

# Solvatationsdynamik: Lokales Relaxationsverhalten glasbildender Systeme

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

**Hauke Wendt**

geb. in Kulmbach

Mainz, 2000

Jahr der mündlichen Prüfung: 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Dynamik glasbildender Flüssigkeiten</b>	<b>5</b>
1.1 Phänomenologie des Glasübergangs . . . . .	5
1.2 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit . . . . .	6
1.2.1 Arrhenius-Verhalten . . . . .	6
1.2.2 VFT-Verhalten . . . . .	7
1.2.3 Freie-Volumen-Theorie . . . . .	8
1.3 Kooperativität und Längenskalen am Glasübergang . . . . .	9
1.4 Heterogenität am Glasübergang . . . . .	12
1.4.1 Nichtexponentielles Relaxationsverhalten . . . . .	12
1.4.2 Experimente zum Nachweis von Heterogenität . . . . .	15
1.4.3 Theoretische Modelle der Heterogenität . . . . .	17
<b>2 Optische Linienform von Farbstoffsonden in amorphen Festkörpern</b>	<b>19</b>
<b>3 Solvatationsdynamik</b>	<b>23</b>
3.1 Statische Grenzwerte der Solvation . . . . .	23
3.1.1 Solvation und Polarität . . . . .	24
3.1.2 Mikroskopische Größen der Solvation . . . . .	25
3.2 Dynamik . . . . .	26
3.2.1 Dipolare Solvation . . . . .	26
3.2.2 Mikroskopische Relaxation . . . . .	28
3.2.3 Reichweite der dipolaren Solvation . . . . .	28
3.2.4 Meßgrößen der Solvation . . . . .	29
3.3 Solvatationsdynamik und Heterogenität . . . . .	31
<b>4 Poröse Medien</b>	<b>35</b>
4.1 Poröse Medien und geometrische Einschränkung . . . . .	36
4.2 Poröse Silikat Sol-Gel-Gläser . . . . .	36
4.2.1 Sol-Gel-Verfahren . . . . .	37
4.3 Charakteristik poröser Medien . . . . .	37

4.3.1	Methoden zur Charakterisierung . . . . .	38
4.4	Oberflächeneigenschaften von Sol-Gel-Gläsern . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>41</b>
5.1	Experimentelle Technik . . . . .	41
5.1.1	Emissionsspektroskopie . . . . .	41
5.1.2	Versuchsaufbau . . . . .	42
5.2	Datenauswertung . . . . .	47
5.3	Probenauswahl und Präparation . . . . .	49
5.3.1	Matrixsubstanzen . . . . .	49
5.3.2	Farbstoffe . . . . .	50
5.3.3	Probenpräparation . . . . .	51
5.3.4	Poröse Gläser . . . . .	51
5.3.5	Silanisieren der porösen Gläser . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Solvatationsdynamik in Bulk-Systemen</b>	<b>55</b>
6.1	Polare und unpolare Solvation . . . . .	55
6.1.1	Polare Solvation mit Chinoxalin . . . . .	56
6.1.2	Unpolare Solvation mit Naphthalin . . . . .	68
6.2	Mechanische Relaxation mit Naphthalin . . . . .	79
6.2.1	Messungen an 1-Propanol . . . . .	80
6.2.2	Diskussion . . . . .	83
6.3	Dynamische Heterogenität: Lokales Relaxationsverhalten niedermolekularer Glasbildner . . . . .	92
6.3.1	Zeitaufgelöste Messungen am System QX / MTHF . . . . .	93
6.3.2	Diskussion . . . . .	95
6.4	Bulk-Messungen . . . . .	101
6.4.1	3-Methylpentan . . . . .	101
6.4.2	2,3-Dimethylpentan . . . . .	107
6.4.3	n-Propylbenzol . . . . .	110
6.4.4	N-Methyl- $\epsilon$ -Caprolactam . . . . .	114
6.4.5	2-Propanol . . . . .	118
6.4.6	Polybutadien . . . . .	122
6.4.7	Methylcyclopentan . . . . .	127
<b>7</b>	<b>Solvatationsdynamik in einschränkenden Geometrien</b>	<b>131</b>
7.1	Geometrische Einschränkung und der Einfluß der Oberflächen . . . . .	133
7.1.1	Messungen . . . . .	133
7.1.2	Diskussion . . . . .	138
7.2	Selektive Dynamik der Grenzschicht . . . . .	145
7.2.1	Messungen . . . . .	146

7.2.2	Diskussion . . . . .	150
7.3	Naphthalin in porösen Gläsern . . . . .	155
7.3.1	NA / 3MP . . . . .	155
7.3.2	NA / MTHF . . . . .	158
7.4	Übersicht: Messungen in porösen Gläsern . . . . .	170
<b>8</b>	<b>Solvatationsdynamik in Mischsystemen</b>	<b>173</b>
8.1	Messungen . . . . .	174
8.2	Diskussion . . . . .	181
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>191</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>196</b>
	<b>Danksagung</b>	
	<b>Publikationen</b>	



# Einleitung

Eine Flüssigkeit, die auf eine Temperatur unterhalb ihrer Schmelztemperatur abgekühlt wird, kann entweder kristallisieren oder im unterkühlten Zustand ihre ungeordnete Struktur beibehalten. Bleibt die Kristallisation auch bei einem weiteren Abkühlen aus, so erstarrt die unterkühlte Flüssigkeit innerhalb eines engen Temperaturbereichs in einem amorphen, glasartigen Zustand. Dieses Phänomen ist als dynamischer Glasübergang bekannt. Wegen der Universalität des Glasübergangs wird den damit verbundenen physikalischen Prozessen seit langer Zeit ein reges Interesse entgegengebracht. Früher wurden dabei vorwiegend makroskopische Systemparameter untersucht. Ein umfassendes Verständnis aller Phänomene des Glasübergangs kann jedoch nur auf der Basis von mikroskopischen Theorien und Experimenten entstehen. Aus diesem Grund sind in letzter Zeit vor allem lokale Aspekte des Glasübergangs in den Blickpunkt des Interesses gerückt, die einen Ausgangspunkt für eine solche Theorie bilden könnten. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung lokaler Relaxationsprozesse in niedermolekularen Glasbildnern. Als experimentelle Methode wurde eine Solvationsdynamik-Technik eingesetzt, die phosphoreszente Farbstoffe als molekulare Sonden verwendet. Diese Methode leistet eine Abbildung der Dynamik mikroskopischer Bereiche in der unmittelbaren Umgebung der Farbstoffsonden.

In dieser Arbeit wurde dabei gezeigt, daß in polaren Lösungsmitteln durch die Verwendung geeigneter Farbstoffe wahlweise eine dielektrische oder eine mechanische Relaxation detektiert werden kann. Bisher wurde allgemein angenommen, daß die Solvationsdynamik ausschließlich durch polare Mechanismen gesteuert wird. Für die Solvation in unpolaren Lösungsmitteln wurden zwar auch unpolare Mechanismen diskutiert [1], ein eindeutiger experimenteller Nachweis einer mechanischen Solvation stand jedoch bislang aus.

Ein fundamentaler Aspekt des Relaxationsverhaltens glasbildender Systeme ist die Unterscheidung zwischen mikroskopisch homogener oder heterogener Relaxation. Im homogenen Fall zeigen alle relaxierenden Einheiten in der Matrix ein einheitliches Verhalten, während im heterogenen Szenario die Relaxationszeiten an verschiedenen Orten in der Probe einer Verteilung unterliegen. Während aktuelle Arbeiten darauf hinweisen, daß Heterogenität eine universelle Eigenschaft glasbildender Systeme zu

sein scheint, sind viele mit der Heterogenität verbundene Details noch unklar.

Die Eignung der Solvatationsdynamik zur Untersuchung einer heterogenen Relaxation ergibt sich aus der mikroskopischen Wirkungsweise dieser Methode. Die zeitabhängige inhomogene Breite des Emissionsprofils enthält hier Information über die Dynamik von räumlich voneinander getrennten Bereichen in der Probe.

Transiente Überhöhungen in der inhomogenen Linienbreite wurden bei Solvatations-Experimenten mit fluoreszenten [2] und mit phosphoreszenten [3] Farbstoffsonden gefunden, quantitative Erklärungen wurden für diesen Effekt jedoch nicht gegeben.

Ausgangspunkt für diese Arbeit waren Solvatationsdynamik-Messungen in der Substanz 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF), für die in [4] der Zusammenhang zwischen einer heterogenen Relaxation und der Zeitabhängigkeit der inhomogenen Breite des Emissionsprofils erstmals untersucht wurde. Aus dieser Untersuchung ging qualitativ hervor, daß sich dieses System zu einem gewissen Ausmaß heterogen verhält. Die Auflösung dieser zeitabhängigen Daten war aber auch bei der Temperatur, bei der sich die Dynamik experimentell am besten verfolgen läßt, nicht ausreichend, um präzise quantitative Aussagen zu treffen.

Der hier präsentierte Datensatz von MTHF erstreckt sich über einen Temperaturbereich, auf dem die mittlere Relaxationszeit der Strukturrelaxation zeitlich um mehr als 4 Dekaden variiert. Die dabei erzielte Auflösung ermöglicht nun auf dem gesamten abgedeckten Temperaturbereich eine quantitative Analyse des Ausmaßes der Heterogenität. Die Daten ermöglichen fernerhin die Untersuchung von Fluktuationen in den Relaxationszeiten. Von besonderem Interesse ist hier die Zeitskala der Fluktuationen relativ zu der der Strukturrelaxation und der Wertebereich innerhalb der Relaxationszeitenverteilung, der den einzelnen relaxierenden Einheiten bei einer Fluktuation zur Verfügung steht.

Einen weiteren wichtigen Aspekt des Glasübergangs, der in aktuellen Studien häufig untersucht wird, stellt das kooperative Relaxationsverhalten glasbildender Systeme dar. Die theoretischen Konzepte zur Kooperativität gehen davon aus, daß nahe der Glasübergangstemperatur  $T_g$  molekulare Bewegungen nur dann möglich sind, wenn gleichzeitig eine Mitbewegung mehrerer benachbarter Moleküle erfolgt. Relaxationsprozesse können dann nur durch ein kooperatives Verhalten ganzer Molekülensembles zustande kommen. Die Größe dieser dynamisch gekoppelten Bereiche nimmt mit abnehmender Temperatur zu, bis die gesamte Probe dynamisch gekoppelt ist, wodurch die Strukturrelaxation zum Erliegen kommt.

Über das Konzept der Kooperativität wird explizit eine Längenskala der molekularen Bewegungen eingeführt. Eine geeignete Methode, dieses Konzept zu testen, besteht deshalb darin, ein Probensystem einer geometrischen Einschränkung zu unterwerfen. Realisiert wird diese Einschränkung im allgemeinen, indem das Probensystem in ein poröses Material eingebracht wird. Sind die Größen der einschränkenden Poren und

der kooperativen Bereiche vergleichbar, so wird die Dynamik des Systems dadurch geändert.

Hier wurden als einschränkende Geometrien poröse Sol-Gel-Gläser verwendet, die mit einem Porennetzwerk durchzogen sind. Die Porengrößen von wenigen  $nm$  sind vergleichbar mit der erwarteten kooperativen Längenskala nahe  $T_g$ .

Zur Untersuchung der molekularen Reorientierungsdynamik in porösen Gläsern wird häufig die dielektrische Spektroskopie eingesetzt. In porösen Gläsern ergeben sich mit dieser Methode jedoch prinzipielle Schwierigkeiten, die dadurch bedingt sind, daß über die gesamte Probe gemittelt wird. So werden im Verlustspektrum die Beiträge der Strukturrelaxation und des Oberflächenprozesses von der Maxwell-Wagner-Polarisation überlagert, die aus einer Mischung unterschiedlicher Dielektrika resultiert. Die erstgenannten Beiträge werden dabei von der Maxwell-Wagner-Polarisation zusätzlich modifiziert, weshalb die Mischungspemeabilität des porösen Materials und der Probensubstanz berücksichtigt werden muß. Desweiteren muß zur korrekten Zuordnung der Prozeßstärken der Befüllungsgrad der porösen Gläser bekannt sein.

Dagegen ist mit der Solvatationsdynamik unmittelbar die Dynamik innerhalb der Poren zugänglich. Die bei der dielektrischen Spektroskopie störenden Effekte treten hier nicht auf. Weiterhin liefert die Solvatationsdynamik Ergebnisse auf der absoluten Energieskala, wodurch die Prozeßstärken zweifelsfrei identifiziert werden können. Gegenüber der dielektrischen Spektroskopie stellt dies einen entscheidenden Vorteil dar. Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Oberflächenchemie auf die Dynamik des eingeschlossenen Systems. Dies ist durch einen Vergleich zwischen Messungen in nativen und oberflächenmodifizierten porösen Gläsern möglich. Die Modifikation der Wechselwirkung des Glasbildners mit der Porenwand wurde hier durch eine Silanisierung erreicht.

In den zahlreichen Studien, die sich mit der Dynamik in porösen Gläsern befassen, wurden räumlich selektive Messungen innerhalb der Poren bislang nicht realisiert. Dies ist jedoch mit der Solvatationsdynamik möglich. Die Lokalität des Solvatationsmechanismus erlaubt es, selbst innerhalb der  $nm$ -Poren noch Unterbereiche zu selektieren. Diese Eigenschaft wurde hier ausgenutzt, um selektiv die Dynamik nahe der Grenzfläche des porösen Glases zu untersuchen.



# Kapitel 1

## Dynamik glasbildender Flüssigkeiten

### 1.1 Phänomenologie des Glasübergangs

Beim Abkühlen einer Flüssigkeit auf eine Temperatur unterhalb ihrer Schmelztemperatur können zwei grundlegende, zueinander in Konkurrenz stehende, Phänomene auftreten: Das System kann kristallisieren, oder ein Glas bilden, indem es in einem ungeordneten Zustand erstarrt, wie er für Flüssigkeiten charakteristisch ist. Die Affinität der Substanzen zu einem der beiden Prozesse ist materialspezifisch. Welches Szenario sich abspielt, hängt von der Kühlrate ab, mit der die Flüssigkeit unterkühlt wird.

Der Glasübergang ist ein universelles Phänomen, sobald die Kühlrate einen material-spezifischen kritischen Wert überschreitet [5]. So können bei Kühlraten von  $10^6$  K/s selbst Metalle glasartig erstarren [6], ebenso ist es möglich, extrem gute Glasbildner wie  $\text{SiO}_2$  durch hinreichend langsames Abkühlen zu kristallisieren. Die Kristallisation ist dagegen eine thermodynamische Gleichgewichtseigenschaft: hat das System genug Zeit jedes Molekül energetisch optimal anzuordnen, so kann aus einem Kristallisationskeim ein makroskopischer Kristall wachsen. Symmetrische Moleküle sind im allgemeinen leicht zu kristallisieren, da es keine größeren Energiebarrieren gibt, die die Anordnung der Moleküle in Elementarzellen des Kristalls behindern. Der Glasübergang dagegen ist wegen seines kinetischen Charakters ein Nichtgleichgewichtsphänomen. Kommt das System auf der Zeitskala des Abkühlens nicht ins thermodynamische Gleichgewicht, so hat die Flüssigkeit keine Zeit ihre Energie zu minimieren. Die unterkühlte Flüssigkeit ist in einem nichtergodischen Zustand, d.h. es können auf der Zeitskala des Experiments nicht alle möglichen Konfigurationen angenommen werden. Die energetischen Barrieren des Systems werden durch die thermische Energie nicht mehr überwunden, und das System erstarrt im ungeordneten Zustand. Diese energetischen Barrieren sind damit ausschlaggebend, wie gut sich eine Flüssigkeit in ein Glas überführen lässt. Eine Asymmetrie der Moleküle und Wechselwirkungen zwischen den Molekülen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen begünstigen die Glasbildung.

Für ein System im Gleichgewicht kommt es bei der Schmelztemperatur  $T_M$ , welche

charakteristisch für die Substanz ist, zu einem Phasenübergang erster Ordnung. Charakteristisch dafür ist eine plötzliche Abnahme des spezifischen Volumens, da der entstehende Kristall aufgrund seiner günstigen energetischen Konfiguration die größte Packungsdichte erreicht, die das System ohne äußeren Zwang einnehmen wird.

Für eine glasartig erstarrende Flüssigkeit nimmt bei sinkender Temperatur das spezifische Volumen noch unterhalb von  $T_M$  analog zu einer Flüssigkeit linear ab (siehe Abb. 1.1), bis in einem engen Temperaturintervall die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens einen flacheren linearen Verlauf annimmt. Die „Temperatur“, bei der dieser Übergang stattfindet, ist die Glasübergangstemperatur, die sich durch die Kühlrate beeinflussen läßt. Aufgrund des kinetischen Charakters des Glasübergangs ist die Definition einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  zwangsläufig empirischer Natur. Erschwerend kommt hinzu, daß der Glasübergang keine scharfe Charakteristik aufweist, wie dies bei Phasenübergängen der Fall ist.

Pragmatisch kann  $T_g$  durch die höchste Temperatur definiert werden, bei der sich auf der typischen experimentellen Zeitskala kein Gleichgewicht mehr einstellt. Für Größen wie die Viskosität  $\eta$  oder die Relaxationszeit  $\tau$  der Strukturrelaxation ( $\alpha$ -Relaxation), die sich exponentiell mit der Temperatur ändern, läßt sich  $T_g$  einfach als die Temperatur definieren, bei der ein gewisser Wert erreicht wird. Üblicherweise ist das für  $\eta = 10^{13}$  Poise bzw. für  $\tau = 100$  s. Durch die starke Temperaturabhängigkeit der Größen  $\eta$  und  $\tau$  wird  $T_g$  relativ gut definiert.

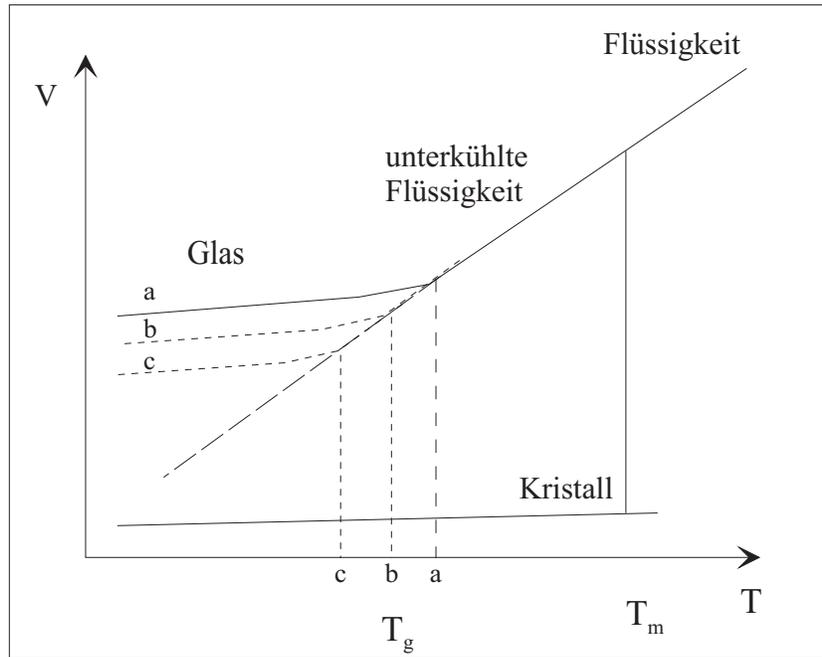
Phänomene des Glasübergangs werden schon seit langer Zeit systematisch erforscht. Trotz des anhaltenden Fortschritts in der Charakterisierung und im Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse existiert bis heute noch keine umfassende Theorie, die den Glasübergang befriedigend zu erklären vermag [7].

## 1.2 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Die dem dynamischen Glasübergang zugrunde liegende  $\alpha$ -Relaxation ist mit einer Vielzahl von experimentellen Methoden zugänglich, z.B. dielektrische Spektroskopie, mechanische Spektroskopie, NMR, Licht- und Neutronenstreuung. Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeit  $\tau$  folgt je nach Substanz und Temperaturbereich einem Arrhenius-Gesetz oder einem von Vogel, Fulcher und Tammann gefundenen Verhalten (VFT-Gesetz), welches die Temperaturabhängigkeit empirisch beschreibt [8].

### 1.2.1 Arrhenius-Verhalten

Das einfachste physikalisch motivierte Modell zur Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten am Glasübergang ist das Arrhenius-Modell. Dabei wird angenommen, daß die Bewegung der Moleküle ausschließlich durch Sprungprozesse zwischen zwei Zu-



**Abbildung 1.1:** Temperaturabhängigkeit des Volumens eines Glases für verschiedene Kühlraten, mit Kühlrate  $a > b > c$ .

ständen, die durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind, erfolgt. Die Sprünge selbst sind thermisch aktiviert, die Übergangswahrscheinlichkeit ist damit durch die Boltzmann-Statistik gegeben. Die Relaxationszeit ist dann gegeben durch:

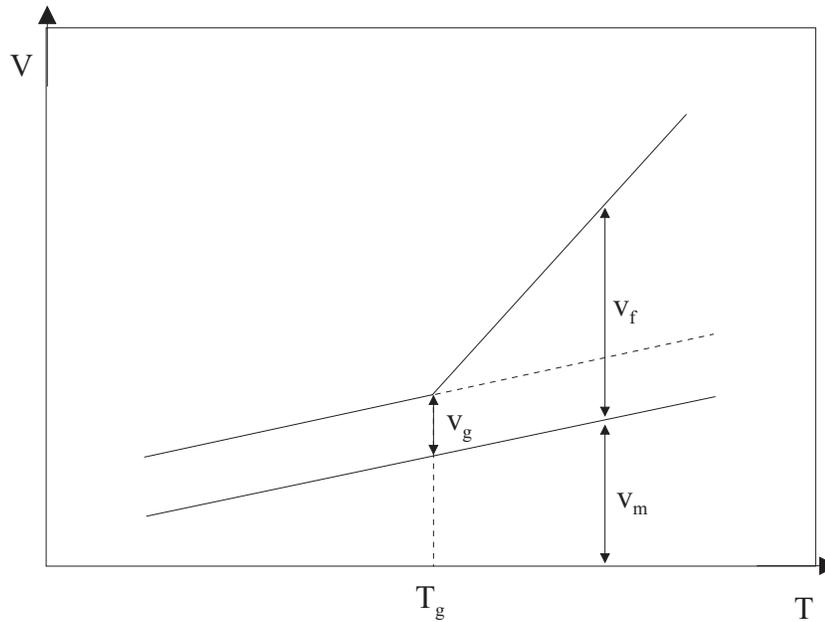
$$\tau \sim \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad , \quad (1.1)$$

wobei  $E_A$  die Aktivierungsenergie zur Überwindung der Energiebarriere darstellt. Ein Arrhenius-Verhalten beim Glasübergang über einen größeren Temperaturbereich hinweg wird nur bei netzwerkbildenden Materialien wie  $\text{SiO}_2$  gefunden, bei denen das Aufbrechen einer wohldefinierten Bindung eine molekulare Bewegung erlaubt. Diese Glasbildner nennt man starke Glasbildner. Die meisten Glasbildner zeigen jedoch eine vom Arrhenius-Verhalten stark abweichende Dynamik. Die Grundannahme der Arrhenius-Gleichung, daß es genau zwei stabile Zustände gibt, die durch Überwindung einer temperaturunabhängigen Energiebarriere ineinander überführt werden können, ist offensichtlich zu vereinfacht, um den dynamischen Glasübergang zu beschreiben.

### 1.2.2 VFT-Verhalten

Die meisten Glasbildner folgen in ihrem Relaxationszeitverhalten der empirischen Gesetzmäßigkeit, die von Vogel, Fulcher und Tammann gefunden wurde (VFT-Gesetz) [8] [9] [10] [11]:

$$-\log\tau = A - \frac{B}{T - T_0} \quad . \quad (1.2)$$



**Abbildung 1.2:** Temperaturabhängigkeit des freien Volumens:  $v_f$  ist das freie Volumen,  $v_g$  ist das bei  $T_g$  „eingefrorene“ freie Volumen,  $v_m$  ist das Volumen der Moleküle selbst. Das Gesamtvolumen setzt sich aus  $v_m$  und  $v_f$  zusammen.

Formal entspricht dies einer Arrhenius-Gleichung mit einer temperaturabhängigen Aktivierungsenergie. Bei der endlichen Temperatur  $T_0$  divergiert die Relaxationszeit. In einer Auftragung von  $-\log(\tau)$  gegen  $1/T$ , die Aktivierungsplot genannt wird, weist eine VFT-Kurve eine Krümmung auf, wohingegen ein Arrhenius-Verhalten durch eine Gerade charakterisiert wird. Die Gültigkeit der VFT-Gleichung ist für viele Substanzen bis etwa  $100\text{ K}$  oberhalb von  $T_g$  gegeben. Oft wird ein Übergang zwischen zwei verschiedenen VFT-Verhalten gefunden: von  $T_g$  bis zu einer Temperatur  $T_B$  gemäß VFT I und von  $T_B$  bis  $T_A$  gemäß VFT II, mit  $T_g < T_B < T_m < T_A$ . Oberhalb von  $T_A$  findet ein Wechsel zum Arrhenius-Verhalten statt.

### 1.2.3 Freie-Volumen-Theorie

Eine andere Theorie, der ein physikalisch motiviertes Modell zugrunde liegt, ist die Freie-Volumen-Theorie [12] [13] [14]. Die Idee, auf der diese Theorie basiert, besteht darin, daß eine lokale Bewegung eines Moleküls nur dann erfolgen kann, wenn in der unmittelbaren Nachbarschaft genug freies Volumen vorhanden ist, in welches das Molekül hineinpaßt. Als Transportprozeß werden nur Sprungprozesse über eine dem Molekülabstand vergleichbare Länge hinweg angenommen. Dieses Modell verknüpft lokale Transportprozesse mit lokal unbesetzten Volumina, womit ein Zusammenhang mit der makroskopischen temperaturabhängigen Dichteänderung hergestellt wird. Ist bei abnehmender Temperatur nicht mehr ausreichend freies Volumen für die mole-

kularen Sprünge vorhanden, so kommen die lokalen Transportprozesse zum Erliegen. Daraus ergibt sich ein kritisches Grenzvolumen, womit implizit eine charakteristische Länge verknüpft ist. Die Existenz eines temperaturabhängigen freien Volumens kann unmittelbar durch die Temperaturabhängigkeit des makroskopischen Volumens belegt werden. Dieser lineare Zusammenhang wird auf das mittlere freie Volumen  $\bar{V}_f(T)$  übertragen:

$$\bar{V}_f(T) = V_g + \bar{V}_{f0}\alpha(T - T_g) \quad . \quad (1.3)$$

Bei  $T_g$  wird das freie Volumen  $V_g = V_f(T_g)$  eingefroren und damit temperaturunabhängig (siehe Abb. 1.2). Es wird angenommen, daß das freie Volumen einer Boltzmann-Verteilung folgt, was bedeutet, daß die Umverteilung von freiem Volumen keine Arbeit erfordert. Die Sprungrate  $\Gamma$  ist für ein Molekül durch die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß es eine freie Lücke des kritischen Volumens  $V_k$  in der Nachbarschaft findet:

$$\Gamma \sim \frac{1}{\tau} \sim \exp\left(-\frac{V_k}{\bar{V}_f}\right) \quad . \quad (1.4)$$

Zusammen mit der Temperaturabhängigkeit des freien Volumens (Gleichung 1.3), bei Assoziation von  $T_g$  mit  $T_0$ , ergibt sich ein VFT-Verhalten:

$$\frac{1}{\tau} \sim \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad . \quad (1.5)$$

In einem erweiterten Konzept [15] [16] wird das freie Volumen nicht mehr als gleichverteilt angenommen. Das Szenario ist dahingehend modifiziert, daß Gebiete existieren in denen ausreichend freies Volumen für diffusive Prozesse zur Verfügung steht, und solche in denen dies nicht der Fall ist. In dieser Variante des Modells würde bei einem kritischen Volumen ein Phasenübergang 1. Ordnung auftreten, was experimentell aber nicht bestätigt werden kann.

Das Freie-Volumen-Modell vermag einige Phänomene des Glasübergangs gut zu erklären. Insbesondere die Anschaulichkeit des Modells und die physikalische Motivation eines VFT-Verhaltens der Dynamik sind seine Stärken.

Die Schwäche des Modells liegt darin begründet, daß als molekulare Bewegungen nur Sprungprozesse angenommen werden. Damit müßten alle Transportgrößen die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen, was jedoch nicht der Fall ist [17] [18] [19]. Die in Experimenten gefundene Entkopplung der Rotations- und Translationsdiffusion, kann im Rahmen dieses Modells nicht erklärt werden.

## 1.3 Kooperativität und Längenskalen am Glasübergang

Eine Längenskala am Glasübergang wird explizit durch kooperative Konzepte eingeführt. Der Ansatz der Kooperativität geht zurück auf Adam und Gibbs [20], die die

Existenz sogenannter cooperatively rearranging regions (CRRs) annehmen. Eine CRR ist dabei definiert als die kleinste Region in dem Glasbildner, innerhalb der, unabhängig von der Umgebung, eine Konfigurationsänderung stattfinden kann.

Der Grundgedanke des Modells besteht darin, daß die Verlangsamung der Relaxationszeiten am Glasübergang mit abnehmender Temperatur durch eine Abnahme der dem System zur Verfügung stehenden Konfigurationen zustande kommt. Dieser Mangel an Konfigurationen manifestiert sich in der geringen „Gleichgewichts“-Entropie am Glasübergang [21] [22] [23].

Daß der Entropie am Glasübergang eine entscheidende Bedeutung beikommt, wird durch das Kauzmann-Paradoxon deutlich [24]. Wird die Entropie der unterkühlten Flüssigkeit zu tieferen Temperaturen hin extrapoliert, so würde die Entropie der unterkühlten Flüssigkeit ab der Kauzmann-temperatur  $T_K$  unterhalb der des entsprechenden Kristalls verlaufen, und bei einer endlichen Temperatur physikalisch sinnlose negative Werte annehmen. So ist klar, daß mit dem Glasübergang eine entscheidende Änderung des Verlaufs der Entropie verbunden sein muß, die ihrerseits die Dynamik des Systems beeinflusst.

Bei der Adam-Gibbs-Theorie wird ein System betrachtet, welches aus  $N$  gleichartigen, voneinander unabhängigen Subsystemen der Teilchenzahl  $z$  besteht. Nur für  $n$  solcher Subsysteme, den CRRs, gibt es, bei gegebener Energie und Volumen, ausreichend viele Zustände, in denen eine Konfigurationsänderung möglich ist.

Ausgehend von der isobaren, isothermen Zustandssumme, wird die Übergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Teilchenzahl  $z$  eines Subsystems ermittelt. Es wird die kritische Teilchenzahl  $z^*$  eingeführt, unterhalb welcher keine Konfigurationsänderungen möglich sind. Als mittlere Übergangswahrscheinlichkeit erhält man:

$$\bar{W}(T) \sim \exp\left(-z^* \frac{\Delta\mu}{kT}\right) \quad . \quad (1.6)$$

Die Größe  $\Delta\mu$  ist das chemische Potential, das physikalisch gesehen die Barriere in der potentiellen Energie darstellt, welche die kooperative Umlagerung des Segments behindert. Die exponentielle Abhängigkeit von  $z$  bedeutet, daß fast nur solche Subsysteme zur Übergangswahrscheinlichkeit beitragen, deren Größe  $z$  nur unwesentlich über der kritischen Größe  $z^*$  liegt. Damit liegt der Schlüssel zur Dynamik in der Temperaturabhängigkeit der kritischen Größe  $z^*$  der CRRs.

Für ein makroskopisches System wird die Konfigurationsentropie  $S_c$  betrachtet. Mit einer kritischen Konfigurationsentropie  $s_c^*$  eines Subsystems, ergibt sich die mittlere Übergangsrate zu:

$$\bar{W}(T) \sim \frac{1}{\tau} \sim \exp\left(-\frac{Const}{TS_c}\right) \quad . \quad (1.7)$$

Damit ist die Relaxationsrate in expliziter Abhängigkeit von der makroskopisch zugänglichen Konfigurationsentropie gegeben.

$S_c$  ergibt sich aus der Differenz zwischen der Entropie der unterkühlten Flüssigkeit und

der Entropie des Kristalls, bei Vernachlässigung der Vibrationsentropie. Einen experimentellen Zugang erhält man über die Differenz der Wärmekapazität  $\Delta C_P$  zwischen unterkühlter Flüssigkeit und Kristall, es ist:

$$S_C(T) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{T'} dT' \quad . \quad (1.8)$$

Für eine Reihe von Substanzen gilt  $\Delta C_P \sim \frac{1}{T}$ , womit sich für die Relaxationsrate ein VFT-Verhalten ergibt [20]. Bei  $T_0$  wird die Konfigurationsentropie gleich Null und die Größe der CRRs, also der kleinst möglichen voneinander unabhängig relaxierenden Bereiche, divergiert.

Basierend auf dem Adam-Gibbs-Modell wurden erweiterte Modelle entwickelt. Donth [25] [26] leitet unter Verwendung von Fluktuationstheorien eine Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge gemäß:

$$\xi(T) = \frac{1}{(T - T_0)^{\frac{2}{3}}} \quad (1.9)$$

herbei, wobei  $T_0$  die Vogel-Temperatur angibt [27]. In der Nähe von  $T_g$  sollte die Korrelationslänge  $\xi \approx 2 - 3 \text{ nm}$  betragen [28], diese Größenordnung wurde für ortho-Terphenyl (OTP) experimentell auch bestätigt [29].

Ngai [30] [31] [32] entwickelte ein Modell, welches die Adam-Gibbs-Theorie durch eine Kopplung zwischen den CRRs erweitert. In diesem „coupling scheme“ wird durch die endliche Korrelation zwischen den CRRs die Relaxationszeit jeder einzelnen CRR durch einen zeitabhängigen Faktor verlangsamt.

Ein von Richert entworfenes Konzept zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens glasbildender Flüssigkeiten, die einer geometrischen Einschränkung unterworfen sind, führt eine zeitabhängige effektive kooperative Länge  $\xi(t)$  ein [33], was konzeptionell dem Ngai'schen coupling scheme ähnlich ist.

Ausgangspunkt ist hier die experimentelle Beobachtung, daß bei dielektrischen Messungen in porösen Sol-Gel-Gläsern mit Nanoporen stets ein zusätzlicher langsamer Verlustprozeß auftritt, welcher der langsamen Dynamik der an der Oberfläche des porösen Glases immobilisierten Moleküle zugeordnet wird. Nach dieser Beobachtung sind zwei Szenarien denkbar: im ersten Fall ist ein Teil der Poren zugefroren während die Proben substanz im anderen Teil flüssig ist, im zweiten Fall sind es die gleichen Poren in denen die Randschicht immobilisiert ist und das Innere sich flüssig verhält. Eine Unterscheidung ist mit der Solvatationsdynamik möglich. Anhand von Messungen an 2-MTHF konnte gezeigt werden [34], daß der Relaxationsprozeß in Nanoporen uniform, und nicht räumlich verteilt abläuft.

Des weiteren geht aus den Solvatationsdynamikmessungen hervor, daß es in den Poren zu keiner Zeit eine schnellere Komponente der Relaxation gibt als im Bulk. Zu

längeren Zeiten hin weicht die Dynamik jedoch vom Bulk-Verhalten ab. In dem dazu entwickelten Modell wird angenommen, daß die Länge der Kooperativität mit der Zeit effektiv größer wird und dadurch in Konkurrenz mit der Porengröße tritt. Erreicht die effektive zeitabhängige Kooperativitätslänge den Porenradius, so blockiert die Porenwand alle weiteren Bestrebungen des Ensembles das Gleichgewicht zu erreichen, da dann alle Moleküle im Poreninneren dynamisch an die Porenwand gekoppelt sind. Es tritt damit für spätere („lange“) Zeiten ein vom Bulk-Verhalten abweichendes Verhalten ein (siehe Abb. 1.3). Das bedeutet, daß die schnellen Relaxationsanteile mit der kooperativen Bewegung von nur wenigen benachbarten Molekülen gekoppelt sind, während die langsamen Relaxationsanteile durch das kooperative Verhalten vieler Moleküle zustande kommen.

Anhand der Solvatationsdynamikdaten von MTHF, kann die kooperative Länge bei  $T_g$  auf  $\xi(T_g) \approx 3 \text{ nm}$  abgeschätzt werden [33]. Des weiteren wird in erster Näherung eine lineare Temperaturabhängigkeit  $\xi(T) \sim T$  und eine logarithmische Zeitabhängigkeit  $\xi(t) \sim \log(t)$  der Kooperativitätslänge gefunden.

Die Existenz einer zeitabhängigen Kooperationslänge wird von einer Monte-Carlo-Simulation von Jäckle untermauert [35]. Darin wird ein Gittergas-Modell mit einem „two-vacancy assisted hopping“ Mechanismus mit inhärenter Kooperativität untersucht. Es wird die Orientierungsautokorrelationsfunktion eines durch Spalten geometrisch eingeschränkten Systems als Funktion der Spaltenbreite untersucht. Ist die Spaltenbreite vergleichbar mit der Längenskala der Kooperativität, so kommt es für die Relaxation nur im langen Zeitbereich zu einem Abweichen vom uneingeschränkten Fall, während die Relaxation zu kurzen Zeiten unbeeinflusst bleibt.

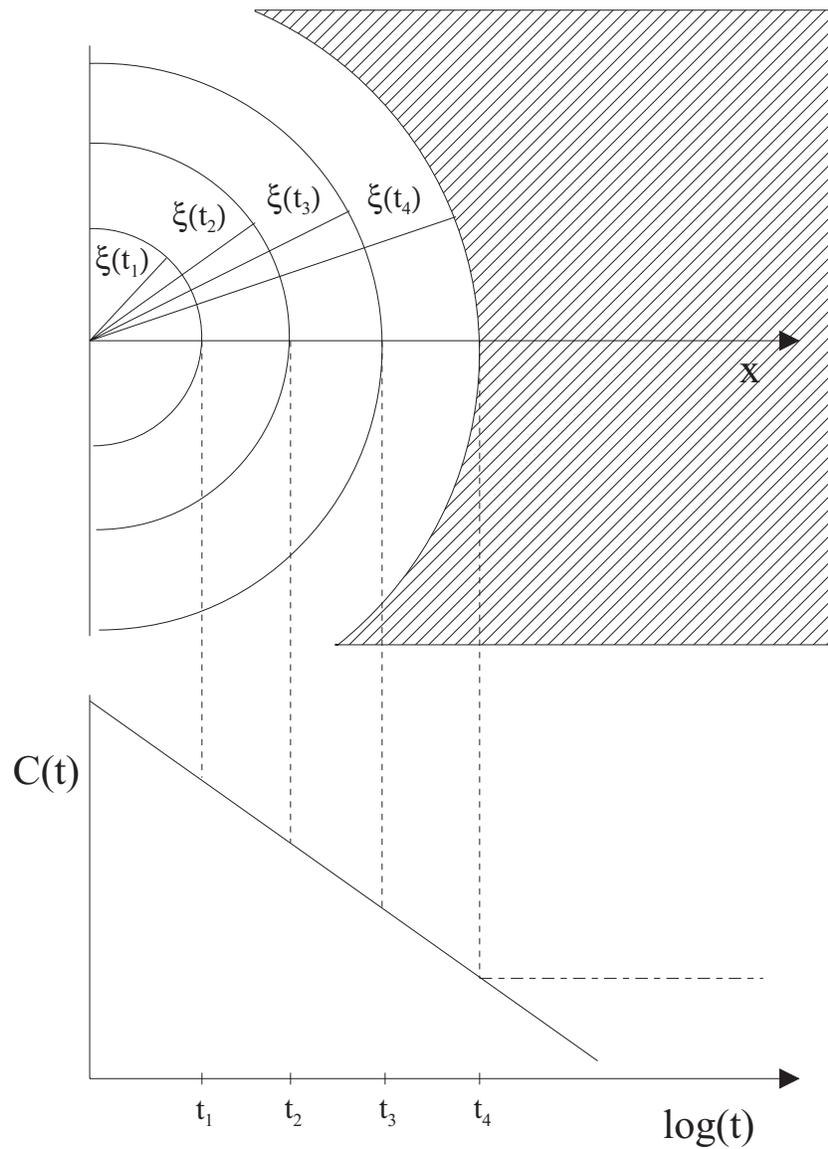
## 1.4 Heterogenität am Glasübergang

### 1.4.1 Nichtexponentielles Relaxationsverhalten

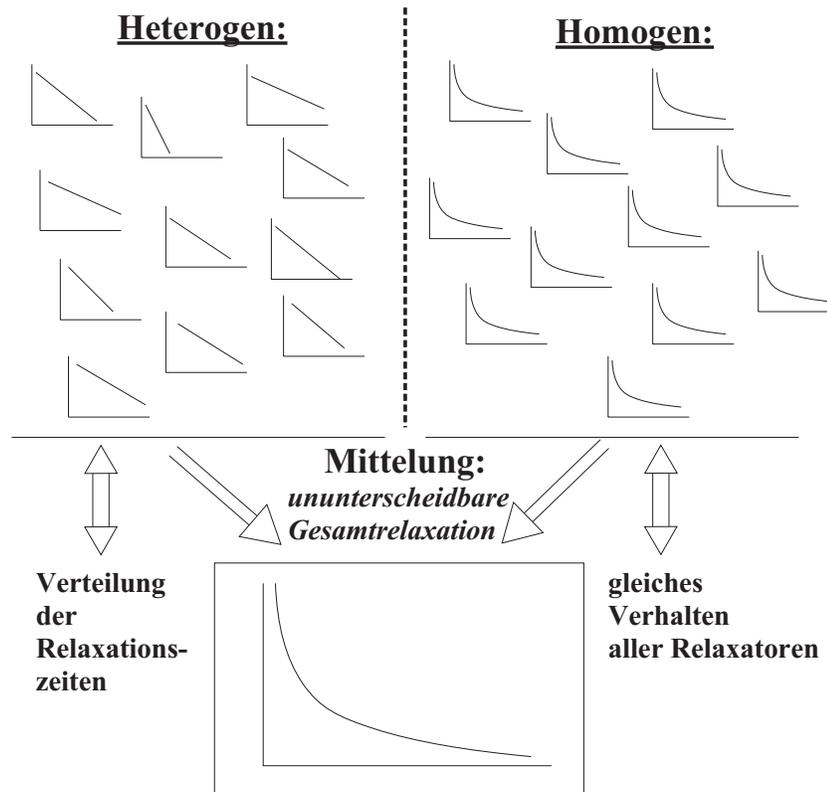
Untersucht man die Zeitabhängigkeit der Relaxation eines Glasbildners mit unterschiedlichen Methoden, so wird nahe  $T_g$  im allgemeinen eine vom exponentiellen Verhalten abweichende Antwortfunktion erhalten. Dieses Verhalten wird meist gut durch die empirische Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Funktion) beschrieben [36], die einen „gestreckten“ Exponenten einführt:

$$\phi(t) = \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\beta_{KWW}} \right] \quad (1.10)$$

mit  $0 < \beta_{KWW} \leq 1$ . Bei hohen Temperaturen ist  $\beta_{KWW}$  gleich 1 und die Relaxationsfunktion ist exponentiell. In der Nähe von  $T_g$  fällt  $\beta_{KWW}$  für viele organische Glasbildner auf Werte unterhalb von  $\sim 0,6$  ab. Dieses Abfallen von  $\beta_{KWW}$  spiegelt einen Übergang des Systems von einem ergodischen zu einem nichtergodischen Verhalten



**Abbildung 1.3:** Schema zur Veranschaulichung der Konkurrenz zwischen der zeitabhängigen Korrelationslänge und einer geometrischen Einschränkung. Oberer Bildteil: Die Kreise stellen die sich zeitabhängig ausbreitende Korrelationslänge dar, der massive Teil ist die Porenwand. Unten: Zeitabhängige Relaxationsfunktion  $C(t)$ . Erreicht die Korrelationslänge die Größe des Porenradius, so bleibt die Relaxationsfunktion stehen, da das System dann dynamisch an die nichtrelaxierende Porenwand gekoppelt ist. Dies ist durch die horizontale gestrichelte Linie angedeutet.



**Abbildung 1.4:** Heterogenes und homogenes Verhalten: Die Mittelung über das Ensemble führt zu einem makroskopisch ununterscheidbaren Verhalten.

wider. In einem nichtergodischen System ergibt die zeitliche Mittelung über das Ensemble einen anderen Wert als die zeitliche Mittelung über eine Einteilchentrajektorie. Dies verändert die experimentell beobachtbare makroskopische, also ensemblegemittelte, Relaxation hin zu einem nichtexponentiellen Verhalten. Die Temperatur bei der  $\beta_{KWW}$  auf Werte unter 1 abfällt kann damit als Signatur des Glasübergangs verstanden werden [37].

Das nichtexponentielle Verhalten der Relaxationsfunktion kann auf unterschiedliche Art interpretiert werden [38]. Im homogenen Szenario wird davon ausgegangen, daß die Nichtexponentialität eine inhärente Eigenschaft jedes einzelnen Relaxators ist. Im heterogenen Szenario wird das Verhalten der einzelnen Relaxatoren als exponentiell angenommen, die Relaxationszeiten unterliegen dabei einer Verteilung, die von den unterschiedlichen Umgebungen der individuellen Relaxatoren herrührt, was durch den amorphen Zustand der unterkühlten Flüssigkeit bedingt ist. Die Mittelung über das Ensemble führt dann zu einem KWW-Verhalten. Die beiden Szenarien sind in Abb. 1.4 skizziert. Es sind natürlich auch alle Fälle zwischen diesen beiden Extrema möglich.

### 1.4.2 Experimente zum Nachweis von Heterogenität

Experimentelle Techniken, die nur die makroskopische Relaxationsfunktion messen, können zu einer Unterscheidung der beiden Szenarien nicht herangezogen werden. Die beiden Ansätze sind seit längerer Zeit diskutiert worden, erst in den letzten Jahren jedoch wurden Experimente entwickelt, die in der Lage sind heterogenes Relaxationsverhalten zu detektieren. Die Ergebnisse dieser Experimente legen ein heterogenes Bild nahe. Ein umfassender Überblick zur Heterogenität am Glasübergang ist in [39] zu finden.

Mit der NMR-Technik ist es möglich sowohl die Rotationsdiffusions- als auch die Translationsdiffusionskoeffizienten ( $D_{rot}$ ,  $D_{trans}$ ) zu bestimmen. Für typische van der Waals Glasbildner wie Salol und OTP, wird bei Temperaturen oberhalb von  $1,2 \cdot T_g$  für  $D_{rot}$  und  $D_{trans}$  die gleiche Temperaturabhängigkeit gefunden [40]. Für tiefere Temperaturen entkoppeln Translations- und Rotationsdiffusion.  $D_{trans}$  weist dann eine geringere Temperaturabhängigkeit auf als  $D_{rot}$ , wodurch die Translationsdiffusion gegenüber der Rotationsdiffusion stärker wird [17] [18] [40]. Dieses „translational enhancement“ ist eine Signatur der Heterogenität am Glasübergang.

Es wurde in [41] gezeigt, daß eine exponentielle Spin-Gitter-Relaxationszeit ein homogenes Verhalten des Systems widerspiegelt. Mit der  $^2H$ -NMR Technik läßt sich (trotz Spindiffusion) eine nichtexponentielle Spin-Gitter-Relaxation auflösen [37] [42] [43] [44], was auf ein heterogenes Verhalten schließen läßt. Diese Technik ist allerdings auf Temperaturen unterhalb  $1,1 \cdot T_g$  beschränkt [42] [45], da oberhalb dieser Temperatur eine Bewegungsmittelung über die Relaxationszeiten stattfindet.

Multidimensionale NMR-Methoden erlauben es, sich dynamisch voneinander unterscheidende Ensembles von Molekülen zu selektieren. Der erste Beleg für die Existenz von langsamen und schnellen Molekülen wurde durch ein reduziertes 4D-NMR Experiment [46] erbracht. Hier werden langsame Moleküle selektiert und deren Dynamik als Funktion der Zeit verfolgt. Die langsamen Moleküle „vergessen“ mit der Zeit ihre Rotationsrate und nehmen wieder die Rate des gesamten Ensembles an. Zur Beschreibung werden unterschiedliche Modelle verwendet: Raten-Gedächtnis-Modell [47] [48], Raten-Austauschmodell [49] [50], oder das Freie Energie-Landschaftsmodell [51]. In einem modifizierten 4D-NMR Experiment [52] konnte die Größe der selektierten Domänen für Polyvinylacetat bei  $T_g + 10 K$  auf  $\xi \approx 2 nm$  bestimmt werden.

Eine weitere Technik, die in der Lage ist Heterogenität zu detektieren, ist das nicht-resonante dielektrische Lochbrennen [53] [54]. Hierbei wird an die Probe ein starkes Wechselfeld an einer „Brennfrequenz“ angelegt, welches eine nichtlineare Antwort des Systems hervorruft. Der dielektrische Verlust  $\varepsilon''(\omega)$  weist daraufhin um diese Frequenz herum eine verminderte Stärke auf (dies wird als Loch bezeichnet). Die Erholung des Loches durch Rückkehr des Systems in das Gleichgewicht wird danach zeitabhängig gemessen. Für Propylencarbonat und Glycerin mit  $T \leq T_g$  erfolgt die Reequilibrierung

auf der gleichen Zeitskala wie die  $\alpha$ -Relaxation, zudem sind die Daten im Einklang mit dem Szenario der maximalen Heterogenität [55] [53] [54].

Die in dieser Arbeit eingesetzte Methode der Solvatationsdynamik, verwendet phosphoreszierende Farbstoffsonden um die Dynamik der umgebenden Matrix optisch zu detektieren (siehe Kapitel 3). Der Charakter der Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung ist stark lokal, wodurch sich das Verhalten einzelner Farbstoffmoleküle vom Gesamtensemble unterscheidet. Die Verteilung dieser Wechselwirkung spiegelt sich in der inhomogenen Breite der Emission wider. In einem homogenen Szenario muß die inhomogene Breite  $\sigma_{inh}$  zeitunabhängig sein, wohingegen  $\sigma_{inh}(t)$  im heterogenen Fall eine Zeitabhängigkeit aufweist [4]. Für 2-Methyltetrahydrofuran, gemessen mit dem Farbstoff Chinoxalin, wurde eine ausgeprägte Heterogenität nachgewiesen. Der intrinsische Exponent der einzelnen relaxierenden Einheiten  $\beta_{intr}$ , für den gelten muß  $\beta_{KWW} \leq \beta_{intr} \leq 1$ , konnte auf den Wertebereich  $0,8 \leq \beta_{intr} \leq 1$  eingeschränkt werden (MTHF:  $\beta_{KWW} = 0,5$ ) [56] [55].

Optische Ausbleichexperimente an Farbstofftracern können sowohl für Rotations- als auch für Translationsdiffusionsmessungen eingesetzt werden, sie besitzen gegenüber der NMR-Technik einen deutlich erweiterten Zeitbereich [57] [58]. Translation wird dabei über den diffusiven Zerfall von holographischen Gittern detektiert [58] [59]. Für die Messung der Rotation wird die Probe mit polarisiertem Licht ausgebleicht, was eine Ordnung in der Orientierung der verbleibenden Farbstoffmoleküle zur Folge hat. Durch Rotationsdiffusion zerfällt diese Orientierung, was es ermöglicht die Rotationskorrelationsfunktion des Farbstoffs zu bestimmen. Die in NMR-Experimenten gefundene Entkopplung von Translations- und Rotationsdiffusion konnte durch Ausbleichexperimente verifiziert werden [60]. Allerdings wurde mittels forcierter Rayleigh-Streuung eine Abhängigkeit von der Größe der Farbstoffmoleküle gefunden [18] [59]. Bei Farbstoffmolekülen die mehr als doppelt so groß wie die Moleküle der glasbildenden Flüssigkeit sind, tritt keine Entkopplung mehr auf. In Ausbleichexperimenten wurde beobachtet, daß die Rotationskorrelationsfunktion für größere Farbstoffmoleküle ein exponentielleres Verhalten aufweist als für kleine Farbstoffmoleküle. Dies wird durch die Mittelung über unterschiedlich große Bereiche erklärt: da die Heterogenität eine lokale Eigenschaft ist, ist deren Einfluß auf einer größeren Längenskala geringer oder verschwindet gar. Damit ist eine Abschätzung der Längenskala der Heterogenität möglich [61] [62] [63], für OTP wurde eine Größe von  $\sim 2,5 \text{ nm}$  gefunden [63].

Eine weitere Möglichkeit, ein, sich vom Gesamtensemble dynamisch unterscheidendes, Subensemble zu selektieren, ist ein tiefes Ausbleichen von Farbstoffmolekülen. Da die Ausbleicheffizienz für mobilere Moleküle größer ist als für weniger mobile, wird dadurch eine Nichtgleichgewichtsverteilung hinsichtlich der Mobilität der Moleküle erzeugt. Die Rückkehr des Systems in das Gleichgewicht erfolgt für OTP bei  $T_g$  überraschenderweise mit einer  $\sim 10^3$ -fach längeren Zeit als der  $\alpha$ -Relaxationszeit [64].

Auch mittels dynamischer Lichtstreuung wurden Belege für eine Heterogenität im

Relaxationsverhalten erbracht [29]. Insbesondere die langreichweitigen Dichtefluktuationen mit Korrelationslängen von  $\sim 100 \text{ nm}$ , deren langsame Korrelationszeit einer „ultra slow mode“ zugeordnet wird [65] [66] [67], sind hervorzuheben.

### 1.4.3 Theoretische Modelle der Heterogenität

Für das komplexe Verhalten glasbildender Flüssigkeiten im Temperaturbereich von  $T_g < T < 1,2 \cdot T_g$  existiert keine mikroskopische Theorie [39]. Die Temperatur  $1,2 \cdot T_g$  entspricht etwa der kritischen Temperatur  $T_c$  der idealisierten Modenkopplungstheorie [68] [69] [70], die auf hydrodynamischen Grundgleichungen basiert. Die Temperatur  $T_c$  markiert den Übergang zum glasartigen Verhalten und damit den Zusammenbruch der hydrodynamischen Beschreibung der unterkühlten Flüssigkeit.

Um ein heterogenes Relaxationsverhalten zu beschreiben werden mehr Parameter benötigt als für ein homogenes Verhalten. So muß ein Experiment, das zwischen diesen beiden Szenarien unterscheiden soll, zu der üblicherweise gemessenen gemittelten Größe mindestens eine zusätzliche Meßgröße liefern. Detailliertere Modelle zur Beschreibung der Heterogenität benötigen aber meist mehr Parameter als sie den Experimenten zugänglich sind. Deshalb sind dann zusätzliche heuristische Annahmen notwendig um die Parameter dieser Modelle zu bestimmen. Je mehr Parameter in ein Modell einfließen, desto schwieriger wird die Anknüpfung an Observablen um das Modell zu verifizieren.

Auf thermodynamischen Fluktuationen basiert das „environmental fluktuation model“ (EFM) von Anderson und Ullman [71]. Wesentlich in diesem Modell ist die Einführung einer Umgebungsvariable, welche die Mobilität der einzelnen Moleküle beschreibt. In einer vereinfachten Form wird nur zwischen zwei Zuständen „schnell“ und „langsam“ unterschieden [72] [73] [74] [75]. Es sind jedoch Annahmen über die Lebensdauern der Domänen mit schneller und langsamer Relaxation, sowie über die Relaxationszeiten innerhalb dieser Domänen notwendig. Im Rahmen eines EFM-Modells ist es möglich die Entkopplung von Translations- und Rotationsdiffusion zu erklären [17] [18] [60]. Von Stillinger und Hodgson wurden „fluidisierte Domänen“ eingeführt [76] [77], die für die Fluidität der unterkühlten Flüssigkeit allein verantwortlich sind. Die Erzeugung oder das Verschwinden dieser Domänen wird in der Literatur entweder als statistisches an- und ausschalten an zufälligen Orten [76] [77], oder als kontinuierlicher Prozeß behandelt [78].

Ein alternativer Ansatz, der auf Cohen und Grest zurückgeht [15], sind Heterophasen-Fluktuationsmodelle, in denen die Phasen flüssig und fest koexistieren. Die Grundannahme dieser Modelle besteht darin, daß sich die Entropie des Gesamtsystems durch ein lokales Packen von Molekülen verringern läßt. Innerhalb dieser Strukturen sind die Moleküle optimal gebunden, während die Bindungen in den Zwischenbereichen und an den Grenzflächen energetisch nicht minimiert sind.

In einem Modell von Fischer und Bakai [65] [66] befindet sich ein Teil der Moleküle der unterkühlten Flüssigkeit im festen Zustand, während der Rest der Moleküle sich frei bewegen kann. Dieser Anteil ist temperaturabhängig, bei höheren Temperaturen sind die festen Bereiche in „Tröpfchen“ eingesperrt. Beim Absenken der Temperatur perkolieren die festen Bereiche zu einem einzigen Cluster. Bei tieferen Temperaturen schließlich reißt die Verbindung der flüssigen Bereiche untereinander ab, und sie werden, analog zur festen Fraktion bei höheren Temperaturen, eingesperrt.

Ein weiterer Ansatz beschreibt die Dynamik am Glasübergang durch die Potentiale der Moleküle, die sich für das gesamte System zu einer „Energielandschaft“ zusammensetzen. Der „inherent structure formalism“ von Stillinger [79] untersucht die potentielle Energie des  $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraums der  $N$  Moleküle. Als Minima der Energiehyperfläche wurden flache Becken gefunden, die einen, den amorphen Zuständen zugehörigen, Unterraum definieren. Zwischen den Becken gibt es niedrige Potentialbarrieren deren Überwindung mit der lokalen Umgruppierung von wenigen Molekülen verknüpft ist. Es wurden lokale Gruppierungen von optimal gebundenen Molekülen gefunden und dazwischen Wände in denen die Moleküle nur schwach gebunden sind. Alternativ zur Potentiellen Energie [80] [81] [82] kann auch die Freie Energie [83] [84] betrachtet werden, wie im Modell der Freien-Energie-Landschaft von Diezemann [51]. Weitere Ansätze basieren auf dynamisch korrelierten Domänen [85] [86] oder kinetischen Ising und Gitter Modellen [87] [88] [89] [90] [91] [92].

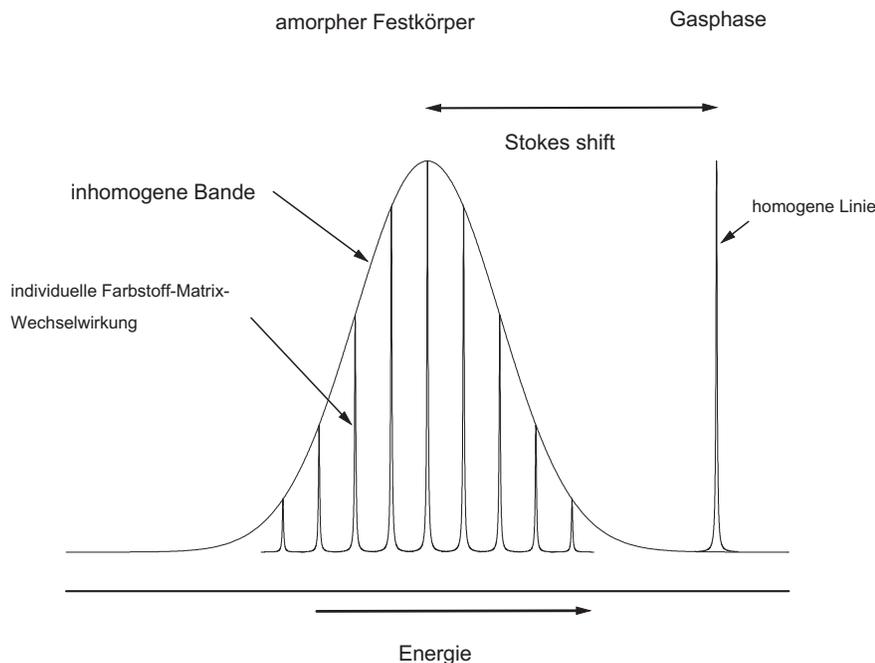
# Kapitel 2

## Optische Linienform von Farbstoffsonden in amorphen Festkörpern

Emissions- und Absorptionsspektren von Farbstoffmolekülen in der Gasphase weisen eine scharfe Charakteristik auf. Die energetische Lage der Linien ist bedingt durch die Differenz der Energien zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand. Da es in der Gasphase idealerweise keine Wechselwirkungen der Moleküle untereinander gibt, sind die Energieniveaus aller Moleküle entartet. Die Linien sind aufgrund des exponentiellen Zerfalls des angeregten Zustandes lorentzförmig, ihre Breite wird durch die Lebensdauer des Zustandes determiniert.

Bringt man ein Farbstoffmolekül in kondensierte Materie ein, so sind dessen spektrale Linien gegenüber der Gasphase verschoben [93]. Dieses Phänomen, Stokes-shift genannt, impliziert, daß die energetischen Niveaus von Grund- und angeregtem Zustand sich durch die Wechselwirkung mit der Materie in unterschiedlicher Weise verschieben. Diese unterschiedliche Verschiebung läßt sich mit dipolaren Mechanismen erklären.

Betrachten wir den Fall, daß der Farbstoff bei optischer Anregung sein Dipolmoment ändert: Die Moleküle der den Farbstoff umgebenden Matrix weisen eine Elektronenpolarisierbarkeit auf oder sind zusätzlich selbst polar. Der Grundzustand des Farbstoffmoleküls polarisiert lokal seine Umgebung und senkt dadurch seine Energie bezüglich seines Gasphasenwertes ab. In einer unpolaren Matrix induziert das Dipolfeld des Farbstoffmoleküls durch die Elektronenpolarisierbarkeit, die eine universelle Eigenschaft jeder Materie darstellt, lokal eine Polarisation und in einer dipolaren Matrix wird zusätzlich den Dipolmomenten der umgebenden Moleküle eine Vorzugsrichtung aufgeprägt. Beide Mechanismen bewirken ein Absenken der Energie des Grundzustandes des Farbstoffmoleküls, wobei die Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen wesentlich stärker ist als zwischen Dipol und induziertem Dipol. Bei optischer Anregung ändert sich im allgemeinen sowohl die Größe, als auch die Richtung des Dipolmoments



**Abbildung 2.1:** Stokes-shift von der Gasphase zu einem amorphen Festkörper. Die inhomogene Bande setzt sich aus einer Verteilung einzelner Farbstoff-Matrix-Wechselwirkungen zusammen.

des Farbstoffs. Für eine unpolare Matrix ist nur die veränderte Stärke des molekularen Dipols von Bedeutung. Diese führt durch eine vergrößerte induzierte Polarisierung der Matrix zu einer Absenkung des elektronischen Niveaus des angeregten Zustandes, die größer ist als die Absenkung der Energie des Grundzustandes. Damit werden die beiden elektronischen Niveaus des Farbstoffs unterschiedlich modifiziert, was zu einem Stokes-shift führt. In einer polaren Matrix kommt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung hinzu. Diese modifiziert sowohl durch eine veränderte Größe, als auch durch eine geänderte Orientierung des Dipolmoments des Farbstoffs bei optischer Anregung, den Grund- und den angeregten Zustand in unterschiedlicher Weise.

In einem Kristall ist die Einbaulage eines Farbstoffmoleküls, und damit die Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung, scharf definiert [94] (abgesehen von Störstelleneffekten). Für ein Ensemble von Farbstoffmolekülen, sind die Absorptions- und Emissionsenergien <sup>1</sup> entartet. In ungeordneter Umgebung dagegen, sind die Wechselwirkungsenergien statistisch verteilt [94]. Für ein System das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist diese Verteilung Gauß-artig. Dies gilt ebenso für unterkühlte Flüssigkeiten und Gläser, da im Glas die Unordnung der Flüssigkeit, entsprechend der Temperatur bei der das thermodynamische Gleichgewicht verlassen wird, eingefroren wird. Die Gauß-artige Verteilung der Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung führt zu einer Gauß-

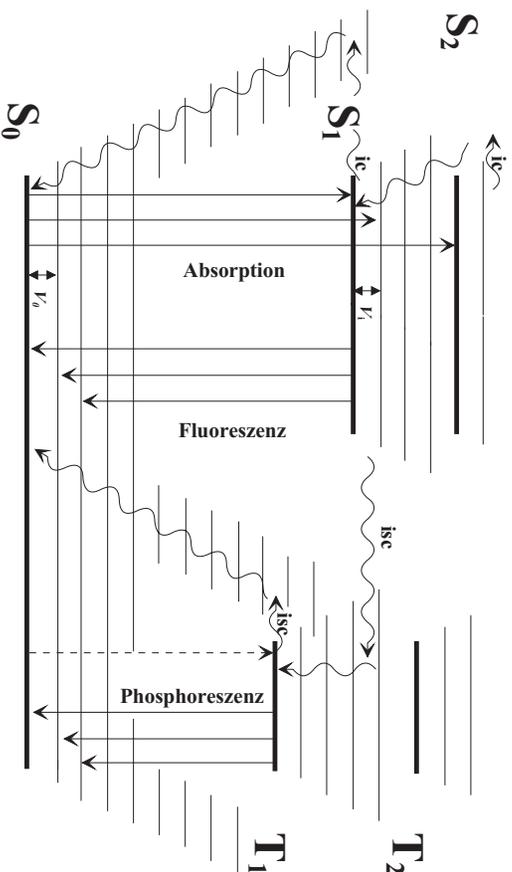
<sup>1</sup>Im Folgenden wird hier nur noch die Emission betrachtet, da in dieser Arbeit ausschließlich Emissionsspektren aufgenommen wurden

förmigen Bande anstelle eines schmalen Lorentzprofils (siehe Abb. 2.1), wobei die Verbreiterung der Bande inhomogener Natur ist. Streng genommen handelt es sich um ein Voigt-Profil, nämlich eine Faltung aus der ursprünglich Lorentz-förmigen homogenen Linie mit einem Gauß'schen Verbreiterungskern. In Gläsern bei tiefen Temperaturen und typischen homogenen Linienbreiten ist die inhomogene Breite der Bande um mehrere Größenordnungen größer als die homogene Linienbreite, weshalb die Form der inhomogenen Bande als Gauß-artig angenommen werden kann.

Ein asymmetrischer Verbreiterungsmechanismus im Festkörper ist durch die Elektron-Phonon-Kopplung [95] bedingt. Koppelt die optische Anregung an die Gitterschwingungen der Matrix an, so wird bei der Emission gleichzeitig ein Phonon erzeugt. Die Anregungsenergie verteilt sich auf das emittierende Photon und auf das Phonon, die detektierte Emissionsenergie wird zu niedrigeren Werten hin verschoben. Die inhomogene Emissionsbande wird dadurch hauptsächlich auf der langwelligen Seite verbreitert.

Die elektronischen Übergänge werden langwellig stets von Schwingungszuständen, den Vibronen, begleitet. Die Anregung dieser Schwingungsniveaus wird durch das Franck-Condon-Prinzip erklärt: Die trägen Atomkerne können dem elektronischen Übergang nicht folgen und bleiben auf dessen Zeitskala stehen, wobei der angeregte Zustand einen anderen Gleichgewichts-Kernabstand besitzt als der Grundzustand. Dadurch werden beim elektronischen Übergang gleichzeitig Schwingungen der Kerne gegeneinander angeregt. Die Intensitäten der Schwingungsniveaus zueinander sind mit Fermis goldener Regel durch den Überlapp der Wellenfunktionen von angeregtem Zustand und Grundzustand gegeben. Bei typischen experimentellen Temperaturen ( $T < 300\text{ K}$ ) ist im thermischen Gleichgewicht nur der Schwingungsgrundzustand substantiell besetzt. Dies ist für die Emission in so fern von Bedeutung, da durch interne Konversion (ic) die überschüssige Energie des angeregten Zustandes des Farbstoffs in die umgebende Matrix in Form von Schwingungsenergie dissipiert wird. Dieser Energieübertrag führt dazu, daß die Emission immer vom energetisch tiefsten angeregten elektronischen Zustand aus erfolgt, sofern das System für die innere Konversion genug Zeit erhält. Die Abgabe der überschüssigen Energie ist im allgemeinen schneller als die Fluoreszenz, aus diesem Grund ist die beobachtete Emissionsenergie weitgehend unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge.

Bei der Emission wird zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden, je nachdem ob die Emission von einem Singulett oder einem Triplett Zustand ausgeht (siehe Abb. 2.2). Die Besetzung eines Triplettzustandes durch Absorption eines Photons von einem Singulett-Grundzustand aus ist nach den Auswahlregeln für optische Dipolstrahlung „verboten“, da dies das Umklappen des Elektronenspins erfordert [96] [97]. Das Bevölkern des Triplettzustandes  $T_1$  erfolgt strahlungslos von einem angeregten Singulettzustand  $S_1$  aus mittels „inter system crossing“ (isc). Ermöglicht wird die Spinumkehr dabei durch die Spin-Bahn-Kopplung [98]. In Konkurrenz zur Fluoreszenz



**Abbildung 2.2:** Energieschema eines phosphoreszierenden Farbstoffmoleküls. *Inter system crossing* ist mit *isc* bezeichnet, *interne Konversion* mit *ic*.

und zum Bevölkerung des Triplettzustandes kann der angeregte elektronische Zustand auch strahlungslos entleert werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür hängt davon ab, ob der Abstand des tiefsten angeregten Niveaus zu tieferen Niveaus, also höheren Schwingungszuständen des Grundzustands, einer Schwingungsenergie entspricht, die die umgebende Matrix aufnehmen kann.

Die Emission vom Triplettzustand in den Grundzustand  $T_1 \rightarrow S_0$  ist, ebenso wie der umgekehrte Prozess der Absorption, verboten. Das notwendige Umklappen des Spins benötigt wieder die Spin-Bahn-Kopplung. Aus diesem Mechanismus resultiert eine erheblich größere Lebensdauer der Phosphoreszenz von  $\sim 10^{-3} \dots 10^1$  s gegenüber der Fluoreszenz mit  $\sim 10^{-12} \dots 10^{-8}$  s. Die lange Lebensdauer garantiert dabei, daß durch die Energiedissipation der internen Konversion bis zum Zeitpunkt der Emission nur noch der Schwingungsgrundzustand des  $T_1$  Niveaus besetzt ist.

Auch strahlungslose Übergänge, vom  $T_1$  Zustand aus in den Grundzustand, sind, wegen der dazu notwendigen Spinnumkehr, verboten. Ein *inter system crossing* kann jedoch auch durch Wechselwirkung mit einem anderen Triplettzustand ausgelöst werden, wodurch sich die Population des  $T_1$  Zustandes dennoch strahlungslos entleeren kann. So können die angeregten Triplettzustände der Farbstoffmoleküle durch Radikale wie dissoziierten Sauerstoff gequenchet werden [93] [99]. Aus diesem Grund kommt in der Flüssigkeit bei einsetzender Sauerstoffdiffusion die Phosphoreszenz schnell zum Erliegen und beschränkt dieses Phänomen auf tiefe Temperaturen.

Da in dieser Arbeit der Fokus auf Aspekten des dynamischen Glasübergangs liegt, wurden hier nur phosphoreszierende Farbstoffmoleküle eingesetzt damit der experimentell zugängliche Zeitbereich möglichst nahe an den Relaxationszeiten des Glasbildners nahe  $T_g$  liegt.

# Kapitel 3

## Solvatationsdynamik

### 3.1 Statische Grenzwerte der Solvation

Bisher wurden nur statische Aspekte des Stokes-shift betrachtet, tatsächlich jedoch wird das Farbstoff-Matrix-System durch optische Anregung aus dem, nur für den elektronischen Grundzustand des Farbstoffs eingestellten, Gleichgewicht gebracht. Die dadurch induzierten Relaxationsprozesse der den Farbstoff umgebenden Matrix führen zu einer Zeitabhängigkeit des Stokes-shift [3].

Die Auswahl eines Farbstoffes mit geeigneter Lebensdauer legt dabei die experimentell detektierbaren Relaxationszeiten fest. Meist werden für Solvationsdynamikexperimente Fluoreszenzfarbstoffe mit einer kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands verwendet [100] [101] [102] [103] [104]. Dies erlaubt die Untersuchung schneller Prozesse in Flüssigkeiten bei Raumtemperatur. Da in dieser Arbeit dagegen die relativ langsame Dynamik glasbildender Flüssigkeiten am Glasübergang von Interesse ist, werden hier phosphoreszente Farbstoffe eingesetzt, mit denen eine Abbildung der Dynamik nahe  $T_g$  möglich ist.

Ist im Experiment die Relaxation des Glasbildners wesentlich schneller als die kürzeste experimentelle Zeit, so ist nur ein quasistatischer Wert zugänglich, der den Zustand der vollständigen Relaxation des Systems widerspiegelt. Entsprechend ist in einem experimentellen Zeitfenster das kurz ist gegenüber den Relaxationszeiten, der statische Grenzwert ohne Relaxationsprozesse zu sehen.

Betrachten wir den Fall eines dipolaren Farbstoffs in einem dipolaren Lösungsmittel, so gibt es die Beiträge der Elektronenpolarisierbarkeit und der Orientierungspolarisation. Die Elektronenpolarisierbarkeit ist schnell gegenüber der kürzesten experimentellen Zeit und kann damit als instantan angesehen werden. Sie trägt nur zum statischen Wert der Lösungsmittelsverschiebung gegenüber der Gasphase bei. Die Zeitabhängigkeit des Stokes-shift erfolgt, bei Vernachlässigung von translatorischen Effekten, über die Reorientierung der molekularen Dipolmomente des umgebenden Lösungsmittels. Da die Dipolmomente bei niedermolekularen Systemen im Molekülkoordinatensystem

fest sind, koppelt deren Reorientierung als Antwort auf eine Störung an die Strukturrelaxation an. Die Dynamik der Strukturrelaxation weist bei Glasbildnern eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf. Es ist damit problemlos möglich, durch eine Variation der Temperatur die Relaxationszeit des Systems zu kurzen oder zu langen Zeiten hin aus dem Meßzeitfenster zu schieben. So sind die quasistatischen Werte zur Zeit  $t = 0$  und  $t \rightarrow \infty$  bei einer endlichen festen Meßzeit zugänglich. Bei tiefen Temperaturen ist die Dynamik der Matrix eingefroren und auf der experimentellen Zeitskala ergibt sich keine Zeitabhängigkeit der Solvataion. Bei hohen Temperaturen ist die Relaxation entsprechend viel schneller als das Experiment.

Ein Vorteil der Solvationsdynamik gegenüber anderen Techniken wie z.B. der Standardmethode der dielektrischen Spektroskopie liegt darin, daß sie Werte auf der absoluten Energieskala liefert. Die mit dem  $\alpha$ -Relaxationsprozeß verbundene Relaxationsstärke kann in der Solvationsdynamik damit zweifelsfrei identifiziert werden, was insbesondere in einschränkenden Geometrien von Vorteil ist.

### 3.1.1 Solvataion und Polarität

Um welchen Energiebetrag sich die Emissionsbande beim Solvationsprozeß verschieben kann, hängt bei gegebenem Farbstoff von der Polarität des Lösungsmittels ab. Die Polarität ist eine empirische Größe und läßt sich auf verschiedene Arten definieren.

Makroskopische Materialeigenschaften wie die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , lassen spezifische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Farbstoff unberücksichtigt. Eine von Reichardt eingeführte Definition [105] [106] verwendet als Maß für die Polarität eines Lösungsmittels das Solvationsvermögen eines Betain-Farbstoffes, das mittels Absorptionsspektroskopie bei einer festen Temperatur ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gemessen wird. Eine darauf beruhende Polaritätsskala ergibt eine gute Korrelation mit anderen Größen, wie der Löslichkeit von Substanzen und der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Zum Vergleich dieser Skala mit dem Solvationshub aus der in dieser Arbeit verwendeten zeitaufgelösten Phosphoreszenzspektroskopie sei angemerkt, daß hier nur der relativ scharf charakterisierte 0-0-Übergang des Phosphoreszenzfarbstoffes bei tiefen Temperaturen, bis maximal wenige Kelvin oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , ausgewertet wird. Bei der hohen Temperatur, für die die Reichardt'sche Skala definiert ist, wird dagegen über die gesamte vibronische Struktur des Spektrums gemittelt, wodurch die Lage des Maximums der Bande entsprechend schlechter definiert ist. Eine Korrelation zwischen der Polaritätsskala nach Reichardt und dem hier gemessenen Solvationshub leidet vor allem unter dieser Ungenauigkeit. Davon abgesehen ist jedoch der zugrundeliegende Mechanismus der dipolaren Solvataion der Gleiche, und die Skala relevant.

### 3.1.2 Mikroskopische Größen der Solvatation

Einen Zusammenhang zwischen makroskopischen dielektrischen Eigenschaften und den mikroskopischen dipolaren Eigenschaften des Farbstoffes stellt die Linienform-Theorie von Loring her [107]. Loring verwendet ein Modell von harten Kugeln um die Grenzwerte der freien Solvatationsenergie  $\alpha(\varepsilon, \mu)$  für  $t = 0$  und  $t \rightarrow \infty$  zu berechnen. Es ist

$$\alpha(\varepsilon, \mu) = \frac{\mu^2}{D^3 \cdot kT} \cdot \alpha_s(\varepsilon) \quad , \quad (3.1)$$

wobei  $D$  der Durchmesser des Farbstoffmoleküls und  $\mu$  das Dipolmoment der Matrixmoleküle ist. Die solvent-state-Funktion  $\alpha_s(\varepsilon)$  enthält die komplizierte Abhängigkeit der freien Energie der Solvatation von  $\varepsilon$ . Für eine detailliertere Abhandlung zur solvent-state-Funktion wird hier auf die Literatur [3] verwiesen. Eingangsparmeter in die Loring-Theorie (außer  $D$  und  $T$ ) sind die Größen  $\varepsilon_{t=0}$ ,  $\varepsilon_{t \rightarrow \infty}$ <sup>1</sup>, das Dipolmoment im Grundzustand  $\mu_g$  und im angeregten Zustand  $\mu_a$ , der Durchmesser der Matrixmoleküle  $d$  und der Gasphasenwert der Emissionsenergie  $\nu_v$ . Sind diese Größen bekannt, so lassen sich die Grenzwerte für den Stokes-shift zu langen und kurzen Zeiten berechnen. Für den Wert zu kurzen Zeiten ( $t=0$ ) ergibt sich:

$$\Delta\nu_{t=0} = \nu_{t=0} - \nu_v = \frac{2\mu_a(\mu_g - \mu_a)}{4\pi\varepsilon_0 \cdot c \cdot h \cdot D^3} \cdot \alpha_s(\varepsilon_{t=0}) \quad , \quad (3.2)$$

der Wert für lange Zeiten ist:

$$\Delta\nu_{t \rightarrow \infty} = \nu_{t \rightarrow \infty} - \nu_v = \frac{2\mu_a(\mu_g - \mu_a)}{4\pi\varepsilon_0 \cdot c \cdot h \cdot D^3} \cdot \alpha_s(\varepsilon_{t \rightarrow \infty}) \quad . \quad (3.3)$$

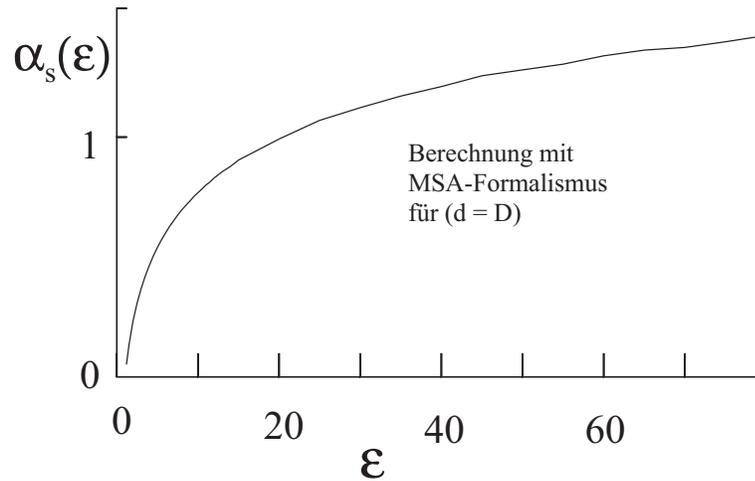
Die inhomogene Linienbreite ist dabei gegeben durch:

$$\sigma^2 = \frac{2(\mu_g - \mu_a)^2 kT}{4\pi\varepsilon_0 \cdot c^2 \cdot h^2 \cdot D^3} \cdot \alpha_s(\varepsilon_{t \rightarrow \infty}) \quad . \quad (3.4)$$

Der Quotient aus Gl. 3.4 und Gl. 3.3 ergibt einen Ausdruck, der nur von der Temperatur und von den Dipolmomenten des Farbstoffs im angeregten Zustand und Grundzustand, abhängt:

$$\frac{\sigma^2}{\Delta\nu_{t \rightarrow \infty}} = \frac{(\mu_g - \mu_a)kT}{c \cdot h \cdot \mu_a} \quad . \quad (3.5)$$

Die solvent-state-Funktion  $\alpha_s(\varepsilon)$  kann mit Hilfe einer mean-spherical-approximation (MSA) berechnet werden [3]. Voraussetzung dafür ist die Annahme gleicher Radien von Farbstoff- und Matrixmolekülen, denn die solvent-state-Funktion hängt von deren relativen Größe zueinander empfindlich ab. In den Solvatationshub gehen die jeweiligen Werte von  $\alpha_s(\varepsilon(t = 0))$  und  $\alpha_s(\varepsilon(t \rightarrow \infty))$ , auf die sich die Solvatation zur Zeit vor und nach der Relaxation bezieht, als Differenz ein. Die solvent-state-Funktion leistet damit die Abbildung der makroskopischen dielektrischen Eigenschaften der Materie



**Abbildung 3.1:** Solvationsenergie in Abhängigkeit von der dielektrischen Permeabilität  $\epsilon$  für gleiche Größe von Farbstoff  $d$  und Matrixmolekülen  $D$ .

auf die spektralen Eigenschaften eines Chromophors. Die Abhängigkeit der solvent-state-Funktion von der dielektrischen Verschiebung ist in Abb. 3.1 aufgezeigt. Für kleine Werte von  $\epsilon$  ist die Abhängigkeit groß, weshalb auch für relativ schwach polare Systeme ein gut meßbarer Solvationshub zu finden ist. Für größere Werte von  $\epsilon$  flacht der Verlauf ab. Eine gute Annäherung des Verlaufs der solvent-state-Funktion für  $d/D = 1$  leistet der einfache logarithmische Ausdruck  $\alpha_s(\epsilon) \approx \frac{\ln(\epsilon)}{3}$ .

## 3.2 Dynamik

### 3.2.1 Dipolare Solvation

Bis hierher wurden ausschließlich die quasistatischen Grenzwerte der Solvation betrachtet, die eine Normierung des Solvationshubs ermöglichen. Die zeitlich dazwischen liegende Dynamik blieb unberücksichtigt.

Betrachten wir den rein dipolaren Fall, in dem ein einzelnes phosphoreszierendes Farbstoffmolekül in einer amorphen polaren Matrix eingebettet ist und bei optischer Anregung sein Dipolmoment ändert (siehe Abb. 3.2). Der Grundzustand ist im thermischen Gleichgewicht energetisch minimiert, d.h. das Dipolmoment des Farbstoffes ist von den Dipolmomenten der umgebenden Matrixmoleküle solvatisiert. Durch optische Anregung wird instantan das Dipolmoment geändert, wodurch der angeregte Zustand aufgrund der dipolaren Kopplung an die Matrixmoleküle eine höhere potentielle Energie annimmt als sie ein Molekül mit einem Dipolmoment entsprechender Größe im thermodynamischen Gleichgewicht erreichen könnte. Die umgebenden Dipole reagieren, indem sie durch Reorientierung versuchen wieder ins thermische Gleich-

<sup>1</sup>Es ist:  $\epsilon_{t=0} = \epsilon(t=0) = \epsilon(\omega \rightarrow \infty) = \epsilon_\infty$  und  $\epsilon_{t \rightarrow \infty} = \epsilon(t \rightarrow \infty) = \epsilon(\omega = 0) = \epsilon_s$ .

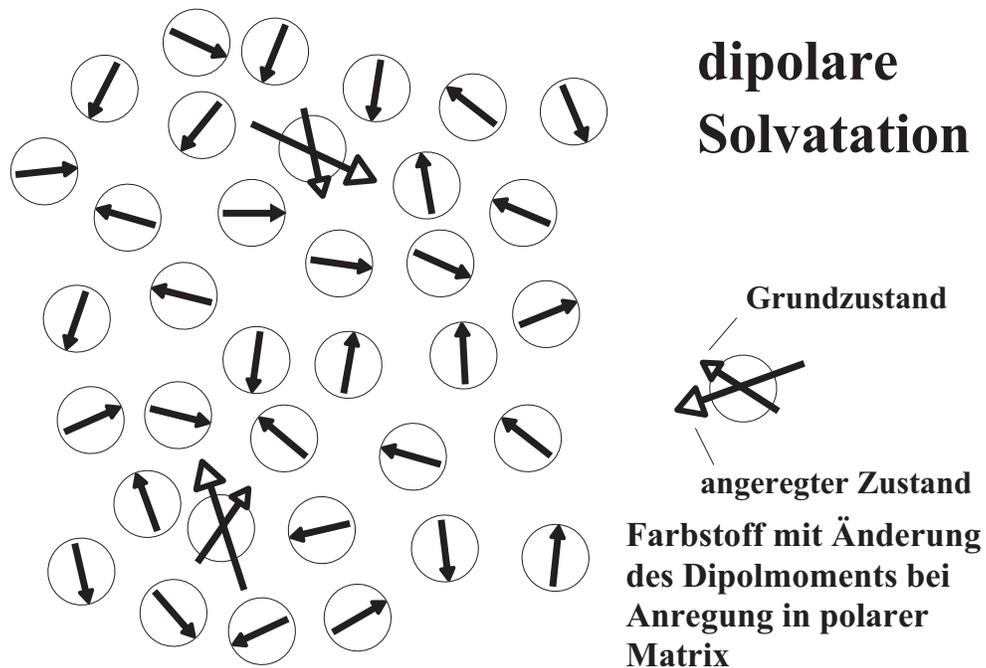


Abbildung 3.2: Mikroskopisches Schema der dipolaren Solvation.

