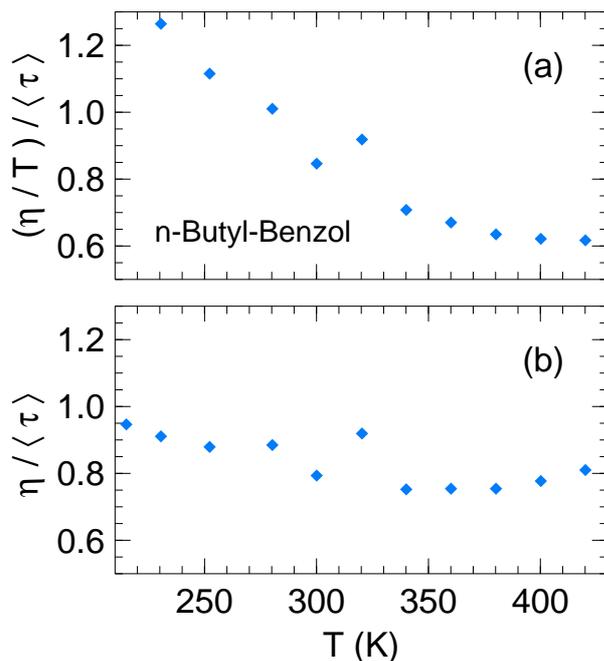


Abbildung 7.5: Quotienten $(\eta/T)/\langle\tau\rangle$, und $\eta/\langle\tau\rangle$ im n-Butyl-Benzol zum Vergleich der Temperaturabhängigkeit. Die Relaxationszeiten sind dieselben wie in Abb. 7.4, die Viskositätsdaten wurden durch den Vogel-Fulcher-Fit interpoliert.

Der Zeit-Temperatur-Verschiebungssatz für die strukturelle Relaxation lässt sich auf alle Daten, bei denen die Relaxation im passenden Frequenzfenster liegt, anwenden (Abb. 7.3). Für die niedrigsten Temperaturen bleibt dabei diese gemeinsame Linienform bis über eine Dekade über das Maximum hinaus erhalten; zu höheren Temperaturen hin fallen die Spektren immer früher aus dem Skalenverhalten heraus. Auch kurz unterhalb des Siedepunkts können die Spektren am Maximum noch mit den anderen Kurven skaliert werden und gehen dann in die harmonischen Schwingungen, die hier noch ca. eine Frequenzdekade entfernt liegen, über.

Wie bei den Alkoholen in Kapitel 5 ist die Relaxation eindeutig gestreckt: Die eingezeichnete Debye-Resonanz (gestrichelte Linie) verdeutlicht das; sie ist nicht in der Lage, die Messdaten im skalierten Bereich zu beschreiben. Die empirischen Funktionen (2.4) und (2.5) lassen sich deutlich besser an die Daten anpassen: Eine Cole-Davidson-Funktion mit $\beta_{CD} = 0.51$ beschreibt die Daten bis zum dreifachen der Peakfrequenz, die fouriertransformierte Kohlrauschfunktion (2.4) mit $\beta_K = 0.65$ trifft auch den Hochfrequenzflügel hervorragend und kann die Messdaten bis zu einer vollen Dekade oberhalb des Maximums beschreiben.

Es bietet sich deshalb an, aus der Anpassung mit der gestreckten Exponentialfunktion an alle Messdaten bei hinreichend hohen Temperaturen die mittleren Relaxationszeiten $\langle\tau\rangle_K$ zu bestimmen, die wiederum zur iterativen Konstruktion der Meisterkurve herangezogen werden.

Im nächsten Schritt betrachten wir die Temperaturabhängigkeit dieser Relaxationszeiten. Dabei überprüfen wir wieder, ob das Verhalten proportional zur Scherviskosität η verläuft oder der Stokes-Einstein-Beziehung genügt und dem Verlauf von η/T folgt. Eine einfache Gegenüberstellung der beiden Größen in Abb. 7.4 zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit von τ und η prinzipiell ähnlich ist. Um ihren Zusammenhang genauer zu beleuchten, dividiert man wieder die gemeinsame Temperaturabhängigkeit heraus und betrachtet Quotienten der beiden Größen. Wir benutzen

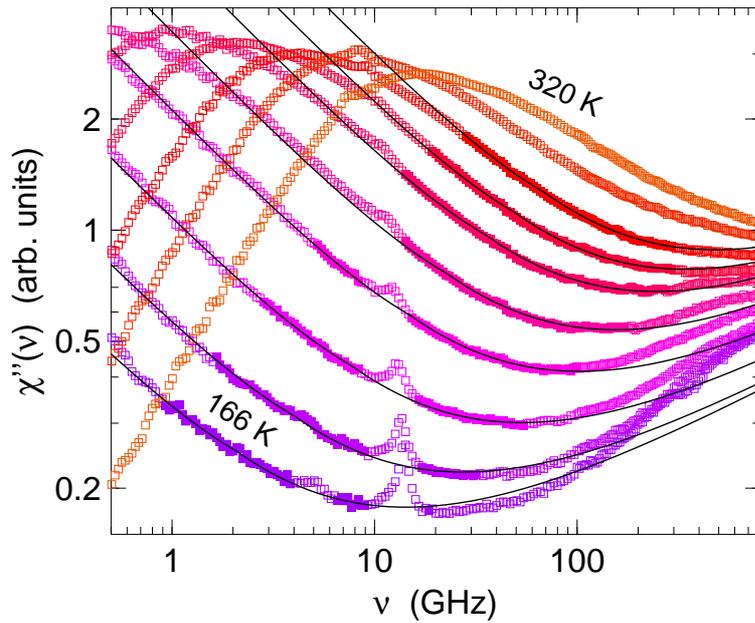


Abbildung 7.6: Der Bereich der schnellen β -Relaxation im n-Butyl-Benzol. Nur die ausgefüllt dargestellten Datenpunkte werden für Fits mit der Modenkopplungsasymptote $\chi_{\sigma} g_{\lambda}(\nu/\nu_{\sigma})$ verwendet. Wir finden einen Exponentenparameter von $\lambda = 0.75$

die Formel von Vogel, Fulcher und Tamman (2.9) um die Viskositätsdaten zu extrapolieren und bilden den Quotienten bei den Temperaturen, für die Werte für $\langle\tau\rangle$ vorliegen.

Die Vergleiche (a) und (b) in Abb. 7.5¹ demonstrieren, dass für die n-Butyl-Benzol der Zusammenhang $\langle\tau\rangle \propto \eta$ wesentlich besser zutrifft, der Schermodul $G_{\infty} = \eta/\langle\tau\rangle$ ist demzufolge nahezu temperaturunabhängig.

Asymptotische Skalengesetze

Da n-Butyl-Benzol im Bereich um T_c ein ausgeprägtes Minimum zeigt, loten wir die Gültigkeit der asymptotischen Gesetze der schnellen β -Relaxation aus. Nach Gleichung (2.19), die in der Frequenzdomäne die Form $\chi''(\nu) = \chi_{\sigma} g_{\lambda}(\nu/\nu_{\sigma})$ annimmt, erwarten wir hier ebenfalls ein Skalenverhalten.

In mehreren Iterationsschritten loten wir aus, in welchen Temperatur- und Frequenzintervall die Skalenfunktion gültig ist. Die transversalen (um 7 GHz) und longitudinalen (um 15 GHz) Schallmoden werden dafür aus den Spektren herausgeschnitten.

Abb. 7.7 demonstriert, wie sich die Daten auf einer Meisterkurve reskalieren lassen. Die Spektren können über annähernd 2 Frequenzdekaden durch die Skalenfunktion $\chi_{\sigma} g_{\lambda}(\nu/\nu_{\sigma})$ mit Exponentenparameter $\lambda = 0.75$ beschrieben werden. Aus Abb. 7.8 geht hervor, dass dieser Parameter in einem Bereich $0.74 \leq \lambda \leq 0.76$ sehr genau eingegrenzt ist. Abb. 7.6 zeigt die Asymptote mit $\lambda = 0.75$ zusammen mit den Messdaten im entsprechenden Frequenz- und Temperaturbereich. Die für die Anpassung verwendeten Datenpunkte sind durch volle Symbole dargestellt, Messdaten die nicht in die Analyse eingehen durch offene Symbole.

¹Um die Abbildung möglichst übersichtlich zu halten, wurden willkürliche Einheiten gewählt. Um die Verhältnisse in absoluten Einheiten zu erhalten, muss die Skala in Abb. 7.21 (a) mit $6.2 \cdot 10^6$ Poise/(K·s) und in Abb. 7.21 (b) mit $1.85 \cdot 10^9$ Poise/s multipliziert werden.

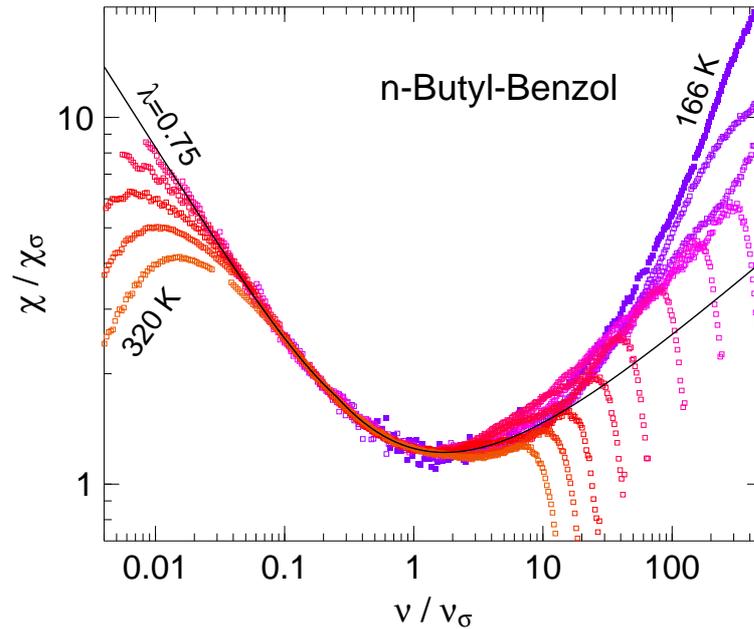


Abbildung 7.7: Die gleichen Daten wie in Abb. 7.6, auf die charakteristische Amplitude χ_σ und Frequenz ν_σ der schnellen β -Relaxation reskaliert. Die durchgezogene Linie zeigt die zugehörige Modenkopplungsasymptote mit $\lambda = 0.75$.

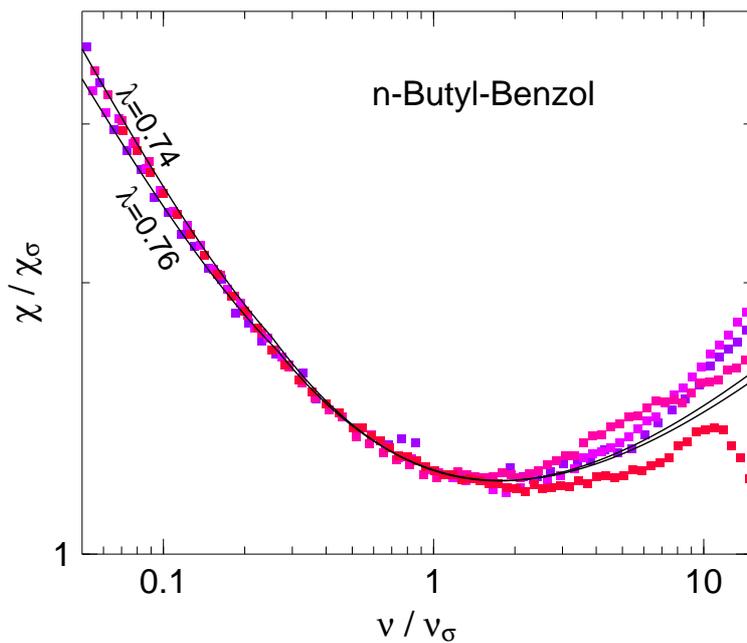


Abbildung 7.8: Die gleichen skalierten Messdaten wie in Abb. 7.7 auf vergrößerter Skala. Um die Abbildung übersichtlicher zu gestalten, werden nur eine Auswahl der Temperaturen (166, 180, 202, 230 K) und Frequenzen (jeder dritte Datenpunkt) gezeigt. Die durchgezogenen Linien deuten die Ober- und Untergrenze für einen möglichen Exponentenparameter $0.74 \leq \lambda \leq 0.76$ an.

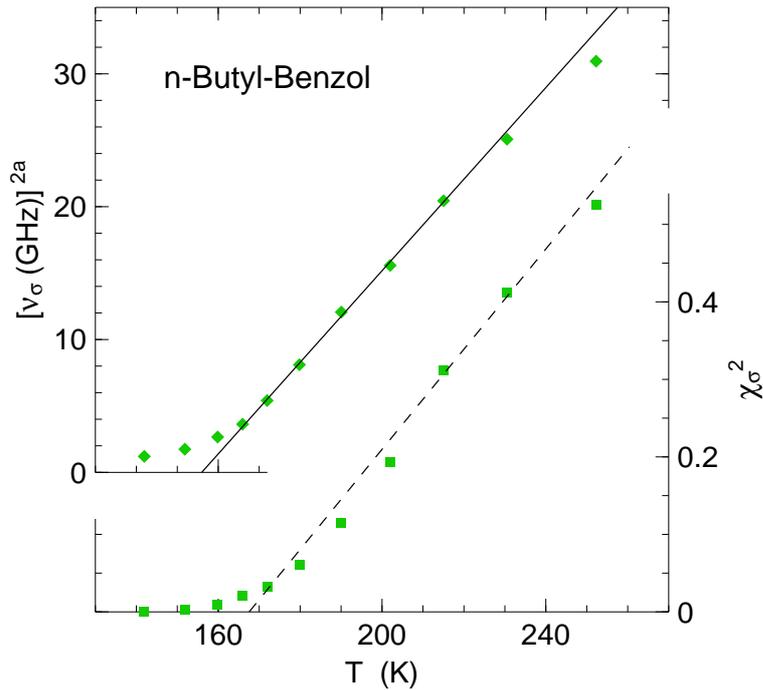


Abbildung 7.9: Die Amplitude und charakteristische Frequenz der schnellen β -Relaxation erhält man aus der Skalenanalyse mit $\lambda = 0.75$. Sie wurden entsprechend den Vorhersagen der MCT (5.4,5.3) über der Temperatur aufgetragen. Während den Frequenzen ν_σ auf eine Übergangstemperatur von $T_c \simeq 156$ K hindeuten, folgen die χ_σ nicht dieser Vorhersage.

Aus der Skalenanalyse bestimmen wir die Amplitude χ_σ und die charakteristische Frequenz ν_σ in Abhängigkeit von der Temperatur. Um die Vorhersagen

$$\nu_\sigma \propto |\sigma|^{1/2a} \quad (7.1)$$

und

$$\chi_\sigma \propto |\sigma|^{1/2}. \quad (7.2)$$

zu überprüfen, haben wir χ_σ^2 und ν_σ^{2a} über der Temperatur aufgetragen. Ein linearer Fit an die Frequenzen ν_σ^{2a} über 7 Punkte oberhalb von T_c bestätigt Gleichung (7.1) in einem Intervall von 65 K, wir extrapolieren daraus eine Übergangstemperatur $T_c \approx 156$ K. Dies liegt nahe bei der in [84] ermittelten Temperatur von $T_c \approx 160$ K, obwohl die Exponentenparameter λ weit auseinander liegen. Betrachten wir die Amplituden χ_σ , können wir auf eine noch höhere Übergangstemperatur in der Größenordnung von 168 K extrapolieren. Mögliche Extrapolationen für beiden Parameter sind in Abb. 7.9 gezeigt.

Insgesamt ist die vorhergesagte Temperaturabhängigkeit nicht eindeutig, da im Bereich direkt über der erwarteten kritischen Temperatur kein linearer Zusammenhang erkennbar ist. Deshalb ist es schwierig, zu entscheiden, welche Temperaturen in die Extrapolation eingehen. Die resultierende T_c ist jedoch empfindlich vom gewählten Temperaturbereich abhängig. Ein Vergleich von Asymptotik und einem numerischen Modenkopplungsmodell [86] demonstriert, dass der Gültigkeitsbereich der Asymptotik von der beobachteten Observablen abhängig ist; außerdem können einige asymptotische Eigenschaften über einen anderen Zeit- und Temperaturbereich gültig sein als andere. Dies wurde auch schon in anderen Glasbildnern [76, 87] beobachtet.

Die Anpassung der Relaxationszeiten mit dem Skalengesetz der α -Relaxation kann erst nach Bestimmung des Exponentenparameters $\lambda = 0.75$ aus den Asymptoten der schnellen β -Relaxation vorgenommen werden: Die Übergangstemperatur T_c erwarten

wir im Bereich von etwa 162 K, die strukturelle Relaxation ist uns aber in der Lichtstreuung erst oberhalb von 215 K zugänglich. Es ist deshalb nicht möglich, allein aus den Relaxationszeiten auf die Übergangstemperatur zu extrapolieren. Wir tragen jedoch das Skalengesetz

$$\tau \propto |\sigma|^{-(1/2b)-(1/2a)} \quad (7.3)$$

mit festem $T_c = 162$ K und den Parametern $a = 0.3045$ und $b = 0.5585$ mit in Abb. 7.4 ein. Bis zu einer Temperatur von ca. 300 K folgen die Relaxationszeiten und Viskositäten in etwa dem Verlauf der Asymptote.

