

# **Dielektrische Relaxation und Retardation lokaler Prozesse in glasbildenden Materialien**

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

**Hermann Wagner**

geb. in Limburg

Mainz, 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1996 bis April 2000 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz ausgeführt.

Jahr der mündlichen Prüfung: 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I. Theoretische Konzepte</b>	<b>5</b>
<b>1. Elektrostatik</b>	<b>5</b>
1.1 Dielektrische Verschiebung und Polarisierung.....	6
1.2 Induzierte Dipole .....	6
1.3 Permanente Dipole.....	8
1.4 Das Reaktionsfeld.....	10
1.5 Korrelation zwischen benachbarten Dipolen.....	13
1.6 Guggenheim-Smith-Gleichung.....	14
1.7 Hyperpolarisierbarkeit .....	16
<b>2. Dynamik</b>	<b>19</b>
2.1 Lineare Antwort.....	19
2.2 Fluktuations-Dissipations-Theorem .....	22
2.3 Dielektrische Relaxation und Retardation .....	23
2.3.1 Das Modell einer einzelnen Relaxationszeit .....	23
2.3.1.1 Debye'scher Relaxator in der Zeitdomäne .....	24
2.3.1.2 Debye'scher Relaxator in der Frequenzdomäne.....	26
2.4 Dielektrische Verteilungsfunktionen .....	29
2.5 Phänomenologische dielektrische Funktionen.....	36
2.5.1 Die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion .....	36
2.5.2 Die Havrilliak-Negami-Funktion .....	38
2.6 Leitfähigkeit.....	40
<b>3. Molekulare Dynamik - Glasübergang</b>	<b>45</b>
3.1 Arrhenius-Prozesse .....	46

3.2 Freie-Volumen-Theorie.....	47
3.3 Glasübergang nach Adam und Gibbs.....	49
3.4 Starke und fragile Glasbildner.....	52
3.5 $\beta$ -Relaxationen.....	53
3.6 Aktivierungs- und Ableitungsdiagramm.....	56
3.7 Ladungstransport.....	57
<b>II. Durchführung und Diskussion</b>	<b>61</b>
<b>4. Dielektrische Meßtechnik</b>	<b>61</b>
4.1 Zeitdomäne.....	61
4.1.1 Meßgrößen in der Zeitdomäne.....	61
4.1.2 Die Meßapparatur in der Zeitdomäne.....	65
4.1.3 Solvatationsdynamik.....	67
4.2 Frequenzdomäne.....	69
4.2.1 Meßgrößen in der Frequenzdomäne.....	69
4.2.2 Meßsysteme in der Frequenzdomäne.....	70
4.3 Elektrodenpolarisation.....	74
4.4 Thermostatisierung.....	76
4.4.1 Stickstoffgasheizung.....	76
4.4.2 Kaltkopf.....	77
4.5 Meßzellen und Probenpräparation.....	78
<b>5. Vergleich dielektrischer Relaxation und Retardation am Beispiel von KDE</b>	<b>81</b>
5.1 Experimente.....	81
5.2 Meßergebnisse.....	82
5.3 Diskussion der Ergebnisse.....	86
5.4 Schlußfolgerungen.....	88
<b>6. Der Ionenleiter CKN im Glaszustand</b>	<b>89</b>
5.1 Experimente.....	90
5.2 Meßergebnisse.....	91