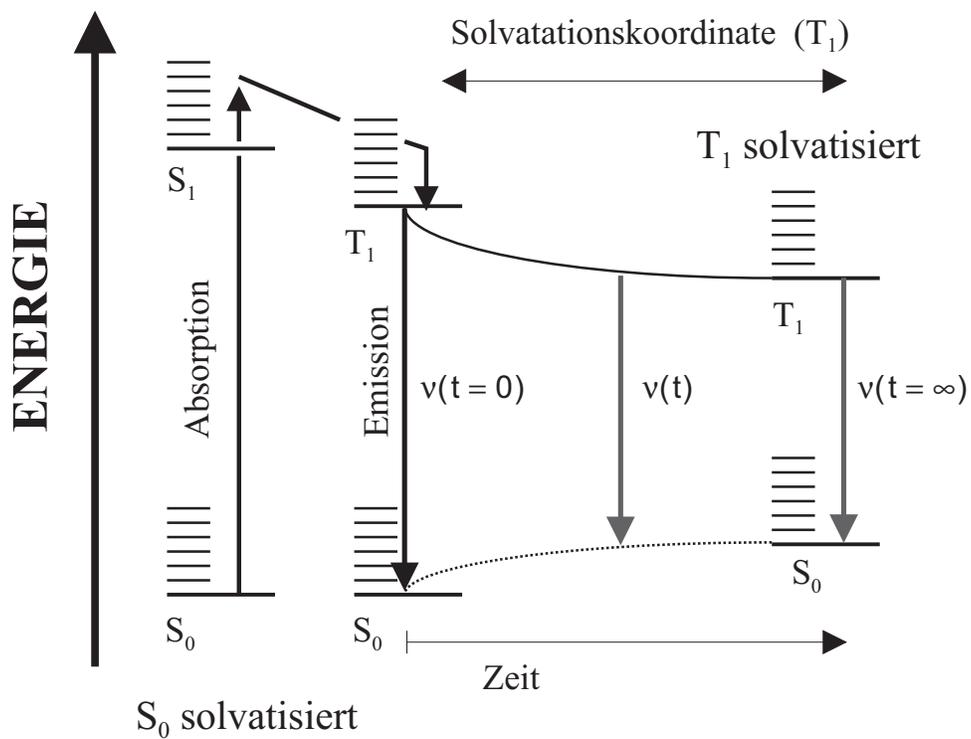


Abbildung 3.3: Energieschema eines Solvationsprozesses.

gewicht zu gelangen. Die Energie des angeregten Zustandes nimmt dabei zeitlich ab (siehe Abb. 3.3). Entsprechend wäre die sich dabei einstellende Konformation der Matrixdipole nicht im Gleichgewicht mit dem Ausgangsdipolmoment des Farbstoffes im Grundzustand. Dieser ist aber immer noch relevant, da das Farbstoffmolekül bei der Emission eines Photons in diesen zurückspringt und damit das zugehörige Dipolmoment instantan wieder annimmt. Damit ist die (virtuelle) Energie des Grundzustandes eine zeitabhängige Größe. Das emittierte Photon ist das Signal des Experiments, seine Energie spiegelt die Antwort der Matrix auf die dipolare Störung zur Zeit der Emission wider.

### 3.2.2 Mikroskopische Relaxation

Die zeitliche Veränderung der Orientierungspolarisation nach der Störung durch eine optische Anregung entspricht einer dielektrischen Relaxation im Feld eines molekularen Dipols. Die Ladungsverteilung des angeregten Zustandes ist dabei nicht von der Polarisation der Matrix abhängig [108], was einer konstanten dielektrischen Verschiebung gleichkommt. Die vergleichbare makroskopische Größe aus der dielektrischen Spektroskopie ist von daher der dielektrische Modul  $M(t)$  in der Zeitdomäne, der eine zeitliche Änderung der Polarisation bei konstanter dielektrischer Verschiebung mißt und damit eine echte Relaxation.

Im Gegensatz dazu mißt die Standardmethode der dielektrischen Spektroskopie die Polarisation bei vorgegebenem, polarisationsinvariantem Feld. Die Meßgröße  $\varepsilon(t)$  entspricht damit einer Retardation [109]. Die Relation zwischen diesen beiden Größen ist in der Frequenzdomäne gegeben durch:  $M^*(\omega) = 1/\varepsilon^*(\omega)$ . In der dielektrischen Spektroskopie wird ein homogenes äußeres Feld an ein Material angelegt, bei der Solvationsdynamik dagegen ist das Feld inhomogen und stark lokalisiert. Eine Beschreibung der zeitabhängigen Solvationsenergie durch makroskopische dielektrische Eigenschaften für die komplexe lokale Feldgeometrie, ist selbst für Näherungslösungen nichttrivial [110]. Der Einfachheit halber ist es daher sinnvoll, den Prozeß der Solvation als dem dielektrischen Modul gleichartig anzusehen.

### 3.2.3 Reichweite der dipolaren Solvation

Zur Abschätzung der Reichweite der dipolaren Solvation kann mit einfachen Argumenten gezeigt werden [108], daß hauptsächlich die erste Lösungsmittelschale um das Farbstoffmolekül herum zur Solvation beiträgt. Die dipolare Energie eines Moleküls im elektrischen Feld, mit Orientierungswinkel  $\theta$  zwischen Feld und Dipolmoment, ist  $w = -\mu E \cos(\theta)$ . Für ein Ensemble gilt das Mittel  $\langle w \rangle = -\mu E N \langle \cos(\theta) \rangle$ , mit  $\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\mu E}{3kT}$  für eine Flüssigkeit im thermischen Gleichgewicht. Für ein Dipolfeld ist die radiale Abhängigkeit  $E(r) \sim r^{-3}$  und die radiale Besetzungsanzahl

der umgebenden Moleküle wächst entsprechend der Kugeloberfläche quadratisch mit  $N(r) \sim r^2$  an. Damit ergibt sich für die mittlere radiale Energie eine Abhängigkeit gemäß  $\langle w \rangle(r) \sim r^{-4}$ , die gesamte Energie wird durch Integration über  $r$  erhalten und ist damit  $\sim r^{-3}$ .

Damit ist klar, daß bei vergleichbaren Radien von Farbstoffsonde und Matrixmolekülen fast nur die erste Lösungsmittelschale für den gesamten Solvatationshub verantwortlich ist. Durch die Lokalität dieser mikroskopischen Relaxation ist der Solvatationshub, also die Prozeßstärke, mit einer kleinen Anzahl von Molekülen verknüpft. Sind einige davon z.B. durch eine nahe Oberfläche dynamisch immobilisiert, so wird dies unmittelbar den Solvatationshub verkleinern [111], der Umkehrschluß ist ebenso eindeutig. Dies ist vor allem in geometrisch eingeschränkten Systemen von Bedeutung.

### 3.2.4 Meßgrößen der Solvation

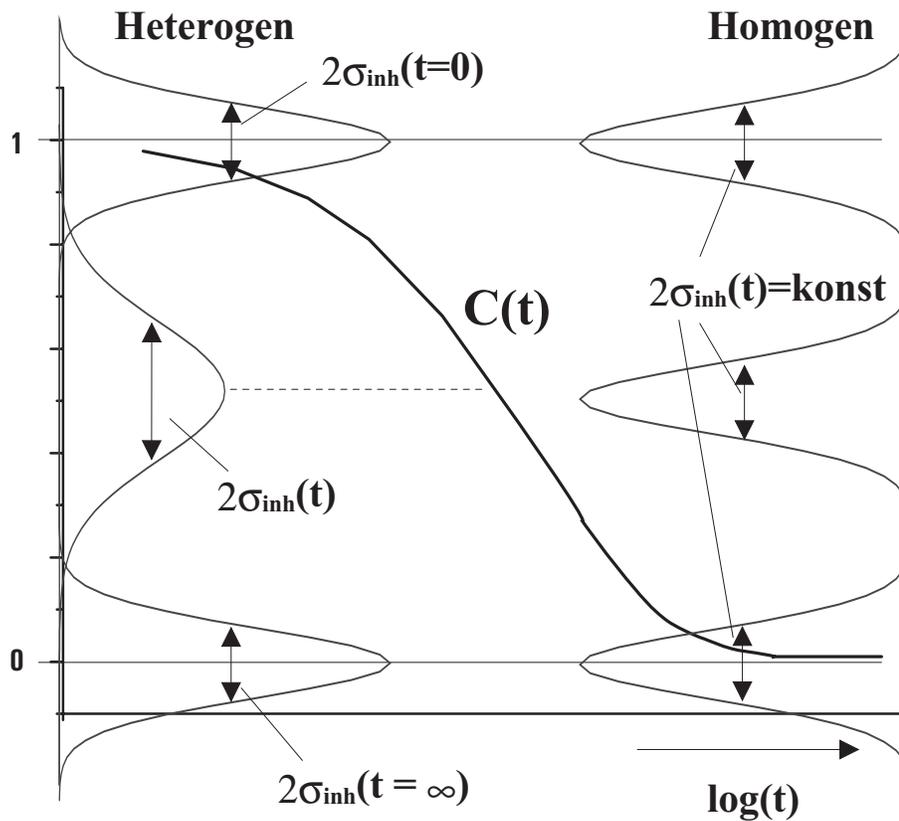
Im Experiment werden viele Farbstoffmoleküle in den Glasbildner eingebracht, damit in jedem Zeitintervall für eine quantitative Detektion hinreichend viele Photonen emittiert werden. Die Konzentration muß dabei so gering bleiben, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Farbstoffmoleküle ausgeschlossen ist. Jedes einzelne Farbstoffmolekül dient dann als mikroskopische Sonde für seine individuelle Umgebung.

Die optische Anregung erfolgt über einen, gegenüber den experimentellen Zeiten, kurzen Laserpuls. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes des Farbstoffes und die Anzahl der angeregten Moleküle ergibt die Anzahl der emittierten Photonen pro Zeit. Die dem dielektrischen Modul vergleichbare Größe ist das zeitabhängige Verschieben der Energie des Maximums der Emissionsbande. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Werte, die auf der absoluten Energieskala liegen, auf den gesamten Solvatationshub zur sogenannten Stokes-shift-Korrelationsfunktion normiert:

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(t \rightarrow \infty)}{\nu(t=0) - \nu(t \rightarrow \infty)} \quad (3.6)$$

wobei  $\nu$  die Energie des Bandenmaximums ist. In bisherigen Untersuchungen [3] [111] wurde durch Vergleich mit dielektrischen Messungen gefunden, daß die Zeitabhängigkeit  $C(t)$  der dipolaren Solvation gut mit der dielektrischen Relaxation übereinstimmt und damit die Dynamik der Glasbildner entsprechend gut abbildet. So wird für Substanzen, die eine nichtexponentielle Zeitabhängigkeit der Relaxation aufweisen, dieses Verhalten auch in der Solvatationsdynamik gefunden und die Stokes-shift-Korrelationsfunktion läßt sich durch ein „stretched exponential“ oder KWW-Verhalten beschreiben.

Zur gemittelten Größe  $C(t)$  bietet die Solvatationsdynamik aufgrund ihres stark lokalen Charakters noch zusätzliche Information. Ein wesentlicher Aspekt ist dabei, daß jedes Molekül pro Anregung nur ein Photon abgeben kann. Damit kommen alle detektierten Photonen aus räumlich voneinander getrennten Bereichen. Das bedeutet, daß



**Abbildung 3.4:** Schema für die Zeitabhängigkeit der inhomogenen Bande im heterogenen und homogenen Szenario.

die inhomogene Breite der detektierten Emissionsbande unmittelbar die statistische Verteilung der zeitabhängigen Farbstoff-Matrix-Wechselwirkungen an verschiedenen Orten darstellt. Ist die Natur der Relaxation heterogen, so unterliegen die Relaxationszeiten der individuell relaxierenden Einheiten einer Verteilung. Liegen die Relaxationsprozesse im experimentellen Zeitfenster, so muß sich die Form der inhomogenen Bande aufgrund des unterschiedlichen dynamischen Verhaltens der lateral voneinander getrennten Relaxatoren verändern (siehe Abb. 3.4). Im homogenen Szenario dagegen verhalten sich alle Relaxatoren uniform und die inhomogene Bande muß unabhängig von der Relaxation ihre Form beibehalten.

Damit gehört die Solvatationsdynamik zu den wenigen Methoden, die zur Unterscheidung zwischen dynamisch homogenem Verhalten und dynamischer Heterogenität herangezogen werden können. Der für die Unterscheidung der beiden Szenarien zur mittleren Relaxationszeit zusätzlich benötigte, unabhängige Parameter ist die zeitabhängige Breite der Verteilung der Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung. Diese ist direkt aus der inhomogenen Breite der Emissionsbande herauszulesen.

### 3.3 Solvationsdynamik und Heterogenität

Wie in 3.2.4 angedeutet, ist es mit der Solvationsdynamik möglich ein heterogenes Relaxationsverhalten zu detektieren. Hier folgt nun die Theorie, die für eine quantitative Beschreibung notwendig ist.

Ausgangspunkt ist eine nichtexponentielle Gesamtrelaxationsfunktion, welche meist durch eine KWW-Funktion gut wiedergegeben wird. Diese kann sowohl auf einem heterogenen Relaxationsverhalten der einzelnen Relaxatoren beruhen, als auch auf einem homogenen Relaxationsverhalten.

In einem rein heterogen relaxierenden System ist es möglich, die Gesamtrelaxation auf eine Verteilung von rein exponentiellen, individuellen Relaxatoren zurückzuführen. Das Ensemblemittel  $\Phi(t)$  ist dabei:

$$\Phi(t) = \int_0^{\infty} g(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (3.7)$$

wobei  $g(\tau)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür angibt, an einem Ort die Zeitkonstante  $\tau$  zu finden [4]. Wird zu einem gegebenen  $\Phi(t)$  eine passende Verteilung  $g(\tau)$  gefunden, so besteht das Problem darin, daß der Integralkern  $\exp(-t/\tau)$  nicht notwendigerweise mit dem lokalen Relaxationsverhalten übereinstimmt. Ein erweiterter Ansatz besteht darin, in Gl. 3.7 den Integralkern gegen einen allgemeineren Kern  $\chi(t, \tau)$  auszutauschen, der ein intrinsisches, nichtexponentielles Relaxationsverhalten an den einzelnen Orten erlaubt. Zwei Spezialfälle erhält man für ein scharfes  $g(\tau) = \delta(\tau - \tau_0)$  und für  $\chi(t, \tau) = \exp(-\frac{t}{\tau})$ . Im ersten Fall erhält man ein rein homogenes Szenario, in dem sich jede einzelne relaxierende Einheit genau so wie die Gesamtrelaxation verhält, und im zweiten Fall ein rein heterogenes Szenario mit lokal rein exponentiellem Relaxationsverhalten.

Der hier interessierende Fall ist der einer KWW-artigen Gesamtrelaxation für  $\Phi(t)$ . Zusammen mit einem Integralkern  $\chi(t, \tau) = \exp(-(t/\tau)^{\beta_{intr}})$ , der durch den Parameter  $\beta_{intr}$  die an einem Ort intrinsische Exponentialität der Relaxation beschreibt [112], ergibt sich:

$$\Phi(t) = \exp\left(-(t/\tau)^{\beta_{KWW}}\right) = \int_0^{\infty} g(\tau) \exp\left(-(t/\tau)^{\beta_{intr}}\right) d\tau = \langle \chi(t, \tau) \rangle \quad (3.8)$$

wobei  $\beta_{intr}$  Werte zwischen  $\beta_{KWW}$  und 1 annehmen kann. Der Fall  $\beta_{intr} = \beta_{KWW}$  entspricht dabei dem homogenen Grenzfall und der Fall  $\beta_{intr} = 1$  dem Grenzfall vollständiger Heterogenität.

Das Ensemblemittel  $\Phi(t)$  selbst enthält keine Information die zur Unterscheidung zwischen intrinsisch heterogenem oder homogenem Relaxationsverhalten herhalten könnte. Dies läßt sich jedoch umgehen, wenn man Zugang zu höheren Momenten der Verteilung hat. Die Varianz  $\rho$  der Verteilung berechnet sich zu:

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \left\langle [\chi(t, \tau) - \langle \chi(t, \tau) \rangle]^2 \right\rangle = \langle \chi^2(t, \tau) \rangle - \langle \chi(t, \tau) \rangle^2 \\ &= \Phi(2^{1/\beta_{intr}} t) - \Phi^2(t)\end{aligned}\quad (3.9)$$

und beinhaltet Information über das intrinsische Relaxationsverhalten an verschiedenen Orten der Probe. Die Standardabweichung, die die Breite der Verteilung angibt, ist durch  $\sqrt{\rho(t)}$  gegeben.

Das Ziel ist es, den Einfluß von  $\beta_{intr}$  auf die Meßgrößen der Solvatationsdynamik abzubilden. Das Emissionsprofil setzt sich dabei zusammen aus den Beiträgen der individuellen Farbstoff-Matrix-Wechselwirkungen an verschiedenen Orten in der Probe, an denen sich je ein Farbstoffmolekül befindet. Die zeitabhängige Energie an einem solchen Ort ist:

$$\nu_i(t) = \nu_i(\infty) + \Delta\nu \cdot \exp\left(-t/\tau_i\right)^{\beta_{intr}} = \nu_i(\infty) + \Delta\nu \cdot \chi_i(t, \tau) \quad (3.10)$$

wobei  $\nu_i(\infty)$  und  $\chi_i(t, \tau)$  voneinander unabhängige Zufallsvariablen sind. Der Erwartungswert  $\nu(t)$  und die Varianz  $\sigma_{inh}^2(t)$  können aus  $\nu_i(t)$  erhalten werden, indem die zugehörigen Momente aufaddiert werden [56]. Für  $\nu(t)$  ergibt sich:

$$\nu(t) = \langle \nu_i(t) \rangle = \nu(\infty) + \Delta\nu \cdot C(t) \quad (3.11)$$

wobei  $C(t) = \Phi(t)$  die ensemblegemittelte Antwortfunktion des relaxierenden Systems darstellt, und für  $\sigma_{inh}^2(t)$  ergibt sich:

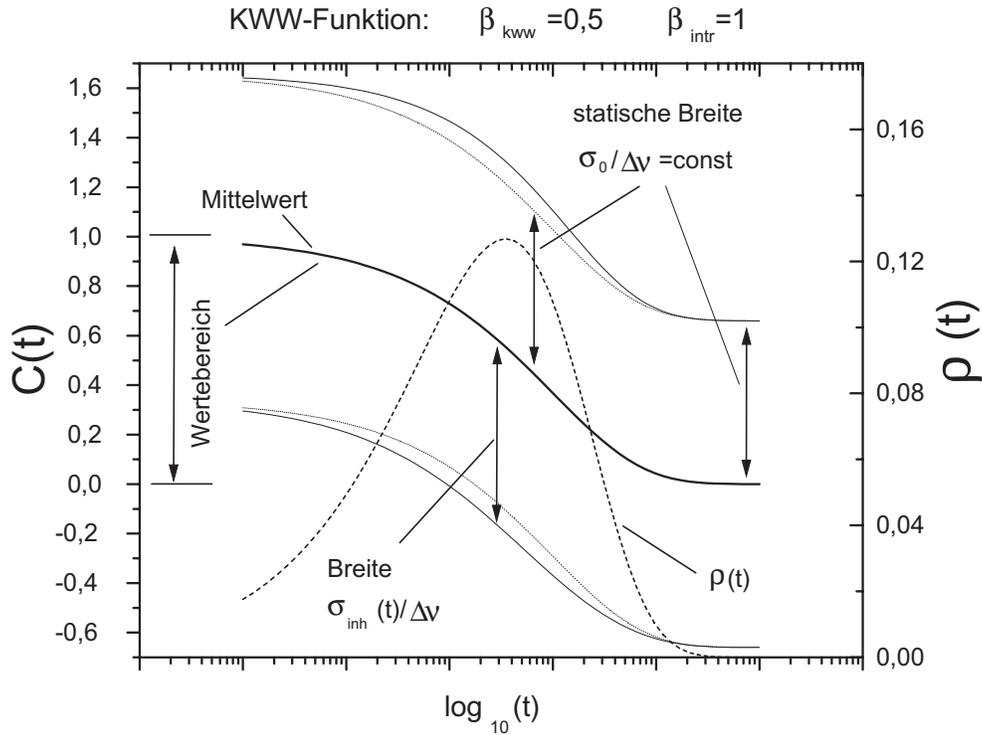
$$\sigma_{inh}^2(t) = \langle [\nu_i(t) - \nu(t)]^2 \rangle = \sigma_0^2 + \Delta\nu^2 \rho(t) \quad (3.12)$$

was eine Verbindung der Meßgrößen zu der Statistik herstellt. Mit der Beziehung für  $\rho(t)$  aus Gl. 3.9 mit  $C(t) = \Phi(t)$  und  $\Phi^2(t) = \Phi(2^{1/\beta_{KWW}} t)$  ergibt sich für die relative zeitabhängige Änderung der Breite der Emissionsbande:

$$\frac{\sigma_{inh}(t)}{\sigma_0} = \left[ 1 + \frac{\Delta\nu^2}{\sigma_0^2} \left( C(2^{1/\beta_{intr}} t) - C(2^{1/\beta_{KWW}} t) \right) \right]^{1/2}. \quad (3.13)$$

Dieser Ausdruck beschreibt damit die Auswirkung eines intrinsischen Relaxationsverhaltens, welches exponentieller ist als die Gesamtrelaxation ( $\beta_{intr} > \beta_{KWW}$ ), auf die Observable der zeitabhängigen inhomogenen Linienbreite  $\sigma_{inh}(t)$ .

In Abb. 3.5 werden die Meßgrößen eines Solvatationsdynamikexperimentes für ein rein heterogenes System  $\beta_{intr} = 1$  mit einer Gesamtrelaxation mit  $\beta_{KWW} = 0,5$ , normiert auf den gesamten Solvatationshub, dargestellt. Zur mittleren Energie  $C(t)$ , ist die normierte inhomogene Breite der Bande  $\sigma_{inh}(t)/\Delta\nu$  zu hohen und tiefen Energien mit eingezeichnet. Die statische Breite, die für sehr kurze und sehr lange Zeiten angenommen wird und die bei einem rein homogen relaxierenden System  $\beta_{intr} = \beta_{KWW}$  zu allen Zeiten zu beobachten wäre, ist zum Vergleich gepunktet mit eingezeichnet. Diese Größen korrespondieren zur linken Skala  $C(t)$ . Die Kurve für die Varianz der



**Abbildung 3.5:** Meßgrößen der Solvationsdynamik im Vergleich mit der Varianz  $\rho(t)$  der Verteilung für ein rein heterogenes System mit  $\beta_{intr} = 1, \beta_{KWW} = 0,5$ .

Verteilung  $\rho(t)$  für den Fall  $\beta_{intr} = 1$  ist ebenfalls geplottet, diese bezieht sich auf die rechte Skala.

Der Wert von  $\beta_{intr}$  selbst ist ebenfalls durch die Meßgrößen des Systems zugänglich. Verwendet man die Beziehung  $\ln(\Phi(2^{1/\beta_{intr}}t)) = 2^{\frac{\beta_{KWW}}{\beta_{intr}}} \ln\Phi(t)$  und löst nach  $\beta_{intr}$  auf, so erhält man:

$$\beta_{intr} = \beta_{KWW} \frac{\ln 2}{\ln\left(\frac{\ln\Phi(2^{1/\beta_{intr}}t)}{\ln\Phi(t)}\right)} \quad (3.14)$$

Setzt man nun aus Gl. 3.9 für  $\Phi(2^{1/\beta_{intr}}t) = \rho(t) + \Phi^2(t)$  ein, ersetzt  $\Phi(t)$  gegen  $C(t)$  und setzt aus Gl. 3.12 den Ausdruck für  $\rho(t)$  ein, so ergibt sich:

$$\beta_{intr} = \beta_{KWW} \frac{\ln 2}{\ln\left[\frac{\ln\left(\frac{\sigma_{inh}^2(t) - \sigma_0^2}{\Delta\nu^2} + C^2(t)\right)}{\ln(C(t))}\right]} \quad (3.15)$$

Diese Gleichung ist durch die Meßgrößen der Solvationsdynamik vollständig bestimmt.  $C(t)$  ist die zeitabhängige Emissionsenergie des Maximums der Gauß-förmigen Bande,  $\beta_{KWW}$  wird aus den KWW-Fitkurven zu  $C(t)$  bestimmt,  $\Delta\nu$  geht aus den quasistatischen Grenzwerten  $\nu(0)$  und  $\nu(\infty)$  hervor. Diese lassen sich bei einer Temperatur unterhalb und oberhalb des Temperaturbereiches, in dem die  $\alpha$ -Relaxation

im Meßzeitfenster aktiv ist, präzise bestimmen. Der Ausgangswert der Linienbreite  $\sigma_0$  ist ebenfalls ein statischer Wert bei tiefen und hohen Temperaturen relativ zur Aktivität des Relaxationsprozesses im Meßzeitfenster. Die Größe  $\sigma_{inh}(t)$  ist unmittelbar die zeitabhängige Gauß-Breite des Emissionsprofils. Die Größe  $\sigma_{inh}(t)$  ist allerdings wesentlich anfälliger auf ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis als  $C(t)$ , so daß eine gute experimentelle Auflösung für die Bestimmung von  $\beta_{intr}$  essentiell ist.

# Kapitel 4

## Poröse Medien

Der Begriff eines porösen Mediums ist sehr weitgespannt, denn es gibt eine Vielzahl von Materialien mit sehr unterschiedlicher Charakteristik, die diese Bezeichnung verdienen. Entsprechend ist auch das Spektrum für mögliche Anwendungen und die mit den ausgenutzten Eigenschaften einhergehenden Phänomene breit gefächert.

Allein die Längenskala der untersuchten Prozesse geht stark auseinander. Auf der langen Skala stehen Phänomene wie Transport von in Wasser gelösten Schadstoffen durch den Untergrund, also Schichten aus Gestein und Erdreich, über weite Strecken hinweg, oder Untersuchungen wie möglichst effizient Erdöl aus Lagerstätten gefördert werden kann [113]. Die kurze Skala geht bis in den Å Bereich, hier stehen Phänomene wie das Relaxationsverhalten weniger oder gar einzelner Moleküle, die im porösen Medium eingeschlossen sind, im Blickpunkt. Natürlich gibt es auch zwischen diesen Eckpunkten viele Anwendungen wie die Katalyse im technischen Bereich. Je nach Art des Mediums und der Fragestellung sind damit unterschiedlichste Effekte verbunden, wie quasistationäre Strömungen, Mehrphasenströmungen, Adsorptions- und Desorptionseigenschaften, die Oberflächenchemie, oder Effekte von Probenstoffen, die durch den geometrischen Einschluss im porösen Medium entstehen. Ebenso sind poröse Medien eine Spielwiese für theoretische Untersuchungen und Computersimulationen. Diese Untersuchungen sind sehr komplex, denn die Effekte müssen auf der Basis der Porengröße untersucht werden, und zwischen der Porengröße und der räumlichen Ausdehnung des Mediums liegen im Regelfall einige Größenordnungen, die im Rechenaufwand in der dritten Potenz eingehen. So sind viele Vereinfachungen und Annahmen nötig um Verteilungsfunktionen nicht explizit auswerten zu müssen. Beliebte dabei ist die Annahme fraktaler Strukturen [114] oder die Vorgabe einer Porosität [115] [116], die die gesamte Statistik bereits enthält.

## 4.1 Poröse Medien und geometrische Einschränkung

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf lokalen dynamischen Prozessen beim Glasübergang und den damit verbundenen Längenskalen. Zur Untersuchung der Reichweiten der dynamischen Prozesse wird eine Probensubstanz einer geometrischen Einschränkung unterworfen. Damit tritt die, durch die Porengeometrie gegebene, Einschränkung in Konkurrenz mit der Längenskala der untersuchten Prozesse. Sind beide Größen vergleichbar, so ist ein Abweichen der Dynamik von den Bulk-Eigenschaften zu erwarten. Da die erwartete Längenskala kooperativer Phänomene am Glasübergang einige Nanometer beträgt, sind poröse Medien mit Strukturen dieser Größenordnung besonders interessant. In einer geometrischen Einschränkung dieser mesoskopischen Größenordnung sind die zugehörigen Oberflächen bereits stark gekrümmt und die spezifischen Oberflächen sehr groß. Sie können somit durch ihre Oberflächenchemie das Systemverhalten entscheidend beeinflussen. Gemäß einer Einteilung nach Unger [117] werden Poren mit mittleren Porengroßen von 20-2000 Å als Mesoporen bezeichnet, die Größe der zugehörigen spezifischen Oberflächen liegt bei 500-10  $m^2/g$ . Kleinere Poren werden entsprechend als Mikroporen und größere Poren als Makroporen bezeichnet. In Mikroporen gibt es nur Oberflächen, die mit wenigen oder nur einer Monolage von Molekülen bedeckt werden können. Die Oberflächeneffekte sind in Mikroporen dominant. In Makroporen dagegen sind die Poren so groß, daß darin eingeschlossene Substanzen im allgemeinen vollen Flüssigkeitscharakter erlangen. Mesoporen können sowohl durch die geometrische Einschränkung das Verhalten der eingeschlossenen Flüssigkeit beeinflussen, als auch durch Oberflächeneffekte.

## 4.2 Poröse Silikat Sol-Gel-Gläser

Es gibt verschiedene Materialien die poröse Strukturen mesoskopischer Größenordnung aufweisen. Dazu gehören Zeolithe mit geometrisch scharf definierten Hohlräumen, spinodal entmischte Silikatgläser, die mit wurmartigen Kanälen mit gut definiertem Durchmesser durchsetzt sind, und Silikat Sol-Gel-Gläser, die ein Porennetzwerk darstellen.

Für das in dieser Studie verwendete optische Experiment sind, aufgrund der Transparenz im UV- und im optischen Bereich, nur reine Silikatgläser geeignet. Die spinodal entmischten Gläser sind jedoch nur in Pulverform erhältlich, wohingegen Sol-Gel-Gläser in beliebigen Formen herstellbar sind, sie sind damit für die optische Spektroskopie geradezu prädestiniert.

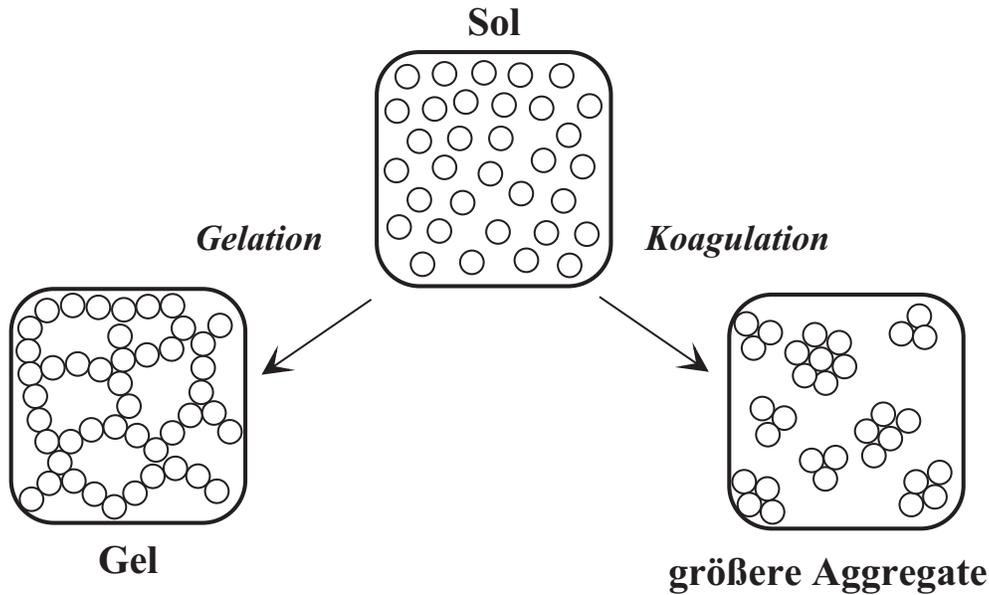


Abbildung 4.1: Gelation und Koagulation des Sols

#### 4.2.1 Sol-Gel-Verfahren

Mit dem Sol-Gel-Verfahren [118] [119] lassen sich, durch Kontrolle von pH-Wert und Temperatur, viele verschiedene Strukturen erzeugen. Der Sol-Gel-Prozeß startet vom Sol in Lösung aus, welches aus kolloidalen Partikeln besteht. Das Sol selbst wird durch Hydrolyse von Tetraalkoxisilikaten hergestellt. Je nach Lösungsmittel erhalten die erzeugten Gele unterschiedliche Eigenschaften. Die erste Stufe des Prozesses ist das Ansetzen der kolloidalen Lösung. Die Partikel sind instabil gegenüber Gelation und verbinden sich, gesteuert durch die Prozeßparameter, entweder zu größeren Aggregaten (Koagulation) oder zu Netzwerken (Gelation) (Abb. 4.1). Die Lösung kann dabei in beliebige Formen gegossen werden, durch die Gelation steigt die Viskosität sprunghaft an und das entstehende poröse Glas erhält die Gestalt der vorgegebenen Form. In weiteren Prozeßschritten wird der Verzweigungsgrad und damit auch die Stabilität kontrolliert, das Lösungsmittel aus dem Porennetzwerk entfernt und durch ein anschließendes starkes Aufheizen die Probe verdichtet und damit weiter stabilisiert.

### 4.3 Charakteristik poröser Medien

Wesentliche Charakteristika eines porösen Mediums sind der mittlere Porendurchmesser, der aus dem Maximum der zugehörigen Verteilungsfunktion bestimmt wird und die spezifische Oberfläche [120]. Bei Sol-Gel-Gläsern ist der mittlere Porendurchmesser relativ gut spezifiziert, die Herstellung durch Zusammenschluß aus kugelförmigen Partikeln impliziert jedoch eine breitere Verteilung als bei spinodal entmischten Gläsern. Die relativ gute Spezifizierung bei Sol-Gel-Gläsern kommt dadurch zustande, daß

zwischen „Poren“ und „Verbindungskanälen“ kaum unterschieden werden kann, da alle Längen im Glas auf der Basis der Größe der Solpartikel entstehen.

### 4.3.1 Methoden zur Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Eigenschaften eines porösen Mediums werden einander ergänzende Methoden eingesetzt.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird meist die BET-Isotherme (Brunauer, Emmet, Teller) verwendet [121] [122] [123], die das isotherme Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Molekülen aus einer gesättigten Gasphase in porösen Medien untersucht. Meist wird dazu Stickstoff bei 77 K verwendet. Anhand der Isotherme kann die spezifische innere Oberfläche berechnet werden, ebenso ist ein Rückschluß auf die Porengrößenverteilung möglich.

Eine Methode zur Bestimmung der Porenradien ist die Quecksilberporosimetrie [124]. Hierbei wird das Medium in Quecksilber eingetaucht und die aufgenommene Menge an Quecksilber als Funktion des Drucks ausgewertet. Hierbei wird ausgenutzt, daß Quecksilber die Oberflächen nicht benetzt. Wegen der Oberflächenspannung ist die Größe, in die sich Quecksilbertröpfchen bringen lassen, druckabhängig. Je größer der Druck, desto kleiner die Radien. Aus der Quecksilberporosimetrie ergibt sich für ein poröses Medium eine Verteilung von Quecksilbertröpfchenradien und damit Längen, die als Porenradien betrachtet werden.

Weiterhin kann die Gasdurchlässigkeit für verschiedene Gase untersucht werden, um auf die Verzweigungen in porösen Medien zu schließen.

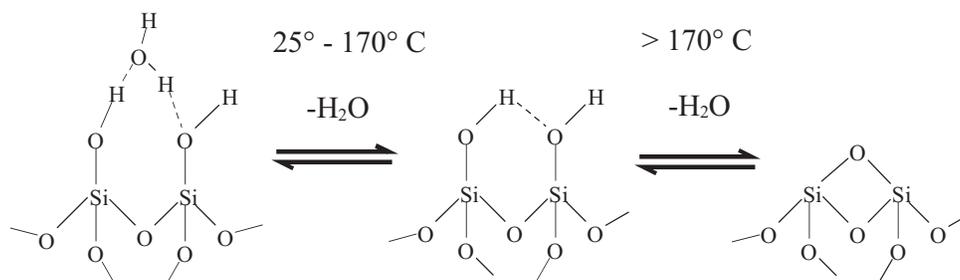
Mit der Röntgenkleinwinkelstreuung kann bei leerem Medium der Abstand zwischen festem Porenträgermaterial und der Gasphase gemessen werden, was einen Rückschluß auf den Porendurchmesser erlaubt.

NMR-Spektroskopie an flüssigkeitsgefüllten Poren kann ebenso für die Charakterisierung von porösen Medien verwendet werden [125] [126] [127], da der Zerfall der Magnetisierung der Wasserstoffatome von der Größe der Poren und von der Wechselwirkung zwischen den Poren abhängt.

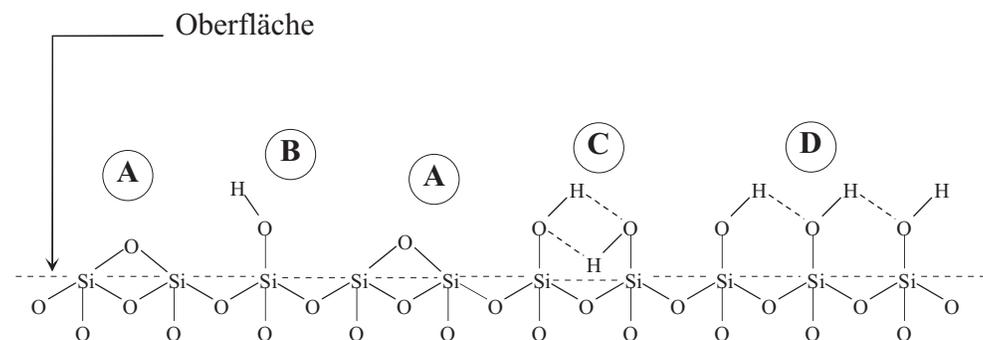
Bei porösen Gläsern sind wegen der Transparenz IR-Spektroskopie-Untersuchungen möglich. Damit kann Aufschluß über die Beschaffenheit der Oberfläche, die Reinheit des Glases und adsorbierte Moleküle gewonnen werden.

## 4.4 Oberflächeneigenschaften von Sol-Gel-Gläsern

Beim Sol-Gel-Prozeß bleiben an der Oberfläche der jeweilig erzeugten Strukturen Silanolgruppen übrig, denn chemisch gesehen sind Silikatgläser Polykondensate der ortho-Kieselsäure. Die Silanolgruppen können Wasserstoffbrücken untereinander (Abb. 4.2) oder mit einer in den Poren eingeschlossenen Probensubstanz bilden.



**Abbildung 4.2:** Desorption von Wasser und das Entfernen von Silanolgruppen durch Ausheizen des porösen Glases.



**Abbildung 4.3:** Oberflächenchemie eines Silikatglases. A: freies Säureanhydrid, B: isolierte Silanolgruppe, C und D: benachbarte Silanolgruppen mit einfacher bzw. doppelt assoziierter Wasserstoffbrückenbindung.

Die starke Polarität der Silanolgruppen selbst ergibt ebenfalls eine starke dipolare Wechselwirkung mit polaren Probensubstanzen. Die Oberflächenchemie der porösen Silikatgläser wird also durch die Silanolgruppen dominiert. Durch Ausheizen des Glases kann die Anzahl der Silanolgruppen reduziert werden. Für Gläser, die zwischen 120-150 °C getrocknet worden sind, wird in [128] ein Wert 4-5 Silanolgruppen pro  $nm^2$  angegeben. Es sind verschiedene Formen von freien Silanolgruppen in einem porösen Glas möglich (Abb. 4.3). Sie unterscheiden sich darin, daß sie entweder isoliert sind, oder einfache bzw. doppelte Wasserstoffbrücken untereinander ausbilden.

Poröse Gläser sind aufgrund ihrer Oberflächenchemie und der Größe der Oberflächen stark hygroskopisch. So können manche Gläser an ihren Oberflächen bis zu 30 % ihres Eigengewichtes an Wasser aufnehmen. Der Gehalt an freiem und an Oberflächen gebundenem Wasser kann mit der IR-Spektroskopie unterschieden werden.

Durch eine chemische Modifikation der Porenoberfläche kann diese hydrophob gemacht werden. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche tritt für eine Probensubstanz dann in den Hintergrund und es kann der physikalische Einfluß der geometrischen Einschränkung auf die Substanz studiert werden. Ebenso ist damit auch der Einfluß der Oberflächeneffekte selbst zugänglich.



# Kapitel 5

## Material und Methoden

### 5.1 Experimentelle Technik

#### 5.1.1 Emissionsspektroskopie

Die optische Spektroskopie stellt ein weites Feld für viele verschiedene Anwendungen dar. Emissions- und Absorptionsspektren sind charakteristisch für die jeweils untersuchten Substanzen und entsprechen damit einer Art chemischem Fingerabdruck. Diese Spezifität der optischen Spektroskopie macht sie sowohl tauglich zur Spurenanalyse durch Identifikation einer bestimmten Substanz, als auch zur Untersuchung chemischer Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Substanzen. Einen Spezialfall dieser Wechselwirkungen stellen host-/guest-Systeme dar. Im allgemeinen bestehen diese aus einem Farbstoff der in einem Lösungsmittel gelöst ist oder der sich in einem Festkörper befindet.

In dieser Arbeit wurde eine zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie-Methode eingesetzt um die primäre  $\alpha$ -Relaxation am dynamischen Glasübergang zu untersuchen. Dazu werden Farbstoffmoleküle als mikroskopische Sonden in kleiner Konzentration in der zu untersuchenden Substanz gelöst. Nach optischer Anregung emittieren die gelösten Farbstoffsonden in alle Raumrichtungen. Da jedes Farbstoffmolekül pro Anregungszyklus nur ein Photon emittieren kann, hängt die gesamte Intensität von der Anzahl der angeregten Moleküle und damit von der Konzentration des Farbstoffes ab. Eine höhere Konzentration führt damit zu einem besseren Signal im Experiment. Limitierend wirkt dabei, daß die Konzentration so gering bleiben muß, daß das Farbstoff-/Matrix-System ungestört bleibt.

Für zeitaufgelöste Messungen ist die Zeitabhängigkeit der Intensität der Emission zu berücksichtigen. Diese wird durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt. Da in dieser Arbeit der dynamische Glasübergang Gegenstand der Untersuchung ist, ist es sinnvoll einen Farbstoff zu verwenden, dessen Lebensdauer möglichst weit an die Relaxationszeiten einer unterkühlten Flüssigkeit nahe  $T_g$  herankommt

( $\tau = 100$  s bei  $T_g$ ). Andernfalls wird der zu untersuchende Relaxationsprozeß erst entsprechend weit oberhalb von  $T_g$  detektierbar. Eine Lebensdauer der Emission in der Größenordnung von Sekunden weisen ausschließlich Phosphoreszenzfarbstoffe auf. Die Auswahl der Farbstoffe für die hier durchgeführte Untersuchung beschränkt sich damit auf diese Farbstoffklasse. Die Population des angeregten Triplettzustandes  $T_1$ , von dem die Phosphoreszenz ausgeht, erfolgt mittels inter-system-crossing (isc) aus einem angeregten Singulettzustand  $S_1$  heraus. Die Strahlungsausbeute hängt von der Effizienz des inter-system-crossings relativ zu anderen Mechanismen, die den  $S_1$ -Zustand entvölkern können, nämlich Emission und strahlungslose Prozesse, ab. Die Lebensdauer des  $T_1$ -Zustandes selbst kann durch Triplett-Triplett-Annihilation, wie sie z.B. durch diffundierenden Sauerstoff hervorgerufen wird, beeinträchtigt werden.

### 5.1.2 Versuchsaufbau

Die in der Probe befindlichen Farbstoffmoleküle werden mittels UV-Laserpulse angeregt. Der verwendete Laser ist ein XeCl-Excimerlaser RD-EXC 100 von Radiant Dyes, der eine mittlere Pulsenergie von bis zu 120 mJ liefert, die Wellenlänge liegt bei 308 nm, die Pulsbreite beträgt etwa 25 ns. Es wird für das Experiment nur ein kleiner Teil der vom Laser gelieferten Energie verwendet um Aufheizeffekte oder Photochemie des Farbstoffs oder der Probensubstanz zu vermeiden. Realisiert wird die Leistungsreduktion durch Blenden, Metallgitter oder durch Aufweiten eines Teilstrahls mit einer Quarzlinse und anschließender Blende. Die Anregungswellenlänge kann durch einen Farbstofflaser RDP1 von Radiant Dyes vergrößert werden, um auch bei 308 nm absorbierende Lösungsmittel verwenden zu können.

Die Probe selbst befindet sich in einer vakuumdichten Küvette mit UV-durchlässigem Quarz- oder Saphirfenster in einem evakuierten Kryostat mit Quarzfenstern. Der Kalkkopf-Kryostat vom Typ Leybold RGD 210 (Abb. 5.1) besteht aus einem geschlossenen zwei-stufigen He-Kühlkreislauf, dessen Kühlwirkung auf adiabatischer Expansion des He beruht. Verdichtet wird das He durch einen Kompressor vom Typ RW2 von Leybold. Die Probe wird auf einem Kupferblock montiert, der direkt auf der zweiten Entspannungseinheit aufliegt, und den Wärmekontakt herstellt. Die tiefsten erreichbaren Probertemperaturen in dieser Anordnung liegen bei etwa 20 K. Durch eine elektrische Heizung, gesteuert durch einen PID-Temperaturkontroller vom Typ Lake Shore LS330, kann die gewünschte Probertemperatur zwischen 20 und 300 K eingestellt werden. Als Sensoren dienen zwei Si-Dioden, die in Eis-Wasser, flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium auf der absoluten Temperaturskala kalibriert worden sind. Angebracht sind die Dioden an der zweiten Kühlstufe und an der Küvette selbst. Die Wärmeabstrahlung der zimmertemperaturwarmen Kryostatwände auf die Probe führt zu einem Temperaturunterschied zwischen den beiden Meßpunkten. Bei typischen experimentellen Temperaturen von  $\sim 90$  K beträgt diese Differenz etwa 1 K,

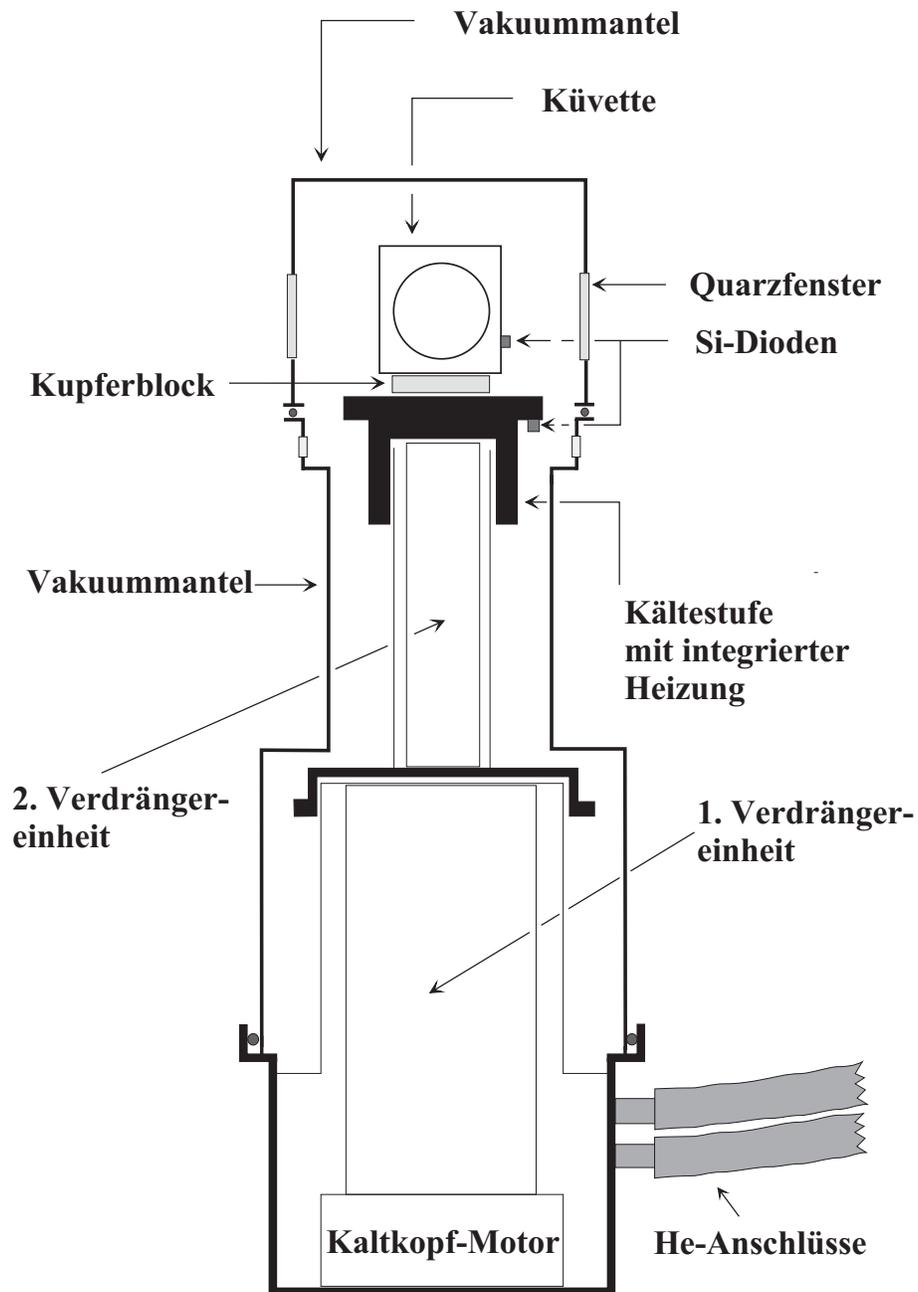


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Kaltkopf-Kryostats.

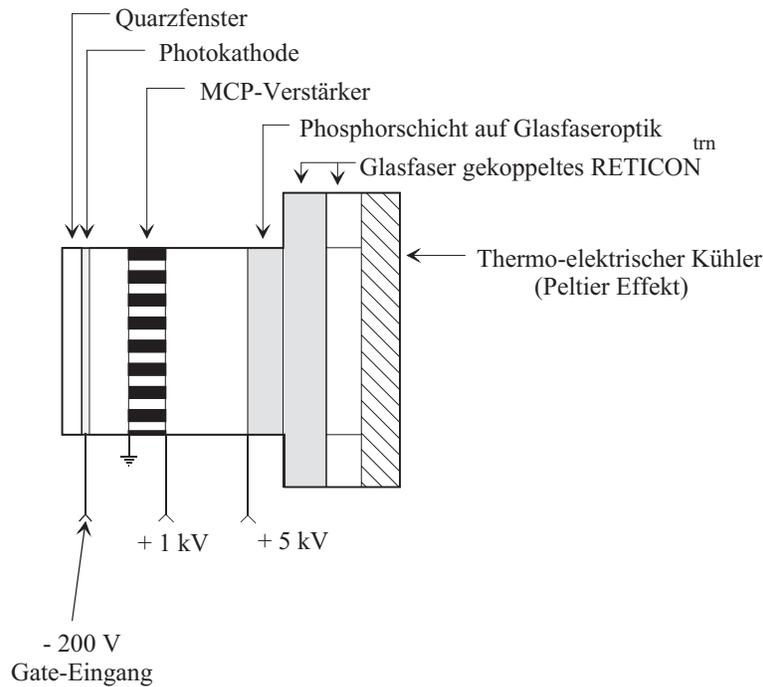
die absolute Temperatur der Probe ist damit gut bestimmt. Die Temperaturstabilität der Anordnung ist besser als  $50 \text{ mK}$ .

Die Emission der Probe wird durch einen UV-Sperrfilter in eine Glasfaser eingekoppelt, deren Ausgang direkt auf dem Eingangsspalt eines Monochromators Spectra Pro 275 von Acton Research montiert ist. Die fokale Länge des Monochromators beträgt  $0,275 \text{ m}$ . Im Monochromator sind drei Gitter verfügbar, zwischen denen durch die Monochromatorsteuerung gewechselt werden kann (Gitterdaten siehe Tab. 5.1).

Gitterlinien/mm	Blaze Wellenlänge	spektrale Auflösung [nm/Kanal]
300	500	0,3
600	500	0,15
1800	holographisch	0,04

**Tabelle 5.1:** Daten der im Monochromator verfügbaren Gitter

Als Detektor kommt eine Multi-Channel-Plate (MCP) Kamera 1455A der Firma EG&G zum Einsatz (Abb. 5.2). Die zu detektierenden Photonen treffen durch ein Quarzfenster auf eine Photokathode, die im spektralen Bereich zwischen  $190 \text{ nm}$  und  $900 \text{ nm}$  sensitiv ist. Die aus der Photokathode freigesetzten Elektronen werden durch ein anliegendes Feld auf die MCP beschleunigt. Die MCP besteht aus feinen Glaskanälen, die mit einem halbleitenden Material beschichtet sind, an denen ein Potential angelegt wird. Eintreffende Elektronen werden gemäß dem Multiplierprinzip vervielfacht, indem durch Stöße mit der Wand zusätzliche Elektronen freigesetzt werden. Durch das anliegende Potential werden die freigesetzten Elektronen wieder beschleunigt, durch weitere Stöße mit der Wand wird ein Lawineneffekt ausgelöst. Nach Austritt aus dem MCP-Verstärker werden die Elektronen durch ein weiteres Potential auf einen Phosphorschirm geschleudert, dessen Lumineszenz von einer linearen Diodenzeile mit 1024 Photodioden detektiert wird. Von den 1024 Dioden werden allerdings nur etwa 720 durch die MCP-Anordnung ausgeleuchtet. Der Abstand zwischen den Kanälen beträgt  $25 \mu\text{m}$ , was einer entsprechenden Breite eines Austrittsspalts des Monochromators entspricht, wenn man von vollständiger Kanaltrennung ausgeht und damit die Kanäle als voneinander unabhängige Multiplier betrachtet. Der Vorteil eines Detektors mit MCP besteht in der Ortsauflösung. Dabei wird die Ortsauflösung genutzt, um das durch den Monochromator spektral zerlegte Licht in unterschiedlichen Kanälen zu detektieren. Die Dioden werden in Sperrichtung betrieben, einfallende Photonen heben Elektronen in das Leitungsband, die dann mit Löchern rekombinieren und die Ladung der Diode verringern. Beim Auslesen wird die gegenüber der voll geladenen Photodiode verringerte Ladung ausgewertet, um auf die eingefallene Lichtmenge zu schließen. Der Detektor wird durch ein rückseitig angebrachtes Peltierelement auf  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, um den Dunkelstrom zu reduzieren und konstant zu halten.



**Abbildung 5.2:** MCP-Kamera.

Die Ansteuerung und das Auslesen der MCP-Kamera wird durch ein Detektorinterface EG&G 1471A realisiert. Die Zeitbasis der Ausleseelektronik ist durch die Auslesezeit für das Diodenarray von  $30\text{ ms}$  gegeben. Die Kamera läßt sich in zwei Modi betreiben: im CW- und im Gate-Modus. Im CW-Modus wird die Kamera kontinuierlich mit der eingestellten Belichtungszeit von minimal  $30\text{ ms}$  ausgelesen. Auf diese Weise erhält man äquidistante zeitaufgelöste Spektren. Der Nachteil besteht darin, daß die kürzeste Belichtungszeit relativ lang ist und, daß auf der, für Relaxationsprozesse interessanten, logarithmischen Zeitskala der lineare Zeitabstand bei längeren Zeiten nur zu einer unnötig großen Datenmenge ohne zusätzliche Information führt. Des weiteren fällt der Auslesevorgang mit der Belichtung zusammen, was, insbesondere bei der ohnehin schon relativ langen, durch die Auslesezeit gegebenen, kürzesten Belichtungszeit, zeitabhängige Spektren verfälscht. Diese Probleme können durch den Gatemodus umgangen werden. Im Gatemodus wird die Spannungsversorgung der Photokathode durch einen Pulsverstärker EG&G 1304 geregelt. Die Spannungspulse machen die Kamera für deren Dauer lichtempfindlich, weshalb die Belichtungszeiten durch die Elektronik des Pulsverstärkers und nicht durch die Auslesezeit des Diodenarrays limitiert sind. Mit dem hier verwendeten Pulsverstärker lassen sich Pulsbreiten zwischen  $100\text{ ns}$  und  $10\text{ ms}$  realisieren. Die Belichtungszeit der Kamera wird derart eingestellt, daß nach dem Gatepuls noch mindestens  $30\text{ ms}$  Auslesezeit bleiben, um eine vom Auslesevorgang ungestörte Messung zu erhalten. Die zeitliche Koordination wird durch einen Delaygenerator erzielt. Zu Beginn der Arbeit wurde ein Delaygenerator EG&G 9650 eingesetzt, der wegen seiner eingeschränkten Ansteuermöglichkeiten über die IEEE-

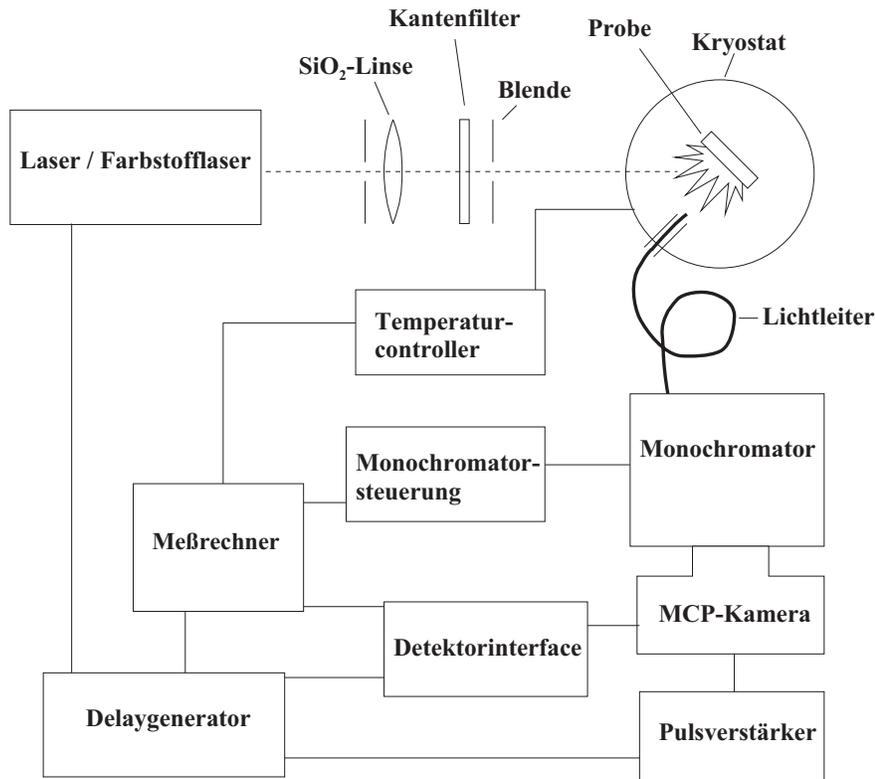


Abbildung 5.3: Blockschaltbild des Aufbaus.

Schnittstelle keine automatischen Delayscans erlaubte, weshalb dieser nur im Kurzzeitbereich ( $t < 30 \text{ ms}$ ) zum Einsatz kam und für längere Zeiten auf den CW-Modus zurückgegriffen werden mußte. Später wurde ein Delaygenerator DG535 von Stanford Research in Betrieb genommen. Damit war es möglich, den gesamten Zeitbereich im Gatemodus abzudecken. Entsprechend wurde auf den Einsatz des CW-Modus im Weiteren verzichtet.

Als Zeitbasis für die Koordination wird die interne Zeitbasis des Detektorinterfaces verwendet. Ist das Interface bereit, so gibt es den Startimpuls an den Delaygenerator, der daraufhin die Steuerung übernimmt. Zuerst wird durch ein „charge on demand“ Signal der Laser veranlaßt, die Kondensatoren zu laden. Nach einer Zeit von  $31,5 \text{ ms}$ , die die Aufladung der Kondensatoren garantiert, bei der sich die Entladung des Thyratrons aber noch nicht verselbstständigt hat, wird durch einen Entladepuls der Laserschuß ausgelöst. Zu einer gewählten Zeit nach der durch den Laserpuls hervorgerufenen optischen Anregung, wird der Gate-Spannungspuls auf die Photokathode gestartet und nach der gewünschten „Belichtungsdauer“ wieder beendet. Standardmäßig wurde die Gatebreite auf 10 % des zeitlichen Abstands zur Anregung eingestellt, um einerseits den Zeitpunkt des Signals hinreichend gut definieren zu können, und andererseits um ein möglichst gutes Signal zu erhalten. Bei Delays von mehr als  $100 \text{ ms}$  wird die Gatebreite durch die maximale Pulsdauer des Pulsverstärkers von  $10 \text{ ms}$

limitiert. Im Prinzip kann in dieser Anordnung zu beliebig langen Zeiten nach Anregung gemessen werden. Limitierend im Experiment ist dabei die Lebensdauer des verwendeten Farbstoffs. Eine große Delayzeit benötigt aber auch eine größere Belichtungszeit des Detektors (dies ist nicht die Gatebreite sondern die gesamte Dauer des Zyklusses) und ist damit mit einem größeren Dunkelstrom verbunden. Dieser wird zwar durch einen zuvor gemessenen Untergrund wieder abgezogen, liegt das Signal jedoch außerhalb des Bereichs des A/D-Wandlers, so ergibt dies auch eine apparative Grenze. Das Detektorinterface verfügt intern über Speicher, in dem die Spektren mehrerer Pulszyklen akkumuliert werden können. Typischerweise wird das Signal aus  $\sim 100$  Pulszyklen aufaddiert, bevor das Detektorinterface ausgelesen wird.

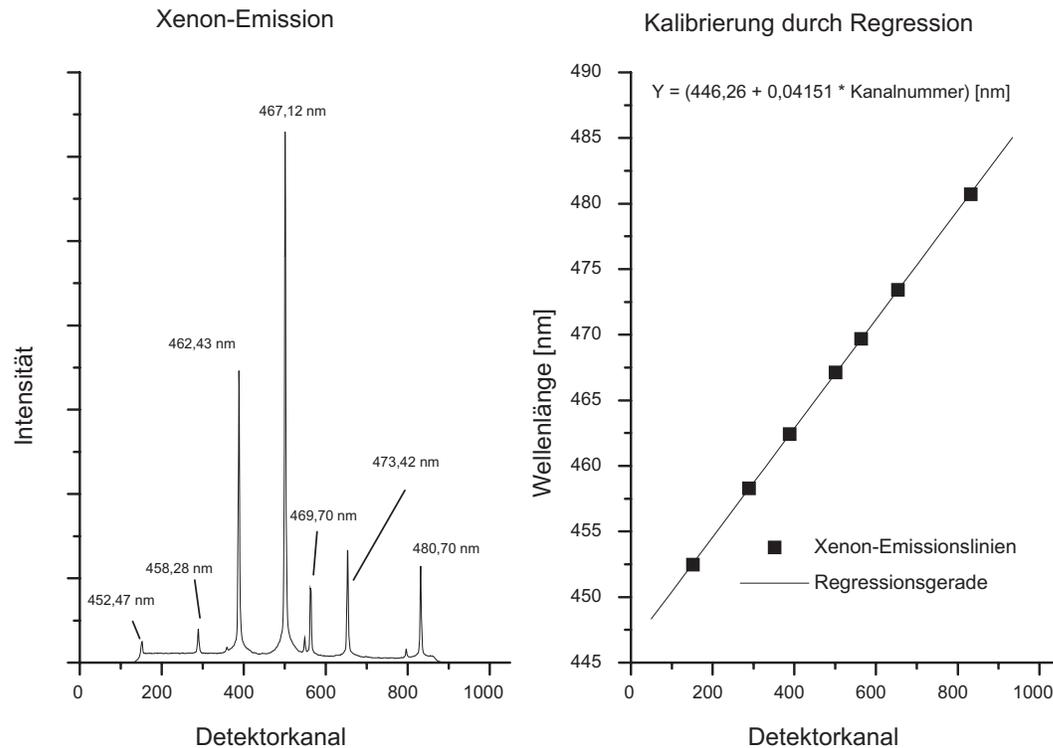
Die Steuerung aller beteiligter Komponenten und das Auslesen der Spektren aus dem Detektorinterface, wird von einem PC aus über eine IEEE-Schnittstelle realisiert (Abb. 5.3).

## 5.2 Datenauswertung

Die aus dem Detektor ausgelesenen Spektren werden durch eine Kalibrierung auf die absolute Energieskala abgebildet. Dazu werden mit dem jeweiligen Gitter und mit der auf der Monochromatorsteuerung eingestellten mittleren Gitterposition Spektren von Spektrallampen, für die die Lage der Emissionslinien bekannt ist, aufgenommen. Eine Identifizierung der katalogisierten Linien ergibt eine Zuordnung zwischen Kanalnummer und der zugehörigen Wellenlänge (Abb. 5.4). Eine lineare Regression für mehrere spektrale Linien ergibt für die Wellenlänge einen Aufpunkt und eine Steigung als Funktion der Kanalnummer, womit sich das Spektrum gegen die Wellenlänge oder die Energie auftragen läßt. Je nach erforderlichem Spektralbereich wird für die Kalibrierung eine Xenon-, Quecksilber- oder Kryptonlampe eingesetzt. Die Positioniergenauigkeit der Monochromatorsteuerung hat, bestätigt durch wiederholte Tests, in dieser Anordnung keinen meßbaren Einfluß auf die spektrale Lage und ist damit perfekt reproduzierbar. Kalibrationsspektren müssen von daher nicht jedesmal neu aufgenommen und ausgewertet werden.

Für die aufgenommenen Spektren wird standardmäßig nur der Schwingungsgrundzustand (0-0) der Emission des  $T_1 - S_0$  Übergangs untersucht. Um eine Beeinflussung durch den nächst höheren Schwingungszustand und durch Phononen zu umgehen, wird nur die Hochenergieflanke des 0-0 Übergangs mit einer Gauß-Funktion angepaßt. Bei reinen Substanzen gibt es keine störenden Einflüsse auf der Hochenergieseite, so daß die Basislinie gut bestimmt werden kann.

Automatisiert wurde diese Form der Standardauswertung durch ein im Rahmen dieser Arbeit in C geschriebenes Auswerteprogramm. Das Programm arbeitet zum Fitten mit einem Downhill-Simplex-Algorithmus, der die Fehlerquadratsumme der Datenpunkte



**Abbildung 5.4:** Kalibrierung des Detektors für das Gitter mit 1800 Linien/mm mit nomineller mittlerer Position bei 467 nm.

bezüglich einer Gauß-Kurve durch Anpassung der Gauß-Kurvenparameter minimiert. Aufgesetzt auf diese Methode ist der eigentliche Auswertalgorithmus. Die Hauptidee besteht darin, daß sich das Programm selbstständig den erforderlichen Fitbereich sucht und iterativ optimiert. Dazu muß gewährleistet sein, daß das Peakmaximum gut innerhalb des Fitbereiches liegt und, daß sich dieser nicht zu weit in die langwellige Flanke der Emissionsbande erstreckt.

Im ersten Schritt werden anhand konfigurierbarer Kriterien die Initialwerte für den Fit mit zugehörigem Fitbereich festgelegt. Im nächsten Schritt werden diese Gauß-Kurvenparameter mittels Downhill-Simplex-Minimierung optimiert. Für sukzessive Schritte werden zum Initialisieren jeweils die aus dem vorausgegangenen Gauß-Fit erhaltenen Werte verwendet. Der Bereich auf dem gefittet wird hat auf der Hochenergieseite, auf der sich die Basislinie befindet, eine statische Grenze. Die Grenze auf der Niederenergieseite bestimmt sich aus dem letzten Fitwert für die Position des Maximums und geht darüber eine halbe Gauß-Breite, die auf der Hochenergieseite ermittelt wurde, hinaus. Das Peakmaximum einer Gauß-Bande ist die schärfste und damit wesentlichste Struktur dieser Kurvenform, weshalb auch für einen Fit an nur einer Flanke etwas über das Maximum hinaus gegangen werden muß um den Algorithmus wirklich greifen zu lassen. Das Abbruchkriterium für die Iteration ist erreicht, wenn die Lage des Peakmaximums durch zwei aufeinander folgende Gauß-Fits im Rahmen einer vorgegebene

Toleranz konsistent bestimmt worden ist oder wenn eine maximale Anzahl von Iterationen erfolgt ist. Des weiteren enthält das Programm Kurvenglättungsalgorithmen um bei schlechtem Signal noch möglichst gute Resultate zu erhalten. Unter anderem kann dabei das detektorspezifische Rauschverhalten berücksichtigt werden, welches bei einem Signal-/Rausch-Verhältnis vergleichbarer Größenordnung einen nicht unwesentlichen Beitrag liefert.

Spektren, die sich nicht mit obiger Methode fitten lassen (z.B. wenn mehrere Peaks gleichzeitig angepaßt werden müssen), werden mit dem Softwarepaket „Origin“ ausgewertet.

## 5.3 Probenauswahl und Präparation

### 5.3.1 Matrixsubstanzen

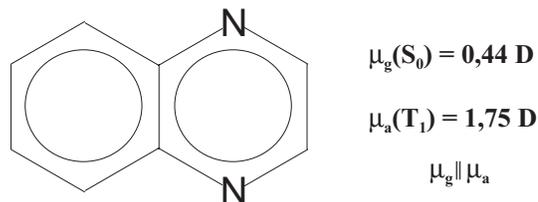
Die Auswahl der für die Solvatationsdynamikmessungen verwendbaren Probensubstanzen unterliegt einigen Einschränkungen.

Die wichtigste Forderung ist die Transparenz der Substanz bei der verwendeten Anregungswellenlänge, die hier standardmäßig 308 *nm* beträgt. Diese läßt sich mit Hilfe eines Farbstofflasers zu größeren Wellenlängen hin verschieben, jedoch muß sich der verwendete Farbstoff noch anregen lassen, so daß der Spielraum im allgemeinen eher klein ist. Absorbiert die Probensubstanz die Anregungswellenlänge auch nur teilweise, so kann die Substanz selbst leuchten und damit das Signal vom Farbstoff überlagern. Des weiteren kann die intensive UV-Strahlung des Lasers irreversible photochemische Veränderungen der Substanz hervorrufen, wodurch die Probe unbrauchbar wird.

Bedingt durch die verwendete Kühlmethode, die eine Abkühlrate von nur  $\sim 2 \text{ K/min}$  erlaubt, müssen die Probensubstanzen gute Glasbildner sein, um nicht oberhalb von  $T_g$  zu kristallisieren. Die Glasübergangstemperatur muß darüber hinaus in dem für den Kryostaten zugänglichen Temperaturintervall zwischen 20 *K* und 300 *K* liegen.

Die Substanzen müssen in einem höchst reinen Zustand vorliegen, denn vor allem polare Verunreinigungen können sich selektiv am Farbstoff anlagern und somit selbst in kleinsten Konzentrationen die Messung beeinflussen. Weiterhin können Verunreinigungen selbst zum Leuchten angeregt werden und somit das zu messende Signal stören. Materialien in denen sich viel Sauerstoff lösen kann oder in denen nahe oder unterhalb  $T_g$  die Sauerstoffdiffusion effizient wirkt, sind meist ungeeignet, da der Sauerstoff die Phosphoreszenz des Farbstoffes auslöscht und damit das Signal verschwindet.

Obige Forderungen implizieren, daß fast nur niedermolekulare Glasbildner für die Solvatationsdynamik in Frage kommen. Ein weiterer Punkt ist, daß die Vergleichbarkeit der freien Energie der Solvation mit dem dielektrischen  $\epsilon$  gemäß der Loring'schen Theorie nur bei gleichen Radien von Farbstoff und Matrixmolekülen gezeigt werden kann. Auch die Anzahl möglicher Wechselwirkungen nimmt bei größeren Systemen



**Abbildung 5.5:** Strukturformel von Chinoxalin (QX).

wie z.B. Polymeren stark zu, so daß eine eindeutige Zuordnung der Zeitabhängigkeit der Spektren zur molekularen Dynamik kaum möglich erscheint.

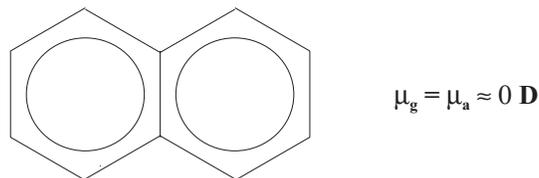
### 5.3.2 Farbstoffe

Ein verwendbarer Farbstoff muß vor allem eine Phosphoreszenz der geeigneten Lebensdauer aufweisen. Ist die Lebensdauer zu kurz, so sind nur kurze Relaxationszeiten meßbar. Die Temperatur, bei der die Dynamik dann detektiert werden kann, liegt entsprechend weit oberhalb von  $T_g$ . Dies ist nachteilhaft, wenn der Glasübergang untersucht werden soll. Des weiteren können sich eventuell kurzlebig leuchtende Verunreinigungen mit dem Signal überlagern.

Farbstoffe mit zu langer Lebensdauer hingegen liefern sehr wenig Intensität, da sich die Emission über einen langen Zeitraum erstreckt und jedes angeregte Farbstoffmolekül nur ein Photon emittieren kann. Eine entsprechend größere Anzahl von Mittelungen über viele Anregungszyklen ist notwendig um eine brauchbare Statistik zu erhalten. Um im Experiment jedoch von einem weitgehend ungestörten System ausgehen zu können, muß stets gewartet werden bis die Emission hinreichend abgeklungen ist, bevor ein neuer Zyklus gestartet werden kann. Messungen an Farbstoffen, die eine lange Lebensdauer der Phosphoreszenz aufweisen, sind daher sehr zeitaufwendig.

Die Farbstoffe müssen natürlich in der Probensubstanz löslich sein, was bei der kleinen Anzahl der in Frage kommenden Farbstoffe jedoch eher eine Anforderung an die Probensubstanzen darstellt. Bei der Auswahl der Farbstoffe konnte auf vorausgegangene Arbeiten [129] [3] [111] zurückgegriffen werden, so daß die Eignung der hier verwendeten Farbstoffe bereits bekannt war.

Als Farbstoffsonden dienen in dieser Arbeit ausschließlich Chinoxalin (Abb. 5.5) und Naphthalin (Abb. 5.6). Chinoxalin ist ein Vertreter der „polaren“ Farbstoffe, die bei optischer Anregung ihr Dipolmoment verändern. Das Dipolmoment im Grundzustand  $S_0$  beträgt 0,44 Debye und im angeregten Zustand  $T_1$  1,75 Debye. Eine Besonderheit von Chinoxalin ist, daß die Dipolmomente im angeregten Zustand und im Grundzustand parallel zueinander liegen. Das hat den Vorteil, daß eine Reorientierung der Farbstoffmoleküle durch optische Anregung, gegenüber der zeitabhängigen Orientierungspolarisation der relaxierenden Matrix, zu vernachlässigen ist. Die Lebensdauer



**Abbildung 5.6:** Strukturformel von Naphthalin (NA).

der Phosphoreszenz von Chinoxalin beträgt etwa 0,3 s.

Naphthalin dagegen ist ein Vertreter der „unpolaren“ Farbstoffe. Aus Symmetriegründen ändert sich hier das Dipolmoment bei optischer Anregung nahezu gar nicht und ist etwa gleich Null. Die Lebensdauer der Phosphoreszenz beträgt etwa 2 s.

Mit den Farbstoffen Chinoxalin und Naphthalin ist es möglich, einander ergänzende Informationen über die lokale Relaxation in den Probensubstanzen zu erhalten. Während das polare Chinoxalin sensitiv für die dipolare Solvatation ist, die auf der Reorientierung molekularer Dipolmomente im Feld des angeregten Farbstoffes beruht, ist das unpolare Naphthalin diesbezüglich insensitiv. Entsprechend repräsentiert der mit Naphthalin gemessene Solvatationsprozeß die restlichen dynamischen Prozesse, die auch auf Chinoxalin zusätzlich zur dipolaren Solvatation wirken. Ein verbessertes Verständnis der der Solvatation zugrunde liegenden Prozesse ist damit durch den Vergleich zwischen polarer und unpolarer Solvatation möglich.

### 5.3.3 Probenpräparation

Als Probensubstanzen wurden ausnahmslos kommerziell erhältliche Produkte verwendet. Diese wurden standardmäßig destilliert und unmittelbar vor Gebrauch mit getrocknetem basischen Aluminiumoxid gefiltert um polare Verunreinigungen zu entfernen. Der Farbstoff Chinoxalin wurde trocken destilliert und anschließend sublimiert. Naphthalin, das mit einem Zonenschmelzverfahren gereinigt wurde, wurde von Herrn N. Karl (Universität Stuttgart) bereitgestellt. Aufbewahrt wurden die Farbstoffe trocken und lichtgeschützt. Der jeweilige Farbstoff wird in einer Konzentration von  $< 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$  zugesetzt. Wechselwirkungen zwischen Farbstoffmolekülen sind damit quasi ausgeschlossen. Somit kann davon ausgegangen werden, daß das gemessene Farbstoff-Matrix-System die Eigenschaften der ungestörten Probensubstanz widerspiegelt. Die fertige Probenflüssigkeit wird in eine vorher ausgeheizte vakuumdichte Küvette gefüllt und unmittelbar im Kryostaten abgekühlt.

### 5.3.4 Poröse Gläser

Die verwendeten porösen Sol-Gel-Gläser wurden bei der Firma Geltech eingekauft. Die Gläser weisen einen nominellen Porendurchmesser von 75, 50 und 25 Å auf. Die Form der Gläser ist zylindrisch, bei einem Durchmesser von  $\approx 1 \text{ cm}$  und einer Höhe von

$\approx 0,5 \text{ cm}$ . Vor Gebrauch ist eine Reinigung der porösen Gläser notwendig, da diese organische Verunreinigungen enthalten können, die nach einer gewissen Lagerzeit durch eine bräunliche Färbung des Glases sichtbar werden. Fernerhin sind die Gläser stark hygroskopisch, im unbehandelten Zustand ist im allgemeinen eine beträchtliche Menge Wasser an den Oberflächen adsorbiert.

Die eigentliche Reinigung der Gläser, die die bräunliche Färbung vollständig zu beseitigen vermag, erfolgt durch eine 5 % -ige  $H_2O_2$ -Lösung bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , in die das Glas 24 h lang eingelegt wird. Da ein direkter Kontakt mit Wasser das Glas sofort zerstört, müssen vorbereitende Schritte unternommen werden. Das poröse Glas steht durch den Herstellungsprozeß unter Spannung, selbst luftdicht verpackte, neu eingekaufte Gläser können ohne Fremdeinwirkung nach kurzer Zeit Sprünge aufweisen. Dies ist umso wahrscheinlicher, je größer das Glas ist. Das Benetzen eines porösen Glases mit Wasser führt, durch die große Polarität des Wassers, zu einer starken Wechselwirkung in den mesoskopischen Poren. Aufgrund der Tatsache, daß ein poröses Glas nicht instantan gefüllt werden kann, werden die bereits vorhandenen Spannungen verstärkt und führen zum Bruch.

Als Vorstufe für das Wasser wird hier das weniger polare Isopropanol verwendet, das gegenüber Wasser geringere Spannungen im Glas beim Befüllen hervorruft. Das neue Glas wird im ersten Schritt über den Dampfdruck von Isopropanol benetzt. Beim Benetzen zeigt sich eine linsenförmige Libelle, die im Laufe der Zeit kleiner wird und verschwindet, was eine vollständige Benetzung der inneren Oberflächen signalisiert.

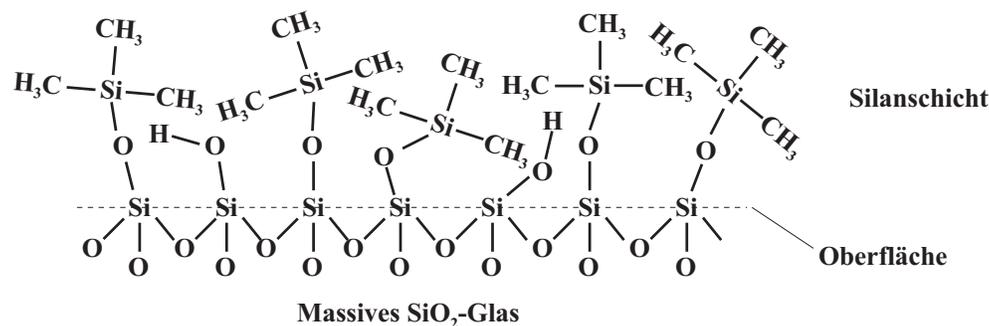
Im nächsten Schritt wird das Glas in Isopropanol direkt eingebracht, dabei ist darauf zu achten daß der Eintauchvorgang schnell geschieht, damit alle Seiten möglichst zeitgleich der Belastung ausgesetzt sind. Da die Gläser gegenüber äußeren mechanischen Einflüssen sehr stabil sind, wird das schnelle Einbringen in die Flüssigkeit am besten durch ein fallenlassen des Glases realisiert. Ein Austausch der Flüssigkeit im Poreninneren durch sauberes Lösungsmittel ist möglich, indem das Glas kurz auf ein Saugpapier gelegt und anschließend in sauberes Isopropanol geworfen wird. Sukzessives wiederholen der Prozedur, bei einer Verweildauer im Lösungsmittel von typischerweise einigen Stunden, stellt den ersten Reinigungsschritt dar.

Als nächstes wird das Isopropanol schrittweise durch ein Isopropanol- / Wasser <sup>1</sup> - Gemisch ersetzt, bis man bei reinem Wasser angelangt ist. Bei diesem Austausch darf das Glas nicht auf Saugpapier gelegt werden, da es sonst zerstört werden kann. Die Zeit zwischen diesen Schritten muß in der Größenordnung von einigen Stunden liegen damit das System durch diffusiven Austausch ins Konzentrationsgleichgewicht kommen kann. Ist der Austausch abgeschlossen, so kann die eigentliche Reinigung in  $H_2O_2$  erfolgen (siehe oben).

Nach der Reinigung wird das Wasser wieder gemäß obigem Schema gegen Isopropanol

---

<sup>1</sup>Millipore-Wasser.



**Abbildung 5.7:** Silanisierte Glasoberfläche, evtl. verbleibende Silanolgruppen werden durch die unpolare Silanschicht zugedeckt.

ausgetauscht. Bei reinem Isopropanol angelangt, wird das Glas vorsichtig evakuiert. Ist die sich ausbildende Libelle verschwunden, so werden Hochvakuumbedingungen angelegt. Ein Aushetzen des Glases bei 300 °C für 72 Stunden entfernt Lösungsmittelreste und Wasser vollständig von den Oberflächen.

### 5.3.5 Silanisieren der porösen Gläser

Die Oberflächen der auf die oben beschriebene Weise gereinigten Gläser, können durch eine Silanisierung hydrophobisiert werden (Abb. 5.7). Es werden dabei die polaren Silanolgruppen durch unpolare Gruppen substituiert, bzw. werden die evtl. verbleibenden Silanolgruppen durch die unpolare Silanschicht abgedeckt und damit für Wechselwirkungen mit einer Probenflüssigkeit im Inneren der Poren passiviert.

Die Silanisierung erfolgt direkt anschließend nach der Reinigung, indem Hexamethyldisiloxan über die Gasphase am porösen Glas adsorbiert wird. Verwendet wird dafür eine Glasapparatur, die ein Abtrennen der einzelnen Anschlüsse für die Kolben und den Pumpenanschluß durch Rotaflo-Ventile ermöglicht. Durch Kühlung des Kolbens mit dem Glas und leichtes Heizen des Kolbens mit dem Hexamethyldisiloxan, wird der Kolben mit dem porösen Glas so weit befüllt, daß das poröse Glas vollständig mit Hexamethyldisiloxan bedeckt ist. Anschließend wird der Kolben auf eine Temperatur von 85 °C geheizt um die Reaktionsrate zu erhöhen. Nach einer Verweildauer von 72 h wird der Kolben evakuiert und bei 120 °C unter Hochvakuumbedingungen 24 h lang getrocknet.



# Kapitel 6

## Solvatationsdynamik in Bulk-Systemen

### 6.1 Polare und unpolare Solvation

Das Standardszenario der Solvationsdynamik sieht einen rein dipolaren Mechanismus vor um die Dynamik eines Lösungsmittels auf die gelösten Farbstoffmoleküle abzubilden. Die zugrundeliegende Eigenschaft des Farbstoffs die dabei ausgenutzt wird ist eine substanzielle Änderung des Dipolmoments bei optischer Anregung  $\Delta\mu \neq 0$ , was in einem polaren Lösungsmittels ( $\Delta\varepsilon > 0$ ) zu einer entsprechend großen Änderung in der Orientierungspolarisation der Dipolmomente der benachbarten Matrixmoleküle führt [110] [130] und damit zu einem großen Stokesshift. Wegen diesem Zusammenhang werden als Farbstoffe meist solche mit einer möglichst großen Änderung in  $\Delta\mu$  verwendet um einen möglichst großen Stokesshift für ein gegebenes polares Lösungsmittel zu erhalten [131].

Die Verwendung möglichst polarer Systeme ( $\Delta\mu \neq 0, \Delta\varepsilon > 0$ ) erleichtert auch das Vorgehen von der theoretischen Seite her, da dadurch dipolare Wechselwirkungen als Hauptbeitrag zur Solvation angesehen werden können, was es rechtfertigt andere mögliche Komponenten zu vernachlässigen. Üblicherweise werden in den theoretischen Modellen die Farbstoffmoleküle als punktförmige Dipolmomente in einem sphärischen Hohlraum im Lösungsmittel betrachtet, wobei als einzige Wechselwirkung zum Lösungsmittel eine dipolare Kopplung zugelassen ist [110] [132] [133].

Eine statistisch mechanische Theorie zur Beschreibung der optischen Linienform von Loring [107] beschreibt quantitativ die energetische Lage der Emissionslinien von Farbstoffmolekülen in unendlicher Verdünnung in einer polaren Matrix durch makroskopische dielektrische Eigenschaften des umgebenden Mediums. Eingangparameter sind dabei die Dipolmomente des Farbstoffs im Grundzustand und im angeregten Zustand. Die Loring'sche Theorie vermag die experimentell ermittelten quasistatischen Emissionsenergien gut wiederzugeben [3] und stellt somit eine Verbindung zwischen dipolarer

Solvatation und dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels her.

Die Verwendung von phosphoreszenten Farbstoffmolekülen bei Solvationsdynamikexperimenten [129] [134] ermöglicht es die Dynamik glasbildender Flüssigkeiten nahe ihrer Glasübergangstemperatur  $T_g$  zu untersuchen. In bestehenden Untersuchungen [129] [134] [111] [3] wurde für einen polaren Farbstoff in polaren Glasbildnern gezeigt, daß ein dipolarer Mechanismus die Ergebnisse gut zu erklären vermag. Da die dipolare Solvationsdynamik auf makroskopische dielektrische Eigenschaften des Mediums, welches durch den Farbstoff polarisiert wird, sensitiv ist, stellt diese ein mikroskopisches Äquivalent zur Standardmethode der dielektrischen Spektroskopie dar.

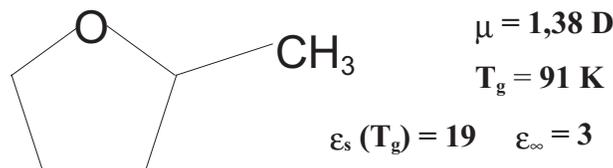
Das Modell der dipolaren Solvatation sagt für verschwindende Lösungsmittelpolaritäten einen verschwindenden Stokesshift voraus, da das Medium dann keine Orientierungspolarisierbarkeit mehr aufweist und von einer Änderung des Dipolmoments des Farbstoffs unbeeinflusst bleibt. Auch für diesen Fall ( $\Delta\mu \neq 0, \Delta\varepsilon \approx 0$ ) wird jedoch ein endlicher Stokesshift gefunden [129] [134], der offenbar durch das dipolare Modell nicht beschrieben wird. Dies legt nahe, daß auch nichtdipolare Mechanismen existieren, die zu einem Solvationsprozeß beitragen können [1].

Ebenso ist im dipolaren Modell der Solvatation für den Fall, daß sich das Dipolmoment des Farbstoffs bei Anregung nicht ändert  $\Delta\mu = 0$  kein Stokesshift zu erwarten. Aber auch in diesem Fall wird in polaren und unpolaren Lösungsmitteln ein meßbarer Solvationsprozeß gefunden [129] [134], was deutlich zeigt, daß das dipolare Modell der Solvatation nicht auf alle Fälle anwendbar ist.

Im nachfolgenden Abschnitt werden polare und unpolare Eigenschaften der Solvatation aufgezeigt. Der Begriff „polare Solvatation“ wird dabei assoziiert mit einer Änderung im Dipolmoment des Farbstoffs bei optischer Anregung  $\Delta\mu \neq 0$ , während der Begriff „unpolare“ Solvatation im Zusammenhang mit einer vernachlässigbaren Änderung des Dipolmoments  $\Delta\mu \approx 0$  benutzt wird.