Die Messungen an n-Butyl-Benzol ebenso wie die an Alkohol in Kapitel 5 bestätigen außerdem einen Befund, der sich schon seit längerem und in verschiedenen Materialien abzeichnet: Die asymptotischen Ergebnisse der Modenkopplungstheorie, die aus einer Entwicklung in einem kleinen Parameter $\sigma = (T - T_c)/T_c$ gewonnen werden, gelten über einen erstaunlich ausgedehnten Temperaturbereich, der sich bis weit in die thermodynamisch stabile, normalflüssige Phase erstreckt.

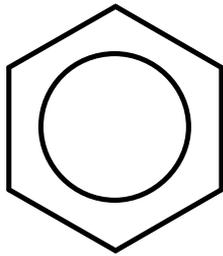


Abbildung 7.10: Die chemische Struktur von Benzol.

7.2 Kein Glasbildner: Benzol

Im n-Butyl-Benzol wie auch in anderen Flüssigkeiten, die im unterkühlten und normalflüssigen Zustand untersucht wurden, stellt man fest, dass die strukturelle Relaxation wie auch die von der Modenkopplungstheorie beschriebene Dynamik sich kontinuierlich mit der Temperatur entwickeln — und zwar auch über den Schmelzpunkt der kristallinen Phase hinweg. Auf den von uns betrachteten Zeitskalen im GHz- bis THz-Bereich ist die molekulare Dynamik offensichtlich unabhängig davon, ob die Flüssigkeit in einem thermodynamisch stabilen Zustand ist oder nicht.

Diese Feststellung führt uns zu der Frage, inwieweit nichtexponentielle Relaxation und andere Modenkopplungseffekte auch die Dynamik normaler, nicht glasbildender Flüssigkeiten bestimmen. Eine Studie an Wasser [88], Untersuchungen an metallischen Schmelzen [89, 2] und auch unsere eigenen Vorarbeiten deuten an, dass eine α -Relaxation und Modenkopplungseffekte auch in Flüssigkeiten, die nicht zu einem Glas abgeschreckt werden können, beobachtbar sein sollten.

Um diese Hypothese eingehend zu überprüfen, untersuchen wir hier eine solche Flüssigkeit, Benzol, die sich durch mehrere vorteilhafte Eigenschaften auszeichnet:

- (i) Das Benzolmolekül mit der Strukturformel C_6H_6 (Abb. 7.10) ist denkbar einfach und im Vergleich zu molekularen Glasbildnern hoch symmetrisch.
- (ii) Es ist auf allen relevanten Zeit- bzw. Frequenzskalen in sich steif.
- (iii) Viele bereits eingehend untersuchte Glasbildner (Toluol, n-Butyl-Benzol, Orthoterphenyl, etc.) sind mit Benzol strukturell verwandt.
- (iv) Und schließlich liefert Benzol in der Lichtstreuung und auch in den anderen Messmethoden ein ausgezeichnetes Signal.

Im Rahmen dieser Studie wurden mehrere Messmethoden eingesetzt, die jeweils verschiedene Aspekte der Flüssigkeitsdynamik unterschiedlich hervorheben bzw. mehrere Observablen ergänzend verfügbar machen:

Wir haben optische Experimente sowohl in der Frequenz- als auch in der Zeitdomäne durchgeführt, was einerseits einen sehr genauen Blick auf die strukturelle Relaxation erlaubte und gleichzeitig die Möglichkeit bot, die beiden experimentellen Methoden intensiv zu vergleichen. Dies geschah sowohl durch die Fouriertransformation von Daten als auch durch das Anpassen eines schematischen Modenkopplungsmodells, das wir zur Auswertung an beide Datensätze angepasst haben.

Die Parametrisierung durch das Modell umgeht das Problem, dass die gemessenen Datensätze nur in einem begrenzten Zeit- bzw. Frequenzfenster und mit einer

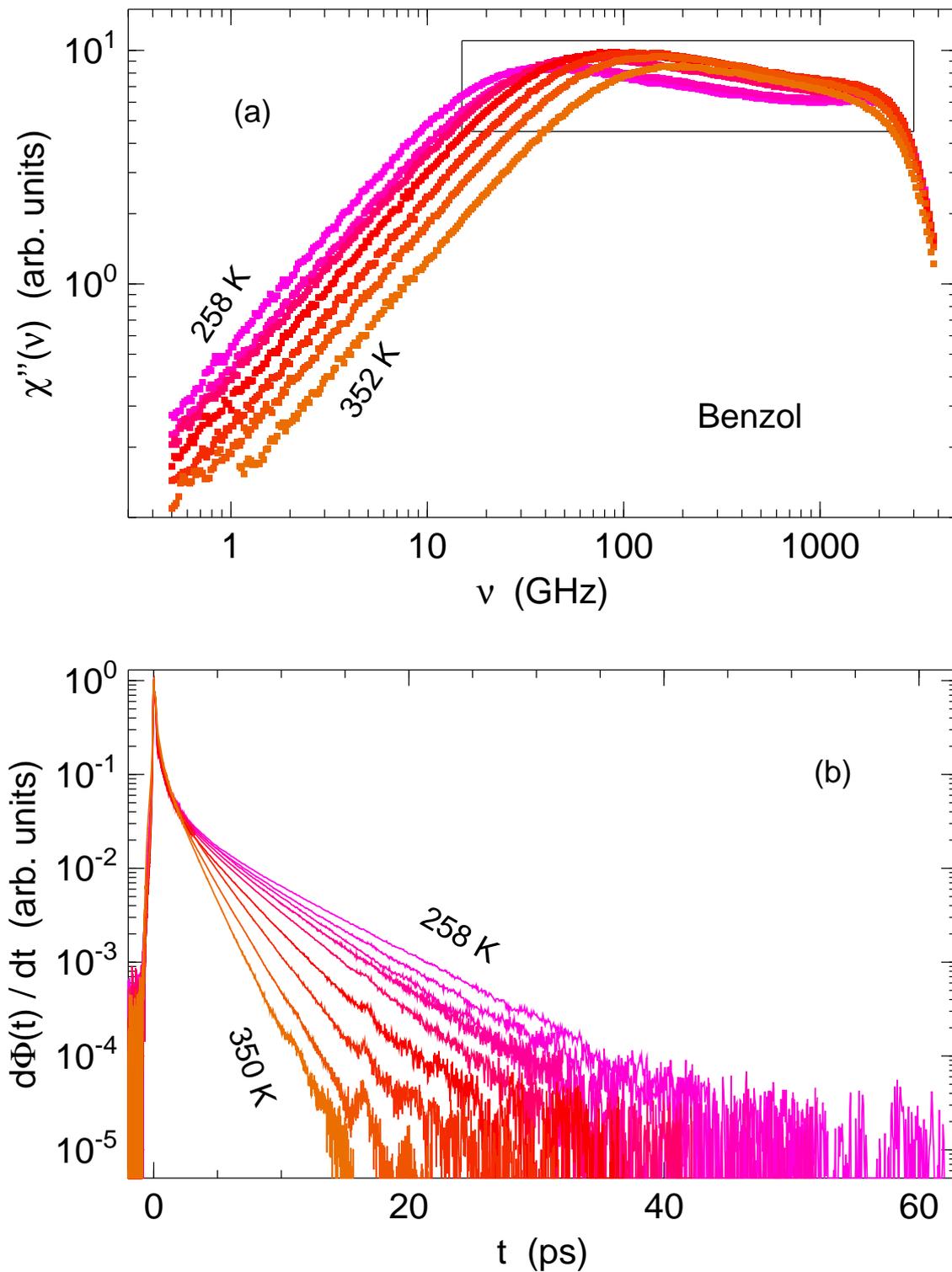


Abbildung 7.11: Messsignal von Benzol, dargestellt als dynamische Suszeptibilität aus der Lichtstreuung (a), als Zerfall der Korrelationsfunktion aus dem optischen Kerr-Effekt (b).

endlichen Anzahl von Messpunkten verfügbar sind und deshalb nur näherungsweise transformiert werden können.

Neutronenstreuexperimente ermöglichen uns die Untersuchung der Abhängigkeit vom Wellenvektor q und machen es möglich, kohärente und inkohärente Streuung getrennt zu messen.

In Abb. 7.11 sind die dynamischen Suszeptibilitäten, wie sie in der Lichtstreuung gemessen werden (a) und die Zeitableitung der Korrelationsfunktion aus optischen Kerr-Messungen abgebildet (b). Abb. 7.13 zeigt Flugzeitspektren aus Neutronenstreuung an gewöhnlichem und deuteriertem Benzol.

Die Lichtstreudaten sind, wie beim n-Butyl-Benzol, bei drei verschiedenen freien Spektralbereichen des Fabry-Pérot-Interferometers und dem daran anschließenden Bereich der Gittermonochromators gemessen worden. Sie sind als Suszeptibilitäten auf doppelt-logarithmischer Skala aufgetragen. Diese Auftragung hat bei der Untersuchung glasbildender Substanzen, insbesondere bei der Analyse der gestreckten strukturellen Relaxation, gute Dienste geleistet, wie es auch in den vorangegangenen Kapiteln demonstriert wurde. Im Fall von Benzol ist allerdings mehr als eine Dekade der gleichen absoluten Frequenzskala mit der ν^1 -Steigung von weißem Rauschen ausgefüllt. In den folgenden Abschnitten wird deshalb nur der in Abb. 7.11 (a) durch einen Kasten gekennzeichnete Bereich, in dem sich die hier interessante Dynamik abspielt, vergrößert abgebildet.

Die Messungen des optischen Kerr-Effekts wurden am LENS (European Laboratory for Non Linear Spectroscopy) in Firenze durchgeführt. Die Spektren wurden im Bereich von -2 ps bis 3 ps mit einer Schrittweite von 5 fs, und zwischen 3 ps und 62 ps mit einer Schrittweite von 30 fs aufgenommen. Oberhalb von 62 ps war das Signal vollständig abgeklungen, das entspricht exakt dem weißen Rauschen in der dynamischen Suszeptibilität unterhalb von ca. 16 GHz.

Die Neutronenstreuung wurden am Flugzeitinstrument IN6 am Institut Laue-Langevin in Grenoble ausgeführt. Wir haben eine Wellenlänge von 5.1 Å verwendet, damit erreicht man eine Energieauflösung von 95 μeV (FWHM). Bei elastischer Streuung sind Wellenvektoren zwischen $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ und $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ zugänglich. Die Daten sind als Streugesetz dargestellt, man erkennt deutlich die Verbreiterung der elastischen Linie, die mit steigender Temperatur zunimmt. In Abb. 7.22 ist der elastische Strukturfaktor gezeigt: Das erste Strukturfaktormaximum bei ca. 1.3 Å ist bei kohärenter Streuung an C_6D_6 und sogar bei überwiegend inkohärenter Streuung an C_6H_6 deutlich sichtbar. In der kohärenten Messung ist auch das zweite Strukturfaktormaximum bei ca. 1.9 Å zu sehen.

Die Messungen wurden jeweils für den gesamten zugänglichen Temperaturbereich durchgeführt. Das Benzol ($T_m = 297 \text{ K}$, $T_b = 353 \text{ K}$) ließ sich zu unserer Überraschung in der zylindrischen Glasküvette, die bei den optischen Messmethoden eingesetzt wurde, um 20 K unterkühlen. In den für die Neutronenstreuexperimente notwendigen Aluminiumbehältern kristallisierte die Probe stets am Schmelzpunkt, so dass hier keine Messungen in der unterkühlten Flüssigkeit möglich waren.

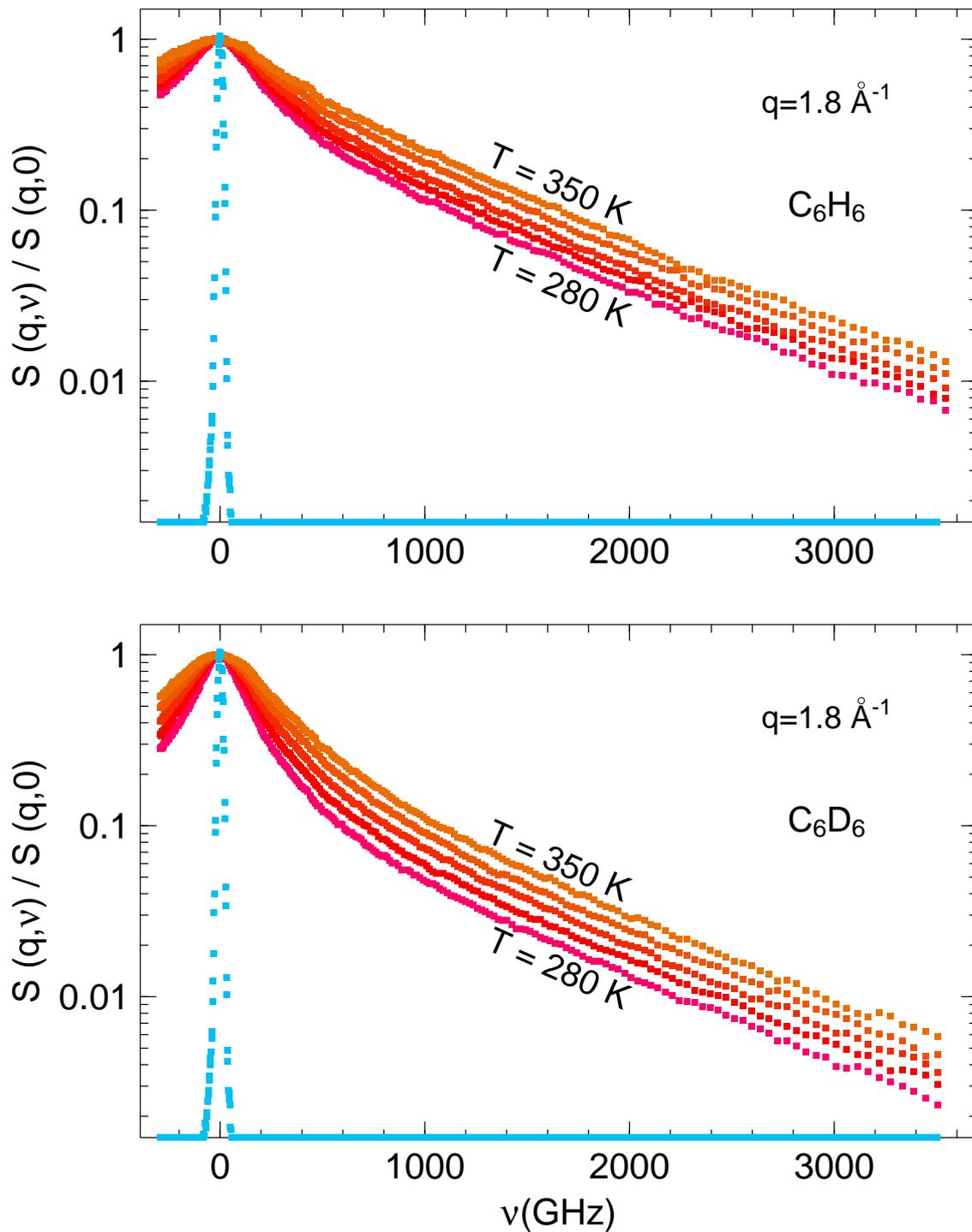


Abbildung 7.12: Neutronen-Flugzeitspektren, aufgenommen an C_6H_6 (oben) und C_6D_6 (unten) bei einem Wellenvektor von $q = 1.8 \text{ \AA}$ und Temperaturen von $T = 280, 293, 310, 330$ und 350 K . Die blaue Kurve zeigt eine Messung an Vanadiumblech, die die Auflösung des Flugzeitspektrometers verdeutlicht.

Abbildung 7.13: Ausschnitt aus den Neutronen-Flugzeit-spektren, aus den gleichen Messreihen wie in Abb. 7.12, bei einem Wellenvektor von $q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ und Temperaturen von $T = 280, 293, 310, 330$ und 350 K . Die Verbreiterung der elastischen Linie ist deutlich zu sehen.