---

5.3 Diskussion der Ergebnisse.....	93
5.4 Schlußfolgerungen.....	99
<b>7. Dielektrische Relaxation und Retardation von 1-Propanol</b>	<b>101</b>
5.1 Experimente.....	103
5.2 Meßergebnisse.....	103
5.3 Diskussion der Ergebnisse.....	106
5.4 Schlußfolgerungen.....	109
<b>8. Gleichgewichts <math>\beta</math>-Relaxation in D-Sorbitol</b>	<b>111</b>
5.1 Experimente.....	112
5.2 Meßergebnisse.....	113
5.3 Diskussion der Ergebnisse.....	119
5.4 Schlußfolgerungen.....	125
<b>9. Nichtgleichgewichts <math>\beta</math>-Relaxation in ortho-Terphenyl</b>	<b>127</b>
5.1 Experimente.....	127
5.2 Meßergebnisse.....	128
5.3 Diskussion der Ergebnisse.....	130
5.4 Schlußfolgerungen.....	134
<b>10. Dielektrische <math>\beta</math>-Relaxation im Glaszustand von Salol?</b>	<b>137</b>
5.1 Experimente.....	137
5.2 Meßergebnisse.....	139
5.3 Diskussion der Ergebnisse.....	142
5.4 Schlußfolgerungen.....	145
<b>11. Donor-Akzeptor-substituierte Oligophenylenvinylene in einer polymeren Matrix</b>	<b>147</b>
5.1 Dynamische Messungen.....	150
5.2 Bestimmung von Dipolmomenten.....	153
5.3 Diskussion der Ergebnisse.....	155
5.4 Schlußfolgerungen.....	163

<b>Zusammenfassung</b>	<b>165</b>
<b>Anhang</b>	<b>171</b>
A.1 KDE .....	171
A.2 CKN .....	173
A.3 1-Propanol .....	174
A.4 D-Sorbitol .....	175
A.5 ortho-Terphenyl .....	178
A.6 Salol .....	178
A.7 Oligophenylenvinylene .....	179
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>181</b>
<b>Publikationen</b>	<b>191</b>
<b>Danksagung</b>	<b>193</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>195</b>

# Einleitung

Die Untersuchung von Materialeigenschaften ist eine wesentliche Aufgabe von Physik und Chemie. Eine erste Einteilung dieser Eigenschaften ergibt sich durch die Aggregatzustände gasförmig, flüssig und fest. Der Übergang von der Flüssigkeit in den Festkörper, durch Abkühlung unter die Schmelztemperatur, ist gewöhnlich mit einer Kristallisation verbunden, wobei ein Zustand hoher Regelmäßigkeit erreicht wird. Es gibt jedoch viele Materialien, die beim Abkühlen anstatt zu kristallisieren ihre ungeordnete Struktur der Flüssigkeit beibehalten. Systeme bei denen eine ungeordnete Struktur mit einem extrem hohen Wert der Viskosität verbunden ist, so daß sie die Starrheit eines Festkörpers zeigen, werden als Gläser bezeichnet [ELL 83, ZAL 83, HAN 91, RIC 94]. Unabhängig von ihrer chemischen Natur zeigen die meisten Gläser einzigartige Eigenschaften, welche im kristallinen Material nicht vorhanden sind. Deshalb scheint die Unordnung selbst der dominierende Faktor zu sein, der zu solchen charakteristischen Eigenschaften führt [NGA 85, JAE 86, WON 76]. Die Tendenz ein Glas zu bilden anstatt zu kristallisieren, hängt nicht nur von den physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Materials ab. Da die Glasbildung die Entstehung eines amorphen Festkörpers ohne Kristallisation beinhaltet, muß die Fähigkeit eines Materials ein Glas zu bilden stark von der für die Kristallisation zur Verfügung stehenden Zeit abhängen. Prinzipiell kann der Prozeß der Umwandlung in ein Glas in unterschiedlichen Arten kondensierter Materie wie z. B. molekularen, ionischen oder metallischen Systemen gefunden werden, vorausgesetzt daß ausreichend hohe Kühlraten angewendet werden.