### 6.1.1 Polare Solvatation mit Chinoxalin

Bei der polaren Solvatation muß der verwendete Farbstoff sein Dipolmoment bei optischer Anregung ändern, um eine Änderung der Orientierungspolarisation der Matrix zu bewirken, die dann die dielektrische Antwort des Systems widerspiegelt. Hier wird als polarer Farbstoff Chinoxalin (QX) verwendet (Strukturformel siehe Abb. 5.5), das Dipolmoment im Grundzustand beträgt  $\mu_g = 0,44 D$ , im angeregten Zustand  $\mu_a = 1,75 D$  [129]. Die Änderung ist damit  $\Delta\mu = 1,31 D$  ( $\Delta\mu > 0$ ), was eine Ankopplung der spektralen Eigenschaften an die Dynamik der Dipolmomente der Matrix garantiert. Eine Besonderheit von QX besteht darin, daß die Dipolmomente von angeregtem Zustand und Grundzustand parallel zueinander stehen. Dies unterdrückt die Reorientierungsdynamik des Farbstoffs selbst und stellt sicher, daß der beobachtete



**Abbildung 6.1:** Strukturformel von 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF).

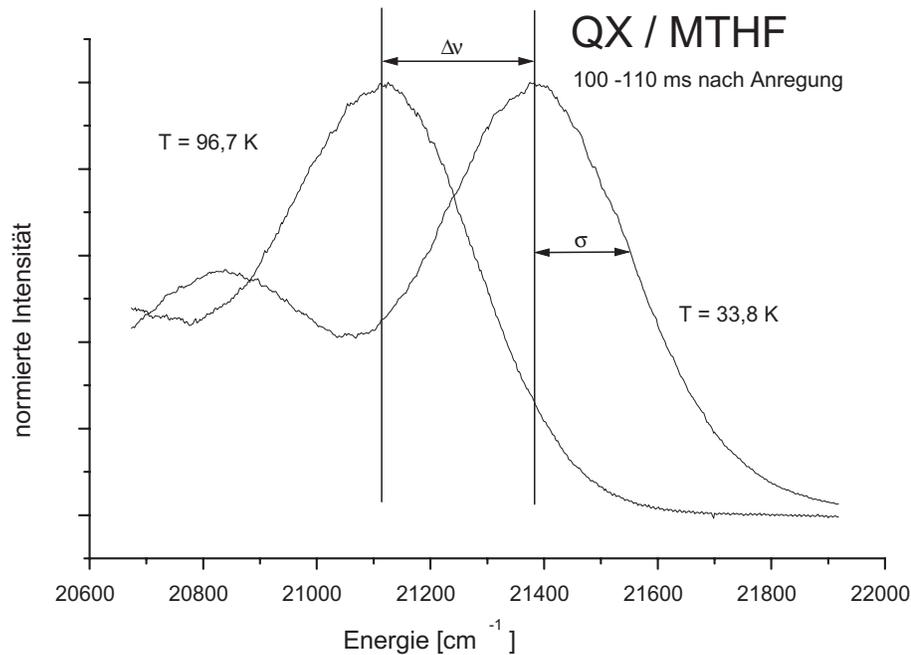
Solvatationsprozeß von der Antwort der Matrix herrührt.

### 2-Methyltetrahydrofuran / Chinoxalin

Als polare Referenzsubstanz wird 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) verwendet (siehe Abb. 6.1). Das Dipolmoment von MTHF beträgt  $\mu = 1,38 D$ , die für die dielektrische Spektroskopie relevante Relaxationsstärke des  $\alpha$ -Prozesses beträgt  $\Delta\epsilon = \epsilon_s(T_g) - \epsilon_\infty = 16$  [3]. Das System QX / MTHF repräsentiert das Standardsystem der Solvatationsdynamik am Glasübergang. Der dipolare Charakter der Solvatation ist durch die Eigenschaft des Systems  $\Delta\mu > 0, \Delta\epsilon > 0$  sichergestellt.

MTHF besitzt eine sehr geringe Neigung zur Kristallisation und kann auch bei sehr geringen Kühlraten in ein Glas überführt werden, die Glastemperatur liegt bei  $T_g = 91 K$ . Bei der verwendeten Anregungswellenlänge von  $308 nm$  ist MTHF völlig transparent. Erst bei höheren Temperaturen, bei denen die zu untersuchende Relaxation bereits viel schneller als die kürzeste experimentell zugängliche Zeit ist, kommt es zu irreversiblen photochemischen Veränderungen. MTHF besitzt eine Neigung zur Bildung von Peroxiden, weshalb es kommerziell nur mit einem Stabilisator versetzt erhältlich ist. Durch trockene Destillation über Kaliumhydroxyd und anschließendes Filtern durch basisches Aluminiumoxid werden der Stabilisator und alle Verunreinigungen entfernt. Direkt anschließend wird der Farbstoff zugesetzt, die Lösung in die Küvette gefüllt und eingefroren. Die Proben sind nicht wiederverwendbar.

In Abb. 6.2 werden Emissionsspektren des Farbstoff-Matrix-Systems QX / MTHF in einem festen Zeitfenster von  $100-110 ms$  nach Anregung durch den Laserpuls gezeigt. Bei der tieferen Temperatur ist die Reorientierungsdynamik des Systems auf der Zeitskala des Experiments komplett eingefroren. Bei der höheren Temperatur ist das System zum Zeitintervall der Beobachtung bereits vollständig relaxiert und hatte damit bis zur Emission ein Gleichgewicht bezüglich des Dipolmoments des angeregten Zustandes etabliert. Im Tieftemperaturspektrum ist der erste Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands  $S_0$  mit enthalten, der langwellig dem 0-0-Übergang mit überlagert ist. Das Maximum des 0-0-Übergangs entspricht dem Schwerpunkt der Gauß-förmigen Verteilung der zugehörigen Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung, die Re-



**Abbildung 6.2:** Emmissionspektren des Systems QX / MTHF im Zeitfenster von 100-110 ms nach optischer Anregung des Farbstoffs bei den Temperaturen 33,7 K und 96,7 K. Der gesamte Solvationshub  $\Delta\nu$  den das System durchläuft ist abgedeckt.

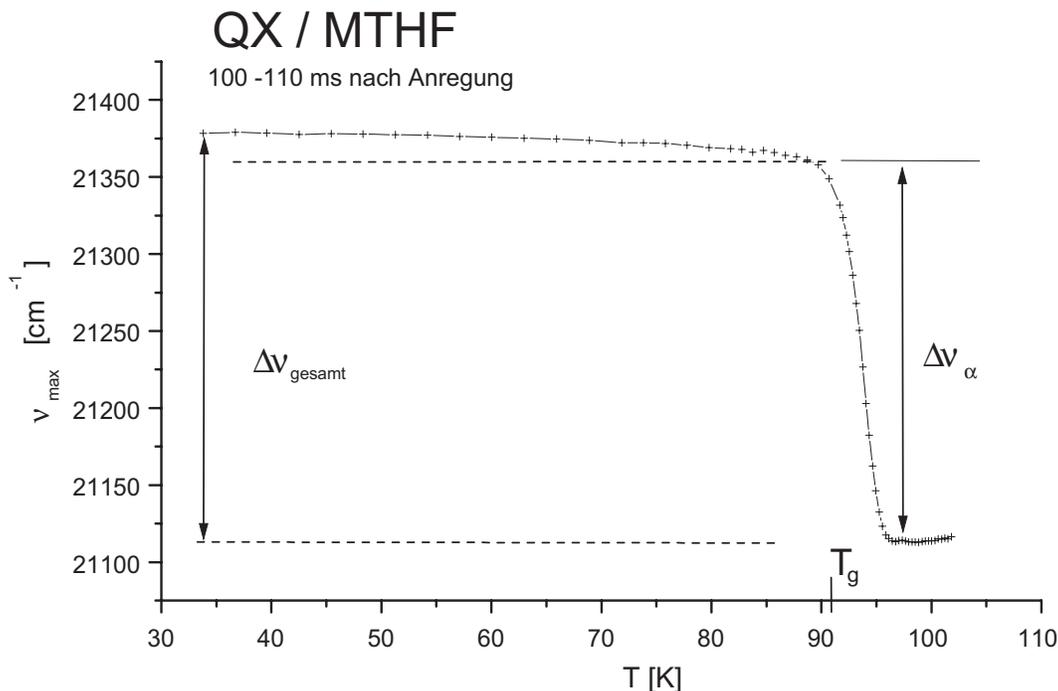
laxation wird anhand dieses Maximums identifiziert. Die Maximumlagen der beiden Kurven repräsentieren den gesamten Solvationshub den das System durchläuft.

Die Temperaturabhängigkeit der Maximumlage, welche implizit die Dynamik des Systems wiedergibt, ist in Abb. 6.3 aufgezeigt. Die primäre Strukturrelaxation, die  $\alpha$ -Relaxation, ist an der Stufe im Temperaturintervall knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  zu erkennen. Die starke Temperaturabhängigkeit (siehe Abschnitt 1.2) des  $\alpha$ -Prozesses bedingt, daß die mittlere Relaxationszeit in einem relativ engen Temperaturintervall um einige Dekaden schneller wird. Dies führt dazu, daß das zu einer festen Zeit detektierbare Solvationsignal innerhalb weniger Kelvin den gesamten Solvationshub durchläuft.

Die starke Temperaturabhängigkeit des  $\alpha$ -Prozesses bedingt auch, daß dieser für das in etwa lineare, flache Absinken der Maximumsenergie bei tiefen Temperaturen nicht verantwortlich sein kann. So ist ersichtlich, daß nicht der gesamte Solvationshub von tiefsten Temperaturen bis zu Temperaturen jenseits der Stufe in der Emissionsenergie dem  $\alpha$ -Prozeß zugeordnet werden kann.

Der Einfluß eines auf der hochfrequenten Seite stark asymmetrisch verbreiterten  $\alpha$ -Prozesses, wie er in [135] [136] gefunden wird, kann sich nur bei Temperaturen kurz unterhalb der eigentlichen Stufe, die auf den  $\alpha$ -Prozeß zurückzuführen ist, bemerkbar machen.

Ein weiterer möglicher Einfluß auf die energetische Lage der Emission kann durch eine



**Abbildung 6.3:** Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage des Maximums des 0-0-Übergangs von QX / MTHF im Zeitfenster von 100-110 ms nach Anregung.

sekundäre  $\beta$ -Relaxation zustande kommen [137]. Bei tiefen Temperaturen, ist dieser Prozeß dynamisch deutlich getrennt vom  $\alpha$ -Prozeß, läuft schneller als dieser ab und besitzt eine geringere Temperaturabhängigkeit. Ein  $\beta$ -Prozeß kommt für die lineare Tieftemperaturcharakteristik aber nicht in Frage, denn auch für die Temperaturabhängigkeit des  $\beta$ -Prozesses ist der Temperaturbereich, in dem dieses Absinken der Energie beobachtet wird, zu groß. Zudem würde ein  $\beta$ -Prozeß eine Zeitabhängigkeit aufweisen, was nicht festgestellt werden kann.

Die Tieftemperaturcharakteristik hängt damit von keinem dynamischen Prozeß des Glasbildners ab und ist daher vermutlich auf eine Änderung in der Dichte, welche innerhalb des Glasregimes linear verläuft, zurückzuführen (siehe auch Abschnitt 6.4.7). Die Energie, von welcher die  $\alpha$ -Relaxation startet, wird auf einen Energiewert knapp oberhalb der Stufe, also entsprechend einer Temperatur knapp unterhalb des Einsetzens der  $\alpha$ -Relaxation bestimmt. Bei dieser Temperatur besitzt die Energie des Emissionsbandenmaximums noch nahezu einen Plateauwert und ist damit relativ gut bestimmbar. Auf der Hochtemperaturseite der Stufe ist die Emissionsenergie temperaturunabhängig, da bei diesen Temperaturen alle mit der Relaxation des Mediums verbundenen dynamischen Prozesse zur experimentellen Zeit bereits abgelaufen sind. Entsprechend ist dieser minimale Wert den die mittlere Emissionsenergie der Bande annimmt gut definiert. Die Grenzwerte des Solvatationsprozesses der auf den  $\alpha$ -Prozeß zurückzuführen ist lassen sich damit auf einer absoluten Energieskala bestimmen und

für eine Normierung des Solvatationshubes verwenden.

Das System QX / MTHF entspricht den Voraussetzungen  $\Delta\mu > 0, \Delta\varepsilon > 0$ , die einen ausgeprägten dipolaren Mechanismus der Solvatation erwarten lassen, der über eventuell andere Mechanismen dominieren sollte. Für dieses System konnte bereits gezeigt werden, daß die Reorientierungsdynamik der Lösungsmittelmoleküle an die spektralen Eigenschaften des Farbstoffs koppelt und somit dielektrische Eigenschaften des Mediums wiedergibt [3].

Zu welchem Anteil eventuell andere Mechanismen zu dem Solvatationshub mit beitragen ist nicht ohne weiteres zu klären, da auch diese Mechanismen, sollen sie dynamische Eigenschaften des Systems wiedergeben, auf den  $\alpha$ -Prozeß sensitiv sein müssen. Die Dynamik der unterschiedlichen Systemeigenschaften, die in einem solchen Fall gemessen werden, folgt dann der gleichen Temperaturabhängigkeit. Nur wenn die zugehörigen Relaxationen auf der Zeitskala deutlich voneinander getrennt liegen, ist eine eventuell zur dipolaren Komponente zusätzliche Solvatationskomponente von dieser zu trennen.

Für das System QX / MTHF ist anzunehmen, daß der dipolare Anteil für den Großteil des Solvatationshubes verantwortlich ist. Andere Effekte können dann in erster Näherung vernachlässigt werden.

Ein Ansatz dies aufzuzeigen besteht darin, zunächst die statischen Aspekte der Solvatation durch ein Modell, das ausschließlich auf dielektrischen Eigenschaften des Mediums beruht, befriedigend wiederzugeben. Eine statistisch mechanische Theorie die dies leistet ist die Lineshapetheorie von Loring (siehe Abschnitt 3.1.2) [107]. Diese Theorie geht von Farbstoffmolekülen in unendlicher Verdünnung in einer Matrix aus. Die Dipolmomente von Farbstoff- und Lösungsmittelmolekülen werden als punktförmig in einem sphärischen Hohlraum angenommen und als Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist ausschließlich eine dipolare Kopplung erlaubt. Die Größe des Chromophors hängt dabei nicht von dem elektronischen Zustand ab, da sonst eine nichtdipolare Wechselwirkung durch optische Anregung mit impliziert wäre. Dieses Hartschalenmodell trifft eine quantitative Aussage bezüglich der optischen Linienverschiebung relativ zum Gasphasenwert der elektronischen Niveaus des Farbstoffs. Das Medium, welches allein durch die Dipolmomente des Farbstoffs im Grundzustand und im angeregten Zustand unterschiedlich polarisiert wird, wird dabei durch makroskopische dielektrische Eigenschaften charakterisiert. Die quasistatischen Grenzenergien der Solvatation werden mittels der frequenzabhängigen dielektrischen Konstante  $\varepsilon(\omega)$  beschrieben, wobei  $\varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$  den Zustand des Systems vor der Relaxation zur Zeit  $t = 0$  nach Anregung darstellt und  $\varepsilon_s = \varepsilon(\omega = 0)$  dem Fall vollständiger Relaxation zur Zeit  $t \rightarrow \infty$  entspricht.

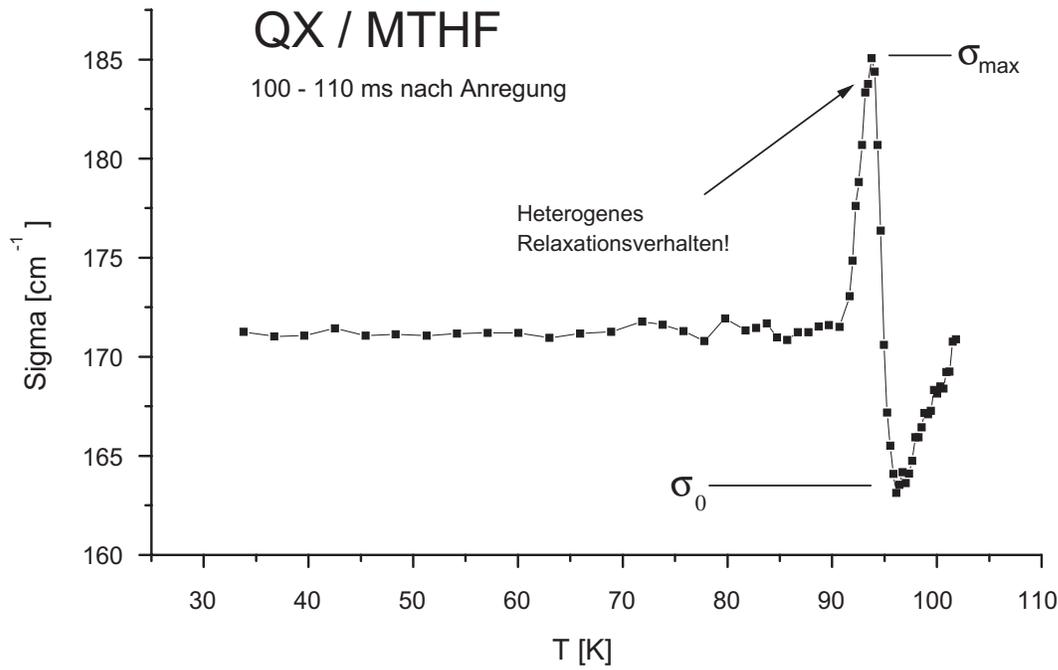
Diese Theorie stellt eine Verbindung zwischen makroskopischen dielektrischen Eigenschaften des Systems und der dipolaren Solvatation her. Die gute Übereinstimmung

dieser rein dipolaren Theorie mit den experimentell bestimmten Grenzenergien der Solvataion legt ein dipolar dominiertes Verhalten des Systems nahe. Die Verknüpfung der Solvationsenergien mit der frequenzabhängigen dielektrischen Konstante  $\varepsilon(\omega)$  zeigt an, daß ebenso die Dynamik zwischen den quasistatischen Grenzwerten auf einen dipolaren Mechanismus zurückzuführen ist.

Eine wesentliche Eigenschaft der Solvationsdynamik ist die Lokalität der Wechselwirkung der einzelnen Farbstoffsonden mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen. Die Beiträge der einzelnen Farbstoff-Matrix-Wechselwirkungen addieren sich zur inhomogenen Bande auf, wodurch die Breite des Emissionsprofils  $\sigma$  die Unordnung der Matrix wiedergibt. Die einzelnen Beiträge kommen dabei aus räumlich voneinander getrennten Bereichen. Bedingt durch die geringe Reichweite der dipolaren Solvataion, deren Hauptbeitrag aus der ersten Lösungsmittelschale um den Chromophor herum herrührt [108], ist es möglich dynamische Heterogenität in räumlich voneinander getrennten Bereichen der Matrix anhand der zeitabhängigen Entwicklung der inhomogenen Breite der Bande zu detektieren [56] (siehe Abschnitt 6.3).

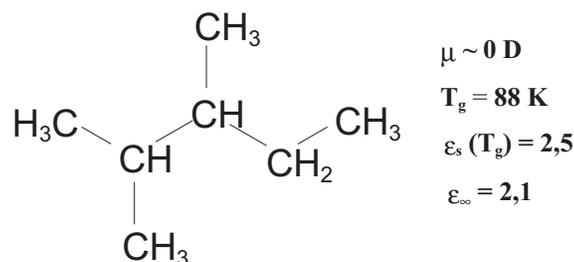
Beruhend auf thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften, ist die statische Breite  $\sigma$  gemäß der Loring'schen Theorie auch mit dem Solvationshub bezogen auf die Gasphasenenergie der Emission verknüpft (siehe Gl. 3.5). In den behandelten Grenzfällen der Solvataion zur Zeit  $t = 0$  und  $t \rightarrow \infty$  ist die Linienbreite statisch und kann als Test dienen, ob die Solvataion einem dipolaren Mechanismus folgt. Der Gasphasenwert ist jedoch für QX nicht bekannt, so daß ein ungefähr abgeschätzter Wert, basierend auf Emissionsenergien in unpolaren Lösungsmitteln, verwendet werden muß. Demnach besteht der Nutzen dieser Relation mehr darin zu zeigen, daß die Breite der Bande mit dem Solvationshub skaliert, als absolute Werte zu liefern. Dieses Skalieren mit dem Solvationshub wird für polare Systeme unter anderem auch für QX / MTHF gut wiedergegeben. Abbildung 6.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gauß'schen Breite  $\sigma$ . Im Tieftemperaturbereich ist die Linienbreite temperaturunabhängig, da in der Matrix eine Unordnung, entsprechend der Temperatur beim Einfriervorgang bei der das thermische Gleichgewicht verlassen worden ist, eingefroren ist. Das Ansteigen der Linienbreite bei Einsetzen des  $\alpha$ -Prozesses ist ein klares Zeichen einer dynamischen Heterogenität, da nur eine Verteilung von individuell verschiedenen Relaxationszeiten zu einem solchen Verhalten führen kann.

Ein Problem ist das Festmachen des eigentlichen Ausgangswertes der Linienbreite  $\sigma_0$ , der hier bei tiefen Temperaturen höher liegt als bei Temperaturen knapp oberhalb der mit dem Glasübergang verbundenen Stufe in der mittleren Emissionsenergie. In einem vereinfachten Bild, das eine Heterogenität in der Relaxation zuläßt, aber den Unterschied zwischen Festkörper- und Flüssigkeitsregime auf der experimentellen Zeitskala nicht berücksichtigt, sind gleiche Werte zu erwarten, da dabei von einem thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen wird.



**Abbildung 6.4:** Temperaturabhängigkeit der Breite des Emissionsprofils  $\sigma(T)$  von QX / MTHF im Detektionszeitfenster 100-110 ms nach Anregung.

Für eine gegebene experimentelle Zeit nach der Störung durch optische Anregung, scheidet die mit dem Glasübergang verbundene Stufe in der Maximumlage der Emissionsenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Bei tiefen Temperaturen, bei denen diese Zeit noch viel schneller als die  $\alpha$ -Relaxation ist, bezieht sich das Experiment auf einen amorphen Festkörper der ein entsprechendes Phononenspektrum besitzt, welches zu einer Verbreiterung der Emissionsbande beitragen kann. Bei einer Temperatur knapp oberhalb der „Glasstufe“ befindet sich die unterkühlte Flüssigkeit im Detektionszeitfenster dagegen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die den beiden Fällen zugrundeliegende statistische Unordnung unterscheidet sich deshalb ebenfalls. Die Statistik im Tieftemperaturregime ist eingefroren und bezieht sich auf die Temperatur, bei der beim Einfriervorgang das thermodynamische Gleichgewicht verlassen wurde. Die etwas größere thermische Energie  $kT$  auf der Hochtemperaturseite könnte evtl. zu einer meßbaren Verbreiterung der Emissionsbande führen. Ein zusätzlicher Effekt auf der Hochtemperaturseite ist das bei allen Substanzen beobachtete starke Ansteigen der Linienbreite zu noch höheren Temperaturen hin. Dieser Effekt wird möglicherweise bedingt durch Sauerstoffdiffusion und ein damit verbundenes Quenchen der angeregten Tripletzustände. Die temperaturabhängige Breite der Bande setzt sich also zusammen aus der inhomogenen Breite, die auf der statistischen Verteilung der Farbstoff-Matrix-Wechselwirkungen beruht, den homogenen Verbreiterungsmechanismen, die jede einzelne Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung betreffen, und der von einem heterogenen Relaxationsverhalten herrührenden Verbreiterung. Der homogene Anteil



**Abbildung 6.5:** Strukturformel von 2,3-Dimethylpentan (DMP).

der Verbreiterung kann also nicht unabhängig gemessen werden. Der kleinste mögliche Wert für die Breite der Bande ist durch die eingefrorene Statistik im Tieftemperaturbereich gegeben, hinzu kommen auf der Tief- und Hochtemperaturseite unterschiedliche Verbreiterungsmechanismen. So ist es naheliegend den kleineren der beiden Werte  $\sigma$  für hohe und tiefe Temperaturen als Ausgangswert  $\sigma_0$  zu verwenden. An diesem Wert wird das Ausmaß der heterogenen Verbreiterung festgemacht, womit allerdings nicht auszuschließen ist, daß ein homogener Verbreiterungsmechanismus die dynamische heterogene Linienverbreiterung teilweise zudeckt und deren gesamtes Ausmaß nicht zugänglich ist.

Da bei dem System QX / MTHF der homogene Anstieg der Linienbreite für höhere Temperaturen vom Maximum der heterogenen Linienverbreiterung hinreichend weit entfernt liegt, ist der Wert für  $\sigma_0$  auf der Hochtemperaturseite des Solvatationsprozesses gut zu bestimmen und damit auch die relative Überhöhung durch die Heterogenität (siehe Abschnitt 6.3).

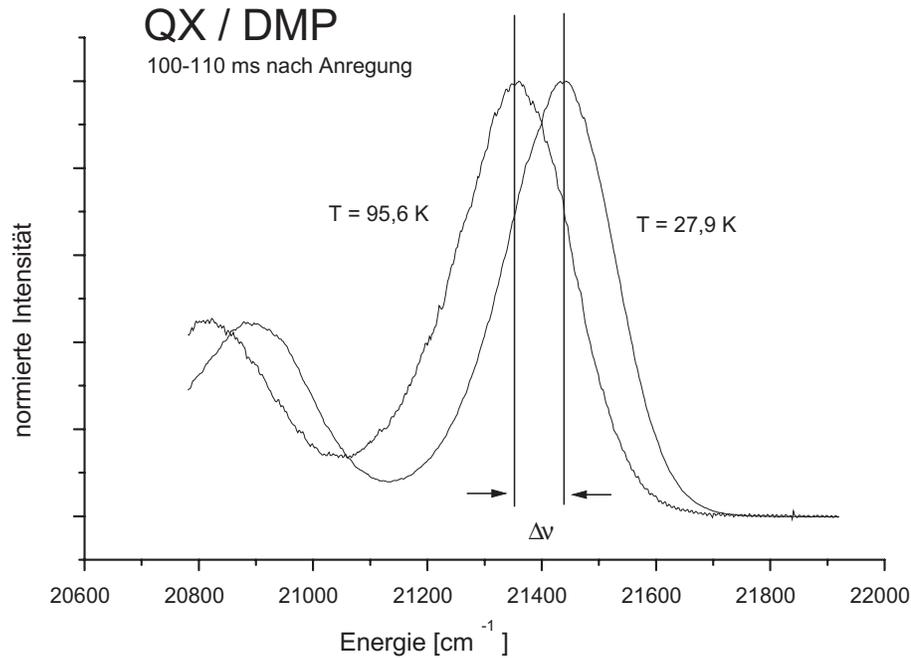
Die Solvation des Systems QX / MTHF läßt sich durch das Standardmodell, welches einen rein dipolaren Mechanismus vorsieht, gut beschreiben, mögliche kleinere Beiträge anderer Natur geben sich nicht unmittelbar zu erkennen.

### 2,3-Dimethylpentan / Chinoxalin

Als unpolare Referenzsubstanz wird 2,3-Dimethylpentan (DMP) verwendet (siehe Abb. 6.5). Aufgrund seiner chemischen Struktur ist kein nennenswertes Dipolmoment zu erwarten. Damit entspricht das System QX / DMP dem Fall der dipolaren Solvation  $\Delta\mu > 0$  bei verschwindender Polarität des Lösungsmittels  $\Delta\epsilon \approx 0$ , für den bei einer rein dipolaren Solvation ein verschwindender Solvatationshub erwartet wird.

DMP ist ein guter Glasbildner, ist völlig transparent für die Anregungswellenlänge von 308 nm und zeigt keinerlei Tendenz zu irreversiblen photochemischen Veränderungen, was es zu einem idealen Kandidaten für Solvatationsdynamikmessungen macht.

In Abb. 6.6 ist je ein Spektrum des Systems QX / DMP bei tiefer und hoher Temperatur geplottet. Die Energieskala ist gleich der für QX / MTHF in Abb. 6.2. Aufgrund der marginalen Polarität des Lösungsmittels DMP ( $\Delta\epsilon \approx 0$ ) und der damit verbundenen

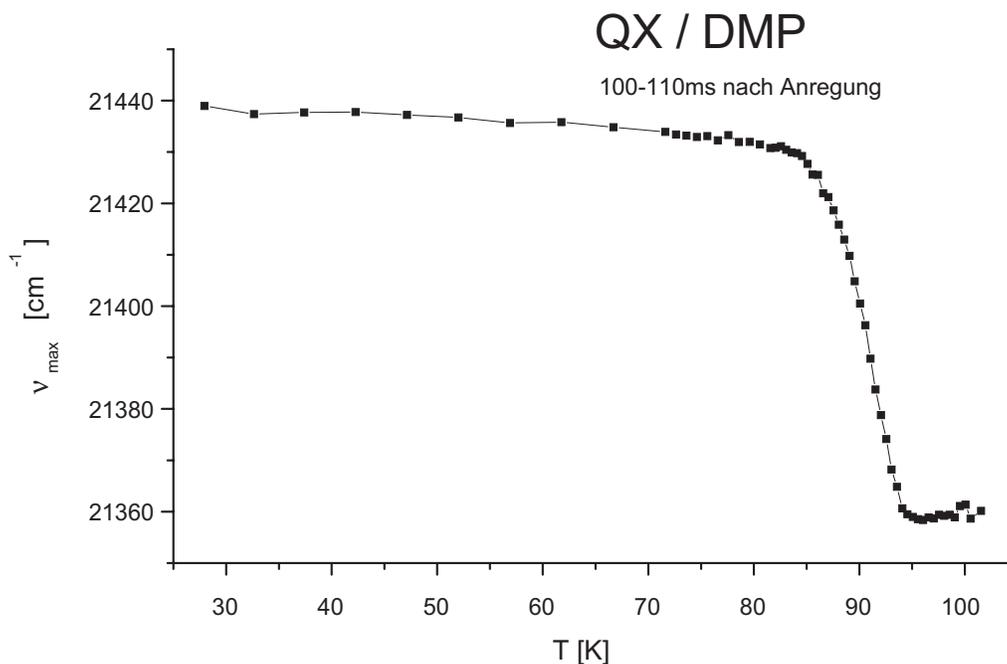


**Abbildung 6.6:** Spektren von QX / DMP bei den Temperaturen 27,9 K und 95,6 K, 100-110 ms nach Anregung.

geringen dipolaren Ankopplung der Dipolmomente des Farbstoffes an die Dynamik des Lösungsmittels, ist eigentlich kein nennenswerter Stokesshift zu erwarten. Aus Abb. 6.6 ist jedoch zu entnehmen, daß die Emissionsbande durchaus einen nicht verschwindenden Solvatationshub  $\Delta\nu$  aufweist.

Die Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage des Bandenmaximums im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung ist in Abb. 6.7 geplottet. Zu sehen ist wieder ein leichtes Absinken der Energie bei tiefen Temperaturen, bei denen keine dynamischen Prozesse im Glasbildner aktiv sind und eine Stufe, die auf die  $\alpha$ -Relaxation zurückgeht. Der Solvatationshub der auf die Dynamik des  $\alpha$ -Prozesses zurückgeht, beträgt  $72,2 \text{ cm}^{-1}$  (gegenüber  $247 \text{ cm}^{-1}$  für QX / MTHF).

Als Mechanismus für diesen Solvatationsprozeß kommen unterschiedliche Systemeigenschaften in Betracht. Im Rahmen der dipolaren Solvation muß der Solvatationsprozeß auf Dipolmomente in der Matrix zurückzuführen sein. In der Tat ist es auch kaum möglich die Existenz von Dipolmomenten für glasbildende Substanzen vollständig auszuschließen. So besitzen die einzelnen C-H - Bindungen jeweils kleine Dipolmomente [138], welche sich vektoriell aufaddieren. Welcher Anteil davon als Dipolfeld erhalten bleibt hängt von der Symmetrie des Moleküls ab. Bei einer ausgeprägten Symmetrie heben sich die Dipolmomente nach außen hin größtenteils gegenseitig auf und führen zu Quadrupolmomenten. Stark symmetrische Moleküle können jedoch keine guten Glasbildner sein, da jede Symmetrie die Kristallisation begünstigt und entsprechend eine Glasbildung nur bei sehr großen Kühlraten erlaubt, was die experimentelle Un-

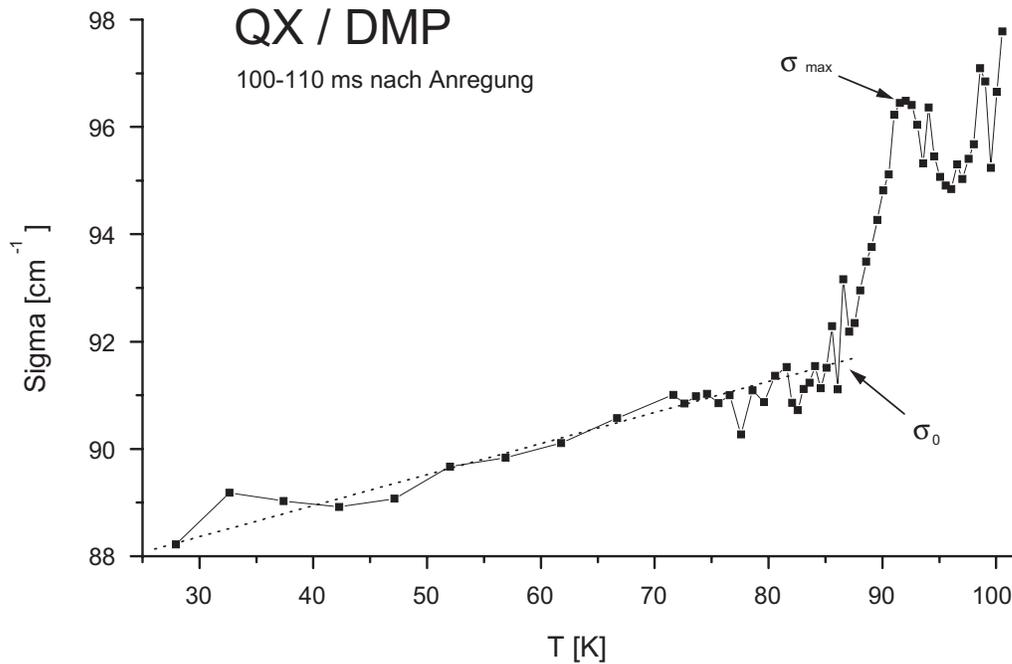


**Abbildung 6.7:** Temperaturabhängigkeit der Energie des Maximums der Emissionsbande von QX / DMP, 100-110 ms nach Anregung.

tersuchung deren Glasübergangs quasi ausschließt. Daher bleibt auch bei „unpolaren“ Glasbildnern ein kleines Dipolmoment übrig, weshalb an diesen Substanzen auch dielektrische Spektroskopie möglich ist [139] [111], deren Anwendung die Existenz von Dipolmomenten zwingend voraussetzt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß über Anisotropien in der Polarisierbarkeit der Matrixmoleküle in diese, in Abhängigkeit von deren Orientierung zum Dipolmoment des Farbstoffs, unterschiedliche Dipolmomente induziert werden [1]. Dies würde eine Kopplung der Orientierung der Matrixmoleküle an das Dipolmoment des Farbstoffs herstellen und damit zu einem Solvatationsprozeß führen. Zudem gibt es noch die Möglichkeit, daß ein endliches Quadrupolmoment der Matrixmoleküle zu einem Solvatationsprozeß führt.

Wichtig ist es zu beachten, daß die geringe dielektrische Prozeßstärke von  $\Delta\epsilon \approx 0$  sich nicht linear auf den Solvatationshub abbilden läßt. Gemäß der Loring'schen Theorie (siehe Abschnitt 3.1.2) gehen in die Berechnung der Grenzenergien der Solvation die Absolutwerte für  $\epsilon_s$  und  $\epsilon_\infty$  ein. Dabei gibt die solvent-state-Funktion  $\alpha_s(\epsilon)$  die Ankopplung der makroskopischen dielektrischen Permeabilität an die spektralen Eigenschaften des Chromophors wieder. Die solvent-state-Funktion hat bei einem  $\epsilon \rightarrow 1$  eine große Steigung, die für größere Werte schnell abflacht. So können auch relativ kleine Dipolmomente, wie sie hier vorliegen, zu einem meßbaren Solvatationshub führen. Deshalb ist es anhand des Solvatationshubs nicht auszuschließen, daß die Solvation des Systems QX / DMP auf einen dipolaren Mechanismus zurückzuführen ist. Die Un-



**Abbildung 6.8:** Temperaturabhängigkeit der Breite der Bande  $\sigma(T)$  von QX / DMP im Zeitintervall 100-110 ms nach Anregung.

genauigkeit in der Bestimmung des Wertes der solvent-state-Funktion, bedingt durch deren große Steigung bei kleinem  $\varepsilon$ , läßt keine eindeutige Aussage zu. Es ist damit nicht möglich einen eventuell anderen Mechanismus auszuschließen.

In Abb. 6.8 ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite  $\sigma$  für das Zeitintervall 100-110 ms nach Anregung geplottet. Es zeigt sich ein leichter Anstieg der Linienbreite bei tiefen Temperaturen, der in etwa linear verläuft, als optische Hilfe ist eine gestrichelte Gerade eingezeichnet. Im Temperaturbereich in dem die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster aktiv ist, zeigt sich wieder ein Peak in  $\sigma$ , der einen deutlichen Hinweis auf ein heterogenes Relaxationsverhalten liefert. Der Abfall nach dem Peak ist nur sehr gering, da hier der homogene Anstieg der Linienbreite für höhere Temperaturen sehr nahe an den Temperaturen liegt, bei denen die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster aktiv ist.

Die Herkunft des linearen Anstiegs der Linienbreite bei tiefen Temperaturen hat offensichtlich nichts mit dem  $\alpha$ -Prozeß zu tun, sondern gibt eher eine Temperaturabhängigkeit für  $\sigma_0(T)$  an. Der Wert für  $\sigma_0$  auf den sich die Überhöhung aufgrund heterogener Relaxation bezieht ist deshalb auf eine Temperatur knapp unterhalb des Einsetzens des  $\alpha$ -Prozesses festgemacht worden. So wie für QX / MTHF argumentiert, wird der niedrigere der beiden Werte unterhalb und oberhalb des heterogenen Peaks als Bezugspunkt gewählt. Dabei ist es jedoch nicht wie für MTHF möglich eventuell vorhandene festkörperspezifische Verbreiterungsmechanismen zu umgehen. Ein direkter Vergleich der Überhöhungen in  $\sigma(T)$  der beiden Systeme QX / DMP und QX / MTHF bietet

sich ohnehin nicht an, da dies nur bei einem gleichen  $\beta_{KWW}$  sinnvoll ist. Die Überhöhung von  $\sigma$  für QX / MTHF wird in Abschnitt 6.3 explizit behandelt.

In Tabelle 6.1 sind die Grenzwerte der Solvataion für QX in MTHF und DMP aufgezeigt. Der Wert  $\nu_0(T_{low})$  entspricht dabei der mittleren Energie der Emissionsbande bei tiefen Temperaturen,  $\nu_{\alpha 0}$  der oberen Energie von der der  $\alpha$ -Prozeß startet,  $\nu(T_{high})$  der Energie welche die Bande nach vollständiger Relaxation annimmt,  $\Delta\nu_{\alpha} = \nu_{\alpha 0} - \nu(T_{high})$  ist der Solvatationshub der auf den  $\alpha$ -Prozeß zurückgeht,  $\sigma_0$  ist die minimale Breite der Bande bei einer Temperatur nahe dem Glasübergang und  $\sigma_{max}$  ist der höchste Wert der von  $\sigma$  aufgrund eines heterogenen Relaxationsverhaltens angenommen wird. Gemäß dem Szenario der dipolaren Solvataion liegt der Tieftemperaturwert des Ma-

QX /	$\nu_0(T_{low})$	$\nu_{\alpha 0}$	$\nu(T_{high})$	$\Delta\nu_{\alpha}$	$\sigma_0$	$\sigma_{max}$
MTHF	21378	21360,0	21113,0	247,0	163,5	185,1
DMP	21437,8	21430,8	21358,6	72,2	91,2	96,5

**Tabelle 6.1:** Übersicht zur polaren Solvataion mit QX, alle Werte sind in der Einheit  $[cm^{-1}]$  angegeben.

ximums der Emissionsbande von QX für das relativ polare MTHF deutlich unter dem von DMP, welches aufgrund seiner nahezu verschwindenden Polarität einen Wert nahe des Gasphasenwertes von QX aufweisen sollte, welcher jedoch nicht bekannt ist. Der Shift der Bande  $\Delta\nu_{\alpha}$  von QX / MTHF, der der  $\alpha$ -Relaxation folgt, ist konform mit einem dipolaren Mechanismus gemäß der Loring'schen Theorie.

Für das System QX / DMP ist es prinzipiell auch möglich den beobachteten Stokesshift im Rahmen eines rein dipolaren Modells zu diskutieren. Die Argumentation beruht dann aber allein auf dem steilen Anstieg der Solventstatefunktion für  $\varepsilon \rightarrow 1$  mit der zugehörigen Unsicherheit in der Bestimmung des Funktionswertes. So ist es auch nicht möglich Beiträge anderer Mechanismen auszuschließen, die an die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle gebunden sind. Für den Loring'schen Ansatz sind vereinfachende Annahmen notwendig, um alle nichtpolaren Komponenten auszuschließen. Abweichungen der Molekülgestalt von der Kugelform werden dabei ausgeschlossen, ebenso wird die Größe des Farbstoffmoleküls als unabhängig von dem elektronischen Anregungszustand angesehen, was insbesondere zu einem translatorischen und damit nicht dipolaren Beitrag der Solvataion führen würde. Im Falle geringer Lösungsmittelpolarität ist ein Beitrag dieser Effekte eventuell gegenüber dem rein dipolaren Solvationsmechanismus nicht mehr vernachlässigbar.

Wendet man die Beziehung aus Gl. 3.5 zwischen  $\sigma^2$  und  $\Delta\nu_{t \rightarrow \infty}$  auf das System QX / DMP an, unter der Voraussetzung, daß der gesamte Stokesshift auf eine dipolare Solvataion zurückzuführen ist, so läßt sich das Resultat durchaus in das dipolare Bild

einfügen. Das Problem besteht jedoch auch hier in der Unsicherheit bezüglich einer eindeutigen Zuordnung des zugrundeliegenden Mechanismus der Solvation, weshalb obige Relation mehr dazu geeignet ist für polare Substanzen bei denen dipolare Effekte klar dominieren einen Zusammenhang zwischen  $\sigma$  und  $\Delta\nu_{t \rightarrow \infty}$  aufzuzeigen. Wie für den Solvationshub existieren auch für die Linienbreite  $\sigma$  nichtdipolare Unordnungseffekte, die einen Beitrag zur inhomogenen Breite leisten können. Insbesondere kommen dafür van der Waals Wechselwirkungen in Betracht, von denen bekannt ist, daß sie in unpolaren Tieftemperaturgläsern maßgeblich für die inhomogene Verteilung einer Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung sein können [140].

Um Aufschluß über die möglichen zusätzlichen Wechselwirkungen zu der dipolaren zu erhalten, wäre es interessant den dipolaren Anteil abzutrennen. Wie oben beschrieben ist dies jedoch nicht möglich indem man nach vollständig unpolaren Substanzen sucht, da bei guten Glasbildnern mindestens ein sehr kleines Dipolmoment vorhanden ist. Die dipolare Solvation beruht darauf, daß der Farbstoff bei optischer Anregung sein Dipolmoment ändert, wodurch die Dipolmomente der Matrix eine Reorientierungsdynamik aufweisen. Der konsequente Weg dies zu umgehen, ist es einen Farbstoff zu verwenden, der bei Anregung sein Dipolmoment nicht ändert [141]. In diesem Fall können die Dipolmomente nicht als treibende Kraft der Solvation dienen, weshalb dieser Fall hier als unpolare Solvation bezeichnet wird.

### 6.1.2 Unpolare Solvation mit Naphthalin

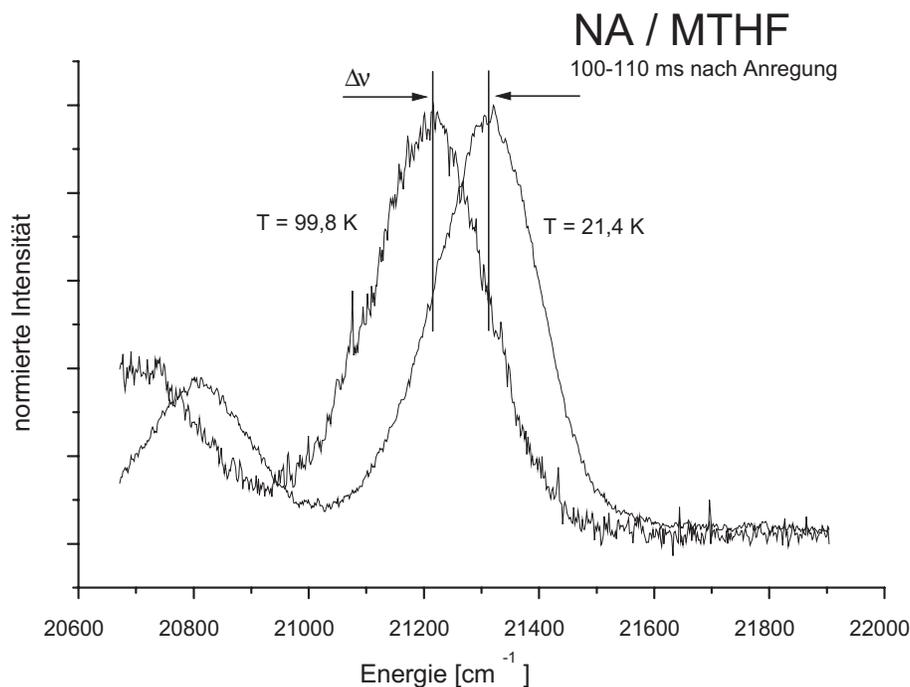
Für die unpolare Solvation wird der Farbstoff Naphthalin (NA) verwendet (siehe Abb. 5.6). Naphthalin besitzt ein Dipolmoment von  $\mu \approx 0$  im Grundzustand, aus Symmetriegründen wird dieses bei optischer Anregung kaum modifiziert. Die Änderung beträgt  $\Delta\mu = +0.15 D$ , bei einem Fehler vergleichbarer Größenordnung [129]. Damit ist die Voraussetzung der unpolaren Solvation  $\Delta\mu \approx 0$  gut erfüllt. Aufgrund des unpolaren Charakters von Naphthalin können die permanenten Dipolmomente des Lösungsmittels zu keinem substanziellen Stokesshift führen, so daß es mit Naphthalin möglich sein sollte Solvation unpolaren Ursprungs klar nachzuweisen.

Ein Vorteil der Verwendung von Naphthalin als unpolaren Farbstoff besteht darin, daß es eine ähnliche Struktur wie Chinoxalin aufweist und damit einen Vergleich zwischen Messungen der beiden Farbstoffe in den gleichen Matrixsubstanzen erleichtert.

#### 2-Methyltetrahydrofuran / Naphthalin

Naphthalin (NA) zusammen mit MTHF entspricht dem Fall einer unpolaren Solvation in einem polaren Lösungsmittel ( $\Delta\mu \approx 0, \Delta\varepsilon > 0$ ).

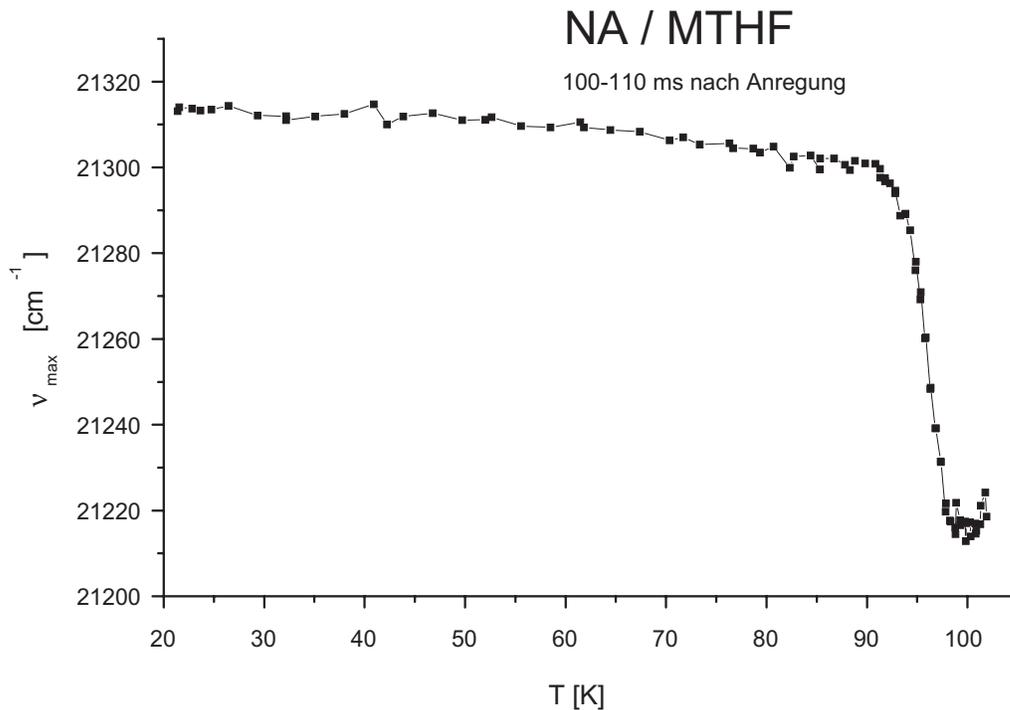
Spektren von NA / MTHF für eine tiefe und eine hohe Temperatur, bezogen auf die  $\alpha$ -Relaxation im experimentellen Zeitfenster von 100-110 *ms* nach Anregung, werden in Abb. 6.9 gezeigt. Deutlich zu sehen ist der nichtverschwindende Solvationshub,



**Abbildung 6.9:** Emissionsspektren von NA / MTHF bei den Temperaturen 21,4 K und 99,8 K im Zeitfenster 100-110 ms nach Anregung.

der für Naphthalin, das sein Dipolmoment bei optischer Anregung nur marginal ändert, mit einem dipolaren Mechanismus nicht zu motivieren ist. Die Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage der Emissionsbande ist in Abb. 6.10 geplottet. Das Absinken der Energie im Tieftemperaturbereich bis zu einer Temperatur knapp unterhalb des Einsetzens des  $\alpha$ -Prozesses ist in der gleichen Größenordnung wie für das System QX / MTHF. Der Shift der dem  $\alpha$ -Prozess folgt beträgt  $85,2 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Solvationshub ist zwar deutlich geringer als für QX, allerdings ist ein Beitrag dipolarer Komponenten zu dem Shift wegen  $\Delta\mu \approx 0$  für Naphthalin quasi ausgeschlossen, bzw. sollte deren Beitrag eine Größenordnung kleiner sein als für das dipolare System QX / MTHF. So ist offensichtlich, daß für die Erklärung dieses Solvationshubs ein Mechanismus herangezogen werden muß, der nicht von den permanenten Dipolmomenten des Lösungsmittels abhängt.

Um den Stokesshift der unpolaren Solvatisation befriedigend erklären zu können muß der Mechanismus auf eine Eigenschaft des Farbstoffs zurückgeführt werden, die sich bei optischer Anregung ändert. Ein elektronischer Übergang ist stets mit einer Umverteilung von Ladung verbunden, was im allgemeinen mit einer Änderung der Polarisierbarkeit des Farbstoffmoleküls einhergeht  $\Delta\alpha \neq 0$ . Das Dipolmoment des Farbstoffs selbst muß sich bei der Anregung nicht ändern, da in dieses nur die Schwerpunkte positiver und negativer Ladungsträger gegeneinander eingeht. Bleibt der Schwerpunkt erhalten, so bleibt auch das Dipolmoment unbeeinflusst. Über eine unterschiedliche Polarisierbarkeit im angeregten Zustand und im Grundzustand können die lokalen Felder

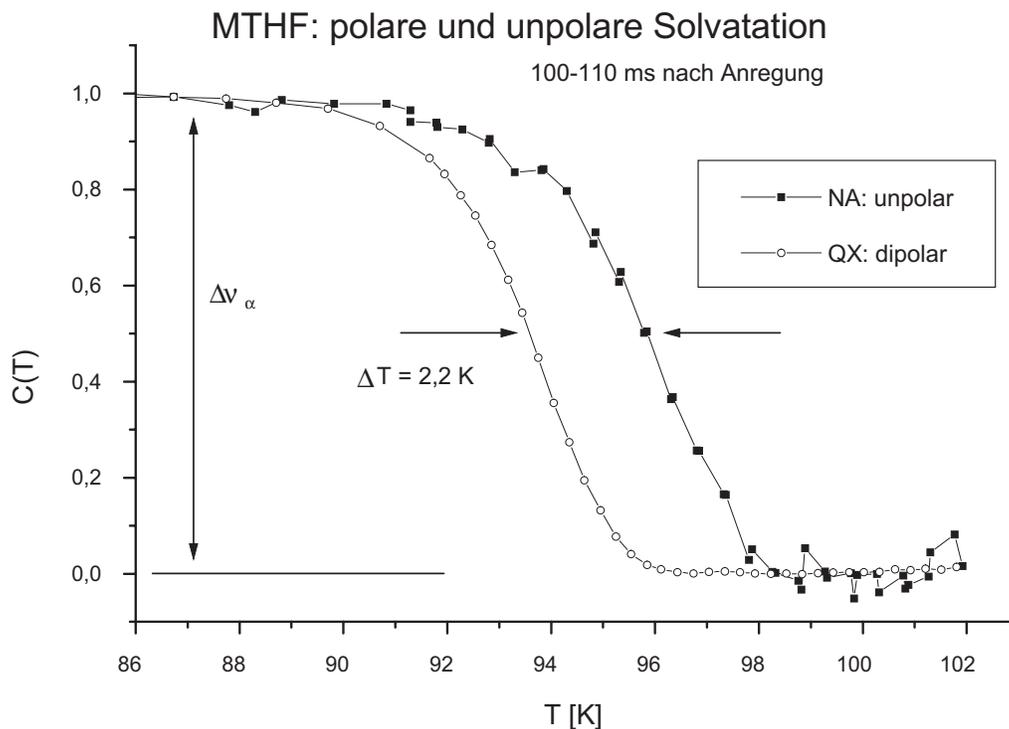


**Abbildung 6.10:** Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage des Bandenmaximums von NA / MTHF im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung.

der umgebenden Matrix unterschiedliche Dipolmomente induzieren, welche wiederum an die Dipolmomente der Matrix koppeln.

Eine Stokesshiftkomponente, die auf einer Änderung der Polarisierbarkeit durch optische Anregung beruht, muß damit von der Polarität des Lösungsmittels abhängen, da dieses die Dipolmomente in den Farbstoff induzieren muß. Entsprechend müßte dieser Anteil für das System NA / DMP kleiner sein als für NA / MTHF. Eine Solvation die durch induzierte Dipolmomente im Farbstoff verursacht wird, ist mit einer Reorientierung der Matrixmoleküle verbunden und entspricht damit der Bewegungsmode der polaren Solvation mit permanenten Dipolmomenten.

Aber auch eine andere Bewegungsmode kann für die unpolare Solvation verantwortlich sein. So kann eine Modifikation der paarweisen radialen Abstandspotentiale zwischen Farbstoff- und Matrixmolekülen durch optische Anregung stattfinden. Der angeregte Zustand entspricht einer geänderten elektronischen Konfiguration, entsprechend werden durch die Anregung Form und Größe des Moleküls modifiziert. Diese Änderung wirkt sich paarweise auf Farbstoff und Matrixmoleküle aus, sie bewirkt ein energetisches Minimieren des angeregten Zustandes des Farbstoffs bezüglich des Abstands zwischen Farbstoff und Matrixmolekülen. Bei der Emission wird dann eine Stokesshiftkomponente wiedergegeben die aus einer translatorischen Relaxationsmode entspringt. In Abb. 6.11 ist ein direkter Vergleich zwischen polarer Solvation des Systems QX / MTHF und unpolarer Solvation von NA / MTHF aufgezeigt. Der Sol-

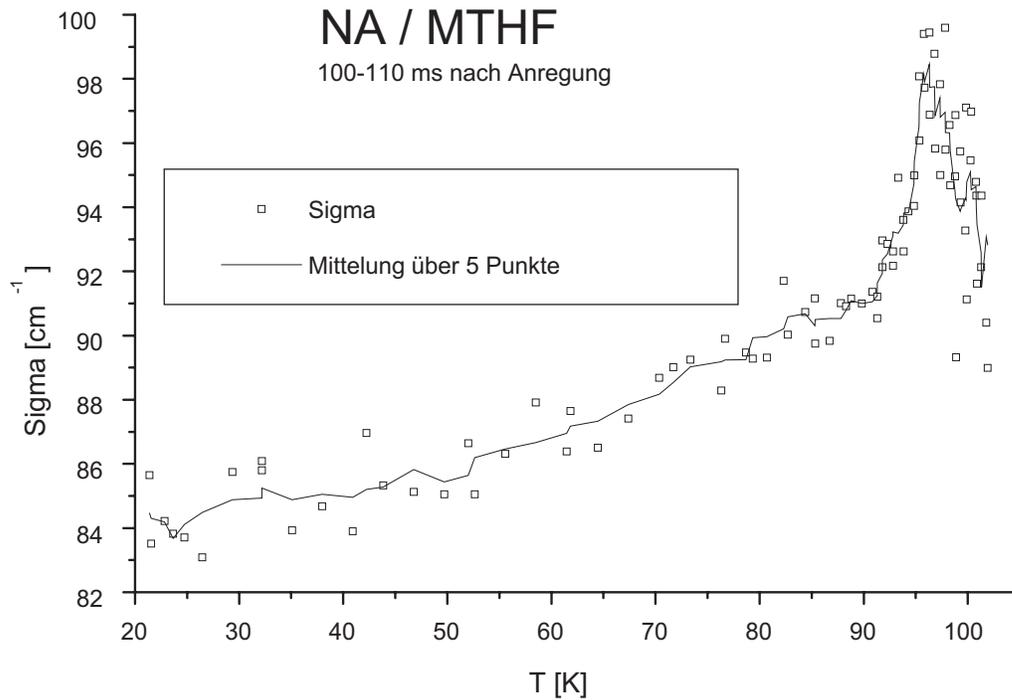


**Abbildung 6.11:** Vergleich zwischen polarer und unpolarer Solvation mit QX und NA in MTHF. Der Solvationshub ist auf den  $\alpha$ -Prozeß normiert, das Zeitfenster nach Anregung ist in beiden Fällen gleich 100-110 ms.

vationshub, der dem  $\alpha$ -Prozeß folgt, wurde jeweils auf 1 normiert. Es zeigt sich, daß eine Temperaturdifferenz von 2,2 K zwischen beiden Kurven auftritt, die ansonsten die gleiche Form aufweisen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die beiden Farbstoffe unterschiedliche Eigenschaften des Systems wiedergeben, deren Temperaturabhängigkeiten durch den  $\alpha$ -Prozeß gegeben sind.

Unterschiedliche Meßmethoden sind im allgemeinen auf unterschiedliche Systemeigenschaften sensitiv. Daher ist es nicht ungewöhnlich, wenn sich bei Anwendung unterschiedlicher Methoden das Relaxationsverhalten eines Glasbildners in der Temperatur um wenige Kelvin unterscheidet [142]. Dies untermauert obige Argumentation, die einen dipolaren Mechanismus bei Naphthalin wegen  $\Delta\mu \approx 0$  ausschließt. Die dipolar dominierte Solvation von QX / MTHF schließt einen zusätzlichen unpolaren Mechanismus, der einen kleinen Stokesshift verursacht, jedoch nicht aus. Anhand einer  $C(T)$ -Kurve ist dies nicht zu unterscheiden wenn die beiden Beiträge nicht weit genug voneinander getrennt liegen. Die Temperaturdifferenz zwischen polarer und unpolarer Solvation im gleichen Lösungsmittel MTHF ist jedoch zweifelsfrei zu erkennen. Dies legt nahe, daß eine solche Trennung prinzipiell durch einen Vergleich der Solvation von QX und NA möglich ist. Dies impliziert, daß polare und unpolare Solvation auf verschiedene Bewegungsmoden des Systems sensitiv sind.

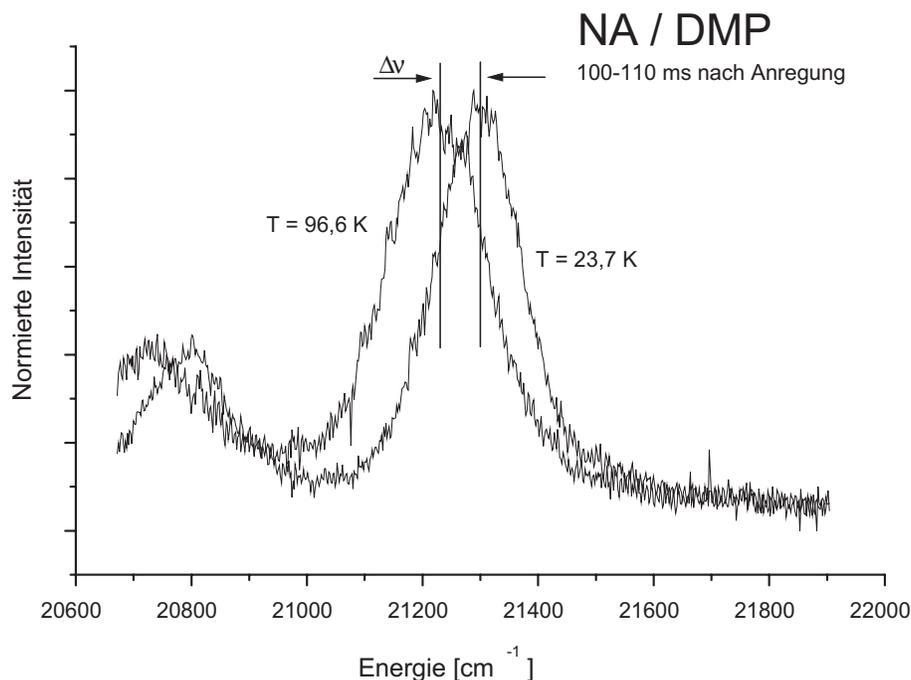
Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite  $\sigma(T)$  von NA / MTHF ist in Abb. 6.12



**Abbildung 6.12:** Temperaturabhängigkeit der Breite  $\sigma(T)$  des Emissionsprofils von NA / MTHF im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung.

geplottet. Wegen der großen Streuung der Meßwerte, ist zusätzlich ein Mittelwert über 5 Punkte eingezeichnet. Im Tieftemperaturbereich ist ein Anstieg der Linienbreite mit zunehmender Temperatur zu beobachten. Dieses Verhalten ähnelt dem von QX / DMP ist aber bei NA / MTHF ausgeprägter. Im Temperaturbereich, in dem die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster aktiv ist, steigt die Linienbreite auf einen Maximumswert von  $98,2 \text{ cm}^{-1}$  an und fällt zu höheren Temperaturen wieder ab. Der Grenzwert zu höheren Temperaturen ist experimentell wegen der verschwindenden Intensität der Phosphoreszenz nicht zu bestimmen. Als  $\sigma_0$  wird wie bei QX / DMP der Wert bei einer Temperatur knapp unterhalb der  $\alpha$ -Relaxation verwendet, dieser beträgt  $\sigma_0 = 91,0 \text{ cm}^{-1}$ . Die Überhöhung von  $\sigma$  ist damit weniger ausgeprägt als für das System QX / MTHF, demonstriert aber dennoch, daß die heterogene Relaxation auch mittels unpolarer Solvataion detektierbar ist.

Wie oben argumentiert ist ein wesentlicher Beitrag permanenter Dipolmomente zur Solvataion im System NA / MTHF ausgeschlossen. Die inhomogene Linienbreite  $\sigma$  kollabiert jedoch nicht, wie dies im dipolaren Szenario der Fall wäre (siehe Gl. 3.4). Entsprechend ist die inhomogene Breite hier auf einen unpolaren Mechanismus zurückzuführen, wobei vermutlich die van der Waals Wechselwirkung eine entscheidende Rolle spielt. Die Breite der Bande ist ähnlich der des Systems QX / DMP, was die Vermutung nahelegt, daß auch dort ein großer Anteil der Breite und damit auch der Solvataion auf einen unpolaren Effekt zurückgeht.

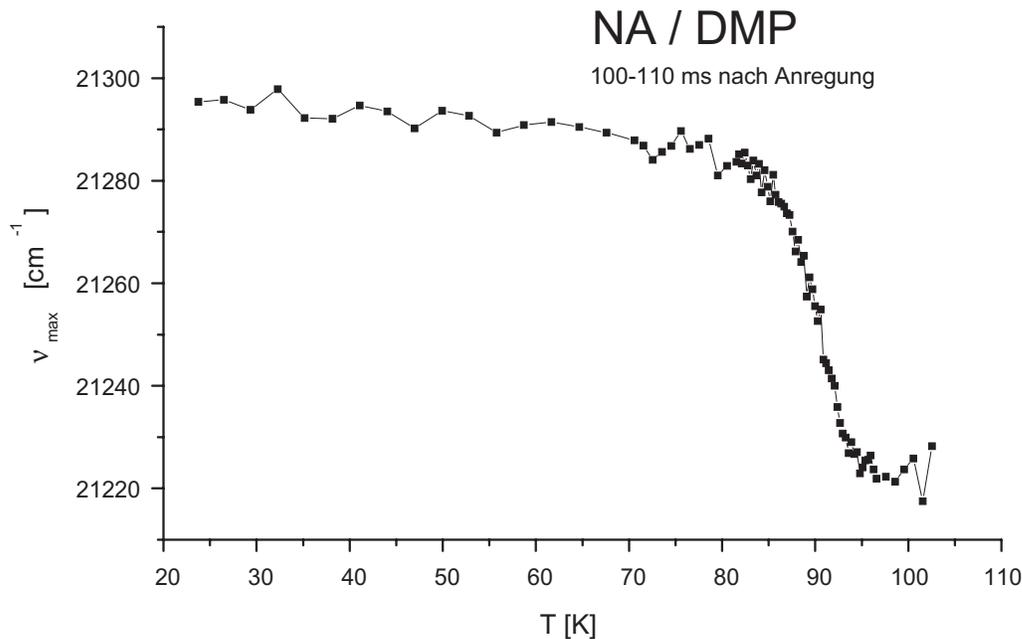


**Abbildung 6.13:** Spektren von NA / DMP bei den Temperaturen 23,7 K und 96,6 K, 100-110 ms nach Anregung.

### 2,3-Dimethylpentan / Naphthalin

Das System NA / DMP entspricht dem Fall der unpolaren Solvataion in einem unpolaren Lösungsmittel ( $\Delta\mu \approx 0$ ,  $\Delta\epsilon \approx 0$ ). Die Tatsache, daß dieses System vollständig unpolar ist, ermöglicht es die restlichen polaren Beiträge in den teilunpolaren Systemen QX / DMP ( $\Delta\epsilon \approx 0$ ) und NA / MTHF ( $\Delta\mu \approx 0$ ) abzuschätzen.

Spektren von NA / DMP für eine tiefe und eine hohe Temperatur, bezogen auf die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster nach Anregung, sind in Abb. 6.13 zu sehen. Die Temperaturabhängigkeit des Stokesshift ist in Abb. 6.14 geplottet. Zu erkennen ist das leichte Absinken der Energie im Tieftemperaturbereich das etwas geringer ist als für QX / DMP. Der Solvationshub der  $\alpha$ -Relaxation folgt, beträgt  $62,0 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit ebenfalls etwas geringer als der von QX / DMP. Das System NA / DMP repräsentiert ein vollständig unpolares System mit  $\Delta\mu \approx 0$  und  $\Delta\epsilon \approx 0$ . Der beobachtete Stokesshift kann damit auf keinerlei dipolaren Mechanismus zurückgeführt werden. Die Tatsache, daß sich der Solvationshub der Systeme QX / DMP und NA / DMP nur marginal voneinander unterscheidet, legt nahe, daß der Solvationsmechanismus für das polare QX in einem unpolaren Lösungsmittel im wesentlichen unpolarer Natur ist. Die absolute Größe des Hubs eignet sich jedoch nicht für einen quantitativen Vergleich, da es keine Notwendigkeit dafür gibt, daß die unpolare Solvationskomponente zwei verschiedener Farbstoffe identisch sein sollte. Es ist dennoch plausibel davon auszugehen, daß dieser Effekt für die strukturell ähnlichen Farbstoffe NA und QX in der



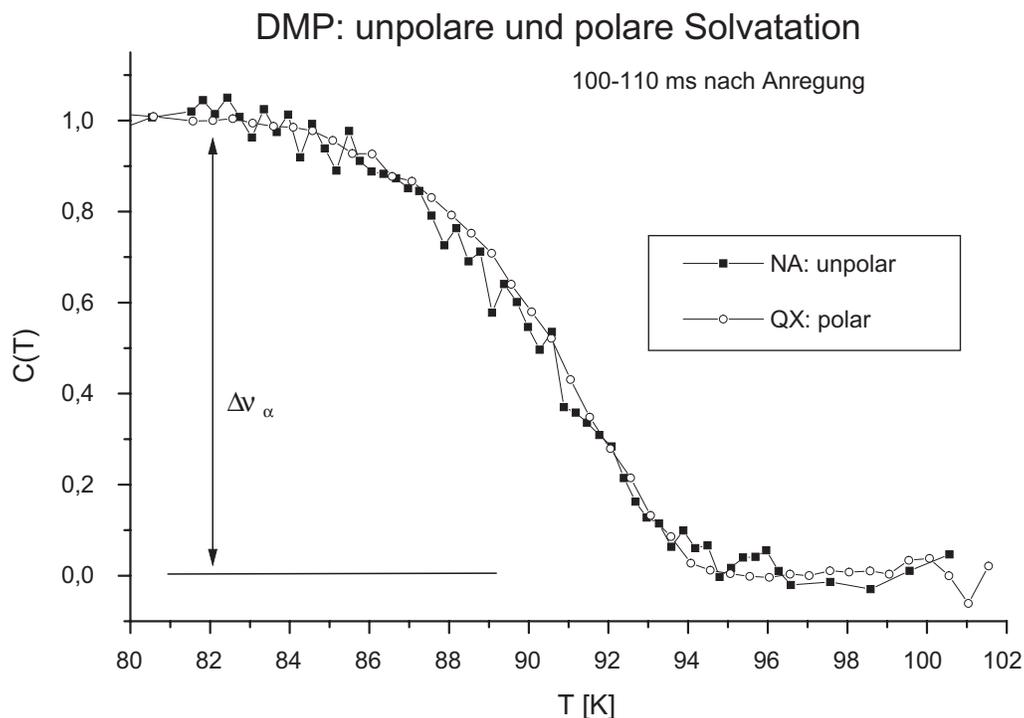
**Abbildung 6.14:** Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage des Bandenmaximums für NA / DMP, 100-110 ms nach Anregung.

gleichen Größenordnung liegen sollte.

Im Vergleich zu NA / MTHF zeigt das System NA / DMP ebenfalls einen leicht geringeren Solvatationshub. Wie oben für NA / MTHF argumentiert, besitzt dieses System möglicherweise eine endliche Komponente des Stokesshifts die auf induzierte Dipolmomente zurückzuführen ist und damit von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Da ein substanzieller Beitrag dieser Art für NA / DMP ausgeschlossen ist, die Größe des Solvatationshubs aber vergleichbar ist, ist anzunehmen, daß auch bei NA / MTHF der größte Anteil des Hubs rein unpolarer Natur ist. Ein quantitativer Vergleich mit dem Ziel einen möglichen Beitrag induzierter Dipolmomente abzuschätzen bietet sich in diesem Fall jedoch nicht an.

In Abb. 6.15 ist für DMP anhand des Stokesshifts im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung ein Vergleich zwischen unpolarer Solvatation mit NA und polarer Solvatation mit QX aufgezeigt. Der Stokesshift wurde jeweils auf den Hub aus der  $\alpha$ -Relaxation normiert. Klar zu erkennen ist, daß es keine Temperaturverschiebung zwischen beiden Kurven gibt, die Form ist ebenso gleichartig.

Dieses Übereinstimmen des Relaxationsverhaltens, zusammen mit der vergleichbaren Größe des Solvatationshubs, legt nahe, daß in beiden Fällen die gleiche Eigenschaft des Systems detektiert wird. Der Fall  $\Delta\mu > 0, \Delta\varepsilon \approx 0$ , in dem sich das Dipolmoment bei Anregung ändert, in einem weitgehend unpolaren Lösungsmittel, ist damit dem Fall  $\Delta\mu \approx 0, \Delta\varepsilon \approx 0$ , in dem sich auch das Dipolmoment des Farbstoffs nicht ändert, sehr ähnlich. Die Gemeinsamkeit kann nur darin bestehen, daß in beiden Fällen polare Mechanismen keine nennenswerte Rolle spielen.



**Abbildung 6.15:** Vergleich zwischen unpolarer Solvatisation mit NA und polarer Solvatisation mit QX in DMP, 100-110 ms nach Anregung.

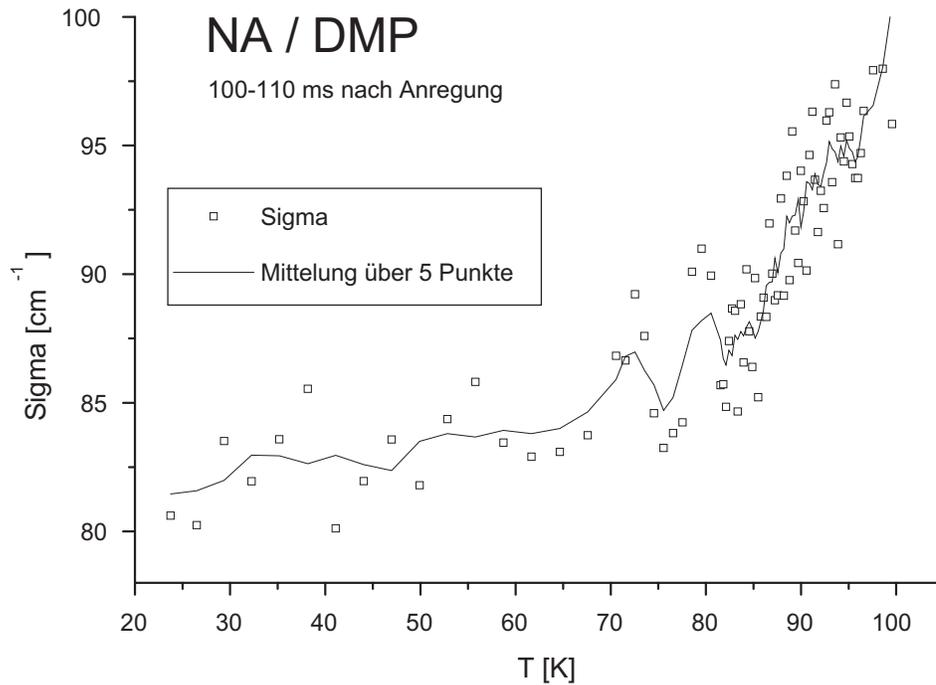
In Abb. 6.16 ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite für NA / DMP geplottet. Wegen der großen Streuung der Meßwerte ist zusätzlich eine über 5 Punkte gemittelte Kurve eingezeichnet. Der Anstieg der Linienbreite im Tieftemperaturbereich ist etwas ausgeprägter als für QX / DMP. Der durch heterogenes Relaxationsverhalten verursachte Anstieg liegt dicht am homogenen Anstieg und ist darin nur als Schulter angedeutet zu erkennen. Eine Trennung ist mit der experimentell realisierten Auflösung nicht möglich.

Eine Übersicht über die unpolare Solvatisation mit Naphthalin ist in Tab. 6.2 zu sehen. Zusammen mit Tab. 6.1 ergibt sich eine Gesamtübersicht zur polaren und un-

NA /	$\nu_0(T_{low})$	$\nu_{\alpha 0}$	$\nu(T_{high})$	$\Delta\nu_{\alpha}$	$\sigma_0$	$\sigma_{max}$
MTHF	21313,5	21300,9	21215,7	85,2	91,0	98,2
DMP	21295,7	21284,6	21222,6	62,0	87,6	-

**Tabelle 6.2:** Unpolare Solvatisation mit NA, alle Werte sind in der Einheit [ $cm^{-1}$ ] angegeben.

polaren Solvatisation. Für polare und unpolare Solvatisation in polaren und unpolaren Lösungsmitteln wurden 4 Fälle betrachtet die repräsentativ sind für die Eckpunkte



**Abbildung 6.16:** Temperaturabhängigkeit der Breite  $\sigma(T)$  des Emissionsprofils von NA / DMP, 100-110 ms nach Anregung.

des Szenarios:

- QX / MTHF:  $\Delta\mu > 0, \Delta\varepsilon > 0$
- QX / DMP:  $\Delta\mu > 0, \Delta\varepsilon \approx 0$
- NA / MTHF:  $\Delta\mu \approx 0, \Delta\varepsilon > 0$
- NA / DMP:  $\Delta\mu \approx 0, \Delta\varepsilon \approx 0$

In Abb. 6.17 wird der Stokesshift der in diesen 4 Fällen beobachtet wird veranschaulicht. Bei der polaren Solvation mit QX existiert ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Solvationshub und der Polarität des Lösungsmittels, was durch die gestrichelte Linie angedeutet ist. Bei der unpolaren Solvation dagegen läßt sich höchstens ein sehr kleiner Einfluß der Polarität des Lösungsmittels feststellen, was durch die horizontale gestrichelte Gerade angedeutet wird. Die Größe des Hubs liegt in den drei Fällen, die mindestens eine unpolare Komponente enthalten, nahezu gleichauf.

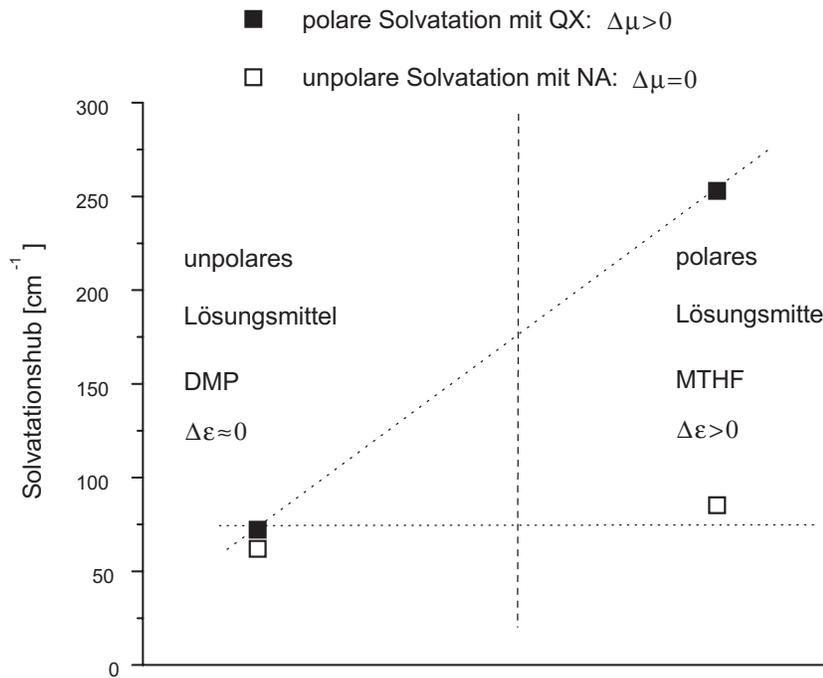
Das System QX / MTHF, das den Fall der polaren Solvation in einem polaren Lösungsmittel repräsentiert, zeigt klar dipolar dominierte Eigenschaften. Dies geht aus dem großen Stokesshift hervor und wird durch die Skalierung der inhomogenen Breite  $\sigma$  mit  $\Delta\nu_{t \rightarrow \infty}$  untermauert.

Die Existenz eines unpolaren Solvationsmechanismus geht aus dem nichtverschwindenden Solvationshub im völlig unpolaren Fall für das System NA / DMP hervor.

Alle möglichen dipolaren Kopplungen zwischen Farbstoff und Matrix sind hierbei minimiert und können damit zu keinem wesentlichen Beitrag führen.

Die beiden Fälle in der eine unpolare Systemkomponente enthalten ist, weisen einen ähnlichen Solvatationshub auf wie er im völlig unpolaren Fall beobachtet wird. Eine mögliche restliche dipolare Wechselwirkung würde in diesen beiden Fällen zu keinem nennenswert größeren Hub führen als er durch einen ausschließlich unpolaren Mechanismus verursacht werden kann. Demnach scheint der dipolare Beitrag in diesen teilunpolaren Systemen eher gering zu sein. Für das System NA / MTHF liegt es dabei wegen  $\Delta\mu \approx 0$  ohnehin nahe, daß es zu keiner größeren dipolaren Kopplung zwischen Farbstoff und Matrix kommen sollte. Für das Systems QX / DMP kann zwar mit einem dipolaren Mechanismus argumentiert werden, aufgrund der Unsicherheiten hinsichtlich der Bestimmung des Funktionswertes der solvent-state-Funktion kann es jedoch als eher fragwürdig gelten andere Mechanismen kategorisch auszuschließen. Die ähnlichen Werte für den Solvatationshub in den drei Systemen, die mindestens eine unpolare Komponente enthalten, legen die Vermutung nahe, daß hier jeweils der gleiche unpolare Mechanismus dominiert. Dies bedeutet dann, daß in diesen Fällen durch die Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung andere Systemeigenschaften abgefragt werden als im Fall der rein dipolaren Solvatation, die Meßmethode sich also qualitativ unterscheidet. Damit kann sich, wie bei unterschiedlichen makroskopischen Meßmethoden, auch die experimentell bestimmte Zeitskala des zugrundeliegenden  $\alpha$ -Relaxationsprozesses unterscheiden. Für die Solvatation in MTHF wird zwischen polarer Solvatation mit QX und unpolarer Solvatation mit NA ein solcher Unterschied im Relaxationsverhalten in der Tat gefunden (siehe Abb. 6.11). Ein solcher Unterschied wäre damit auch zwischen QX und NA im unpolaren DMP zu erwarten, falls sich die dem Solvatationsprozeß zugrundeliegenden Mechanismen unterscheiden. Die sehr gut übereinstimmende Dynamik der beiden Systeme (siehe Abb. 6.15) demonstriert jedoch, daß die Solvatation in beiden Fällen auf die gleiche Systemeigenschaft sensitiv ist. Damit kann die Solvatation in vollständig und teilweise unpolaren Systemen auf den gleichen Ursprung zurückgeführt werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß die dipolare Solvatation stets von einer unpolaren Komponente begleitet wird deren Größe vergleichbar ist mit der im völlig unpolaren Fall, weshalb die unpolare Solvatation eine grundlegendere Eigenschaft darstellt als die rein dipolare Solvatation.

Die inhomogene Breite der Emissionsbande  $\sigma(T)$  untermauert den obigen Befund. Sie weist in den drei Fällen die eine unpolare Komponente enthalten eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf und auch die Absolutwerte sind ähnlich. Im Tieftemperaturbereich bis unterhalb des Einsetzens der  $\alpha$ -Relaxation im Detektionszeitfenster steigt die Breite jeweils leicht an. Die Natur dieses Anstieges kann auf keine dynamischen Relaxationsprozesse in der Matrix zurückgeführt werden und geht einher mit dem leichten Absinken der Emissionsenergien im selben Temperaturbereich, weshalb vermutlich beide Effekte auf eine Dichteänderung zurückzuführen sind. Im Temperaturbereich in



**Abbildung 6.17:** Übersicht über den Stokesshift in den 4 behandelten Fällen. Der x-Achse ist keine Skala zugeordnet, die eingezeichneten Linien dienen der Illustration.

dem der  $\alpha$ -Prozeß aktiv ist, kommt es durch ein heterogenes Relaxationsverhalten der Systeme zu einer Überhöhung der Linienbreite. Je nachdem wie weit der homogene Anstieg der Linienbreite in der Temperatur von dieser Überhöhung getrennt liegt, ist dieser Effekt mehr oder weniger ausgeprägt.

Für MTHF geht die Existenz heterogenen Relaxationsverhaltens bereits aus Messungen mit QX hervor [4]. Daß sich mit NA ebenfalls heterogene Relaxation nachweisen läßt, spricht dafür, daß der zugrundeliegende unpolare Solvationsmechanismus ähnlich lokal wirkt wie die dipolare Solvation, deren Einfluß kaum über die erste Lösungsmittelschale hinausgeht.

Die Existenz einer unpolaren Solvationskomponente kann durch ein Solvationsdynamikexperiment in einem vollständig unpolaren System ( $\Delta\mu \approx 0$ ,  $\Delta\varepsilon \approx 0$ ) zweifelsfrei festgestellt werden. Da in diesem Fall die Orientierung der Matrixmoleküle relativ zu den Farbstoffmolekülen keinen unmittelbaren Einfluß auf das Relaxationsverhalten ausüben kann, beruht dieser unpolare Solvationsprozeß auf einer anderen Bewegungsmode. Naheliegend ist es, daß eine durch optische Anregung geänderte van der Waals Wechselwirkung die radialen Abstandspotentiale zwischen Farbstoff und Matrix modifiziert, was zu einer translatorischen Relaxationsmode führt. Die Reichweite dieser unpolaren Solvation sollte nicht wesentlich von der der dipolaren Solvation abweichen, da ansonsten wegen einer Mittelung über einen zu großen Bereich ein räumlich heterogenes Relaxationsverhalten nicht detektierbar wäre.

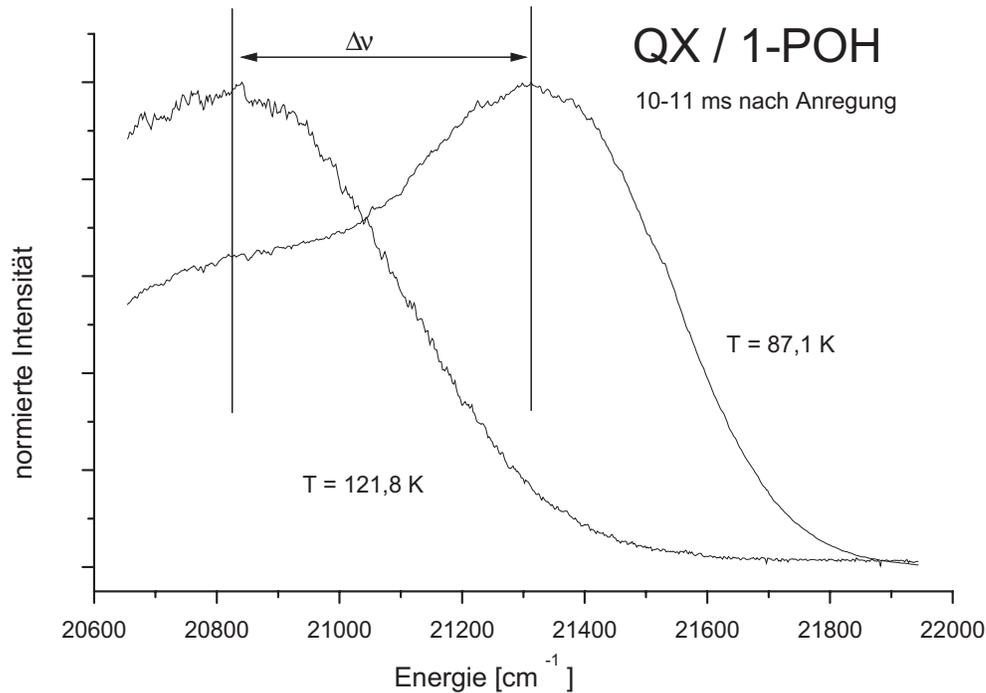
## 6.2 Mechanische Relaxation mit Naphthalin

Im letzten Abschnitt wurde demonstriert, daß beim Solvatationsprozeß zusätzlich zur polaren Komponente, die die Reorientierungsdynamik der Matrixmoleküle widerspiegelt, auch eine unpolare Komponente existiert, die zu einem substanziellen Solvatationshub führen kann. Es kann davon ausgegangen werden, daß diese Komponente auch bei Systemen, deren Solvatation im wesentlichen dipolarer Natur ist, einen ähnlich großen absoluten Beitrag zum Solvatationshub liefert wie in völlig unpolaren Systemen.