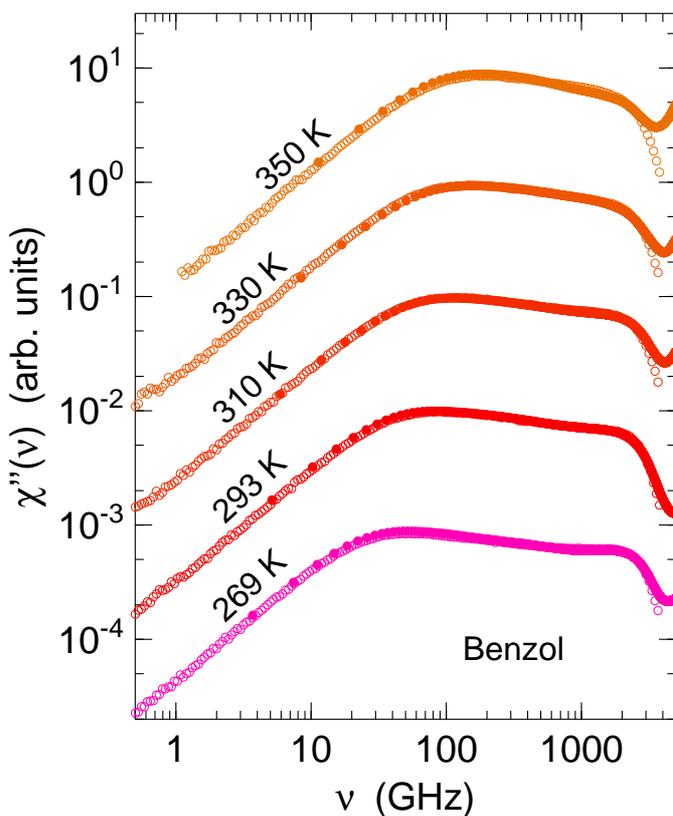
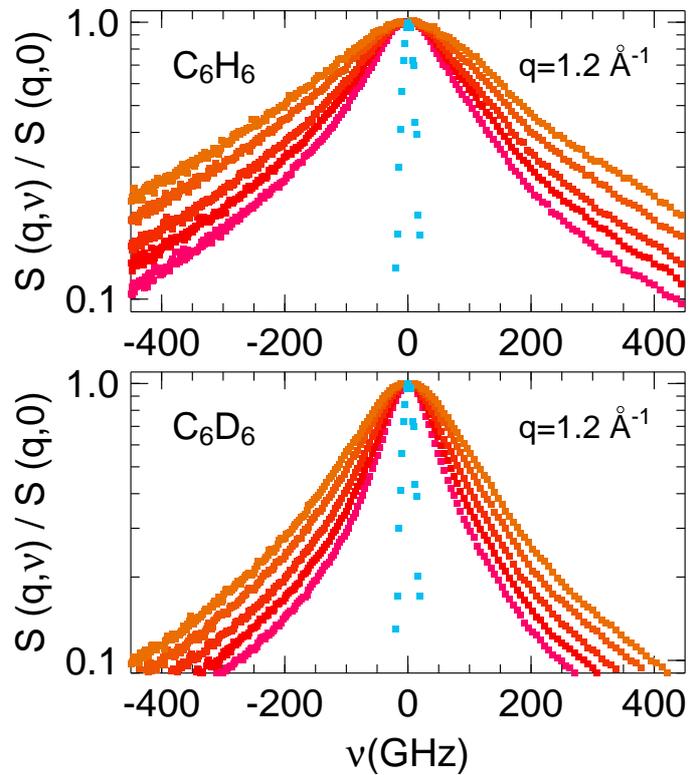


Abbildung 7.14: Dynamische Suszeptibilitäten aus depolarisierten Lichtstreuungsmessungen (offene Symbole) im Vergleich mit den fouriertransformierten Daten aus Messungen des optischen Kerr-Effekts (ausgefüllte Symbole)

7.2.1 Optische Messungen in der Zeit- und Frequenzdomäne

In Abb. 7.11 sind die Daten aus der Lichtstreuung als Suszeptibilität in Funktion der Frequenz; die Daten aus dem optischen Kerr-Effekt als Funktion der Zerfallszeit aufgetragen.

Bereits in Kapitel 3.3.3 wurde gezeigt, dass die Messsignale der beiden optischen Methoden, die beide auf Fluktuationen des dielektrischen Tensors beruhen, durch Fouriertransformation ineinander übergehen. Ein erster, sehr qualitativer Vergleich der beiden Techniken findet sich in [90]. Diese Arbeit zeigt einige Spektren molekularer Flüssigkeiten auf linearer Skala in der Frequenzdomäne und legt nahe, die beiden Datensätze als gleichwertig zu betrachten.

Wir führen zunächst eine Fouriertransformation der mit dem optischen Kerr-Effekt gemessenen Daten und eine Entfaltung der instrumentellen Auflösung aus. Dabei zeigt sich, dass das Verhältnis der Intensitäten im Hoch- und im Niederfrequenzbereich empfindlich von der Form der Auflösungsfunktion abhängt. Die Prozedur wird erschwert durch die Tatsache, dass die Auflösung nicht genau analytisch beschrieben werden kann und durch den Durchgang durch die Küvette zusätzlich verzerrt wird. Die Entfaltung gelingt nicht bei allen Messungen gleich gut; die Übereinstimmung mit den Lichtstremessungen ist jedoch insgesamt auch auf doppelt-logarithmischen Skalen (Abb. 7.14) gut.

Als zusätzliches Hilfsmittel verwenden wir die Fits durch das schematische F_{12} -Modenkopplungsmodell, das wir mit identischen Parametersätzen an beide Datensätze angepasst haben. Die physikalische Bedeutung dieser Fits wird weiter unten in Abschnitt 7.2.5 ausführlich diskutiert werden, in diesem Abschnitt werden die Fitkurven lediglich als glatte Parametrisierung der gemessenen Daten betrachtet — auf diese Weise sind unsere Messdaten als analytische Funktionen gegeben. Damit können wir den von der Auflösung verzerrten Bereich aussparen und umgehen gleichzeitig das Problem, dass die gemessenen Daten nur in einem endlichen Zeit- bzw. Frequenzfenster verfügbar sind und deshalb nur näherungsweise transformiert werden können.

Das verwendete schematische Modell ist in der Lage, beide experimentellen Datensätze konsistent mit einem einzigen Parametersatz zu beschreiben. Die Fitkurven gehen durch Fouriertransformation ineinander über. Dies fassen wir als Bestätigung dafür auf, dass wir die Resultate aus quasielastischer Lichtstreuung und dem optischen Kerr-Effekt als gleichwertig betrachten dürfen.

7.2.2 Intensitätsskala der Lichtstremessungen

Während die Neutronenstremessungen auf den elastischen Kanal und die optischen Kerr-Messungen auf den elektronischen Beitrag der Antwortfunktion normiert werden können, ist für Lichtstredaten lediglich eine relative Intensitätsskala verfügbar, die aus den laufenden Temperaturzyklen bestimmt werden muss. Bei den hier gezeigten Messungen wurde die Intensitätsskala aus dem Messzyklus bei dem freien Spektralbereich von 54 GHz des Fabry-Pérot-Interferometers verwendet. Dabei überrascht, dass die Höhe der strukturellen Peaks zunächst um ca. 15% mit beim

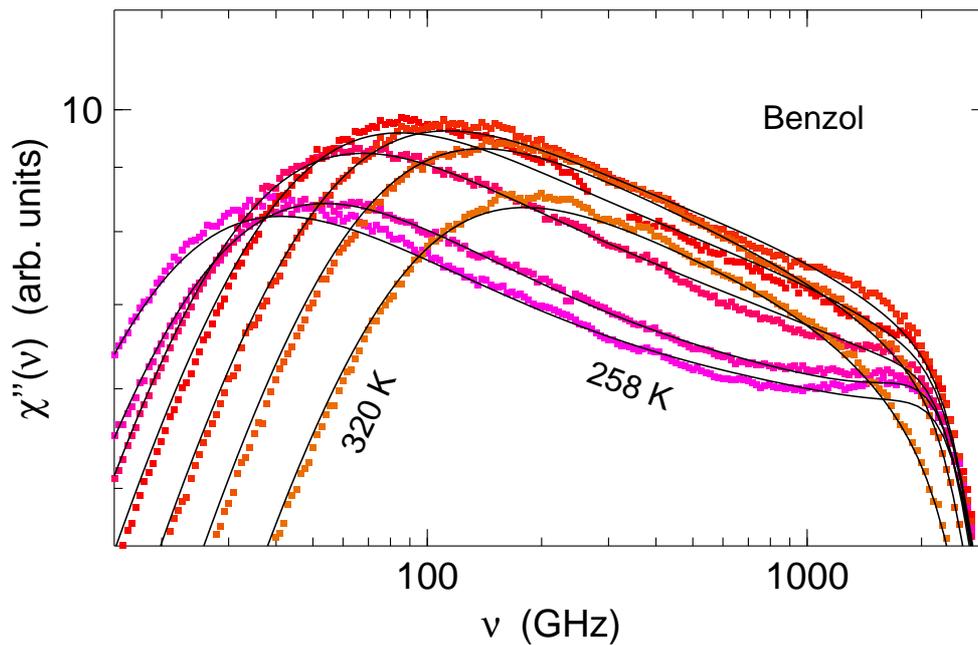


Abbildung 7.15: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 7.11 (a). Die strukturelle Relaxation führt zu einem Maximum in der dynamischen Suszeptibilität zwischen 40 und 180 GHz. Bei etwa 2 THz beobachten wir ein weiteres Maximum, das mikroskopische Anregungen repräsentiert; der flache Übergangsbereich zwischen beiden Maxima ist der typische Anwendungsbereich der MCT. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung durch das schematische F_{12} -Modell der MCT.

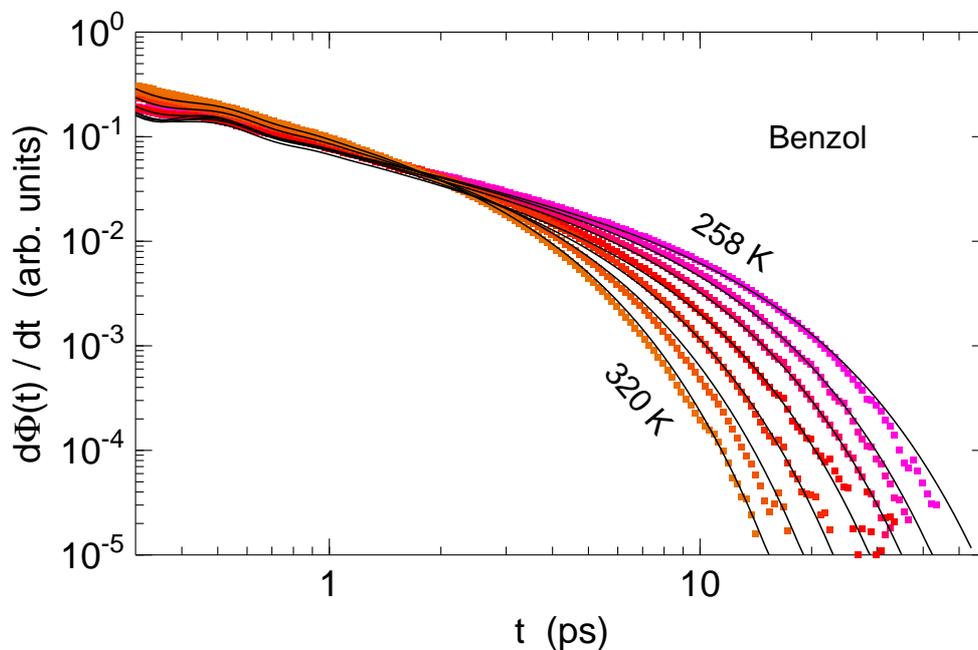


Abbildung 7.16: Messdaten aus optischem Kerr-Effekt auf doppelt logarithmischer Skala. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung durch das schematische F_{12} -Modell der MCT mit identischen Parametern wie bei den Suszeptibilitäten in in Abb. 7.15.

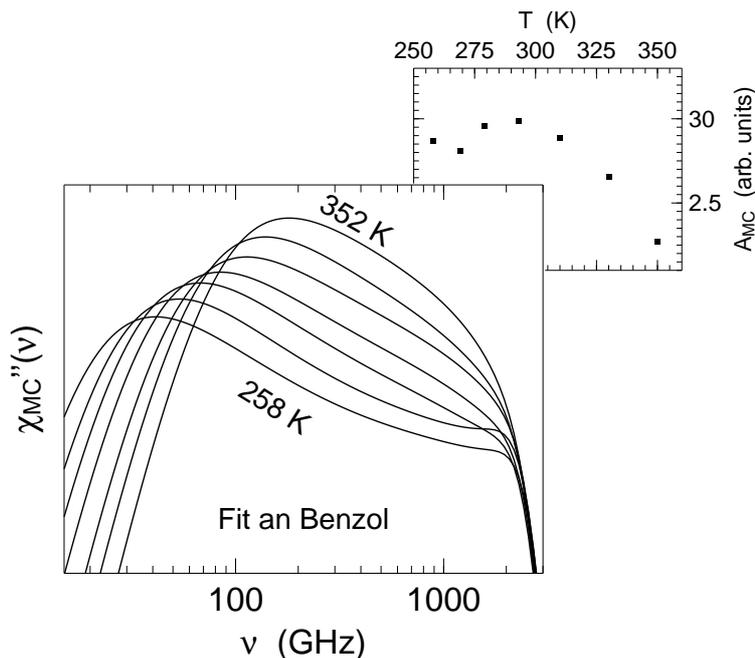


Abbildung 7.17: Die in der großen Abbildung gezeigten Kurven stimmen mit den Fitkurven in Abb. 7.15 überein, sind hier jedoch in absoluten Einheiten aufgetragen. Rechts oben sind die Amplituden gezeigt, mit denen sie an die experimentellen Daten angepasst wurden.

Aufheizen von 258 bis 293 K ansteigt, dann aber wieder zurückfällt und bei 352 K in etwa wieder ihren Startwert erreicht. Dieses offensichtliche Anharmonizität ist auffällig, auch wenn ein ähnlicher Trend auch in anderen Flüssigkeiten beobachtet wird.

Um die Anomalie etwas näher zu beleuchten, nutzen wir nochmals das schematische Modenkopplungsmodell als stetige Parametrisierung der Messdaten. Dabei hilft uns eine spezielle Eigenschaft des Modells: Da die Suszeptibilitäten in der Modenkopplungstheorie durch Fouriertransformation der Korrelationsfunktion $\Phi(t)$ gewonnen werden, unterliegen sie damit automatisch der Summenregel für $\chi''(\nu)/\nu$. Wir können die Fitkurven also auch in absoluter Normierung betrachten.

Die resultierenden Kurven sind in Abb. 7.17 gezeigt. Die Kurven sind identisch mit denen in Abb. 7.15 — letztere wurden lediglich mit einem Amplitudenfaktor A_{MC} multipliziert, der der gemessenen Intensität entspricht. Dank der intrinsischen Normierung zeigt Abb. 7.17 eine sehr regelmäßige Temperaturabhängigkeit. Insbesondere sehen wir keinerlei Hinweise mehr auf ein Aufweichen der mikroskopischen Anregungen bei hohen Temperaturen; im Hochfrequenzflügel treffen alle Suszeptibilitäten zusammen, und zwar bis hinauf zur Siedetemperatur. Das ist genau das Verhalten, was für harmonische Schwingungen zu erwarten ist. Die Höhe des α -Peak steigt kontinuierlich mit T an, lediglich zwischen 1 und 2 THz sieht man leichte experimentelle Unstimmigkeiten.

Die Temperaturabhängigkeit der Amplituden A_{MC} selbst wird in Inset der Abb. 7.17 gezeigt. Unterhalb von 293 K streuen die $A_{MC}(t)$ leicht, darüber sinken sie systematisch auf etwa 75% des durchschnittlichen Werts bei den niedrigen Temperaturen ab. Das ist nichts Ungewöhnliches für depolarisierte Lichtstreuenspektren von Flüssigkeiten; da jedoch nie eine absolute Intensitätsskala verfügbar war, blieb offen, ob diese Eigenschaft auf die Probe selbst oder aber auf den Streuprozess zurückzuführen ist. Die eher instabile Intensitätsskala vieler Messungen verstärkte die Unsicherheit noch.

Wir nehmen nun an, dass der Abfall in der Streuintensität nicht auf der Dynamik in der Flüssigkeit beruht, sondern $A_{MC}(t)$ vielmehr eine Temperaturabhängigkeit des Pockelkoeffizienten, der das Lichtstreusignal mit der mikroskopischen Dynamik koppelt, widerspiegelt.

7.2.3 Strukturelle Relaxation

Um die Daten quantitativ zu analysieren, betrachten wir zunächst den Bereich der strukturellen Relaxation. Glasbildende Flüssigkeiten zeigen typischerweise einen α -Peak, der auch weit in die normalflüssige Phase hinein dem Zeit-Temperatur-Verschiebungssatz gehorcht [14, 15]. Das entspricht auch unseren Beobachtungen in den Kapiteln über die Alkohole und n-Butyl-Benzol. Zu sehr hohen Temperaturen hin ist das Skalengesetz naturgemäß dadurch begrenzt, dass sich die strukturelle Relaxation an die Zeitskala der temperaturunabhängigen mikroskopischen Moden annähert. Sie kann jedoch naturgemäß niemals schneller werden als diese.

Wir skalieren die Daten aus den beiden optischen Messmethoden jeweils auf eine Meisterkurve. Dabei wird deutlich, dass die Linienform in beiden Fällen temperaturunabhängig ist, und zwar bis zum fünffachen der Peakfrequenz in der Lichtstreuung und bis über eine Dekade oberhalb des Zerfalls der Korrelationsfunktion bei optischen Kerr-Effekt. Abb. 7.18 zeigt, dass die Relaxation eindeutig gestreckt ist. Eine Debye-Relaxation (gepunktete Kurve) ist in beiden Fällen nicht geeignet, die Relaxation über den Skalenbereich vollständig zu beschreiben. Die Daten können wesentlich besser mit einer der empirischen Formeln von Kohlrausch (2.4) oder Cole-Davidson (2.5) angepasst werden. An die Daten in der Frequenzdomäne lässt sich die Fouriertransformierte einer gestreckten Exponentialfunktion nach Kohlrausch mit $\beta_K = 0.73$ bis zum doppelten der Peakfrequenz anpassen (gestrichelte Linie).

Eine Cole-Davidson-Funktion mit $\beta_{CD} = 0.33$ beschreibt diese Daten bis zu noch höheren Frequenzen. Wir berechnen deshalb hier aus den Cole-Davidson-Fits mit mittleren Relaxationszeiten

$$\langle \tau \rangle = \int dt \Phi(t)/\Phi(0) = \beta_{CD} \tau, \quad (7.4)$$

die wiederum zur iterativen Konstruktion der Meisterkurve verwendet wurden.