Relaxationen die mit der Struktur des Materials verbunden sind, werden gewöhnlich als  $\alpha$ -Prozeß bezeichnet. Wird eine Flüssigkeit unter Umgehung der Kristallisation unterkühlt, so wird eine kontinuierliche Verlangsamung der Dynamik beobachtet [TAM 26, EDI 96]. Die Temperaturabhängigkeit der  $\alpha$ -Relaxation ist charakterisiert durch eine mehr oder weniger ausgeprägte Abweichung von einem Arrhenius-Verhalten und läßt sich gut durch eine Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung [VOG 21, FUL 23] beschreiben [RIC 98b]. Bei der Glasübergangstemperatur übersteigt die Relaxationszeit schließlich das durch das Experiment vorgegebene Zeitfenster derartig, daß die Struktur nicht mehr fähig ist die Gleichgewichtsbedingung zu erreichen. Trotz zahlreicher experimenteller und theoretischer Anstrengungen ist das Verständnis des Glasübergangs immer noch ein ungelöstes Problem in der Physik der kondensierten Materie [SOK 96].

Obwohl die langreichweitige Strukturrelaxation unterhalb der Glasübergangstemperatur eingefroren ist, zeigt sich im Glaszustand eine vielfältige Dynamik. Neben hochbeweglichen Ionen in Ionenleitern, die auch bei eingefrorener Struktur über beträchtliche Strecken diffundieren können [ANG 92] und der Dynamik von Zwei-Zustand-Systemen, die über Tunnelprozesse die Tieftemperatureigenschaften des Glases bestimmen [Ric 94, Fri 86, Phi 81], zeigen viele amorphe Materialien eine sekundäre Relaxation, die gewöhnlich als  $\beta$ -Prozeß bezeichnet wird [JOH 70, JOH 71, KUD 97, KAH 97]. Phänomenologisch weichen die schwächeren sekundären Prozesse durch ihre Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit vom  $\alpha$ -Prozeß ab. Aufgrund des unterschiedlichen Temperaturverhaltens trifft die Spur des  $\beta$ -Prozesses den  $\alpha$ -Prozeß in einem Aktivierungsdiagramm bei einer Temperatur  $T_\beta$ , bei der die charakteristische Zeitskala in der Nähe von  $1\mu\text{s}$  ist. Oberhalb von  $T_\beta$  wird nur noch eine einzelne Relaxation beobachtet, die sich an den  $\alpha$ -Prozeß unterhalb von  $T_\beta$  anschließt. Die Verschmelzung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß wird gewöhnlich als *Merging* bezeichnet. Für diesen Bereich wurde außerdem gefunden, daß  $T_\beta$  mit der Temperatur  $T_B$  übereinstimmt, wo sich die VFT-Parameter der primären Relaxation beträchtlich ändern [HAN 97a, HAN 97b]. Gleichzeitig beginnt sich die molekulare Dynamik bei  $T_\beta$  von der Temperaturabhängigkeit zu trennen, die auf der Basis der Konfigurationsentropie  $S_c(T)$  nach der Theorie von Adam und Gibbs erwartet wird [ADA 65].

Als Ursprung für den  $\beta$ -Prozeß wurde oft eine intramolekulare Bewegung vorgeschlagen [MCC 91, ARB 96]. Im Fall von Polymeren kann dies auf eine zusätzliche Dynamik der Seitenkette zurückgeführt werden [MCC 91]. Bei niedermolekularen Glasbildnern läßt sich eine  $\beta$ -Relaxation auch in Substanzen beobachten, deren Moleküle keine internen Freiheitsgrade besitzen, der  $\beta$ -Prozeß ist daher eine intrinsische Eigenschaft des Glaszustandes [JOH 70, JOH 71]. Das Verstehen des  $\beta$ -Prozesses ist somit ein notwendiger Bestandteil des physikalischen Verständnisses der Strukturrelaxation und des Phänomens Glasübergang, insbesondere weil der  $\beta$ -Prozeß in seiner Amplitude mit dem  $\alpha$ -Prozeß vergleichbar werden kann.