Um zu einem besseren Verständnis der lokalen dynamischen Prozesse, die mit der Solvatationsdynamik abgefragt werden, zu gelangen, wäre es wünschenswert die polaren von den unpolaren Komponenten zu trennen. Insbesondere wäre es dazu notwendig ein Verständnis von dem Mechanismus der unpolaren Solvatationskomponente zu entwickeln. Der Versuch einer Trennung der beiden Solvatationskomponenten innerhalb eines Systems ist jedoch mit prinzipiellen Schwierigkeiten verbunden. Beide Komponenten sind nämlich an die Dynamik der Matrix gekoppelt, die durch den Strukturrelaxationsprozeß des Glasbildners modelliert wird. Die Komponenten folgen daher gleichen Gesetzmäßigkeiten. Die mittleren Relaxationszeiten für molekulare Reorientierungen der dipolaren Solvatationskomponente, entsprechend einer dielektrischen Relaxation, und der unpolaren eher translatorischen Relaxationsmode, dürften sich von daher im allgemeinen kaum unterscheiden. So liegen auch die Relaxationszeiten aus dielektrischen Experimenten mit denen aus mechanischen Experimenten, die der eigentlichen Strukturrelaxation entsprechen, meist nahezu gleichauf [143]. Dieser Umstand macht es schwer mit einer Technik die auf beide Eigenschaften gleichzeitig sensitiv ist eine der beiden Komponenten getrennt aufzulösen.

Eine translatorische Bewegungsmode, wie sie mit der unpolaren Solvatation verbunden sein sollte, entspricht am ehesten einem mechanischen Experiment. So besteht ein Ansatz eine Trennung der Solvatationskomponenten zu bewerkstelligen darin, eine geeignete Substanz zu suchen, bei der eine große Diskrepanz zwischen mechanischen und dielektrischen Relaxationszeiten besteht. Kann bei einer solchen Substanz eine ebenso große Trennung der beiden Solvatationskomponenten festgestellt werden, so ist gleichfalls die Verwandtschaft der unpolaren Solvatation mit einer mechanischen Relaxation aufgezeigt.

Anomalien bezüglich des Unterschieds zwischen dielektrischen und mechanischen Relaxationszeiten sind bei linearen Alkoholen anzutreffen, bei denen diese oft auf stark voneinander getrennten Zeitskalen liegen. Ein glasbildender Vertreter der linearen Alkohole, für den in [142] auch eine große Trennung zwischen dielektrischer und mechanischer Relaxation gefunden wird, ist 1-Propanol. Diese Substanz ist damit ein idealer Kandidat eine entsprechende Trennung in einem Solvatationsdynamikexperiment zu realisieren und somit zu testen, ob die unpolare Solvatationskomponente mechanischen



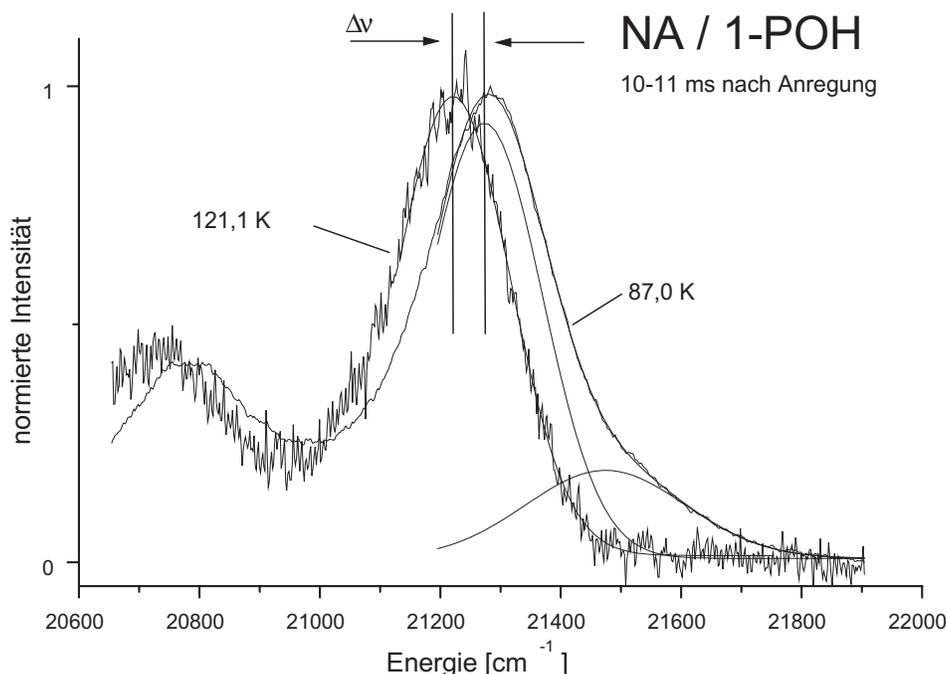
**Abbildung 6.18:** Spektren von QX / 1-Propanol bei 87,1 K und 121,8 K, im Zeitfenster von 10-11 ms nach Anregung.

Ursprungs ist [141].

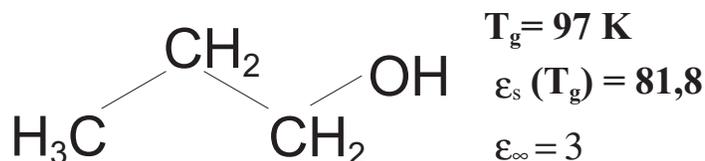
### 6.2.1 Messungen an 1-Propanol

Der Glasbildner 1-Propanol (1-POH) erfüllt gut die Eignungskriterien für die Solvationsdynamikmessungen, nämlich Transparenz bei 308 nm, geringe Neigung zu photochemischen Umwandlungen und gute glasbildende Eigenschaften. Verwendet wurde die Substanz in der Qualität 99%+ ohne weitere Reinigung.

In Abb. 6.18 sind Spektren von Chinoxalin in 1-Propanol (1-POH) für eine tiefe und eine hohe Temperatur, bezogen auf die Dynamik des  $\alpha$ -Prozesses im Detektionszeitfenster, geplottet. Diese sind repräsentativ für das System vor und nach vollständiger Relaxation. Im Vergleich dazu sind Spektren von Naphthalin in 1-POH in Abb. 6.19 zu sehen. Die Temperaturen sind nahezu gleich und repräsentieren auch hier das System vor und nach vollständiger Relaxation, das Belichtungszeitfenster der Kamera beträgt 10-11 ms nach Anregung. Bei NA / 1-POH setzt sich das Spektrum bei Temperaturen unterhalb des Einsetzens des Solvationsprozesses aus zwei Gauß-förmigen Banden zusammen, die beide zusätzlich zum gesamten Spektrum in Abb. 6.19 mit eingezeichnet sind. Zur Auswertung wurden nur die Fitergebnisse der niederenergetischen Bande herangezogen, die den Hauptbeitrag liefert und deren Ausgangswert von  $\nu_{\alpha 0} = 21273,9 \text{ cm}^{-1}$ , von dem die  $\alpha$ -Relaxation startet, nahe am Gasphasenwert der Emission von Naphthalin von  $21300 \text{ cm}^{-1}$  [144] liegt. Die hochenergetische Bande, die



**Abbildung 6.19:** Spektren von NA / 1-Propanol bei 87,0 K und 121,1 K, im Zeitfenster von 10-11 ms nach Anregung. Bei der tieferen Temperatur ist die Zusammensetzung des Emissionsprofils aus 2 Gauß-förmigen Banden mit eingezeichnet. Der hochenergetische Beitrag verschwindet beim Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation.

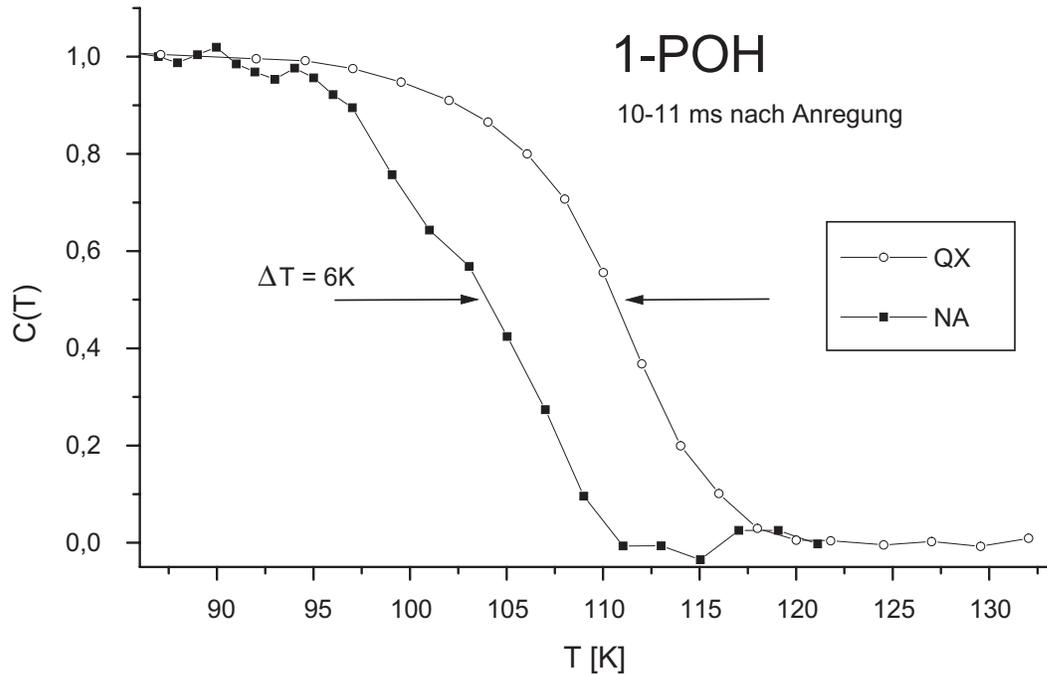


**Abbildung 6.20:** Strukturformel von 1-Propanol.

als Schulter in Abb. 6.19 bei der tieferen Temperatur zu sehen ist, liegt  $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$  höher als der Gasphasenwert. Diese Bande ist vermutlich auf eine spezifische Einbaulage des Farbstoffs in die Matrix zurückzuführen, die gegenüber dem angeregten Zustand energetisch besonders ungünstig ist. Beim Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation zerfällt diese energetisch ungünstige Konfiguration besonders rasch und die Bande verschwindet schnell, weshalb diese hier nicht berücksichtigt wird.

Die Strukturformel von 1-Propanol wird in Abb. 6.20 gezeigt, der hohe Wert von  $\varepsilon_s(T_g) = 81,8$  führt zusammen mit dem polaren Farbstoff QX zu einem großen Solvationshub von  $\Delta\nu_\alpha = 493,7 \text{ cm}^{-1}$ . Der Ausgangswert der mittleren Emissionsenergie vor dem Einsetzen der Relaxation von  $\nu_{\alpha 0} = 21317,3 \text{ cm}^{-1}$  und der Wert für die Breite der inhomogenen Breite des Emissionsprofils von  $\sigma_0 = 207,3 \text{ cm}^{-1}$  bestätigen den stark dipolaren Charakter der Substanz.

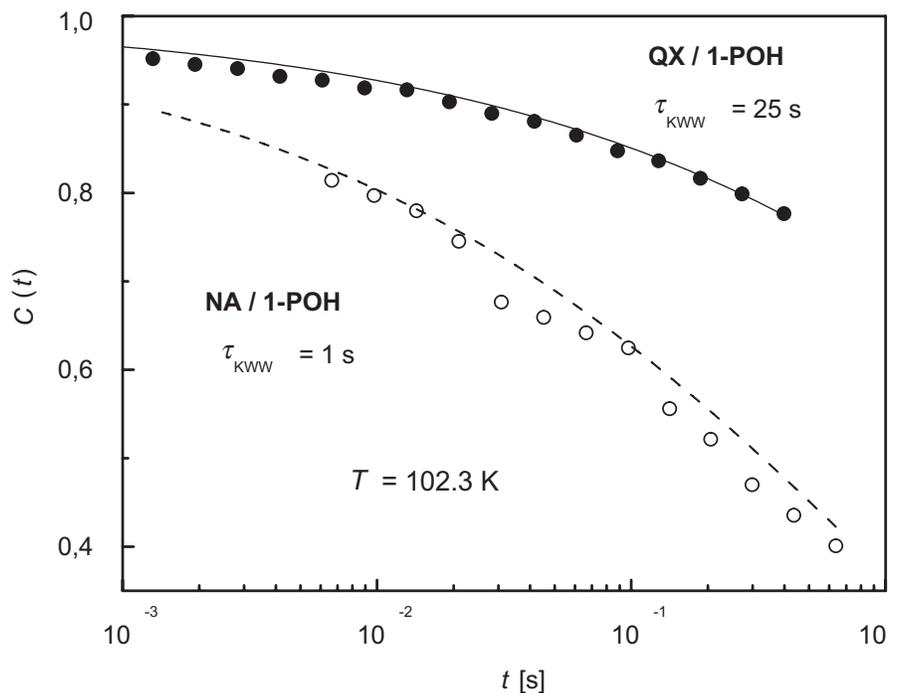
Für NA / 1-POH ist dagegen nur ein geringer unpolarer Solvationshub, der  $\Delta\nu_\alpha =$



**Abbildung 6.21:** Temperaturabhängigkeit des Stokesshift der Emissionsbande im Zeitfenster 10-11 ms nach Anregung für die Systeme NA / 1-POH und QX / 1-POH im Vergleich. Der Solvationshub der dem  $\alpha$ -Prozess folgt ist auf 1 normiert.

$52,6 \text{ cm}^{-1}$  beträgt, zu erkennen. Die Linienbreite von  $\sigma_0 = 90,8 \text{ cm}^{-1}$  ist vergleichbar mit der anderer Substanzen, gemessen mit unpolare Solvataion mit NA.

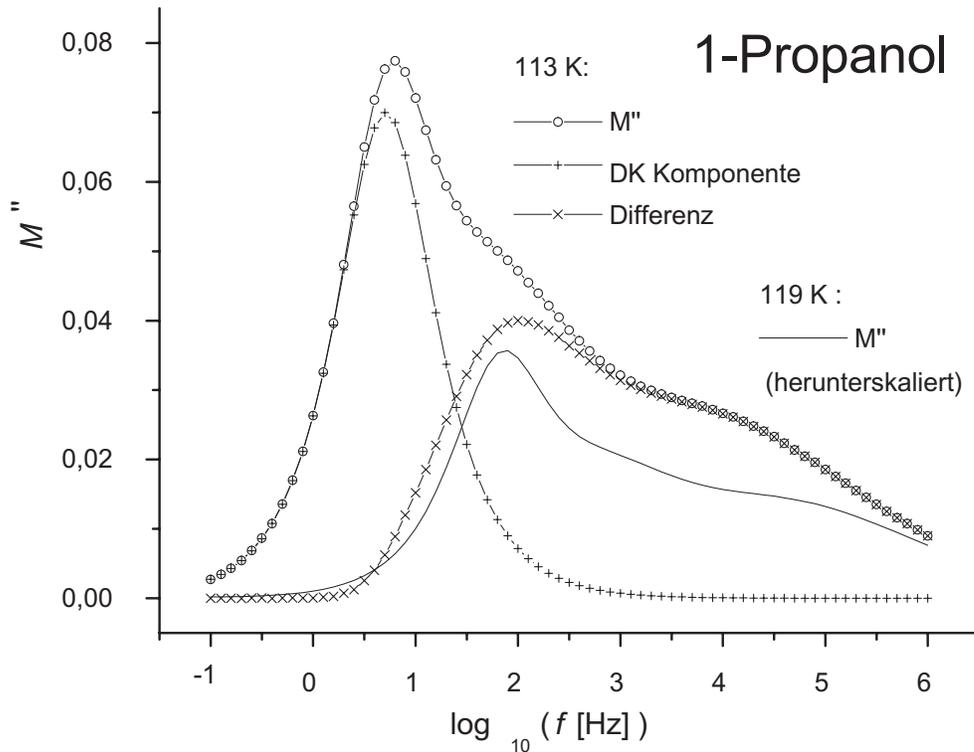
In Abb. 6.21 ist die Temperaturabhängigkeit des mittleren Stokesshift für die Systeme QX / 1-POH und NA / 1-POH im direkten Vergleich gezeigt. Das Zeitintervall nach Anregung beträgt 10-11 ms, die Werte sind jeweils auf den Solvationshub der der  $\alpha$ -Relaxation folgt normiert. Deutlich zu sehen ist die Temperaturverschiebung zwischen den beiden Kurven die ganze 6 K ausmacht, wobei die unpolare Solvataion mit NA ( $\Delta\mu \approx 0$ ) bei tieferen Temperaturen abläuft, also schneller ist als die polare Solvataion mit QX ( $\Delta\mu > 0$ ). Dies gibt einen deutlichen Hinweis darauf, daß die beiden Farbstoffe auf unterschiedliche Eigenschaften des Systems sensitiv sind, wobei der dipolare Charakter des Systems QX / 1-POH eine Ankopplung der Stokesshiftdynamik an dielektrische Eigenschaften sicherstellt. In Abb. 6.22 ist die explizite Dynamik für beide Farbstoff-Matrix-Systeme in Form einer Stokesshiftkorrelationsfunktion  $C(t)$  im Vergleich bei einer festen Temperatur von  $T = 102,3 \text{ K}$  geplottet. Mit eingezeichnet sind die Fitkurven vom KWW-Typ die anzeigen, daß auch die qualitative Änderung der Dynamik gleichartig ist. Das  $\tau_{KWW}$  der beiden Kurven liegt um einen Faktor 25 auseinander. Die schnellere Dynamik zeigt dabei das System NA / 1-POH, was die temperaturabhängige Messung (Abb. 6.21) zu einer festen Zeit nach Anregung, in der die Dynamik implizit durch die Temperaturdifferenz gegeben ist, bestätigt.



**Abbildung 6.22:** Zeitabhängigkeit der Solvation für QX / 1-POH und NA / 1-POH bei der Temperatur 102,3 K im Vergleich.

## 6.2.2 Diskussion

Durch die temperatur- und die zeitabhängige Messung wird eindrucksvoll bestätigt, daß die Relaxationsprozesse, die mit den beiden Farbstoffen NA und QX in 1-POH detektiert werden, dynamisch deutlich voneinander getrennt sind. Die dipolare Solvation des Systems QX / 1-POH ist wegen  $\Delta\mu > 0, \Delta\varepsilon \gg 0$  im Wesentlichen eine Abbildung der dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels. Der Solvationshub des Systems NA / 1-POH  $\Delta\mu \approx 0, \Delta\varepsilon \gg 0$  ist sogar geringer als der des vollständig unpolaren System NA / DMP (siehe Tab. 6.1 S. 67), was einen endlichen dipolaren Beitrag bei NA / 1-POH ausschließt. Um den unpolaren Solvationsmechanismus von NA / 1-POH eindeutig mit einer mechanischen Relaxation identifizieren zu können, muß der hier gefundene Unterschied in der Dynamik mit dem Unterschied der zwischen dielektrischer und mechanischer Relaxation in [142] gefunden wird, vergleichbar sein. Im Vergleichsexperiment aus [142] wurde an 1-POH mittels dielektrischer Spektroskopie und simultan dazu mit Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) gemessen. Für den anstehenden Vergleich der dielektrischen Daten mit denen aus der Solvationsdynamik, ist es notwendig die geeignete dielektrische Größe zu betrachten um vergleichbare Zeitskalen zu erhalten. Die übliche Meßmethode für die dielektrische Spektroskopie besteht darin das Feld vorzugeben und den Strom der mit der Polarisation des Mediums verbunden ist zu messen, was einer Retardation entspricht mit zugehöriger dielektrischer Retardationszeit  $\tau_D$ . Bei der polaren Solvationsdynamik



**Abbildung 6.23:** Imaginärteil  $M''$  des dielektrischen Moduls für 1-POH bei der Temperatur 113 K. Eingezeichnet ist die dielektrische Komponente und die Differenz zur gesamten Kurve  $M''$ . Zusätzlich ist zum Vergleich der Temperaturverschiebung eine herunterskalierte Kurve von  $M''$  bei 119 K mit eingezeichnet.

wird als Störung das Dipolmoment des angeregten Zustandes eines Farbstoffmoleküls verwendet, dessen Ladungsverteilung unabhängig von der Reorientierungsdynamik der Matrixmoleküle ist. Dieser Fall entspricht damit dem einer Polarisation unter konstanten Ladungsbedingungen und mißt deshalb eine Relaxation. In der dielektrischen Spektroskopie ist die entsprechende Größe die bei dieser Meßvorschrift erhalten wird der dielektrische Modul  $M(t)$ , der von daher am geeignetsten ist um mit dem Stokesshift  $C(t)$  der Solvationsdynamik verglichen zu werden [132]. Die dem Modul zugehörige longitudinale Zeitkonstante  $\tau_L$  [109] hängt für Debye-Systeme mit der Retardationszeit gemäß  $\tau_L = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_S} \tau_D$  zusammen.

Die Daten aus [142] liegen ursprünglich in Form von  $\epsilon^*(\omega)$  vor und wurden hier gemäß der Beziehung  $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = 1/\epsilon^*(\omega)$  umgewandelt. In Abb. 6.23 ist der Imaginärteil des dielektrischen Moduls  $M''(\omega)$  gegen  $\log_{10}(f/Hz)$  für 1-POH für die Temperatur 113 K geplottet. Zusätzlich ist  $M''(\omega)$  bei der Temperatur 119 K in der Amplitude herunterskaliert mit eingezeichnet um die Temperaturverschiebung zu veranschaulichen. Der stärkste dielektrische Verlustpeak bei 113 K ist Debye-förmig und liegt bei  $\log_{10}(f/Hz) = 0,70$ , dieser ist in Abb. 6.23 getrennt mit eingezeichnet und zusätzlich dazu die Differenz zur Gesamtkurve. Auf der Hochfrequenzseite des Profils

ergibt sich ein Peak bei  $\log_{10}(f/Hz) = 2,03$ , der in der Differenzkurve als Hauptbeitrag zu erkennen ist und ein Hochfrequenzflügel der auf den  $\beta$ -Prozeß zurückzuführen ist, welcher hier nicht berücksichtigt wird.

Der entscheidende Punkt besteht darin, daß in [142] mittels simultan zur dielektrischen Spektroskopie an der gleichen Probe durchgeführten Photonen-Korrelations-Spektroskopie gezeigt wurde, daß nicht der niederfrequente Hauptbeitrag zum dielektrischen Verlust, sondern der hochfrequente Peak auf die Strukturrelaxation zurückzuführen ist. Bei 113 K liegt die Relaxationszeit des dielektrischen Hauptprozesses bei  $\tau_L = 31,8 \text{ ms}$  und die Relaxationszeit der Strukturrelaxation, die die mechanischen Eigenschaften des Systems anzeigt, bei  $\tau_S = 1,5 \text{ ms}$ . Dieser Faktor von 21,4 zwischen dielektrischer und mechanischer Relaxation bei 1-POH bleibt dabei über einen größeren Temperaturbereich, in dem sich  $\tau_S$  von  $10^2$  bis  $10^{-6} \text{ s}$  ändert, erhalten.

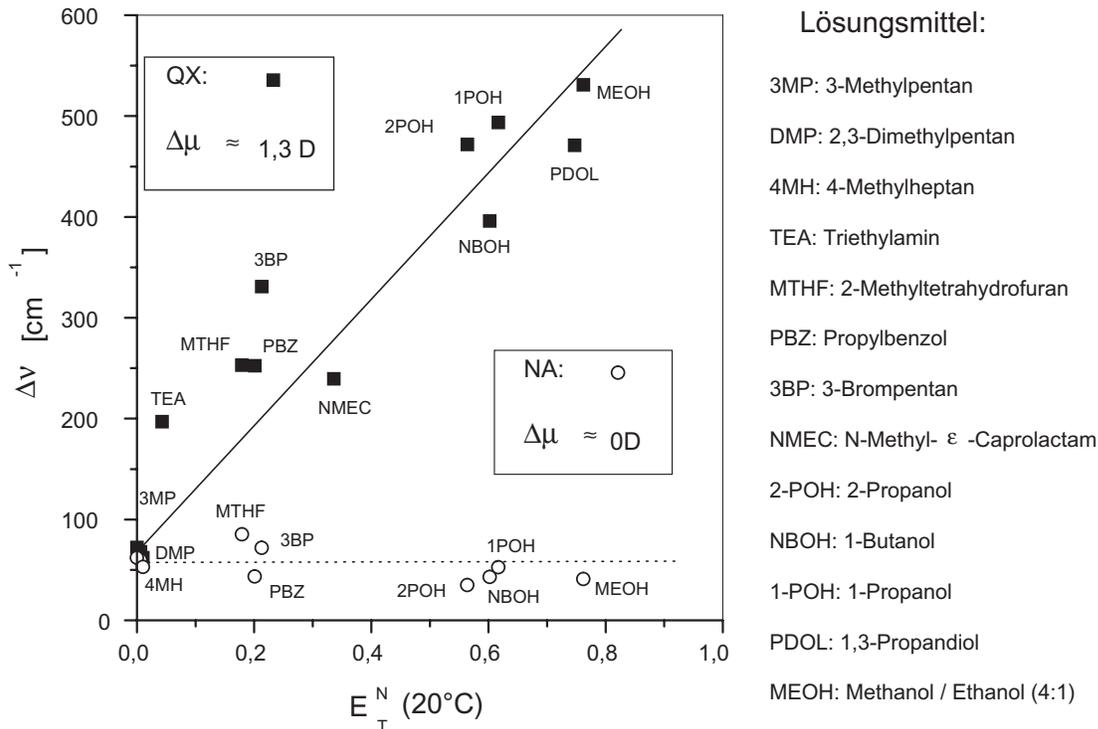
Um diese unterschiedliche Dynamik von Dielektrik und Mechanik auf eine Temperaturverschiebung abzubilden, kann die Kurve für  $M''$  bei 119 K, die zur besseren Vergleichbarkeit auf eine Amplitude vergleichbar zum mechanischen Beitrag bei 113 K herunterskaliert wurde, herangezogen werden. Zu sehen ist, daß bei 119 K der dielektrische Hauptbeitrag auf der Frequenz zum liegen kommt, auf der der mechanische Beitrag bei 113 K liegt, woraus eine Temperaturverschiebung von 6 K zwischen beiden Beiträgen hervorgeht.

Dies stellt eine eindeutige Trennung in Dynamik und Temperatur von dielektrischer und mechanischer Relaxation in 1-POH durch unabhängige Meßmethoden dar, was einen präzisen Vergleich mit der Solvationsdynamik ermöglicht.

Das Ergebnis, daß die mechanische Relaxation über einen größeren Temperaturbereich um einen Faktor 21,4 schneller ist als die dielektrische Relaxation, stimmt sehr gut überein mit dem Faktor 25 der zwischen unpolarer Solvataion des Systems NA / 1-POH und polarer Solvataion von QX / 1-POH gefunden wird. Ebenso reproduzieren sich die Temperaturverschiebungen von jeweils 6 K zwischen Mechanik und Dielektrik und aus der Solvationsdynamik zwischen NA und QX sehr gut. Es ist damit möglich die, gegenüber der dipolaren Solvataion von QX / 1-POH schnellere, unpolare Solvataion von NA / 1-POH eindeutig zu identifizieren. Da die dipolare Dynamik des Systems QX / 1-POH die dielektrische Relaxation mißt, ist der Schluß zwingend, daß der Solvationsprozeß, den das System NA / 1-POH zeigt, ausschließlich der mechanischen Komponente der Relaxation folgt. Ein nennenswerter Beitrag aus einer polaren Komponente, der sich sowohl in der Amplitude des Solvationshubs niederschlagen würde, als auch in der Temperaturabhängigkeit als zweite Stufe erscheinen würde, ist dabei nicht zu erkennen.

Dies bedeutet, daß die Solvationsdynamik von NA in 1-POH ein mikroskopisches mechanisches Experiment darstellt, bei dem die Relaxation im Spannungsfeld einzelner Moleküle detektiert wird.

Das Ergebnis, daß Naphthalin in 1-POH rein mechanische Relaxation mißt, legt na-



**Abbildung 6.24:** Solvationshub von QX und NA im Vergleich für verschiedene Lösungsmittel gegen eine normierte empirische Polaritätsskala eines Betain-Farbstoffes  $E_T^N(20\text{ }^\circ\text{C})$ .

he, daß auch in anderen Lösungsmitteln der Solvationshub von NA auf eine rein mechanische Solvation zurückzuführen ist, zumal ein Einfluß der starken Polarität des Lösungsmittels 1-POH ( $\Delta\varepsilon \gg 0$ ) nicht zu erkennen ist. Auch für MTHF ist eine Trennung in der Dynamik zwischen Messungen mit NA und QX festzustellen. Für MTHF wurde bereits argumentiert (siehe S. 71) daß dies darauf zurückzuführen ist, daß NA und QX auf unterschiedliche Systemeigenschaften sensitiv sind. Zusammen mit der Identifikation der unpolaren Solvation des Systems NA / 1-POH mit einer mechanischen Relaxation ist es auch bei MTHF möglich den Mechanismus der unpolaren Solvation von NA darauf zurückzuführen.

Um den Anspruch zu unterstreichen, daß die Solvation von NA in allen Lösungsmitteln rein mechanischer Natur und damit wirklich in keiner Weise systematisch von der Polarität des Lösungsmittels abhängt, ist es hilfreich einen systematischen Vergleich des Solvationshubs von NA in möglichst vielen Lösungsmitteln mit deren Polarität durchzuführen. Ein solcher Vergleich ist für verschiedene Substanzen in Abb. 6.24 für QX und NA dargestellt. Die Daten dazu stammen zum einen Teil aus [129] [134], und wurden zum anderen Teil ergänzt oder aktualisiert durch Daten die im Rahmen dieser Arbeit erfaßt wurden. Die Polarität die in Abb. 6.24 als x-Achse aufgetragen ist, stellt dabei eine empirische Größe dar. Die Skala  $E_T^N(20\text{ }^\circ\text{C})$  nach Reichardt bezieht

sich dabei auf das Solvatationsvermögen eines Betain-Farbstoffes bei Raumtemperatur. Für eine Vielzahl von Lösungsmitteln<sup>1</sup> ist der Wert in [105] tabelliert. Auf dieser Skala repräsentiert  $E_T^N = 0$  ein völlig unpolares Lösungsmittel,  $E_T^N = 1$  ist auf das Solvatationsvermögen von  $H_2O$  normiert.

Zu sehen ist, daß sich für die unpolare Solvatation mit NA kein systematischer Zusammenhang mit der Polarität ergibt, wohingegen der Solvatationshub von QX grob mit der Polarität des Lösungsmittels skaliert. Bei unpolaren Lösungsmitteln ergibt sich in beiden Fällen für polare und unpolare Solvatation mit QX und NA ein ähnlicher Hub. Für die Korrelation im dipolaren Fall ist von vornherein zu erwarten, daß diese eher mäßig ausfällt, da bei der Temperatur auf der die Polaritätsskala basiert im Spektrum die Vibronen nicht getrennt werden können und über deren gesamte Struktur gemittelt wird. Hier dagegen wird nur der scharf definierte 0-0-Übergang der Phosphoreszenz verwendet, der ein viel genaueres Maß liefert. Unter diesem Aspekt stellt der hier gezeigte systematische Zusammenhang beider Größen einen guten Beleg für den dipolaren Mechanismus der Solvatation mit QX dar.

Das Fehlen einer Systematik für die unpolare Solvatation mit NA bezüglich der Polarität führt zwingend zu dem Schluß, daß es bei der unpolaren Solvatation keine nennenswerten polaren Beiträge geben kann. Dies gilt nicht nur für permanente Dipolmomente sondern auch für möglicherweise in den Farbstoff induzierte Dipolmomente, da deren Größe von der lokalen Feldstärke und damit von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Es kann damit als gesichert gelten, daß der Solvatationsprozeß von NA universell in allen Lösungsmitteln allein die mechanische Komponente der Relaxation wiedergibt. Ermöglicht wird diese exklusiv mechanische Sensitivität dadurch, daß sich das Dipolmoment des Farbstoffs bei Anregung nicht nennenswert ändert ( $\Delta\mu \approx 0$ ), weshalb dieser von einer Orientierungsdynamik der benachbarten Matrixmoleküle, die dielektrische Eigenschaften des Systems wiedergibt, entkoppelt ist.

Im Fall von QX weist die Korrelation des Solvatationshubs mit der Polarität des Lösungsmittels auf einen verbleibenden Offset bei verschwindender Polarität hin und auch die Substanzen mit marginaler Polarität selbst besitzen einen substanziellen Solvatationshub. Dies gibt einen Hinweis darauf, daß auch im Fall von QX eine mechanische Komponente einfließt. Wegen der fehlenden Systematik des mechanischen Solvatationshubs von NA bezüglich der Polarität des Lösungsmittels, ist anzunehmen, daß ein mechanischer Anteil am Solvatationshub bei QX ebenfalls unabhängig von der Lösungsmittelpolarität ist. Dieser sollte daher stets ähnlich dem Offset für verschwindende Polarität sein. Die ähnliche Größe dieses Offsets bei QX zum mittleren Solvatationshub von NA dürfte dabei eher zufälliger Natur sein bzw. geht diese auf die ähnliche chemische Struktur der beiden Farbstoffe zurück. Die Folgerung ist, daß bei sehr unpolaren Substanzen der mechanische Einfluß für QX dominieren kann, wohin-

---

<sup>1</sup>Der Wert für Propylbenzol (PBZ) ist nicht enthalten, statt dessen wurde hier der Wert für Ethylbenzol verwendet.

gegen bei den polarsten gemessenen Substanzen der Anteil auf etwa 10...20% des Gesamthubs absinkt.

Die Änderung des Dipolmoments von QX von  $\Delta\mu = 1,3 D$  ist verglichen mit fluoreszenten Farbstoffen, deren Dipolmoment sich teilweise um 5...20  $D$  ändert [105], relativ klein, so daß bei diesen Farbstoffen der mechanische Anteil unter Umständen gegenüber dem dipolaren Beitrag vernachlässigt werden kann. Andererseits treten derart große Ladungsumverteilungen nur bei komplexen fluoreszenten Farbstoffmolekülen auf, bei denen im allgemeinen auch die Änderung der Polarisierbarkeit durch optische Anregung groß ist. Bei solchen Farbstoffen ist eine mechanische Komponente kaum getrennt zugänglich und um eine dielektrische Solvationskomponente auszuschließen ist es nicht ausreichend zu argumentieren, daß die Polarität des Lösungsmittels gering und damit zu vernachlässigen sei, wie in [145] für Dimethyl-s-Tetrazin in Butylbenzol argumentiert wurde. Ein bestehender Vergleich [143] zwischen dielektrischen Daten und der Viskosität zeigt, daß Butylbenzol schwach polar ist und, daß die dielektrische Relaxationszeit  $\tau_D$  und die mechanische Scherrelaxationszeit  $\tau_S$  über einen großen Temperaturbereich eng zusammenliegen. Fernerhin ist in der vorliegenden Studie die Substanz Propylbenzol (PBZ), die Butylbenzol sehr ähnlich ist aber noch brauchbare glasbildende Eigenschaften besitzt, mit QX und NA gemessen worden (siehe Abschnitt 6.4.3). Der Solvationshub der Systeme QX / PBZ und NA / PBZ ist in Abb. 6.24 mit eingezeichnet und dokumentiert klar den Unterschied zwischen polarer und unpolarer Solvation, der auf die endliche Polarität der Substanz zurückzuführen ist. Dipolare Beiträge zur Solvation können nur dadurch zuverlässig ausgeschlossen werden, in dem ein Farbstoff verwendet wird, der auf dipolare Dynamik nicht sensitiv ist, wie es hier für NA mit  $\Delta\mu \approx 0$  der Fall ist.

Die mit dem dipolaren Solvationsprozeß verbundene Bewegungsmode ist eine Reorientierung der umgebenden Matrixmoleküle. Alle anderen Mechanismen, die möglicherweise auch zu einer Reorientierung beitragen könnten, würden damit durch die im Molekülkoordinatensystem festen permanenten Dipolmomente auf die spektrale Charakteristik der Farbstoffsonden übertragen werden und wären daher in der dipolaren Solvationskomponente mit enthalten. Da in einem Kugelkoordinatensystem durch Angabe eines Aufpunktes und der Orientierungswinkel (eine starre Struktur vorausgesetzt) die Koordinaten eines Moleküls vollständig charakterisiert sind, ist die zu den Orientierungsfreiheitsgraden einzige unabhängige Größe der Aufpunkt selbst. Auf das Farbstoff-Matrix-System übertragen ist dies die Abstandskoordinate zwischen Farbstoff und den einzelnen Matrixmolekülen. Da die mechanische Solvation von der Orientierung der Matrixmoleküle unabhängig ist, kann einzig eine translatorische Bewegung zu der beobachteten Relaxation beitragen.

Eine Änderung des intermolekularen Abstandes durch eine translatorische Relaxationsmode im Solvationsprozeß muß durch eine Potentialänderung zwischen Farbstoff und Matrixmolekülen bei optischer Anregung initiiert werden. Die einfachste Annahme

ist die eines 3-parametrischen Lennard-Jones-Potentials gemäß

$$v(r) = \kappa \left[ \left( \frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_6}{r} \right)^6 \right] \quad (6.1)$$

welches für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn im allgemeinen herangezogen wird. Um Zugang zu den Parametern  $\kappa$ ,  $\sigma_{12}$  und  $\sigma_6$ , welche durch den optischen Übergang geändert werden, zu erhalten, sind jedoch zusätzliche Annahmen nötig.

Bei optischer Anregung werden die Parameter in unbekannter Weise geändert, als einziges ist sicher, daß zur Zeit  $t = 0$  nach Anregung der intermolekulare Abstand erhalten bleibt. Die Moleküle reagieren auf das geänderte radiale Potential durch eine Änderung des Abstandes  $r$ , bis diesbezüglich ein energetisches Gleichgewicht etabliert wird, bzw. bis der Übergang in den elektronischen Grundzustand erfolgt. In welcher Art der Abstand dabei variiert ist nicht offensichtlich. Im allgemeinen wird ein Farbstoffmolekül durch Anregung größer, damit ist jedoch nicht unmittelbar gegeben, daß der Hohlraum den es im Lösungsmittel einnimmt ebenfalls größer wird. Dagegen arbeitet, daß im angeregten Zustand die Polarisierbarkeit des Farbstoffs im allgemeinen größer wird als im Grundzustand. Dies modifiziert die van der Waals Wechselwirkung, die vom Produkt der Polarisierbarkeiten des Farbstoffs und der Matrix abhängt. Dadurch sollte bei optischer Anregung auch der Einfluß der attraktiven Wechselwirkung zunehmen, was mit der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen konkurriert. Diese Gleichgewichtseinstellung zwischen repulsivem und attraktivem Term, die die translatorische Relaxationskomponente steuert, läßt sich zwar in geänderten Potentialparametern ausdrücken, doch sind diese Parameter selbst durch ein Solvatationsdynamikexperiment nicht zugänglich. Somit kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob sich bei der mechanischen Solvatation der intermolekulare Abstand zwischen Farbstoff und benachbarten Matrixmolekülen vergrößert oder verringert. Für Kontinuumsmodelle der mechanischen Solvatation [146] [147], die eine lineare Antwort des Mediums als Voraussetzung verwenden, spielt die Bewegungsrichtung selbst ohnehin keine Rolle.

Das Energieschema eines translatorischen, mechanischen Solvatationsprozesses ist in Abb. 6.25 veranschaulicht. Aus dem Gleichgewichtsabstand des Grundzustands erfolgt die Anregung in einen Ungleichgewichtsabstand des angeregten Zustandes. Die Solvatationskoordinate verläuft entlang der Abstandscoordinate in Richtung des energetischen Minimums des angeregten Zustandes. Durch die Emission gelangt das System in einen Nichtgleichgewichtsabstand des elektronischen Grundzustandes. Die Energie des emittierten Photons beinhaltet die Information über die lokale Relaxation.

In Starkeffektuntersuchungen an spektralen Löchern in Tieftemperaturgläsern [140] wurde gefunden, daß die Absorptionsenergien innerhalb einer Bande von den van der Waals Wechselwirkungen dominiert werden. Gezeigt wurde dies indem eine Korrelation zwischen der Polarisierbarkeit des Farbstoffes in einem äußeren Feld mit der Absorptionsenergie innerhalb der Bande nachgewiesen wurde, was anzeigt, daß größere van

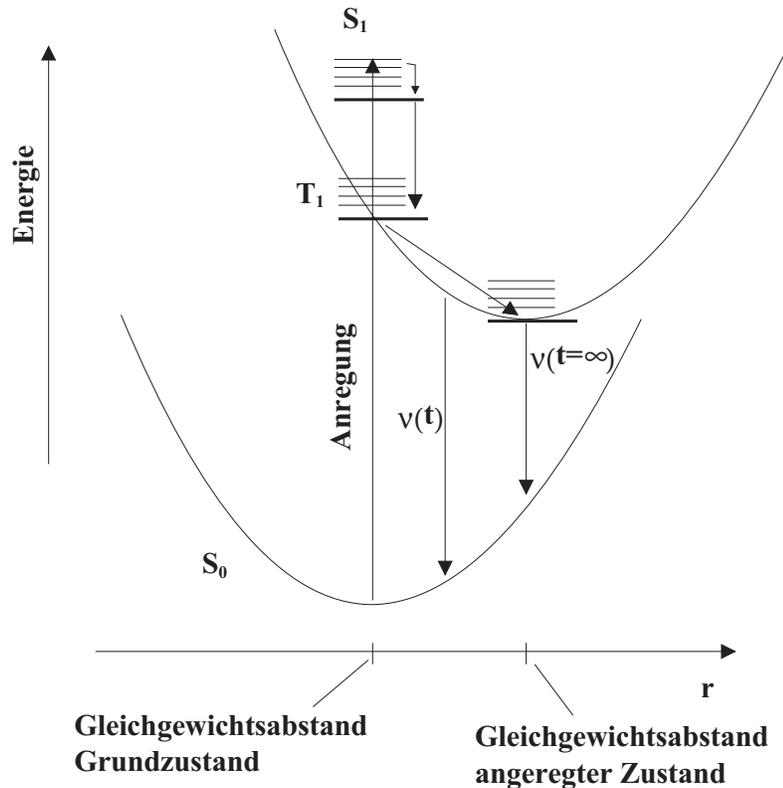


Abbildung 6.25: Schema eines mechanischen Solvationsprozesses.

der Waals Wechselwirkungen mit niedrigeren Absorptionsenergien verknüpft sind. Die in [140] untersuchten Tieftemperaturgläser besitzen eine größere Dichte als die unterkühlten Flüssigkeiten nahe  $T_g$  wie sie hier untersucht werden. Da der zu  $r^{-6}$  proportionale Anteil des Potentials für größere Abstände überwiegt, ist auch hier davon auszugehen, daß die van der Waals Wechselwirkung bei der mechanischen Solvatisation den größten Einfluß auf die energetische Lage der Emissionslinien besitzt. Die inhomogene Emissionsbande bei der mechanischen Solvatisation ist damit auf eine Verteilung von van der Waals Wechselwirkungen zurückzuführen, die durch die räumliche Unordnung im Glasbildner auf eine energetische Unordnung abgebildet wird.

Analog zur Argumentation, daß bei der dipolaren Solvatisation mit einem  $\Delta\varepsilon \approx 0$  der nichtverschwindende Stokesshift die mechanische Antwort des Systems wiedergibt, läßt sich auch die endliche Linienbreite  $\sigma$  in diesem Fall auf mechanische Systemeigenschaften zurückführen. Dies vermag zu erklären warum in diesem Fall ( $\Delta\mu > 0$ ,  $\Delta\varepsilon \approx 0$ ) die Linienbreite nicht, wie für die rein dipolare Solvatisation vorausgesagt (siehe Gl. 3.4), kollabiert. Die vergleichbare Größe von  $\sigma$  aus der mechanischen Solvatisation zu der aus der dipolaren Solvatisation bei sehr geringer Lösungsmittelpolarität legt nahe, daß auch hier die Linienbreite durch van der Waals Wechselwirkungen dominiert wird.

Aus den Linienbreiten der mechanischen Solvatisation läßt sich auch abschätzen, wie groß die in den Farbstoff NA induzierten Dipolmomente höchstens sein können. Ver-

gleichet man die Linienbreiten von QX / 1-POH und NA / 1-POH, so ergibt sich ein Unterschied um einen Faktor von etwa 2,3. Die Breite bei QX / 1-POH kommt dabei durch die Änderung des permanenten Dipolmoments von  $\Delta\mu = 1,3 D$  bei der gegebenen lokalen Feldstärke im Glasbildner, die in der Nähe von  $T_g$  eine statische Eigenschaft darstellt, zustande. Der Zusammenhang zwischen induziertem Dipolmoment  $\Delta\mu_{ind}$  und der lokalen Feldstärke  $E_{lokal}$  ist gegeben durch

$$\Delta\mu_{ind} = \Delta\alpha E_{lokal} \quad (6.2)$$

wobei die Änderung der Polarisierbarkeit des Farbstoffs durch Anregung  $\Delta\alpha$ , spezifisch für den Farbstoff ist. Die maximale Größe des in den Farbstoff NA induzierten Dipolmoments ergibt sich indem man die van der Waals Wechselwirkung vernachlässigt und die Breite  $\sigma$  der inhomogenen Bande des Systems NA / 1-POH vollständig auf induzierte Dipolmomente zurückführt. Da die lokale Feldstärke  $E_{lokal}$  statisch ist, hängt diese auch nicht von dem gelösten Farbstoff ab, so daß sich hier für NA in 1-POH ein Wert von  $\Delta\mu_{ind} = 1,3 D / 2,3 = 0,57 D$  ergibt. Geht man vom stark polaren 1-POH zu quasi unpolaren Substanzen wie 3-Methylpentan (3MP), so wird die lokale Feldstärke etwa um einen Faktor 10 kleiner [134], was bedeutet, daß die Obergrenze für ein induziertes Dipolmoment hier ebenfalls um einen Faktor 10 kleiner sein muß als für 1-POH, womit sich ein Wert von  $\Delta\mu_{ind} \approx 0,06 D$  ergibt. Da es für NA jedoch keine erkennbare systematische Abhängigkeit der Breite der Bande  $\sigma$  von der Polarität des Lösungsmittels gibt, ist wie oben auch schon mit dem Solvationshub argumentiert, der größte Anteil der Linienbreite auf die van der Waals Wechselwirkung zurückzuführen. Die Abschätzung der Größe des induzierten Dipolmoments für NA in unpolaren Systemen ergibt sich somit zu  $\Delta\mu_{ind} \ll 0,06 D$ .

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß die unpolare Solvation des Farbstoffes Naphthalin ausschließlich die mechanische Relaxation des Lösungsmittels mißt. Die damit verbundene translatorische Bewegungsmode wird vermutlich von der van der Waals Wechselwirkung dominiert, die ebenso die Breite des Emissionsprofils maßgeblich bestimmt. Die mechanische Solvation gehorcht einem fundamentaleren Mechanismus als die dipolare Solvation, von daher ist bei Anwesenheit einer dipolaren Solvation im allgemeinen auch gleichzeitig eine mechanische Solvationskomponente aktiv.

### 6.3 Dynamische Heterogenität: Lokales Relaxationsverhalten niedermolekularer Glasbildner

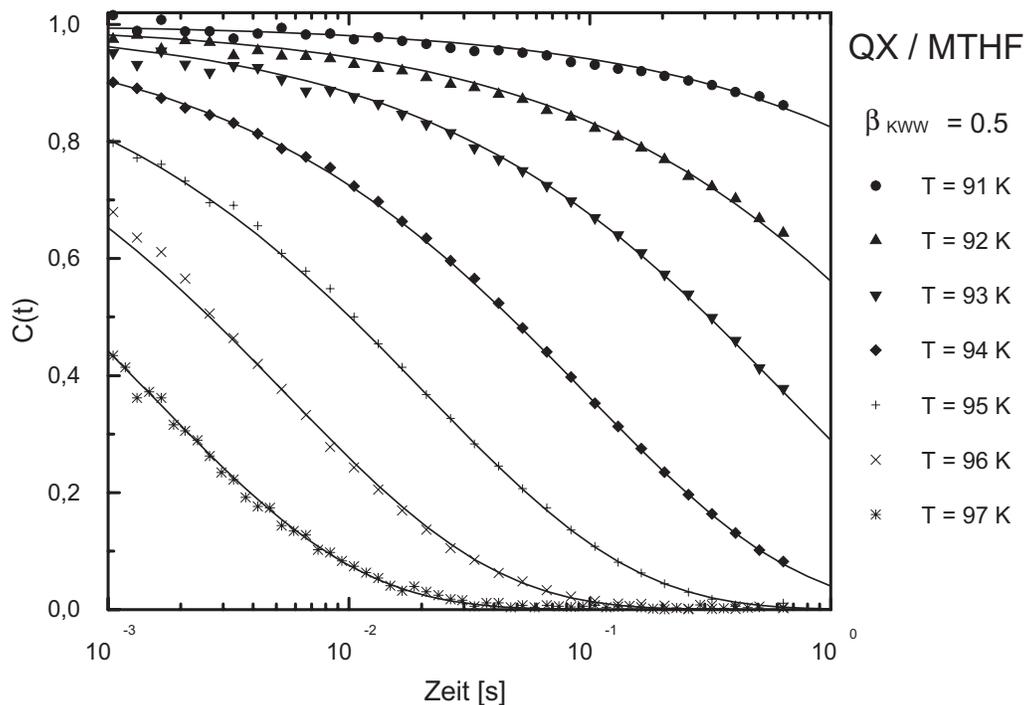
Das Relaxationsverhalten von unterkühlten glasbildenden Flüssigkeiten weicht oft erheblich von einem exponentiellen Verhalten ab und läßt sich meist gut durch einen gestreckten Exponenten beschreiben (siehe S. 12). Eine mögliche, experimentell belegte Ursache [46] [39] [64] [53] [4] [55] für dieses nichtexponentielle Verhalten ist eine räumliche Verteilung von lokal unterschiedlichem Relaxationsverhalten in der Probe. Diese Heterogenität ist jedoch für die meisten experimentellen Methoden, die im allgemeinen nur das Relaxationsverhalten über das gesamte Ensemble gemittelt wiedergeben, nicht zugänglich.

Eine Ausnahme bilden Methoden, die in der Lage sind ein sich dynamisch vom Gesamtensemble unterscheidendes Subensemble zu adressieren und dessen Rückkehr in das Ensemblemittel zu verfolgen. Solche spektral selektiven Methoden können mit NMR-Techniken [46] [47] [148], dielektrischem Lochbrennen [53] [54] [149] oder mit Photobleaching [64] [150] realisiert werden.

Eine andere Vorgehensweise besteht darin höhere Momente der gesamten Relaxationsfunktion, die im allgemeinen in Form einer Zweizeitenkorrelationsfunktion vorliegt, zu betrachten, die ebenfalls Information über eine dynamische Heterogenität beinhalten [4] [55] [112] [56]. Eine Meßmethode mit der auch die Varianz der Relaxationsfunktion  $\rho(t)$  zugänglich ist, stellt die Solvatationsdynamik dar (siehe S. 32), sie ist von daher geeignet heterogenes Relaxationsverhalten zu detektieren, wie es in [4] demonstriert wurde.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Solvatationsdynamik und den anderen Methoden mit denen ein heterogenes Relaxationsverhalten nachgewiesen werden kann ist der, daß bei der Solvatationsdynamik die gewonnene lokale Information definitiv aus räumlich voneinander getrennten Bereichen stammt. Das Argument dafür ist, daß eine räumliche Verteilung der Farbstoffmoleküle, welche als lokale Sonden im Glasbildner dienen, vorliegt. Da jede Farbstoffsonde pro Anregungszyklus nur ein Photon abgeben kann, stammen die einzelnen detektierten Photonen aus verschiedenen Orten in der Probe. Das hohe Maß an Lokalität des dipolaren Solvatationsmechanismus sichert dabei, daß die individuellen Umgebungen auf die die Farbstoffmoleküle sensitiv sind, sich räumlich nicht überlappen.

Der Ansatz aus [112], der durch einen intrinsischen Exponenten  $\beta_{intr}$  die Exponentialität des Relaxationsverhaltens beschreibt, das den einzelnen relaxierenden Einheiten innewohnt, ermöglicht es mit Solvatationsdynamikmessungen quantitativ die intrinsische Exponentialität der Relaxation zu untersuchen. Für die Standardsubstanz der Solvatationsdynamik 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) konnte in [56] bei einer Temperatur von  $T_g + 3 K$  die intrinsische Exponentialität zu einem Wert von  $\beta_{intr} > 0,8$



**Abbildung 6.26:** Zeitaufgelöste Messungen am System QX / MTHF in Form von  $C(t)$ -Kurven für Temperaturen von 91 K bis 97 K. Mit eingezeichnet sind KWW-fits mit einem  $\beta_{KWW} = 0,5$ .

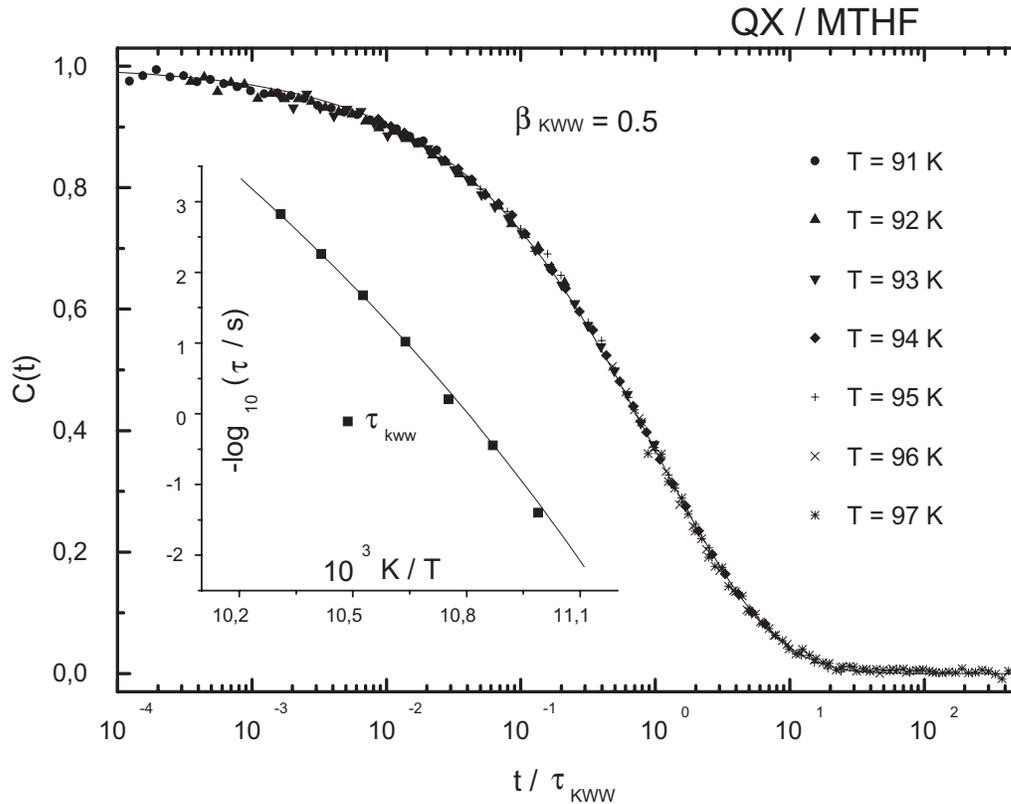
bestimmt werden.

Gegenüber den Solvationsdaten die der Auswertung in [4] und [56] zugrundeliegen, wird hier ein erweiterter Datensatz von MTHF präsentiert. Dazu wurde eine deutlich verbesserte Auflösung realisiert, zudem beziehen sich hier die Daten nicht auf eine einzelne Temperatur sondern auf den Temperaturbereich in dem die  $\alpha$ -Relaxation über den gesamten experimentell zugänglichen Zeitbereich variiert. Die verbesserte Datenbasis ermöglicht eine detailliertere Analyse des intrinsischen Relaxationsverhaltens von MTHF als es bisher möglich war [151].

### 6.3.1 Zeitaufgelöste Messungen am System QX / MTHF

Die Präparation des Systems QX / MTHF ist in Abschnitt 6.1.1 beschrieben. In Tab. 6.1 sind die quasistatischen Grenzwerte der Solvation zu entnehmen, auf die hier der Solvationshub normiert wird.

In Abb. 6.26 sind zeitaufgelöste Messungen am System QX / MTHF im Temperaturbereich von  $T_g$  (91 K) bis  $T_g + 6$  K (97 K) in Form einer Stokes-shiftkorrelationsfunktion  $C(t)$  geplottet, mit eingezeichnet sind die zugehörigen KWW-fits. Das aus den Fits bestimmte  $\beta_{KWW} = 0,5$  stimmt für alle Kurven überein, das Relaxationsverhalten ändert sich in dem gemessenen Temperaturbereich also nicht qualitativ. Die mittlere Strukturrelaxationszeit ändert sich dabei von  $1,5 \cdot 10^{-3}$  s auf 27 s, die Dynamik variiert

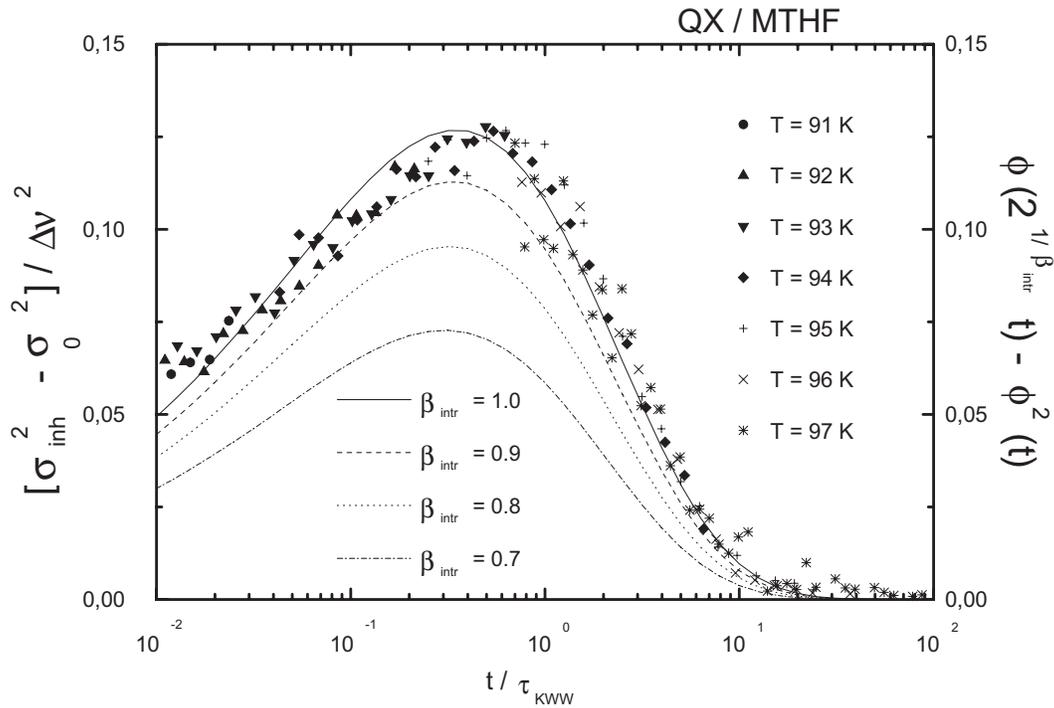


**Abbildung 6.27:** Masterplot für die Stokesshiftkorrelationsfunktion  $C(t)$  gegen  $t/\tau$ . Der eingesetzte Plot zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_{KWW}$  die für die Normierung der Zeitskala verwendet wurde.

also um mehr als 4 Größenordnungen in der Zeit.

Die aus dem konstanten  $\beta_{KWW}$  hervorgehende Übereinstimmung des Relaxationsverhaltens ermöglicht die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips. Damit ist es möglich die  $C(t)$  Daten in Form eines Masterplots darzustellen, in dem  $C(t)$  gegen  $t/\tau$  aufgetragen wird. Ein solcher Masterplot ist in Abb. 6.27 zu sehen, der eingesetzte Kasten zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zeit  $\tau_{KWW}(T)$  an, die für die Skalierung verwendet wurde.

Die zeitabhängige Linienbreite  $\sigma(t, T)$  wird in Abb. 6.28 mit der Varianz der Verteilung einer KWW-Funktion mit  $\beta_{KWW} = 0,5$  für verschiedene Werte für den intrinsischen Exponenten  $\beta_{intr}$  von 0,7 / 0,8 / 0,9 / 1,0 verglichen. Dazu sind die  $\sigma(t)$ -Daten auf der mittels  $t/\tau$  reduzierten Zeitskala in Form von  $\frac{\sigma_{inh}^2(t) - \sigma_0^2}{\Delta\nu^2}$  geplottet, die Vergleichsgröße dazu ist die Varianz  $\rho(t) = \Phi(2^{1/\beta_{intr}} t) - \Phi^2(t)$ . Nur für die theoretische Kurve mit  $\beta_{intr} = 1$  ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Daten.



**Abbildung 6.28:** Zeitabhängige Linienbreite in Form von  $\frac{\sigma_{inh}^2(t) - \sigma_0^2}{\Delta\nu^2}$  im Vergleich mit theoretischen Kurven einer Verteilung mit  $\beta_{KWW} = 0,5$  bei einem  $\beta_{intr}$  von 1,0/0,9/0,8/0,7 von oben nach unten.

### 6.3.2 Diskussion

Eine Auswertung der Daten hinsichtlich der intrinsischen Exponentialität  $\beta_{intr}$  ist mit Hilfe von Formel 3.15 möglich. Diese Formel enthält ausschließlich experimentell zugängliche Größen, und kommt ohne weitere Annahmen über ein spezifisches Modell der lokalen Relaxation aus. Eine Auswertung des Mittelwertes von  $\beta_{intr}$  und der Standardabweichung auf dem Zeitbereich von  $2 \cdot 10^{-2} \leq t/\tau_{KWW} \leq 2$  liefert  $\beta_{intr} = 1,001 \pm 0,077$ .

Dieses Ergebnis entspricht dem Bild eines maximal heterogenen Relaxationsverhaltens des Systems mit einer lokal rein exponentiellen Relaxation über den Temperaturbereich von  $T_g$  bis  $T_g + 6 K$  hinweg, in dem sich die mittlere Relaxationszeit der  $\alpha$ -Relaxation um mehr als 4 Dekaden ändert. Dabei ist zu beachten, daß die experimentelle Größe  $\rho(t) = \frac{\sigma_{inh}^2(t) - \sigma_0^2}{\Delta\nu^2}$  frei von modellspezifischen Annahmen ist. Sie stellt daher einen universellen Indikator für ein heterogenes Relaxationsverhalten dar. Die einzige Voraussetzung für die Gültigkeit besteht darin, daß die mittlere Antwortfunktion des Systems sich durch einen Ausdruck der Form  $\Phi(t) = \int_0^\infty g(\tau)\chi(t, \tau)d\tau$  von Gl. 3.8 darstellen läßt. Lediglich die Wahl einer „stretched exponential“ Funktion für  $\chi(t, \tau)$  stellt eine einschränkende Vorgabe dar. Die Definition des intrinsischen Exponenten  $\beta_{intr}$  beruht auf dieser Wahl, die eine mögliche zeitliche Änderung der lokalen Relaxations-

zeiten nicht mit berücksichtigt.

In der Literatur finden sich vergleichbare Untersuchungen, in denen der Grad der Heterogenität in Form von  $\beta_{intr}$  oder  $\eta = \frac{\beta_{intr} - \beta_{KWW}}{1 - \beta_{intr}}$  bestimmt worden ist. Das System Propylen Carbonat wurde in [55] mittels nichtresonantem dielektrischem Lochbrennen bei  $T_g + 4 K$  untersucht und das System ortho-Terphenyl mittels multidimensionaler NMR bei  $T_g + 11 K$ . In diesen beiden niedermolekularen Systemen wird ein Verhalten gefunden das mit einem rein heterogenen Verhalten mit einem  $\beta_{intr} = 1$  übereinstimmt. Auch höhermolekulare polymere Systeme wurden in [152] mit NMR-Methoden untersucht, nämlich Polystyrol (PS) bei  $T_g + 13 K$  und Polyvinylacetat (PVAc) bei  $T_g + 10 K$ . Die intrinsische segmentale Relaxation dieser Polymere ist mit endlichen Rücksprungwahrscheinlichkeiten (PS:  $R \approx 0,3$ , PVAc:  $R \approx 0,4$ ) verbunden, was angibt, daß diese Relaxation nicht vollständig exponentiell verläuft. Mit der empirischen Relation  $\beta_{intr} \approx 1 - R/2$  für  $0 \leq R \leq 0,6$  ergibt sich für PS ein  $\beta_{intr} \approx 0,85$  und für PVAc ein  $\beta_{intr} \approx 0,8$ .

Damit scheint es eine Systematik zu geben, daß niedermolekulare glasbildende Systeme dazu tendieren sich rein heterogen zu verhalten, also ein rein exponentielles intrinsisches Relaxationsverhalten zeigen, wohingegen bei höhermolekularen polymeren Systemen die intrinsische segmentale Dynamik vom rein exponentiellen Verhalten abweicht.

Ein weiterer wichtiger Aspekt des lokalen Relaxationsverhaltens glasbildender Systeme ist der Einfluß möglicher Fluktuationen der lokalen Relaxationszeiten. Betrachtet man eine Flüssigkeit im thermischen Gleichgewicht, so folgt aus der Ergodizität, daß einer relaxierenden Einheit alle Werte innerhalb der Relaxationszeitenverteilung zugänglich sein müssen. Die lokalen Relaxationszeiten unterliegen daher einer Fluktuation.

Auch bei Temperaturen nahe  $T_g$  treten Fluktuationen auf. Im Rahmen eines Raten-austausches zwischen den lokalen Relaxationszeiten, bestimmt die Austauschrate  $\langle \tau_x \rangle$  wie schnell ein lokaler Relaxator dem Gleichgewichtswert des Ensemblemittels des Systems entgegenstrebt. Es existieren experimentelle Belege dafür, daß sich der Raten-austausch auf der gleichen Zeitskala abspielt wie die  $\alpha$ -Relaxation selbst [39]. Für ortho-Terphenyl (OTP) wird jedoch gefunden, daß die Heterogenitäten bei einem Absenken der Temperatur gegen  $T_g$  die Tendenz zeigen länger zu bestehen.

Es ist auch für MTHF davon auszugehen, daß die lokalen Relaxationszeiten keine statische Eigenschaft des Systems darstellen sondern ebenfalls einem Austausch unterliegen. Ist ein solcher Austausch schnell gegenüber der experimentellen Zeit, so geht die Korrelation der ortsspezifischen Relaxationszeiten mit ihren Ausgangswerten verloren und das System wird scheinbar homogen.

Die Auswertung hinsichtlich eines intrinsischen Exponenten der Relaxation  $\beta_{intr}$  gemäß Formel 3.15 berücksichtigt keine Fluktuationen der lokalen Relaxationszeiten. Ein Einfluß von Fluktuationen sollte daher zu einem systematischen Abweichen der experi-

mentellen Größe  $\rho(t)$  von dem entsprechenden theoretischen  $\rho(t)$  führen, was sich auch in  $\beta_{intr}$  widerspiegeln würde. Im Zeitbereich von  $t < 2 \cdot \tau_{kww}$ , auf dem  $\beta_{intr}$  bestimmt worden ist, ist eine solche Abweichung nicht zu erkennen. In diesem Zeitbereich kann damit ein nennenswerter Einfluß von Fluktuationen bereits ausgeschlossen werden.

Bei auftretenden Fluktuationen wird die Wahrscheinlichkeitsdichte  $g(\tau)$  zu einer „effektiven“ Größe, die sich aus der momentan statischen Wahrscheinlichkeitsdichte  $g_s(\tau)$  und dem Einfluß des Raten austauschs zusammensetzt. Da bezüglich der Form von  $g(\tau)$  keinerlei Vorgaben gemacht werden, wird durch den Übergang zu einer effektiven Größe nichts Wesentliches geändert. Die Analyse der zeitabhängigen Linienbreite  $\sigma_{inh}(t)$  bleibt deshalb unverändert aussagekräftig.

Existiert eine Temperaturabhängigkeit der Austauschrate, so führt eine Variation der Temperatur zu einer Änderung der effektiven Wahrscheinlichkeitsdichte  $g(\tau)$  und damit gleichzeitig zu einer Änderung der Gestalt der ensembledgemittelten Relaxationsfunktion  $C(t)$ . Der gemessene temperaturunabhängige Wert von  $\beta_{KWW}$  zeigt daher, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte  $g(\tau)$  in dem entsprechenden Temperaturbereich ebenso temperaturunabhängig ist. Das Verhältnis  $q$  von der Zeit des Raten austauschs zu der Strukturrelaxationszeit  $q = \frac{\langle \tau_x \rangle}{\langle \tau_\alpha \rangle}$  [153] kann damit keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit aufweisen, zumal der Dynamikbereich, den die  $\alpha$ -Relaxation in dem experimentellen Temperaturbereich durchläuft, mehr als 4 Dekaden ausmacht. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß der Raten austausch bei MTHF in diesem Temperaturbereich viel langsamer als die Strukturrelaxation abläuft ( $\langle \tau_x \rangle \gg \langle \tau_\alpha \rangle$ ).

Ein anderes denkbare Szenario, das aufgrund der  $C(t)$ -Kurven nicht zu unterscheiden wäre ist, daß es für das System als Funktion der Zeit zu einem Übergang von einem heterogenen zu einem homogenen Verhalten kommen könnte. Die lokalen Relaxatoren würden sich in diesem Szenario zunächst rein exponentiell verhalten, aber aufgrund der sich zeitlich ausbreitenden dynamischen Kopplung an immer mehr Moleküle würde die Größe der relaxierenden Einheit selbst größer werden und der intrinsische Exponent  $\beta_{intr}$  würde sich damit dem ensembledgemittelten Wert des Exponenten  $\beta_{KWW}$  annähern. In diesem Fall nimmt der Langzeitanteil der Relaxationsfunktion keine exponentielle Form an, wie es in einem heterogenen System mit sehr schnellem Raten austausch der Fall wäre, sondern würde wegen des homogenen Verhaltens für lange Zeiten einen gestreckten Exponenten behalten.

Die experimentell bestimmbare Varianz  $\rho(t)$  der Verteilung allein zu betrachten ist hierbei nur von eingeschränktem Nutzen, da bei kurzen Zeiten, bei denen das System heterogen ist, die Breite der Verteilung genauso anwächst wie für ein System das sich jeder Zeit heterogen verhält. Ein Unterschied würde sich erst im Langzeitverhalten ergeben, wo eine entsprechend geänderte Kurvenform nur schlecht zu unterscheiden wäre.

Durch die Betrachtung einer geeigneten Größe ist es dennoch möglich den Langzeitbereich von  $\rho(t)$  hinsichtlich eines Übergangs zu einem homogenen Verhalten zu un-

tersuchen. Betrachtet wir den vereinfachten Fall eines Systems, welches sich zunächst vollständig heterogen verhält mit  $\beta_{intr} = 1$ , und das für  $t > t_{hom}$  vollständig homogen wird. Die ensemblegemittelte Gesamtrelaxationsfunktion  $\Phi(t)$  soll dabei ununterscheidbar bleiben. Für  $t > t_{hom}$  stellt  $\Phi_{hom}(t) = \Phi(t > t_{hom})$  den Mittelwert und entsprechend  $\rho_{hom}(t) = \rho(t > t_{hom})$  die Varianz des homogenen Systems mit heterogener Vorgeschichte dar. Dies führt zu:

$$\Phi_{hom}(t) = \int_0^{\infty} g(\tau) \exp(-t_{hom}/\tau) \frac{\Phi(t)}{\Phi(t_{hom})} d\tau = \Phi(t) \quad , \quad t > t_{hom} \quad , \quad (6.3)$$

wobei  $g(\tau) \exp(-t_{hom}/\tau)$  die Verteilung der Amplituden zur Zeit  $t_{hom}$  ausdrückt und  $\Phi(t_{hom})$  eine Reskalierung der Amplituden leistet, die zur Zeit  $t = t_{hom}$  gleich sein müssen. Für die Varianz  $\rho_{hom}(t)$  der Amplituden  $\chi(t, \tau) = \exp(-t_{hom}/\tau) \frac{\Phi(t)}{\Phi(t_{hom})}$  erhält man:

$$\rho_{hom}(t) = \Phi^2(t) \cdot \left[ \frac{\Phi(2t_{hom})}{\Phi^2(t_{hom})} - 1 \right] \quad , \quad t > t_{hom} \quad . \quad (6.4)$$

Dies bedeutet, daß  $\rho_{hom}(t)$  proportional zu  $\Phi^2(t)$  ist, wobei für Zeiten  $t > t_{hom}$  per Definition  $\Phi(t)$  und  $\Phi_{hom}(t)$  gleich sind. Es gilt daher:

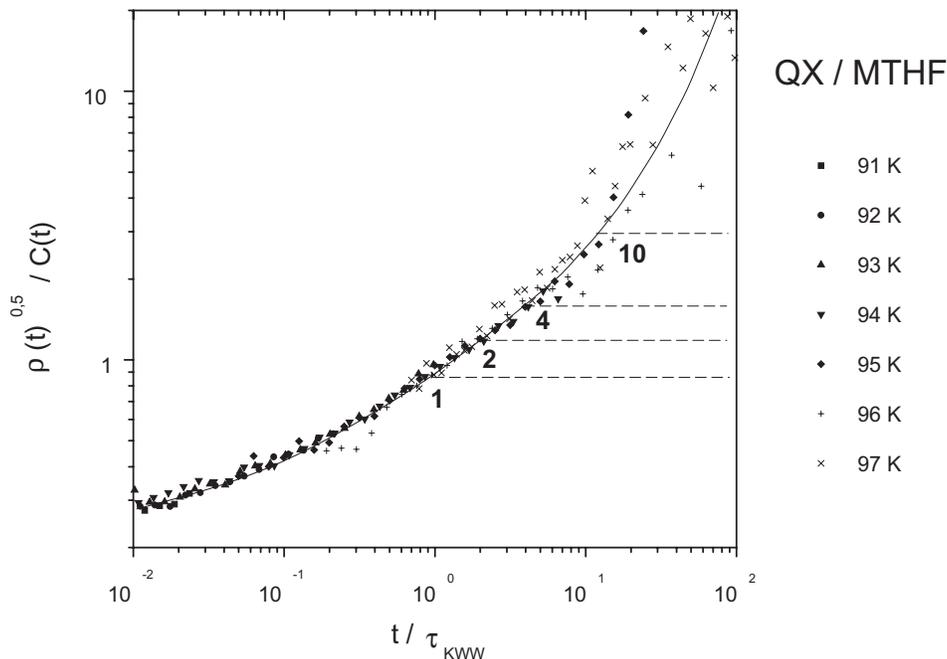
$$\frac{\sqrt{\rho_{hom}(t)}}{\Phi_{hom}(t)} = \textit{konstant} \quad , \quad t > t_{hom} \quad . \quad (6.5)$$

Wird ein System also zu einer beliebigen Zeit homogen, so muß obige Relation erfüllt sein. Damit ist auch gleichzeitig der allgemeine Fall eines kontinuierlichen Übergangs zu einem homogenen System mit abgedeckt. Dabei muß sich im Laufe des Übergangs die Relation einem konstanten Grenzwert nähern. Die Gleichung 6.5 stellt damit eine wesentliche Erweiterung dar gegenüber der Aussage, daß für ein System, welches zu jeder Zeit homogen ist,  $\rho(t) \equiv 0$  gelten muß. Gleichung 6.5 ist zudem auch auf eingeschränkte Zeitintervalle anwendbar.

In Observablen des Solvatationsdynamik-Experimentes ausgedrückt, lautet die Bedingung aus Gl. 6.5 für ein homogenes Relaxationsverhalten des Systems:

$$\frac{\sqrt{\rho(t)}}{C(t)} = \frac{\sqrt{\frac{\sigma^2(t) - \sigma_0^2}{\Delta v^2}}}{C(t)} = \textit{konstant} \quad . \quad (6.6)$$

In Abb. 6.29 wird die Beziehung aus Gl. 6.6 getestet, in dem die hier vorliegenden zeitabhängigen Daten von MTHF in Form eines Masterplots aufgetragen werden ( $\sqrt{\rho(t)}/C(t)$  gegen  $t/\tau$ ). Klar zu sehen ist, daß der Graph über den gesamten Zeitbereich bis  $t \leq 10^2 \cdot \tau_{KWW}$  monoton ansteigt. Die detektierte Dynamik ist damit zu keiner Zeit homogener Natur. Die waagrechten Linien deuten an, wie sich ein homogenes Verhalten für die Zeiten  $t_{hom}/\tau_{KWW}$  von 1 / 2 / 4 / 10 in dieser Darstellung auswirken würde.



**Abbildung 6.29:** Masterplot  $\sqrt{\rho(t)}/C(t)$  für das System QX / MTHF. In einem Zeitbereich in dem die Relaxation homogen wäre, würde der Funktionswert konstant bleiben. Dies ist für  $t/\tau$ -Werte von 1 / 2 / 4 / 10 durch horizontale Linien angedeutet.

Die Gleichung 6.6 gilt auch für eine scheinbare Homogenität, wie sie durch einen Raten austausch verursacht werden kann. Bei einer scheinbaren Homogenität wird die Gesamtrelaxationsfunktion exponentiell, die Abweichung von der Ausgangskurve mit einem gestreckten Exponenten ist jedoch bei Zeiten von  $t \gg \tau_{KWW}$  kaum nachzuweisen. Demgegenüber läßt sich mit der Auftragung in Abb. 6.29 klar nachweisen, daß selbst für Zeiten von  $t > 10 \cdot \tau_{KWW}$  keine Anzeichen dafür existieren, daß das System homogen oder scheinbar homogen werden würde. Es ist dabei hervorzuheben, daß dieses Ergebnis keineswegs selbstverständlich ist.

Die Daten sind im Zeitbereich bis  $t \leq 10^2 \cdot \tau_{KWW} = 50 \cdot \langle \tau \rangle_{KWW}$  völlig im Einklang mit einem rein heterogenen Verhalten des Systems. Es bleibt für die einzelnen Relaxatoren also bis zu diesen langen Zeiten eine Korrelation der Relaxationszeiten mit den Ausgangswerten zur Zeit  $t = 0$  erhalten. Es ist daher auszuschließen, daß den einzelnen Relaxatoren in diesem Zeitbereich der gesamte Wertebereich innerhalb der Relaxationszeitenverteilung zur Verfügung steht. Diese Beobachtung ist entweder mit einer sehr langsamen Austauschrate erklärbar ( $q \gg 1$ ), oder aber mit einer schnelleren Rate (z.B.  $q \approx 1$ ), wobei die  $\tau$ 's der einzelnen Relaxatoren nur in einem geringen Ausmaß um ihren Ausgangswert herum fluktuieren können.

Die Substanz MTHF wurde mittels Solvatationsdynamik mit dem Farbstoff QX hin-

sichtlich eines heterogenen Relaxationsverhaltens untersucht. Die durchgeführte Analyse stützt sich dabei auf eine breite Datenbasis. Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen wurde hier das heterogene Relaxationsverhalten nicht nur bei einer einzigen Temperatur, sondern über einen Temperaturbereich, in dem sich die Dynamik der Strukturrelaxation um mehr als 4 Größenordnungen ändert, verfolgt. Es wurde dabei ein rein exponentielles lokales Relaxationsverhalten von MTHF gefunden. Der intrinsische Exponent der relaxierenden Einheiten wurde zu  $\beta_{intr} = 1,00 \pm 0,08$  bestimmt. Fernerhin wurde ein möglicher Einfluß von Fluktuationen untersucht, der im Laufe der Zeit zu einem scheinbar homogenen Verhalten des Systems führen könnte. Auf der Basis von Observablen des Solvatationsdynamik-Experimentes wurde ein geeigneter Ausdruck gefunden, mit dem es möglich ist, bis zu einer Zeit, die lang gegenüber der ensemblemittelten Relaxationszeit ist, eine Aussage bezüglich eines Übergangs zu einem homogenen oder scheinbar homogenen Verhalten des Systems zu treffen. Ein solcher Übergang ist im gesamten experimentellen Zeitbereich bis  $50 \cdot \langle \tau \rangle_{KWW}$  nicht auszumachen. In diesem Zeitbereich bleibt für die Relaxationszeiten der einzelnen Relaxatoren eine Korrelation mit ihren Ausgangswerten zur Zeit  $t = 0$  erhalten.

## 6.4 Bulk-Messungen

In diesem Abschnitt werden die Messungen an Bulk-Substanzen, die im Rahmen dieser Studie durchgeführt wurden, knapp zusammengefaßt vorgestellt. Es werden hier nur Details behandelt, die in den vorausgegangenen Abschnitten noch nicht explizit verwertet wurden, so sind die Substanzen MTHF und 1-POH hier nicht aufgeführt. Diese Übersicht über den Datensatz dokumentiert den universellen Charakter des Mechanismus der Solvatationsdynamik und zeigt weitere Details auf.

### 6.4.1 3-Methylpentan

Die Substanz 3-Methylpentan (3MP) stellt eine unpolare Substanz dar, die bei der Anregungswellenlänge von 308 nm vollständig transparent ist und sehr gute glasbildende Eigenschaften besitzt. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt bei 77 K, der dielektrische Verlust ist  $\Delta\epsilon \approx 0$ . Die Strukturformel ist in Abb. 6.30 zu sehen.

#### QX / 3MP

Die Temperaturabhängigkeit des Maximums der Emissionsbande des Systems QX / 3MP ist in Abb. 6.31 für verschiedene Zeitfenster nach Anregung geplottet. Die beiden kürzeren Zeitintervalle von 1-2 ms und 100-110 ms nach Anregung wurden standardmäßig mit dem Gatemodus der Kamera aufgenommen, in dem die Breite des Gates apparativ auf maximal 10 ms limitiert ist. Das Zeitintervall von 990-1080 ms ist mit dem cw-Modus der Kamera aufgenommen worden um durch das größere Zeitintervall bei der relativ langen Zeit nach Anregung von  $t \approx 3\tau_{phos}(QX)$  eine bessere Auflösung zu erhalten. Klar zu erkennen ist die Verschiebung der mit der  $\alpha$ -Relaxation verbundenen Stufe in der Emissionsenergie für die verschiedenen Zeitintervalle nach Anregung. Der Tieftemperaturwert der mittleren Emissionsenergie liegt bei  $\nu_0(T_{low}) = 21442,7 \text{ cm}^{-1}$ , gemessen im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung, und fällt bis zum Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation auf einen Wert von  $\nu_{\alpha 0} = 21435,1 \text{ cm}^{-1}$  ab.

Auf der Hochtemperaturseite der Stufe weist das System QX / 3MP ein anomales Verhalten auf, das sonst bei keiner Substanz beobachtet wurde: Es ist mit der Temperatur

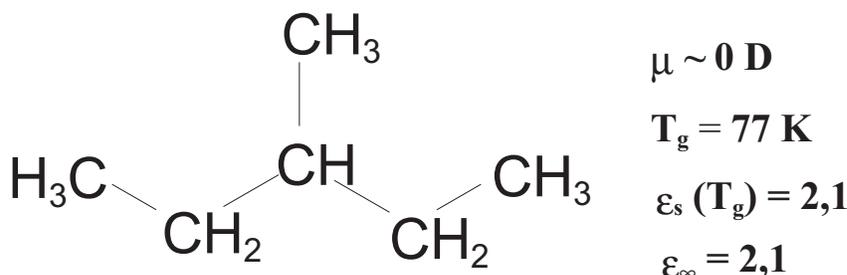
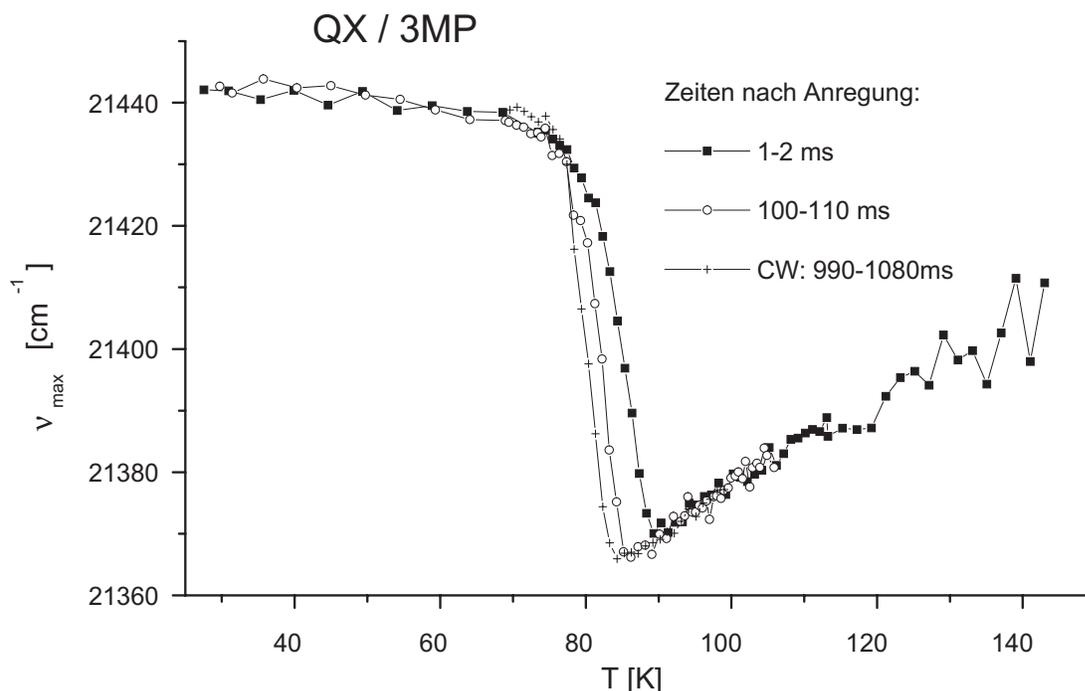


Abbildung 6.30: Strukturformel von 3-Methylpentan (3MP).



**Abbildung 6.31:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / 3MP für verschiedene Zeiten nach Anregung.

ein Anstieg der mittleren Emissionsenergien zu beobachten, deren tiefster Wert von dem Meßzeitfenster nach Anregung abhängt. Ebenfalls auffallend ist, daß das System im Zeitintervall von 1-2 *ms* zu unerwartet hohen Temperaturen hin noch ein auswertbares Signal liefert.

Der Anstieg der mittleren Energie auf der Hochtemperaturseite verläuft linear und uniform für die drei gemessenen Zeitintervalle. Dieser Anstieg stellt eine Art temperaturabhängige Grenzenergie  $\nu_{min}(T)$  dar, da sich das System bei diesen Temperaturen im Grenzfall für die Zeit  $t \rightarrow \infty$  befindet, bei der eine vollständige Relaxation anzutreffen ist. Der Wert muß deshalb unabhängig von der Zeit sein. Die Zunahme der mittleren Emissionsenergie beträgt dabei  $0,69 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ .

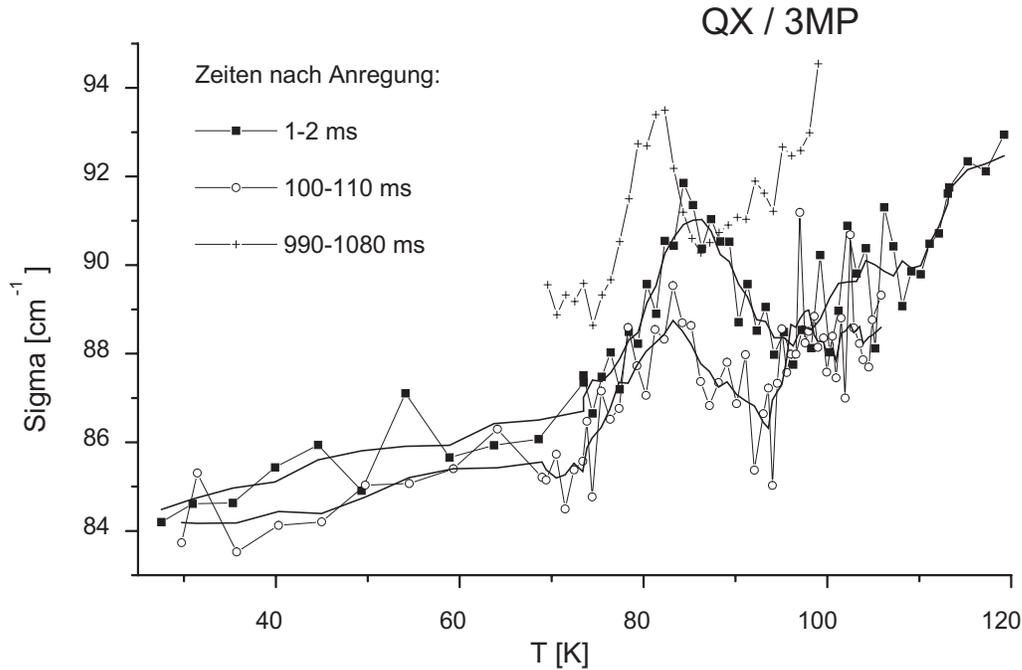
Die minimale Energie die im Zeitintervall angenommen wird, ist durch diese Steigung ebenfalls zeitabhängig, klar zu erkennen ist dies zwischen den Kurven für 1-2 *ms* und 100-110 *ms*. Für 100-110 *ms* nach Anregung beträgt dieser Wert  $21367,2 \text{ cm}^{-1}$  und ergibt damit einen Solvatationshub von  $\Delta\nu_{\alpha} = 67,9 \text{ cm}^{-1}$ . Der minimale Wert für die mit dem cw-Modus aufgenommene Kurve liegt, wegen des geringeren zeitlichen Abstandes zur nächsten Kurve von nur einer Dekade, entsprechend nur knapp unterhalb dem für 100-110 *ms*. Es stellt sich die Frage nach der tiefsten zeitabhängigen Grenzenergie, die für dieses System für lange Zeiten nach Anregung erreicht werden kann. Ein Grenzwert ist mit Sicherheit existent, da der Solvatationshub nicht beliebig groß werden kann. Es ist anzunehmen, daß bereits im Zeitintervall von 100-110 *ms* nach

Anregung dieser Wert nahezu erreicht wird zumal der Solvatationshub hier vergleichbar mit dem des Systems QX / DMP ist. Der Wert, der im cw-Modus aufgenommen wurde, gibt keinen brauchbaren Anhaltspunkt, da es in diesem Betriebsmodus der Kamera zu systematischen Abweichungen kommt. Somit wird hier der Wert für den Solvatationshub  $\Delta\nu_\alpha$  auf die längste im Gate-Modus gemessene Zeit nach Anregung bezogen also auf das Zeitintervall von 100-110 *ms*.

Als Ursache des Anstiegs der mittleren Emissionsenergie scheidet eine energieabhängige Lebensdauer innerhalb der inhomogenen Bande aus, da in diesem Fall die mittlere Energie zeitabhängig wäre. Das Fehlen einer dynamischen Komponente zeigt, daß hier als Ursache nach einer statischen temperaturabhängigen Systemeigenschaft gesucht werden muß. Eine mögliche Erklärung dieser Anomalie besteht darin, daß das System QX / 3MP oberhalb des Glasübergangs besonders empfindlich auf eine Dichteänderung der Flüssigkeit reagiert.

Die Tatsache, daß im Zeitintervall von 1-2 *ms* nach Anregung bis zu einer Temperatur von  $T_g + 66$  *K* gemessen werden kann (gegenüber  $\sim T_g + 10$  *K* bei anderen Substanzen!) hängt sicherlich mit dem Anstieg der Emissionsenergie zusammen. Die Sauerstoffdiffusion quencht üblicherweise knapp oberhalb der Stufe in  $\nu(T)$  sehr rasch die angeregten Triplettzustände des Farbstoffes. Für das System QX / 3MP ist dies offensichtlich nicht der Fall. Da die Probe nicht vollständig frei von Sauerstoff sein kann, muß der angeregte Zustand von QX in 3MP besonders gut vor diffundierendem Sauerstoff abgeschirmt sein. Möglich ist dies nur, wenn die Packungsdichte des Lösungsmittels um den Farbstoff herum nahezu optimal ist, die Sauerstoffdiffusion also sterisch behindert wird. Der Anteil solcher, aufgrund einer spezifischen Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, eingebetteter Farbstoffmoleküle kann dabei durchaus relativ gering sein, da bei einer Temperatur knapp oberhalb der Stufe in der mittleren Energie der Beitrag aller anderen Konfigurationen, in denen der Sauerstoff nicht vom Farbstoff abgehalten wird, verschwindet. Das Überleben eines solchen angeregten Zustandes bei einer „unnatürlich“ hohen Temperatur hängt damit von einer spezifischen, dicht gepackten Konfiguration der Matrix ab. Diese Konfiguration ist bis 2 *ms* nach Anregung offenbar noch sehr stabil, weshalb das Experiment zu dieser Zeit auch bei einer ungewöhnlich hohen Temperatur noch ein Signal liefert.

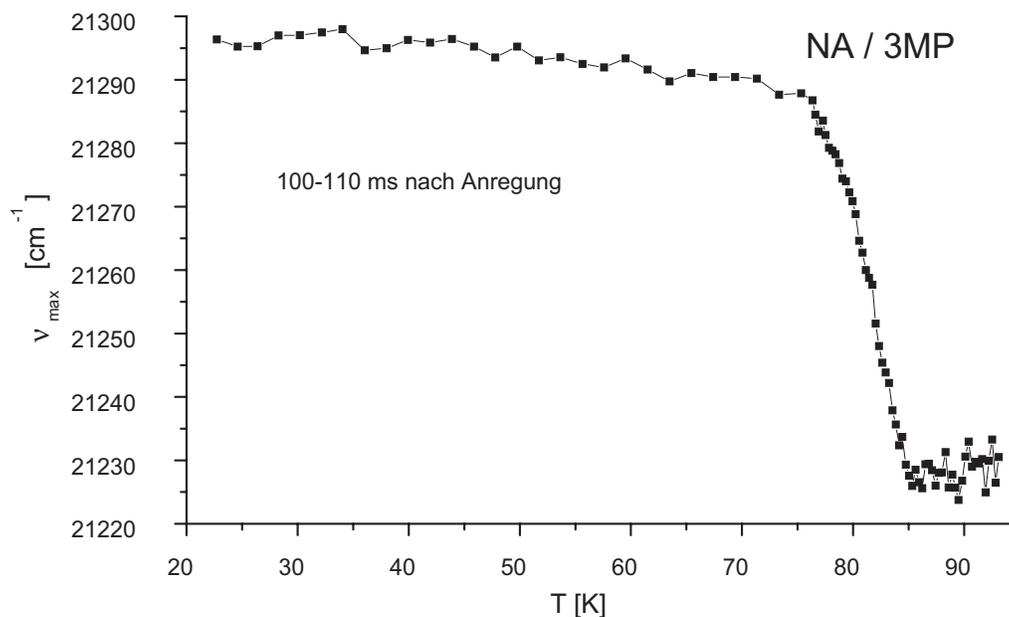
Ein Anstieg in der Energie, für Temperaturen bei denen die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster längst vollständig abgelaufen ist, kann nur dadurch zustande kommen, daß entweder die Energie des angeregten  $T_1$ -Zustandes temperaturabhängig absinkt oder, daß die Energie des Grundzustandes  $S_0$  ansteigt. Innerhalb des dichten Clusters in dem sich der Farbstoff befindet, scheint es plausibel zu sein, daß sich bereits eine relativ geringe Änderung in der Dichte der Matrix, die noch zu keiner erheblichen Steigerung der Sauerstoffdiffusion führt, auf eines der beiden Niveaus des Farbstoffes merklich auswirkt, was zu einem temperaturabhängigen Anstieg der mittleren Emissionsenergie führen kann.



**Abbildung 6.32:** Temperaturabhängigkeit der inhomogenen Linienbreite des Systems QX / 3MP für verschiedene Zeiten nach Anregung.

Die temperaturabhängige Linienbreite  $\sigma(T)$  ist für die obigen Messungen in Abb. 6.32 geplottet, bei den Zeitintervallen 1-2 *ms* und 100-110 *ms* ist zusätzlich ein Mittelwert über 5 Punkte eingezeichnet. Zu sehen ist der temperaturabhängige Anstieg bei tiefen Temperaturen, wie er auch beim System QX / DMP gefunden wird. Deutlich zu erkennen ist für alle drei Zeitintervalle die Überhöhung der Linienbreite, die durch ein heterogenes Relaxationsverhalten der Matrix hervorgerufen wird. Die Beobachtung, daß die Kurve die im cw-Modus aufgenommen wurde über den anderen beiden liegt, ist auf systematische Fehler dieses Betriebsmodus zurückzuführen und hat keine physikalische Bewandtnis. Das Ausmaß der Überhöhung von  $\sigma$  wird jedoch auch bei dieser Kurve gut wiedergegeben. Ein steiler Anstieg der Linienbreite für eine Temperatur knapp oberhalb der Stufe in der mittleren Emissionsenergie, wie er sonst beobachtet wird, tritt hier nicht in Erscheinung. Dies ist vermutlich ebenso auf die Anomalie dieses Systems zurückzuführen, die die Sauerstoffdiffusion unterbindet. Anders herum ist es gut möglich, daß der sonst übliche Anstieg der Linienbreite eben durch die Sauerstoffdiffusion bedingt ist.

Der Wert für  $\sigma_0$  ist bei einer Temperatur knapp unterhalb des Einsetzens der  $\alpha$ -Relaxation bestimmbar. Für den Zeitbereich 1-2 *ms* ergibt sich:  $\sigma_0 = 86,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{max}(T) = 91,0 \text{ cm}^{-1}$ , für 100-110 *ms* :  $\sigma_0 = 85,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{max}(T) = 88,7 \text{ cm}^{-1}$  und für 990-1080 *ms* :  $\sigma_0 = 89,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{max}(T) = 93,5 \text{ cm}^{-1}$ . Für eine Auswertung gemäß Formel 3.15 auf eine intrinsische Heterogenität  $\beta_{intr}$  hin, ist die realisierte experimentelle Auflösung nicht ausreichend.



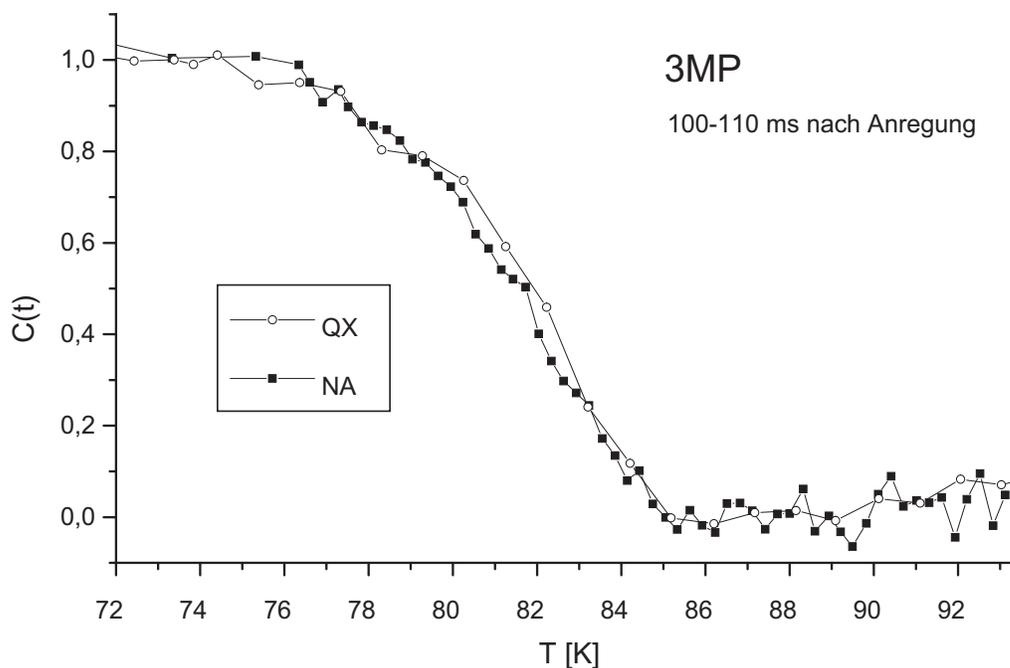
**Abbildung 6.33:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie von NA / 3MP im Zeitintervall 100-110 ms nach Anregung.

### NA / 3MP

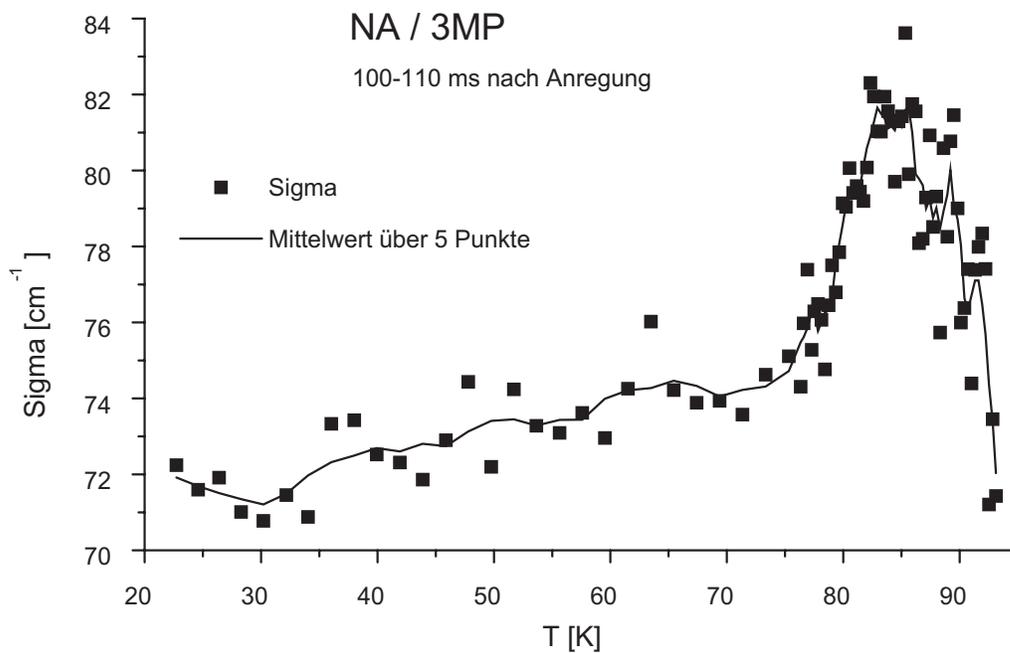
Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie ist für das System NA / 3MP im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung in Abb. 6.33 geplottet. Die Energie startet bei tiefen Temperaturen bei  $\nu_0(T_{low}) = 21296,6 \text{ cm}^{-1}$  und fällt bis zum Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation auf  $\nu_{\alpha 0} = 21287,4 \text{ cm}^{-1}$ . Der Wert für  $t \rightarrow \infty$  beträgt  $\nu(T_{high}) = 21227,6 \text{ cm}^{-1}$  und zeigt anders als für QX / 3MP keine erkennbare systematische Temperaturabhängigkeit. Andererseits ist das System NA / 3MP nicht zu solch hohen Temperaturen hin meßbar wie das System QX / 3MP, so daß eine geringe Temperaturabhängigkeit in der Emissionsenergie für  $t \rightarrow \infty$  eventuell nicht zu erkennen wäre. Die Größe des Solvatationshubs, welcher der  $\alpha$ -Relaxation folgt, beträgt  $59,8 \text{ cm}^{-1}$ .

Ein Vergleich der Stokesshiftkorrelationsfunktion  $C(T)$  zwischen QX / 3MP und NA / 3MP ist in Abb. 6.34 zu sehen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit liegen die beiden Kurven exakt übereinander, was anzeigt, daß beide Farbstoffe die mechanische Relaxation des Systems wiedergeben.

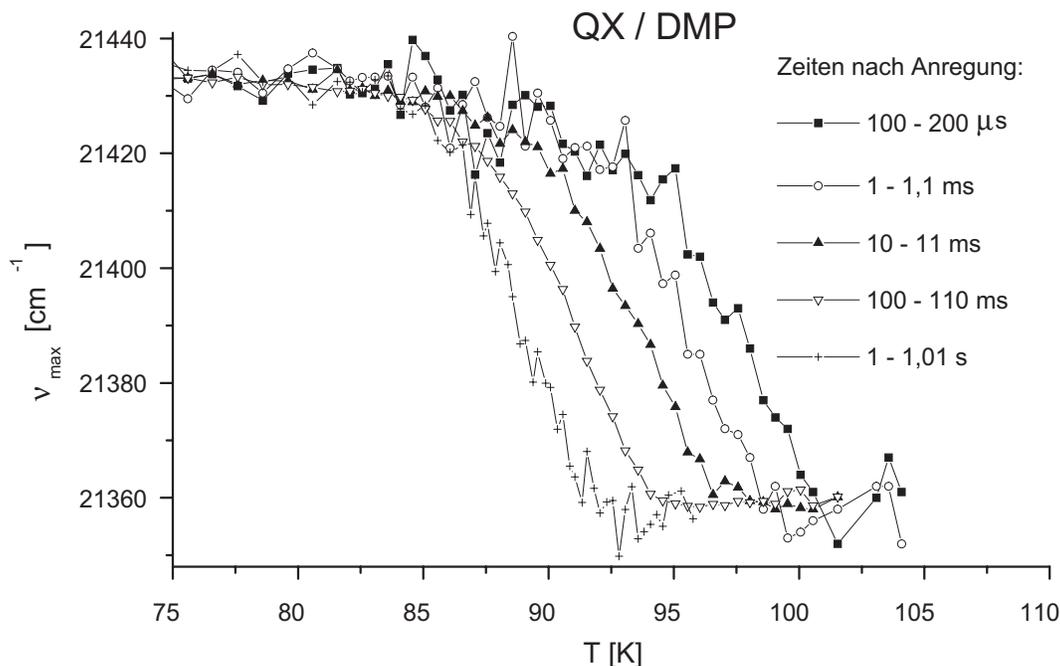
Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite  $\sigma_{inh}(t)$  ist für das Zeitintervall 100-110 ms nach Anregung in Abb. 6.35 aufgetragen. Die Überhöhung der Linienbreite ist hier mit  $\sigma_0 = 74,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{max} = 81,7 \text{ cm}^{-1}$  ausgeprägter als für QX / 3MP.



**Abbildung 6.34:**  $C(T)$ -Kurven für die Systeme NA / 3MP und QX / 3MP im direkten Vergleich.



**Abbildung 6.35:** Temperaturabhängigkeit der inhomogenen Linienbreite  $\sigma_{inh}(T)$  von NA / 3MP im Zeitintervall 100-110 ms nach Anregung.



**Abbildung 6.36:**  $C(T)$ -Kurven für das System QX / DMP für verschiedene Zeitintervalle nach Anregung.

### 6.4.2 2,3-Dimethylpentan

Die Substanz 2,3 Dimethylpentan (DMP) ist bereits in Abschnitt 6.1.1 behandelt worden. Hier werden nur zusätzliche Daten gezeigt.

#### QX / DMP

Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie  $\nu(T)$  ist für verschiedene Zeiten nach Anregung in Abb. 6.36 geplottet. Die Zeiten nach Anregung repräsentieren den gesamten experimentell zugänglichen Dynamikbereich. Um für eine Auswertung hinreichend viel Intensität zu erhalten, wurde bei der kürzesten Zeit von  $100 \mu s$  die Gatebreite mit  $100 \mu s$  genauso groß gewählt wie der zeitliche Abstand zur Anregung. Die Verschiebung der Stufen in  $\nu(T)$  gegeneinander gibt implizit die Zeitabhängigkeit der Relaxation des Systems wieder. Das System verhält sich wie erwartet in allen Zeitintervallen gleichartig, es startet also von der gleichen Energie beim Einsetzen der Strukturrelaxation, weist den gleichen Solvatationshub auf und besitzt einen temperaturunabhängigen Wert von  $\nu_{min}(t \rightarrow \infty)$ .

In Abb. 6.37 ist die Dynamik des Systems QX / DMP explizit in Form von  $C(t)$ -Kurven, für den Temperaturbereich in dem sich die  $\alpha$ -Relaxation experimentell verfolgen läßt, geplottet. Ebenfalls eingezeichnet sind KWW-fits aus denen ein  $\beta_{KWW} = 0,4$  über den dynamisch zugänglichen Temperaturbereich hervorgeht. Wegen des geringen Solvatationshubes in der unpolaren Substanz DMP sind die  $C(t)$ -Daten bei gleicher

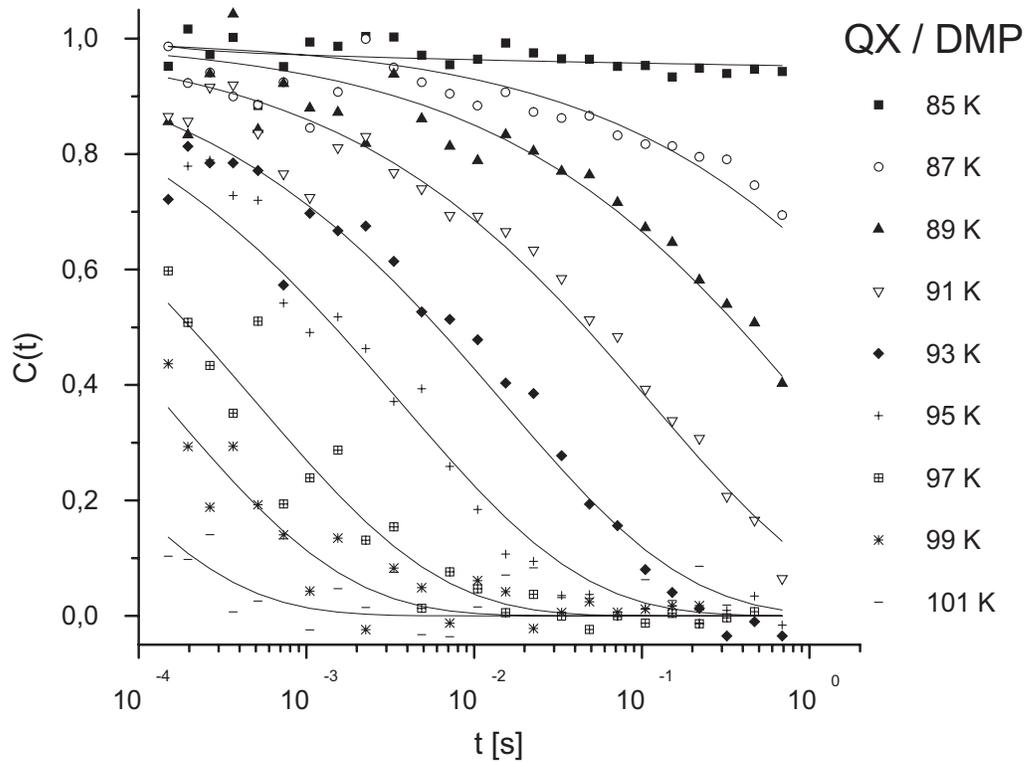


Abbildung 6.37:  $C(t)$ -Kurven für das System QX / DMP zusammen mit KWW-Fitkurven. Das  $\beta_{KWW}$  beträgt 0,4.

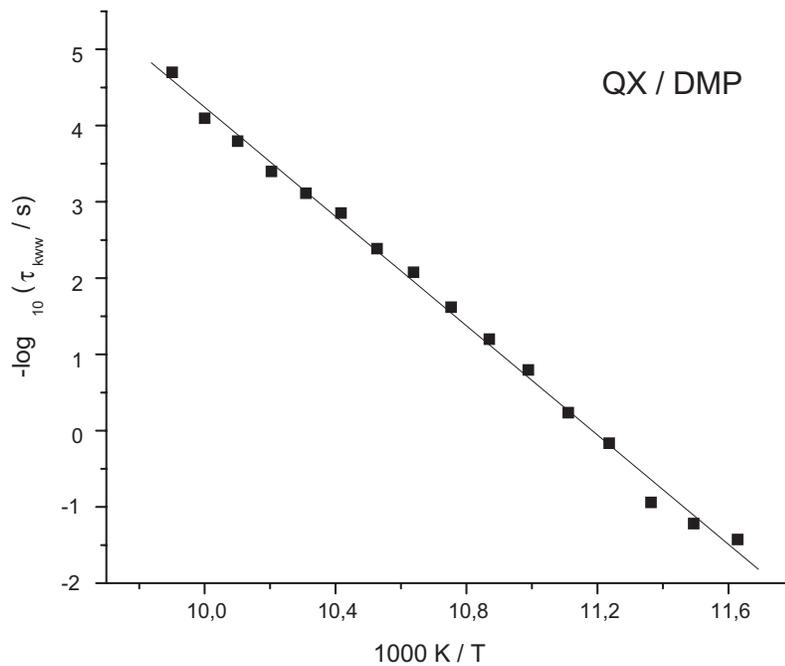


Abbildung 6.38: Aktivierungsplot für QX / DMP.

spektraler Auflösung von vornherein schlechter als bei einem polaren Glasbildner wie MTHF. Während ein Fit der  $C(t)$ -Kurven gut möglich ist, reicht die Auflösung nicht aus um zeitabhängig die inhomogene Breite der Bande  $\sigma_{inh}(t)$  zu untersuchen, die viel empfindlicher vom Signal-/Rausch-Verhältnis abhängt als die mittlere Emissionsenergie.

Prinzipiell ist es auch möglich bei bekanntem  $\beta_{KWW}$  die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_{inh}(T)$  zu verwenden um das Relaxationsverhalten mit Formel 3.15 auf Heterogenität hin zu untersuchen. Dazu kann das Zeitintervall gewählt werden in dem die Signalqualität maximal ist, anstelle von  $\sigma_{inh}(t)$  und  $C(t)$  wird  $\sigma_{inh}(T)$  und  $C(T)$  verwendet. Da Unsicherheiten in diesen Werten jedoch sehr empfindlich in die Bestimmung von  $\beta_{intr}$  eingehen, ist eine exzellente Datenqualität, wie sie für das System QX / MTHF vorliegt, Voraussetzung für eine Bestimmung des intrinsischen Relaxationsverhaltens. Wegen des geringen Solvationshubs sind unpolare Substanzen kaum geeignet heterogenes Relaxationsverhalten quantitativ zu untersuchen.

In Abb. 6.38 ist die Temperaturabhängigkeit des KWW-Parameters  $\tau_{KWW}$  in Form eines Aktivierungsplots gegen die Temperatur aufgetragen, die eingezeichnete Gerade dient als optische Hilfe. Die eigentlich existierende Krümmung gemäß eines VFT-Verhaltens ist auf diesem eingeschränkten Temperaturbereich nicht bedeutend.

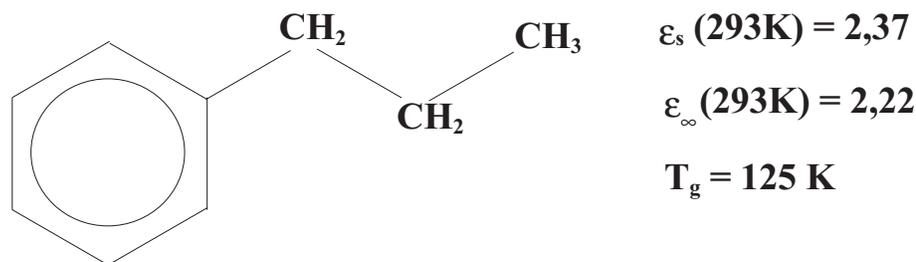


Abbildung 6.39: Strukturformel von n-Propylbenzol.

### 6.4.3 n-Propylbenzol

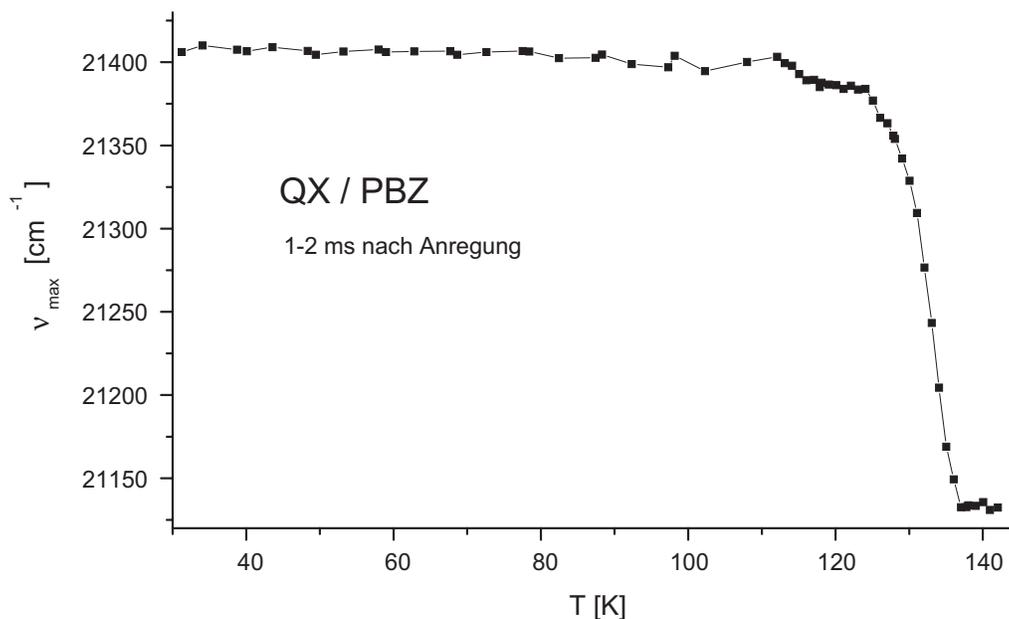
Die Substanz n-Propylbenzol (PBZ) ist schwach polar und läßt sich nur mäßig gut in einen unterkühlten Zustand bringen. Die Substanz ist bei der Anregungswellenlänge von 308 nm völlig transparent und besitzt keine erkennbare Neigung zu photochemischen Reaktionen durch die Anregungspulse. Die Strukturformel ist in Abb. 6.39 zu sehen. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt bei 125 K.

Die Substanz wurde vor der Messung über basischem Aluminiumoxid gereinigt um polare Verunreinigungen zu entfernen, sonst aber unverändert verwendet. Bei den Messungen, die standardmäßig von tiefen zu hohen Temperaturen hin durchgeführt wurden, limitiert die Kristallisationsneigung der Substanz den Meßbereich zu hohen Temperaturen hin, noch bevor die Sauerstoffdiffusion einsetzt.

#### QX / PBZ

Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / PBZ ist für das Zeitintervall von 1-2 ms nach Anregung in Abb. 6.40 geplottet. Bei tiefen Temperaturen startet der Ausgangswert bei  $\nu_0(T_{low}) = 21408,5 \text{ cm}^{-1}$  und sinkt annähernd linear bis auf  $21400,2 \text{ cm}^{-1}$  bei 112 K. Zwischen 112 K und 118 K tritt eine leichte Stufe in Erscheinung deren Ursache ungeklärt ist. In diesem Temperaturintervall sinkt die mittlere Energie auf den Ausgangswert der  $\alpha$ -Relaxation  $\nu_{\alpha 0} = 21385,4 \text{ cm}^{-1}$  ab. Der Solvatationshub, der der  $\alpha$ -Relaxation folgt, beträgt  $\Delta\nu_\alpha = 252,4 \text{ cm}^{-1}$ , die Energie für  $t \rightarrow \infty$  beträgt entsprechend  $\nu(T_{high}) = 21133,0 \text{ cm}^{-1}$ .

Der Solvatationshub ist damit vergleichbar zu dem von QX / MTHF obwohl die makroskopische Polarität von PBZ gering ist. Die Werte von  $\epsilon_s(293 \text{ K}) = 2,37$  und  $\epsilon_\infty(293 \text{ K}) = 2,22$  (aus [154]) lassen eine geringere dipolare Solvatationskomponente erwarten. Dies zeigt deutlich den Unterschied zwischen der Definition der Polarität nach Reichardt [105], die am Solvatationsvermögen eines Farbstoffes festgemacht wird, welches auf lokalen Wechselwirkungen beruht, und makroskopischen Eigenschaften der Probensubstanz. Aufgrund eines geringen Wertes von  $\Delta\epsilon$  kann nicht automatisch auf einen verschwindenden Einfluß dipolarer Beiträge in der Solvatation geschlossen werden.

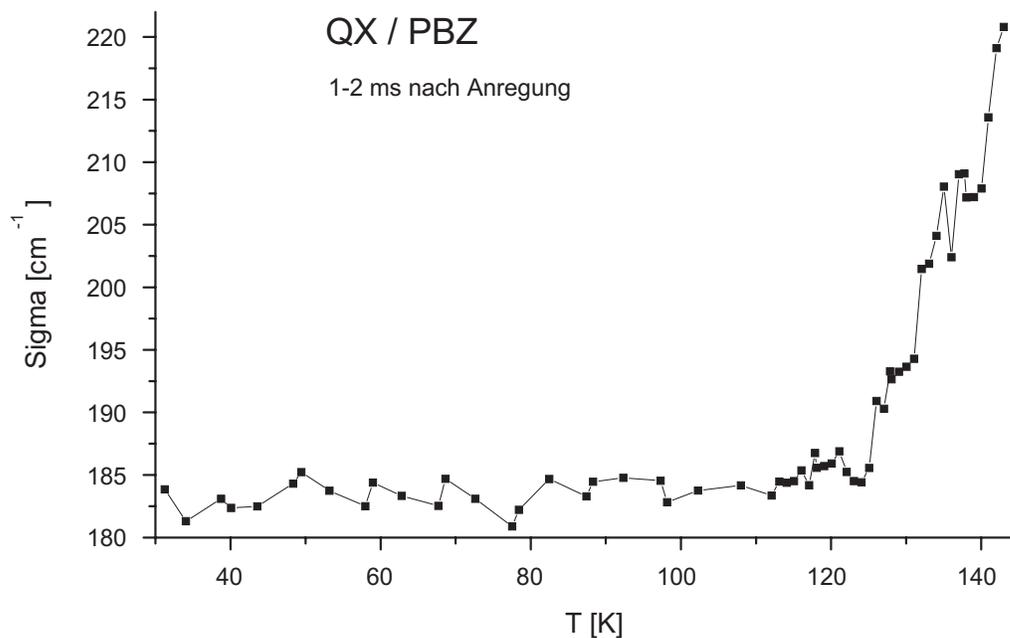


**Abbildung 6.40:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / PBZ im Zeitintervall von 1-2 ms nach Anregung.

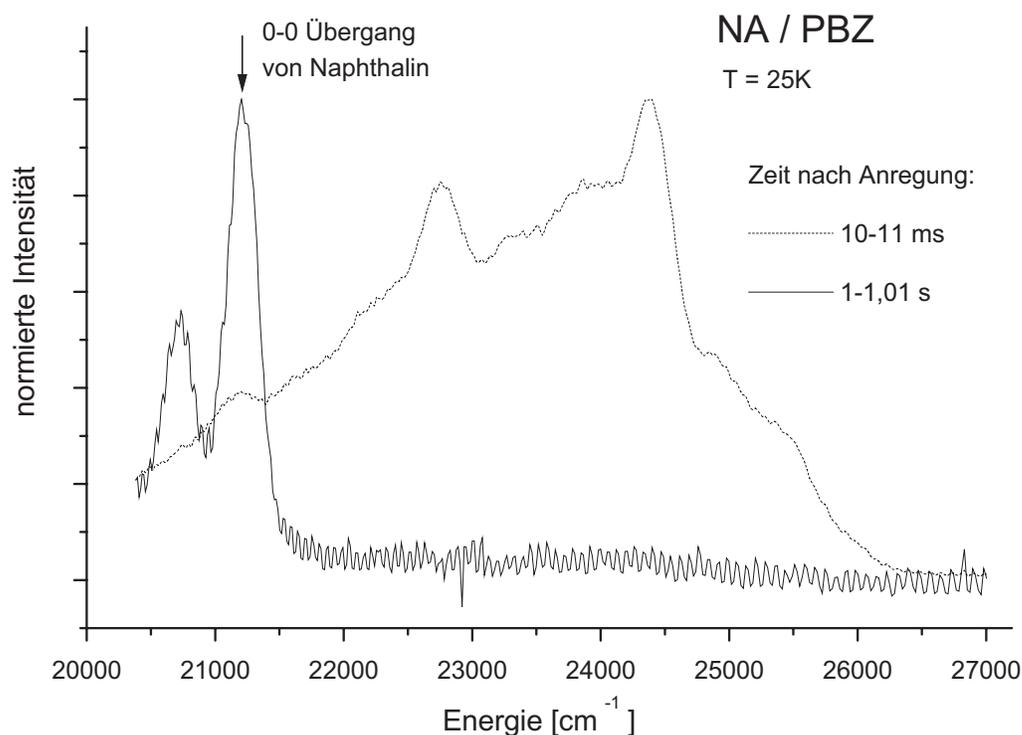
Die Temperaturabhängigkeit der Breite der inhomogenen Bande  $\sigma(t)$  ist für das Zeitintervall von 1-2 ms nach Anregung in Abb. 6.41 geplottet. Bei tiefen Temperaturen steigt die Breite leicht an mit  $0,027 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  und erreicht kurz vor dem steilen Anstieg einen Wert von  $\sigma_0 = 185,1 \text{ cm}^{-1}$ . Die Größe des Wertes  $\sigma_0$  zusammen mit der Größe des Solvatationshubs ist konform mit einer dipolar dominierten Solvation. Der Anstieg von  $\sigma$ , der durch ein heterogenes Relaxationsverhaltens zustande kommt, liegt dicht an dem homogenen Anstieg der Linienbreite und ist nur als Schulter in diesem zu erkennen, so daß der Wert für die heterogene Überhöhung  $\sigma_{max}$  nicht zugänglich ist.

### NA / PBZ

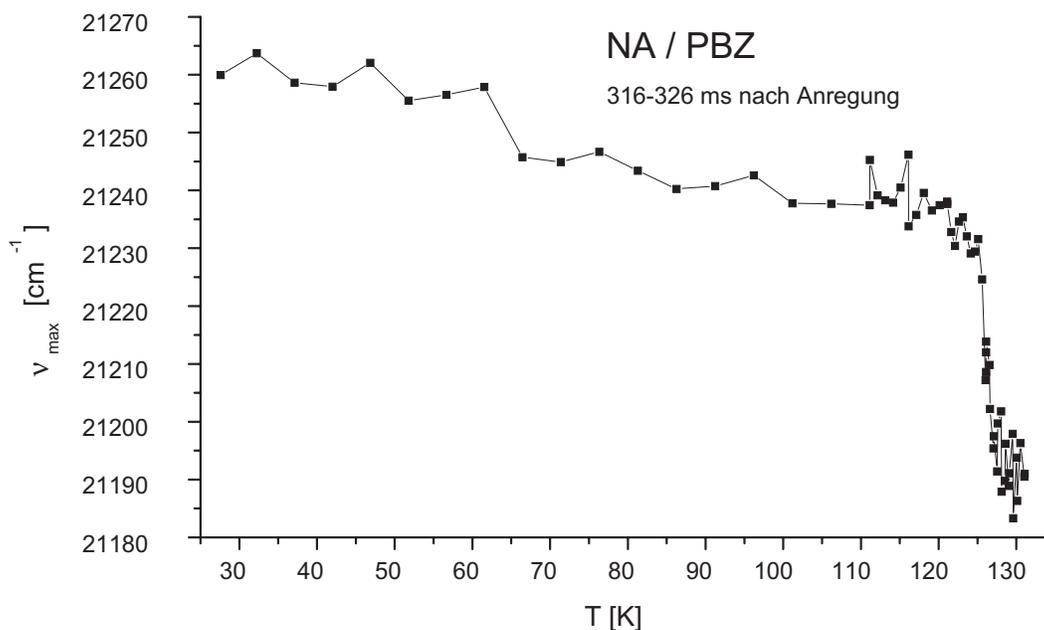
Spektren für die Zeitintervalle 10-11 ms und 1-1,01 s nach Anregung, bei einer Temperatur von 25 K, werden für das System NA / PBZ in Abb. 6.42 gezeigt. Zur kürzeren Zeit ist ein breitbandiges, zur Gasphasenemission von Naphthalin hochenergetisch verschobenes Spektrum zu sehen, bei der langen Zeit nach Anregung dagegen ein für Naphthalin typisches Spektrum. Durch die Anregung wird offenbar eine spezifische Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Matrix induziert die zu einer Emission führt, deren Maximum im blauen Bereich des sichtbaren Lichts liegt und das erwünschte Signal überdeckt. Die Lebensdauer dieses Zustandes ist aber kürzer als für den ungestörten  $T_1$ - $S_0$ -Übergang des Systems, so daß bei längeren Zeiten nach Anregung nur dieser übrigbleibt. Dies legt die Wahl des Zeitintervalls auf eine Zeit nach Anregung fest, bei der das System frei von Störeinflüssen ist. Dies ist hier ab etwa 300 ms nach



**Abbildung 6.41:** Temperaturabhängigkeit der Breite  $\sigma(T)$  der Emissionsbande im Zeitintervall von 1-2 ms nach Anregung.



**Abbildung 6.42:** Spektren von NA / PBZ bei 25 K in den Zeitintervallen von 10-11 ms und 1-1,01 s nach Anregung. Die im Kurzzeitbereich dominierende breitbandige hochenergetische Bande verschwindet zu längeren Zeiten hin. Der Pfeil am Spektrum für das spätere Zeitintervall markiert den ungestörten 0-0-Übergang.

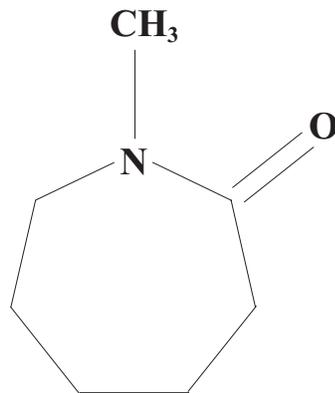


**Abbildung 6.43:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems NA / PBZ im Zeitintervall von 316-326 ms nach Anregung.

Anregung der Fall. Eine irreversible photochemische Veränderung der Probe durch die UV-Strahlendosis kann nicht festgestellt werden, so daß die Messungen zu langen Zeiten nach Anregung nicht beeinflußt werden.

In Abb. 6.43 ist die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie im Zeitintervall von 316-326 ms nach Anregung geplottet. Bei tiefen Temperaturen liegt die mittlere Emissionsenergie bei  $21260,1 \text{ cm}^{-1}$ , was einen relativ niedrigen Wert darstellt. Bis zum Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation fällt die Energie auf  $21234,8 \text{ cm}^{-1}$  annähernd linear ab. Der Solvatationshub, der der  $\alpha$ -Relaxation folgt, beträgt  $\Delta\nu_{\alpha} = 43,6 \text{ cm}^{-1}$ , die mittlere Emissionsenergie auf der Hochtemperaturseite beträgt  $\nu(T_{high}) = 21191,2 \text{ cm}^{-1}$  und die Breite  $\sigma_0$  der Bande beträgt  $\approx 101 \text{ cm}^{-1}$ .

Der relativ geringe mechanische Solvatationshub von NA / PBZ legt nahe, daß auch für das System QX / PBZ die mechanische Komponente klein und entsprechend der Hauptbeitrag dipolarer Natur ist.



$$T_g = 172 \text{ K}$$

$$\epsilon_s(T_g) = 57$$

$$\epsilon_\infty(298 \text{ K}) = 3,3$$

$$\mu = 4,2 \text{ D}$$

Abbildung 6.44: Strukturformel von NMEC.

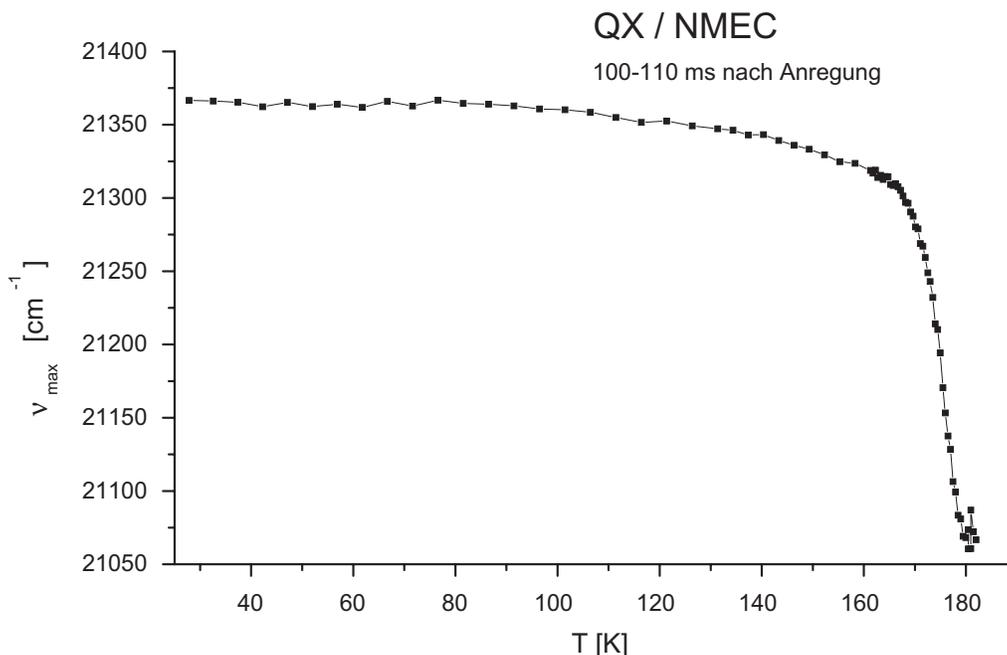
#### 6.4.4 N-Methyl- $\epsilon$ -Caprolactam

Die Strukturformel der polaren Substanz N-Methyl- $\epsilon$ -Caprolactam (NMEC) ist in Abb. 6.44 abgebildet, die Glasübergangstemperatur liegt bei  $T_g = 172 \text{ K}$ . NMEC läßt sich in einer frisch präparierten Probe mit der technisch realisierten Kühlrate von  $\approx 2 \text{ K/min}$  gerade eben in ein Glas überführen, die Neigung von NMEC zur Kristallisation läßt dabei nur Messungen von tiefen zu hohen Temperaturen hin zu. NMEC ist empfindlich auf UV-Einstrahlung und akkumuliert photochemisch veränderte Produkte. Emissionsspektren werden dadurch zunächst nur bei kurzen Zeiten nach Anregung beeinflusst, bei fortgeschrittener Akkumulation macht sich dies allerdings auch zu späteren Zeiten bemerkbar. Durch eine Veränderung der Anregungswellenlänge durch einen Farbstofflaser läßt sich der photochemische Effekt nicht nennenswert reduzieren. Vor allem im Temperaturbereich nahe von  $T_g$  kommt es zu photochemischen Umwandlungen. Wird die Probe nach einer Messung aufgetaut, so läßt sie sich später nicht mehr in ein Glas überführen, da offenbar die Photoprodukte effiziente Kristallisationskeime darstellen. Die Probe ist damit unbrauchbar.

Als Gegenmaßnahme wird eine stark reduzierte Anregungsleistung verwendet und auch die Anzahl der Anregungspulse über die gemittelt wird, wird gering gehalten. Der interessierende Temperaturbereich muß durch sukzessive Versuche bestimmt werden um dann in einem Durchlauf mit optimalen Scanparametern eine zusammenhängende temperaturabhängige Messung zu bewerkstelligen.

NMEC wurde vor Gebrauch destilliert und anschließend mit basischem Aluminiumoxid gefiltert.

Verwertbare Messungen waren nur zusammen mit QX möglich und nicht mit Naphthalin. Das System NA / NMEC zeigt bei tiefen Temperaturen nur eine breitbandige blaue Emission, deren Gestalt sich zeitabhängig kaum ändert.



**Abbildung 6.45:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / NMEC im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung.

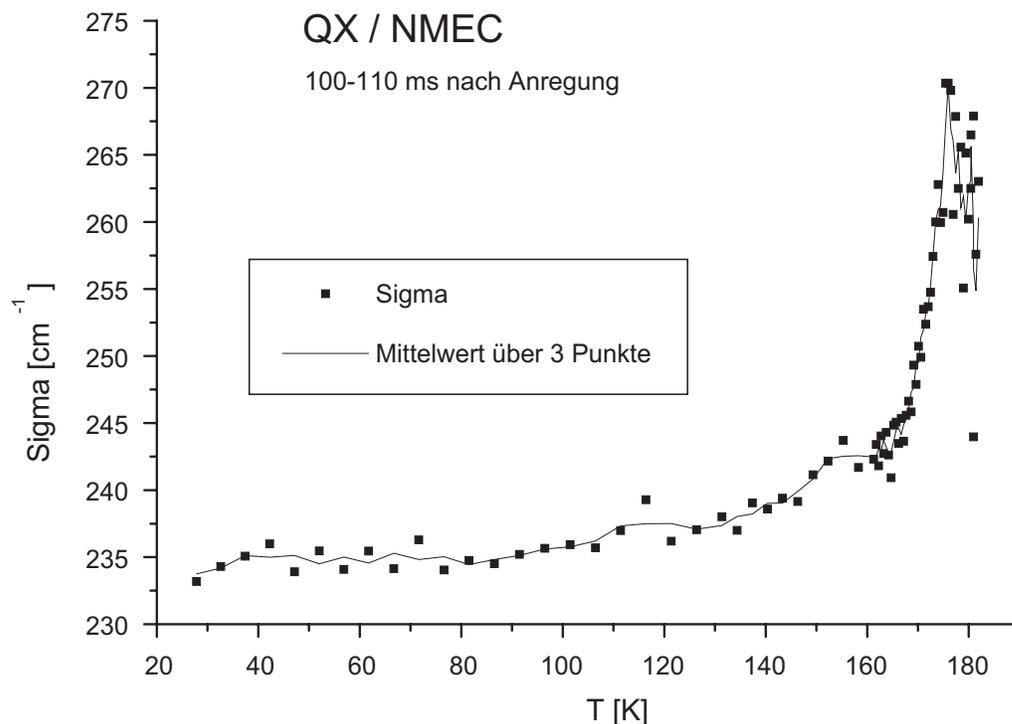
### QX / NMEC

Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie ist für das System QX / NMEC für das Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung in Abb. 6.45 geplottet. Bei tiefen Temperaturen liegt der Wert bei  $21365 \text{ cm}^{-1}$  und fällt bis  $T = 140 \text{ K}$  auf einen Wert von  $21343 \text{ cm}^{-1}$  ab. Zwischen  $140 \text{ K}$  und  $165 \text{ K}$  fällt die Energie nochmals linear auf  $21309,2 \text{ cm}^{-1}$  ab. Dieser Abfall ist vermutlich einer sekundären Relaxation, die im allgemeinen als  $\beta$ -Prozeß bezeichnet wird, zuzuschreiben.

Es ist dabei zu beachten, daß ein  $\beta$ -Prozeß in der Solvationsdynamik stärker gewichtet wird als der  $\alpha$ -Prozeß [137]. Dies ist dadurch bedingt, daß die Solvent-state-Funktion  $\alpha_s(\varepsilon)$  die dielektrischen Eigenschaften der Matrix auf die Emissionsenergie des Farbstoffes abbildet (siehe S. 25). Diese Funktion besitzt bei kleineren Werten von  $\varepsilon$ , wie sie bei tiefen Temperaturen von dem Experiment bei einer festen Zeit abgefragt werden, einen steileren Verlauf als für größere Werte. Da die  $\beta$ -Relaxation bei tieferen Temperaturen im Meßzeitfenster zu detektieren ist als die  $\alpha$ -Relaxation, sind die entsprechenden  $\varepsilon$ -Werte noch klein, weshalb deren Änderung durch die  $\beta$ -Relaxation von der Solvent-state-Funktion relativ stark betont wird.

Mit der  $\alpha$ -Relaxation sinkt der Wert der mittleren Emissionsenergie um  $\Delta\nu_\alpha = 239,4 \text{ cm}^{-1}$  auf  $21069,8 \text{ cm}^{-1}$  ab. Der Grenzwert der Energie auf der Hochtemperaturseite ist damit niedriger als für QX / MTHF, was die größere Polarität von NMEC widerspiegelt.

Die Temperaturabhängigkeit der Breite der inhomogenen Bande  $\sigma(T)$  ist in Abb. 6.46



**Abbildung 6.46:** Temperaturabhängigkeit der Breite  $\sigma(T)$  des Emissionsprofils des Systems QX / NMEC.

im Zeitintervall von 100-110 *ms* nach Anregung gezeigt. Um die Daten besser zu visualisieren, ist der Mittelwert über 3 Punkte als Linie eingezeichnet. Bei tiefen Temperaturen hat die Linienbreite einen Wert von  $\sigma \approx 234 \text{ cm}^{-1}$ , der bis 131 *K* auf einen Wert von  $237,4 \text{ cm}^{-1}$  ansteigt. Im Temperaturbereich bis 162 *K*, in dem sich der  $\beta$ -Prozeß auch in der mittleren Emissionsenergie bemerkbar macht, steigt der Wert für  $\sigma$  auf  $242,5 \text{ cm}^{-1}$  an. Vermutlich hat dieser Anstieg mit der  $\beta$ -Relaxation zu tun, auch wenn die grob aus  $\nu(T)$  und  $\sigma(T)$  ermittelten Grenztemperaturen nicht übereinstimmen. Der Ausgangswert für die Linienbreite wird auf  $\sigma_0 = 242,5 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt, auch wenn der Einfluß der  $\beta$ -Relaxation nicht bekannt ist. Der maximale Wert, der auf eine Überhöhung durch heterogenes Relaxationsverhalten zurückzuführen ist, beträgt  $\sigma_{max} = 270,1 \text{ cm}^{-1}$ . Zu höheren Temperaturen hin nimmt die Signalqualität drastisch ab, so daß der Peakwert gerade noch gut ermittelt werden kann, der darauf folgende Abfall kann jedoch nicht mehr vollständig aufgelöst werden.

Die Polarität der Substanz und der damit verbundene große dipolare Solvatationshub und die starke Überhöhung in  $\sigma$  legt eine Auswertung der Daten hinsichtlich eines intrinsischen Exponenten  $\beta_{intr}$  der einzelnen Relaxatoren gemäß Gl. 3.15 nahe. Mit dem intuitiv gewählten  $\sigma_0 = 242,5 \text{ cm}^{-1}$ , bei Verwendung des Mittelwertes über drei Punkte anstelle der Rohdaten  $\sigma(T)$ , ergibt sich der intrinsische Exponent auf dem Temperaturbereich von 167,7 *K* bis 175,0 *K* zu  $\beta_{intr} = (2,7 \pm 0,6) \cdot \beta_{KWW}$ . Die mit steigender Temperatur abnehmende Qualität der  $\sigma(t)$ -Daten läßt diese Auswertung

kurz vor dem Erreichen des Peakwertes  $\sigma_{max}$ , der bei  $T = 176,0 \text{ K}$  liegt, zusammenbrechen.

Die Bestimmung von  $\beta_{KWW}$  stößt hier, da die Strahlendosis bei der Messung an NMEC gering gehalten werden muß, auf Schwierigkeiten. Sie stützt sich hier nur auf Daten, die im *cw*-Modus der Kamera aufgenommen worden sind. In diesem Modus wird ein zeitabhängiger Datensatz bei einer Temperatur auf einmal aufgenommen, jedoch gibt es systembedingte Abweichungen bei der Abbildung zeitabhängiger Prozesse, die nicht zurückgerechnet werden können. Der Wert von  $\beta_{KWW} = 0,34$ , der auf dem Temperaturintervall von  $169,5 \text{ K}$  bis  $178,3 \text{ K}$  bestimmt wurde, weist damit ebenfalls einen Fehler unbekannter Größe auf. Der sich so ergebende Wert der intrinsischen Exponentialität der Relaxation beträgt  $\beta_{intr} \approx 0,9$ . Die Unsicherheit in der Bestimmung dieses Wertes ist groß, da die Auswertung empfindlich vom Wert  $\sigma_0$  abhängt, der hier intuitiv gewählt wurde, zum anderen ist auch die Bestimmung von  $\beta_{KWW}$  mit einer Unsicherheit verbunden. Der resultierende Fehler liegt in der gleichen Größenordnung wie der Wert selbst.

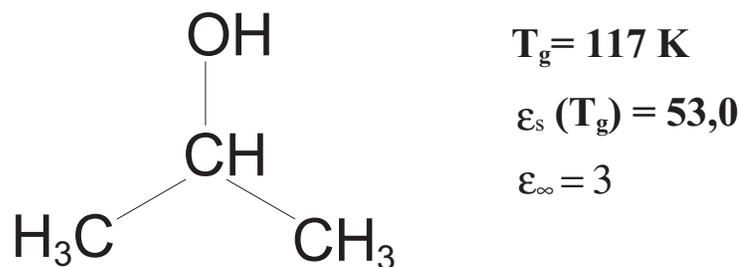


Abbildung 6.47: Strukturformel von 2-Propanol.

### 6.4.5 2-Propanol

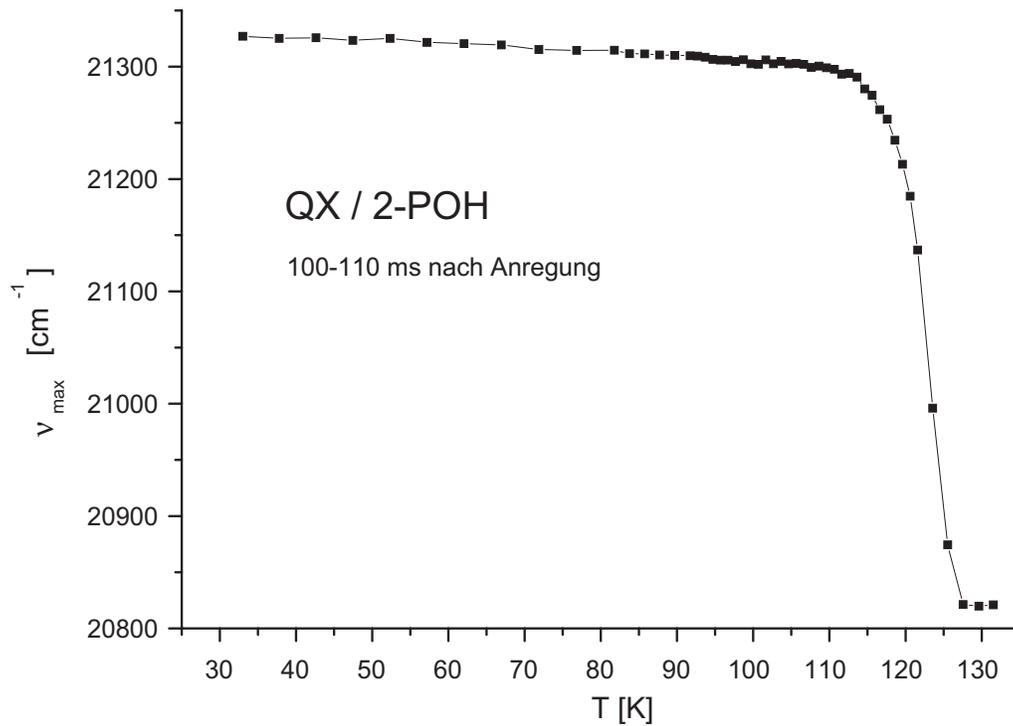
Die Substanz 2-Propanol (2-POH) stellt einen sehr polaren Glasbildner dar. Die Glasübergangstemperatur beträgt  $T_g = 117 \text{ K}$ , die Strukturformel ist in Abb. 6.47 zu sehen. 2-POH läßt sich mit der hier maximal realisierbaren Kühlrate von  $\approx 2 \text{ K/min}$  problemlos in einen unterkühlten Zustand bringen, besitzt jedoch eine merkliche Neigung zur Kristallisation, so daß nur Messungen von tiefen zu hohen Temperaturen hin möglich sind. Die Substanz ist bei der verwendeten Anregungswellenlänge von  $308 \text{ nm}$  völlig transparent und weist keine Neigung zur Bildung von photochemischen Produkten auf. 2-POH wurde in der Qualität 99%+ ohne weitere Reinigung verwendet.

#### QX / 2-POH

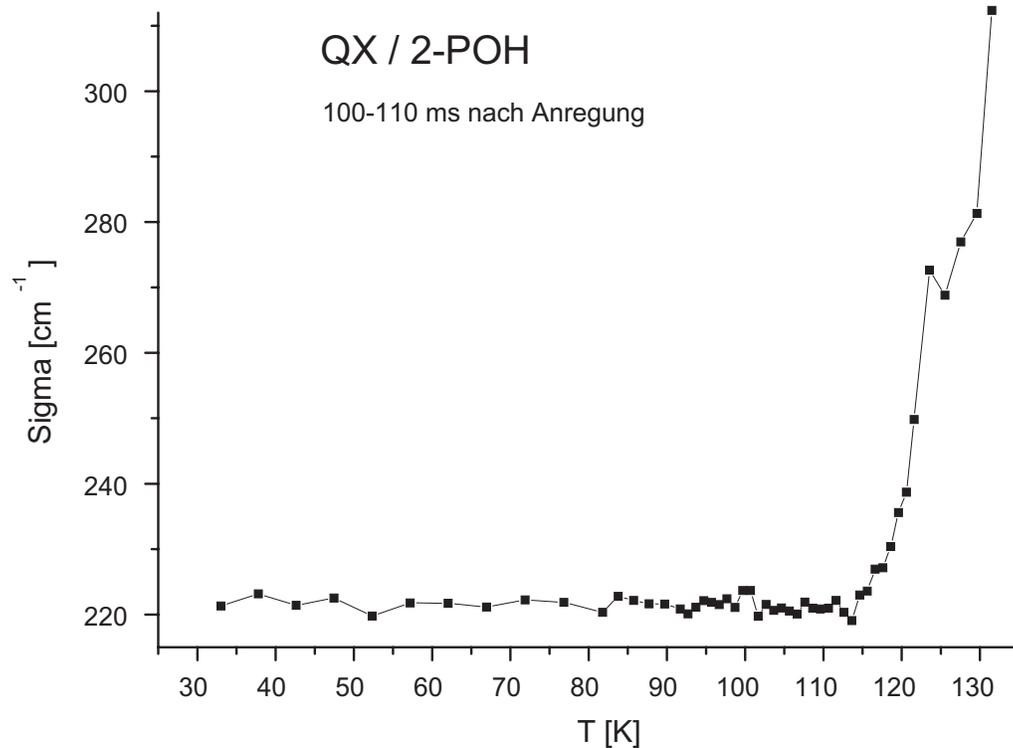
Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / 2-POH ist in Abb. 6.48 für das Zeitintervall 100-110  $ms$  nach Anregung geplottet. Bei tiefen Temperaturen startet die mittlere Energie bei  $21325 \text{ cm}^{-1}$  und fällt bis zum Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation auf einen Wert von  $21292,6 \text{ cm}^{-1}$  ab. Der Solvatationshub, der der  $\alpha$ -Relaxation folgt, beträgt  $\Delta\nu_\alpha = 471,9 \text{ cm}^{-1}$  und führt zu einer Grenzenergie bei hohen Temperaturen von  $20820,7 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte sind sehr ähnlich zu denen von QX / 1-POH, was angesichts der Ähnlichkeit beider Matrixsubstanzen auch zu erwarten ist.

Bei Temperaturen gegen  $\approx 130 \text{ K}$  überwiegt die Neigung von 2-POH zur Kristallisation. Bei der in Abb. 6.48 gezeigten Zeit nach Anregung von 100 -110  $ms$  markiert die höchste eingezeichnete Temperatur gerade diese Grenze. Bei deutlich kürzeren Zeiten nach Anregung ist die Relaxation bei dieser Temperatur noch nicht vollständig abgelaufen und der Hochtemperaturgrenzwert der mittleren Emissionsenergie wird dann nicht mehr erreicht.

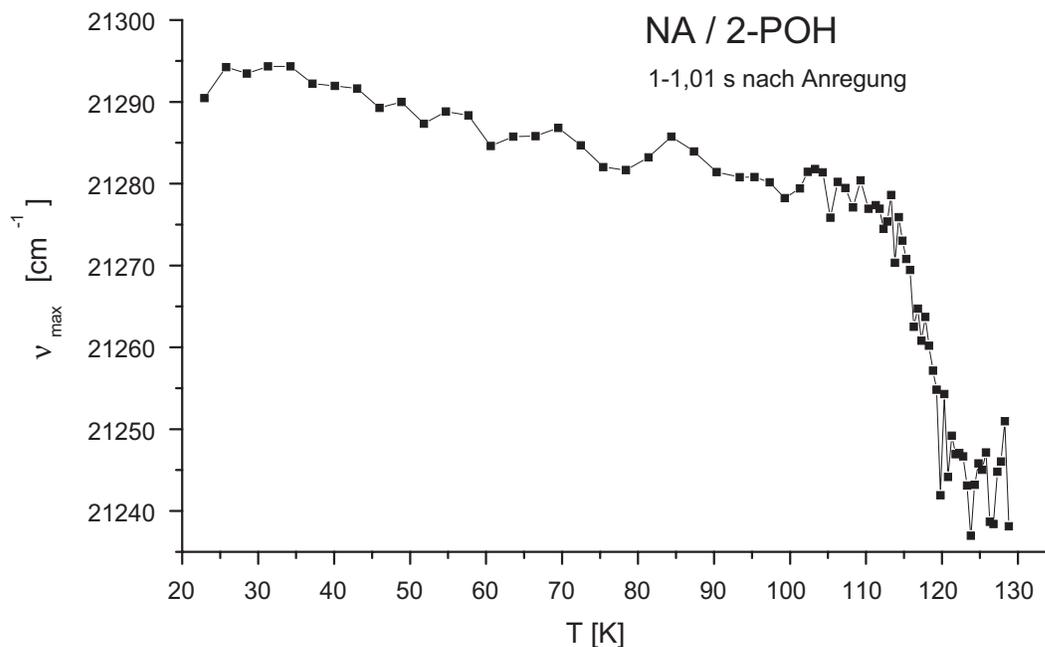
Die Temperaturabhängigkeit der Breite der Emissionsbande ist in Abb. 6.49 für das Zeitintervall 100-110  $ms$  nach Anregung geplottet. Von tiefen Temperaturen bis zum Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation zeigt die Breite  $\sigma$  keine erkennbare Temperaturabhängigkeit und mißt  $\sigma_0 = 222,2 \text{ cm}^{-1}$ . Mit der  $\alpha$ -Relaxation steigt die Linienbreite bis auf einen maximalen Wert von  $272 \text{ cm}^{-1}$  an. Jedoch liegt dieser Anstieg sehr nahe an



**Abbildung 6.48:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie von QX / 2-POH im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung.



**Abbildung 6.49:** Temperaturabhängigkeit der Breite der Emissionsbande  $\sigma(T)$  des Systems QX / 2-POH im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung.



**Abbildung 6.50:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems NA / 2-POH im Zeitintervall 1-1,01 s nach Anregung.

dem homogenen Anstieg der Linienbreite, so daß eine Temperaturunabhängigkeit des Wertes  $\sigma_0 \neq fkt(T)$  nicht gewährleistet werden kann, was eine Voraussetzung für eine quantitative Auswertung der Temperatur- oder Zeitabhängigkeit der Linienbreite darstellt.

### NA / 2-POH

Beim System NA / 2-POH findet sich bei kürzeren Zeiten nach Anregung im Spektrum auf der Hochenergieseite eine Gauß-förmige Struktur, die sich mit dem erwünschten ungestörten 0-0-Übergang überlagert. Die Lebensdauer dieses Beitrags ist aber geringer als die des ungestörten Übergangs, so daß bei längeren Zeiten nach Anregung nur der gewünschte Beitrag übrigbleibt. Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie ist für das Zeitintervall 1-1,01 s nach Anregung in Abb. 6.50 geplottet. Bei tiefen Temperaturen liegt der Wert der mittleren Emissionsenergie bei  $\nu(T_{low}) = 21294 \text{ cm}^{-1}$ . Bis zum Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation sinkt die mittlere Emissionsenergie linear bis auf einen Wert von  $21278,4 \text{ cm}^{-1}$  ab. Der Solvationshub, der der  $\alpha$ -Relaxation folgt, beträgt lediglich  $\Delta\nu_\alpha = 34,9 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit deutlich geringer als für das verwandte System NA / 1-POH mit  $52,6 \text{ cm}^{-1}$ . Die Grenzenergie zu hohen Temperaturen hin, nach vollständigem Ablauf der Strukturrelaxation, beträgt bei NA / 2-POH  $21243,5 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser geringe Solvationshub in einem stark polaren Lösungsmittel bestätigt wiederum den rein mechanischen Solvationsmechanismus von NA.

Die Linienbreite beträgt für NA / 2-POH  $\sigma \approx 81 \text{ cm}^{-1}$ . Wegen der geringen experimentell realisierbaren Auflösung, die an den  $\nu(T)$ -Daten abzulesen ist, ist es nicht möglich einen systematischen Trend der Größe  $\sigma(T)$  anzugeben.

### 6.4.6 Polybutadien

Die Substanz Polybutadien stellt im Gegensatz zu den bisher aufgeführten niedermolekularen Glasbildnern ein polymeres System dar. Es wurde in [111] bereits gezeigt, daß die Solvatationsdynamik prinzipiell auch auf polymere Systeme angewendet werden kann, allerdings existiert das Problem, daß in der wenig dichten Matrix Sauerstoffmoleküle auch weit unterhalb von  $T_g$  effizient hindurchdiffundieren können, so daß das Phosphoreszenzsignal bereits weit unterhalb von  $T_g$  verschwindet.

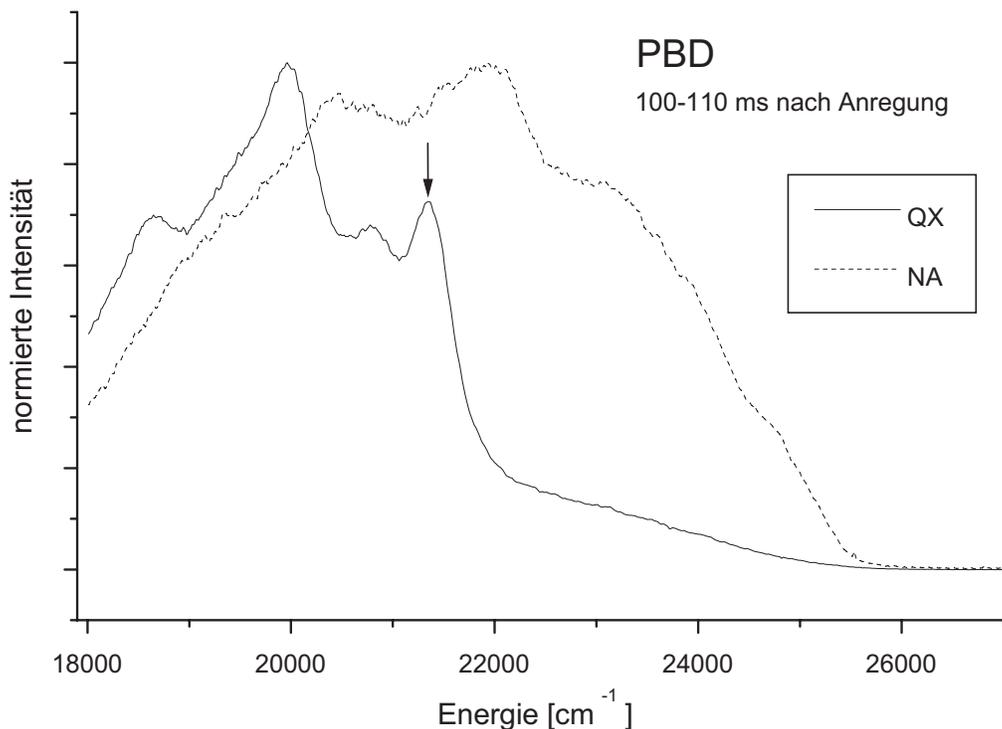
Hier wird anhand von 1,4-Polybutadien (PBD) demonstriert, daß bei geeigneter Präparation der Sauerstoffanteil in der Matrix so weit reduziert werden kann, daß auch die  $\alpha$ -Relaxation in einem polymeren Material mittels Solvatationsdynamik detektiert werden kann.

Das hier verwendete 1,4-Polybutadien (PBD) enthält einen Anteil von 55 % 1,4-trans, 36 % 1,4-cis und einen Vinylanteil von 9 %. Das mittlere Molekulargewicht beträgt  $M_W \approx 420000$ , die Glasübergangstemperatur liegt bei  $T_g \approx 175 \text{ K}$ . Da die Kettenlänge viel größer ist als die Ausdehnung der Farbstoffmoleküle mißt die Solvatationsdynamik die Dynamik an kleinen Unterbereichen der Ketten.

Um die Probe mit dem Farbstoff zu dotieren, wurde PBD zunächst in Cyclohexan gelöst. Die Unpolarität dieses Lösungsmittels erleichtert anschließend dessen vollständige Entfernung. Der Farbstoff wurde zugegeben und die Lösung in eine Form gegossen in der der größte Teil des Lösungsmittel durch Verdunstung entfernt wurde, bis die Probe ein festes Verhalten zeigte. Die Dicke der Proben betrug etwa 1 mm. Zur Entfernung des Lösungsmittels wurde die Probe anschließend unter Hochvakuumbedingungen im Kryostat eine Woche lang bei Raumtemperatur getrocknet.

Zur Entfernung des Sauerstoffs wurde die Probe mehrfach abwechselnd mit Helium gespült und durch Einfrieren entgast. Die Spülung mit Helium erfolgte bei Raumtemperatur, dazu wurde der Kryostat mehrfach abwechselnd mit Helium geflutet und der Probenraum wieder evakuiert. Für das Ausgasen der Probe wurden bei Raumtemperatur Hochvakuumbedingungen angelegt. Anschließend wurde die Temperatur im Kryostaten bis auf eine Temperatur deutlich unterhalb von  $T_g$  abgesenkt und dadurch die Probe eingeforen. Dieses abwechselnde Spülen und Ausgasen wurde mehrmals angewendet, zwischenzeitlich wurde der Erfolg der Methode visuell durch die Temperaturabhängigkeit der Leuchtintensität kontrolliert.

Ein Vergleich der Spektren von QX / PBD und NA / PBD bei einer Temperatur von 24 K, im Zeitintervall von 100-110 ms nach Anregung, ist in Abb. 6.51 zu sehen. Das Tieftemperaturspektrum von NA / PBD weist keine scharfe Struktur auf und ist zu deutlich höheren Energien hin verschoben als der Gasphasenwert von NA und auch als der Hauptbeitrag des Spektrums von QX / PBD. Die breite Verteilung der Emission zeigt an, daß die mechanische Wechselwirkung, die durch Naphthalin abgefragt

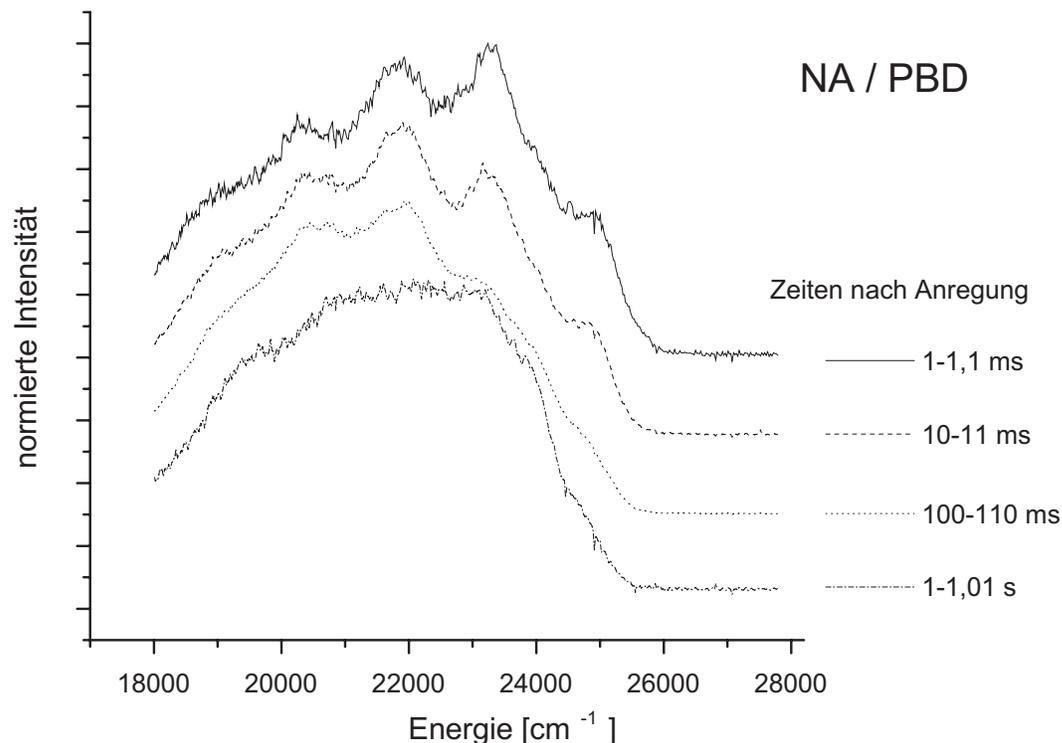


**Abbildung 6.51:** Spektren von QX / PBD und NA / PBD bei  $T = 24\text{ K}$ , im Zeitfenster 100-110 ms nach Anregung. Der Pfeil markiert den 0-0-Übergang von QX / PBD.

wird, breit verteilt sein muß. Die hohe mittlere Energie signalisiert, daß die Einbaulage des Farbstoffs in die Matrix zum guten Teil Konfigurationen enthält, die hinsichtlich des angeregten Zustandes von NA energetisch ungünstig sind. Im Spektrum von QX / PBD dagegen finden sich problemlos der klar getrennte 0-0-Übergang von QX und die niederenergetische vibronische Struktur wieder. Auf der Hochenergieseite, etwa auf gleicher Höhe wie der Hauptbeitrag von NA / PBD, ist ein breiter Untergrund zu sehen, der vermutlich von der, auch bei QX vorhandenen, mechanischen Komponente herrührt, die einer breiten Verteilung unterliegt.

Die Beobachtung einer charakteristischen Gestalt des Spektrums von QX in PBD impliziert die Existenz einer wohldefinierten Wechselwirkung dipolarer Natur, denn es ist die statistische Verteilung einer einzigen Wechselwirkung, die zu einer Gaußförmigen Emissionsbande führt. Mehrere unterschiedliche Wechselwirkungen würden an anderer Stelle im Spektrum zu Beiträgen führen, die sich dann überlagern und das charakteristische Emissionsprofil des Farbstoffs zudecken. Da aus dem Spektrum mit NA hervorgeht, daß die mechanische Wechselwirkung breit verteilt sein muß, bleibt nur eine dipolare Wechselwirkung als Erklärung.

Die Verteilung der mechanischen Wechselwirkung ist allerdings zeitabhängig. In Abb. 6.52 sind zeitabhängige Spektren von NA / PBD bei  $T = 24\text{ K}$  zu sehen. Daraus geht hervor, daß die Spektren zu kurzer Zeit nach der mechanischen Störung sehr wohl noch



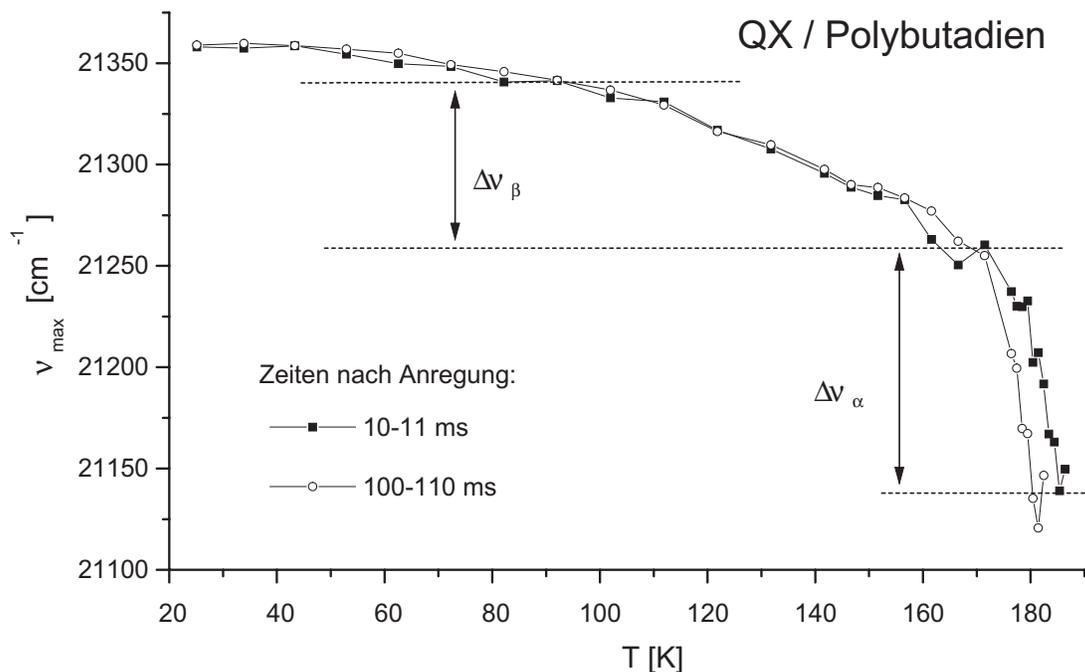
**Abbildung 6.52:** Zeitabhängige normierte Spektren von NA / PBD bei  $T = 24 \text{ K}$ . Die Spektren sind um  $1/4$  ihrer Höhe übereinander versetzt geplottet.

eine Struktur besitzen, die aber im Laufe der Zeit aufweicht und verschwindet.

Als mögliche Erklärung dieses Effektes scheidet aus, daß die relativ wenig dichte Matrix auf den durch Anregung veränderten Platzbedarf der Farbstoffmoleküle reagiert und zeitabhängig nachgibt. Dies würde nämlich einer Relaxation entsprechen und wäre deshalb mit einer Verschiebung der mittleren Emissionsenergie verbunden, was jedoch nicht zu beobachten ist.

Ein wichtiger Unterschied zu den zuvor untersuchten niedermolekularen Systemen besteht darin, daß die Polymerketten auf der Längenskala der Reichweite der dipolaren Solvatation, relativ steif sind. So können relativ weit entfernte Ursachen durch die Ketten auf den Farbstoff übertragen werden und sich somit auf die energetische Lage der elektronischen Niveaus auswirken. Solche langreichweitigen Effekte, die mit der Solvationsdynamik normalerweise umgangen werden, bilden sich somit durch sterische Zwangsbedingungen auf die lokalen Eigenschaften der Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung ab. Als Ursache dafür kommt die thermische Bewegung der Ketten selbst in Betracht, es ist aber auch möglich, daß ein Teil der Anregungsenergie des Farbstoffs in Form von Schwingungsenergie, die durch den optischen Übergang induziert wird, in die Umgebung dissipiert.

Um die mechanische Solvatation aufzuzeichnen müßte also im richtigen Zeitintervall nach Anregung, also zu einer möglichst kurzen Zeit später gemessen werden. Dabei



**Abbildung 6.53:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / PBD zu den Zeiten 10-11 ms und 100-110 ms nach Anregung.

wäre eine kurze Belichtungsdauer notwendig, was die Intensitätsverhältnisse des Systems NA / PBD, die auch unter optimalen Bedingungen schon sehr ungünstig sind, auf ein nicht mehr auswertbares Niveau drücken würde.

Für das System QX / PBD ist jedoch der 0-0-Übergang relativ ungestört vom breiten Untergrund, läßt sich also von diesem trennen und temperaturabhängig auswerten. In Abb. 6.53 ist die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des 0-0-Übergangs von QX / PBD in den Zeitintervallen von 10-11 ms und 100-110 ms nach Anregung geplottet. Bei tiefen Temperaturen startet die mittlere Emissionsenergie bei  $21359 \text{ cm}^{-1}$  und verhält sich im Tieftemperaturbereich wie gewohnt mit einem Abfall der Energie auf  $21341 \text{ cm}^{-1}$  bei  $T = 95 \text{ K}$ . In dem darauf folgenden Temperaturbereich bis zum Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation fällt die Energie annähernd linear um  $83 \text{ cm}^{-1}$  auf einen Wert von  $21258 \text{ cm}^{-1}$  ab. Dieser Abfall geht auf einen starken  $\beta$ -Prozeß zurück, dessen Existenz für PBD belegt ist [155]. Mit der  $\alpha$ -Relaxation fällt die mittlere Energie auf  $21138 \text{ cm}^{-1}$  ab, der Solvationshub beträgt damit  $\Delta\nu_{\alpha} = 120 \text{ cm}^{-1}$ . Die Grenzernergie zu hohen Temperaturen ist wegen der marginalen Intensität des Phosphoreszenzsignals schwer aufzulösen, zur Bestimmung des Wertes wurde deshalb über die Hochtemperaturwerte beider Kurven gemittelt.

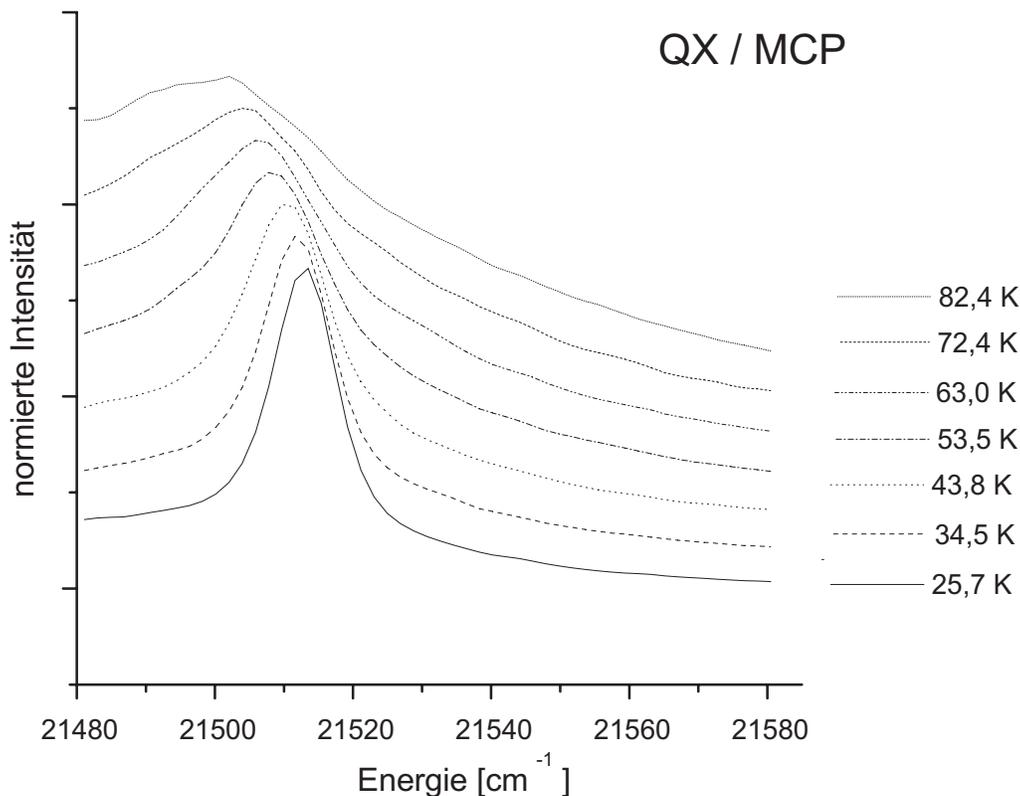
Die vergleichbare Größe der Solvationshübe aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation bedeutet jedoch keineswegs, daß deren Prozeßstärken nahezu gleich groß sind (siehe S. 115), da ein  $\beta$ -Prozeß in der Solvationsdynamik stärker gewichtet wird als der  $\alpha$ -Prozeß [137]. Prinzipiell ist die Solvationsdynamik damit geeignet auch starke  $\beta$ -Prozesse in Glasbild-

nen zu untersuchen. Wegen der geringen Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit des  $\beta$ -Prozesses dürfte es jedoch kaum möglich sein die Dynamik des  $\beta$ -Prozesses mit zeitabhängigen Solvationsdynamikmessungen aufzuzeichnen. So ist nur die temperaturabhängige Prozeßstärke als Meßgröße zugänglich.