Keine der empirischen Fitfunktionen kann den sehr flachen Hochfrequenzflügel in der Frequenzdomäne, der sich an die α -Relaxation anschließt, korrekt beschreiben. Über etwa eine Dekade folgt dieser Flügel einem Potenzgesetz ν^{-b} , das als Linie in Abb. 7.18 (a) mit eingezeichnet ist. Wir bestimmen einen Exponenten $b \approx 0.13$, der genaue Wert ist jedoch auch vom gewählten Fitbereich abhängig. Man kann aus dieser Steigung auf einen Exponentenparameter λ der Modenkopplungstheorie schließen; für die angegebene Steigung erhalten wir einen Wert von $\lambda \approx 0.98$. Dieser Wert ist zwar im Rahmen der Theorie erlaubt, liegt aber ungewöhnlich hoch. Deshalb, und weil die Asymptote nur in einem kleinen Frequenzbereich sichtbar ist und nicht in ein ausgeprägtes Minimum der schnellen β -Relaxation überleitet, kann dem beobachteten Potenzgesetz nicht die Bedeutung einer Modenkopplungsasymptote beigemessen werden. Wir vermuten, dass es sich bei dieser Steigung lediglich

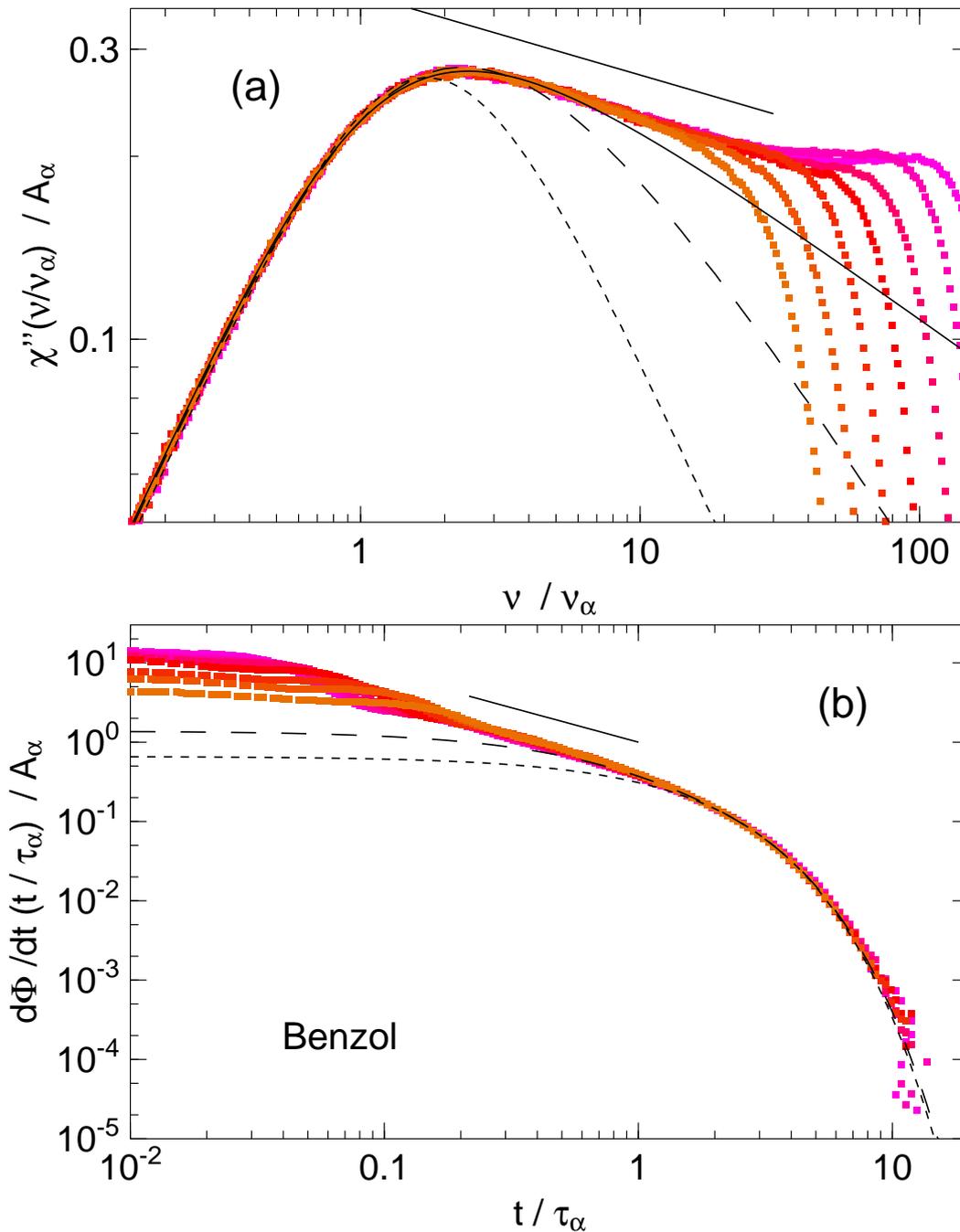


Abbildung 7.18: Auf die α -Relaxation reskalierte Messdaten aus quasielastischer Lichtstreuung (a) und optischem Kerr-Effekt (b). Die durchgezogene Linie zeigt eine Cole-Davidson-Funktion, die gestrichelten Linien gestreckte Exponentialfunktionen und die gepunktete Linie einen exponentiellen Zerfall. Über den Messdaten wurde zusätzlich die Steigung ν^{-b} des Hochfrequenz- bzw. t^{b-1} des Kurzzeitflügels mit $b = 0.13$ eingezeichnet.

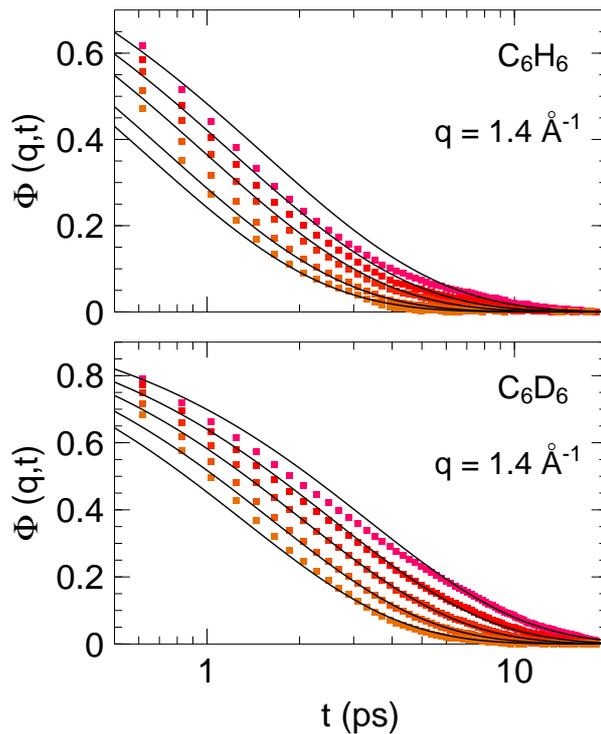


Abbildung 7.19: Bei den Neutronen-Flugzeitmessungen liegt die strukturelle Relaxation sehr nah am Bereich der mikroskopischen Schwingungen. Das ist nach Fouriertransformation und Entfaltung der Auflösungsfunktion besonders deutlich zu erkennen. Die durchgezogenen Linien zeigen eine Anpassung durch gestreckte Exponentialfunktionen mit festgehaltenen Streckungsparametern $\beta = 0.75$ für C_6H_6 und $\beta = 0.85$ für C_6D_6 .

um einen Übergangswert handelt, der zwar mit den Skaleneigenschaften der Modenkopplungsasymptoten verwandt ist, jedoch nicht korrekt die analytischen asymptotischen Gesetze ausdrückt.

In der Zeitdomäne ist die beobachtete Streckung typischerweise immer etwas kleiner [91] als in der Frequenzdomäne; wir nehmen an, dass dies eher auf die Darstellungsform und den tatsächlichen Fitbereich als auf die physikalischen Prozesse selbst zurückzuführen ist. Auch hier beobachten wir eine eindeutige Streckung, eine iterative Fitprozedur mit einer gestreckten Exponentialfunktion nach Kohlrausch liefert einen Streckungsexponenten $\beta_K = 0.86$. Den Daten aus der Lichtstreuung entsprechend grenzt ein linearer Bereich mit der Steigung t^{b-1} zu kürzeren Zeiten an die strukturelle Relaxation an. In Abb. 7.18 (b) ist diese Steigung mit $b = 0.13$ ebenfalls angedeutet.

Die Auflösung der Neutronenstreuungsmessungen ist für die Analyse der strukturellen Relaxation zwar hervorragend geeignet; wir begegnen bei diesem Experiment jedoch dem Problem, dass die Zeitskala dieser Relaxation sehr dicht an der der Phononen heranreicht. Insbesondere bei großen Wellenvektoren q sind die beiden Prozesse nicht nur stark gekoppelt, sondern finden auch auf überlappenden Zeitskalen statt; bei kleinen q ist der dynamische Bereich klein und die mikroskopische Dynamik macht sich immer noch bemerkbar. Die α -Relaxation wird deshalb so überlagert, dass es nicht möglich ist, zuverlässige Fits mit einer Kohlrausch- oder Cole-Davidson-Funktion anzupassen. Abb. 7.19 illustriert diesen Zusammenhang.

Wir haben trotzdem versucht, die Daten bei sehr langen Zeiten mit einer gestreckten Exponentialfunktion anzupassen, wobei eine Entfaltung der experimentellen Auflösung, beschrieben durch eine Messung an Vanadium-Blech, durchgeführt wurde. Die Messdaten setzen an der Stelle an, an der die Auflösungsfunktion auf die Hälfte abgefallen ist und wurden zu kurzen Zeiten hin abgeschnitten. Es war bei der Fitprozedur

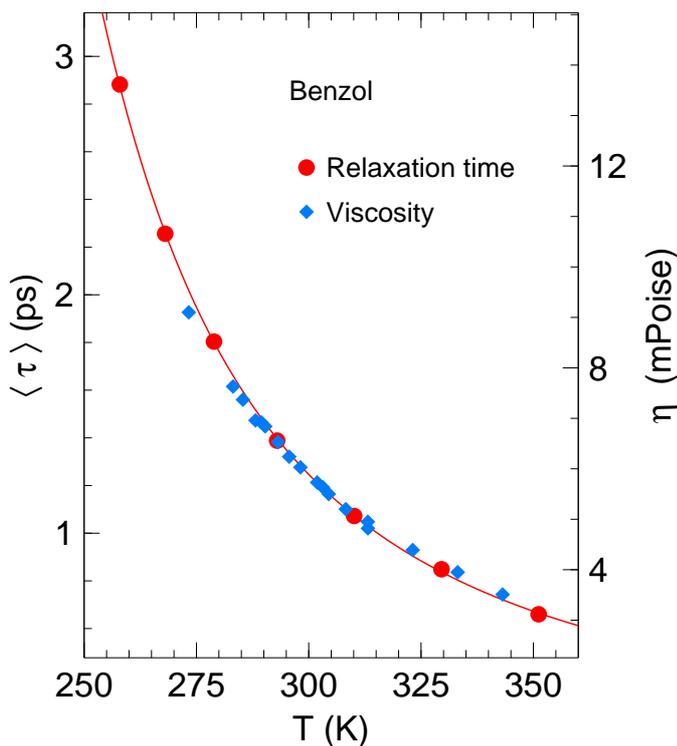


Abbildung 7.20: Mittlere Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ aus den Cole-Davidson-Fits an die dynamische Suszeptibilität aus der Lichtstreuung im Bereich der α -Relaxation. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Anpassung durch die Vogel-Fulcher-Funktion. In guter Näherung stimmt die Temperaturabhängigkeit mit der der Scherviskosität η (blau) überein.

nicht möglich, den Streckungsexponenten frei zu bestimmen; ein Fit mit dem festgehaltenen Exponenten $\beta_K = 0.85$ für kohärente bzw. $\beta_K = 0.75$ für inkohärente Streuung erlaubte uns aber, die mittleren Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ in Abhängigkeit vom Wellenvektor zu bestimmen.

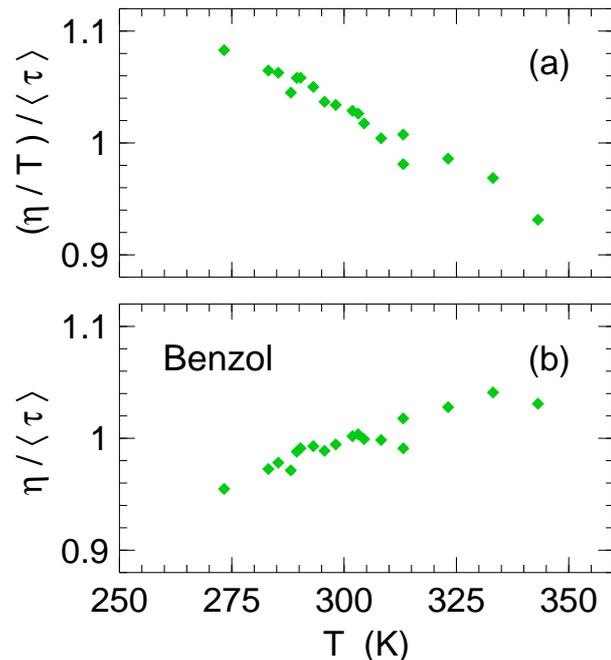
Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Benzol zeigen alle eine Dynamik, die mit einer gestreckten strukturellen Relaxation kompatibel ist; beim optischen Kerr-Effekt ist die Streckung jedoch weniger stark ausgeprägt. Auch hier passt eine gestreckte Exponentialfunktion deutlich besser an die Daten als ein einfacher exponentieller Zerfall.

7.2.4 Relaxationszeiten

Im nächsten Schritt untersuchen wir die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten, die aus den oben beschriebenen Fit an die α -Relaxation bestimmt wurden. In Abb. 7.20 sind die Relaxationszeiten aus den Cole-Davidson-Fits an die dynamischen Suszeptibilitäten aus der Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind Scherviskositäten η aus [65] mit eingezeichnet. Die Relaxationszeiten, die durch Anpassung mit gestreckten Exponentialfunktionen ermittelt wurden, hängen in der gleichen Weise von T ab; sie nehmen jedoch um einen Faktor von etwa 1.3 höhere Zahlenwerte an, bedingt durch die Lage des Maximums bei der Anpassung.

In guter Näherung gehorchen die mittleren Relaxationszeiten und die Viskositäten der gleichen Temperaturabhängigkeit. Dies bestätigt, dass der untersuchte Spektralbereich tatsächlich die strukturelle Relaxation repräsentiert, das Verhalten entspricht dabei dem einer typischen molekularen glasbildenden Flüssigkeit. Die nähe-

Abbildung 7.21: Quotienten aus η/T und $\langle\tau\rangle$ (a) und η und $\langle\tau\rangle$ für Benzol. Die Scherviskositäten stimmen mit den Werten in Abb. 7.20 überein, die Relaxationszeiten sind durch die Interpolation der Vogel-Fulcher-Anpassung gegeben.



rungsweise beobachtete Proportionalität $\langle\tau\rangle \propto \eta$ können wir nutzen, um die verfügbaren Viskositätsdaten um mehr als 15 K in die unterkühlte Phase hinein zu erweitern.

Für eine genauere Analyse wurden die Relaxationszeiten $\langle\tau\rangle$ durch eine Vogel-Fulcher-Funktion

$$\langle\tau\rangle \propto \exp\left(-\frac{E_0}{T - T_0}\right). \quad (7.5)$$

angepasst. Wir finden $T_0 = 92.4$ K und $E_0 = 650.6$ K, verzichten hier jedoch auf eine tiefere Interpretation, da mehrere Dekaden in $\langle\tau\rangle$ erforderlich sind, um Gleichung (7.5) sinnvoll zu verifizieren. Wir benutzen die Fitfunktion lediglich, um η und $\langle\tau\rangle$ genauer vergleichen zu können.

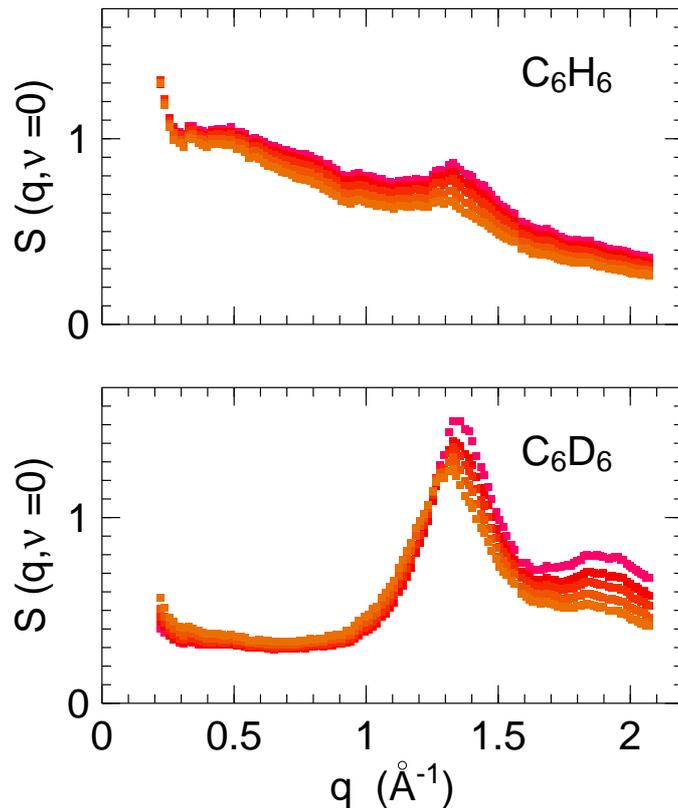
Dieser Vergleich wird in Abb. 7.21 veranschaulicht, wo der Quotient von η bzw. (η/T) und der Vogel-Fulcher-Interpolation von $\langle\tau\rangle$ gezeigt wird². Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, legt die Stokes-Einstein-Beziehung den Zusammenhang $\langle\tau\rangle \propto (\eta/T)$ nahe, wobei der Ausgangspunkt jedoch ein Molekül in homogenen Lösungsmittel ist.