Bezüglich der Natur der  $\beta$ -Relaxation werden zwei prinzipiell unterschiedliche Vorstellungen diskutiert. Im ersten Modell trägt jedes Molekül zum sekundären Prozeß durch eine kleine lokale Librationsbewegung bei. In der zweiten Annahme existieren Inseln im Material, die sogar weit unterhalb  $T_g$  Freiheitsgrade der Bewegung beibehalten, während Relaxationen auf größeren Skalen im verbleibenden Material vollständig eingefroren sind [CAV 89]. Eine einfache experimentelle Unterscheidung zwischen diesen beiden Szenarien ist mit Methoden, die nur ensemblemittelte oder makroskopische Information liefern nicht möglich. Ungeklärt ist auch die Frage, warum die Relaxationsstärke des  $\beta$ -Prozesses zwischen einigen Glasbildnern signifikant variiert und in einigen Fällen überhaupt keine sekundäre Relaxation beobachtet wird. Für andere Glasbildner wie z. B. ortho-Terphenyl



[JOH 70, JOH 71, WU 92] finden sich in der Literatur nur Daten für den Glaszustand, obwohl bereits von Johari bemerkt wurde, daß der  $\beta$ -Prozeß eine Eigenschaft des flüssigen Zustands oberhalb der Glasübergangstemperatur ist.

Zur Untersuchung der molekularen Dynamik steht eine Vielzahl spektroskopischer Methoden, wie z. B. Licht- und Neutronenstreuung, mechanische und dielektrische Spektroskopie oder kernmagnetische Resonanzspektroskopie zur Verfügung. Bei den meisten Methoden wird das System einer äußeren Störung unterworfen und die Rückkehr in das thermodynamische Gleichgewicht beobachtet. Je nach Art der äußeren Störung wird dieser Prozeß als Relaxation oder Retardation bezeichnet. In der dielektrischen Spektroskopie dienen Dipole als Sonden zur Untersuchung der molekularen Dynamik. Für diese Meßmethode sind daher Materialien nötig, die permanente molekulare Dipole aufweisen. Eine Störung der dielektrischen Verschiebung verursacht eine Relaxation des elektrischen Feldes. Die zugehörige Relaxationsfunktion wird als dielektrischer Modul bezeichnet. In den meisten dielektrischen Experimenten wird allerdings eine Störung durch das elektrische Feld vorgegeben, woraus sich über die Antwort der dielektrischen Verschiebung die dielektrische Funktion erhalten läßt. Obwohl dieser Fall einer Störung durch das elektrische Feld ein Retardationsexperiment darstellt, ist es in der dielektrischen Spektroskopie gängige Praxis, auch dafür die Bezeichnung Relaxation zu verwenden [RIC 95, WAG 97a].

Da die dielektrischen Eigenschaften eines Materials sich aus dem gut meßbaren Zusammenhang zwischen Spannung und Strom ergeben, besitzt die dielektrische Spektroskopie einen großen experimentellen Zeit- bzw. Frequenzbereich und ein hohes Auflösungsvermögen. Obwohl die verschiedenen dielektrischen Meßmethoden die gleichen Materialeigenschaften untersuchen, ergeben sich doch unterschiedliche Einsatzbereiche. Die hauptsächlich eingesetzte Retardationsspektroskopie in der Frequenzdomäne ist eine über Jahrzehnte ausgereifte Meßmethode, ihr ausgezeichnetes Auflösungsvermögen ermöglicht die Untersuchung auch schwach polarer Substanzen und sehr schwacher  $\beta$ -Prozesse. Der bis in den *GHz*-Bereich reichende Frequenzbereich erlaubt eine Untersuchung des  $\alpha$ - $\beta$ -*Mergings*, wo die beiden Prozesse in einen einzelnen Prozeß übergehen. Die Feldrelaxation in der Zeitdomäne dagegen ermöglicht Messungen zu extrem langen Zeiten hin [WAG 97a]. Damit ist die Methode besonders für die Untersuchung der lokalen  $\beta$ -Relaxation geeignet, da aufgrund des unterschiedlichen Temperaturverhaltens von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß die beiden Prozesse bei tiefen Temperaturen und somit bei langen Zeiten sehr gut separiert sind. Die Modulfunktion eignet sich auch besonders gut zur Analyse von Leitfähigkeitsdaten [MAC 72], da Effekte der Elektrodenpolarisation sich weniger störend bemerkbar machen als bei der dielektrischen Funktion.