Die Breite des Emissionsprofils beträgt  $\sigma \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ , eine systematische Auswertung der Temperaturabhängigkeit ist wegen der geringen Signalintensität nicht möglich.

An PBD zeigt sich, daß mittels dipolarer Solvationsdynamik bei geeigneter Präparation auch die  $\alpha$ -Relaxation von polymeren Substanzen zugänglich ist. Gleichzeitig zeigt sich aber auch die Limitierung dieser Methode hinsichtlich lokaler mechanischer Messungen mit Naphthalin: Eine explizite Zeitabhängigkeit der Dynamik ist mit der mechanischen Solvation nicht zugänglich denn nur bei kurzen Zeiten nach Anregung ist das spektrale Profil auswertbar.

Eine temperaturabhängige Messung bei einer kurzen Zeit ist jedoch hinsichtlich der Signalintensität nachteilhaft, denn bei kurzen Zeiten muß auch das Belichtungszeitintervall des Detektors kurz gehalten werden, was eine entsprechend geringe Signalintensität zur Folge hat. Eine Möglichkeit die Signalqualität zu kurzen Zeiten zu optimieren bestünde darin, einen unpolaren phosphoreszenten Farbstoff zu finden, der eine kürzere Lebensdauer als NA besitzt und von daher zu kurzen Zeiten mehr Intensität liefert.

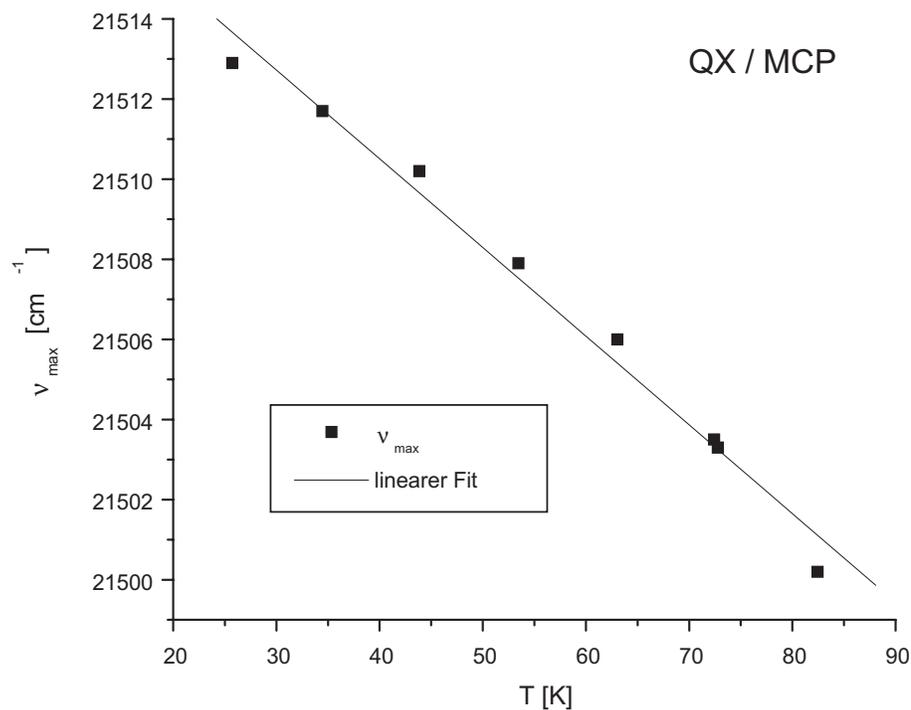


**Abbildung 6.54:** Normierte Spektren des kristallinen Systems QX / MCP für verschiedene Temperaturen. Die Spektren sind um 1/10 der normierten Höhe übereinander versetzt dargestellt.

### 6.4.7 Methylcyclopentan

Die Substanz Methylcyclopentan (MCP) besitzt bei den hier experimentell realisierbaren Kühlraten keine glasbildenden Eigenschaften und wird hier zur Untersuchung der Tieftemperatureigenschaften der verwendeten Farbstoffe NA und QX eingesetzt. In Abb. 6.54 sind temperaturabhängige Spektren des Systems QX / MCP geplottet, die Form der Spektren ist dabei unabhängig vom Zeitintervall nach Anregung. Die Spektren sind nahezu äquidistant in der Temperatur und sind zur besseren Übersichtlichkeit um 1/10 ihrer Höhe übereinander versetzt geplottet. Zu erkennen ist die Verschiebung der Lage des Maximums des Peaks bei steigender Temperatur und die Zunahme der Breite, die durch die Phononen bedingt ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Maximums der Emissionslinie ist in Abb. 6.55 geplottet. Eingezeichnet ist ebenso ein linearer Fit der Daten, aus dem ein temperaturabhängiger Abfall der Energie von  $0,221 \pm 0,011 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  resultiert. Da in dem kristallinen System bei tiefen Temperaturen keine Relaxationsprozesse aktiv sein können, die einen Einfluß auf die elektronischen Zustände des Farbstoffs ausüben könnten, ist es offensichtlich, daß es sich hier um eine statische Systemeigenschaft handelt. Die einzige plausible Erklärung besteht darin, daß es sich um einen Einfluß der Dichte han-



**Abbildung 6.55:** Temperaturabhängigkeit des Maximums der Emissionslinie des Systems QX / MCP.

delt, die sich im kristallinen Zustand linear mit der Temperatur ändert. Die Steigung liegt dabei in einer vergleichbaren Größenordnung wie für QX in niedermolekularen Glasbildnern bei tiefen Temperaturen, bei denen kein Relaxationsprozeß aktiv ist.

MCP ist ein unpolares Matrixmaterial und es ist naheliegend anzunehmen, daß der Einfluß der Dichte hier vornehmlich auf die mechanische Komponente von QX einwirkt. Um dies zu untersuchen, wurde auch das System NA / MCP gemessen. In Abb. 6.56 ist ein Tieftemperaturspektrum von NA / MCP geplottet, die Pfeile markieren die drei Peaks die temperaturabhängig ausgewertet wurden. In Abb. 6.57 ist die Temperaturabhängigkeit der Lage des Maximums für alle drei Peaks zusammen mit linearen Fits geplottet. Für den links eingezeichneten Peak mit der niedrigsten Energie ergibt sich eine Geradensteigung von  $-0,255 \pm 0,015 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ , für den mittleren Peak beträgt diese  $-0,287 \pm 0,013 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  und für den rechts eingezeichneten Peak mit der höchsten Energie  $-0,299 \pm 0,041 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ . Im Rahmen des Fehlers sind diese Steigungen damit etwa gleich groß und bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie die entsprechende Steigung für das System QX / MCP.

Daß der Farbstoff NA qualitativ das gleiche Verhalten wie QX wiedergibt, weist darauf hin, daß in beiden Fällen die mechanischen Eigenschaften des Systems abgebildet werden. Bei steigender Temperatur verringert sich die Dichte des Festkörpers, worauf beide hier eingesetzten Farbstoffe mit einer Verringerung ihrer Emissionsenergie reagieren. Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, ist die mechanische Relaxation mit NA in unterkühl-

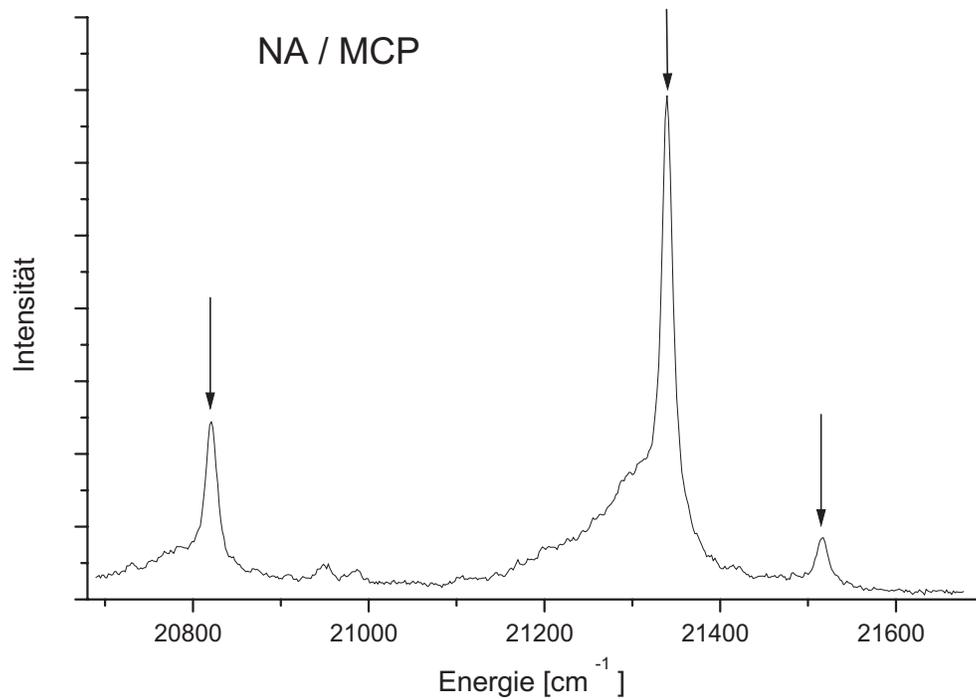


Abbildung 6.56: Spektrum von NA / MCP bei  $T = 23$  K. Die Pfeile markieren die 3 temperaturabhängig ausgewerteten Peaks.

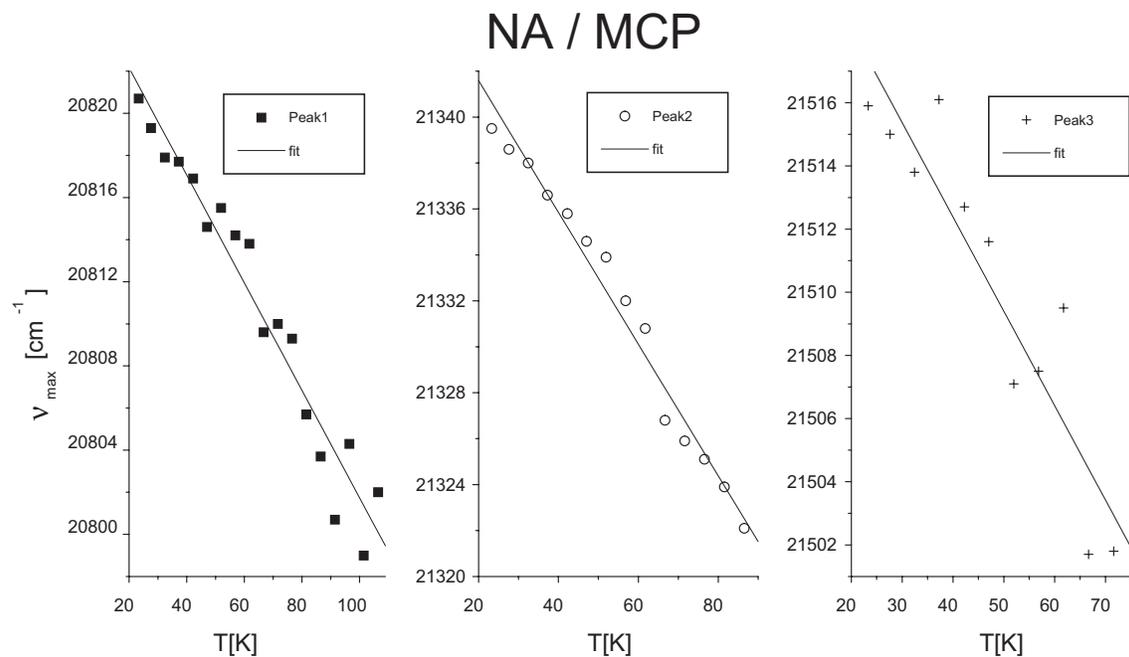


Abbildung 6.57: Temperaturabhängigkeit des Maximums der Emissionslinien für drei verschiedene Peaks des Systems NA / MCP.

ten glasbildenden Flüssigkeiten mit einer translatorischen Bewegungsmode verbunden. Entlang dieser Solvationskoordinate minimiert der angeregte Zustand des Farbstoffs bei der Relaxation der Matrix seine Energie. Die im Tieftemperaturbereich, unterhalb aktiver Relaxationsprozesse, mit zunehmender Temperatur sich verringernde Dichte, entspricht einem im Mittel vergrößertem Abstand zwischen Farbstoff- und Matrixmolekülen. Da dies zu einer Absenkung der Emissionsenergie führt, ist anzunehmen, daß die Bewegungsmode bei der mechanischen Relaxation in Richtung verringerter Dichte abläuft. Ein angeregtes Farbstoffmolekül tendiert also dazu sich in der Matrix Platz zu schaffen.

# Kapitel 7

## Solvatationsdynamik in einschränkenden Geometrien

Die molekulare Dynamik von Systemen, die einer geometrischen Einschränkung unterliegen, ist Gegenstand vieler Untersuchungen [156] [157] [158] [159] [33]. Aufgrund von Reichweiten- und Grenzflächeneffekten können die Eigenschaften eines eingeschlossenen Systems stark von den Bulk-Eigenschaften abweichen. Ein solches Abweichen in Abhängigkeit von der verwendeten Geometrie und der typischen Längenskala der Einschränkung macht es möglich, Information über die lokale molekulare Dynamik zu gewinnen.

Speziell die komplexen Phänomene, die mit dem dynamischen Glasübergang im Zusammenhang stehen, liegen häufig im Blickpunkt des Interesses. Zu den Untersuchungen werden dabei NMR-Methoden [160] [161] [162] [127] [163] [164], kalorimetrische Methoden [165], dielektrische Spektroskopie [166] [154] [167] [168] [169] [170] [171] und optische Methoden [172] [173] [174] eingesetzt.

In unterkühlten Flüssigkeiten nahe der Glasübergangstemperatur  $T_g$  beherrschen kooperative Bewegungen von Molekülensembles die Dynamik des Glasbildners [20]. Das kooperative Verhalten des Glasbildners läßt sich dabei als eine Längenskala auffassen, die der molekularen Bewegung intrinsisch ist. Einem detaillierten Verständnis der Prozesse, die zu dieser Längenskala führen, könnte dabei eine Schlüsselrolle zu einem umfassenden Verständnis des gesamten Glasübergangs zukommen. Da die erwartete Größenordnung für diese Längenskala in der Nähe von  $T_g$  im  $nm$  - Bereich liegt [28] [29] [33], sind vor allem einschränkende Geometrien mit Strukturen einer ähnlichen Größe für die Untersuchung des kooperativen Relaxationsverhaltens am Glasübergang geeignet. Häufig verwendet werden deshalb, wie auch in dieser Arbeit, poröse Sol-Gel-Gläser, die mit einem nano-Porennetzwerk durchzogen sind.

In Untersuchungen an unterkühlten Flüssigkeiten in nano-Poren wird mit verschiedenen Methoden häufig eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  gefunden, der Effekt ist bei kleineren Porengrößen ausgeprägter. Die Verschiebung findet mei-

stens zu tieferen Temperaturen hin statt [154] [165] [157] [175] [176] [158], was einer Beschleunigung der Struktur-Relaxationszeit bei gleicher Temperatur entspricht. Ebenso kann jedoch auch eine Erhöhung von  $T_g$  auftreten [166]. Bei dielektrischen Messungen an Substanzen unter nano-confinement [154] [166] [168] [171] [169] [170] werden im allgemeinen drei Verlustprozesse gefunden, von denen nur zwei auf die eingeschlossene Probensubstanz zurückzuführen sind. Der dritte Beitrag wird durch die Maxwell-Wagner-Polarisation verursacht. Dieser Effekt wird durch eine Mischung verschiedener Dielektrika hervorgerufen. Der schnellere der beiden Verlustprozesse der Probensubstanz wird mit der  $\alpha$ -Relaxation identifiziert, während der teils erheblich verlangsamte zweite Prozeß der Dynamik der Grenzschicht zugeordnet wird. Je nach untersuchter Substanz, verwendeter Porengeometrie und der Oberflächenbeschaffenheit unterscheiden sich dabei die Ergebnisse teils erheblich.

Die Standardmethode, um die molekulare Reorientierungsdynamik in einer Probensubstanz zu messen, ist die dielektrische Spektroskopie. Für Messungen in porösen Gläsern ist es jedoch von Nachteil, daß mit dieser Technik über die gesamte Probe gemittelt wird, da somit lokale Information nicht unmittelbar zugänglich ist. So muß für eine korrekte Zuordnung der Prozeßstärken der Befüllungsgrad der Proben korrigiert werden. Ebenso muß beachtet werden, daß die beobachtete Relaxation des Glasbildners im porösen Glas nicht unabhängig von der Maxwell-Wagner Polarisation ist. Die Mischungspermeabilität der beiden unterschiedlichen Dielektrika, die durch das poröse Glas und die Probensubstanz gegeben sind, muß daher bei der dielektrischen Spektroskopie mit berücksichtigt werden [108].

Eine von der Wirkungsweise der dielektrischen Spektroskopie nah verwandte Methode, die von diesen störenden Einflüssen bei Messungen in porösen Systemen nicht betroffen ist, ist die Solvatationsdynamik [177] [178] [34] [108]. Der lokale Charakter der Solvation macht es möglich, selbst in nano-Poren noch Unterbereiche der eingeschlossenen Substanz zu selektieren [179] [180] [181]. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, daß unmittelbar Energien gemessen werden. Durch diese Absolutwerte kann eine präzise Normierung der Prozeßstärken erfolgen. Die auf dieser Basis ermittelten Relaxationszeiten geben daher unmittelbar „echte“ Zeiten wieder und bedürfen keiner weiterer Annahmen über die relativen Amplituden möglicherweise beteiligter Prozesse. Die Korrektur des Porenvolumens ist bei der Solvatationsdynamik überflüssig, ebenso spielen Mischungspermeabilitäten keine Rolle. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Solvatationsdynamik bestens geeignet für die Untersuchung lokaler Relaxationsphänomene in porösen Gläsern.

In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Aspekte der Solvatationsdynamik in porösen Gläsern getrennt behandelt. Eine qualitative Übersicht über die Ergebnisse aus allen Messungen findet sich am Ende des Kapitels (Abschnitt 7.4, S. 170).

## 7.1 Geometrische Einschränkung und der Einfluß der Oberflächen

Ausgangspunkt für diesen Abschnitt sind Solvatationsdynamik-Messungen von Herrn C. Streck [34] an dem System QX / MTHF in nativen porösen Sol-Gel-Gläsern. In diesen Messungen wurde in den Poren ein starkes Abweichen vom Bulk-Verhalten festgestellt. Es wurden, wie in der dielektrischen Spektroskopie, zwei Verlustprozesse beobachtet. Für diese konnte nachgewiesen werden, daß sie uniform in den gleichen Poren ablaufen und nicht verschiedenen Poren zuzuordnen sind. Der schnellere Prozeß entspricht der  $\alpha$ -Relaxation im Inneren der Pore und der zusätzliche langsame Verlustprozeß der verlangsamten Dynamik der oberflächennahen Moleküle. Zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Solvatationsdynamik-Daten wurde von Richert [33] eine zeitabhängige effektive Längenskala der kooperativen Molekülbewegungen eingeführt (siehe Abschnitt 1.3, S. 11).

Ungeklärt bleibt bis dahin, inwieweit die im porösen Glas beobachteten Effekte von den Eigenschaften der Grenzflächen oder von der geometrischen Einschränkung abhängen. Eine Unterscheidung von Confinement- und Grenzflächeneffekten ist nur dann möglich, wenn der Einfluß der Oberflächeneigenschaften bekannt ist. In nativen Sol-Gel-Gläsern dominieren stark polare Silanolgruppen die Oberflächenchemie. Eine Silanisierung ermöglicht es, die Oberflächen mit unpolaren Eigenschaften auszustatten. Hängen die beobachteten Systemeigenschaften von der Oberflächenchemie ab, so muß sich durch eine starke Modifikation der Porenoberfläche, wie sie durch eine Silanisierung erreicht wird, ein Einfluß feststellen lassen.

Hier wurden Messungen an QX / MTHF in silanisierten Sol-Gel-Gläsern durchgeführt um den Einfluß der Oberflächenchemie zu untersuchen (siehe [179] [180] [181]).

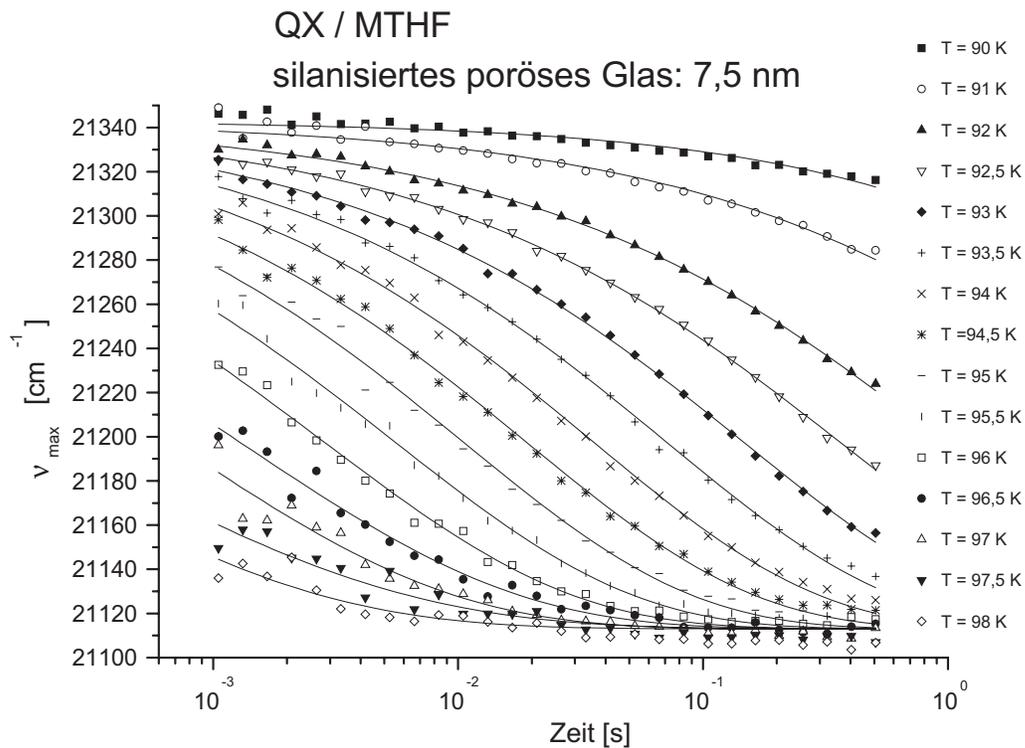
### 7.1.1 Messungen

Das Probensystem QX / MTHF wird wie üblich präpariert (siehe S. 57) und anschließend in das silanierte poröse Sol-Gel-Glas gefüllt, welches mit einer Feder an das Fenster der Küvette angedrückt wird. Die Silanisierung des porösen Glases ist auf S. 53 beschrieben. Beim Abkühlen wird die Probe 3 Stunden bei 140 K getempert, um ein Nachfließen des sich zusammenziehenden Lösungsmittels in die Poren zu ermöglichen. Anschließend wird die Probe mit einer Kühlrate von  $\approx 2 \text{ K/min}$  eingefroren. Die Messungen erfolgen stets von tiefen zu hohen Temperaturen hin.

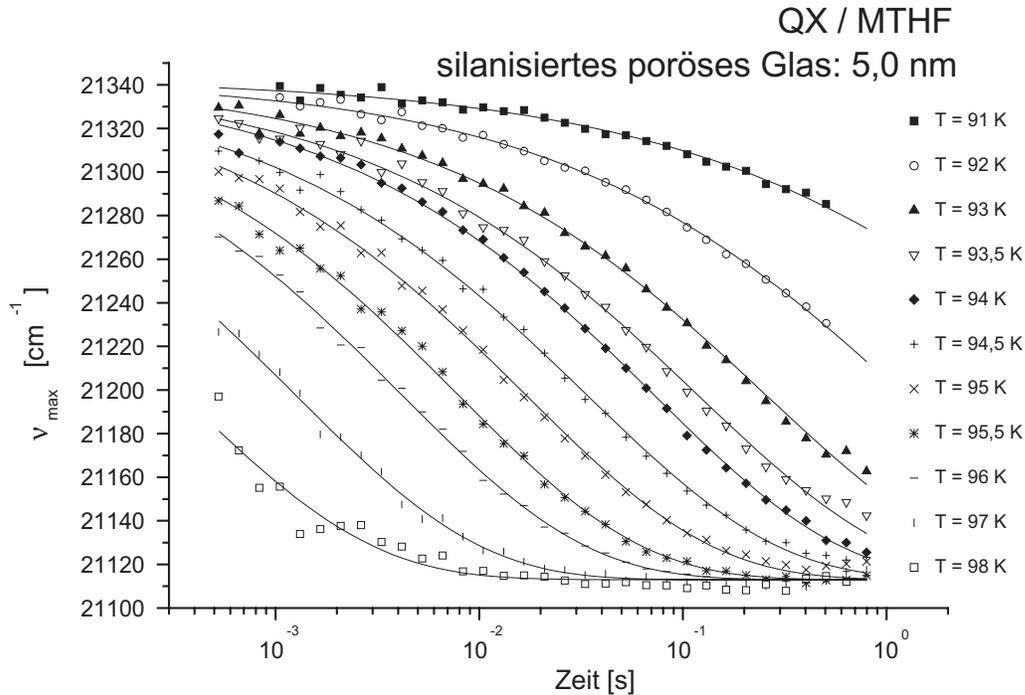
Die Gläser haben einen nominellen mittleren Porendurchmesser von 7,5 / 5,0 / 2,5 nm. Die tatsächlichen Maxima der Porengrößenverteilung ohne Silanisierung wurden vom Hersteller mittels Quecksilberporosimetrie zu 8,4 / 4,6 / 2,6 nm bestimmt<sup>1</sup>. Die Silanschicht verringert den Porendurchmesser nochmals um  $\approx 0,6 \text{ nm}$ .

---

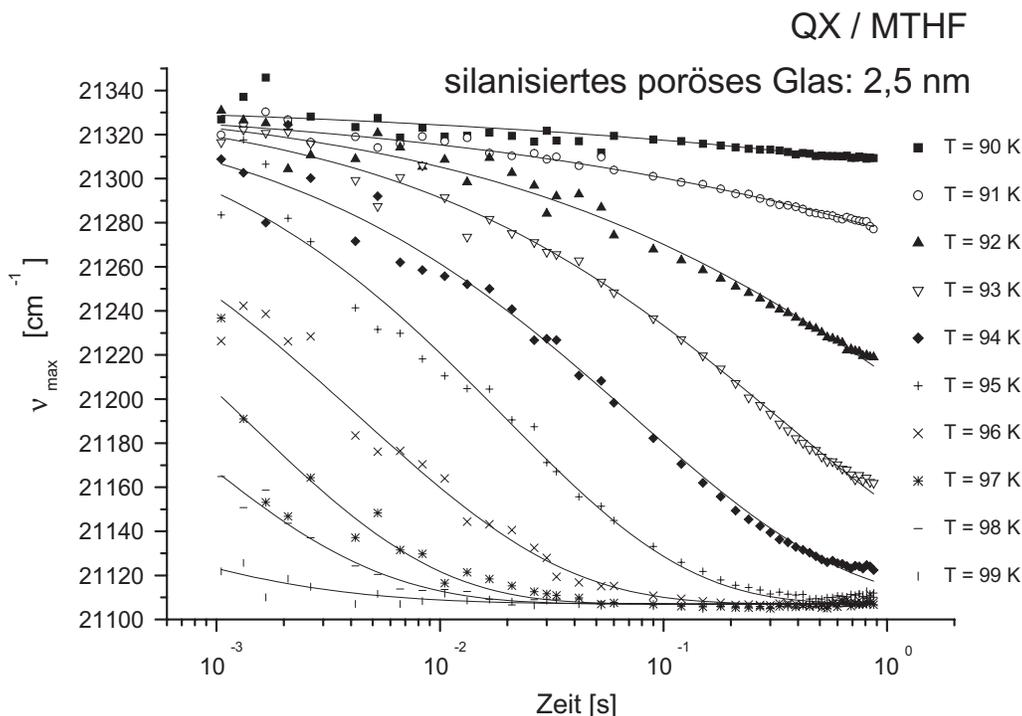
<sup>1</sup>Datenblatt, Firma Geltech



**Abbildung 7.1:** QX / MTHF in einem silanisierten porösen Glas mit 7,5 nm Porendurchmesser: Zeitabhängigkeit der Maximumlage der Emissionsbande und KWW-Fitkurven.



**Abbildung 7.2:** QX / MTHF in einem silanisierten porösen Glas mit 5,0 nm Porendurchmesser: Zeitabhängigkeit der Maximumlage der Emissionsbande und KWW-Fitkurven.



**Abbildung 7.3:** QX / MTHF in einem silanisierten porösen Glas mit 2,5 nm Porendurchmesser: Zeitabhängigkeit der Maximumlage der Emissionsbande und KWW-Fitkurven.

In den Abbildungen 7.1, 7.2 und 7.3 ist für verschiedene Temperaturen zeitabhängig die Lage des Maximums der Emissionsbande für die Proben mit den nominellen Porendurchmessern von 7,5 , 5,0 und 2,5 nm dargestellt. Die Daten für das Glas mit der Porengröße von 2,5 nm sind zusammengesetzt aus Messungen im Gate- und im CW-Modus der Kamera (siehe S. 45). Der Solvationshub beträgt bei allen drei Porengrößen  $\Delta\nu_\alpha = 230 \text{ cm}^{-1}$  (Bulk:  $247 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Grenzwerte der Solvation sind für die Porengrößen 7,5 und 5,0 nm identisch:  $\nu_{\alpha 0} = 21343 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(T_{high}) = 21113 \text{ cm}^{-1}$ . Der untere Grenzwert  $\nu(T_{high})$  ist dabei gleich dem Wert für die Bulk-Probe. Für die Porengröße von 2,5 nm liegen die beiden Grenzwerte mit:  $\nu_{\alpha 0} = 21337 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(T_{high}) = 21107 \text{ cm}^{-1}$  geringfügig tiefer als für die größeren Poren.

In Abb. 7.4 wird der Unterschied zwischen dem Systemverhalten von QX / MTHF in silanisierten Gläsern und in nativen Gläsern (Daten aus [34]) gezeigt. Das linke Bild zeigt  $C(t)$ -Kurven für die nativen Gläser im Vergleich zur Bulk-Kurve bei einer Temperatur von  $T = 92 \text{ K}$ . Das rechte Bild zeigt  $C(t)$ -Kurven für die silanisierten Gläser im Vergleich zur Bulk-Kurve bei einer Temperatur von  $T = 94 \text{ K}$ . Es ist klar zu erkennen, daß die Dynamik in den verschiedenen Porengrößen der silanisierten Gläser mit der Dynamik des Bulk-Systems gut übereinstimmt.

In Abb. 7.5 sind für die drei verschiedenen silanisierten Gläser und für das Bulk-System die Relaxationszeiten  $\tau_{KWW}$  in Form eines Aktivierungsdiagramms dargestellt. Aus

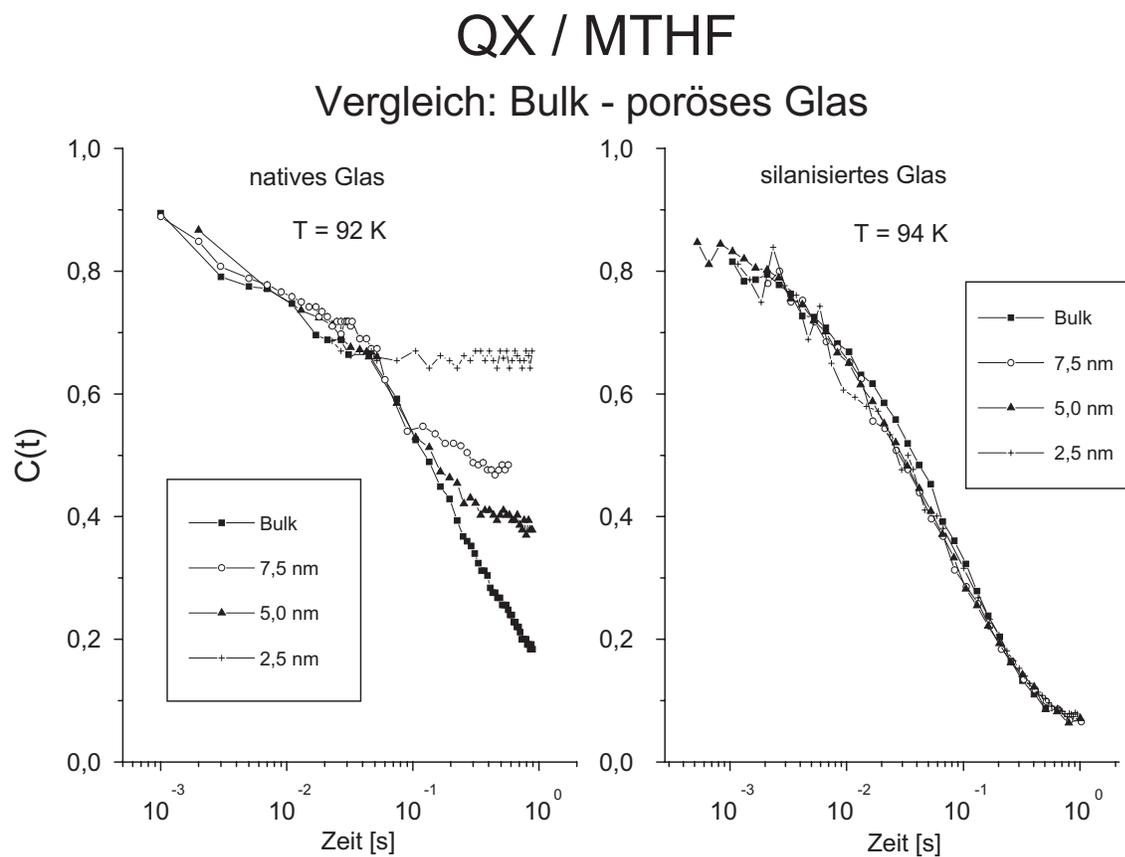


Abbildung 7.4: QX / MTHF in nativen und silanisierten porösen Gläsern im Vergleich.

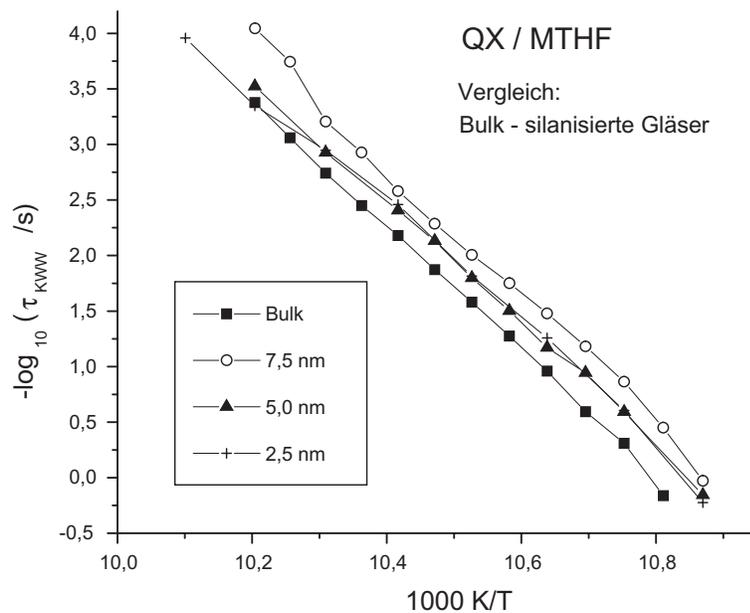
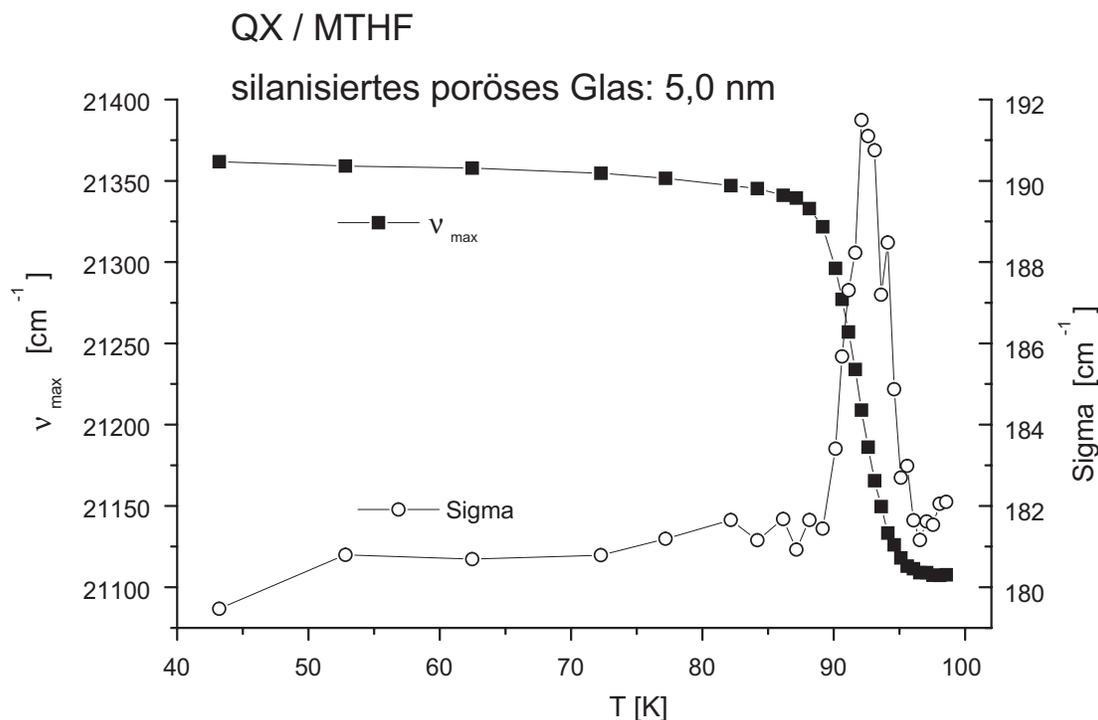


Abbildung 7.5: Aktivierungsdiagramm für QX / MTHF in silanisierten porösen Gläsern.



**Abbildung 7.6:** QX / MTHF in einem silanisierten Glas mit 5,0 nm Poren: Temperaturabhängigkeit der Lage des Maximums der Emissionsbande und der inhomogenen Breite der Bande.

dem Diagramm geht hervor, daß die scheinbare Aktivierungsenergie des Bulk-Systems in den silanisierten Poren erhalten bleibt.

In Abb. 7.6 ist die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie und der Breite der Bande für das silanierte Glas mit der nominellen Porengröße von 5,0 nm geplottet. Die ausgeprägte Überhöhung in  $\sigma(T)$  zeigt, daß auch im Confinement der nano-Poren das heterogene Relaxationsverhalten von MTHF erhalten bleibt.

Der Wert für  $\sigma_0$  beträgt für die 7,5 nm Poren:  $181,8 \text{ cm}^{-1}$ , für die 5,0 nm Poren:  $181,4 \text{ cm}^{-1}$  und für die 2,5 nm Poren:  $182,5 \text{ cm}^{-1}$ . Im Rahmen des Fehlers sind die Werte gleich groß. Die Werte sind nur wenig größer als für das Bulk-System ( $163,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Tabelle 7.1 enthält die Übersicht über den Solvatationshub  $\Delta\nu_\alpha$  und die statische Linienbreite  $\sigma_0$  des Systems QX / MTHF in den verschiedenen Porengrößen bei nativer und silanisierter Oberfläche: Die Vergleichsdaten aus den nativen Gläsern stammen aus [111].

Die Zeitabhängigkeit der Breite der inhomogenen Bande  $\sigma(t)$  ist für das silanierte 5,0 nm Glas für verschiedene Temperaturen in Abb. 7.7 geplottet. Auch hier ist das heterogene Relaxationsverhalten zu erkennen.

System (QX / MTHF):	$\Delta\nu_\alpha$ [ $cm^{-1}$ ]	$\sigma_0$ [ $cm^{-1}$ ]
Bulk	247	163,5
PG 7,5 nm, nativ	231	181
PG 5,0 nm, nativ	218	235
PG 2,5 nm, nativ	203	250
PG 7,5 nm, silanisiert	230	181,8
PG 5,0 nm, silanisiert	230	181,4
PG 2,5 nm, silanisiert	230	182,5

**Tabelle 7.1:** QX / MTHF in nativen und silaniserten Gläsern.

## 7.1.2 Diskussion

Aus den Abbildungen 7.1 - 7.3 geht hervor, daß sich das System QX / MTHF in silaniserten porösen Gläsern sehr Bulk-ähnlich verhält. Die Grenzenergie  $\nu(T_{high})$  ist für die Gläser mit nominellen Porendurchmesser von 7,5 und 5,0 nm sogar identisch mit der Grenzenergie des Bulk-Systems. Die Grenzenergie  $\nu(T_{high})$  für das 2,5 nm Glas liegt unwesentlich darunter. Da keine Messung in noch kleineren Porengrößen vorliegt, ist nicht klar, ob dieser geringen Verschiebung eine Systematik zugrunde liegt.

Der Solvatationshub  $\Delta\nu_\alpha$  ist in allen drei Porengrößen gleich groß und ist nahezu identisch mit dem Bulk-Wert. Die Herkunft der marginalen Verkleinerung des Solvatationshubs in den silaniserten Poren gegenüber dem Bulk-System ist unklar. Da der Solvatationshub unabhängig von der Porengröße ist, ist dies kein Effekt einer durch die Poren eingeschränkten Reichweite der Solvation. Angesichts der geringen Größe ist dieser Effekt hier nicht weiter von Bedeutung. Im wesentlichen entsprechen die quasistatischen Grenzwerte der Solvation in den silaniserten porösen Gläsern denen des Bulk-Systems. In nativen porösen Gläsern ergibt sich demgegenüber eine leichte systematische Abnahme des Solvatationshubs mit abnehmender Porengröße (siehe Tabelle 7.1).

In den porösen Gläsern determiniert die Porengröße die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle, die am Solvatationsprozeß beteiligt sein können. Da die unpolare Silanschicht an der Porenoberfläche nicht zur Orientierungspolarisation, die vom dipolaren Farbstoff abgefragt wird, beitragen kann, ist der beobachtete Solvatationshub ausschließlich auf die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen. Das Porenvolumen in der kleinsten Porengröße mit nominell 2,5 nm Durchmesser wird durch die Silanschicht gegenüber dem nativen Porenvolumen in etwa halbiert. Bei Annahme von kugelförmigen Poren, einem van der Waals-Radius von 0,3 nm für MTHF sowie QX [129] [134], und einer Volumenausnutzung von maximal 70 % passen im Mittel  $\approx 20$  Lösungsmittelmoleküle zusätzlich zum Farbstoffmolekül in eine solche Pore. Eine maßstabsgerechte Darstellung des Confinements in den verschiedenen Porengrößen wird in Abbildung

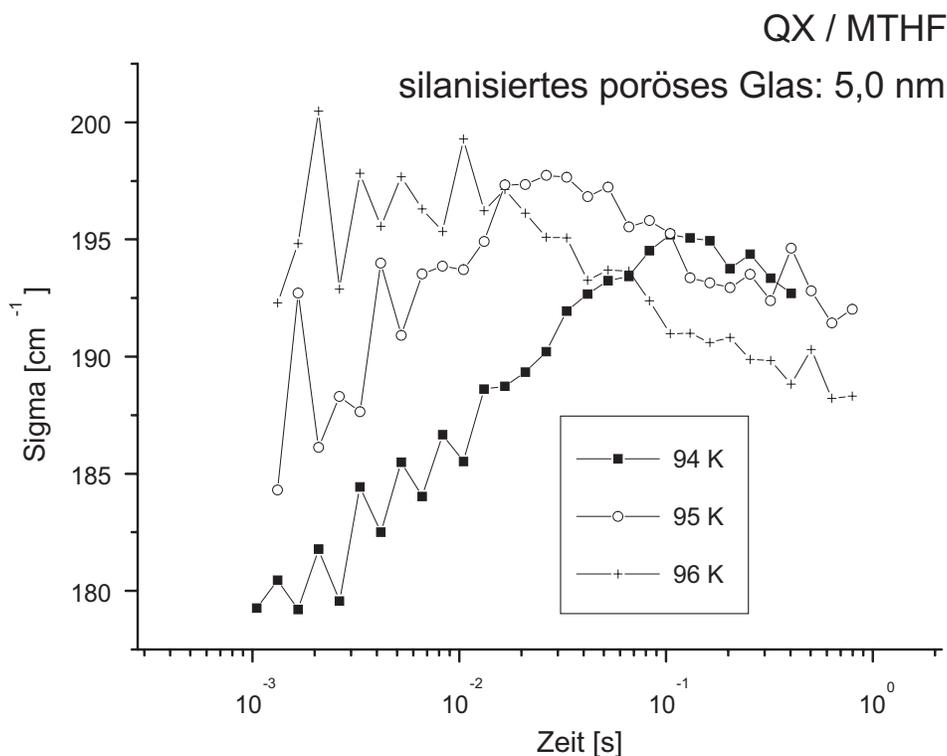


Abbildung 7.7: QX / MTHF in einem silanisierten Glas mit 5,0 nm Poren: Zeitabhängigkeit der inhomogenen Breite der Emissionsbande.

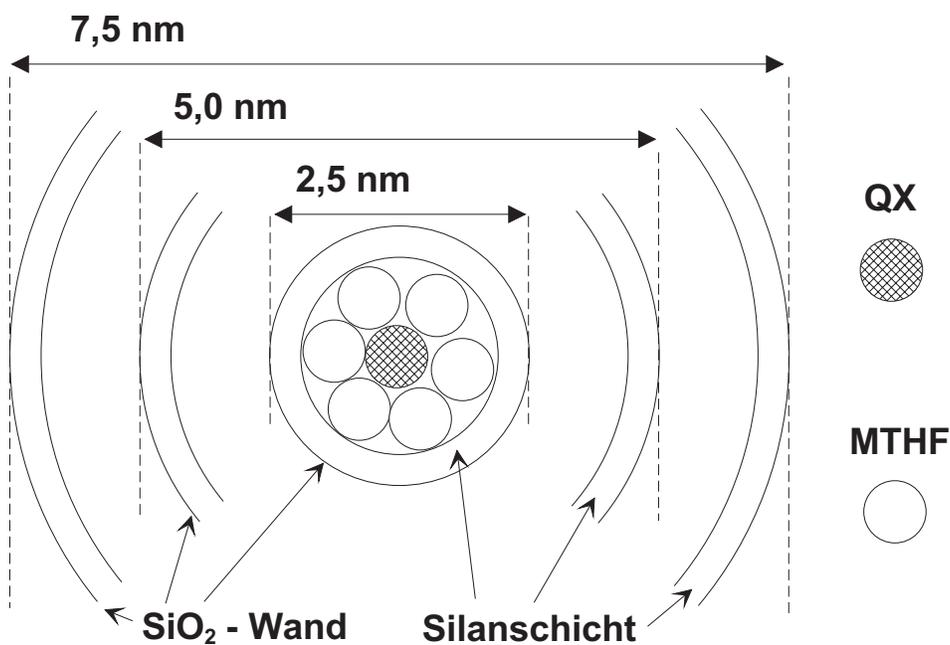


Abbildung 7.8: Confinement für kugelförmige silanisierte Poren mit verschiedenen Durchmessern in maßstabgerechter Darstellung.

7.8 gezeigt. Dabei ist zu beachten, daß in den realen porösen Gläsern die Poren miteinander verbunden sind, diese können daher keine Kugelgestalt aufweisen. Trotz dieser geringen Anzahl an MTHF-Molekülen die mit einem Farbstoffmolekül höchstens wechselwirken können, kommt es noch zu keiner Verringerung des Solvatationshubs. Dieses Ergebnis unterstreicht das hohe Maß an Lokalität des dipolaren Solvatationsmechanismus. Bei einer derart geringen maximalen Anzahl von Wechselwirkungspartnern für ein Farbstoffmolekül stellt sich die Frage, wie sich eine statistische Verteilung dieser Anzahl auswirken könnte. Würde die mittlere Anzahl von  $\approx 20$  Molekülen in einer Pore gerade die untere Grenze markieren bei der sich der Solvatationshub verringert, so würde durch die Verteilung der Anzahl über die Poren hinweg ein gewisser Anteil der Farbstoffmoleküle einen verringerten Solvatationshub aufweisen. Empfindlicher als die mittlere Emissionsenergie würde auf einen solchen Einfluß die inhomogene Breite  $\sigma_0$  der Bande mit einer Verbreiterung reagieren. Ein solcher Effekt wird jedoch nicht beobachtet. Es läßt sich feststellen, daß bereits eine sehr geringe Anzahl von Molekülen ( $N < 20$ ) in der Lage ist, den vollen Solvatationshub des Bulk-Systems zu realisieren, sofern deren Reorientierung nicht durch äußere Bedingungen unterbunden wird, wie es in nativen Poren der Fall ist.

Der Vergleich zwischen der Dynamik von QX / MTHF in nativen porösen Gläsern mit der in silanisierten porösen Gläsern in Abb. 7.4 zeigt, daß die Oberflächenbeschaffenheit einen großen Einfluß auf das Verhalten des eingeschlossenen Systems ausüben kann. Während zwischen dem Bulk-System und nativen Poren ein signifikanter Unterschied auftritt, findet sich zwischen Bulk und silanisierten Poren kein erkennbarer Unterschied. Aus den Messungen in den silanisierten Gläsern geht unmittelbar hervor, daß es für MTHF auch in der kleinsten verwendeten Porengröße innerhalb der experimentellen Auflösung zu keiner systematischen Verschiebung der Glasübergangstemperatur kommt.

Die Daten von den nativen Gläsern spiegeln den Einfluß eines kooperativen Relaxationsverhaltens des Glasbildners MTHF wider. Im Kurzzeitbereich ist die Dynamik gleich der des Bulk-Systems und geht für längere Zeiten in einen Plateauwert über. Der Plateauwert ist abhängig von der Porengröße. Bei kleineren Porengrößen liegt der Plateauwert höher.

Das Erreichen eines von Null verschiedenen Plateauwertes in einer  $C(t)$ -Darstellung bedeutet, daß der Solvatationshub, der auf den  $\alpha$ -Prozeß zurückgeht, anteilmäßig um diesen Wert reduziert wird. Wegen der Normierung der  $C(t)$ -Kurven durch absolute Energiewerte ist diesbezüglich eine eindeutige Zuordnung möglich. Diese Normierung stellt einen Vorteil der Solvatationsdynamik gegenüber der dielektrischen Spektroskopie dar, bei der die Bestimmung der Prozeßstärken der Strukturrelaxation in porösen Gläsern mit prinzipiellen Schwierigkeiten verbunden ist. Ist die Prozeßstärke nicht genau bekannt, so kann es durch eine unzureichende Normierung zu einer Verfälschung der Relaxationszeiten kommen. Wird insbesondere eine systematische Reduzierung der

Prozeßstärke, wie sie bei nativen porösen Gläsern vorliegt, nicht erkannt, so würde eine Auswertung fälschlicherweise eine Beschleunigung der Dynamik ergeben [33].

Das dynamische Verhalten von QX / MTHF in nativen porösen Gläsern läßt sich im Rahmen eines kooperativen Konzepts, das von einer zeitabhängigen effektiven kooperativen Längenskala ausgeht, gut erklären [33]. Dieses Konzept beruht auf dem Grundgedanken, daß eine schnelle Relaxationszeit bevorzugt bei kleinen Relaxatoren zu finden ist, wohingegen größere Relaxatoren eine langsamere Dynamik aufweisen sollten. Effektiv entspricht dieses Verhalten einer sich zeitabhängig räumlich ausbreitenden Relaxationsbewegung. Je nach Porengröße tritt diese zeitabhängige Länge früher oder später in Konkurrenz mit der räumlichen Einschränkung, die durch die Porenwand gegeben ist (siehe Abb. 1.3, S. 13). Da die Porenwand selbst nicht relaxieren kann, tritt zu späteren Zeiten, bei denen die zeitabhängige Kopplungslänge die Porenwand erreicht hat, ein Abweichen vom Bulk-Verhalten ein. Es wurde vermutet, daß die Oberflächenchemie, die in nativen Silikatgläsern von Silanolgruppen dominiert ist, maßgeblich zu diesem Effekt beiträgt. Die Existenz einer starken Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen Lösungsmittel und Silikatglas ist einerseits bedingt durch die große Polarität der Silanolgruppen und andererseits dadurch, daß MTHF mit den OH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. Die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle, die sich an der Wand befinden, wird durch diese beiden Effekte behindert. In [182] findet sich eine Molekular-Dynamik-Simulation in einem ähnlichen Szenario. Ausgangspunkt ist dort ein in langen schmalen Zylindern geometrisch eingeschlossenes System, wobei die Grenzfläche selbst auch aus den Lösungsmittelmolekülen modelliert wird, deren Dynamik im Inneren Gegenstand der Untersuchung ist. Die Struktur der Grenzfläche wird dabei durch Gleichgewichtseigenschaften der Bulk-Flüssigkeit vorgegeben. Es wird dabei gefunden, daß bei höheren Temperaturen die Dynamik im Inneren der Poren gegenüber dem Bulk-System nahezu unverändert bleibt. Erst in unmittelbarer Nähe der Wand, beginnend ab einem Abstand von etwa 1,5 Moleküldurchmessern, verlangsamt sich die Dynamik bis zur Wand hin um mehrere Größenordnungen. Bei tiefen Temperaturen bleibt die radiale Abhängigkeit erhalten, nur die Amplitude des Effektes vergrößert sich, wodurch sich auch im Inneren der Poren eine Verlangsamung der Dynamik ergibt.

Bei MTHF in nativen Poren ist die relativ fest adsorbierte MTHF-Schicht an der Porenwand entweder in der Dynamik sehr stark verlangsamt oder blockiert. Sie verhält sich auf der Zeitskala der  $\alpha$ -Relaxation statisch und kann daher als die eigentliche Wand angesehen werden. Damit entspricht dieser Fall sehr gut dem Szenario aus [182]. Die Ergebnisse der Simulation decken sich gut mit den Ergebnissen aus der Solvatationsdynamik: Der schnellere Anteil der Relaxatoren befindet sich im Porenninneren, wo die Relaxation gemäß der Simulation Bulk-ähnlich ist, weshalb sich bei kurzen Zeiten keine Abweichung vom Bulk-Verhalten findet. Im Rahmen des kooperativen Konzepts gewinnen bei längeren Zeiten die größeren Relaxatoren an Gewicht, deren Einfluß-

bereich wegen ihrer größeren räumlichen Ausdehnung auch verstärkt oberflächennahe Moleküle umfaßt. Die gemäß der Simulation verlangsamte Dynamik der oberflächennahen Moleküle wirkt sich wiederum verlangsamend auf die größeren Relaxatoren aus und führt damit für längere Zeiten zu einem Abweichen vom Bulk-Verhalten. Erreicht die kooperative Länge die Porengröße, so wird die gesamte Dynamik so stark verlangsamt, daß sich für die Solvatationsdynamik in der  $C(t)$ -Darstellung Plateaus ergeben. Mit der Temperaturabhängigkeit der Amplitude aus der Simulation, stimmt auch die Temperaturabhängigkeit der Plateauwerte qualitativ gut überein.

Wegen der großen Stärke der Wechselwirkung an den Grenzflächen der nativen Poren ist es möglich, diese besonders stark zu modifizieren. Eine Silanisierung substituiert die polaren OH-Gruppen durch unpolare Silangruppen, nicht substituierte Gruppen werden abgeschirmt. Dadurch wird die polare Wechselwirkung minimiert und die H-Brückenbindung wird vollständig unterbunden. Durch eine Silanisierung läßt sich die Oberflächeneigenschaft des porösen Glases quasi von polar zu unpolar schalten. Der Einfluß der Oberflächenchemie auf die Dynamik der eingeschlossenen Substanz geht deshalb unmittelbar aus Vergleichsmessungen zwischen nativen und silanisierten porösen Gläsern hervor.

Wie aus Abb. 7.4 hervorgeht, ist die Dynamik in silanisierten Gläsern signifikant verschieden von der in nativen Gläsern. Offensichtlich spielt die Oberflächenbeschaffenheit in diesem nano-confinement eine große Rolle. In allen Porengrößen wird bei den silanisierten Gläsern die gleiche Dynamik wie für das Bulk-System gefunden, auch die wenigen Moleküle die in den kleinsten silanisierten Poren Platz finden, zeigen keine Abweichung.

Wie oben argumentiert, reicht es für die Ausbildung des vollen Solvatationshubs aus, wenn eine kleine Anzahl von Molekülen um den Farbstoff herum nicht blockiert ist. Für den Erhalt der expliziten Zeitabhängigkeit des Bulk-Systems jedoch ist diese Bedingung nicht hinreichend. Die Messungen in den nativen porösen Gläsern zeigen, daß im Modellsystem MTHF kooperative Bewegungen der Matrix-Moleküle das Relaxationsverhalten bestimmen [33]. Dieser kooperative Charakter der Relaxation kann durch die Oberflächenmodifikation nicht beeinflusst werden. So muß auch bei der Relaxation in silanisierten Poren die gleiche molekulare Dynamik zugrunde liegen wie in nativen Poren. Die effektiv zeitabhängige Länge der kooperativen Bewegung der eingeschlossenen MTHF-Moleküle muß auch hier zu einer bestimmten Zeit nach Anregung die Porengröße erreichen. Die geometrische Einschränkung ist dabei in silanisierten Gläsern sogar noch etwas ausgeprägter als in den nativen Gläsern. Eine plausible Erklärung dafür, daß in den silanisierten Poren die gleiche Dynamik wie für das Bulk-System gefunden wird, besteht darin, daß die Wechselwirkung der MTHF-Moleküle mit der unpolaren Silanschicht sehr ähnlich der Wechselwirkung zwischen den MTHF-Molekülen untereinander ist. Nur wenige Moleküle um den Farbstoff herum können auf dessen elektronische Niveaus Einfluß nehmen. Sie bilden daher mit diesem zusammen die eigentliche

Sonde, welche die Dynamik der Matrix abbildet. Wirkt sich die Silanschicht auf die Reorientierung der angrenzenden MTHF-Moleküle einer solchen Sonde sehr ähnlich aus wie das Bulk-Material, so kann kein Unterschied detektiert werden.

Im nativen Glas ist der Einfluß der dynamischen Kooperativität nur deshalb so gut zu beobachten, weil die starke Wechselwirkung zwischen Wand und Lösungsmittel die Moleküle an der Grenzschicht immobilisiert und dadurch eine statische Randbedingung vorgibt, die eine vollständige Solvatation des Farbstoffs am Ausgangsort der Störung behindert.

Das gute Übereinstimmen der Dynamik in silanisierten porösen Gläsern mit der des Bulk-Systems ist eine spezifische Eigenschaft von MTHF und ist nicht zu verallgemeinern. Allgemein sollte gelten: je weniger die Wechselwirkung zwischen Randschicht und Lösungsmittelmolekülen der zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander gleicht, um so mehr sollte die Dynamik in silanisierten Poren vom Bulk-Verhalten abweichen. Insbesondere für Alkohole, deren Wechselwirkung innerhalb der Matrix durch die Ausbildung von H-Brücken geprägt ist, wäre bei einer Messung mit QX in silanisierten Gläsern ein merklicher Effekt zu erwarten.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau_{KWW}$  in silanisierten Gläsern geht aus dem Aktivierungsdiagramm Abb. 7.5 hervor. Die scheinbare Aktivierungsenergie ist für die verschiedenen Porengrößen und das Bulk-System gleich. Eine Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie ist in dem Temperaturintervall, in dem die Relaxationszeiten experimentell zugänglich sind, nicht zu finden. Abb. 7.4 zeigt für eine Temperatur, daß zwischen den Messungen in den silanisierten Gläsern und am Bulk-System kein Unterschied in der Dynamik existiert. Zusammen mit der gleichen scheinbaren Aktivierungsenergie läßt sich aussagen, daß dies auch für den gesamten durch den Aktivierungsplot abgedeckten Temperaturbereich gilt.

Ein universelles Phänomen, das in glasbildenden Flüssigkeiten nahe  $T_g$  beobachtet wird, ist deren heterogenes Relaxationsverhalten. Mit der Solvatationsdynamik wurde bereits für das Bulk-System QX / MTHF eine maximale Heterogenität nachgewiesen (siehe Abschnitt 6.3). Eine mit einer Heterogenität verbundene Überhöhung der Breite des Emissionsprofils bei der Solvatationsdynamik wird sowohl temperaturabhängig (Abb. 7.6) als auch zeitabhängig (Abb. 7.7) in silanisierten porösen Gläsern wiedergefunden. Die Heterogenität beruht auf mikroskopisch verschiedenen individuellen Relaxationszeiten in der Matrix, wobei aus Bulk-Messungen nicht hervorgeht wie groß ein solcher Bereich sein muß, der die Relaxationszeit am Ort des Farbstoffs kontrolliert. In einem porösen Medium wird die mögliche Größe der Relaxatoren durch die Porengröße limitiert. Wäre im Bulk-Material ein erheblicher Anteil der Relaxatoren größer als die hier verwendete Porengröße, so würde sich dies im porösen Glas in einer qualitativen Änderung der Zeit- oder Temperaturabhängigkeit der inhomogenen Linienbreite bemerkbar machen. In einem porösen Glas mit einer Porengröße von 5

$nm$  kann ein solcher Einfluß nicht festgestellt werden.

Die geringe Modifikation der Verteilung der Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung durch ein Einbringen des Systems QX / MTHF in ein silanisierendes poröses Glas geht aus der Breite der Emissionsbande  $\sigma_0$  hervor. Die Werte für  $\sigma_0$  sind in den silanisierenden Gläsern für alle Porengrößen gleich und liegen nur geringfügig höher als der Wert für das Bulk-System. Im Gegensatz dazu ist  $\sigma_0$  in nativen porösen Gläsern abhängig von der Porengröße und nimmt mit abnehmender Porengröße zu (siehe Tabelle 7.1). Bei Annahme einer Gleichverteilung hängt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein Farbstoffmolekül in Wandnähe befindet, stark von der Porengröße ab. In der kleinsten Porengröße von  $2,5\text{ nm}$  haben fast alle Moleküle Wandkontakt. Die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen und der Wand des nativen porösen Glases ist stark verschieden von der zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander. Die wandnahen Moleküle können dadurch eventuell die elektronischen Niveaus eines benachbarten Farbstoffmoleküls in einem anderen Ausmaß modifizieren als die Bulk-ähnlichen Moleküle. Zusätzlich modifiziert ein direkter Wandkontakt der Farbstoffmoleküle deren Emissionsenergie. In kleineren nativen Poren resultiert daraus eine breitere Verteilung der Farbstoff-Matrix-Wechselwirkung als in größeren Poren.

Die Tatsache, daß in den silanisierenden Gläsern die Breite der inhomogenen Bande unabhängig von der Porengröße ist, unterstützt die Argumentation, daß die Wechselwirkung zwischen MTHF und der Silanschicht ähnlich der von MTHF-Molekülen untereinander ist.

Die Solvatationsdynamik des Systems QX / MTHF in silanisierenden porösen Gläsern weist alle Charakteristika des Bulk-Systems auf, im Gegensatz zum Verhalten des gleichen Systems in nativen porösen Gläsern. In den nativen Systemen führt die räumliche Einschränkung zusammen mit einer immobilisierten Grenzschicht von Lösungsmittelmolekülen an der Oberfläche zu einem starken Abweichen vom Bulk-Verhalten. Eine Silanisierung minimiert die Wechselwirkung mit der Grenzfläche, wodurch sich auch in den kleinsten verwendeten Poren noch der volle Bulk-Charakter der Solvation ausbilden kann. Für MTHF ist kein Anzeichen eines Confinementeffekts zu erkennen, der Einfluß der Oberflächeneigenschaften dagegen ist beträchtlich. Daß die Dynamik in den silanisierenden Poren gleich ist wie im Bulk-System, ist vermutlich spezifisch für MTHF und ist nicht zu verallgemeinern.

## 7.2 Selektive Dynamik der Grenzschicht

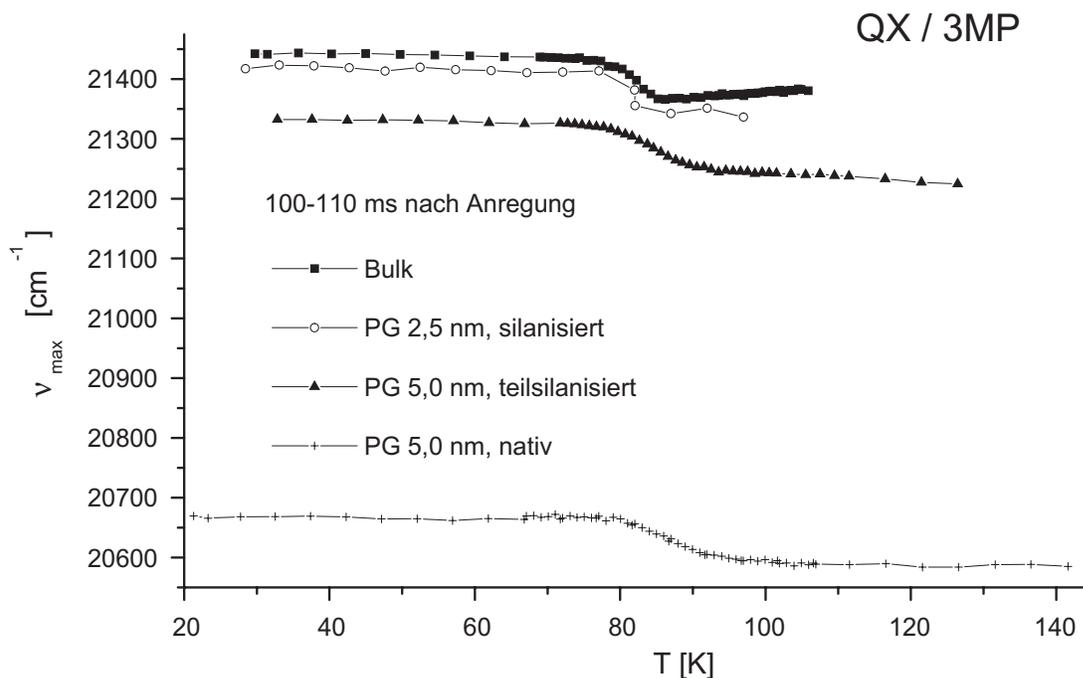
Im letzten Abschnitt wurde die Grenzschicht des Systems QX / MTHF in nativen porösen Gläsern bei einer festen Temperatur als statisch betrachtet. Im Vergleich zur Relaxationszeit des  $\alpha$ -Prozesses ist diese Annahme gerechtfertigt, da sich im experimentell zugänglichen Zeitbereich kein Einfluß einer Dynamik dieser Grenzschicht finden läßt [34]. Ob die Dynamik an der Grenzschicht vollständig blockiert oder nur stark verlangsamt ist, geht aus den zeitabhängigen Messungen bei einer festen Temperatur nicht hervor.

Die relativen Beiträge zum Solvatationshub vom  $\alpha$ -Prozeß und dem Oberflächeneinfluß, die aus den Plateauwerten in der  $C(t)$ -Darstellung hervorgehen, unterliegen einer Temperaturabhängigkeit. Bei einer Temperatur, bei der die  $\alpha$ -Relaxation im experimentellen Zeitfenster gerade eben detektierbar ist, liegt fast die gesamte Amplitude beim Oberflächenprozeß. Mit steigender Temperatur gewinnt der  $\alpha$ -Prozeß an Stärke und verdrängt den Oberflächenprozeß. Bei Temperaturen, bei denen eine eventuell vorhandene Relaxation der Grenzschicht im experimentellen Zeitbereich liegen würde, besitzt dieser Prozeß keine Amplitude mehr. Bei diesem System ist deshalb eine eventuell vorhandene verlangsamte Dynamik an der Grenzschicht mit der Solvatationsdynamik prinzipiell nicht nachweisbar.

Der große Einfluß, den die Eigenschaften der Grenzfläche auf die Dynamik eines eingeschlossenen System ausüben können geht aus Abschnitt 7.1 hervor. Unmittelbar durch die Oberflächenbeschaffenheit kann dabei nur die Dynamik der Lösungsmittelmoleküle modifiziert werden, die sich direkt an der Grenzfläche befinden. Wegen des gefundenen starken Einflusses der Oberflächenchemie, spielt die Dynamik dieser Grenzschicht eine wichtige Rolle für das gesamte Relaxationsverhalten in den Poren. Aus diesem Grund ist es interessant die Dynamik der Grenzschicht selektiv zu untersuchen.

Um die Dynamik eines Glasbildners an der Grenzfläche eines nativen porösen Glases zu detektieren, ist es notwendig die Farbstoffsensoren selektiv an der Wand zu positionieren [179] [180]. Ein Ansatz, dies zu realisieren, besteht darin, als Probensystem einen unpolaren Glasbildner in Kombination mit einem polaren Farbstoff zu verwenden. Die stärkere Wechselwirkung zwischen der polaren Wand des nativen porösen Glases und dem polaren Farbstoff, gegenüber der Wechselwirkung zwischen den unpolaren Matrixmolekülen und dem Farbstoff, sollte bewirken, daß die Farbstoffmoleküle sich bevorzugt in Wandnähe aufhalten.

Hier wird diese Vorgehensweise mit den unpolaren Glasbildnern 3MP und DMP jeweils zusammen mit dem Farbstoff QX umgesetzt.



**Abbildung 7.9:** Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie von QX / 3MP in verschiedenen porösen Gläsern und im Bulk-System. Die Zeit nach Anregung beträgt jeweils 100-110 ms.

### 7.2.1 Messungen

Zum systematischen Vergleich werden für QX / 3MP und QX / DMP jeweils Messungen am Bulk-System, in nativen porösen Gläsern, in silanisierten Gläsern und in teilsilanisierten Gläsern zusammen behandelt.

Die Messungen an den Bulk-Systemen QX / 3MP und QX / DMP sind bereits in den Abschnitten 6.1 und 6.4 beschrieben. Die Behandlung der nativen und silanisierten Gläser ist aus Abschnitt 5.3.4 zu entnehmen. Experimentell wird in allen porösen Gläsern genauso verfahren wie für das System QX / MTHF in silanisierten Gläsern (siehe Abschnitt 7.1.1).

Unter teilsilanisierten porösen Gläsern ist zu verstehen, daß eine Silanisierung wie auf S. 53 beschrieben durchgeführt wird, der Vorgang aber kurz vor einer vollständigen Umsetzung abgebrochen wird. Das Resultat ist eine größtenteils silanisierte Oberfläche mit einer endlichen Dichte von Silanolgruppen. Der Vorgang ist nicht quantitativ steuerbar.

In Abb. 7.9 ist die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Bulk-Systems QX / 3MP im Vergleich zu den Messungen in den porösen Gläsern dargestellt, das Zeitintervall nach Anregung beträgt jeweils 100-110 ms. Das teilsilanisierte und das silanisierte Glas haben einen nominellen mittleren Porendurchmesser von 5,0 nm.

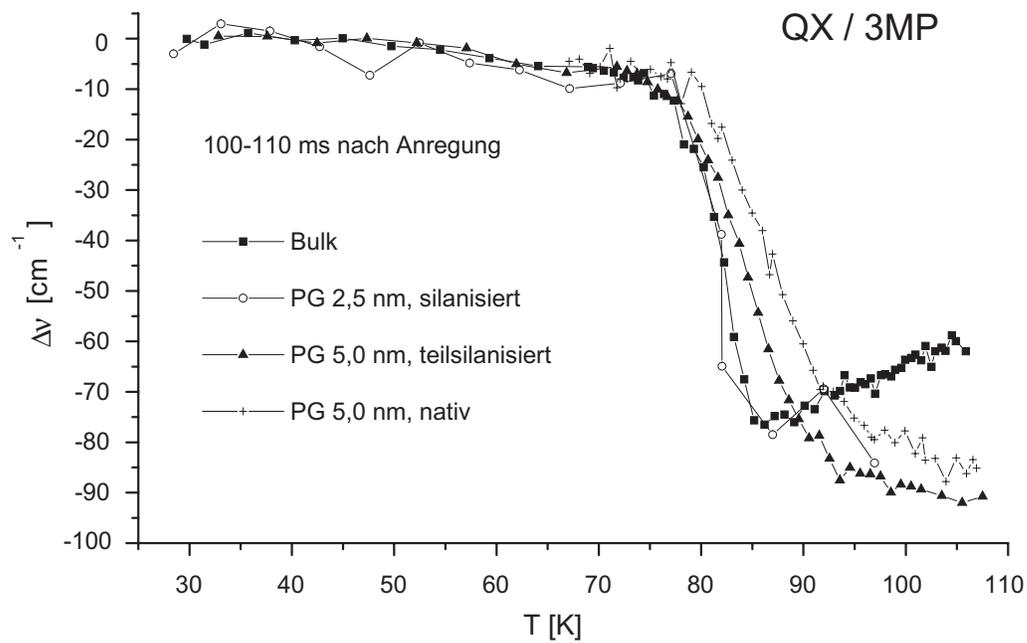
Das silanisierte Glas hat nominell 2,5 nm Poren und entspricht damit der kleinsten hier realisierten geometrischen Einschränkung.

Die Energiewerte für das silanisierte Glas liegen über den gesamten Temperaturbereich leicht unterhalb derer für das Bulk-System bei ansonsten gleicher Charakteristik, der Tieftemperaturwert beträgt  $\nu(T_{low}) = 21420,6 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $21442,7 \text{ cm}^{-1}$  (Bulk). Auffällig ist die starke Verschiebung der Emissionsenergien im nativen Glas. Der Tieftemperaturwert  $\nu(T_{low}) = 20668,8 \text{ cm}^{-1}$  ist um  $773,9 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Tieftemperaturemission des Bulk-Systems verschoben. Ein Solvatationshub ist in den nativen Poren klar zu erkennen, die Stufe in der Emissionsenergie ist dabei zu höheren Temperaturen hin verschoben und verläuft flacher als für das Bulk-System. Die Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie im teilsilanisierten Glas zeigt eine Charakteristik die zwischen der des Bulk-Systems und der in nativen Poren liegt. Der Wert  $\nu(T_{low}) = 21332,0 \text{ cm}^{-1}$  ist um  $110,7 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Wert des Bulk-Systems verschoben, die Stufe in der Emissionsenergie liegt bei einer etwas höheren Temperatur und der Verlauf ist etwas abgeflacht.

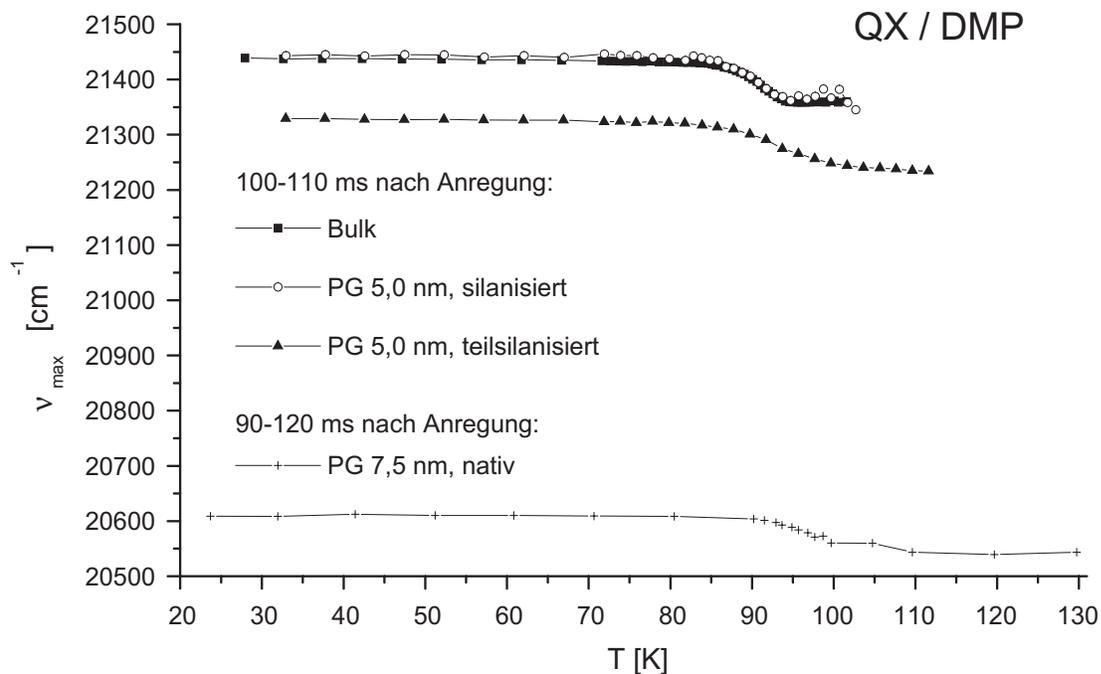
Die inhomogene Breite  $\sigma_0$  der Bande beträgt im silanisierten Glas  $104,4 \text{ cm}^{-1}$ , im teilsilanisierten Glas  $188,1 \text{ cm}^{-1}$  und im nativen Glas  $267,3 \text{ cm}^{-1}$  (Bulk:  $85,2 \text{ cm}^{-1}$ ). In Abb. 7.10 sind für das System QX / 3MP zum besseren Vergleich der Temperaturabhängigkeiten die Kurven aus Abb. 7.9 abzüglich ihrer jeweiligen Tieftemperatur-Emissionsenergie geplottet. In silanisierten Poren ist das Verhalten des Systems im Rahmen der experimentellen Auflösung gleich wie für das Bulk-System. Im teilsilanisierten Glas und im nativen Glas ist der Solvatationshub etwas größer, wobei für höhere Temperaturen kein Plateauwert erreicht wird, sondern die Energie mit steigender Temperatur kontinuierlich leicht abfällt. Von silanisierten zu nativen Poren hin existiert ein Trend in der Verschiebung der Stufe in der mittleren Emissionsenergie zu höheren Temperaturen, bei einer geringeren Temperaturabhängigkeit. Die Verschiebung entspricht einer Verlangsamung der Dynamik bei gleicher Temperatur.

In Abb. 7.11 ist die Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie für QX / DMP in verschiedenen porösen Gläsern im Vergleich zum Bulk-System geplottet. Das silanisierte und das teilsilanisierte Glas haben einen nominellen Porendurchmesser von 5,0 nm, das native Glas von 7,5 nm. Die Messung im nativen Glas ist im CW-Modus der Kamera im Zeitintervall von 90-120 ms nach Anregung aufgenommen worden, alle anderen Kurven sind standardmäßig im Gatemodus im Zeitintervall von 100-110 ms gemessen worden.

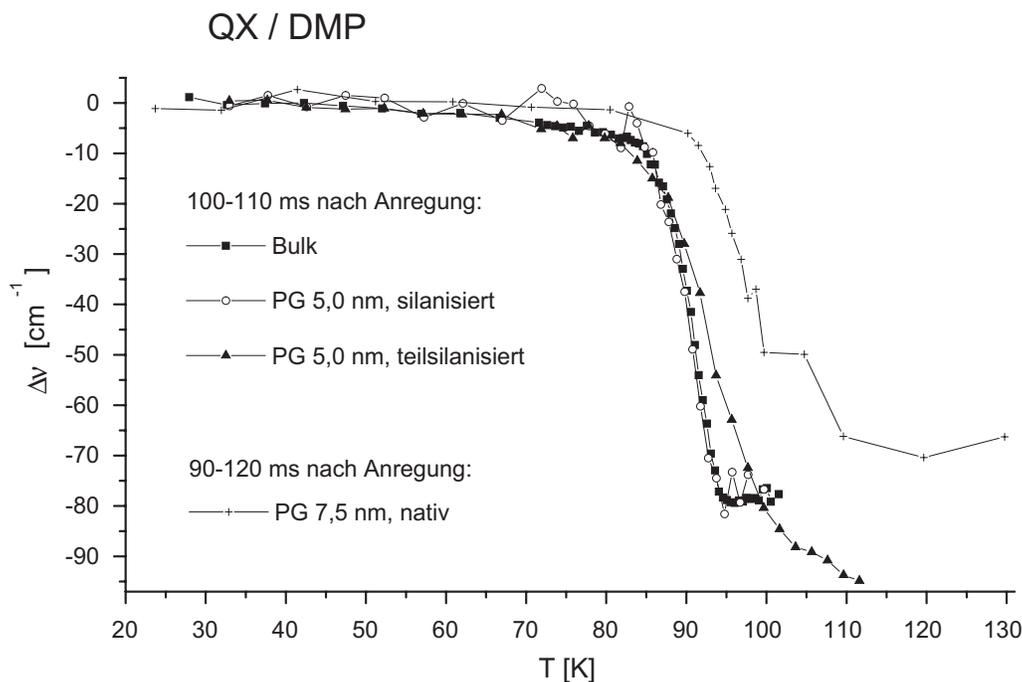
Die mittlere Emissionsenergie für das silanisierte Glas liegt mit einem Wert von  $\nu(T_{low}) = 21443,5 \text{ cm}^{-1}$  leicht oberhalb der Energie des Bulk-Systems (Bulk:  $\nu(T_{low}) = 21437,8 \text{ cm}^{-1}$ ), bei ansonsten gleicher Temperaturabhängigkeit. Für die Messung im teilsilanisierten und im nativen Glas zeigt sich die gleiche Tendenz wie für das System QX / 3MP. Die mittlere Emissionsenergie ist systematisch zu tieferen Energien hin abgesenkt, die Stufe in der Temperaturabhängigkeit ist zu höhern Temperaturen verschoben



**Abbildung 7.10:** Temperaturabhängige Verschiebung der mittleren Emissionsenergien von QX / 3MP in verschiedenen porösen Gläsern. Die Kurven stellen die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergien abzüglich des jeweiligen Tieftemperaturwertes dar.



**Abbildung 7.11:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie von QX / DMP in verschiedenen porösen Gläsern und im Bulk-System.



**Abbildung 7.12:** Temperaturabhängige Verschiebung der mittleren Emissionsenergien von QX / DMP in verschiedenen porösen Gläsern. Die Kurven stellen die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergien abzüglich des jeweiligen Tieftemperaturwertes dar.

und deren Verlauf ist abgeflacht. Der Tieftemperaturwert der mittleren Emissionsenergie liegt für das teilsilanisierte Glas bei  $\nu(T_{low}) = 21328,7 \text{ cm}^{-1}$  und für das native Glas bei  $\nu(T_{low}) = 20609,8 \text{ cm}^{-1}$ , die Verschiebung gegenüber dem Bulk-System beträgt entsprechend 109,1 und 828,0  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Breite der inhomogenen Bande  $\sigma_0$  beträgt im silanierten Glas 91,8  $\text{cm}^{-1}$ , im teilsilanisierten Glas 186,5  $\text{cm}^{-1}$  und im nativen Glas 258,4  $\text{cm}^{-1}$  (Bulk: 91,2  $\text{cm}^{-1}$ ). In Abb. 7.12 sind für QX / DMP die Kurven aus Abb. 7.11 um ihren Tieftemperaturenergiewert verschoben geplottet um die Temperaturabhängigkeit der Dynamik besser zu veranschaulichen. Im wesentlichen zeigt sich hier die gleiche Systematik wie für QX / 3MP. Dynamik und Solvatationshub im silanierten Glas entsprechen dem Bulk-System. Im teilsilanisierten Glas ist der Solvatationshub etwas größer und es wird für höhere Temperaturen kein Plateauwert für die Emissionsenergie erreicht. Im nativen Glas ist der Solvatationshub vergleichbar mit dem Bulk-System, jedoch lässt die schlechte Datenqualität zusammen mit dem systematischen Fehler, der durch den CW-Modus der Kamera hervorgerufen wird, keine genauere Aussage zu. Der Trend zu einer Verschiebung der Dynamik zu höheren Temperaturen und einer Abflachung ihres Verlaufs von silanierten zu nativen Porenoberflächen hin wird aber auch für das System QX / DMP wiedergegeben.

In Tabelle 7.2 wird eine Übersicht der Eigenschaften der Systeme QX / 3MP und QX /

System	$\nu(T_{low})-\nu(T_{low}, Bulk)$ [ $cm^{-1}$ ]	$\sigma_0$ [ $cm^{-1}$ ]	$\Delta T(\Delta\nu_\alpha/2)$ [K]
QX / 3MP			
Bulk	0	85,2	0
PG silanisiert	-22,1	104,4	0
PG teilsilanisiert	-110,7	188,1	+2,2
PG nativ	-773,9	267,3	+4,5
QX / DMP			
Bulk	0	91,2	0
PG silanisiert	+5,7	91,8	0
PG teilsilanisiert	-109,1	186,5	+2,3
PG nativ	-828,0	258,4	+6,7

**Tabelle 7.2:** Solvation von QX / 3MP und QX / DMP in verschiedenen porösen Gläsern.

DMP in den verschiedenen porösen Gläsern gegeben. Die mit  $\Delta T(\Delta\nu_\alpha/2)$  bezeichnete Spalte enthält dabei die Verschiebung der Stufe in der Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie gegenüber dem Bulk-System.

## 7.2.2 Diskussion

Aus den Abbildungen 7.9 und 7.11 ist zu entnehmen, daß es im Verhalten der unpolaren Glasbildner 3MP und DMP zusammen mit QX in silanisierten Gläsern keinen nennenswerten Unterschied zu den Bulk-Systemen gibt. Einzig eine geringe temperaturunabhängige Verschiebung der Emissionsenergie ist in beiden Fällen zu beobachten. Auf die Dynamik hat die geometrische Einschränkung bei der unpolaren silanisierten Oberfläche keinen entscheidenden Einfluß. Ein Vergleich der nativen und teilsilanisierten porösen Gläser mit silanisierten Gläsern kann deshalb auf das Bulk-System bezogen werden. Eine Verschiebung von  $T_g$  durch die geometrische Einschränkung ist damit für beide Glasbildner nicht zu beobachten.