Tatsächlich finden wir an dieser Stelle weder $\langle\tau\rangle \propto (\eta/T)$ noch $\langle\tau\rangle \propto \eta$, sondern ein Verhältnis, das zwischen diesen beiden Möglichkeiten liegt. Eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit wurde schon mindestens in einer anderen Flüssigkeit beobachtet, und zwar in einem Neutronen-Spinechoexperiment über die Hochtemperaturdynamik in der glasbildenden Flüssigkeit Glycerin [12].

Zusammenfassend halten wir fest, dass die ermittelten Relaxationszeiten der gleichen Temperaturabhängigkeiten genügen wie die Scherviskositäten, bis auf einen schwach temperaturabhängigen Vorfaktor, der von keiner der bekannten Theorien vorhergesagt werden kann.

²Um die Abbildung möglichst übersichtlich zu halten, wurden willkürliche Einheiten gewählt. Um die Verhältnisse in absoluten Einheiten zu erhalten, muss die Skala in Abb. 7.21 (a) mit $15.2 \cdot 10^6$ Poise/(K·s) und in Abb. 7.21 (b) mit $4.67 \cdot 10^9$ Poise/s multipliziert werden.

Abbildung 7.22: Der statische Strukturfaktor aus inkohärenter (oben) und kohärenter (unten) Neutronenstreuung an Benzol.



Die Wellenzahlabhängigkeit der α -Relaxation, die wir nur in der Neutronenstreuung untersuchen können, kann sich auf mehrere Arten im Zeit-Temperatur-Superpositionsgesetz bemerkbar machen: In der Relaxationszeit $\langle \tau \rangle_q$, der Amplitude A_q , die in der Korrelationsfunktion der Plateauhöhe entspricht, und in der konkreten Liniengform, die in den empirischen Fitfunktionen durch den Streckungsexponenten β_q ausgedrückt wird. Da diese drei Parameter jedoch stark gekoppelt sind, war es bei dem verfügbaren geringen Fitbereich nicht möglich, freie Anpassungen mit allen Parametern durchzuführen. Wir haben deshalb A_q und β_q bei einem Wert festgehalten und uns lediglich auf die Anpassung der Relaxationszeit beschränkt.

Obwohl die strukturelle Relaxation nur in einem sehr begrenzten Zeitfenster beobachtbar ist, sehen wir bei den Messungen an C_6D_6 und sogar an der überwiegend inkohärent streuenden Probe C_6H_6 Oszillationen von $\langle \tau \rangle_q$ (Abb. 7.23) in Phase mit dem statischen Strukturfaktor $S(q, \nu = 0)$ (Abb. 7.22). Die Proportionalität zu $1/q^2$ in der inkohärenten Streuung ist, wie in Abb. 7.24 gezeigt, nicht eindeutig. Dies ist vor allem auf den eingeschränkten Fitbereich, aber auch auf Reste kohärenter Streuung, zurückzuführen.

Eine vergleichbare Abhängigkeit vom Wellenvektor wurde in in der glasbildenden Flüssigkeit Orthoterphenyl nachgewiesen [92], wo es möglich war, alle drei Parameter einzeln auf ihre Wellenzahlabhängigkeit zu prüfen. Diese Experimente hatten die Notwendigkeit einer q -Abhängigkeit auch auf der Zeitskala von langreichweitigen Bewegungen in einer Theorie für die Dynamik in glasbildenden Flüssigkeiten bestätigt.

Im Fall von Benzol liegt eine Flüssigkeit von wesentlich einfacherer Struktur vor. Wir finden in dieser Substanz ein viel stärker ausgeprägtes Maximum im statischen

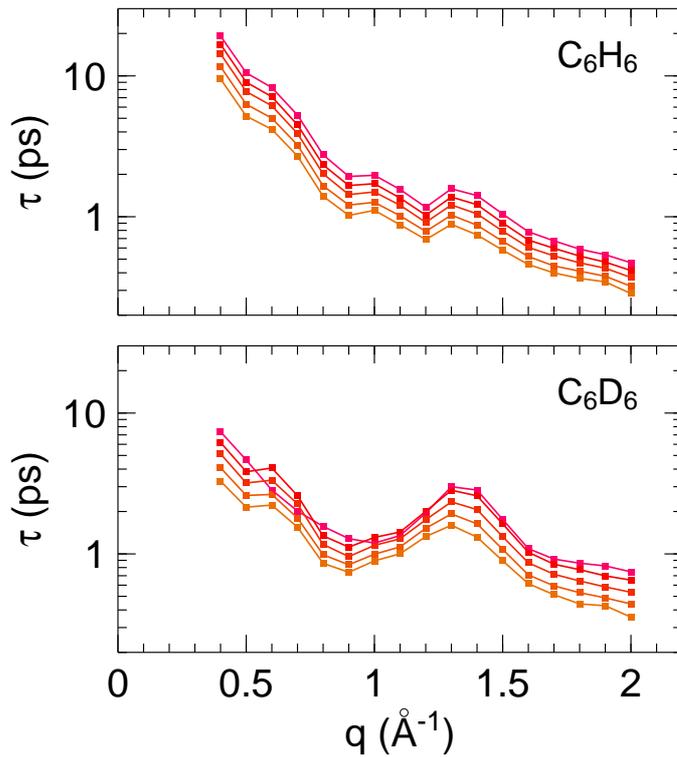


Abbildung 7.23: Relaxationszeiten, wie sie aus den in Abb. 7.19 gezeigten gestreckten Exponentialfunktionen ermittelt wurden. Die Abhängigkeit vom Wellenvektor spiegelt die statischen Strukturfaktoren wieder.

Strukturfaktor $S(q, \nu = 0)$, das dem Abstand zwischen 2 Molekülen entspricht. Entsprechend sehen wir einen sehr starken Effekt auf die Relaxationszeit $\langle \tau \rangle_q$. Auch im Strukturfaktor aus den Messungen an C_6H_6 finden wir Anteile kohärenter Streuung, die sich auf die Relaxationszeit übertragen.

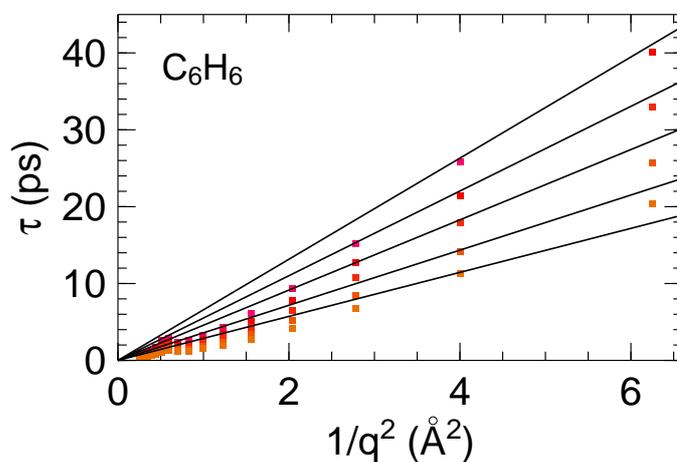


Abbildung 7.24: Relaxationszeiten aus der Neutronenstreuung an protoniertem Benzol wie in Abb. 7.23, hier über $1/q^2$ aufgetragen. Bedingt durch den eingeschränkten Fitbereich und den Einfluss kohärenter Streuung ist die Proportionalität nicht eindeutig zu erkennen.

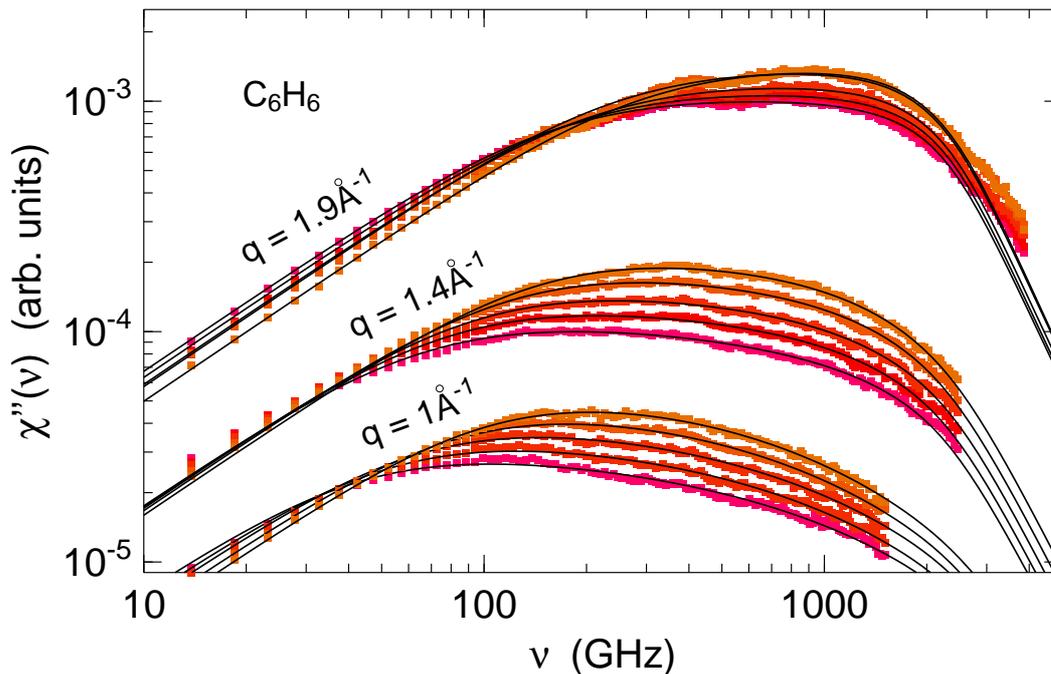


Abbildung 7.25: Anpassung des F_{12} -Modells an die Daten bei ausgewählten Wellenvektoren q in inkohärenter Neutronenstreuung.

7.2.5 Der Modenkopplungsansatz in Benzol

Um die Auswertung über den Bereich der strukturellen Relaxation hinaus bis hin zu den Vibrationsanregungen auszudehnen, vergleichen wir die Messdaten mit den Vorhersagen der Modenkopplungstheorie. Diese schließt das Skalengesetz der α -Relaxation mit ein, und sagt außerdem voraus, dass sich ein flacher Hochfrequenzflügel an diese Relaxation anschließen und im THz-Bereich zur mikroskopischen molekularen Dynamik überleiten sollte. Das beschreibt genau das Szenario, das wir in Benzol beobachten.

In glasbildenden Flüssigkeiten wie z. B. n-Butyl-Benzol konzentriert man sich im Rahmen der Modenkopplungstheorie meist auf ein Skalenregime zwischen der strukturellen Relaxation und den mikroskopischen Anregungen, das als schnelle β -Relaxation beschrieben wird. Das charakteristische Minimum in der dynamischen Suszeptibilität von Flüssigkeiten im geeigneten Temperaturbereich wird in anderen Kapiteln dieser Arbeit demonstriert und kann in den Abbildungen (7.6) und (5.6) bewundert werden.

In Benzol finden wir ein solches Minimum jedoch nur ansatzweise und lediglich bei den beiden niedrigsten untersuchten Temperaturen. Es ist auch nicht möglich, die Flüssigkeit im Bulk auf Temperaturen unter 258 K zu unterkühlen³, so dass für Benzol keine β -Skalenanalyse durchgeführt werden kann.

Eine Annäherung an das Potenzgesetz ν^b bzw. t^{b-1} im Hochfrequenz- bzw. Kurz-

³In eingeschränkten Geometrien, z. B. in einer porösen Glasmatrix, kann Benzol weiter unterkühlt werden, solche Geometrien ändern jedoch wesentlich die Eigenschaften des untersuchten Systems.

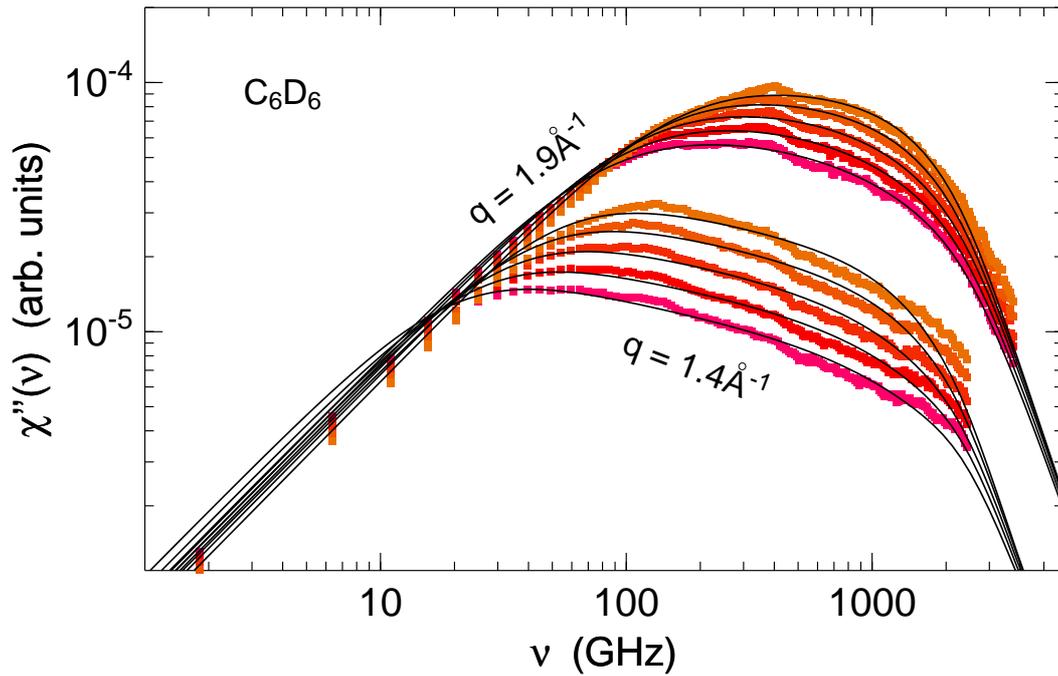


Abbildung 7.26: Anpassung des F_{12} -Modells an die Daten aus kohärenter Neutronenstreuung an deuteriertem Benzol, am und oberhalb des Strukturfaktormaximums.

zeitflügel der α -Relaxation kann nur in einem kleinen Bereich an die Messdaten angepasst werden; Abb. (7.18) zeigt diese Linien mit $b = 0.13$ für die beiden optischen Messmethoden.

Wir greifen deshalb auf numerischen Lösungen der Modenkopplungstheorie zurück. Dazu benutzen wir wieder das schematische F_{12} -Modell mit den Bewegungsgleichungen

$$0 = \Omega^{-2}\ddot{\Phi}(t) + \gamma\dot{\Phi}(t) + \Phi(t) + \int_0^t dt' m(t-t')\dot{\Phi}(t') \quad (7.6)$$

$$0 = \Omega_s^{-2}\ddot{\Phi}_s(t) + \gamma_s\dot{\Phi}_s(t) + \Phi_s(t) + \int_0^t dt' m_s(t-t')\dot{\Phi}_s(t') \quad (7.7)$$

und den Gedächtniskernen

$$m(t) = v_1\Phi(t) + v_2[\Phi(t)]^2 \quad (7.8)$$

$$m_s(t) = v_s\Phi(t)\Phi_s(t), \quad (7.9)$$

das in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt wurde. Wir beschreiben dabei die intrinsische Dynamik des Systems durch die Korrelationsfunktion $\Phi(t)$, und verwenden für die Anpassung der Messdaten Korrelatoren, die jeweils einem $\Phi_s(t)$ entsprechen und die Ankopplung an die entsprechende beobachtete Observable beschreiben.

Von der Dynamik innerhalb der Probe wird vorausgesetzt, dass sie zwar von der Temperatur, aber nicht von der verwendeten Messmethode abhängt. Die Fitparameter γ und Ω wie auch die beiden Kopplungskonstanten v_1 und v_2 werden deshalb

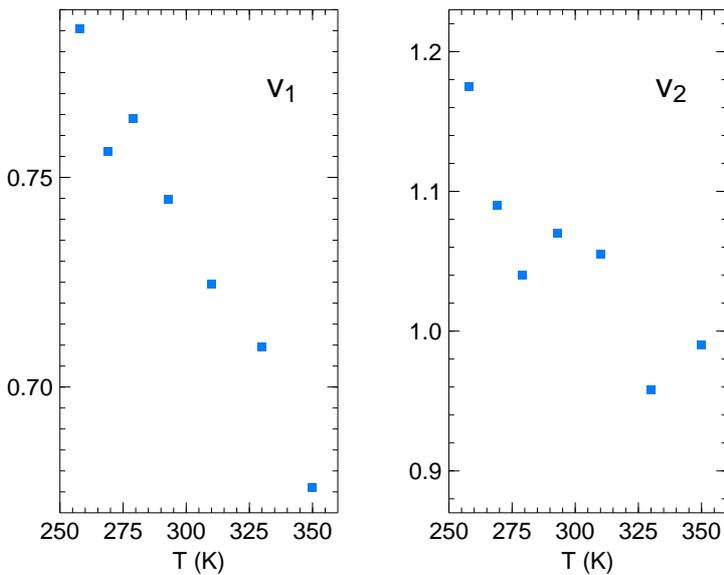


Abbildung 7.27: Kopplungsparameter v_1 und v_2 für die Korrelatoren des F_{12} -Modells in Benzol. Diese beiden Parameter müssen für alle Observablen identisch sein.

durch iterative Fits an alle Spektren jeweils einer Temperatur auf einen einheitlichen Wert für alle verwendeten Messmethoden festgelegt.

Der zweite Korrelator $\Phi_s(t)$ hängt dagegen explizit von der beobachteten Observablen ab. Für die zugehörige Frequenz Ω_s , die Dämpfung γ_s und die Kopplungskonstante v_s folgt daraus, dass sie von der Messmethode abhängen können. Die beiden optischen Techniken koppeln, wie in Kapitel 3 aufgezeigt, an dieselbe Observable und sollten sich mit einem übereinstimmenden Parametersatz für den Korrelator $\Phi_s^{opt}(t)$ anpassen lassen. Für die Lichtstreuung ist lediglich ein zusätzlicher Amplitudenfaktor A_{MC} notwendig, da die Spektren keine absolute Intensitätsskala haben. Das Verhalten dieser Amplituden wurde bereits in Abschnitt 7.2.2 diskutiert. Die Neutronenstreuung liefert weitere Parametersätze für Korrelatoren $\Phi_s^n(t)$, die ihrerseits vom Wellenvektor q abhängen und für kohärente und inkohärente Streuung verschieden sind. Gleichzeitig müssen alle Parameter die Forderung nach einer möglichst glatten und monotonen Temperaturabhängigkeit erfüllen.

Die innere Schleife der eingesetzten Fitroutine berechnet zunächst $\Phi(t)$ und die $\Phi_s(t)$, indem die zugehörigen Bewegungsgleichungen in der Zeitdomäne numerisch gelöst werden. Anschließend werden die $\Phi_s(t)$ für die frequenzabhängigen Daten blockweise fouriertransformiert; für die Daten aus dem optischen Kerr-Effekt wird die zeitliche Ableitung $d\Phi_s/dt$ errechnet. Die erhaltenen Funktionen werden an die experimentellen Daten angepasst.

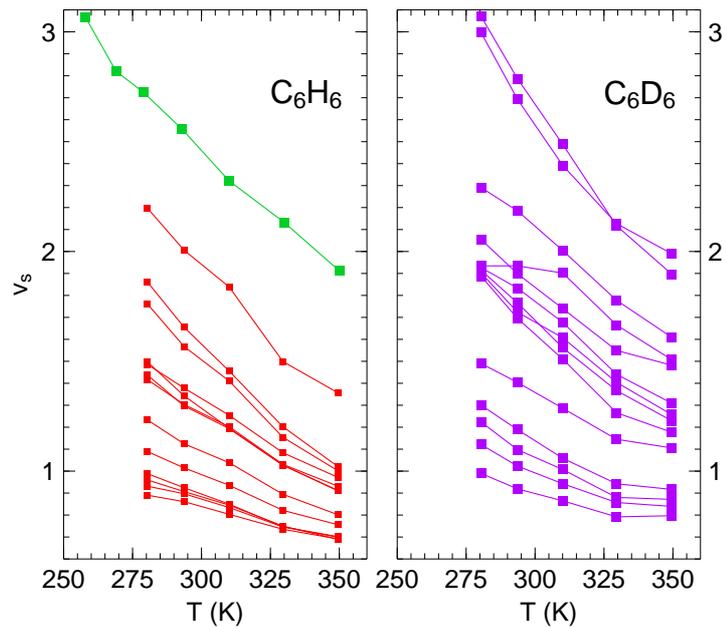
Hier wurde zunächst durch iterative Anpassung ein konsistenter Datensatz für die Daten aus depolarisierter Lichtstreuung und optischem Kerr-Effekt ermittelt, dabei wurde jede der einzelnen Temperaturen unabhängig voneinander angepasst. Anschließend wurde eine Variation des Korrelators Φ_s erlaubt, um die Neutronenstreuungsspektren mit in die Auswertung einzubeziehen.

Abhängigkeiten der Parameter

Alle Parameter zeigen eine regelmäßige Temperaturabhängigkeit und nur geringe Abweichungen von dem verlangten monotonen Verlauf. Nach den Vorhersagen der

Abbildung 7.28:

Der Kopplungsparameter v_s , wie er für die verschiedenen Observablen gefunden wurde: Links für die optischen Techniken (grün) und für jeden Wellenvektor in der inkohärenten Neutronenstreuung (rot). Rechts die Werte zu den gleichen Wellenvektoren in der kohärenten Streuung (violett).



Modenkopplungstheorie sollten die Kopplungen mit steigender Temperatur schwächer werden, wir finden das im Absinken der Parameter v_1 , v_2 und v_s bestätigt.

Die Zeitabhängigkeit der α -Relaxation wird im Wesentlichen durch die Kopplungskoeffizienten v_1 und v_2 bestimmt. Diese beiden Parameter können zur Konstruktion eines Phasendiagramms herangezogen werden: Für große Werte von v_1 und v_2 beschreibt der Korrelator $\Phi(t)$ ein System im Glaszustand, bei kleineren Werten die flüssige Phase. Abb. 7.29 zeigt die aus der Datenanpassung gewonnenen Koeffizienten in dieser Darstellung. Die über den Modenkopplungsparameter λ bestimmte Phasengrenze ebenfalls eingezeichnet.

In Benzol fallen alle Kopplungskoeffizienten tief in die flüssige Phase. Mit abnehmender Temperatur bewegen sie sich auf die Glasphase zu, bleiben jedoch so weit davon entfernt, dass nicht auf einen Schnittpunkt extrapoliert werden kann. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die schnelle β -Relaxation nur in Ansätzen zu sehen ist. Aus dem gleichen Grund ist auch keine sinnvolle Interpretation der Spektren im Rahmen der asymptotischen Gesetze der MCT möglich, die auf Entwicklungen in $(T - T_c)$ beruhen.

Der zugängliche Temperaturbereich ist nicht ausreichend groß, um auf eine hypothetische Trajektorie zu extrapolieren, über die das Benzol die Übergangslinie erreichen könnte, wenn es weiter unterkühlbar wäre. Man kann deshalb auch keinen sinnvollen Wert für den Exponentenparameter λ angeben.

Zum Veranschaulichen ist der mit der Steigung $b = 0.13$ in Abb. 7.18 verknüpfte Parameter $\lambda = 0.98$ mit in Abb. 7.29 eingetragen. Bereits bei der Diskussion der strukturellen Relaxation fiel auf, dass dieser Wert ungewöhnlich groß ist; auch aus dem Verlauf der Kopplungsparameter schließt man eher auf einen etwas kleineren Wert von λ . Die Exponentenparameter der Alkylbenzole Toluol, Iso-Propyl-Benzol und n-Butyl-Benzol sind in der Grafik ebenfalls gezeigt. Es ist wahrscheinlich, dass die Trajektorie von Benzol auf einen Punkt zuläuft, der in der Nähe dieser Übergangspunkte liegt.

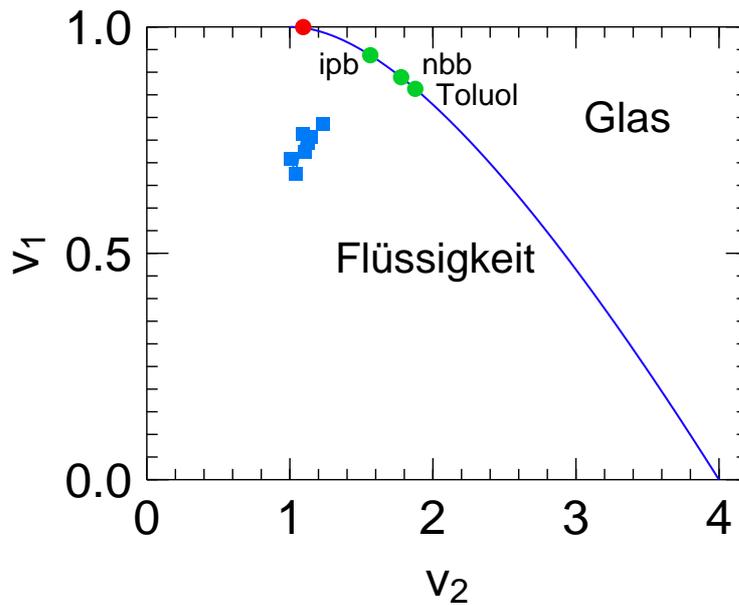


Abbildung 7.29: Im Phasendiagramm der Kopplungsparameter v_1 und v_2 wird deutlich, dass wir uns im Benzol (blau) tief in der flüssigen Phase befinden. Die Datenpunkte bewegen sich mit abnehmender Temperatur auf die der Übergangstemperatur T_c zugeordnete Linie zu. Der rote Punkt am oberen Bildrand markiert $\lambda = 0.98$, was der Steigung des Hochfrequenz- bzw. Kurzzeitgrenzfalls der α -Relaxation im Benzol entspricht. Die grünen Punkte deuten die Exponentenparameter von Toluol, Iso-Propyl-Benzol (ipb) und n-Butyl-Benzol (nbb) an.

Die Kopplungsparameter v_s , die die Ankopplung der verschiedenen Observablen beschreiben, sinken ebenfalls alle in Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Theorie mit steigender Temperatur ab.

Die dem Korrelator $\Phi(t)$ zugeordnete Frequenz steigt mit zunehmender Temperatur an. Das gleiche beobachten wir für die Frequenzen der angekoppelten Korrelatoren $\Phi_s(t)$ für die optischen und die inkohärenten Neutronenmessungen. Gleichzeitig fällt die Dämpfung γ in etwa der gleichen Größenordnung ab. γ_s wurde für jede der entsprechenden Observablen auf einem annähernd konstanten Wert gehalten. Lediglich in der kohärenten Neutronenstreuung beobachten wir zum Teil gegenläufige Tendenzen, insbesondere im Bereich des Strukturfaktormaximums.

In [33, 34, 35] konnten alle Frequenzen und Dämpfungen temperaturunabhängig festgehalten werden, und auch bei unseren Messungen an den Alkoholen in Kapitel 5 war das für Ω_s , γ und γ_s möglich. Im Fall von Benzol führt das jedoch zu einer starken Verzerrung der Fits. Es ist wahrscheinlich, dass wir gerade in diesem begrenzten Hochtemperaturbereich besonders empfindlich auf schwache Variationen der mikroskopischen Dynamik sind, da die Relaxationsfrequenzen viel näher an den mikroskopischen Moden sind als das in einer tief unterkühlten glasbildenden Flüssigkeit der Fall ist.

Die Neutronenstreudaten wurden für eine ganze Serie von verschiedenen Wellenvektoren q zwischen 0.3 und 2.0 Å⁻¹ aufgenommen, damit testen wir die Dynamik der Flüssigkeit auch auf verschiedenen Längenskalen. In dem schematischen Modell spie-

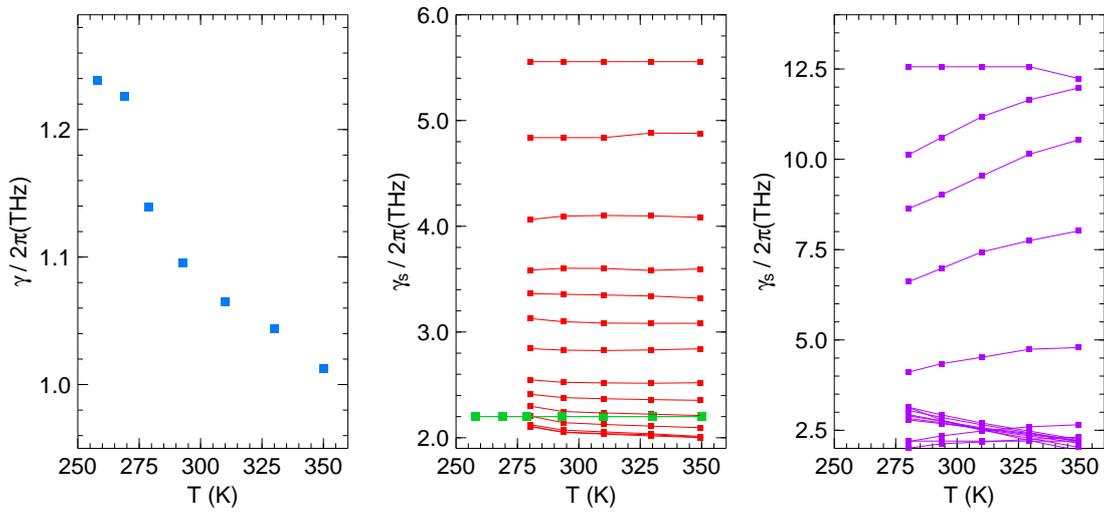


Abbildung 7.30: Dämpfungen aus den Bewegungsgleichungen der Korrelatoren $\Phi(t)$ und $\Phi_s(t)$ des F_{12} -Modells. Links: Zum intrinsischen Korrelator $\Phi(t)$ (blau), diese Werte müssen für alle Observablen identisch sein. Mitte: Zu den optischen (grün) und den inkohärenten Neutronendaten (rot). Rechts: Zur kohärenten Neutronenstreuung (violett).

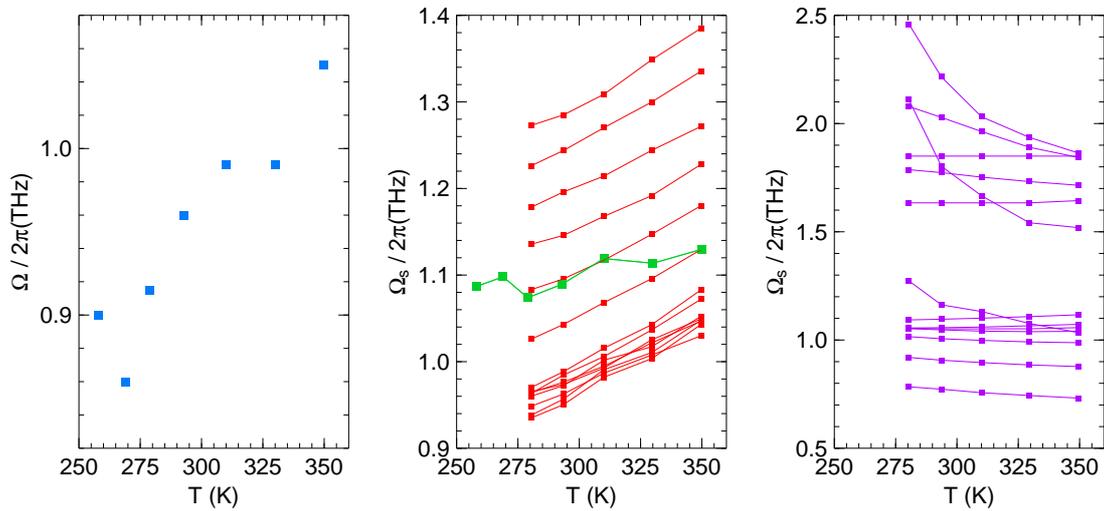


Abbildung 7.31: Frequenzen aus den Bewegungsgleichungen der Korrelatoren $\Phi(t)$ und $\Phi_s(t)$ des F_{12} -Modells. Links: Zum intrinsischen Korrelator $\Phi(t)$ (blau), die Frequenzen müssen für alle Observablen identisch sein. Mitte: Zu den optischen (grün) und den inkohärenten Neutronendaten (rot). Rechts: Zur kohärenten Neutronenstreuung (violett).

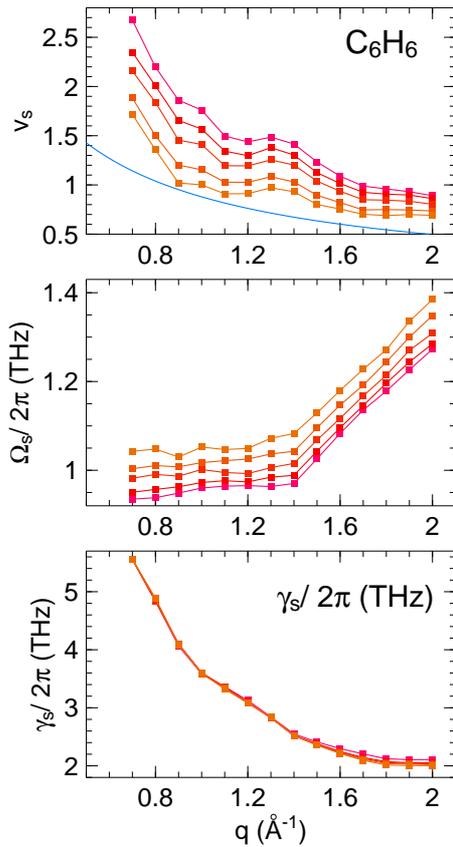


Abbildung 7.32: Die frei anpassbaren Parameter zum Korrelator $\Phi_s(t)$ sind für die Neutronenstreuungsmessungen q -abhängig. Im oberen Bild ist die Funktion $1/q$ zum Verdeutlichen des Parameterverlaufs mit eingetragen. In v_s spiegelt sich auch der Strukturfaktor wieder.

gelt sich die q -Abhängigkeit im Kopplungskoeffizienten v_s^n und den Fitparametern Ω_s^n und γ_s^n wieder.