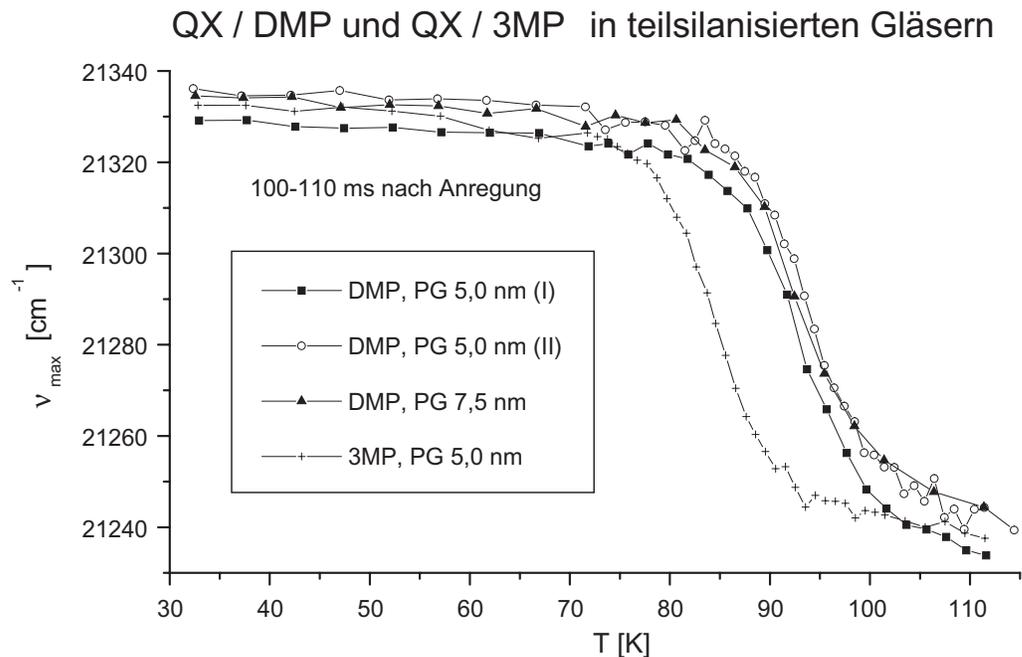
Besonders prägnant ist die starke Absenkung der mittleren Emissionsenergie in den nativen porösen Gläsern gegenüber den Bulk-Systemen. Die Energien von  $\nu(T_{low}) = 20668,8 \text{ cm}^{-1}$  für QX / 3MP und  $\nu(T_{low}) = 20609,8 \text{ cm}^{-1}$  für QX / DMP können nur durch eine starke dipolare Wechselwirkung des Farbstoffs mit der Porenwand erklärt werden. Die Grenzwerte der Solvation auf der Hochtemperaturseite von  $\nu(T_{high}) \approx 20589 \text{ cm}^{-1}$  für QX / 3MP und  $\nu(T_{high}) \approx 20542 \text{ cm}^{-1}$  für QX / DMP sind sehr ähnlich zu den Grenzenergien für vollständige Solvation des Farbstoffs QX in sehr polaren Glasbildnern, welche ausschließlich durch Alkohole repräsentiert sind. Für Propandiol beträgt der entsprechende Wert  $\nu(T_{high}) = 20592 \text{ cm}^{-1}$  und für eine

Mischung aus Methanol und Ethanol im Volumenverhältnis 4:1 beträgt dieser Wert  $\nu(T_{high}) = 20641 \text{ cm}^{-1}$  [129]. Dies ist ein klarer Beleg dafür, daß sich die Farbstoffmoleküle in den nativen Gläsern unmittelbar an der Porenwand befinden, wo die polaren Silanolgruppen zu der starken Absenkung der Emissionsenergie führen. Die Porengröße hat auf diesen Effekt keinen entscheidenden Einfluß, da sich die Farbstoffmoleküle selbstständig an der Porenwand anlagern. So mißt beim System QX / DMP die Porengröße des verwendeten nativen Glases  $7,5 \text{ nm}$  gegenüber  $5,0 \text{ nm}$  beim System QX / 3MP, die mittlere Emissionsenergie ist aber dennoch weiter abgesenkt. Eher als von der Porengröße dürfte der Effekt von einer unterschiedlichen Wechselwirkung von 3MP und DMP mit der nativen Porenwand herrühren.

Konsistent zu der großen Absenkung der Emissionsenergie, die eine stark polare Umgebung des Farbstoffs anzeigt, ist die in den nativen Poren gegenüber dem Bulk-System stark verbreiterte inhomogene Bande. Die Werte von  $\sigma_0 = 267,3 \text{ cm}^{-1}$  für QX / 3MP und  $\sigma_0 = 258,4 \text{ cm}^{-1}$  für QX / DMP in nativen Poren entsprechen in etwa den Werten von QX in Alkoholen.

Die Lage der Farbstoffmoleküle an der Wand und das hohe Maß an Lokalität der Solvation bewirken, daß die Energieniveaus der Farbstoffmoleküle nur durch solche Lösungsmittelmoleküle beeinflusst werden können, die sich in unmittelbarer Nähe der Porenwand befinden. Dies macht es möglich, selektiv die Dynamik an der Grenzfläche zu verfolgen. Der Solvationshub der in nativen porösen Gläsern für beide unpolaren Glasbildner gefunden wird, ist von der Größe her in etwa vergleichbar mit dem jeweiligen Bulk-System, und ist demgegenüber keinesfalls stark verringert. Befindet sich ein Farbstoffmolekül an der Wand, so befindet sich ein guter Teil der benachbarten Lösungsmittelmoleküle ebenfalls an der Wand. Um in etwa den vollen Solvationshub des Bulk-Systems zu realisieren, müssen auch in nativen Poren ähnlich viele Lösungsmittelmoleküle wie im Bulk-System einen Beitrag zur Solvation liefern. Für ein Farbstoffmolekül an der Wand ist dies nur dann möglich, wenn auch die Lösungsmittelmoleküle, die sich unmittelbar an der Wand befinden, zur Solvation beitragen. Aus dem Solvationshub läßt sich daher schließen, daß die Dynamik der Grenzschicht nicht blockiert sein kann. Der Solvationshub, der von QX in den unpolaren Lösungsmitteln beobachtet wird, geht auf eine mechanische Solvationsdynamik zurück. Die Emissionsenergie wird in den porösen Gläsern jedoch maßgeblich von dipolaren Einflüssen bestimmt.

Die Messungen in den teilsilanisierten porösen Gläsern geben den Trend vom silanisierten Glas bzw. dem Bulk-System zum nativen Glas wieder. Da eine Teilsilanisierung nicht quantitativ kontrollierbar ist, ist es eine interessante Beobachtung, daß die mittleren Emissionsenergien für verschiedene Proben und verschiedene Porengrößen relativ gut übereinstimmen. Dies geht aus Abb. 7.13 hervor, in der Messungen in teilsilanisierten Gläsern verglichen werden. Es sind zwei verschiedene Messungen von QX / DMP in einem teilsilanisierten  $5,0 \text{ nm}$  Glas geplottet und eine Messung in einem teil-



**Abbildung 7.13:** Mittlere Emissionsenergien von QX / DMP und QX / 3MP in teilsilanisierten Gläsern.

silanisierten 7,5 nm Glas. Zum Vergleich ist eine Messung von QX / 3MP in einem teilsilanisierten 5,0 nm Glas mit eingezeichnet. Der Tieftemperaturwert der Emissionsenergie stimmt sogar für die unterschiedlichen Systeme QX / 3MP und QX / DMP gut überein. Die jeweiligen inhomogenen Breiten der Banden für die dargestellten Messungen sind quasi identisch, sie betragen: QX / DMP im 5,0 nm Glas Messung 1:  $186,5 \text{ cm}^{-1}$ , Messung 2:  $186,8 \text{ cm}^{-1}$ , im 7,5 nm Glas:  $188,1 \text{ cm}^{-1}$ , QX / 3MP im 5,0 nm Glas:  $184,4 \text{ cm}^{-1}$ .

Nur eine gut definierte Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Silanolgruppen an der Grenzfläche des porösen Glases kann zu dieser Entartung führen. Die plausibelste Annahme besteht darin, daß jeweils genau eine Silanolgruppe auf ein Farbstoffmolekül einwirkt. Bei einer nahezu vollständig silanisierten Oberfläche ist die Wahrscheinlichkeit, zwei benachbarte Silanolgruppen anzutreffen, sehr gering. In diesem Fall wird der Farbstoff sich an einzelnen Silanolgruppen anlagern, die ansonsten an der Grenzfläche von der unpolaren Silanschicht umgeben sind. Gegenüber unpolaren Lösungsmitteln hat auch eine einzige OH-Gruppe einen viel stärkeren dipolaren Einfluß als die restlichen den Farbstoff umgebenden Moleküle. Die effektive Polarität am Ort eines Farbstoffmoleküls hängt damit fast nur von der einzelnen polaren OH-Gruppe der Porenwand ab, was zu erklären vermag, warum die Energie von QX in den beiden verschiedenen Lösungsmitteln 3MP und DMP in den teilsilanisierten Gläsern nahezu identisch ist.

Ein eventuell existierender kleinerer Anteil von Farbstoffmolekülen, der von zwei Sila-

nolgruppen beeinflusst wird statt von einer einzigen, kann die experimentelle Beobachtung dabei nicht nennenswert beeinflussen. Die Emissionsenergie dieser Farbstoffmoleküle wird nämlich durch die stärkere polare Wechselwirkung mit jeweils zwei polaren Silanolgruppen deutlich weiter abgesenkt als die Energie der restlichen Farbstoffmoleküle, die jeweils mit einer Silanolgruppe wechselwirken. Ein Beitrag, der aus der Wechselwirkung mit zwei Silanolgruppen hervorgeht, würde sich lediglich als Verbreiterung auf der niederenergetischen Seite der inhomogenen Bande bemerkbar machen. Da hier nur die Hochenergieflanke der Bande mit der höchsten Energie ausgewertet wird, ist die Identifizierung der Wechselwirkung des Farbstoffs mit genau einer Silanolgruppe eindeutig. Der fehlende Beitrag bei den typischen Energien der unpolaren Bulk-Systeme bedeutet, daß alle Farbstoffmoleküle an der Wand positioniert sind. Der Farbstoff QX reagiert damit in unpolaren Glasbildnern selbst auf einzelne, nichtabgeschirmte OH-Gruppen sehr sensibel. Dies impliziert, daß für die Gläser, die hier als vollständig silanisiert angegeben sind, die Silanisierung auch wirklich vollständig gelungen sein muß.

Die Dynamik der beiden Systeme QX / 3MP und QX / DMP ist in Abhängigkeit der Stärke des Oberflächeneinflusses gegenüber dem jeweiligen Bulk-System verlangsamt. Für 3MP beträgt die mittlere Verschiebung der Stufe in der Temperaturabhängigkeit vom Bulk-System zum teilsilanisierten Glas 2,2 *K* und vom Bulk-System zum nativen Glas 4,5 *K*. Für DMP betragen die entsprechenden Verschiebungen 2,3 *K* und 6,7 *K*. Obwohl der Farbstoff sowohl im nativen als auch im teilsilanisierten Glas an der Porenwand positioniert ist, ist die Dynamik unterschiedlich stark verlangsamt. Für die teilsilanisierten Gläser ist dabei zu beachten, daß die Farbstoffmoleküle an der Wand jeweils die Position an den vereinzelt Silanolgruppen besetzt halten und deren polaren Einfluß vom Lösungsmittel abschirmen. Die angrenzenden wandnahen Lösungsmittelmoleküle sollten sich daher am ehesten so verhalten wie an einer silanisierten Oberfläche.

Eine plausible Erklärung für die unterschiedliche Verlangsamung der Dynamik an der Grenzschicht ist die, daß die native Porenoberfläche sich auch auf sehr unpolare Moleküle durch eine restliche dipolare Wechselwirkung stärker hemmend auswirkt als eine silanisierte Oberfläche. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß der Abstand zwischen Farbstoff und Wand im teilsilanisierten Glas etwas größer ist als im nativen Glas. Ein geänderter Abstand bedeutet, daß sich der relative Einfluß der wandnahen Lösungsmittelmoleküle zu denen, die etwas von der Wand entfernt sind, ändert. Ist aufgrund einer solchen Abstandsabhängigkeit die gesamte Dynamik merklich beeinflusst, so muß sich die Dynamik der Lösungsmittelmoleküle von der Grenzfläche zum Poreninneren hin sprunghaft ändern.

Um einen Hinweis zu erhalten, ob sich möglicherweise eine Variation des Abstands zwischen Farbstoff und Wand in der Dynamik niederschlägt, kann ein Vergleich zwischen den Tieftemperaturwerten der mittleren Emissionsenergie für die verschiedenen

Systeme und der Verlangsamung ihrer Dynamik gegenüber den Bulk-Systemen ange stellt werden. In den teilsilanisierten Gläsern sind die Tieftemperaturenergiewerte für 3MP und DMP quasi gleich, ebenso sind es die Temperaturverschiebungen in der Stufe der Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie, was mit einem gleichen Abstand zu erklären wäre. Für DMP ist die Dynamik im nativen Glas gegenüber dem Bulk-System stärker verschoben als für 3MP, gleichzeitig liegt die mittlere Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen um  $59 \text{ cm}^{-1}$  tiefer. Ein verstärkter Einfluß der Oberfläche auf den Farbstoff, wie er aus der Emissionsenergie hervorgeht, hat scheinbar auch einen verlangsamenden Einfluß auf die Dynamik, was obige Argumentation unterstützt. Für eine genauere Aussage wäre allerdings eine breitere Datenbasis notwendig.

Die Verwendung eines polaren Farbstoffs zusammen mit unpolaren Lösungsmitteln ermöglicht es, in nativen porösen Gläsern die Dynamik nahe der Grenzfläche zu untersuchen. Als Dynamik wird dabei die mechanische Solvation der Glasbildner abgebildet, der Einfluß der polaren Oberflächen wird über die mittlere Emissionsenergie identifiziert. Die Dynamik der Grenzschicht ist nicht blockiert sondern nur gegenüber dem Bulk-System verlangsamt und unterliegt einer breiteren Verteilung. Es existieren Indizien dafür, daß sich die Dynamik der Lösungsmittelmoleküle von der Porenwand zum Poreninneren hin sprunghaft ändert. In silanisierten Gläsern findet sich gegenüber dem Bulk-System kein verlangsamender Einfluß.

## 7.3 Naphthalin in porösen Gläsern

In porösen Gläsern treten Confinement- und Grenzflächeneffekte auf, die das Verhalten eines eingeschlossenen Systems beeinflussen können. In der Regel ist es jedoch kaum möglich, diese beiden Effekte getrennt voneinander zu untersuchen. Um eine Unterscheidung dieser Effekte zu ermöglichen, ist es notwendig, möglichst viele Systemparameter zu modifizieren und deren Einfluß zu studieren. Die Solvatationsdynamik basiert auf zwei verschiedenen Mechanismen, die unterschiedliche Systemeigenschaften abfragen. Die Dynamik, die der polare Farbstoff QX detektiert, ist in polaren Lösungsmitteln dipolar dominiert, während in unpolaren Lösungsmitteln die mechanische Komponente der Solvatation in den Vordergrund rückt (siehe Abschnitt 6.2). Der Farbstoff NA dagegen ist dipolaren Wechselwirkungen gegenüber insensitiv und gibt ausschließlich die Dichterelaxation wieder. Daher ist es interessant zu untersuchen, ob sich die rein mechanische Solvatationsdynamik von NA in porösen Gläsern von der Solvatationsdynamik von QX in den gleichen Systemen unterscheidet.

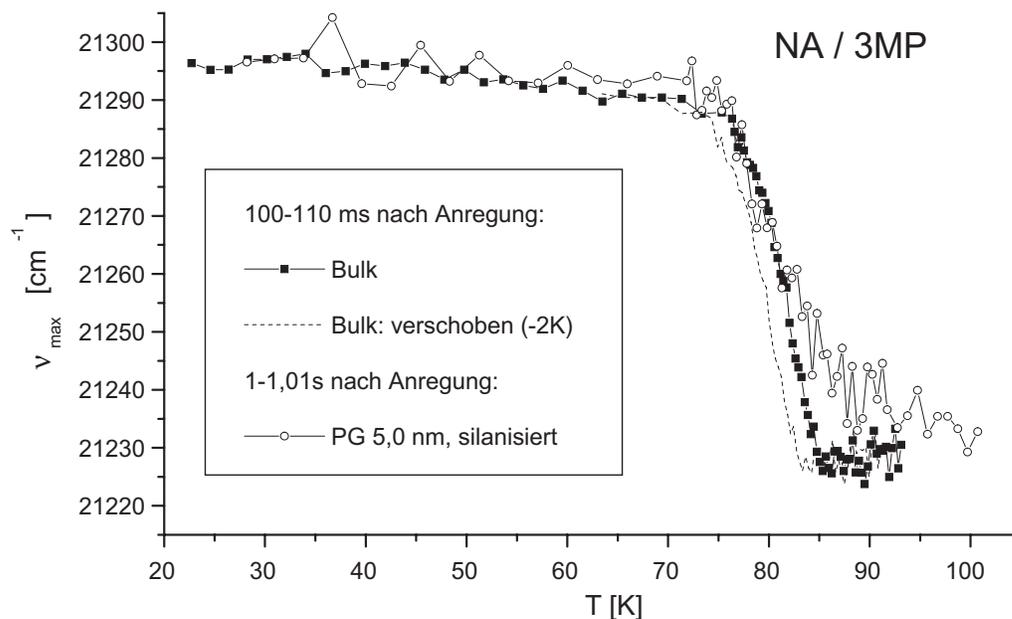
### 7.3.1 NA / 3MP

In der unpolaren Bulk-Substanz 3MP zeigen die beiden Farbstoffe QX und NA das gleiche dynamische Verhalten. Sie geben beide die mechanische Solvatationskomponente wieder (siehe Abschnitt 6.4.1). In silanisierten porösen Gläsern ist für QX / 3MP selbst in der kleinsten verwendeten Porengröße von nominell  $2,5 \text{ nm}$  kein nennenswertes Abweichen vom Verhalten des Bulk-Systems festzustellen (siehe Abschnitt 7.2). Da NA in 3MP die gleichen Eigenschaften mißt wie QX, ist es interessant zu untersuchen, ob im nano-confinement der silanisierten porösen Gläser ein Unterschied zwischen den beiden Systemen zu finden ist.

### Messungen

Das System NA / 3MP wurde in einem silanisierten Glas mit mittlerem nominellen Porendurchmesser von  $5,0 \text{ nm}$  untersucht. Die experimentelle Vorgehensweise ist gleich wie für die bisher besprochenen Systeme in porösen Gläsern.

Im Kurzzeitbereich nach der Anregung ist ein breitbandiges blaues Leuchten zu beobachten, welches eine geringere Lebensdauer aufweist als der hier untersuchte 0-0-Übergang von Naphthalin. Erst ab etwa  $1 \text{ s}$  nach Anregung kann der 0-0-Übergang ungestört detektiert werden. In Abb. 7.14 ist für das System NA / 3MP die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie für das silanierte  $5,0 \text{ nm}$  Glas zusammen mit der des Bulk-Systems geplottet. Die Kurve für das silanierte Glas ist im Zeitintervall von  $1-1,01 \text{ s}$  nach Anregung aufgenommen worden, die Bulk-Kurve bezieht sich auf eine Zeit von  $100-110 \text{ ms}$ . Im Temperaturbereich, in dem hier die Dynamik experimentell zugänglich ist, entspricht ein zeitlicher Unterschied von einer



**Abbildung 7.14:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie für das System NA / 3MP in silanisierten 5,0 nm Poren und im Bulk-System. Die Zeit nach Anregung beträgt für das poröse Glas 1-1,01 s und für die Bulk-Messung 100-110 ms. Die Bulk-Kurve ist zusätzlich um 2 K zu tieferen Temperaturen hin verschoben gestrichelt mit eingezeichnet.

Dekade in etwa einer Verschiebung der Dynamik um 2 K. In Abb. 7.14 ist deshalb die Bulk-Kurve für die Zeit von 100-110 ms um 2 K zu tieferen Temperaturen hin verschoben als gestrichelter Graph mit eingezeichnet, um grob das Verhalten zur Zeit von 1 s nach Anregung wiederzugeben.

Es ist zu erkennen, daß die Stufe in der Emissionsenergie im silanisierten porösen Glas gegenüber dem Bulk-System zu höheren Temperaturen hin verschoben ist bei einem abgeflachten Verlauf. Die Energiewerte für tiefe Temperaturen sind in beiden Fällen gleich, der Solvatationshub ist im porösen Glas nur wenig verringert.

Die Breite der inhomogenen Bande beträgt  $\sigma_0 = 103,0 \text{ cm}^{-1}$ , gegenüber  $74,7 \text{ cm}^{-1}$  für das Bulk-System.

## Diskussion

Wie aus Abb. 7.14 hervorgeht, ist für NA / 3MP im silanisierten porösen Glas die  $\alpha$ -Relaxation gegenüber dem Bulk-System verlangsamt. Aus Bulk-Messungen von NA und QX in den unpolaren Glasbildnern 3MP und DMP ist bekannt, daß mit beiden Farbstoffen in diesen unpolaren Systemen die mechanische Komponente der Solvation detektiert wird (siehe Abschnitt 6.2). Da für QX / 3MP und QX / DMP in silanisierten Gläsern in der Dynamik kein Unterschied zu den Bulk-Systemen gefunden wird (siehe Abschnitt 7.2), ist auch hier für NA / 3MP kein Unterschied zwischen

Messungen in silanisierten Gläsern und dem Bulk-System zu erwarten.

Die Messungen an QX / 3MP in silanisierten Gläsern belegen, daß auch in der kleinsten Porengröße von nominell 2,5 nm die mechanische Solvatation von 3MP den vollen Bulk-Charakter erlangen kann. Weder der Solvatationshub noch die Dynamik werden in diesem Fall von der geometrischen Einschränkung beeinflusst. Die Farbstoffsonden NA und QX messen im unpolaren Lösungsmittel 3MP die gleichen Systemeigenschaften, zudem ist die Größe der Farbstoffmoleküle vergleichbar. Daher muß es auch für NA / 3MP möglich sein in 5,0 nm Poren den vollen Bulk-Charakter auszubilden. Das Abweichen vom Bulk-Verhalten ist in diesem Fall nicht auf die geometrische Einschränkung zurückzuführen, sondern ist ein spezifischer Effekt.

Es sind zwei Ursachen denkbar, die zu einer unterschiedlichen Solvatation von QX und NA in 3MP in silanisierten porösen Gläsern führen können. Zum einen sind möglicherweise die Reichweiten der jeweiligen mechanischen Solvatation leicht verschieden und zum anderen können sich die Affinitäten der Farbstoffmoleküle zur silanisierten Porenwand voneinander unterscheiden. Zu einem Abweichen vom Bulk-Verhalten kann jedoch in beiden Fällen nur der Einfluß der Porenwand führen. Dazu muß sich die Porenwand selbst oder mindestens die Grenzschicht der Lösungsmittelmoleküle innerhalb der Reichweite der Solvatation befinden. Eine nennenswert verschiedene Reichweite der mechanischen Solvatation von NA und QX ist nicht zu erwarten, da die Größe beider Moleküle nahezu gleich ist, und die mit der Relaxation verbundene translatorische Bewegung nur von dem Lösungsmittel selbst übertragen wird. Bestätigt wird dies durch den oben angestellten Vergleich zwischen NA und QX in porösen Gläsern, aus dem hervorgeht, daß die Reichweite der Solvatation von NA in 3MP kleiner sein muß als der Porenradius der 5,0 nm Poren. Da zu einem Abweichen vom Bulk-Verhalten nur der Einfluß der Wand führen kann, bedingt die geringe Reichweite der Solvatation von NA, daß sich die Farbstoffmoleküle bevorzugt an der Wand aufhalten.

Wie in Abschnitt 7.2 aufgezeigt, ist die Dynamik der Lösungsmittelmoleküle, die sich an der Grenzschicht befinden, gegenüber den Molekülen im Poreninneren verlangsamt. In Abhängigkeit davon, wie groß der Anteil der wandnahen Lösungsmittelmoleküle an der Solvatation eines Farbstoffmoleküls ist, wird damit die beobachtete Relaxation modifiziert. Die verlangsamte Relaxation von NA / 3MP im silanisierten Glas bestätigt somit den verstärkten Einfluß der Porenwand und belegt, daß sich hier der Farbstoff bevorzugt in der Nähe der Grenzfläche aufhält. Die Verschiebung der Stufe in der Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie gegenüber dem Bulk-System ist hier vergleichbar mit dem System QX / 3MP in einem teilsilanisierten Glas (siehe Abschnitt 7.2), bei dem die verlangsamte Dynamik nahe der im wesentlichen unpolaren, teilsilanisierten Grenzfläche abgebildet wird.

Die Affinität des Farbstoffs zur Wand wird durch die Polaritäten des Farbstoffs, des Lösungsmittels und der Wand bestimmt. Gegenüber solchen polaren Einflüssen ist die mittlere Emissionsenergie von NA insensitiv. Sie bleibt im porösen Glas unverändert.

Beim polaren QX dagegen reagiert die mittlere Emissionsenergie empfindlich auf eine geänderte Polarität der lokalen Umgebung (siehe Abschnitt 6.2).

Die Breite der inhomogenen Bande  $\sigma_0$  zeigt die Verteilung der lokalen Wechselwirkungen um die Farbstoffsonden herum an. Bezogen auf den Bulk-Wert von NA / 3MP von  $74,7 \text{ cm}^{-1}$  ist die Bande im porösen Glas mit  $\sigma_0 = 103,0 \text{ cm}^{-1}$  relativ stark verbreitert. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß sich NA bevorzugt in der Nähe der Porenwand aufhält, deren zusätzliche mechanische Wechselwirkung die inhomogene Breite der Emissionsbande modifiziert.

Der Farbstoff NA hält sich im unpolaren Glasbildner 3MP in silanisierten porösen Gläsern im Gegensatz zu QX bevorzugt in der Nähe der Porenwand auf. Das System QX / 3MP mißt die Dichterelaxation im Poreninneren, die gegenüber dem Bulk-System unverändert ist. Mit NA wird dagegen die Dichterelaxation nahe der Grenzfläche detektiert. Diese ist gegenüber dem Bulk-System erwartungsgemäß verlangsamt.

### 7.3.2 NA / MTHF

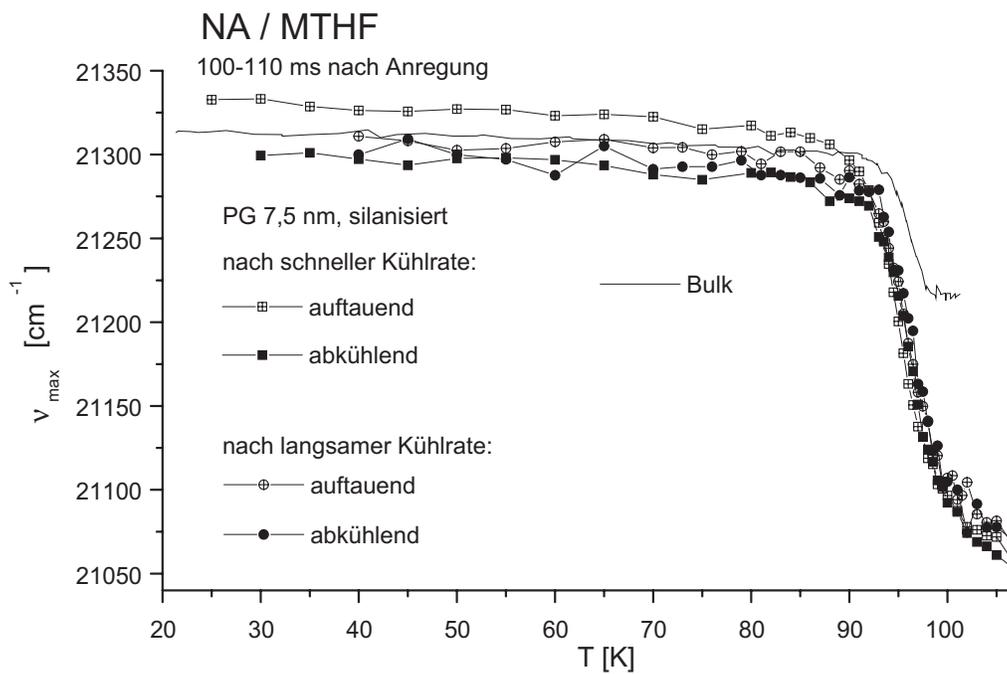
In unpolaren Substanzen werden mit den beiden Farbstoffen QX und NA prinzipiell die gleichen Systemeigenschaften gemessen, bei polaren Lösungsmitteln dagegen unterscheiden sich die Solvatationsmechanismen. Der polare Glasbildner MTHF stellt die Standardsubstanz für die Solvatationsdynamik dar. Es ist folglich naheliegend MTHF mit NA zusammen in porösen Gläsern zu untersuchen.

#### Messungen

Das System NA / MTHF wurde in silanisierten Gläsern mit den nominellen mittleren Porendurchmessern von  $7,5$  und  $2,5 \text{ nm}$  gemessen. Die Proben wurden wie bei den anderen Messungen in porösen Gläsern (siehe Abschnitt 7.1.1) präpariert.

In Abb. 7.15 ist für zwei verschiedene Messungen im  $7,5 \text{ nm}$  Glas die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie zusammen mit der Bulk-Messung dargestellt. Das Zeitintervall nach Anregung beträgt jeweils  $100\text{-}110 \text{ ms}$ . Die Messungen im porösen Glas sind als Temperaturzyklus aufgenommen worden. Es wurde dabei von tiefen zu hohen Temperaturen hin gemessen und anschließend wieder zurück. Die beiden Messungen unterscheiden sich dabei in der thermischen Vorgeschichte der Probe. Ausgangspunkt für beide Messungen ist eine auf  $T > 200 \text{ K}$  aufgetaute Probe, die beim Einfrieren auf  $143 \text{ K}$  für mehrere Stunden getempert wird. Die erste Messung ist von dieser Temperatur ausgehend mit der maximalen Kühlrate des Kryostats von  $\approx 2 \text{ K/min}$  abgekühlt worden, für die zweite Messung betrug die Kühlrate  $\approx 0,036 \text{ K/min}$ .

Bei der auftauenden Messung nach der schnellen Kühlrate liegt der Tieftemperaturwert der mittleren Emissionsenergie oberhalb des Werts für das Bulk-System, bei der

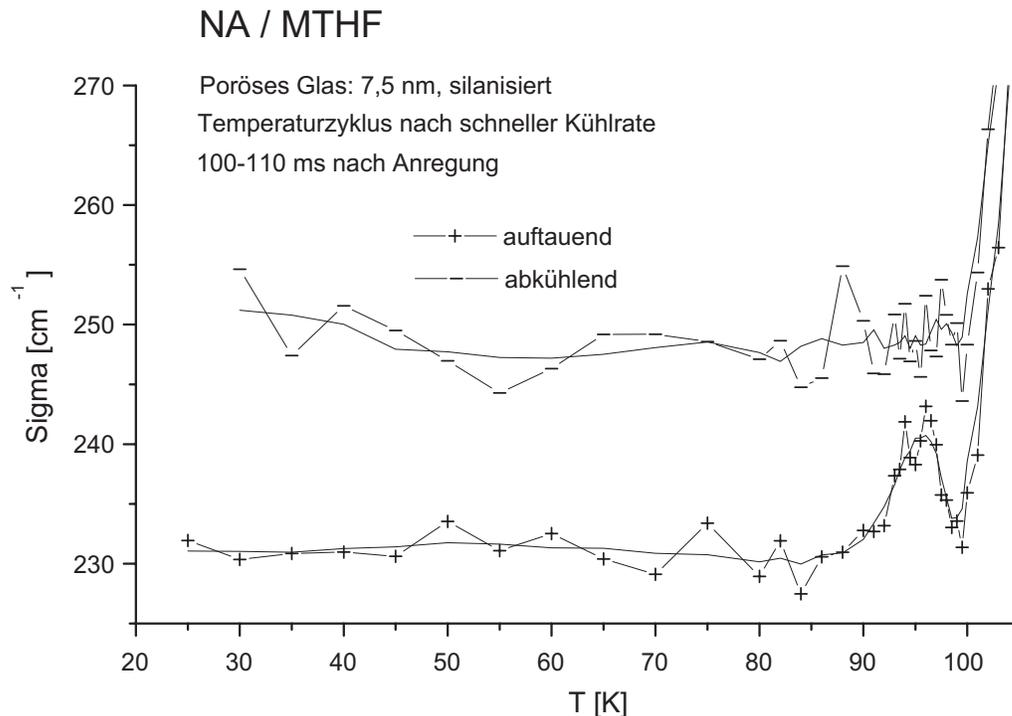


**Abbildung 7.15:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie für NA / MTHF in einem silaniserten 7,5 nm Glas nach zwei verschiedenen Kühlraten. Die Messungen stellen Temperaturzyklen dar, die Zeit nach Anregung beträgt jeweils 100-110 ms. Die Kurve für das Bulk-System ist als Linie mit eingezeichnet.

anschließenden abkühlenden Messung dagegen unterhalb. Zu höheren Temperaturen hin fällt die Energie auf überraschend tiefe Werte ab, die für NA in Bulk-Systemen nicht beobachtet werden. Für höhere Temperaturen wird kein Plateauwert erreicht, die mittlere Emissionsenergie sinkt mit steigender Temperatur weiter ab.

Nach dem langsameren Abkühlen liegt der Tieftemperaturwert der Emissionsenergie bei der auftauenden Messung unterhalb dem des Bulk-Systems. Bei Temperaturen knapp oberhalb  $T_g$  verschwindet der Unterschied zwischen den Kurven mit unterschiedlicher Kühlrate. Die abkühlenden Messungen unterscheiden sich nicht voneinander, da bei der Ausgangstemperatur von 143 K das Lösungsmittel vollen Flüssigkeitscharakter besitzt.

In Abb. 7.16 ist für das 7,5 nm Glas die Temperaturabhängigkeit der inhomogenen Breite der Bande für einen Temperaturzyklus nach einer schnellen Kühlrate geplottet, die Zeit nach Anregung beträgt 100-110 ms. Als Linie mit eingezeichnet ist jeweils der Mittelwert über 5 Punkte. Es ist zu erkennen, daß hier die Breite der Bande von der thermischen Vorgeschichte abhängt. Der minimale Wert von  $\sigma_0 \approx 230 \text{ cm}^{-1}$ , der nach einer schnellen Kühlrate erreicht wird, beträgt bereits ein Vielfaches des Wertes für das Bulk-System ( $91,0 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Bereich, in dem die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster aktiv ist, ist nach einer schnellen Kühlrate trotz des hohen Werts von  $\sigma_0$  eine Überhöhung in  $\sigma(T)$  zu erkennen, woran sich ein heterogenes Relaxationsverhalten erkennen läßt. Bei



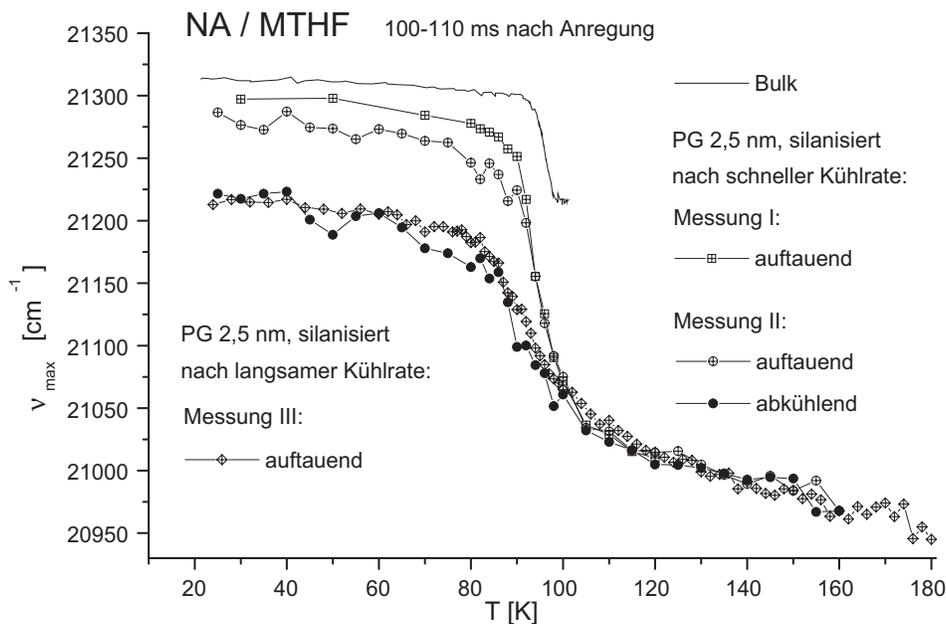
**Abbildung 7.16:** Temperaturabhängigkeit der Breite der inhomogenen Bande von NA / MTHF in einem silanisierten 7,5 nm Glas bei einem Temperaturzyklus nach einer schnellen Kühlrate. Die Zeit nach Anregung beträgt 100-110 ms.

steigender Temperatur nimmt die Breite der Bande stark zu. Nach einer langsamen Kühlrate ist der Wert von  $\sigma_0$  erhöht und beträgt wie für eine abkühlende Messung typischerweise  $\approx 250 \text{ cm}^{-1}$ . Ein Hinweis auf ein heterogenes Relaxationsverhalten ist hier nicht zu finden.

In Abb. 7.17 wird die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie von NA / MTHF im silanisierten Glas mit 2,5 nm Poren zusammen mit der Kurve für das Bulk-System dargestellt. Die Zeiten nach Anregung betragen jeweils 100-110 ms. Für das silanisierte Glas sind 3 Messungen geplottet: Messung I ist eine auftauende Messung nach einer schnellen Kühlrate von  $\approx 2 \text{ K/min}$  von 143 K ausgehend, Messung II stellt einen Temperaturzyklus nach der gleichen Kühlrate dar und Messung III ist eine auftauende Messung nach einer langsamen Kühlrate von  $\approx 0,036 \text{ K/min}$ .

Bei den beiden auftauenden Messungen nach der schnellen Kühlrate (Messung I, II) liegen die Emissionsenergien bei tiefen Temperaturen unterhalb des Werts für das Bulk-System. Die Abhängigkeit der Emissionsenergie von der thermischen Vorgeschichte bedingt, daß sich für zwei verschiedene Einfriervorgänge nicht die identischen Energien reproduzieren lassen. Zu hohen Temperaturen hin fallen die Emissionsenergien wie im 7,5 nm Glas auf unerwartet tiefe Werte ab.

Bei der auftauenden Messung nach der langsamen Kühlrate (Messung III) liegen die Emissionsenergien im 2,5 nm Glas bei tiefen Temperaturen unterhalb der entspre-

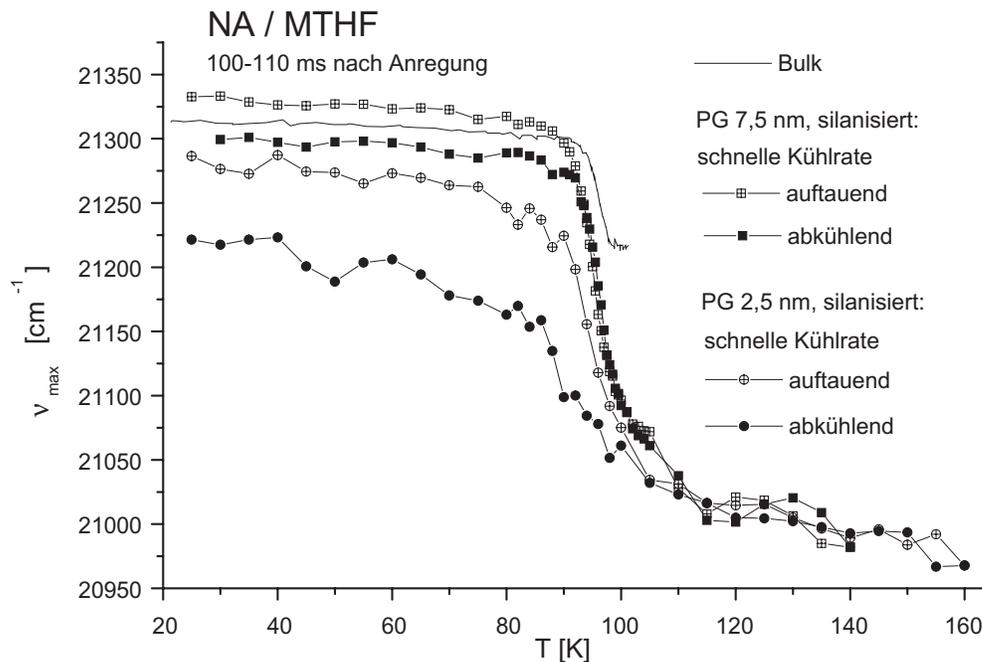


**Abbildung 7.17:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie von NA / MTHF in einem silanisierten 2,5 nm Glas, 100-110 ms nach Anregung. Messung I: auftauende Messung nach schneller Kühlrate, Messung II: Temperaturzyklus nach schneller Kühlrate, Messung III: auftauende Messung nach langsamer Kühlrate. Die Kurve für das Bulk-System ist als Linie mit eingezeichnet.

chenden Kurve nach einer schnellen Kühlrate (Messung I, II). Der Energieunterschied beträgt hier  $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ , was bereits mehr ist als der größte beobachtete Solvatationshub von NA in Bulk-Systemen (NA:  $\Delta\nu_{max}(Bulk) = 85,2 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Kurve für die auftauende Messung nach der langsamen Kühlrate (Messung III) stimmt gut überein mit dem abkühlend gemessenen Zweig der Temperaturzyklus-Messung nach der schnellen Kühlrate (Messung II).

Der kleinste gefundene Wert für die inhomogene Breite der Bande nach einer schnellen Kühlrate beträgt für die Messungen im 2,5 nm Glas  $\sigma_0 \approx 230 \text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zum 7,5 nm Glas fängt die Linienbreite bereits bei Temperaturen knapp unterhalb  $T_g$  an zu steigen und erreicht für höhere Temperaturen Werte von  $\sigma_0 \approx 300 \text{ cm}^{-1}$ . Bei abkühlenden Messungen oder nach einer langsamen Kühlrate beträgt  $\sigma_0$  bei tiefen Temperaturen typischerweise  $\approx 265 \text{ cm}^{-1}$ .

Einen Vergleich zwischen der Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie im 7,5 nm Glas und im 2,5 nm Glas ist in Abb. 7.18 aufgezeigt. Die Zeit nach Anregung beträgt jeweils 100-110 ms. Beide Messungen sind Temperaturzyklen, die nach einem schnellen Einfriervorgang aufgenommen worden sind. Da die abkühlenden Messungen jeweils in etwa die gleiche Charakteristik zeigen wie die auftauenden Messungen nach einer langsamen Kühlrate, gibt Abb. 7.18 ein typisches Bild der gesamten Systematik von NA / MTHF in porösen silanisierten Gläsern. Zu höheren Temperaturen hin liegen die



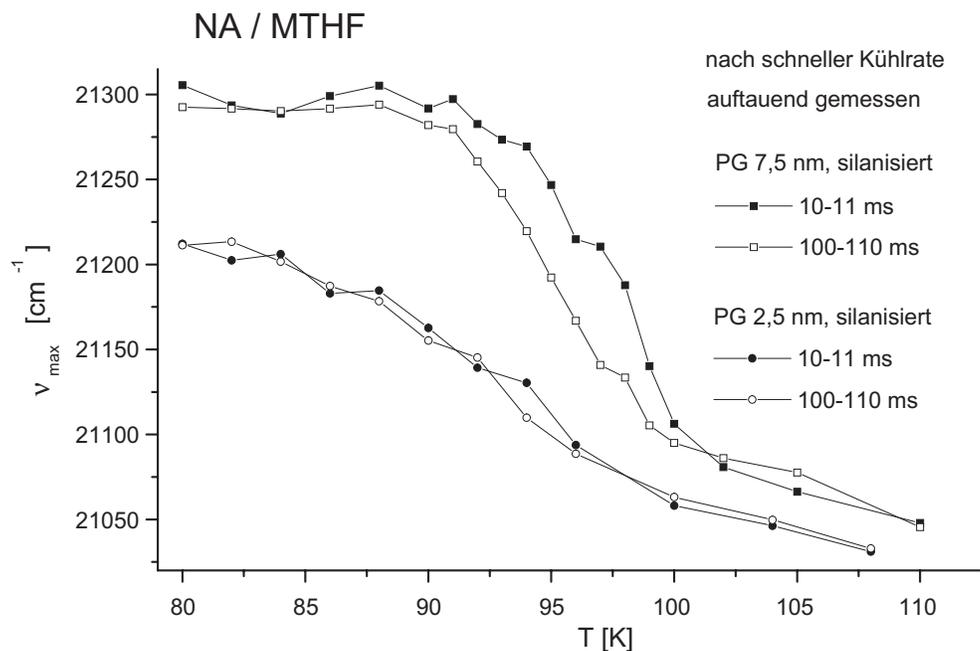
**Abbildung 7.18:** Vergleich der Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie von NA / MTHF in einem silanisierten 7,5 nm Glas und in einem silanisierten 2,5 nm Glas nach einer schnellen Kühlrate. Die Kurve für das Bulk-System ist als Linie mit eingezeichnet. Die Zeit nach Anregung beträgt 100-110 ms.

auftauend und abkühlend gemessenen Kurven übereinander, ebenso verschwindet bei hohen Temperaturen die Abhängigkeit von der Porengröße. Die Tieftemperaturwerte der Emissionsenergie liegen nach einem schnellen Abkühlen jeweils höher als nach einer abkühlenden Messung, die grundsätzlich einer langsamen Kühlrate entspricht. Die Abhängigkeit der Emissionsenergie von der Kühlrate ist für kleinere Poren größer, gleichzeitig liegen die Energiewerte systematisch niedriger als für größere Poren.

In Abb. 7.19 wird für beide Porengrößen die Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie zu den Zeiten 10-11 ms und 100-110 ms nach Anregung verglichen. Die Messungen erfolgten auftauend nach einer schnellen Kühlrate. Für die größeren Poren mit nominell 7,5 nm Durchmesser findet sich im erwarteten Temperaturintervall eine Zeitabhängigkeit der Emissionsenergie. In den 2,5 nm Poren dagegen findet sich kein Anzeichen für eine Zeitabhängigkeit. Der zeitliche Unterschied von einer Dekade führt zu keiner Verschiebung der Kurven gegeneinander.

## Diskussion

Das Verhalten von NA / MTHF in porösen silanisierten Gläsern zeigt einige ungewöhnliche Merkmale. Zur systematischen Zuordnung der Effekte wird zunächst der Tieftemperaturbereich besprochen, in dem allein statische Aspekte zu berücksichtigen sind.



**Abbildung 7.19:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie für NA / MTHF in silanisierten Gläsern mit 7,5 nm und 2,5 nm Poren zu den Zeiten 10-11 ms und 100-110 ms nach Anregung. Die Messungen sind auftauend nach einer schnellen Kühlrate aufgenommen worden.

Für alle durchgeführten Messungen ist übereinstimmend zu beobachten, daß die mittlere Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen nach einem schnellen Abkühlen bei höheren Energien liegt als nach einem langsameren Abkühlen. Für die in Abb. 7.15 dargestellten Messungen in der Porengröße von 7,5 nm beträgt der Energieunterschied innerhalb des Temperaturzyklusses der nach einer schnellen Kühlrate aufgenommen wurde  $29,6 \text{ cm}^{-1}$ , innerhalb des Temperaturzyklusses nach einer langsamen Kühlrate beträgt dieser  $8,0 \text{ cm}^{-1}$ . Eine abkühlend gemessene Kurve entspricht dabei am ehesten einer langsamen Kühlrate, auch wenn aufgrund der benötigten Meßzeit bei jeweils konstanten Temperaturen keine echte Kühlrate existiert. Trotz dieser mangelnden Definierbarkeit einer Kühlrate liegen die Kurven der beiden abkühlenden Messungen für das 7,5 nm Glas gut übereinander. Bei den auftauend gemessenen Kurven war zuvor eine feste Kühlrate vorgegeben, was eine systematische Beobachtung erlaubt. Nach der definiert langsamen Abkühlung ist in 7,5 nm Poren der Wert der Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen nahe an dem Wert aus den abkühlenden Messungen. Die Kurven in Abb. 7.15 zeigen jedoch lediglich den Trend des Verhaltens des Systems an. In wiederholten Messungen nach der gleichen schnellen Kühlrate waren die Tieftemperaturwerte der Emissionsenergie stets leicht voneinander verschieden. Eine exakte Reproduzierbarkeit der Emissionsenergie ist damit auch bei gleichen Kühlraten nicht gewährleistet.

Deutlicher zu erkennen ist die Systematik in der kleineren Porengröße von  $2,5 \text{ nm}$ . In Abb. 7.17 sind die mittleren Emissionsenergien für zwei auftauende Messungen nach der gleichen schnellen Kühlrate geplottet. Im Tieftemperaturbereich sind die Energien für diese beiden Messungen merklich verschieden. Wie auch in der größeren Porengröße sind in den  $2,5 \text{ nm}$  Poren die absoluten Energiewerte nicht reproduzierbar. In der kleineren Porengröße sind dabei diese zufälligen Unterschiede merklich größer. Mehr Information als absolute Energiewerte bietet daher der systematische Unterschied zwischen schneller und langsamer Kühlrate. In Abb. 7.17 ist ebenfalls zu sehen, daß die Kurve der auftauenden Messung nach einer langsamen Kühlrate sehr gut mit der Kurve der abkühlenden Messung, die zu dem Temperaturzyklus gehört, übereinstimmt. Offenbar ist in beiden Fällen der Abkühlvorgang langsam genug erfolgt, daß für den beobachteten Effekt der Energieabsenkung der Grenzfall einer sehr langsamen Kühlrate ( $\dot{T} \rightarrow 0$ ) eingetreten ist. Für den Unterschied in der Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen, der durch eine unterschiedliche thermische Vorgeschichte der Probe verursacht wird, wurden im  $2,5 \text{ nm}$  Glas Werte von  $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Dies ist mehr als der größte Solvatationshub der für NA in Bulk-Systemen gefunden wird (NA:  $\Delta\nu_{max}(Bulk) = 85,2 \text{ cm}^{-1}$ ). Der Tieftemperaturwert der Emissionsenergie nach einer langsamen Kühlrate entspricht damit auch absolut einer ungewöhnlich niedrigen Energie für NA. Wegen den tiefen Temperaturen kommen dynamischen Prozesse als Ursache für diese Energieabsenkung nicht in Betracht.

Aus der Kühlratenabhängigkeit der Emissionsenergien zeichnet sich der Trend ab, daß sich die Eigenschaften des Systems NA / MTHF in silanisierten Poren bei einer langsameren Kühlrate von den Eigenschaften des Bulk-Systems entfernen. Bei einer schnelleren Kühlrate wird das eingeschlossene System Bulk-ähnlicher. Bei einem langsamen Abkühlen stellt sich anscheinend ein Gleichgewicht unbekannter Natur ein, daß es dem Farbstoff ermöglicht seine Emissionsenergie sehr stark zu verringern, während dies durch ein rascheres Abkühlen unterbunden wird. Der Effekt ist erwartungsgemäß für die kleinere Porengröße von  $2,5 \text{ nm}$  stärker ausgeprägt als für die größeren  $7,5 \text{ nm}$  Poren. Bei der hier als schnell bezeichneten Kühlrate ist zu beachten, daß diese Rate eher moderat ist und lediglich der schnellsten Kühlrate des verwendeten Kryostats entspricht, mit dieser Kühlrate wurden auch standardmäßig alle Bulk-Proben eingefroren.

Bei hohen Temperaturen ist zu beobachten, daß die mittlere Emissionsenergie zu sehr niedrigen Werten absinkt. Oberhalb einer Temperatur von  $\approx 100 \text{ K}$  findet sich auch für das  $2,5 \text{ nm}$  Glas keine Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte mehr, bei Temperaturen oberhalb von  $\approx 110 \text{ K}$  verschwindet ebenso die Abhängigkeit von der Porengröße. Mit steigender Temperatur fällt der Wert der mittleren Emissionsenergie in etwa linear ab.

Bei Temperaturen von  $T > 110 \text{ K}$  ist im experimentellen Zeitfenster die von NA gemessene Dichterelaxation längst abgelaufen, es wird also ein Gleichgewichtswert wie-

dergegeben. Da NA in vollständig relaxierten Bulk-Systemen bei weitem keine derart niedrigen Emissionsenergien aufweist wie hier, so können für die niedrige Emissionsenergie nur Effekte verantwortlich sein, die spezifisch für einschränkende Geometrien sind.

Eine mögliche Modifikation der Wechselwirkungen in den Poren gegenüber dem Bulk-System bei hohen Temperaturen, könnte von einer unterschiedlichen Dichte hervorgerufen werden. Eine unterschiedliche Dichte kann dabei durch die Kapillarkräfte in den porösen Gläsern hervorgerufen werden [165]. Würde dieser Effekt sich hier merklich auf die Emissionsenergie von NA auswirken, so müßte sich eine Abhängigkeit von der Porengröße finden lassen, was nicht der Fall ist.

In einem in Poren eingeschlossenen Farbstoff-Matrix System können nur die Lösungsmittelmoleküle auf ein Farbstoffmolekül einwirken, die sich innerhalb der gleichen Pore befinden. Damit die geringe Anzahl an Wechselwirkungspartnern zu einem Abweichen vom Bulk-Verhalten führt, muß die Reichweite der Solvatation größer sein als der Porenradius und insbesondere müßte sich auch hier eine Abhängigkeit von der Porengröße finden lassen. Wie aus einem Vergleich zwischen QX / 3MP und NA / 3MP in silanisierten porösen Gläsern gefolgert wurde (siehe Abschnitt 7.3.1), ist die Reichweite der mechanischen Solvatation in 3MP geringer als der Porenradius einer 5,0 nm Pore. Die Größe der Moleküle MTHF und 3MP ist vergleichbar, in einer 7,5 nm Pore kann damit für NA / MTHF kein Confinement-Effekt auftreten. Des weiteren wird für das System NA / 3MP im silanisierten porösen Glas der Effekt der starken Absenkung der Emissionsenergie für hohe Temperaturen nicht gefunden. Es wäre auch kaum zu rechtfertigen, warum eine durch die Porenwand eingeschränkte Reichweite der Solvatation zu einer Absenkung der Emissionsenergie führen sollte. In einem solchen Fall wäre zu erwarten, daß die Energie bei höheren Werten stehen bleibt und keinesfalls auf niedrigere Werte als für das Bulk-System bei vollständiger Relaxation abfällt.

Wegen der fehlenden Porengrößenabhängigkeit der tiefen mittleren Emissionsenergie bei hohen Temperaturen liegt es nahe anzunehmen, daß dieser Effekt maßgeblich durch Grenzflächeneffekte verursacht wird.

Bei hohen Temperaturen sind statische und dynamische Einflüsse denkbar, die zu einer starken Absenkung der Emissionsenergie des Farbstoffes führen können. Eine Möglichkeit besteht darin, daß der angeregte Zustand seine Energie durch einen Solvationsprozeß ungewöhnlich stark absenken kann, wohingegen der Grundzustand weniger stark beeinflusst wird. Diese Dynamik würde sich dann in einer stark abgesenkten Emissionsenergie bemerkbar machen. Die andere Möglichkeit ist die, daß die Energie des Grundzustands besonders effizient minimiert wird, wobei der angeregte Zustand in der gleichen Umgebung, die die Energie des Grundzustands bestimmt, noch stärker als dieser abgesenkt wird. Wenn in diesem Fall die lokale Störung des Systems durch die Anregung viel kleiner ist als der statische Effekt, könnten eventuell auch Relaxationsprozesse weitgehend unterbunden werden.

An dieser Stelle ist ein Vergleich mit dem Tieftemperaturverhalten des eingeschlossenen Systems angebracht. Der Umstand, daß nach einer langsamen Kühlrate der Tieftemperaturwert der Emissionsenergie im 2,5 nm Glas um  $100 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Bulk-System abgesenkt sein kann, ist mit Sicherheit auf den gleichen Mechanismus zurückzuführen wie die niedrige Energie bei hohen Temperaturen. Es kommt beim Abkühlen offenbar zu einer Gleichgewichtseinstellung, wobei die Einstellung bei einer langsamen Kühlrate gegenüber einer schnellen Kühlrate begünstigt ist. Da beim definiert langsamen Abkühlen keine optische Anregung erfolgt, kann beim Einfriervorgang nur der Grundzustand des Farbstoffs seine Energie minimieren. Im Tieftemperaturbereich sind die Bedingungen statisch und die Energie, die der angeregte Zustand annimmt, ist durch die gleiche Umgebung gegeben wie für den Grundzustand. Dies favorisiert die statische Variante, in der ein energetisch abgesenkter Grundzustand gleichzeitig zu einer Absenkung des angeregten Zustands führt, die stärker ausfällt als für den Grundzustand. In diesem Fall kann das ungewöhnliche Verhalten im Tief- und Hochtemperaturbereich allein auf die energetische Minimierung des Grundzustands des Farbstoffs zurückgeführt werden.

Das lineare Abfallen der Energie im Hochtemperaturbereich mit steigender Temperatur ist ebenso mit einer Gleichgewichtseinstellung des Grundzustands zu erklären. Das Gleichgewicht ist dabei temperaturabhängig, bei höheren Temperaturen wird dessen Einstellung begünstigt. Ein Gleichgewichtseffekt vermag auch zu erklären, warum eine Abhängigkeit von der Kühlrate existiert. Da dieser Effekt einen großen Einfluß auf die Emissionsenergie ausüben kann, macht sich eine Unterbindung dieser Gleichgewichtseinstellung in der Energie entsprechend stark bemerkbar. Bei schnellen Kühlraten gelingt es dem System ein Bulk-ähnliches Verhalten zu realisieren, wohingegen bei langsamen Kühlraten das Gleichgewicht erst bei tieferen Temperaturen verlassen wird.

Die Natur des Gleichgewichts ist damit noch nicht geklärt. In Frage kommt dafür im wesentlichen eine Strukturmodifikation im Glasbildner in unmittelbarer Nähe der Porenwand. Der Farbstoff hält sich dann bevorzugt innerhalb dieser Struktur auf, also in unmittelbarer Nähe der Wand. Die zunehmende Dichte mit abnehmender Temperatur modifiziert diese Struktur bei einer langsamen Kühlrate oder zerstört diese bei einer zu schnellen Kühlrate. Nach einer schnellen Kühlrate zeigt das System dann dem Bulk-System ähnlichere Eigenschaften.

Der Aufenthaltsort des Farbstoffs relativ zur Porenwand sollte in erster Linie durch die polaren Wechselwirkungen zwischen Farbstoff, Lösungsmittel und der Porenwand bestimmt werden. Möglicherweise liegt die Ursache für die Besonderheiten des Systems NA / MTHF darin, daß NA und die Porenwand unpolar sind, während das Lösungsmittel polar ist. Der Farbstoff könnte sich damit von vornherein bevorzugt an der Wand aufhalten, was sich allein allerdings noch nicht auf die Emissionsenergie auswirkt, da diese bei NA nicht von der Polarität der Umgebung abhängt. Bilden sich allerdings

besondere Strukturen im Lösungsmittel an den Grenzflächen, so können diese vom Farbstoff detektiert werden.

Eine Möglichkeit, diese Hypothese zu überprüfen besteht darin, systematisch polare Lösungsmittel zusammen mit NA in silanisierten Gläsern zu messen. Ebenso interessant wäre das Verhalten des Systems NA / MTHF in nativen Gläsern, da hier eine Affinität von NA zur Wand nicht gegeben sein sollte.

Die Argumentation stützt sich bis hier nur auf den Tief- und den Hochtemperaturbereich, ohne den eigentlichen Glasübergang zu berücksichtigen. Für den Glasübergang ist anzunehmen, daß dieser durch die Verwendung der Farbstoffsonde NA nicht modifiziert wird. In silanisierten Gläsern ist die Reorientierungsdynamik nahe  $T_g$ , die mittels QX gemessen wird (siehe Abschnitt 7.1), gegenüber dem Bulk-System nicht modifiziert. Gleichzeitig konnte gezeigt werden (siehe Abschnitt 7.2), daß die Reichweite der mechanischen Solvation nicht wesentlich größer sein kann als für die dipolare Solvation. Für ein NA-Molekül, das sich im Inneren einer Pore befindet, ist damit zu erwarten, daß die Dynamik, die wiedergegeben wird, Bulk-ähnlich ist. Der Solvatationshub des Systems NA / MTHF sollte damit auch in den silanisierten Poren gefunden werden, zumindest für den Fall schneller Kühlraten, bei denen sich das System Bulk-ähnlich verhält.

In Abb. 7.19 ist für die porösen Gläser die Zeitabhängigkeit der Emissionsenergie durch temperaturabhängige Messungen zu zwei verschiedenen Zeiten nach Anregung dargestellt. Gemessen wurde nach einer schnellen Kühlrate, wodurch das System Bulk-ähnlicher wird. Für die Porengröße von  $7,5 \text{ nm}$  findet sich erwartungsgemäß eine Zeitabhängigkeit. Allerdings ist der statische Effekt, der zu den tiefen Energien im Hochtemperaturbereich führt, der Dynamik mit überlagert. Der Solvatationshub in dem Bereich, in dem diese Dynamik beobachtet wird, beträgt  $\Delta\nu \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ , wobei der dynamische Anteil der  $\alpha$ -Relaxation ähnlich groß wie im Bulk sein sollte. In diesem Bereich beträgt der Solvatationshub des statischen Effekts damit  $\approx 120 \text{ cm}^{-1}$ .

Für das  $2,5 \text{ nm}$  Glas wird bei keiner Temperatur eine Zeitabhängigkeit der Solvation gefunden. Der Effekt, der der niedrigen Emissionsenergie zugrunde liegt, ist anscheinend bezüglich der Störung durch die optische Anregung rein statisch. Es sei angemerkt, daß diese zeitabhängige Messung nur einmal durchgeführt wurde, wobei der Ausgangswert der Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen das zufällige Resultat einer schnellen Kühlrate ist. Der Ausgangswert der Energie zählt dabei zu den niedrigsten gefundenen Werten nach einer schnellen Kühlrate. Da die Systeme mit höheren Emissionsenergien eher Bulk-ähnlich sein sollten, wäre es durchaus möglich, daß sich in einem solchen Fall auch eine Zeitabhängigkeit im Solvatationsprozeß finden läßt. Im Temperaturintervall auf dem im  $7,5 \text{ nm}$  Glas eine Dynamik gefunden wird, fällt die Energie im  $2,5 \text{ nm}$  Glas etwa um den gleichen statischen Betrag von  $\approx 120 \text{ cm}^{-1}$  ab. Der genaue Wert ist dabei wohl eher zufällig, dennoch zeigt es, daß das statische Verhalten in beiden Porengrößen einen Beitrag in der gleichen Größenordnung liefert.

Für die Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie im 7,5 nm Glas ist zu beobachten, daß der Unterschied zwischen schneller und langsamer Kühlrate mit dem Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation verschwindet (siehe Abb. 7.18). Im 2,5 nm Glas dagegen verschwindet der Unterschied zwischen den Kurven mit unterschiedlicher thermischer Vorgeschichte erst bei deutlich höheren Temperaturen, bei denen die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster bereits vollständig abgelaufen ist. Bei einer Messung nach einer schnellen Kühlrate wurde auch ein möglicher Einfluß einer Temperzeit im 2,5 nm Glas untersucht. Dazu wurde bei einer auftauenden Messung nach einer schnellen Kühlrate im Temperaturbereich, in dem die Dynamik des Glasübergangs experimentell zugänglich ist, getestet, ob sich in Abhängigkeit von der Verweildauer bei einer Temperatur die mittlere Emissionsenergie systematisch erniedrigt. Ein solcher Einfluß konnte nicht festgestellt werden. Die Kurve nach einer schnellen Kühlrate geht damit innerhalb des Temperaturbereichs, in dem die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster aktiv ist, nicht zeitabhängig in die Kurve nach einer langsamen Kühlrate über. Diese Beobachtung, zusammen mit einem Fehlen eines Anzeichens einer Zeitabhängigkeit zeigt, daß im 2,5 nm Glas im wesentlichen statische Effekte das Systemverhalten bestimmen. Da mit dem Farbstoff QX eine  $\alpha$ -Relaxation von MTHF in silanisierten Poren mit 2,5 nm Durchmesser zweifelsfrei gefunden wird (siehe Abschnitt 7.1), spiegelt der Effekt der mit NA gemessen wird nicht die Dynamik in den Poren selbst wider, sondern ist auf spezifische Wechselwirkungen zurückzuführen die von NA detektiert werden.

Die große Breite  $\sigma$  der inhomogenen Bande von NA / MTHF in den silanisierten Gläsern zeigt an, daß die Wechselwirkung, die zu den ungewöhnlichen Effekten führt, räumlich einer breiten Verteilung unterliegen muß. Die niedrigsten Breiten von  $\sigma \approx 230 \text{ cm}^{-1}$  werden jeweils nach schnellen Kühlraten bei tiefen Temperaturen gefunden. In den 7,5 nm Poren ist nach einer schnellen Kühlrate trotz dieser starken statischen Verbreiterung im Glasübergangsbereich eine Überhöhung in  $\sigma(T)$  zu finden (siehe Abb. 7.16). Bei einer langsamen Kühlrate und bei abkühlenden Messungen liegt die inhomogene Breite bei  $\approx 250 \text{ cm}^{-1}$  und es findet sich keine Überhöhung. Dies belegt, daß in diesem System eine schnellere Kühlrate zu einem Bulk-ähnlicheren Verhalten führt.

Für das 2,5 nm Glas liegt die Breite bei tiefen Temperaturen nach einer schnellen Kühlrate bei  $\approx 230 \text{ cm}^{-1}$ , steigt im Temperaturbereich in dem die Emissionsenergie zu tieferen Werten schiebt stark an und erreicht schließlich  $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ . Nach einer langsamen Kühlrate liegt der Ausgangswert bei  $\approx 265 \text{ cm}^{-1}$  und steigt ebenfalls mit der Temperatur auf  $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$  an. Der Anstieg in der Breite liegt beim 2,5 nm Glas in dem Temperaturbereich, in dem ein dynamischer Prozeß im Meßzeitfenster zu erwarten wäre. Der im Glasübergangsbereich mit steigender Temperatur zunehmende Einfluß des statischen Effekts, der aus der Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie hervorgeht, findet sich damit auch in einer Verbreiterung der inhomogenen Bande wieder.

Das System NA / MTHF in silanisierten porösen Gläsern zeigt einige Besonderheiten, die bei anderen Systemen bisher nicht beobachtet wurden. Auffällig ist die Abhängigkeit der Emissionsenergie von der thermischen Vorgeschichte und das starke Absinken der Energie zu hohen Temperaturen hin. Beide Phänomene sind auf den gleichen Effekt zurückzuführen, der rein statischer Natur zu sein scheint. Bei einem langsamen Abkühlvorgang über den Glasübergang hinweg bleibt das Gleichgewicht bezüglich des statischen Effekts erhalten, während bei einem schnelleren Abkühlen das Gleichgewicht verlassen wird und die Eigenschaften des Systems Bulk-ähnlicher werden. Für eine Klärung des Mechanismus wären zusätzliche Daten von NA in anderen polaren Glasbildnern in silanisierten porösen Gläsern notwendig. Eine wesentliche Rolle bei dem beobachteten Effekt dürften durch Grenzflächen induzierte Strukturen in der Matrix spielen.

## 7.4 Übersicht: Messungen in porösen Gläsern

Um einen Überblick über die verschiedenen Messungen in porösen Gläsern zu gewährleisten, wird an dieser Stelle eine qualitative Übersicht gegeben. Die Details und die Diskussion sind den einzelnen Abschnitten zu entnehmen.

Die folgende Tabelle gibt eine übergeordnete Einteilung der Messungen in nativen porösen Gläsern:

natives poröses Glas			
Substanz	Farbstoffposition in Poren	Solvatationstyp	Charakteristik der Solvatationsdynamik
QX / MTHF	statistisch	dielektrisch	kooperative Relaxation
QX / 3MP	Wand	mechanisch	verlangsamte Dynamik
QX / DMP	Wand	mechanisch	verlangsamte Dynamik

Die Position der Farbstoffmoleküle innerhalb der Poren wird dabei durch die Polaritäten der Grenzfläche, des Farbstoffs und der glasbildenden Matrix gesteuert, wobei die native Grenzfläche des porösen Glases stark polar ist.

Von der Polarität des Lösungsmittels ist beim dipolaren Farbstoff QX auch der Solvatationsmechanismus abhängig. In einem polaren Lösungsmittel dominiert die dipolare Solvatationskomponente, in einem unpolaren Lösungsmittel dagegen die mechanische Komponente.

Die Charakteristik-Spalte deutet die wichtigsten Eigenschaften des jeweiligen Systems an.

Die nachfolgende Tabelle bezieht sich auf die Messungen in silanisierten Gläsern:

silanisiertes poröses Glas			
Substanz	Farbstoffposition in Poren	Solvatationstyp	Charakteristik der Solvatationsdynamik
QX / MTHF	statistisch	dielektrisch	Bulk-artig
QX / 3MP	statistisch	mechanisch	Bulk-artig
QX / DMP	statistisch	mechanisch	Bulk-artig
NA / 3MP	Wand	mechanisch	verlangsamte Dynamik
NA / MTHF	Wand	mechanisch	spezifische Effekte

Die beiden folgenden Tabellen unterscheiden sich hinsichtlich der Position der Farbstoffmoleküle innerhalb der Poren. Die Reichweite der Solvatation ist für beide Solvatationsmechanismen so gering, daß auch innerhalb der verwendeten nano-Poren noch Unterbereiche selektiert werden können. Die Farbstoffmoleküle, die sich an der Porenwand befinden, messen daher selektiv die Dynamik der Grenzschicht.

selektive Messungen an der Grenzfläche				
Substanz	$\Delta\nu_\alpha$ bzgl. Bulk	$\Delta T(\Delta\nu_\alpha/2)$ bzgl. Bulk	Glasoberfläche Beschaffenheit	Porengröße [nm]
QX / 3MP	unverändert	+4,5 K	nativ	7,5
QX / DMP	unverändert	+6,7 K	nativ	5,0
NA / 3MP	unverändert	+2 K	silanisiert	5,0
NA / MTHF	??	??	silanisiert	7,5 / 2,5

Die mit  $\Delta\nu_\alpha$  überschriebene Spalte gibt an, ob der Solvationshub, der auf die  $\alpha$ -Relaxation zurückgeht, gegenüber dem jeweils entsprechenden Bulk-System modifiziert ist. Ein unveränderter Solvationshub impliziert dabei, daß die Dynamik der Lösungsmittelmoleküle an der Grenzfläche nicht blockiert sein kann. Die Angaben sind qualitativ zu verstehen, kleinere Abweichungen werden nicht berücksichtigt.

Die mit  $\Delta T$  bezeichnete Spalte gibt die Veränderung der Dynamik gegenüber dem jeweiligen Bulk-System an. Die Angabe bezieht sich auf die Stufe in der Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie, die auf die  $\alpha$ -Relaxation zurückgeht. Gemessen wird die Temperatur in der Mitte der Stufe, also auf der halben Höhe des Solvationshubs  $\Delta\nu_\alpha$ . Eine Verschiebung zu höheren Temperaturen hin bedeutet dabei eine Verlangsamung der Dynamik.

Die folgende Tabelle bezieht sich auf die Solvatation, die im Inneren der Poren gemessen wurde:

Messungen im Poreninneren				
Substanz	$\Delta\nu_\alpha$ bzgl. Bulk	$\Delta T(\Delta\nu_\alpha/2)$ bzgl. Bulk	Glasoberfläche Beschaffenheit	Porengröße [nm]
QX / MTHF	unverändert	nein	silanisiert	7,5 / 5,0 / 2,5
QX / MTHF	T-abhängig	nein	nativ	7,5 / 5,0 / 2,5
QX / 3MP	unverändert	nein	silanisiert	2,5
QX / DMP	unverändert	nein	silanisiert	5,0

Im Inneren der silanisierten Gläsern findet sich kein qualitativer Unterschied zu der Relaxation der Bulk-Systeme. Dies zeigt, daß für alle drei Substanzen: MTHF, 3MP und DMP kein Confinementeffekt vorliegt. Abweichungen vom Bulk-Verhalten ergeben sich nur in Verbindung mit dem Einfluß der Grenzflächen. Dies ist bei allen Systemen der Fall, bei denen der Farbstoff an der Wand positioniert ist. Im System QX / MTHF in nativen Gläsern ist es dagegen das kooperative Relaxationsverhalten des Glasbildners MTHF, welches die Dynamik mit zunehmender Zeit an die nichtrelaxierende Porenwand koppelt. Die Dynamik der Strukturrelaxation im Poreninneren, die bei kurzen Zeiten zu sehen ist, wird dabei nicht modifiziert. Die relativen Amplituden der Relaxation im Poreninneren und des langsamen Oberflächenprozesses unterliegen hier einer Temperaturabhängigkeit.

Die Reichweiten der dielektrischen und mechanischen Solvatation beschränken sich im wesentlichen auf die erste Lösungsmittelschale um den Farbstoff herum. Die wiedergegebenen Eigenschaften entsprechen daher einer Mittelung über nur wenige Moleküle. Da die Bereiche über die gemittelt wird kleiner als die verwendeten Porengrößen sind, ist eine Selektion der Dynamik von Unterbereichen innerhalb der Poren möglich. Bei Messungen an der Grenzfläche ist dabei zu beachten, daß nicht alle Lösungsmittelmoleküle, die an der Solvatation beteiligt sind, selbst an der Wand positioniert sind. Die Argumentation, daß die Dynamik an der Grenzfläche nicht blockiert sondern nur verlangsamt ist, stützt sich hier hauptsächlich auf den, gegenüber den Bulk-Systemen jeweils unveränderten, Solvatationshub.

Als einziges System entzieht sich NA / MTHF in silanisierten Gläsern einer systematischen Einordnung. Hier dominieren spezifische Wechselwirkungen die Solvatation, die eine Untersuchung der eigentlichen Dynamik verhindern. Vermutlich sind die Besonderheiten dieses Systems auf Strukturen im Lösungsmittel zurückzuführen, die durch die Grenzfläche induziert werden.

# Kapitel 8

## Solvatationsdynamik in Mischsystemen

Bei der Solvataion von Molekülen in Mischungen aus verschiedenen Lösungsmitteln treten neben den Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und den einzelnen Lösungsmittelkomponenten zusätzliche Effekte auf, die spezifisch für Mischsysteme sind. Insbesondere kann sich die Zusammensetzung der Solvathülle der gelösten Moleküle von dem makroskopischen Mittel über die Probe unterscheiden [105]. Die Ursache für eine Solvataion, die selektiv eine Lösungsmittelkomponente bevorzugt, besteht darin, daß die gelösten Moleküle durch die lokale Anreicherung ihre Energie minimieren können.

Für die Detektion einer Solvationsdynamik wird als gelöste Substanz ein Farbstoff verwendet. Ein polarer Farbstoff, der sich in einer Mischung aus zwei unterschiedlich polaren Flüssigkeiten befindet, kann in seiner Solvathülle einen größeren Anteil der polareren Substanz anreichern als es dem makroskopischen Mischungsverhältnis entspricht. Dies wird hier im weiteren als eine „bevorzugte Solvataion“ bezeichnet. Ändert sich das Dipolmoment des polaren Farbstoffes bei einer optischen Anregung, so ändert sich auch das Gleichgewicht der bevorzugten Solvataion. Es setzt damit ein dynamischer Prozeß ein, der in einer weiteren Anreicherung der polaren Komponente um den Farbstoff herum resultiert. Dieser Prozeß beinhaltet daher eine translatorische Diffusion über eine dem intermolekularen Abstand vergleichbare Länge hinweg.

Hier wird untersucht, ob sich eine solche bevorzugte Solvataion auch am Glasübergang in einer Mischung, die aus einem unpolaren Glasbildner und einer geringen Konzentration einer polaren Substanz besteht, finden läßt. Anders als bei Untersuchungen in Flüssigkeiten bei Raumtemperatur, für die stark polare fluoreszierende Farbstoffe eingesetzt werden [183] [184], weisen phosphoreszierende Farbstoffmoleküle, wie das hier verwendete QX, nur ein relativ kleines Dipolmoment auf. Einen Hinweis darauf, daß das kleine Dipolmoment von QX für eine bevorzugte Solvataion ausreichen könnte, bieten Messungen an unpolaren Substanzen in nativen porösen Gläsern (siehe Ab-

schnitt 7.2). Dort wurde gefunden, daß sich der polare Farbstoff QX bevorzugt an der ebenfalls polaren nativen Porenwand anlagert.

Hier werden die ersten Versuche zur Solvatationsdynamik in Mischsystemen im Bereich des Glasübergangs präsentiert. Angesichts der Breite des Aufgabenfeldes können diese Messungen als Vorversuche angesehen werden, die einen Ausblick auf zukünftige Untersuchungen geben.

## 8.1 Messungen

Für die Messungen der Solvatationsdynamik in Mischungen aus unpolaren und polaren Glasbildnern wurden nur wohlbekannte Substanzen verwendet. Als polarer Farbstoff wurde ausschließlich QX eingesetzt. Die Mischungen bestanden aus DMP oder 3MP als unpolares Bulk-Material zusammen mit einer geringen Konzentration von 2-POH oder MTHF als polare Komponente.

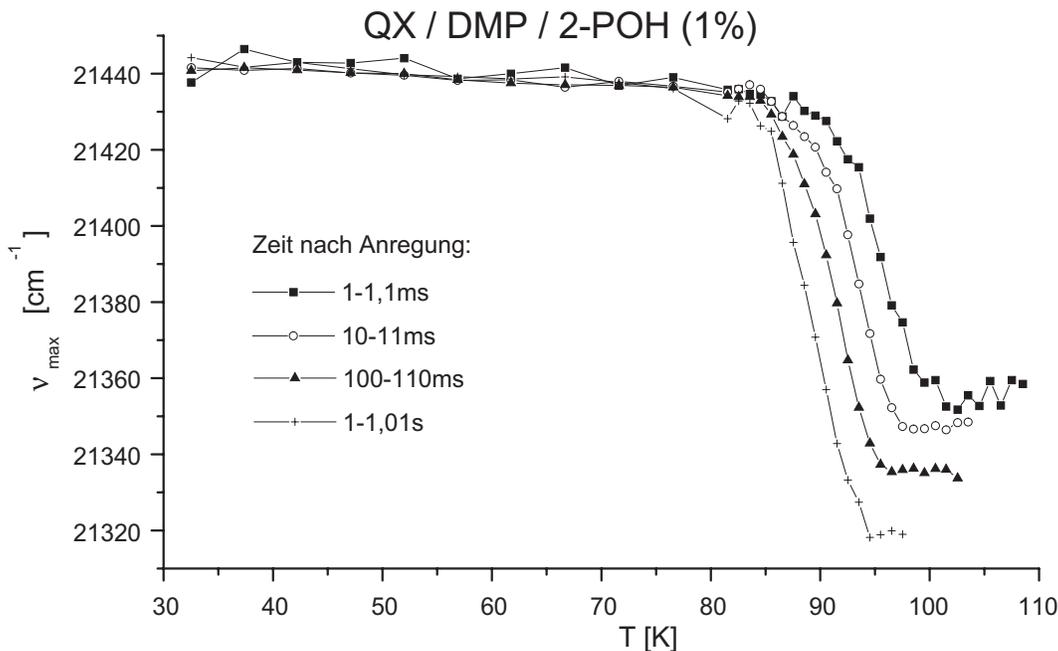
Für ein Mischsystem ist nicht zu erwarten, daß die Emissionsspektren exakt Gaußförmig sind, da nicht notwendigerweise nur eine definierte Wechselwirkung vorliegt, die einer statistischen Verteilung unterliegt. Eventuell existiert eine zusätzliche Verteilung bezüglich der Konzentration der polaren Komponente innerhalb der Einflußsphären der Farbstoffmoleküle, was die Form der Spektren mehr oder weniger stark modifizieren kann. Um die Form eines solchen Spektrums durch eine eigene Fit-Funktion zu berücksichtigen, wären Annahmen über die zugrundeliegende Verteilung notwendig. Die gewünschte Information ist dabei der Schwerpunkt der 0-0-Bande des Übergangs. Da die Verteilung der polaren Komponente bezüglich der Farbstoffmoleküle nicht bekannt ist, wird hier standardmäßig an die Hochfrequenzflanke der 0-0-Bande eine Gauß-Funktion angepaßt. Der Schwerpunkt der Verteilung wird dabei gut wiedergegeben, der systematische Fehler ist relativ gering. Für den Fit-Parameter der Gauß-Breite der Verteilung dagegen sind die Abweichungen relativ zur absoluten Größe stärker ausgeprägt. Eine Interpretation dieser Größe kann daher nur unter entsprechendem Vorbehalt erfolgen.

### QX / DMP / 2-POH

Zum unpolaren Glasbildner DMP wurde 2-POH im Volumenverhältnis von 1 % zugeetzt. Die Konzentration des Farbstoffs QX betrug  $\approx 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ .

Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie ist für verschiedene Zeiten nach Anregung in Abb. 8.1 dargestellt. Bei tiefen Temperaturen liegt die Energie bei  $\nu(T_{low}) = 21440,9 \text{ cm}^{-1}$ , was sehr gut mit dem Bulk-System QX / DMP übereinstimmt ( $\nu(T_{low}) = 21437,8 \text{ cm}^{-1}$ ). Bis zum Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster liegen alle Kurven erwartungsgemäß gleichauf.

Die Besonderheit des Mischsystems wird auf der Hochtemperaturseite der Stufe in



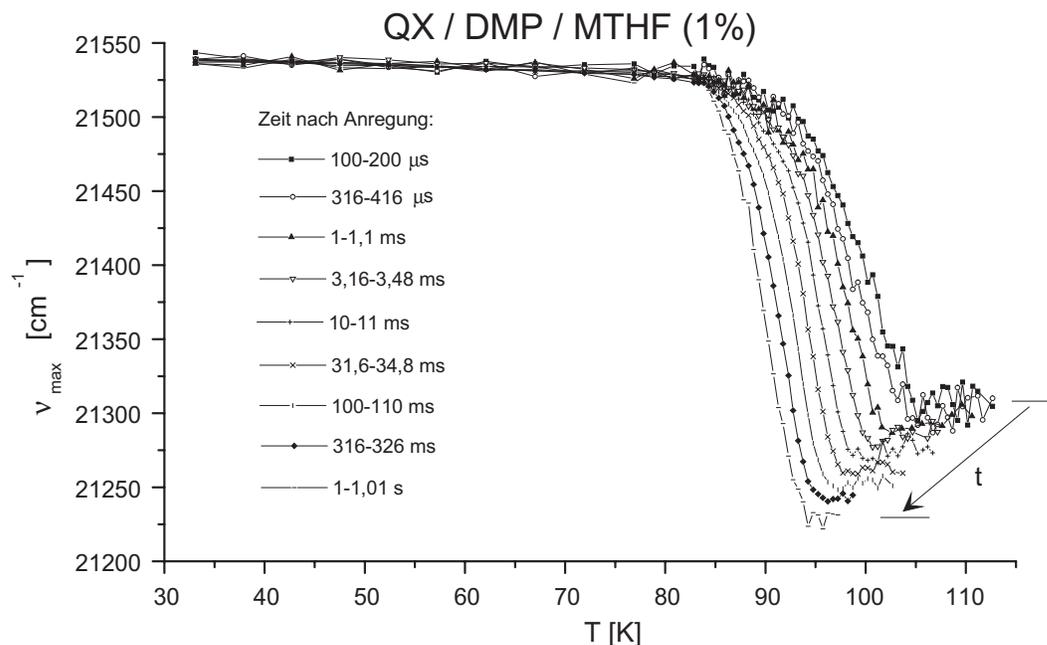
**Abbildung 8.1:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / DMP / 2-POH (1%) für verschiedene Zeiten nach Anregung.

der Emissionsenergie deutlich. Hier hängt die erreichte Endenergie von der Zeit nach der Anregung des Farbstoffs ab. In allen bisher besprochenen Systemen wird auf der Hochtemperaturseite der Grenzfall vollständiger Solvatation erreicht, was dem Grenzfall  $t \rightarrow \infty$  entspricht. Dies ist hier offensichtlich nicht der Fall. Im kürzesten Zeitintervall nach der optischen Anregung von 1-1,1 ms liegt die Endenergie am höchsten und beträgt  $\nu(T_{high}, t = 1ms) = 21356,1 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Energie ist im Rahmen des systematischen Fehlers gleich mit dem Hochtemperaturwert des Bulk-Systems QX / DMP, der  $\nu(T_{high}) = 21358,6 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Mit zunehmender Zeit nach Anregung fällt die erreichte Endenergie auf tiefere Werte ab. Für jede Zeit werden dabei temperaturunabhängige Plateauwerte erreicht. Zur längsten gemessenen Zeit von 1-1,01 s nach Anregung beträgt die Endenergie  $\nu(T_{high}, t = 1s) = 21319,0 \text{ cm}^{-1}$ .

### QX / DMP / MTHF

Das Mischsystem QX / DMP / MTHF wurde mit Volumenanteilen von 1 % und 0,1 % MTHF gemessen.

In Abb. 8.2 ist für einen MTHF-Anteil von 1 % die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie für verschiedene Zeiten nach Anregung geplottet. Bei tiefen Temperaturen liegen die mittleren Emissionsenergien mit  $\nu(T_{low}) = 21537,3 \text{ cm}^{-1}$  ungewöhnlich hoch. Bis zum Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster liegen alle Kurven übereinander. Ähnlich wie für das Mischsystem QX / DMP / 2-POH (1%) ist auf der Hochtemperaturseite der Stufe in der Emissionsenergie eine Zeitabhängigkeit



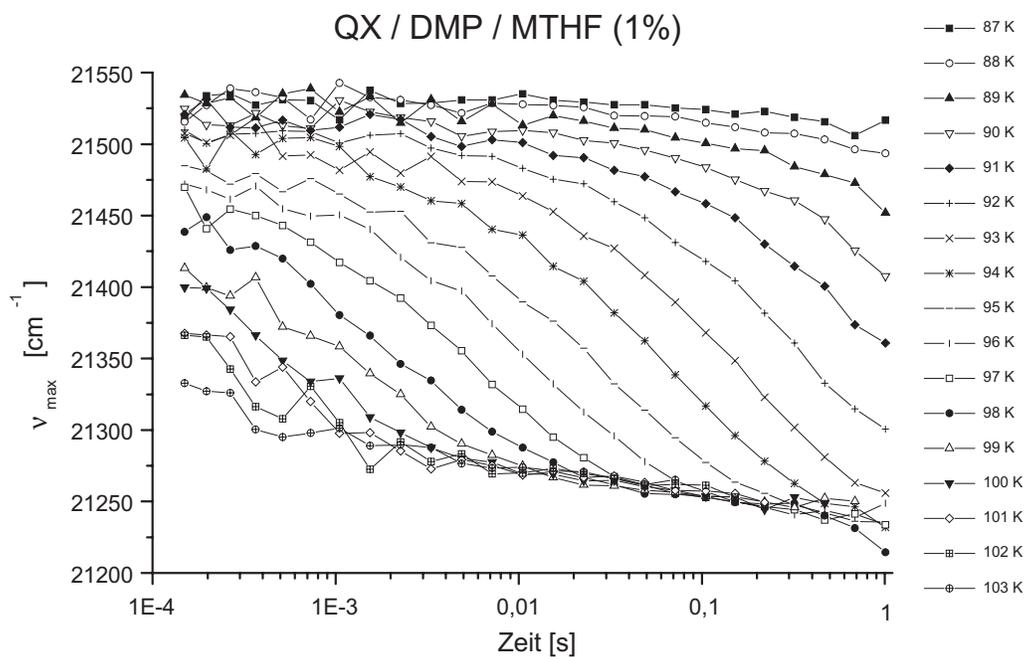
**Abbildung 8.2:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / DMP / MTHF (1%) für verschiedene Zeiten nach Anregung.

der erreichten Endenergie zu beobachten. Bei der kürzesten gemessenen Zeit nach Anregung von  $100\text{-}200\ \mu\text{s}$  liegt die Energie mit  $\nu(T_{high}, t = 150\ \mu\text{s}) = 21308,1\ \text{cm}^{-1}$  bereits deutlich unterhalb der Energie  $\nu(T_{high})$  des Bulk-Systems QX / DMP. Mit zunehmender Zeit nach Anregung fällt die erreichte Endenergie ab. Bei der längsten gemessenen Zeit nach Anregung von  $1\text{-}1,01\ \text{s}$  liegt die Energie bei  $\nu(T_{high}, t = 1\ \text{s}) = 21228,4\ \text{cm}^{-1}$ . Der Abfall verläuft dabei annähernd proportional zu  $\log(t)$ , mit einer Steigung von  $\Delta\nu(t) \approx -20,5\ \text{cm}^{-1}/\text{Dekade}$ .