Für $q < 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ wird allerdings die mikroskopische Dynamik in den Messdaten nicht vollständig wiedergegeben. Bei der Datenanpassung macht sich dies insbesondere durch Schwierigkeiten in der Bestimmung der Frequenzen Ω_s^n bemerkbar. In der inkohärenten Neutronenstreuung wird der Zusammenhang zwischen Ω_s^n und q bei größeren Wellenvektoren in guter Näherung linear, und genau das erwarten wir aus der mikroskopischen Theorie. Die zugehörigen Dämpfungen γ_s^n fallen gleichmäßig mit wachsendem Wellenvektor q ab. Der Kopplungsparameter v_s sinkt hier ebenfalls mit größer werdendem Wellenvektor. Im Bild der Korrelationsfunktionen entspricht das dem Absinken der Plateauwerte f_q^s mit steigendem q , was qualitativ mit den MCT-Asymptoten in glasbildenden Flüssigkeiten [93] zusammenpasst. In diesem Zusammenhang wäre eine Proportionalität $v_s \propto (1/q)$ zu erwarten, die Funktion $1/q$ ist zum Veranschaulichen mit in Abb. 7.32 eingetragen.

In der kohärenten Neutronenstreuung spiegelt sich in allen Parametern das Strukturfaktormaximum wieder. In diesem Bereich ändert sich die Plateauhöhe des Korrelators sehr stark, was sich vor allem auf den Kopplungsparameter v_s auswirkt. Ein Vergleich mit Abb. 7.22 zeigt, dass v_s tatsächlich den gleichen q -abhängigen Verlauf nimmt wie $S(q, \nu = 0)$. Diese entspricht den Ergebnissen, die Rufflé et. al. in dem Glasbildner $Na_{0.5}Li_{0.5}PO_3$ gefunden haben [94] und bestätigt auch unsere Beobachtung bei den α -Relaxationszeiten. Die Variation in v_s bei den Messungen an protoniertem Benzol ist ebenfalls auf Anteile von kohärenter Streuung zurückzuführen.

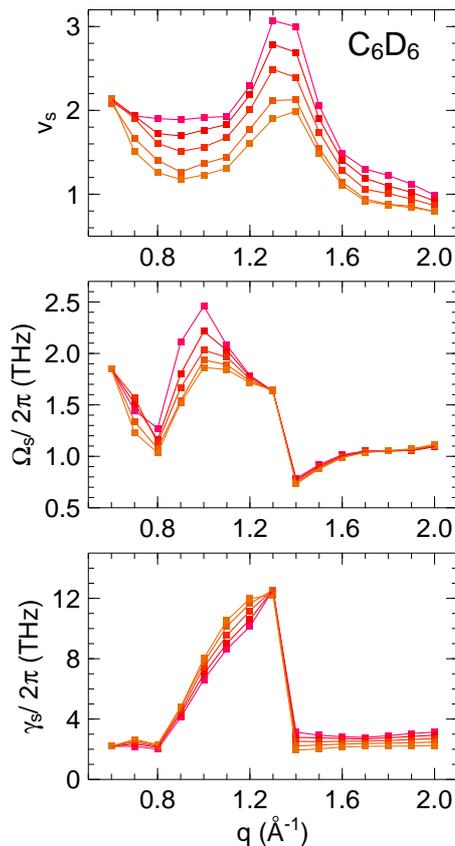


Abbildung 7.33: Parameter aus der Anpassung der kohärenten Neutronenstreuung: Die starke Abhängigkeit vom Strukturfaktor ist hier deutlich zu erkennen.

7.3 Zusammenfassung

Wir haben den Glasbildner n-Butyl-Benzol und das strukturell einfachere Benzol hinsichtlich ihrer Dynamik untersucht und die Ergebnisse im Rahmen der Modenkopplungstheorie ausgewertet.

In beiden Substanzen beobachten wir eine eindeutig gestreckte α -Relaxation, die ein ausgeprägtes Skalenverhalten zeigt. Ihre Temperaturabhängigkeit folgt bis auf einen schwach temperaturabhängigen Vorfaktor der der Scherviskosität η .

Für n-Butyl-Benzol wenden wir die asymptotischen Gesetze der Modenkopplungstheorie an, um das ausgeprägte Minimum in der Suszeptibilität im Bereich der schnellen β -Relaxation zu beschreiben. Wir finden auch hier ein deutliches Skalenverhalten, das sich durch die universelle MCT-Asymptote mit Linienformparameter $\lambda = 0.75$ anpassen lässt. Dieser Wert ist auch mit den in den verwandten Glasbildnern Toluol [15, 81] und Iso-Propyl-Benzol [82] sehr gut kompatibel. Aus den charakteristischen Frequenzen und Amplituden der schnellen β -Relaxation extrapolieren wir auf eine Übergangstemperatur von $T_c = 162 \pm 6$ K. Die strukturelle Relaxation ist in einem eingeschränkten Bereich ebenfalls mit dem entsprechenden Skalengesetz der MCT in Einklang und mit der Vorhersage für T_c kompatibel.

In Benzol finden die asymptotischen Gesetze keine Anwendung, weil diese Flüssigkeit nicht hinreichend weit unterkühlt werden kann. Das schematische F_{12} -Modell der Modenkopplungstheorie ist hier jedoch in der Lage, die aufgenommenen Spektren auf dem vollständigen Zeit- bzw. Frequenzbereich und im gesamten Temperaturbereich von der unterkühlten Phase bis zum Siedepunkt konsistent zu beschreiben. Es

handelt sich bei diesem Modell um eine starke Vereinfachung der mikroskopischen Bewegungsgleichungen, bei der nur ein Korrelator für die Dynamik des Systems und ein weiterer für jede zugängliche Observable zugelassen ist. Die speziellen Eigenschaften der Flüssigkeit werden nur durch die Frequenzen, Dämpfungen und Kopplungskonstanten dieser Korrelatoren berücksichtigt, die als Fitparameter verwendet werden.

Alle Fitparameter weisen eine gleichmäßige, physikalisch sinnvolle Temperaturabhängigkeit auf. Gleichzeitig finden wir eine regelmäßige Abhängigkeit vom Wellenvektor q in der Neutronenstreuung, der für die kohärente Streuung deutlich das erste Strukturfaktormaximum widerspiegelt. Im Phasendiagramm der Kopplungskonstanten wird deutlich, wie weit die flüssige Phase im Benzol von einem hypothetischen Glasübergang entfernt ist.

Die simultane Anpassung an mit unterschiedlichen Methoden aufgenommene Daten — depolarisierte Lichtstreuung, optischer Kerr-Effekt, kohärente und inkohärente Neutronenstreuung — bestätigt die Aussagekraft unserer Fits. Für alle Techniken lassen sich die Messdaten über mehrere Dekaden durch ein einziges Modell beschreiben.

Als glatte Parametrisierung der Messdaten erleichtert das schematische Modell der MCT außerdem den Vergleich von depolarisierter Lichtstreuung und optischem Kerr-Effekt, ohne dabei eine direkte Fouriertransformation der gemessenen Daten notwendig zu machen: Beide Datensätze lassen sich durch einen einzigen Parametersatz des F_{12} -Modells beschreiben; dies fassen wir als Bestätigung dafür auf, dass wir diese beiden Techniken als gleichwertig betrachten dürfen.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Untersuchung der Dynamik von molekularen Flüssigkeiten im normalflüssigen und im unterkühlten Zustand. Vor diesem Hintergrund wurden zahlreiche Experimente mit depolarisierter Lichtstreuung durchgeführt. Als ergänzende Techniken wurden zusätzlich polarisierte Lichtstreuung, inelastische Neutronenstreuung und der optische Kerr-Effekt hinzugezogen. Die Modenkopplungstheorie liefert ein wichtiges Instrument zur Beschreibung der experimentellen Daten.

Ein wichtiger Aspekt sind dabei systematische Analysen, die den Zusammenhang von Struktur und Dynamik in glasbildenden Materialien näher beleuchten. Wir haben deshalb überwiegend Systeme ausgewählt, die untereinander und mit anderen, bereits umfassend untersuchten Glasbildnern strukturelle Ähnlichkeit haben: Die beiden Alkohole Ethanol und Methanol [95], die chemisch sehr nahe beieinander stehen und im Bezug auf ihre Struktur und Bindungsart auch an die bereits umfangreich untersuchten Polyalkohole Glycerin [72, 96] und Salol [71, 75] anknüpfen. Außerdem untersuchen wir die beiden van der Waals Systeme n-Butyl-Benzol und Benzol [74], die die Reihe der ebenfalls bekannten Substanzen Toluol und Iso-Propyl-Benzol fortsetzen. Benzol kann dabei bereits nicht mehr als glasbildende Substanz bezeichnet werden.

Wir finden eine sehr ähnliche Dynamik in den untersuchten Alkoholen, die sich nur im Anwendungsbereich der asymptotischen Gesetze der Modenkopplungstheorie deutlich unterscheidet. Bei den Alkyl-Benzol-Molekülen steigt die Übergangstemperatur T_c mit der Länge der Alkylkette leicht an, die Exponentenparameter liegen alle in der gleichen Größenordnung. In Benzol selbst können diese Größen nicht bestimmt werden, da diese Flüssigkeit nicht hinreichend weit unterkühlt werden kann.

In Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppe von Prof. E. Rößler an der Universität Bayreuth und Prof. H. Z. Cummins am City College New York, New York in den USA wurden Vergleiche von instrumentellen Voraussetzungen in der quasielastischen Lichtstreuung durchgeführt. Für die Vergleichsmessungen wurden bekannte glasbildende Substanzen, Salol und Propylenkarbonat, verwendet. Aus allen beteiligten Spektrometersystemen erhielten wir gleichwertige Datensätze, geringfügige Unterschiede wurden auf Differenzen in der Proben temperatur in der Größenordnung von ein bis zwei Kelvin und leichte Unstimmigkeiten in der Untergrund-

subtraktion zurückgeführt. In Rahmen der Messungen an Propylenkarbonat mit Prof. H. Z. Cummins wurde auch gezeigt, dass die polarisierte Lichtstreuung an longitudinalen Schallmoden ebenfalls zur Interpretation der strukturellen Relaxation in stark unterkühlten Flüssigkeiten beiträgt und eine sinnvolle Abschätzung der Relaxationszeiten erlaubt [48].

An Propylenkarbonat wurde ein weiteres Experiment mit inelastischer Neutronenstreuung durchgeführt, das sich insbesondere mit dem Einfluss der Methyl-Seitengruppe beschäftigt: Eine Probe, bei der diese Methylgruppe durch Deuterieren maskiert war, und eine Vergleichsprobe aus gewöhnlichem, nicht deuteriertem Propylenkarbonat wurden unter identischen Bedingungen vermessen. Es zeigte sich, dass diese Seitengruppe Einfluss auf die Relaxationszeiten der strukturellen Relaxation nehmen kann, jedoch keine entscheidenden Auswirkungen auf den mittleren Frequenzbereich hat, in dem die schnelle β -Relaxation beobachtet wird.

Außerdem haben wir in Zusammenarbeit mit dem LENS (European Laboratory for Non Linear Spectroscopy) in Florenz, Italien, detaillierte Vergleiche zwischen depolarisierter Lichtstreuung und dem optischen Kerr-Effekt angestellt. Dabei wurde nicht nur die numerische Fouriertransformation der Daten betrachtet, sondern gleichzeitig die Parametrisierung durch ein an die Daten angepasstes Modell der Modenkopplungstheorie, was dem Vergleich zusätzliche Sicherheit gibt. Beide Datensätze lassen sich durch einen einzigen Parametersatz konsistent beschreiben. Dies bestätigt uns in der Annahme, dass wir die Resultate aus beiden Messmethoden als äquivalent betrachten dürfen [97].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen erweitern die bisherigen Erkenntnisse aus der Beschreibung molekularer glasbildender Flüssigkeiten auf die normalflüssige Phase bis hin zu hohen Temperaturen. Mehrere Substanzen wurden von der Übergangstemperatur T_c bis hin zum Siedepunkt vermessen. Eine Auswertung der Asymptotik um die Übergangstemperatur bestätigt, was sich auch in der Vergangenheit schon in anderen Glasbildnern abgezeichnet hat: Die Modenkopplungstheorie, obwohl ursprünglich als Theorie des Glasübergangs vorgeschlagen, findet ihren hauptsächlichlichen Anwendungsbereich in der Beschreibung der strukturellen und schnellen Relaxation in unterkühlten Flüssigkeiten *oberhalb* von T_c . Oft gelten die asymptotischen Skalengesetze der Modenkopplungstheorie bis weit in die thermodynamisch stabile, normalflüssige Phase. Dies legt nahe, dass diese Relaxationsprozesse auch in Flüssigkeiten wirken, die nicht oder nur wenig unterkühlt werden können.

Im Rahmen eines einfachen schematischen Modells, das in seinem Anwendungsbereich über die Asymptotik hinausgeht, können wir die Beschreibung unserer Messdaten sogar bis zum Siedepunkt ausdehnen. Am Beispiel von Benzol wird schließlich zum ersten Mal gezeigt, dass dabei sogar auf die Einschränkung auf glasbildende Materialien verzichtet werden kann [74].

Kapitel 9

Summary

When a liquid is subject to a sudden perturbation, it firstly reacts stiff like a solid. Only within a certain amount of time, it will relax into a new equilibrium. In ordinary liquids, the time scale of this relaxation is about a picosecond.

When cooling the liquid below its melting point, it will either form a crystal with long-range order or keep its disordered structure and become continuously more viscous. In the latter case, the time scale of structural relaxation will increase dramatically with decreasing temperature. Finally, when the relaxation time has become longer than any experimental time scale, the substance will appear as a disordered solid, a *glass*.

As the transition from a liquid into the glassy state is a continuous process, it is convenient to define a threshold viscosity of $\eta = 10^{13}$ Poise — corresponding to relaxation times of about $\tau \approx 10^2$ s — to define a glass transition temperature T_g . The theoretical description of the glassy state considers another critical temperature $T_c > T_g$, at which a qualitative change in the transport process within the liquid is expected.

This dynamical phase transition has been studied extensively in various liquids. The stretching and the time-temperature superposition have been identified as typical properties of the α relaxation. Additional scaling laws, which are based on asymptotic expansions near the transition temperature T_c , have been uncovered by the mode coupling theory, and found to be valid up to surprisingly high temperatures above T_c . Furthermore, schematic mode coupling models have been developed, the numerical solutions of which provide a description of viscous liquids over a broad temperature and relaxation time range.

The present work deals with the dynamics of molecular liquids in the temperature range between T_c and the boiling point on time scales from pico- to nanoseconds. In this context, we have carried out depolarized light scattering experiments on several sample liquids. Polarized light scattering, inelastic neutron scattering and the optical Kerr effect have been employed as complementary techniques. Mode coupling theory provides a powerful tool for the theoretical description of our experimental data.

One important aim is to understand the relation between the molecular structure and the dynamical behavior of glass forming materials. We have thus chosen sample liquids which are structurally related to each other and to further, already extensively

studied glass forming systems: The alcohols ethanol and methanol [95], which are quite similar to each other and also show similarities with the poly-alcohols glycerol [96, 72] and salol [71, 75], which have been studied before; and the van der Waals systems n-butyl-benzene and benzene [74], which stand in a row with the known glass forming substances toluene and iso-propyl-benzene — where benzene cannot be considered a glass forming liquid.

We find a very similar dynamics in both alcohols, which differs only in the validity range of the asymptotic laws of mode coupling theory. For the alkyl-benzene molecules, the transition temperature T_c increases with increasing length of the alkene chain, but the exponent parameters of the asymptotic line shape do not vary considerably. In benzene itself, these values cannot be determined, as it is impossible to supercool benzene far enough to a possible transition temperature.

There are two more groups working on the dynamics of glass forming liquids by means of depolarized light scattering, but there has never been performed a detailed comparison of the individual experimental setups. We have thus collaborated with the research groups of Prof. E. Rössler at Bayreuth University (Germany) and Prof. H. Z. Cummins at City College New York, New York (USA) in order to compare our Fabry-Pérot interferometers. On this purpose, we took spectra of the well-known glass formers salol and propylene carbonate. From all spectrometers involved, we obtained equivalent data sets. Small differences in the spectra could be traced back to differences of up to two Kelvin in the sample temperature and small inconsistencies in the background subtraction at low frequencies.

In the context of the propylene carbonate experiment with Prof. H. Z. Cummins, polarized light scattering spectra from longitudinal sound modes were analyzed using both the phenomenological Cole-Davidson function, and a hybrid model consisting of the Cole-Davidson function plus a power law term representing the critical decay part of fast β relaxation. The data were also analyzed in terms of the F_{12} model of mode coupling theory. All fitting procedures give a reasonable description of the experimental data, although the mode coupling fits only provide a meaningful estimate of the α relaxation time τ [48].

On propylene carbonate, another experiment has been carried out with inelastic neutron scattering. The aim of this was to investigate the influence of the methyl side group of the molecule on the dynamics of the liquid: we used one sample, in which we had masked this side group by deuteration, and a second one made of ordinary, non deuterated propylene carbonate. From both liquids, we took spectra under identical conditions. The results indicate that the side group can take influence on the relaxation times of the structural relaxation, but that it does not have a considerable effect on the intermediate frequency range of fast β relaxation.

In addition, we have established a close collaboration with the LENS (European Laboratory for Non Linear Spectroscopy) in Florence, Italy, to perform a detailed comparison between depolarized light scattering and the optical Kerr effect. On this purpose, we did not only make use of the numerical Fourier transform of our data, but we also took advantage of the parameterization by a schematic mode coupling model, which was fitted simultaneously to both data sets. This is possible with a single set of fit parameters, which confirms that the data from both experimental

methods can be considered equivalent [97].

In experiments carried out both in the supercooled and the normal liquid phase, structural relaxation and mode coupling dynamics are found to evolve continuously across the melting point of the concurrent crystalline phase: On a GHz-THz scale, the molecular dynamics seem to be insensitive to whether the liquid is thermodynamically stable or not. We thus extended our analysis to the high temperature range.

In the framework of a simple schematic mode coupling model, which is not restricted to asymptotic temperature limits, we can extend our analysis even up to the boiling point. In the sample liquid benzene, we show for the first time that this works even in materials which cannot be supercooled to the glassy state at all. Thus, a deeper understanding of equilibrium liquids is reached by applying concepts that were originally developed in the context of glass transition research [74].

Danke!

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die in vielerlei Hinsicht zum Entstehen und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Ich bedanke mich bei Prof. Winfried Petry, der mir diese Arbeit am Lehrstuhl E13 der Technischen Universität München ermöglicht und mich dabei mit hilfreichen Anregungen begleitet hat. Ebenfalls herzlichen Dank verdient Joachim Wuttke, er hat diese Arbeit angeregt und weit über seine eigene Zeit am E13 hinaus tatkräftig unterstützt. Ich danke Andreas Meyer, der die Betreuung dieser Arbeit wirkungsvoll übernommen und mir an vielen Stellen weitergeholfen hat, außerdem ihm und Peter Müller-Buschbaum für äußerst faire Regelungen bei der Finanzierung meiner Stelle, Walter Schirmacher für theoretisch-physikalische und moralische Unterstützung; und Helmut Schober und Alfons Schulte und Ralf Röhlberger dafür, dass sie jeweils ein Jahr lang unseren Lehrstuhl leiteten und mit ihren Ideen bereicherten, während Herr Petry den Bau des neuen Forschungsreaktors in Garching (FRM II) vorantrieb.

Ein besonders herzlicher Dank gilt Matthias Goldammer, der mir mit unendlicher Geduld das Lichtstreulabor in Garching erklärt hat, und Martin Stadlbauer für seine motivierte und produktive Werkstudententätigkeit. Prof. H. Z. Cummins am City College New York, Alex Brodin und unserem Diplomanden Martin Frank danke ich für die Zusammenarbeit bei den Propylenkarbonat-Messungen, und Prof. E. Rößler, Johannes Wiedersich und Sergei Adichtchev für die gemeinsamen Messungen am Salol an der Universität Bayreuth. Prof. Wolfgang Götze, Thomas Voigtmann und Matthias Sperl am Lehrstuhl T37 der Technischen Universität München waren eine wichtige Hilfe bei allen Fragen zur Modenkopplungstheorie, herzlichen Dank für die wertvollen Hinweise und Diskussionen.

Mille grazie a Renato Torre, der mir die Möglichkeit gab, die Experimente in der Zeitdomäne am LENS in Florenz durchzuführen und die gelungene Zusammenarbeit dabei; Paolo Bartolini und Andrea Taschin, die mir gleichzeitig OKE-Spektroskopie und die italienische Sprache beibrachten und eine Menge Spaß beim Experimentieren vermittelten; Marilena Ricci für lebhaftes und hilfreiches Diskussionsverhalten und Prof. Roberto Righini für wichtige Tipps und Hinweise zu den florentiner Messungen. Prof. M. Sampoli danke ich für die ausführlichen Diskussionen über Schallgeschwindigkeiten, und Prof. M. Inguscio für die freundliche Aufnahme an seinem Institut.

Rémy Kahn danke ich für Hilfe bei den Messungen an Propylenkarbonat am Laboratoire Léon Brillouin in Saclay ; Michael Koza für die Unterstützung bei den Benzol-Messungen am Institut Laue-Langevin in Grenoble. Reinhold Funer und Joachim Dörbecker haben Werkstattaufträge immer wieder präzise und auch zu den unmöglichsten Terminwünschen rechtzeitig fertiggestellt; Edith Lubitz, Cornelia Simon,

Elke Fehsenfeld in München, Maila Lanzini und Gaudia Mantelli in Florenz halfen mir beim Überwinden administrativer Hürden aller Art, vielen Dank!

Ebenfalls ein herzliches Danke an Anja Sparenberg, die durch das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit mit zur Verständlichkeit beigetragen hat, an Florian Kargl, der die Zeichnung des Flugzeitspektrometers IN6 zur Verfügung gestellt hat, und an Panteleimon Panagiotou, ohne dessen Hilfe die chemischen Strukturformeln ein heilloses Durcheinander von Strichen geblieben wären. Schließlich danke ich Helga Harlandt, die den E13 besser als ihre Handtasche kennt und damit so manches Problem lösen konnte, Ronald Gebhardt für die angenehme Zeit im gemeinsamen Büro, und nicht zuletzt allen Mitarbeitern am E13 und am LENS für ihre Beiträge zu einer Atmosphäre, in der es sich arbeiten ließ — und die manchmal auch nötige Ablenkung von der Arbeit!

Literaturverzeichnis

- [1] W. Götze, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, A1 (1999).
- [2] A. Meyer, R. Busch und H. Schober, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5027 (1999).
- [3] A. Meyer, *Phys. Rev. B* **66**, 134205 (2002).
- [4] J. Wiedersich, S. V. Adichtchev und E. Rössler, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2718 (2000).
- [5] W. Petry und J. Wuttke, *Transp. Theory Stat. Phys.* **24**, 1075 (1995).
- [6] M. J. Lebon, C. Dreyfus, Y. Guissani, R. M. Pick und H. Z. Cummins, *Z. Phys. B* **103**, 433 (1997).
- [7] W. Götze und T. Voigtmann, *Phys. Rev. E* **61**, 4133 (2000).
- [8] U. Balucani und M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*, Clarendon: Oxford (1994).
- [9] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson: Paris (1982).
- [10] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover: New York (1929).
- [11] W. Götze und L. Sjögren, *Rep. Progr. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [12] J. Wuttke, S. Pouget und W. Petry, *J. Chem. Phys.* **105**, 5177 (1996).
- [13] C. A. Angell, *Polymer* **38**, 6261 (1997).
- [14] H. Z. Cummins, G. Li, W. M. Du, Y. H. Hwang und G. Q. Shen, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **126**, 21 (1997).
- [15] J. Wiedersich, N. V. Surovtsev und E. Rössler, *J. Chem. Phys.* **113**, 1143 (2000).
- [16] A. Schönhals, F. Kremer, A. Hofmann, E. W. Fischer und E. Schlosser, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3459 (1993).
- [17] H. Z. Cummins, G. Li, W. M. Du und J. Hernandez, *J. Non-Cryst. Solids* **26**, 172 (1994).
- [18] F. Stickel, E. W. Fischer, A. Schönhals und F. Kremer, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2936 (1994).
- [19] J. C. Maxwell, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **157**, 49 (1867).
- [20] W. Götze, in *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, hrsg. von J. P. Hansen, D. Levesque und D. Zinn-Justin (Les Houches, session LI), North Holland: Amsterdam (1991).

- [21] W. Götze, Z. Phys. B **60**, 195 (1985).
- [22] T. Voigtmann, persönliche Mitteilung.
- [23] P. Taborek, R. N. Kleiman und D. J. Bishop, Phys. Rev. B **34**, 1835 (1986).
- [24] W. van Meegen, Transp. Theory Stat. Phys. **24**, 1017 (1995).
- [25] I. Chang und H. Sillescu, J. Phys. Chem. B **101**, 8794 (1997).
- [26] E. Rössler, Phys. Rev. Lett. **65**, 1595 (1990).
- [27] H. Z. Cummins, G. Li, Y. H. Hwang, G. Q. Shen, W. M. Du, J. Hernandez und N. J. Tao, Z. Phys. B **103**, 501 (1997).
- [28] W. Götze, J. Phys. Condens. Matter **2**, 8485 (1990).
- [29] G. P. Johari und M. Goldstein, J. Phys. C **74**, 2034 (1970).
- [30] G. P. Johari und M. Goldstein, J. Chem. Phys. **53**, 2372 (1970).
- [31] W. Götze, Z. Phys. B **56**, 139 (1984).
- [32] L. Sjögren, Phys. Rev. A **33**, 1254 (1986).
- [33] C. Alba-Simionesco und M. Krauzman, J. Chem. Phys. **102**, 6574 (1995).
- [34] V. Krakoviack, C. Alba-Simionesco und M. Krauzman, J. Chem. Phys. **107**, 3417 (1997).
- [35] T. Franosch, W. Götze, M. Mayr und A. P. Singh, Phys. Rev. E **55**, 3183 (1997).
- [36] V. Krakoviack und C. Alba-Simionesco, J. Chem. Phys. **117**, 2161 (2002).
- [37] G. Wahnström und L. Sjögren, J. Phys. C **15**, 401 (1982).
- [38] C. Morkel und W. Gläser, Phys. Rev. A **33**, 3383 (1986).
- [39] U. Bengtzelius, W. Götze und A. Sjölander, J. Phys. C **17**, 5915 (1984).
- [40] E. Leutheusser, Phys. Rev. A **29**, 2765 (1984).
- [41] L. van Hove, Phys. Rev. **95**, 249 (1954).
- [42] B. J. Berne und R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, J. Wiley: New York (1976).
- [43] H. Nyquist, Phys. Rev. **32**, 110 (1928).
- [44] D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken, Symmetry, and Correlation Functions*, Benjamin: Reading, Mass. (1975).
- [45] R. W. Hellwarth, Prog. Quantum Electron. **5**, 1 (1977).
- [46] Y. X. Yan und K. A. Nelson, J. Chem. Phys. **87**, 6240 (1988).
- [47] W. T. Lotshaw, D. McMorrow, N. Thantu, J. S. Melonger und J. Kitchenham, J. Raman Spectros. **26**, 571 (1995).
- [48] A. Brodin, M. Frank, S. Wiebel, G. Shen, J. Wuttke und H. Z. Cummins, Phys. Rev. E **65**, 051503 (2002).

- [49] M. Soltwisch, G. Ruocco, B. Balschun, J. Bosse, V. Mazzacurati und D. Quitmann, Phys. Rev. E **57**, 720 (1998).
- [50] G. Monaco, S. Caponi, R. Di Leonardo, D. Fioretto und G. Ruocco, Phys. Rev. E **62**, 7595 (2000).
- [51] G. Monaco, D. Fioretto, L. Comez und G. Ruocco, Phys. Rev. E **63**, 061502 (2001).
- [52] H. Z. Cummins, J. Hernandez, W. M. Du und G. Li, Phys. Rev. Lett. **73**, 2935 (1994).
- [53] A. Aouadi, C. Dreyfus, M. Massot, R. M. Pick, W. Berger, W. Steffen, A. Patkowski und C. Alba-Simionesco, J. Chem. Phys. **112**, 9860 (2000).
- [54] W. M. Du, G. Li, H. Z. Cummins, M. Fuchs, J. Toulouse und L. A. Knauss, Phys. Rev. E **49**, 2192 (1994).
- [55] M. Goldammer, Dissertation, TU München (2001).
- [56] Bedienungsanleitung zum Jobin-Yvon U 1000-Gitterspektrometer.
- [57] C. Losert, Diplomarbeit, TU München (1998).
- [58] J. R. Sandercock, *Operator Manual for Tandem Interferometer*, Selbstverlag (1980).
- [59] G. B. Airy, Philos. Mag. **3**, 20 (1833).
- [60] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press: Oxford (1975).
- [61] J. Wiedersich, Dissertation, Universität Bayreuth (2000).
- [62] C. C. Scherm, R. J. Dianoux, J. B. Suck und J. White, 76s235 Technical report, ILL: Grenoble (1976).
- [63] P. Bartolini, M. Ricci, R. Torre und R. Righini, J. Chem. Phys. **110**, 8653 (1999).
- [64] P. Bartolini, Dissertation, Università degli studi di Firenze (1999).
- [65] L. Andrussow, in *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen: Transportphänomene I* (Landolt-Börnstein II5a), Springer: Berlin (⁶1969).
- [66] H. H. Paalman und C. J. Pings, J. Appl. Phys. **33**, 2635 (1962).
- [67] J. Wuttke, Physica B **266**, 112 (1999).
- [68] S. Adichtchev, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, V. N. Novikov und E. Rössler, Phys. Rev. E (submitted).
- [69] H. Z. Cummins, W. M. Du, M. Fuchs, W. Götze, S. Hildebrand, A. Latz, G. Li und N. J. Tao, Phys. Rev. E **47**, 4223 (1993).
- [70] G. Li, W. M. Du, A. Sakai und H. Z. Cummins, Phys. Rev. A **46**, 3343 (1992).
- [71] R. Torre, P. Bartolini und R. M. Pick, Phys. Rev. E **57**, 1912 (1998).
- [72] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Y. G. Goncharov, R. Böhmer und A. Loidl, Phys. Rev. Lett. **77**, 318 (1996).
- [73] S. Benkhof, A. Kudlik, T. Blochowicz und E. Rössler, J. Phys. Condens. Matter **10**, 8155 (1998).

- [74] S. Wiebel und J. Wuttke, *New J. Phys.* **4**, 56 (2002).
- [75] H. Z. Cummins, G. Li, W. M. Du, R. M. Pick und C. Dreyfus, *Phys. Rev. E* **53**, 896 (1996).
- [76] J. Wuttke, M. Ohl, M. Goldammer, S. Roth, U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Kahn, B. Rufflé, R. Lechner und M. Berg, *Phys. Rev. E* **61**, 2730 (2000).
- [77] M. Frank, Diplomarbeit, TU München (2000).
- [78] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand und A. Loidl, *Phys. Rev. E* **59**, 6924 (1999).
- [79] A. Bondeau und J. Huck, *J. Phys. (Paris)* **46**, 1717 (1985).
- [80] F. Qi, K. U. Schug, S. Dupont, A. Döß, R. Böhmer, H. Sillescu, H. Kolshorn und H. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* **112**, 9455 (2000).
- [81] J. Wuttke, M. Seidl, G. Hinze, A. Tölle, W. Petry und G. Coddens, *Eur. Phys. J. B* **1**, 169 (1998).
- [82] G. Li, H. E. King, W. F. Oliver, C. A. Herbst und H. Z. Cummins, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2280 (1995).
- [83] C. Masciovecchi, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, A. Cunsolo, M. Krisch, A. Mermet, M. Soltwisch und R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 544 (1998).
- [84] J. Ma, D. Vanden Bout und M. Berg, *Phys. Rev. E* **54**, 2786 (1996).
- [85] J. Wuttke, persönliche Mitteilung.
- [86] T. Franosch, M. Fuchs, W. Götze, M. Mayr und A. P. Singh, *Phys. Rev. E* **55**, 7153 (1997).
- [87] M. Goldammer, C. Losert, J. Wuttke, W. Petry, F. Terki, H. Schober und P. Lunkenheimer, *Phys. Rev. E* **64**, 021303 (2001).
- [88] A. P. Sokolov, J. Hurst und D. Quitmann, *Phys. Rev. B* **51**, 12865 (1995).
- [89] A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, O. G. Randl und H. Schober, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4454 (1998).
- [90] S. Kinoshita, Y. Kai, M. Yamaguchi und T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 148 (1995).
- [91] M. Ricci, persönliche Mitteilung.
- [92] A. Tölle, J. Wuttke, H. Schober, O. G. Randl und F. Fujara, *Eur. Phys. J. B* **5**, 231 (1998).
- [93] M. Fuchs, W. Götze und M. R. Mayr, *Phys. Rev. E* **58**, 3384 (1998).
- [94] B. Rufflé, C. Ecolivet und B. Toudic, *Europhys. Lett.* **45**, 591 (1999).
- [95] S. Wiebel, M. Goldammer, J. Wuttke und W. Petry, to be published.
- [96] A. P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, A. Kudlik und E. Rössler, *J. Non-Cryst. Solids* **172–174**, 138 (1994).
- [97] S. Wiebel, P. Bartolini, M. Ricci, A. Taschin, W. Petry und R. Torre, to be published.

Lebenslauf

Name: Sabine WIEBEL
Adresse: Angerlweg 4, D-85748 Garching
Geburtsdatum und -ort: 10. September 1973, Ettenheim (Baden)

Schulbildung

09. 1980 - 08. 1984 Grundschule in Eichstetten am Kaiserstuhl
09. 1984 - 05. 1993 Martin-Schongauer-Gymnasium in Breisach am Rhein
Abitur im Mai 1993

Studium und Praktika

09. 1993 - 10. 1999 Studium an der Universität Konstanz, Fakultät für Physik
02. 1996 - 08. 1996 Erasmus-Stipendium der Uppsala Universität, Schweden
Projekt über *Dielektrische Eigenschaften poröser Polymerfilme*
10. 1998 - 10. 1999 Diplomarbeit am Hochfeld-Magnetlabor (CNRS) Grenoble, Frankreich
über *Magneto-optische Streuprozesse an absorbierenden Streuern*
10. 1999 Diplom in Physik der Universität Konstanz
10. 1999 - 02. 2000 Wiss. Hilfskraft am Hochfeld-Magnetlabor in Grenoble, Frankreich
01. 2000 Diplôme Européen d'Initiation à la Recherche
der Université Joseph Fourier in Grenoble, Frankreich
03. 2000 - 04. 2000 Praktikum an der Tohoku University, Sendai, Japan
Charakterisierung von Röntgenstrahlung, induziert durch fs-Laserpulse
05. 2000 - 05. 2003 Doktorarbeit an der Technischen Universität München
Untersuchungen zur Dynamik in molekularen Flüssigkeiten
03. 2002 - 09. 2002 Marie-Curie-Stipendium am LENS
(European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy),
Florenz, Italien, im Rahmen der Doktorarbeit