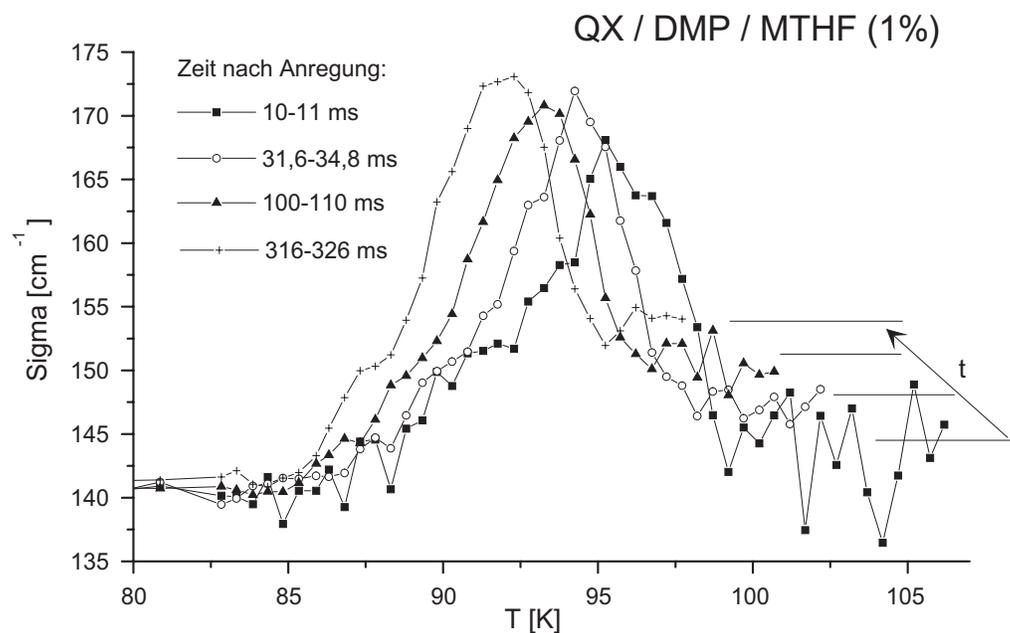
In Abb. 8.3 ist die Zeitabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / DMP / MTHF (1%) für verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei den höheren Temperaturen erreicht das System im experimentellen Zeitbereich den Hochtemperaturgrenzfall  $\nu(T_{high})$ . Hier wird die, nicht von der  $\alpha$ -Relaxation herrührende, zeitabhängige Drift der Emissionsenergie explizit wiedergegeben.

In Abb. 8.4 ist die Temperaturabhängigkeit der Gauß'schen Breite der Emissionsbande für verschiedene Zeiten nach Anregung dargestellt. Bei tiefen Temperaturen ist der Wert für die Breite temperaturunabhängig und beträgt  $\sigma = 139,4\ \text{cm}^{-1}$ . Mit dem Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster steigt die Breite stark an und fällt für höhere Temperaturen wieder ab. Der größte erreichte Wert für  $\sigma(T)$  und der Wert auf der Hochtemperaturseite der Überhöhung hängen dabei von der Zeit nach der Anregung ab.

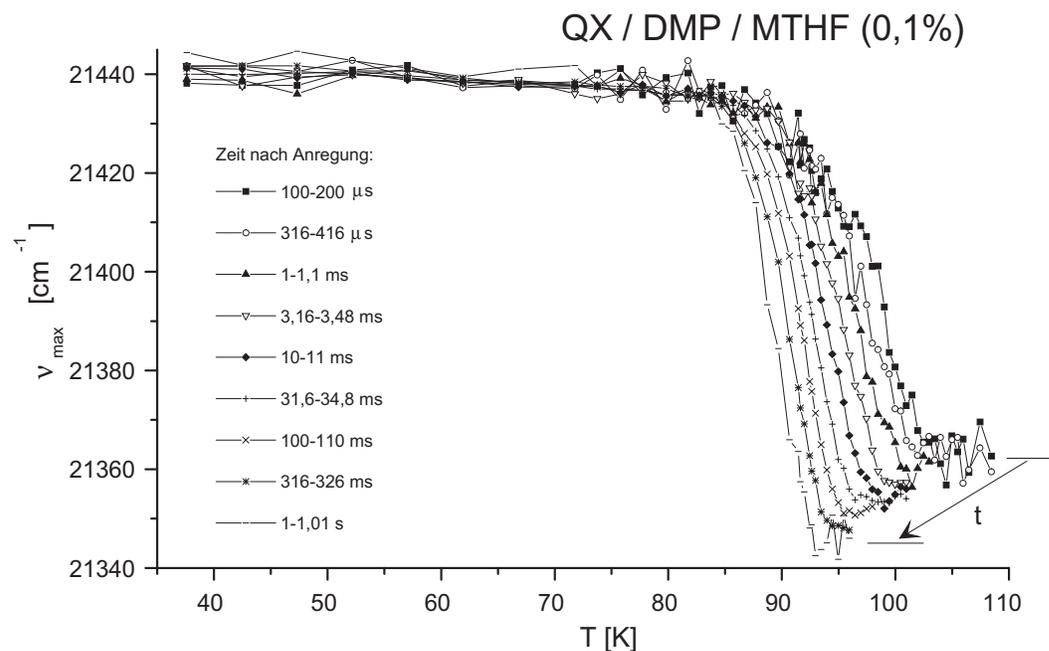
In Abb. 8.5 ist für das Mischsystem QX / DMP / MTHF mit einem geringeren Volumenanteil an MTHF von 0,1 % die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissi-



**Abbildung 8.3:** Zeitabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / DMP / MTHF (1%) für verschiedene Temperaturen.



**Abbildung 8.4:** Temperaturabhängigkeit der Gauß-Breite  $\sigma$  des Systems QX / DMP / MTHF (1%) für verschiedene Zeiten nach Anregung.



**Abbildung 8.5:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / DMP / MTHF (0,1%) für verschiedene Zeiten nach Anregung.

onsenergie für verschiedene Zeiten nach Anregung geplottet. Bei tiefen Temperaturen liegt die mittlere Emissionsenergie mit  $\nu(T_{low}) = 21440,1 \text{ cm}^{-1}$  im Rahmen des Fehlers gleichauf mit der Energie des Bulk-Systems QX / DMP. Auf der Hochtemperaturseite ist ebenfalls eine Zeitabhängigkeit der erreichten Endenergie festzustellen. Die Abhängigkeit von der Zeit ist auch hier annähernd logarithmisch, die Absenkung der Energie ist mit  $\Delta\nu(T_{high}, t) \approx -4,7 \text{ cm}^{-1}/\text{Dekade}$  schwächer ausgeprägt als für das System mit einem Volumenanteil an MTHF von 1 %. Der Hochtemperaturwert für die Energie bei der kürzesten gemessenen Zeit nach Anregung von  $100\text{-}200 \mu\text{s}$ , entspricht mit  $\nu(T_{high}, t = 150 \mu\text{s}) = 21363,9 \text{ cm}^{-1}$  in etwa dem Wert  $\nu(T_{high})$  des Bulk-Systems QX / DMP.

In Abb. 8.6 wird die Zeitabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / DMP / MTHF (0,1%) für verschiedene Temperaturen gezeigt. Für die höchsten Temperaturen wird auch hier der Trend der zeitabhängigen Energieabsenkung explizit wiedergegeben.

### QX / 3MP / MTHF

Das Mischsystem QX / 3MP / MTHF wurde mit einem Volumenanteil an MTHF von 1 % gemessen. In Abb. 8.7 ist die Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie für dieses System dargestellt. Die Kurven für verschiedene Zeiten nach Anregung wurden hierbei einzeln gemessen, wofür die Probe jeweils neu eingefroren werden mußte. Die geringen Unterschiede in der Emissionsenergie bei tiefen Tempera-

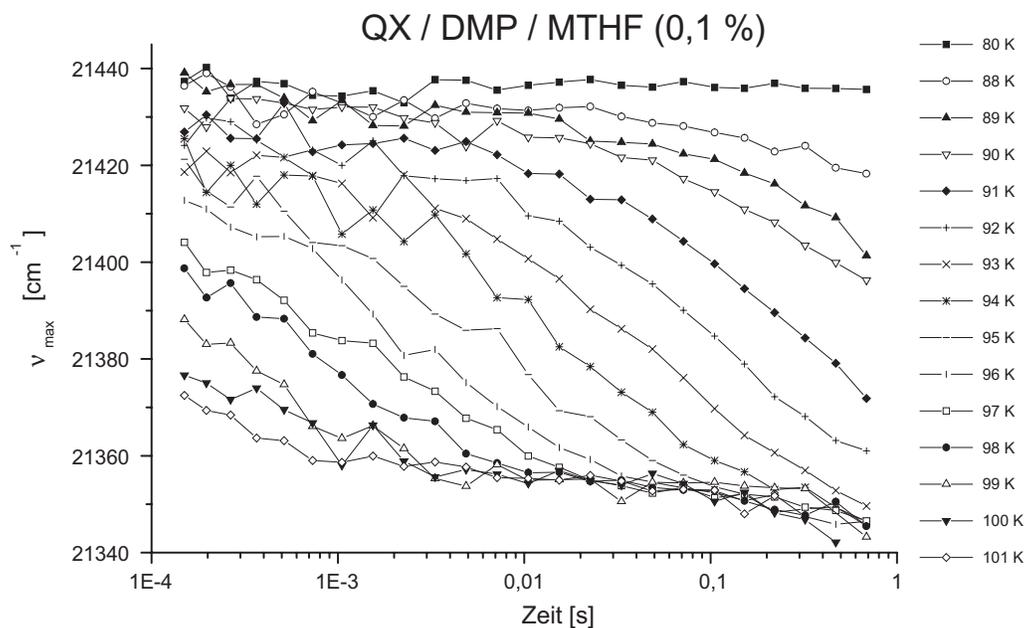


Abbildung 8.6: Zeitabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / DMP / MTHF (0,1%) für verschiedene Temperaturen.

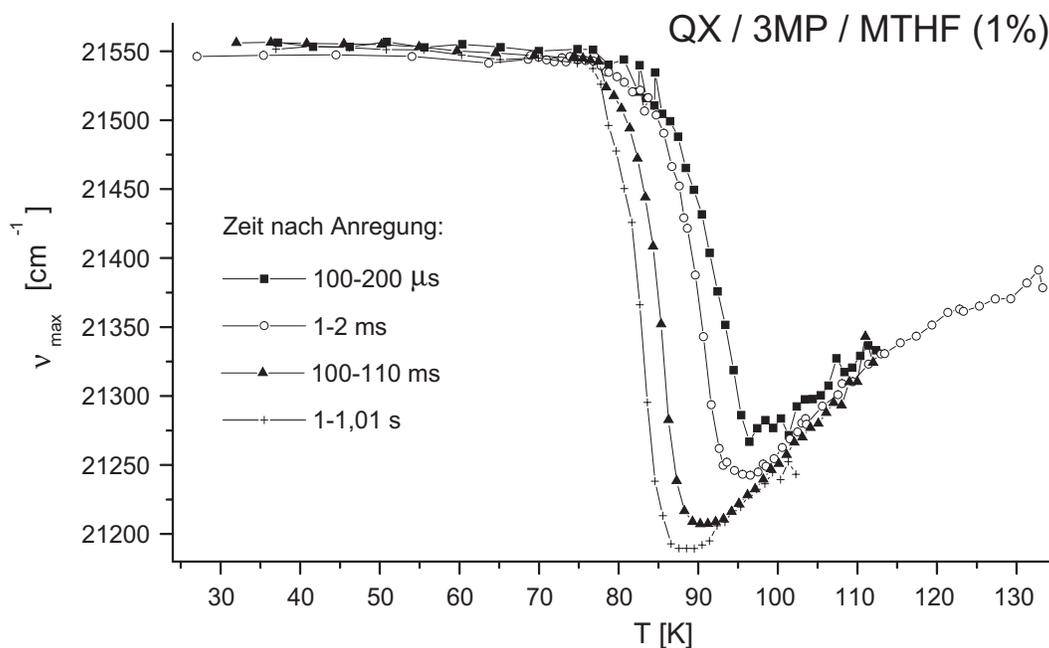
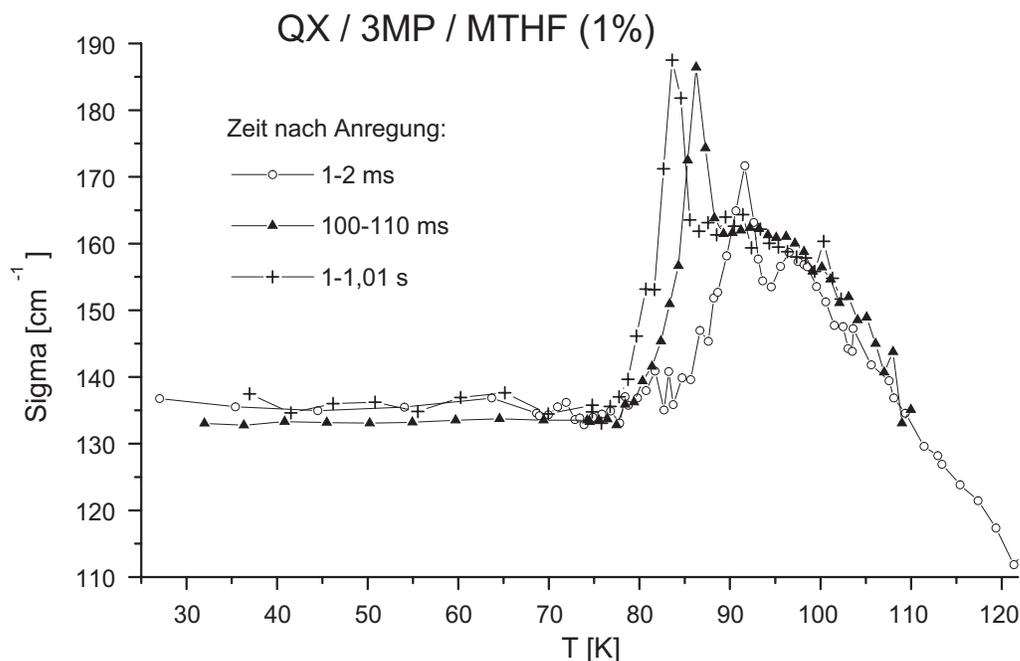


Abbildung 8.7: Temperaturabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / 3MP / MTHF (1%) für verschiedene Zeiten nach Anregung.



**Abbildung 8.8:** Temperaturabhängigkeit der Gauß-Breite  $\sigma$  des Systems QX / 3MP / MTHF (1%) für verschiedene Zeiten nach Anregung.

turen sind vermutlich auf die unterschiedlichen Einfriervorgänge zurückzuführen, was einen Hinweis auf eine Kühlratenabhängigkeit gibt. Bei tiefen Temperaturen liegt die mittlere Emissionsenergie, festgemacht an der Kurve für das Zeitintervall von 100-110 *ms* nach Anregung, bei  $\nu(T_{low}) = 21555,8 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Tieftemperaturwert des Systems QX / DMP / MTHF (1%). Auf der Hochtemperaturseite der Stufe in der Emissionsenergie zeigt sich wieder eine Zeitabhängigkeit der minimalen erreichten Emissionsenergie. Allerdings wird hier kein Plateauwert erreicht, sondern die Energie steigt mit zunehmender Temperatur wieder an. Bei höheren Temperaturen verschwindet die Zeitabhängigkeit. Im Zeitintervall von 1-2 *ms* liefert die Messung, wie im Bulk-System QX / 3MP, bis zu ungewöhnlich hohen Temperaturen hin noch ein auswertbares Signal.

In Abb. 8.8 ist die Temperaturabhängigkeit der Gauß'schen Breite der Bande für verschiedene Zeiten nach Anregung geplottet. Das Verhalten ähnelt dem des Systems QX / DMP / MTHF (1%). Der Tieftemperaturwert für  $\sigma$  beträgt  $133,1 \text{ cm}^{-1}$  (Messung: 100-110 *ms* nach Anregung). Im Temperaturbereich, in dem die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster aktiv ist, kommt es zu einer Überhöhung der Breite  $\sigma(T)$ . Der maximal erreichte Wert ist zeitabhängig. Der Wert bei einer Temperatur knapp oberhalb der Überhöhung in  $\sigma(T)$  scheint nicht von der Zeit nach der Anregung abzuhängen. Für höhere Temperaturen, bei denen die Emissionsenergie ansteigt, fällt der Wert für die Breite ab.

## 8.2 Diskussion

### QX / DMP / 2-POH

Im Tieftemperaturbereich entspricht das Verhalten des Systems QX / DMP / 2-POH (1%) (siehe Abb. 8.1) dem des Bulk-Systems QX / DMP. Der geringe Anteil der polaren Substanz führt, wie es bei einer Gleichverteilung der polaren Moleküle zu erwarten wäre, zu keinem signifikanten Abweichen von der mittleren Emissionsenergie des Farbstoffs. Ein Abweichen vom Bulk-Verhalten ist jedoch auf der Hochtemperaturseite der Stufe in den mittleren Emissionsenergien klar zu erkennen. Bei der kürzesten gemessenen Zeit von 1-1,1 *ms* nach Anregung entspricht der Hochtemperaturgrenzwert der Solvation noch dem Wert für die vollständige Relaxation des Bulk-Systems QX / DMP. Zu längeren Zeiten hin findet sich jedoch ein zunehmender Abfall in der Emissionsenergie.

In polaren und unpolaren Bulk-Systemen wird ein solcher Effekt nicht beobachtet. Es ist daher anzunehmen, daß die zeitliche Abnahme der mittleren Emissionsenergie auf einen lokalen zeitabhängigen Entmischungseffekt zurückzuführen ist. Dieser besteht aus einer Anreicherung der polaren Komponente in der Solvathülle des Farbstoffs. Bei tiefen Temperaturen werden für alle Zeiten nach Anregung die Eigenschaften eines unpolaren Systems mit einer entsprechenden mechanischen Solvation wiedergegeben. Bei hohen Temperaturen ist dies nur bei kurzen Zeiten der Fall. Sobald die Translationsdiffusion einsetzt, gelangen mit der Zeit verstärkt polare 2-POH Moleküle zu den angeregten Farbstoffmolekülen. Diese können ihre Energie durch den zusätzlichen dipolaren Beitrag zur Solvation stärker absenken als es bei einer Gleichverteilung der polaren Komponente möglich ist. Der Diffusion unterliegen dabei sowohl die polaren Moleküle, als auch die Farbstoffmoleküle selbst. Welche Diffusionskomponente überwiegt, hängt hauptsächlich von den Molekülradien ab oder von der Größe der Cluster, die sich eventuell gebildet haben.

Zur Abschätzung, wie weit der Einfluß der bevorzugten Solvation in das Material hineinreicht, kann ein Vergleich der attraktiven Wechselwirkung der dipolaren Moleküle mit der thermischen Energie angestellt werden. Die einfachste Abschätzung besteht darin, als attraktive Wechselwirkung die Energie  $E_{dip,dip}$  zwischen zwei benachbarten Dipolen, die optimal zueinander ausgerichtet sind, im Abstand  $r$  in einem dielektrischen Kontinuum zu betrachten [184]. Als Grenzabstand  $r_{max}$ , innerhalb dessen ein Solvatkomplex eine gewisse Stabilität aufweisen sollte, kann der Abstand definiert werden, bei dem die dipolare Energie gleich der thermischen Energie ist.

$$E_{dip,dip} = \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{max}^3} = kT \quad (8.1)$$

Mit den Werten von  $\mu_1(2\text{-POH}) = 1,65 \text{ D}$ ,  $\epsilon(\text{DMP}, t \rightarrow \infty) = 2,5$  und  $T = 100 \text{ K}$  ergibt sich für den Grundzustand von QX mit  $\mu_2 = \mu_g = 0,44 \text{ D}$  ein Radius von

$r_{max,g} = 2,7 \text{ \AA}$ . Für den angeregten Zustand von QX mit  $\mu_2 = \mu_a = 1,75 D$  ergibt sich ein Wert von  $r_{max,a} = 4,3 \text{ \AA}$ .

Bei van der Waals-Radien von QX und von 2-POH von etwa  $3 \text{ \AA}$ , mißt der geringstmögliche Abstand zwischen benachbarten Dipolen ungefähr  $6 \text{ \AA}$ . Die Abstände  $r_{max}$ , innerhalb derer ein Solvatkomplex stabil sein sollte, sind damit sowohl für den Grundzustand als auch für den angeregten Zustand von QX kleiner als der aufgrund der Molekülgrößen minimal realisierbare Abstand.

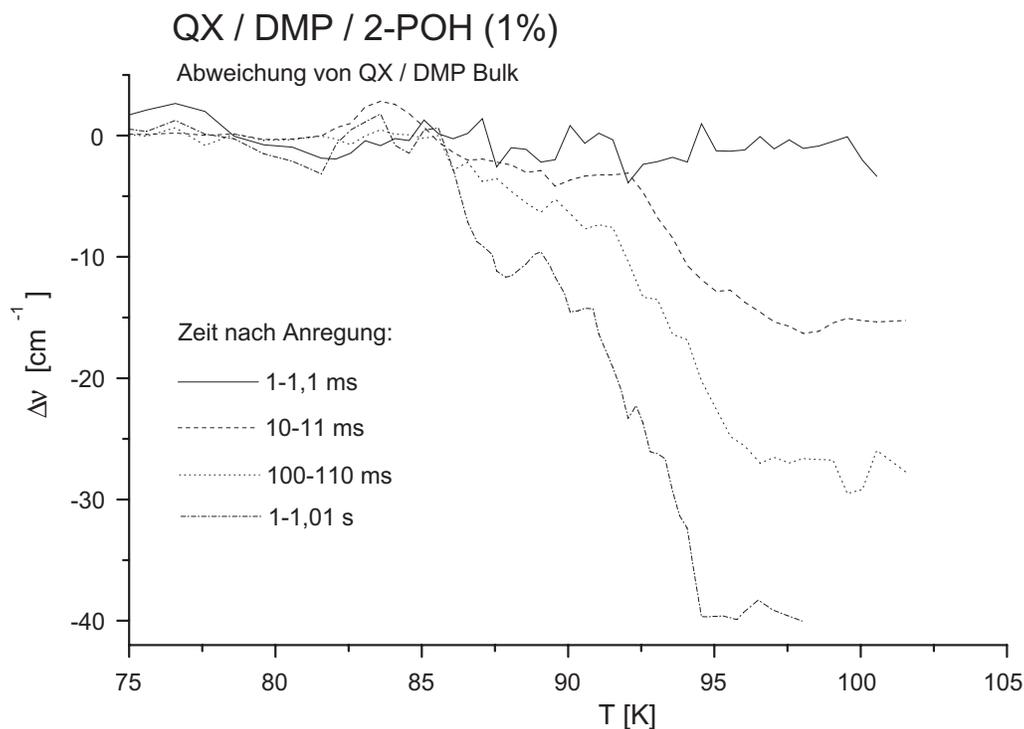
Die attraktive dipolare Wechselwirkung kann deshalb über die erste Lösungsmittelschale des Farbstoffs hinaus definitiv keinen nennenswerten Einfluß ausüben. Eine Stabilität eines Solvatkomplexes kann höchstens im unmittelbaren Kontakt vom Farbstoff mit der polaren Substanz erreicht werden. Anstelle eines dielektrischen Kontinuums, in welches das Dipolfeld hineinreicht, muß hier die Wechselwirkung zweier benachbarter Dipole betrachtet werden. Dieser Fall kann in Gl. 8.1 berücksichtigt werden, indem  $\varepsilon$  gleich 1 gesetzt wird. Der Radius  $r_{max}$  vergrößert sich dadurch im angeregten Zustand auf  $r_{max,a} = 5,9 \text{ \AA}$ , was vergleichbar mit dem minimalen Abstand benachbarter Moleküle ist.

Für den Grundzustand des Farbstoffs ist es offensichtlich, daß die maximale attraktive dipolare Wechselwirkung nicht ausreichen kann, damit sich thermisch stabile Solvatkomplexe ausbilden können. Für den angeregten Zustand ist die dipolare Energie im direkten Kontakt in etwa vergleichbar mit der thermischen Energie. Eine Bevorzugung der polaren Moleküle am Farbstoff ist damit denkbar. Wirklich stabile Strukturen sind jedoch auch hier nicht zu erwarten.

Das Dipolmoment von QX im angeregten Zustand ist nur wenig größer als das Dipolmoment von 2-POH. Eine eventuell vorliegende Ordnung des Systems, die z.B. aus Alkoholclustern innerhalb des unpolaren Lösungsmittels besteht, kann durch die optische Anregung daher kaum gestört werden. Der angeregte Farbstoff diffundiert in einem solchen Fall schneller als die Cluster. Da nur die Farbstoffmoleküle detektiert werden, wird dann nur deren eigene Diffusion abgebildet.

Die oben angestellte stark vereinfachte Abschätzung für den Einfluß der Dipolmomente von QX im angeregten Zustand und im Grundzustand, wird durch die experimentellen Ergebnisse im wesentlichen bestätigt. Aus der mittleren Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen ist ersichtlich, daß im Grundzustand kein Einfluß einer lokal erhöhten Polarität um die Farbstoffmoleküle herum vorliegt. Die Zeitabhängigkeit auf der Hochtemperaturseite der Stufe in der Emissionsenergie zeigt dagegen zweifelsfrei an, daß eine bevorzugte Solvatation des angeregten Zustands auftritt.

Mit der bevorzugten Solvatation ist eine zeitliche Änderung der lokalen dielektrischen Eigenschaften in den Einflußsphären der Farbstoffmoleküle verbunden. Eine quantitative Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der lokalen dielektrischen Zahl  $\varepsilon$  durch die mittlere Emissionsenergie, erscheint jedoch kaum möglich zu sein. Allein der Zusammenhang zwischen einem makroskopischen  $\varepsilon$  in Bulk-Substanzen und einer effek-



**Abbildung 8.9:** Differenz aus der mittleren Emissionsenergie des Bulk-Systems QX / DMP und der des Mischsystems QX / DMP / 2-POH (1%).

tiven Polarität, wie sie von der dipolaren Solvation gemessen wird, ist nichtlinear. Eine Abbildung wird durch die solvent-state-Funktion geleistet (siehe Abschnitt 3.1.2, S. 25). In Mischsystemen ist die Lage komplizierter, eine Berechnung der von der Diffusionszeit abhängigen dielektrischen Zahl  $\epsilon$  für die Frequenzen  $\omega = 0$  und  $\omega \rightarrow \infty$  ist nicht trivial.

Da bei tiefen Temperaturen die Energien vom Bulk-System QX / DMP und vom Mischsystem übereinstimmen, kann eine Abweichung vom Bulk-Verhalten direkt durch eine Differenzbildung dargestellt werden. In Abb. 8.9 ist temperaturabhängig für verschiedene Zeiten nach Anregung die mittlere Emissionsenergie des Bulk-Systems abzüglich der Energie des Mischsystems QX / DMP / 2-POH (1%) geplottet. Nach der Differenzbildung wurden die Kurven geglättet. Um den geringen systematischen Fehler zu korrigieren, der aus einer leichten Abweichung der Spektrenform des Mischsystems von einer Gauß-Kurve resultiert, wurden alle Kurven für tiefe Temperaturen auf den Wert Null gesetzt. Zu erkennen ist, daß die Abweichung vom Bulk-Verhalten im jeweiligen Zeitfenster nach Anregung bereits unmittelbar mit dem ersten Anzeichen der  $\alpha$ -Relaxation einsetzt. Da die Solvation von QX im unpolaren DMP an die Translationsdiffusion geknüpft ist, ist ein solcher Zusammenhang nicht überraschend. Das prompte Einsetzen bedeutet wegen der geringen Reichweite der Solvation aber auch, daß die durch die Diffusion zurückgelegten Entfernungen nicht groß gegenüber den intermolekularen Abständen sein können.

Um einzuordnen, wie groß der translatorische Effekt ist, kann ein Vergleich mit Messungen von QX / DMP in teilsilanisierten porösen Gläsern (siehe Abschnitt 7.2) angestellt werden. Für diese Messungen konnte gezeigt werden, daß die Wechselwirkung des Farbstoffs QX in unpolaren Lösungsmitteln mit einzelnen O-H - Gruppen an der Porenwand zu einer Absenkung der mittleren Emissionsenergie von  $\approx 110 \text{ cm}^{-1}$  führt. Für den Fall, daß im Mischsystem ein einzelnes 2-POH Molekül unmittelbar an den Farbstoff gelangt, ist für dieses Farbstoffmolekül eine ähnlich große Absenkung der Energie zu erwarten. Die maximal beobachtete Absenkung bei der längsten gemessenen Zeit von 1-1,01 s nach Anregung, beträgt lediglich  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Im experimentell zugänglichen Zeitintervall wird damit keine Bildung von echten Solvatkomplexen beobachtet sondern nur eine leicht erhöhte Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich polare 2-POH Moleküle innerhalb der Reichweite der Farbstoffmoleküle befinden. Bei welcher Energie der Grenzwert der Energie für eine vollständig abgelaufene bevorzugte Solvation für  $t(\text{Anregung}) \rightarrow \infty$  liegt, ist unklar. Da aus den Daten kein Sättigungseffekt für längere Zeiten hervorgeht, ist anzunehmen, daß der Grenzwert für  $t(\text{Anregung}) \rightarrow \infty$  bei deutlich tieferen Energien liegt als der kleinste experimentell erreichte Wert. Die absolute Grenze für eine bevorzugte Solvation besteht darin, wenn sich in der ersten Solvathülle des Farbstoffs ausschließlich polare Moleküle befinden. In diesem Fall würde die Energie der des polaren Bulk-Systems bei vollständiger Solvation entsprechen. Von diesem Grenzwert ist die hier beobachtete bevorzugte Solvation weit entfernt. Es ist davon auszugehen, daß auch für  $t(\text{Anregung}) \rightarrow \infty$  diese Grenze nicht erreicht werden kann, da für einen solchen polaren Solvatkomplex keine hohe thermische Stabilität zu erwarten ist.

Bislang unverstanden ist der Effekt, daß für hohe Temperaturen der zeitabhängige Wert der Emissionsenergie anscheinend unabhängig von der Temperatur ist. Die mit zunehmender Temperatur sich stark beschleunigende Translationsdiffusion, die von der unpolaren Solvation gemessen wird, müßte sich auch ebenso auf die bevorzugte Solvation auswirken. Zu erwarten wäre, daß mit steigender Temperatur die Energie weiter abfällt. Ein Plateauwert sollte dann erst im Grenzfall einer dielektrisch gesättigten Solvathülle des angeregten Farbstoffs erreicht werden.

### QX / DMP / MTHF

Die mittlere Emissionsenergie des Mischsystems QX / DMP / MTHF mit einem Volumenanteil von MTHF von 1 % liegt bei tiefen Temperaturen sehr hoch (siehe Abb. 8.2). Der Wert von  $\nu(T_{low}) = 21537,3 \text{ cm}^{-1}$  ist dabei wesentlich größer als der für QX im unpolaren Lösungsmittel DMP.

Für die hohe mittlere Emissionsenergie kann nur ein dipolarer Effekt verantwortlich sein. Da die Dipolmomente von QX im Grundzustand und im angeregten Zustand parallel zueinander stehen und sich die Matrix bei tiefen Temperaturen statisch verhält,

muß auch die Energie des Grundzustands bereits ungünstig sein.

Die Dipolmomente können in dem Mischsystem nur von polaren MTHF-Molekülen herrühren, die sich innerhalb der Reichweite der Farbstoffmoleküle befinden. Da die Reichweite der dipolaren Solvatation im wesentlichen auf die erste Lösungsmittelschale des Farbstoffs beschränkt ist, weist die hohe Energie darauf hin, daß sich MTHF-Moleküle unmittelbar am Farbstoff befinden müssen. Das Dipolmoment von MTHF ist mit  $1,38 D$  wesentlich größer als das von QX im Grundzustand mit  $\mu_g = 0,44 D$ . Wegen dieses Unterschieds in der Polarität kann der Farbstoff eine Strukturbildung der polaren Komponente MTHF im Mischsystem nicht nennenswert beeinflussen. Die gemessenen Emissionsenergien ergeben daher einen Beleg für lokal existierende Strukturen innerhalb des Mischsystems.

Die energetische Minimierung eines Systems richtet sich stets nach der Gesamtenergie. Eine unbedeutendere Komponente, wie sie in diesem Fall offenbar die dipolare Energie der Farbstoffmoleküle darstellt, muß dabei nicht notwendigerweise minimiert werden. Es stellt sich dabei die Frage, weshalb der Farbstoff sich in einer Konfiguration einfrieren läßt, die energetisch ungünstiger ist als eine unpolare Umgebung, wie sie im makroskopischen Mittel durch das Mischsystem gegeben ist.

Es ist klar, daß die polar angereicherte Solvathülle bei höheren Temperaturen, bei der sie gebildet wird, auch für den Farbstoff einen energetischen Vorteil darstellen muß. Wegen des kleinen Dipolmoments von QX im Grundzustand kann ein stabiler Solvatkomplex jedoch nicht mit einzelnen MTHF-Molekülen zustandekommen. Es ist daher anzunehmen, daß sich MTHF-Cluster im unpolaren DMP bilden, an die sich der Farbstoff QX anlagert. Beim Abkühlen reagiert jeweils ein gesamter MTHF-Cluster mitsamt einem angelagerten Farbstoffmolekül auf die sich ändernden äußeren Bedingungen, die durch den Glasübergang des unpolaren Lösungsmittels gegeben sind. Bei der Energieminimierung dieses Subsystems wird die schwächste Komponente, hier das Dipolmoment des Farbstoffs im Grundzustand, am wenigsten berücksichtigt. Gleichzeitig ist offenbar die Diffusion so weit unterbunden, daß die Farbstoffmoleküle nicht mehr in der Lage sind, durch einen Positionswechsel ihre Energie abzusenken. Die Emissionsenergie solcher „gefangener“ QX-Moleküle kann damit oberhalb ihres Gasphasenwertes liegen. Es ist anzunehmen, daß sich die Emissionsenergie durch eine Variation der Kühlrate beeinflussen läßt.

Auf der Hochtemperaturseite der Stufe in der mittleren Emissionsenergie findet sich in Abb. 8.2 eine Zeitabhängigkeit der erreichten Endenergie. Zur kürzesten gemessenen Zeit von 100-200  $\mu s$  nach Anregung liegt der erreichte Endwert mit  $\nu(T_{high}) = 21308,1 \text{ cm}^{-1}$  bereits unterhalb des entsprechenden Wertes für das Bulk-System QX / DMP ( $21358,6 \text{ cm}^{-1}$ ). Dies bestätigt die obige Argumentation, daß sich bereits vor dem Einsetzen der Dynamik MTHF-Moleküle in der ersten Lösungsmittelschale von QX befinden.

Mit zunehmender Zeit nach Anregung sinkt bei hohen Temperaturen die Emissions-

energie weiter ab, was klar den Effekt der bevorzugten Solvation des angeregten Zustands von QX widerspiegelt. Die scheinbare Proportionalität der zeitabhängigen Verschiebung zu  $\log(t)$  dürfte dabei wegen des komplizierten Zusammenhangs zwischen lokalem dielektrischem  $\varepsilon$  und Emissionsenergie (siehe S. 183) eher zufälliger Natur sein. Da sich für die längsten gemessenen Zeiten nach Anregung noch kein Sättigungseffekt für die zeitabhängige Drift der Emissionsenergie bemerkbar macht, muß der Gleichgewichtswert für  $t(\text{Anregung}) \rightarrow \infty$  bei deutlich tieferen Energien liegen. Das Erreichen von temperaturunabhängigen Plateauwerten der Emissionsenergien für die einzelnen Zeiten nach Anregung wird hier ebenso wie für das System QX / DMP / 2-POH (1%) beobachtet.

In Abb. 8.3 wird die Zeitabhängigkeit der mittleren Emissionsenergie des Systems QX / DMP / MTHF (1%) explizit wiedergegeben. Bei den höchsten Temperaturen ist die Zeitabhängigkeit der temperaturunabhängigen Drift der Energien unmittelbar abzulesen.

Da in diesem System die Emissionsenergie auch bei kurzen Zeiten nach Anregung schon einen dipolaren Einfluß zeigt, wirkt hier neben der mechanischen Solvation des unpolaren DMP und der bevorzugten Solvation des angeregten Zustandes durch die Diffusion gleichzeitig eine dipolare Reorientierungsdynamik. Da alle drei Prozesse auf einer ähnlichen Zeitskala ablaufen, ist es kaum möglich die jeweiligen Einflüsse voneinander zu trennen.

Die Temperaturabhängigkeit der Gauß-Breite  $\sigma$  des Systems QX / DMP / MTHF (1%) zeigt einen interessanten Verlauf (siehe Abb. 8.4). Bei tiefen Temperaturen beträgt der Wert für die Breite  $139,4 \text{ cm}^{-1}$ , was zwischen den Werten für die beiden Bulk-Systeme QX / DMP und QX / MTHF liegt. Mit dem Einsetzen der  $\alpha$ -Relaxation im jeweiligen experimentellen Zeitfenster ergibt sich eine sehr starke Überhöhung von  $\sigma(T)$ . Die maximalen Werte sind nahezu so groß wie für das Bulk-System QX / MTHF. Auf der Hochtemperaturseite der Überhöhung werden temperaturunabhängige Plateauwerte für die Breite erreicht. Die Breite hängt in diesem Temperaturbereich von der Zeit nach der Anregung ab, mit zunehmender Zeit nimmt die Breite zu. Ebenso liegt der höchste erreichte Wert bei der Überhöhung von  $\sigma(t)$  bei späteren Zeiten tendenziell leicht höher als bei kürzeren Zeiten.

Die Zeitabhängigkeit der Breite auf der Hochtemperaturseite ist zweifellos auf die bevorzugte Solvation des angeregten Zustands des Farbstoffs zurückzuführen. Mit zunehmender Zeit nach Anregung wird die Lösungsmittelschale des Farbstoffs dielektrisch angereichert, wobei die Breite der Bande den Übergang von einem unpolaren zu einem polaren System anzeigt.

Der große Unterschied in der Breite auf der Tief- und der Hochtemperaturseite der Überhöhung der Linienbreite zeigt, daß sich hier die lokalen Umgebungen der Farbstoffmoleküle qualitativ unterscheiden müssen. Wie aus der hohen mittleren Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen ersichtlich ist, liegt für das Dipolmoment des Farbstoffs

im Grundzustand kein Gleichgewicht bezüglich der Polarisation der lokalen Umgebung vor. In einer solchen Umgebung kann daher auch die Verteilung der lokalen Wechselwirkungen von einer Gleichgewichtsverteilung abweichen. Eine Verschmälerung entspricht dabei einer teilgeordneten Umgebung. Auf der Hochtemperaturseite dagegen stellt sich ein Gleichgewicht der Orientierungspolarisation der sich bereits am Farbstoff befindlichen polaren Moleküle ein. Bei diesen Temperaturen sind die Werte daher am ehesten vergleichbar mit den Bulk-Systemen. Für einen Vergleich der Breite  $\sigma(T)$  mit einem Bulk-System ist zu beachten, daß bei den Mischsystemen eine Gauß-Anpassung an die Emissionsbande einen systematischen Fehler verursacht. Dieser wirkt sich zwar auf den temperaturabhängigen Verlauf nicht stärker aus, die absoluten Werte sind dadurch jedoch nicht unmittelbar vergleichbar.

Bei der Solvatationsdynamik ist eine Überhöhung der Linienbreite allgemein das Zeichen einer heterogenen Relaxation. Dies ist auch in Mischsystemen der Fall. Jedoch existieren hier mehrere dynamische Prozesse, die einen Beitrag zu einer Überhöhung leisten können. Der Versuch eine intrinsische Heterogenität zu bestimmen ist daher nicht sinnvoll. Die Zeitabhängigkeit der Größe des maximal erreichten Werts  $\sigma_{max}(T)$  ist vermutlich auf eine Überlagerung der bevorzugten Solvation mit den beteiligten Relaxationsprozessen zurückzuführen.

Die Eigenschaften des Mischsystems QX / DMP / MTHF hängen stark von der Konzentration der polaren Komponente ab. Bei einem Volumenanteil von MTHF von 0,1 % (siehe Abb. 8.5) ergibt sich eine signifikante Änderung der mittleren Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen gegenüber einem MTHF Volumenanteil von 1 %. Die Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen liegt mit  $\nu(T_{low}) = 21440,1 \text{ cm}^{-1}$  bei der geringeren Konzentration nahezu gleichauf mit dem Wert des Bulk-Systems QX / DMP. Bei einer Gleichverteilung der polaren Komponente wäre dies auch bei der größeren MTHF-Konzentration von 1 % zu erwarten. Beide Fälle sind vergleichbar, da sich das makroskopische dielektrische  $\epsilon$  durch die geringe MTHF-Konzentration kaum ändern kann, wobei die Farbstoffkonzentration jeweils klein ist gegenüber der Konzentration des polaren MTHF.

Der Tieftemperaturwert der mittleren Emissionsenergie bei einem MTHF-Anteil von 0,1 % bestätigt die Argumentation, daß das Dipolmoment des Grundzustands von QX zu klein ist um bevorzugt solvatisiert zu werden. Es ist damit klar, daß sich der Farbstoff bei der höheren MTHF-Konzentration an MTHF-Clustern anlagert. Die Bildung von Clustern in Mischsystemen ist ein kompliziertes konzentrationsabhängiges Phänomen, wobei neben den spezifischen und unspezifischen attraktiven Wechselwirkungen die thermische Energie und die Entropie eine Rolle spielen. Bei dem geringeren MTHF-Anteil von 0,1 % ist anscheinend eine Grenzkonzentration unterschritten, unterhalb derer entsprechende Cluster, wie sie bei der höheren MTHF-Konzentration von 1 % vorliegen, nicht ausgebildet werden können.

Auf der Hochtemperaturseite der Stufe in der mittleren Emissionsenergie ist erwartungsgemäß auch für das polar verdünnte System eine bevorzugte Solvation des angeregten Zustands des Farbstoffs zu beobachten. Bei kurzen Zeiten nach Anregung wird im wesentlichen das Verhalten des Bulk-Systems QX / DMP wiedergegeben, während für längere Zeiten der polare Einfluß wächst. Die zeitabhängige Drift der erreichten Endenergie ist mit  $\approx -4,7 \text{ cm}^{-1}/\text{Dekade}$  erwartungsgemäß schwächer ausgeprägt als für das System mit 1 % MTHF-Anteil ( $\approx -20,5 \text{ cm}^{-1}/\text{Dekade}$ ). Aus den zeitabhängigen Kurven in Abb. 8.6 ist diese Drift bei hohen Temperaturen für die Mischung mit 0,1 % Anteil unmittelbar abzulesen.

### QX / 3MP / MTHF

Das System QX / 3MP / MTHF (1%) (siehe Abb. 8.7) weist bei tiefen Temperaturen mit  $\nu(T_{low}) = 21555,8 \text{ cm}^{-1}$  eine ähnliche mittlere Emissionsenergie auf wie das System QX / DMP / MTHF (1%). Der MTHF-Anteil ist in beiden Systemen gleich groß und gegenüber den Wechselwirkungen zwischen den MTHF-Molekülen untereinander sollten sich die beiden unpolaren Lösungsmittel ähnlich verhalten. Für die hohe mittlere Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen kann für QX / 3MP / MTHF (1%) genauso argumentiert werden wie für das System QX / DMP / MTHF (1%). Sie ist hier ebenso auf eine Clusterbildung der MTHF Moleküle zurückzuführen.

Auf der Hochtemperaturseite der Stufe in der Emissionsenergie zeigt sich für das System QX / 3MP / MTHF (1%) zunächst eine zeitabhängige Absenkung der Emissionsenergie, die von einer bevorzugten Solvation der angeregten Farbstoffmoleküle herrührt. Es bilden sich jedoch keine temperaturunabhängigen Plateauwerte für die einzelnen Zeiten aus, sondern die Emissionsenergie steigt mit zunehmender Temperatur wieder an. Die tiefsten erreichten Werte für die Energien liegen bei der kürzesten gemessenen Zeit von 100-200  $\mu\text{s}$  nach Anregung bereits deutlich unterhalb des Hochtemperaturwerts für das Bulk-System QX / 3MP. Innerhalb des experimentell abgedeckten Zeitintervalls von 4 Dekaden sinkt der minimal erreichte Hochtemperaturwert der Emissionsenergie um  $88,2 \text{ cm}^{-1}$  auf  $21189,6 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Zeit von 1-1,1 s nach Anregung ab. Sowohl die absoluten Energien, als auch die Zeitabhängigkeit der Drift der Energie ist damit für die beiden Systeme QX / 3MP / MTHF (1%) und QX / DMP / MTHF (1%) vergleichbar, was deren Ähnlichkeit unterstreicht. Die Clusterbildung dürfte in beiden Systemen maßgeblich durch die Wechselwirkungen der MTHF-Moleküle untereinander gesteuert werden.

Der im System QX / 3MP / MTHF (1%) gefundene Anstieg der Emissionsenergie für hohe Temperaturen ist ein Effekt, der von der bevorzugten Solvation unabhängig ist. Da die Kurven zu verschiedenen Zeiten mit steigender Temperatur schnell ineinander übergehen, ergibt sich aus dem Anstieg effektiv ein zeitunabhängiger Grenzwert der erreichbaren Endenergie. Die Änderung der Emissionsenergie auf dem engen Tempe-

raturintervall ist jedoch zu groß, als daß dies durch die Änderung der thermischen Energie zu rechtfertigen wäre, die gegen eine dielektrische Anreicherung des angeregten Zustands des Farbstoffs arbeitet.

Der für alle Zeiten uniforme temperaturabhängige Anstieg der Emissionsenergie ist wahrscheinlich auf spezifische Eigenschaften des Lösungsmittels 3MP zurückzuführen, zumal das Bulk-System QX / 3MP einen ähnlichen Anstieg zeigt (siehe Abschnitt 6.4.1). Im Mischsystem verstärken offenbar die anwesenden Dipolmomente den Effekt, weshalb der Anstieg der Energie hier stärker ausgeprägt ist.

Ebenso wiedergefunden wird die Eigenschaft des Bulk-Systems, daß die Messungen im Zeitintervall bis 2 *ms* noch bei ungewöhnlich hohen Temperaturen ein auswertbares Signal liefern. Bei Temperaturen von  $T > 130\text{ K}$  entsprechen die Energien im Mischsystem in etwa den Energien des Bulk-Systems. Es bleiben bei diesen Temperaturen nur solche Farbstoffmoleküle für eine Detektion lange genug angeregt, die durch die Besonderheiten des Systems effizient vor diffundierendem Sauerstoff abgeschirmt sind. Die Strukturen im Lösungsmittel, die dies leisten, sind bereits in reinem 3MP zu finden. Es ist daher anzunehmen, daß es im Mischsystem die gleichen Strukturen sind, daß also ausschließlich solche Farbstoffmoleküle noch leuchten können, die von 3MP-Molekülen umgeben sind. Bestätigt wird diese Annahme durch die ähnlichen Emissionsenergien im Bulk- und im Mischsystem bei den höchsten Temperaturen.

Die Temperaturabhängigkeit der inhomogenen Breite der Bande (siehe Abb. 8.8) verläuft für das System QX / 3MP / MTHF (1%) ähnlich wie für das System QX / DMP / MTHF (1%), weist jedoch auch Unterschiede auf. Bei tiefen Temperaturen liegt der Wert für die Breite bei  $133,1\text{ cm}^{-1}$ . Im Temperaturbereich, in dem die  $\alpha$ -Relaxation im Meßzeitfenster aktiv ist, kommt es zu einer Überhöhung der Linienbreite. Die höchsten erreichten Werte sind dabei ähnlich groß wie für das Bulk-System QX / MTHF. Auf der Hochtemperaturseite ist die Breite größer als auf der Tieftemperaturseite. Eine systematische Abhängigkeit von der Zeit nach Anregung ist hier jedoch nicht zu erkennen. Mit weiter steigender Temperatur wird der Wert für die Breite kleiner.

Für den Tieftemperaturwert und die heterogene Überhöhung in  $\sigma(T)$  kann analog wie für das System QX / DMP / MTHF (1%) argumentiert werden. Warum sich für QX / 3MP / MTHF (1%) auf der Hochtemperaturseite der Überhöhung jedoch im Gegensatz zu QX / DMP / MTHF (1%) keine systematische Zeitabhängigkeit der Breite finden läßt, ist unklar. Der Abfall der Breite für weiter steigende Temperaturen fällt zusammen mit dem Anstieg der mittleren Emissionsenergie, welcher spezifisch für 3MP ist. Die Ursache ist daher vermutlich die gleiche. Bei hohen Temperaturen überleben bevorzugt die angeregten Zustände der Farbstoffmoleküle, die ausschließlich von 3MP umgeben sind. Aus dieser selektiven Lebensdauer resultiert eine Annäherung der Linienbreite an das Bulk-System QX / 3MP.

Die Messungen in unterschiedlichen glasbildenden Mischsystemen, die jeweils aus einer

unpolaren Hauptkomponente und einer stark verdünnten polaren Komponente bestehen, in Kombination mit dem polaren Farbstoff QX, ergeben interessante Effekte. In allen gemessenen Systemen findet sich übereinstimmend eine bevorzugte Solvation des Dipolmoments des angeregten Zustands des Farbstoffs. Die attraktive Wechselwirkung ist hier offenbar stark genug um eine dielektrische Anreicherung innerhalb der Reichweite der dipolaren Solvation der Farbstoffmoleküle zu bewirken. Im Grundzustand des Farbstoffs ist dies nicht der Fall. Es zeigt sich, daß die Solvationsdynamik in Mischsystemen auch eine Clusterbildung der polaren Komponente anzeigen kann. Um die Effekte, die in Mischsystemen auftreten, besser einordnen zu können, sind breiter angelegte systematische Untersuchungen notwendig. Vor allem im Zusammenhang mit einer Clusterbildung ist für jedes verwendete Mischsystem eine fein abgestufte Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der polaren Komponente notwendig. Bei Mischungen, in denen sich Cluster ausbilden, wäre fernerhin eine Untersuchung der Kühlratenabhängigkeit interessant. Da in Mischsystemen viele Systemparameter variiert werden können, ist die systematische Untersuchung dieser Einflüsse ein eigenes Aufgabenfeld. Die hier gezeigten Messungen können daher nur einen vorläufigen Charakter besitzen und sind eher als Ausblick zu verstehen.

Bei der Auswahl möglicher Systeme ist zu beachten, daß die unpolare Komponente glasbildende Eigenschaften besitzen muß. Für die verdünnte polare Komponente dagegen ist dies nicht unbedingt notwendig. Für die unpolare Komponente sollte die Wahl im wesentlichen auf die Substanzen fallen, mit denen bereits eine Solvationsdynamik mit QX demonstriert wurde, nämlich 3MP, DMP, 4MH (4-Methylheptan) und TEA (Tri-Ethylamin) [129] [134]. Für die polare Komponente existiert eine größere Auswahl an Substanzen. Es eignen sich dabei eventuell auch länger-kettige Alkohole, die eine zu starke Kristallisationstendenz aufweisen, um als Bulk-Substanz mit typischen experimentellen Kühlraten in ein Glas überführt werden zu können.

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden lokale Relaxationsprozesse von niedermolekularen Glasbildnern nahe der Glasübergangstemperatur  $T_g$  untersucht.

Um einen Zugang zu den lokalen Eigenschaften der glasbildenden Matrixmaterialien zu erhalten, wurde eine Solvatationsdynamik-Technik eingesetzt. Bei dieser Technik wird die Solvatation von phosphoreszenten Farbstoffmolekülen, die als molekulare Sonden in das Matrixmaterial eingebracht werden, untersucht. Eine Störung des Systems, die aus der optischen Anregung der Farbstoffmoleküle resultiert, verursacht eine lokale Relaxation im Umfeld der Sondenmoleküle. Diese führt zu zeitlichen Änderungen der elektronischen Niveaus der Farbstoffmoleküle, welche durch die Wellenlänge der emittierten Photonen detektiert werden.

Bei der Verwendung von polaren Glasbildnern zusammen mit einem polaren Farbstoff, der bei optischer Anregung sein Dipolmoment ändert, wird die lokale Reorientierungsdynamik der Dipolmomente der Lösungsmittelmoleküle auf die spektralen Eigenschaften des Chromophors abgebildet. Die dipolare Solvatationsdynamik gibt die dielektrischen Eigenschaften des untersuchten Systems wieder und ist damit das lokale Äquivalent zu der dielektrischen Spektroskopie.

Es konnte gezeigt werden, daß bei Verwendung des unpolaren Farbstoffs Naphthalin (NA), der bei optischer Anregung sein Dipolmoment nicht ändert, eine rein mechanische Relaxation des Matrixmaterials detektiert wird. Möglich war dieser Nachweis durch die Verwendung des Glasbildners 1-Propanol, von dem bekannt war, daß die mechanische Strukturrelaxation und der dielektrische Verlustprozeß auf der Zeitskala stark voneinander getrennt sind [142]. Die strukturelle Relaxation konnte hier eindeutig mit dem Solvatationsprozeß von NA identifiziert werden.

Die Möglichkeit, die mechanische Solvatationskomponente getrennt zu messen, wurde genutzt, um das allgemeine Verständnis des Solvatationsprozesses zu verbessern. Dazu wurde die Solvatation des polaren Farbstoffs Chinoxalin (QX) und der mechanischen Solvatation von NA in verschiedenen niedermolekularen Lösungsmitteln untersucht. Der Solvatationshub aus diesen Messungen, bezogen auf eine empirische Polaritätsskala nach Reichardt [105], zeigt die Systematik auf, der die lokalen polaren und unpolaren Einflüsse unterliegen. Für NA hängt der Solvatationshub nicht von der Polarität des Lösungsmittels ab, die Solvatation dieses Farbstoffs gibt daher in allen

Lösungsmitteln ausschließlich die mechanische Solvatationskomponente wieder. Für den polaren Farbstoff QX dagegen skaliert der Solvatationshub mit der Polarität des Lösungsmittels, was die Reorientierung der Matrixmoleküle anzeigt. Bei verschwindender Polarität des Lösungsmittels verbleibt ein Solvatationshub, der ähnlich groß ist, wie der rein mechanische Solvatationshub von NA. Dieser Anteil kann einer mechanischen Solvatationskomponente zugeordnet werden, die auch bei QX in allen Lösungsmitteln vorhanden ist.

Für die mechanische Solvatationskomponente wird angenommen, daß die zugehörige translatorische Bewegungsmode im wesentlichen von der van der Waals Wechselwirkung gesteuert wird. Die Breite des Emissionsprofils für eine rein mechanische Solvatation geht ebenso auf diese Wechselwirkung zurück.

Die mechanische Komponente stellt eine grundlegende Eigenschaft der Solvatation dar, sie ist auch gleichzeitig bei einer dipolaren Solvatation aktiv. In unpolaren Lösungsmitteln ist die Solvatation, die von polaren Farbstoffen gemessen wird, rein mechanisch, während bei polaren Substanzen die dipolare Komponente überwiegt.

Die Solvatationsdynamik stellt wegen ihrer stark lokalen Wirkungsweise eine ortsspezifische Methode dar. Sie ist daher in der Lage zwischen einem räumlich heterogenen oder homogenen Relaxationsverhalten zu unterscheiden. Hinsichtlich dieser Unterscheidung wurden am System Chinoxalin / 2-Methyltetrahydrofuran (QX / MTHF) hochauflösende, zeitabhängige Messungen durchgeführt. Im Temperaturbereich von  $T_g$  bis  $T_g + 6 K$ , in dem sich die Dynamik der  $\alpha$ -Relaxation zeitlich um mehr als 4 Dekaden ändert, wurde ein rein heterogenes Relaxationsverhalten dieses Systems nachgewiesen. Der Exponent, der den individuellen relaxierenden Einheiten intrinsisch ist, wurde zu  $\beta_{intr} = 1,00 \pm 0,08$  bestimmt. Fernerhin wurde der Einfluß möglicher Fluktuationen untersucht, der sich durch einen Ratenaustausch in einer zeitlichen Änderung der ortsspezifischen Relaxationszeiten niederschlagen würde. Das Experiment erlaubte eine Untersuchung möglicher Fluktuationen bis zu einer Zeit, die mit  $t = 50 \cdot \langle \tau \rangle_{KWW}$  lang gegenüber der ensemblegemittelten Relaxationszeit  $\langle \tau \rangle_{KWW}$  ist. Die Daten aus diesem Zeitbereich ergaben keinen Hinweis auf eine Fluktuation der ortsspezifischen Relaxationszeiten. Dies ist entweder mit einem sehr langsamen Ratenaustausch erklärbar oder damit, daß den einzelnen relaxierenden Einheiten durch die Fluktuationen nur ein sehr eingeschränkter Wertebereich um den Ausgangswert ihrer Relaxationszeit herum zugänglich gemacht wird. Davon unabhängig ist es eine gesicherte Tatsache, daß auch für Zeiten, die wesentlich größer als die ensemblegemittelte Relaxationszeit sind, eine endliche Korrelation der ortsspezifischen Relaxationszeiten mit deren Initialwerten zur Zeit  $t=0$  erhalten bleibt.

Um Effekte einer kooperativen Längenskala der lokalen Relaxationsprozesse zu untersuchen, wurden geometrisch eingeschränkte Probensysteme verwendet. Realisiert wurde die Einschränkung durch poröse Sol-Gel-Gläser, die mit einem nano-Porennetzwerk

durchzogen sind. Die nominellen mittleren Porendurchmesser lagen zwischen 2,5 und 7,5 nm. Mit der Solvatationsdynamik ist es möglich auch innerhalb von nano-Poren noch Unterbereiche zu selektieren.

Das System QX / MTHF wurde in porösen Gläsern im Hinblick auf den Einfluß der Oberflächenchemie untersucht. Es wurden dazu ältere Daten aus Messungen in nativen porösen Gläsern [111] mit neuen Messungen in silanisierten porösen Gläsern verglichen. Silanisierte Gläser weisen im Gegensatz zu nativen Gläsern eine unpolare Oberfläche auf. Es wurde gefunden, daß die Oberflächenchemie einen entscheidenden Einfluß auf die Dynamik des Systems ausübt.

In den silanisierten Gläsern weist das System QX / MTHF alle wesentlichen Charakteristika des Bulk-Systems auf. Der Solvatationshub, die Breite des Emissionsprofils und die scheinbare Aktivierungsenergie sind unabhängig von der Porengröße. Die Werte sind vergleichbar mit denen des Bulk-Systems. Auch das dynamische Verhalten ist in allen Porengrößen nahezu identisch wie im Bulk-System, sogar ein heterogenes Relaxationsverhalten läßt sich in den silanisierten Gläsern nachweisen. Im Rahmen der experimentellen Auflösung wurde keine Verschiebung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  gefunden, wie sie durch eine geometrische Einschränkung hervorgerufen werden kann. In nativen porösen Gläsern tritt ein signifikantes Abweichen von den Bulk-Eigenschaften auf. Da durch Messungen in den silanisierten Gläsern ein ausgeprägter Confinementeffekt ausgeschlossen wurde, haben diese Abweichungen eine andere Ursache. Sie können nur im Zusammenhang mit einer Wechselwirkung mit der Grenzfläche erklärt werden. Das kooperative Relaxationsverhalten des Systems verknüpft Relaxationszeiten mit Längenskalen dynamisch gekoppelter Bereiche. Kurze Relaxationszeiten werden dabei mit einer kooperativen Bewegung weniger Moleküle assoziiert und lange Relaxationszeiten mit einer kooperativen Bewegung einer größeren Anzahl von Molekülen. Für längere Zeiten besteht deshalb bevorzugt eine dynamische Kopplung mit der nichtrelaxierenden nativen Porenwand. Dies führt für längere Zeiten zu einem Abweichen von der Bulk-Dynamik, während die Dynamik bei kurzen Zeiten weitgehend unbeeinflusst bleibt.

In silanisierten Gläsern ist das kooperative Relaxationsverhalten prinzipiell gleich wie in nativen Gläsern, nur ist die Wechselwirkung mit der Grenzfläche minimiert. Das Übereinstimmen der Dynamik des Bulk-Systems mit der Dynamik in silanisierten Gläsern sollte eher zufälliger Natur sein. Es ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Wechselwirkung der MTHF Moleküle mit der Silanschicht vergleichbar ist mit der zwischen den MTHF Molekülen untereinander.

Wegen des großen Einflusses, den die Beschaffenheit der Oberflächen auf die Dynamik im Poreninneren ausübt, wurde in nativen porösen Gläsern selektiv die Dynamik nahe der Grenzfläche untersucht. Realisiert wurde diese Untersuchung durch die Verwendung des polaren Farbstoffs QX zusammen mit den unpolaren Lösungsmitteln 3-Methylpentan (3MP) und 2,3-Dimethylpentan (DMP). Es konnte gezeigt werden, daß

sich in diesen Systemen die Farbstoffmoleküle selektiv an der polaren Porenwand anlagern, wodurch sie die Dynamik nahe der Grenzfläche detektieren. Es zeigte sich, daß die Dynamik der Grenzschicht nicht blockiert, sondern lediglich gegenüber dem Bulk-System verlangsamt ist, wobei die Verteilung der Relaxationszeiten nahe der nativen Porenwand verbreitert ist. Für beide verwendeten Probensysteme wurde in nativen Poren ein zum jeweiligen Bulk-System vergleichbarer Solvatationshub gefunden. Die Relaxationsstärke der Systeme bleibt damit auch nahe der Grenzfläche erhalten. Es existieren Indizien dafür, daß sich die Dynamik von der Grenzschicht zum Porennernen hin sprunghaft ändert.

Zum Vergleich durchgeführte Messungen an den gleichen Systemen in silanisierten Gläsern deckten sich gut mit dem Verhalten der jeweiligen Bulk-Systeme. Dies belegt, daß die Messungen in den nativen Gläsern nicht durch die geometrische Einschränkung beeinflusst wurden.

Für 3MP wurde in silanisierten Gläsern ein Vergleich zwischen der Solvatation der Farbstoffe NA und QX durchgeführt, die beide in diesem unpolaren Glasbildner die lokale Dichterelaxation messen. Der Farbstoff NA hält sich hier bevorzugt in der Nähe der silanisierten Porenwand auf und zeigt eine verlangsamte Relaxation. Der Farbstoff QX dagegen, dessen Dynamik sich nicht von der des Bulk-Systems unterscheidet, mißt die Dichterelaxation im Porennernen.

Die mechanische Solvatation von NA in MTHF in silanisierten Gläsern weist einige Besonderheiten auf, die spezifisch für dieses System sind. Für tiefe Temperaturen wurde eine starke Abhängigkeit der mittleren Emissionsenergie von der thermischen Vorgeschichte der Probe gefunden, die bei kleineren Poren ausgeprägter ist. Nach Einfriervorgängen mit schnelleren Kühlraten verhielt sich das Systems Bulk-ähnlicher als nach langsamen Kühlraten. In der kleinsten verwendeten Porengröße, bei tiefen Temperaturen, führte eine Variation der vorausgegangenen Kühlraten zu einer starken Änderung der mittleren Emissionsenergie. Die zwischen verschiedenen Einfrierbedingungen gefundenen Energieunterschiede maßen teils mehr als der maximale dynamische Solvatationshub, der mit dem Farbstoff NA in Bulk-Systemen gefunden wurde. Bei hohen Temperaturen lag die mittlere Emissionsenergie viel tiefer als die niedrigsten Werte, die für NA in Bulk-Systemen gefunden wurden. Sie war dabei unabhängig von der Porengröße. Die Besonderheiten des Systems sind vermutlich alle auf den gleichen Mechanismus zurückzuführen, der rein statischer Natur zu sein scheint. Durch die Grenzflächen in die Matrix induzierte Strukturen könnten dabei eine wesentliche Rolle spielen.

In chemischen Mischsystemen können Sondenmoleküle durch eine translatorische Diffusion selektiv solvatisiert werden. Hier wurden erste Solvatations-Messungen in Mischungen aus unterschiedlich polaren Glasbildnern durchgeführt, bei denen dieser Fall auftreten kann. Die Systeme bestanden aus einer unpolaren Hauptkomponente (DMP

oder 3MP) und einer geringen Konzentration einer polaren Komponente (2-Propanol oder MTHF), zusammen mit dem polaren Farbstoff QX. Alle untersuchten Systeme zeigten den Effekt, daß der angeregte Zustand des Farbstoffs bevorzugt durch die polare Komponente der Mischung solvatisiert wird. Dieser Effekt wird durch die Vergrößerung des Dipolmoments des Farbstoffs bei optischer Anregung verursacht. Die dadurch vergrößerte attraktive dipolare Wechselwirkung mit der polaren Komponente der Mischung führt bei einer endlichen Translationsdiffusion zu einer lokalen Anreicherung der polaren Moleküle um die angeregten Farbstoffmoleküle herum. Im Grundzustand ist das Dipolmoment von QX zu klein, um bevorzugt polar solvatisiert zu werden. Bei einer Clusterbildung der polaren Komponente, kann sich der Farbstoff jedoch auch im Grundzustand bevorzugt an die Cluster anlagern.

# Literaturverzeichnis

- [1] L. Reynolds, J.A. Gardecki, S.J.V. Frankland, M.L. Horng, und M. Maroncelli. *J. Phys. Chem.*, 100:10337, 1996.
- [2] M.L. Horng, J.A. Gardecki, A. Papazyan, und M. Maroncelli. *J. Phys. Chem.*, 99:17311, 1995.
- [3] R. Richert. *Disorder Effects on Relaxational Processes*. Ed. R. Richert and A. Blumen, Springer Berlin, 1994.
- [4] R. Richert. *J. Phys. Chem. B*, 101:6323, 1997.
- [5] J. Jäckle. *Topics in Current Physics, Amorphous Solids*, ed. W.A. Phillips, 24:135, 1981.
- [6] A.L. Greer. *Science*, 267:1947, 1995.
- [7] A.P. Sokolov. *Science*, 273:1675, 1996.
- [8] H. Vogel. *Phys. Zeit*, 22:645, 1921.
- [9] G.S. Fulcher. *J. Am. Chem. Soc.*, 8:339, 1925.
- [10] G. Tammann und G. Hesse. *Anorg. Allgem. Chem.*, 156:245, 1926.
- [11] D. Davidson und R.H. Cole. *J. Chem. Phys.*, 19:1484, 1951.
- [12] A.K. Doolittle. *J. Appl. Phys.*, 23:236, 1951.
- [13] M.H. Cohen und D. Turnbull. *J. Chem. Phys.*, 31:1164, 1959.
- [14] D. Turnbull und M.H. Cohen. *J. Chem. Phys.*, 34:120, 1961.
- [15] M.H. Cohen und G.S. Grest. *Phys. Rev. B*, 20:1077, 1979.
- [16] M.H. Cohen und G.S. Grest. *Phys. Rev. B*, 24:409, 1981.
- [17] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, und G. Fleischer. *Z. Phys. B. Condensed Matter*, 88:195, 1992.

- [18] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, und H. Sillescu. *J. Non.-Cryst. Solids*, 172, 1994.
- [19] F.R. Blackburn, M.T. Cicerone, G. Hieptas, P.A. Wagner, und M.D. Edinger. *J. Non.-Cryst. Solids*, 172, 1994.
- [20] G. Adam und J.H. Gibbs. *J. Chem. Phys.*, 43:139, 1965.
- [21] J.H. Gibbs und E.A. DiMarzio. *J. Chem. Phys.*, 28:373, 1958.
- [22] E.A. DiMarzio und J.H. Gibbs. *J. Chem. Phys.*, 28:807, 1958.
- [23] J.H. Gibbs und E.A. DiMarzio. *J. Polym. Sci.*, 40:121, 1959.
- [24] W. Kauzmann. *Chem. Rev.*, 43:219, 1948.
- [25] E. Donth. *Glasübergang*. Akademie Verlag Berlin, 1981.
- [26] E. Donth. *Relaxation and Thermodynamics in Polymers*. Akademie Verlag Berlin, 1992.
- [27] E. Donth. *J. Non.-Cryst. Solids*, 131, 1991.
- [28] E. Donth. *J. Non.-Cryst. Solids*, 53:325, 1982.
- [29] E.W. Fischer, E. Donth, und W. Steffen. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2344, 1992.
- [30] K. L. Ngai, R. W. Rendell, A. K. Rajagopal, und S. Teitler. *Ann. New York Acad. Sci.*, 484:150, 1986.
- [31] K. L. Ngai. *Relaxation in Complex Systems*. Ed. G. W. Wriqth, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [32] K. L. Ngai. *Disorder effects on relaxational processes*. Ed. R. Richert and A. Blumen, Springer Berlin, 1994.
- [33] R. Richert. *Phys. Rev. B*, 54:15762, 1996.
- [34] C. Streck, Y. M. Mel'nichenko, und R. Richert. *Phys. Rev. B*, 53:5341, 1996.
- [35] C. Donati und J. Jäckle. *J. Phys: Condens. Matter*, 8:2733, 1996.
- [36] G. Williams und D. C. Watts. *Trans. Faraday Soc.*, 66:80, 1970.
- [37] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann, und H. Sillescu. *Chem. Phys. Lett.*, 166:381, 1991.
- [38] R. Richert. *J. Non.-Cryst. Solids*, 172, 1994.

- [39] H. Sillescu. *J. Non.-Cryst. Solids*, 243:81, 1999.
- [40] I. Chang und H. Sillescu. *J. Phys. Chem. B*, 101:8794, 1997.
- [41] G. Diezemann und W. Schirmacher. *J. Phys. G*, 2:6681, 1990.
- [42] G. Hinze und H. Sillescu. *J. Chem. Phys.*, 104:314, 1996.
- [43] A. Döfl, G. Hinze, R. Böhmer, und H. Sillescu. *Acta Polymerica*, 49:56, 1998.
- [44] J. Leisen, K. Schmidt-Rohr, und H.W. Spiess. *Physica A*, 201:79, 1993.
- [45] I. Roggatz, E. Rössler, M. Tauplitz, und R. Richert. *J. Phys. Chem.*, 100:12193, 1996.
- [46] K. Schmidt-Rohr und H.W. Spiess. *Phys. Rev. Lett.*, 66:3020, 1991.
- [47] A. Heuer, M. Wilhelm, H. Zimmermann, und H.W. Spiess. *Phys. rev. Lett.*, 75:2851, 1995.
- [48] A. Heuer. *Phys. Rev. E*, 56:730, 1997.
- [49] H. Sillescu. *J. Chem. Phys.*, 104:4877, 1996.
- [50] R. Böhmer, G. Hinze, G. Diezemann, B. Geil, und H. Sillescu. *Europhys. Lett.*, 36:55, 1996.
- [51] G. Diezemann. *J. Chem. Phys.*, 107:10112, 1997.
- [52] U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, H. Feng, K. Schmidt-Rohr, und H.W. Spiess. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2727, 1998.
- [53] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl, und R.V. Chamberlin. *Science*, 274:752, 1996.
- [54] B. Schiener, R.V. Chamberlin, G. Diezemann, und R. Böhmer. *J. Chem. Phys.*, 107:7746, 1997.
- [55] R. Böhmer, R.V. Chamberlin, G. Diezemann, B. Geil, A. Heuer, G. Hinze, S.C. Kuebler, R. Richert, B. Schiener, H. Sillescu, H.W. Spiess, U. Tracht, und M. Wilhelm. *J. Non.-Cryst. Solids*, 235:1, 1998.
- [56] R. Richert und M. Richert. *Phys. Rev. E*, 58:779, 1998.
- [57] M.T. Cicerone und M.D. Edinger. *J. Phys. Chem.*, 97:10489, 1993.
- [58] M.T. Cicerone, F.R. Blackburn, und M.D. Edinger. *Macromolecules*, 28:8224, 1995.
- [59] G. Heuberger und H. Sillescu. *J. Phys. Chem.*, 100:15255, 1996.

- [60] M.T. Cicerone und M.D. Edinger. *J. Chem. Phys.*, 104:7210, 1996.
- [61] M. Davies, P.J. Hains, und G. Williams. *J. Chem. Soc. Faraday II*, 69:1785, 1973.
- [62] F.R. Blackburn, C.Y. Wang, und M.D. Edinger. *J. Phys. Chem.*, 100:18249, 1996.
- [63] M.T. Cicerone, F.R. Blackburn, und M.D. Edinger. *J. Chem. Phys.*, 102:471, 1995.
- [64] M.T. Cicerone und M.D. Edinger. *J. Phys. Chem.*, 103:5684, 1995.
- [65] E.W. Fischer, Ch. Becker, J.U. Hagenah, und G. Meier. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 80:198, 1989.
- [66] E.W. Fischer. *Physica A*, 201:183, 1993.
- [67] T. Kanaya, A. Patkowski, E.W. Fischer, J. Seils, H. Gläser, und K. Kaji. *Macromolecules*, 28:7831, 1995.
- [68] E. Leutheusser. *Phys. Rev. A*, 29:2765, 1984.
- [69] U. Bengtzelius, W. Götze, und A. Sjölander. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17:5915, 1984.
- [70] W. Götze und L. Sjögren. *Rep. Prog. Phys.*, 55:241, 1992.
- [71] J.E. Anderson und R. Ullmann. *J. Chem. Phys.*, 47:2178, 1967.
- [72] R. Zimmermann und W.E. Brittin. *J. Phys Chem.*, 61:1328, 1957.
- [73] D. Beckert und H. Pfeiffer. *Ann. Physik (Leipzig)*, 16:262, 1965.
- [74] J.E. Anderson und P.A. Fryer. *J. Chem. Phys.*, 50:3784, 1969.
- [75] H. Sillescu. *J. Chem. Phys.*, 54:2110, 1971.
- [76] F.H. Stillinger und J.A. Hodgdon. *Phys. Rev. E*, 50:2064, 1994.
- [77] F.H. Stillinger und J.A. Hodgdon. *Phys. Rev. E*, 53:2995, 1996.
- [78] H. Sillescu. *Phys. Rev. E*, 53:2992, 1996.
- [79] F.H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, 89:6461, 1988.
- [80] F.H. Stillinger. *Science*, 267:1935, 1995.
- [81] C.A. Angell. *J. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 102:171, 1997.

- [82] J.C. Dyre. *Phys. Rev. Lett.*, 58:792, 1995.
- [83] T.R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, und P.G. Wolynes. *Phys. Rev. A*, 40:1045, 1989.
- [84] R. Monasson. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2847, 1995.
- [85] R. Chamberlin. *Phys. Rev. B*, 48:15638, 1993.
- [86] R. Chamberlin und D.W. Kingsbury. *J. Non.-Cryst. Solids*, 172, 1994.
- [87] W. Ertl, K. Froböse, und J. Jaeckle. *J. Chem. Phys.*, 22:5027, 1988.
- [88] J. Jäckle. *Disorder Effects on Relaxational Processes*. Ed. R. Richert and A. Blumen, Springer Berlin, 1994.
- [89] G.H. Frederickson und H.C. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1244, 1984.
- [90] G.H. Frederickson. *Ann. Revs. Phys. Chem.*, 39:149, 1988.
- [91] M. Schulz, P.R.S. Sharma, und H.L. Frisch. *Phys. Rev. B*, 52:7195, 1995.
- [92] A. Heuer, U. Tracht, und H.W. Spiess. *J. Chem. Phys.*, 107, 1997.
- [93] J.B. Birks. *Photophysics of aromatic molecules*. Wiley, London, 1970.
- [94] D. Haarer. *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Hrsg. D. Haarer und H.W. Spiess, Steinkopf, Darmstadt, 1995.
- [95] J. Friedrich und D. Haarer. *Angew. Chem.*, 96:96, 1984.
- [96] M. Kasha. *Faraday Soc.*, 9:14, 1950.
- [97] H. Haken und H.C. Wolf. *Atom- und Quanten- Physik*. Springer, Heidelberg, 1987.
- [98] H. Haken und H.C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin, 1994.
- [99] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, New York, 1983.
- [100] W.R. Ware, P. Chow, und S.K. Lee. *Chem. Phys. Lett.*, 2:356, 1968.
- [101] M. Maroncelli. *J. Mol. Liquids*, 57:1, 1993.
- [102] P.F. Barbara. *Acc. Chem. Res.*, 21:195, 1988.
- [103] E.M. Kosower und D. Huppert. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 37:127, 1986.

- [104] J.D. Simon. *Acc. Chem. Res.*, 21:128, 1988.
- [105] C. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. VCH, Weinheim, 2. Aufl., 1988.
- [106] C. Reichardt. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 45:759, 1997.
- [107] R.F. Loring. *J. Phys. Chem.*, 94:513, 1990.
- [108] X. Yan, C. Streck, und R. Richert. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 464:33, 1997.
- [109] R. Richert und H. Wagner. *J. Phys. Chem.*, 99:10948, 1995.
- [110] H.X. Zhou, B. Bagchi, A. Papazyan, und M. Maroncelli. *J. Chem. Phys.*, 97:9311, 1992.
- [111] C. Streck. *Dissertation*. Uni Marburg, 1996.
- [112] R. Richert. *J. Non. Cryst. Solids*, 235:41, 1998.
- [113] R. Hilfer. *Vorlesung: Theorie poröser Medien*. Uni Mainz, 1997.
- [114] J. Feder. *Fractals*. Plenum Press, New York, 1988.
- [115] R. Hilfer. *Phys. Rev. B*, 44:60, 1991.
- [116] R. Hilfer. *Phys. Rev. B*, 45:7115, 1992.
- [117] K. Unger. *Angew. Chem. int. Ed.*, 11:267, 1972.
- [118] C.J. Brinker und G.W. Scherer. *Sol-Gel Science*. Academic Press, San Diego, 1990.
- [119] L.L. Hench und J.K. West. *Chem. Rev.*, 90:33, 1990.
- [120] E.L. Cussler. *Diffusion: Mass Transport in Fluid Systems*. Cambridge University Press, 1984.
- [121] S. Brunauer, P.H. Emmett, und E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309, 1940.
- [122] S. Brunauer. *The Adsorption of Gases and Vapors, Vol.1*. Princeton University Press, 1945.
- [123] D. Barby. *Characterization of Powder Surface*. Ed. C.D. Parfitt and K.S. Sing, Academic Press, New York, 1976.
- [124] N.M. Winslow und J.J. Saphiro. *ASTM Bull.*, 236:39, 1959.

- [125] J.R. Banavar und L.M. Schwartz. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*. Ed. J. Klafter and J.M. Drake, Wiley, New York, 1989.
- [126] W.P. Halperin, F. D'Orazio, S. Bhattachavja, und J.C. Tarczon. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*. Ed. J. Klafter and J.M. Drake, Wiley, New York, 1989.
- [127] G. Liu, Y. Li, und J. Jonas. *J. Chem. Phys* (9), 95:6892, 1991.
- [128] R.K. Iler. *The Chemistry of Silica*. Wiley, New York, 1979.
- [129] R. Richert und A. Wagener. *J. Phys. Chem.*, 95:10115, 1991.
- [130] R. Richert. *Chem. Phys. Lett.*, 199:355, 1992.
- [131] M. Maroncelli und G.R. Fleming. *J. Chem. Phys.*, 86:6221, 1987.
- [132] I. Rips, J. Klafter, und J. Jortner. *J. Chem. Phys.*, 88:3246, 1988.
- [133] B. Bagchi und A. Chandra. *Adv. Chem. Phys.*, 80:1, 1991.
- [134] R. Richert und A. Wagener. *J. Phys. Chem.*, 97:3146, 1993.
- [135] F.J. Stickel. *Dissertation*. Uni Mainz, 1995.
- [136] C.F.J. Böttcher und P. Bordewijk. *Theory of Electric Polarization Vol. I, II*. Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [137] H. Wagner und R. Richert. *J. Non. Cryst. Solids*, 242:19, 1998.
- [138] P.W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford Universtiy Press, 1998.
- [139] G.P. Johari und M. Goldstein. *J. Chem. Phys.*, 55:4245, 1971.
- [140] L. Kador, S. Jahn, D. Haarer, und R. Silbey. *Phys. Rev. B*, 41:12215, 1990.
- [141] H. Wendt und R. Richert. *J. Phys. Chem. A*, 102:5775, 1998.
- [142] C. Hansen, F.J. Stickel, T. Berger, R. Richert, und E.W. Fischer. *J. Chem. Phys.*, 107:1086, 1997.
- [143] C. Hansen, F.J. Stickel, R. Richert, und E.W. Fischer. *J. Chem. Phys.*, 108:6408, 1998.
- [144] P. Swiderek, M. Michaud, G. Hohlneicher, und L. Sanche. *Chem. Phys. Lett.*, 175:667, 1990.
- [145] J.T. Fourkas, A. Benigno, und M. Berg. *J. Non. Cryst. Solids*, 172:234, 1994.

- [146] J. Ma, D. Vanden Bout, und M. Berg. *J. Chem. Phys.*, 103:9146, 1995.
- [147] M. Berg. *J. Phys. Chem. A*, 102:17, 1998.
- [148] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, und H. Sillescu. *J. Chem. Phys.*, 108:890, 1998.
- [149] R. Richert und R. Böhmer. *Phys. Rev. Lett.* (submitted), 1998.
- [150] C.Y. Wang und M.D. Edinger. *J. Phys. Chem. B*, 103:4177, 1999.
- [151] H. Wendt und R. Richert. *Phys. Rev. E*, 61:1722, 2000.
- [152] A. Heuer, U. Tracht, und H.W. Spiess. *J. Mol. Struct.*, 479:251, 1999.
- [153] S.C. Kuebler, A. Heuer, und H.W. Spiess. *Phys. Rev. E*, 56:741, 1997.
- [154] X. Yan. *Dissertation*. Uni Mainz, 1998.
- [155] H.C. Hansen. *Dissertation*. Uni Mainz, 1997.
- [156] Ed. J.M. Drake, J. Klafter, und R. Koppelman. *Dynamics in Small Confining Systems III*. Mater. Res. Proc. 464, Pittsburgh, PA, 1997, 1997.
- [157] Ed. J. Klafter und J.M. Drake. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*. Wiley, New York, 1989.
- [158] C.L. Jackson und G.B. McKenna. *J. Non. Cryst. Solids*, 131:221, 1991.
- [159] L. Petychakis, G. Floudas, und G. Fleischer. *Europhys. Lett.*, 40:685, 1997.
- [160] H.F. Booth und J.H. Strange. *Mol. Phys.*, 93:263, 1998.
- [161] S. Stapf, R. Kimmich, und T. Zavada. *Appl. Mag. Res.*, 12:199, 1997.
- [162] J.P. Korb, L. Malier, F. Cros, S. Xu, und J. Jonas. *Phys. Rev. Lett.*, 77:2312, 1996.
- [163] A. Döß. *Diplomarbeit*. Uni Mainz, 1997.
- [164] S. Stapf und R. Kimmich. *J. Chem. Phys.*, 103:6, 1995.
- [165] T. Ruths. *Dissertation*. Uni Mainz, 1997.
- [166] J. Schüller. *Dissertation*. Uni Mainz, 1995.
- [167] M. Arndt. *Dissertation*. Uni Leipzig, 1997.
- [168] M. Arndt und F. Kremer. *Proceedings of the Full Meeting of the MRS*. Boston, 1994.

- [169] Y.B. Mel'nichenko, J. Schüller, R. Richert, B. Ewen, und C.K. Loong. *J. Chem. Phys.*, 103:2016, 1995.
- [170] J. Schüller, R. Richert, und E.W. Fischer. *Phys. Rev. B*, 52:15232, 1995.
- [171] M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow, und F. Kremer. *Phys. Rev. E*, 54:5377, 1996.
- [172] D.D. Awschalom und J. Warnock. *Molecular Dynamics in restricted Geometries*. Ed. J. Klafter, J.M. Drake, Wiley, New York, 1989.
- [173] J. Yi und J. Jonas. *J. Phys. Chem.*, 100:16242, 1996.
- [174] J. Warnock, D.D. Awschalom, und M.W. Schafer. *Phys. Rev. Lett.*, 57:1753, 1986.
- [175] M. Arndt, R. Stannarius, E. Groothes, E. Hempel, und F. Kremer. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2077, 1997.
- [176] P. Pissis, D. Daoukaki-Diamanti, L. Apekis, und C. Christodoulides. *J. Phys. Cond. Matter*, 6:325, 1994.
- [177] G. Schwalb, F.W. Deeg, und C. Bräuchle. *J. Non. Cryst. Solids*, 172:348, 1994.
- [178] R.A. Farrer, B.J. Loughnane, und J.T. Fourkas. *J. Phys. Chem.*, 101:4005, 1997.
- [179] H. Wendt und R. Richert. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:A199, 1999.
- [180] H. Wendt und R. Richert. *Mat. Res. Soc. Symp.*, 543:15, 1999.
- [181] H. Wendt und R. Richert. *J. Phys. IV submitted*, 2000.
- [182] P. Scheidler, W. Kob, und K. Binder. *J. Phys. IV submitted*, 2000.
- [183] N.Kh. Petrov, A. Wiessner, T. Fiebig, und H. Staerk. *Chem. Phys. Lett.*, 241:127, 1995.
- [184] F. Cichos, A. Willert, U. Rempel, und C. Borczyskowski. *J. Phys. Chem. A*, 101:8179, 1997.

# Danksagung

Ich möchte allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Aus Datenschutzgründen werden an dieser Stelle jedoch keine Namen aufgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, dessen Engagement und fachlicher Überblick maßgeblich für den Erfolg dieser Arbeit waren.

Weiterhin gebührt mein Dank den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute konstruktive Klima,

meinen Testlesern, für die konstruktive Durchsicht des Manuskripts

und allen Anderen, die mir mit unentbehrlichen Tips und Tricks zur Seite standen.

# Publikationen

H. Wendt und J. Friedrich

*Hole burning Stark spectroscopy of J aggregates*

Chemical Physics, **210**: 101-107 (1996)

H. Wendt und R. Richert

*Purely mechanical solvation dynamics in supercooled liquids: The  $S_0 \leftarrow T_1$  (0-0) transition of naphthalene*

Journal of Physical Chemistry A, **102**: 5775-5781 (1998)

H. Wendt und R. Richert

*Cooperativity and heterogeneity of the dynamics in nano-confined liquids*

Journal of Physics: Condensed Matter, **11**: A199-A206 (1999)

H. Wendt und R. Richert

*Dielectric and mechanical relaxation of glass-forming liquids in nanopores*

Material Research Society Symposium Proceedings, **543**: 15-26 (1999)

H. Wendt und R. Richert

*Heterogeneous relaxation patterns in supercooled liquids studied by solvation dynamics*

Physical Review E, **61**: 1722-1728 (2000)

H. Wendt und R. Richert

*Relaxations in confinement as probed by solvation dynamics*

Journal de Physique IV, submitted (2000)