Um eine Aussage über die Natur der  $\beta$ -Relaxation treffen zu können, sind Untersuchungen nötig, die Informationen jenseits der makroskopisch mittelnden Meßmethoden liefern. Mit der Methode der Solvatationsdynamik steht eine Methode zur Verfügung, die die lokalen dielektrischen Eigenschaften untersucht [RIC 94, STR 96]. Bisher wurde die Solvatationsdynamik jedoch noch nicht zur Untersuchung des  $\beta$ -Prozesses eingesetzt. Ein Grund dafür ist sicherlich, daß ein relativ großer  $\beta$ -Verlust nötig ist, um eine meßbare Solvatationsantwort zu erhalten.

Das Ziel der Arbeit besteht darin, mit dielektrischen Untersuchungen einen Beitrag zur Klärung offener Fragen bezüglich der Dynamik im Glas zu leisten. Dazu sollen neben der herkömmlichen Retardationsspektroskopie auch die Methoden der Feldrelaxationsspektroskopie und der Solvatationsdynamik eingesetzt werden. Der bereits bestehende Aufbau der Feldrelaxationsspektroskopie in der Zeitdomäne [WAG 95] wird daher in dieser Arbeit weiterentwickelt und die theoretischen Grundlagen werden ausgearbeitet. Die theoretischen Zusammenhänge zwischen der dielektrischen Funktion in der Frequenzdomäne und der Modulfunktion müssen auch experimentell verifiziert werden. Dazu sind Messungen beider Methoden an identischen Proben nötig, deren Ergebnisse sich numerisch ineinander transformieren lassen. Die Modulfunktion eignet sich besonders gut zur Analyse von Leitfähigkeitsdaten [MAC 72], da die Ergebnisse wesentlich weniger durch Elektrodenpolarisation beeinträchtigt werden als bei der Retardationsspektroskopie. Die Feldrelaxationsspektroskopie soll daher für die Untersuchung des Glaszustandes eines Ionenleiters eingesetzt werden. Bei der Untersuchung von  $\beta$ -Prozessen kann der dielektrische Meßbereich mit der Methode der Feldrelaxation in der Zeitdomäne zu langen Zeiten, und somit zu tieferen Temperaturen hin erweitert werden. Die Methode der Solvatationsdynamik läßt sich auf Materialien anwenden, die einen relativ großen  $\beta$ -Verlust aufweisen. Damit ließe sich die Frage, ob der  $\beta$ -Prozeß eine homogene Eigenschaft des Materials ist, eindeutig beantworten. Eine Substanz mit starkem  $\beta$ -Prozeß bietet außerdem die Möglichkeit, das  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Szenario unter geometrischer Einschränkung durch die Verwendung von porösem Glas zu untersuchen, um Informationen über die Längenskalen der beteiligten Prozesse zu erhalten. Zu klären ist auch die Frage, warum die sekundäre Relaxation bei einigen Substanzen nur im Glaszustand beobachtet wurde, obwohl der typische  $\beta$ -Prozeß im flüssigen Zustand noch an Stärke zunimmt. Falls die thermische Vorgeschichte einen Einfluß auf die Amplitude des  $\beta$ -Prozesses hat, soll durch geeignete experimentelle Bedingungen versucht werden einen  $\beta$ -Prozeß auch in Materialien entstehen zu lassen, in denen bisher keine  $\beta$ -Relaxation beobachtet wurde.

# 1. Elektrostatik

Die Grundgleichungen zur Beschreibung elektromagnetischer Phänomene sind die Maxwellgleichungen [JAC 83]. Für Quellen im Vakuum lauten sie:

$$\begin{aligned}\nabla \circ \mathbf{e} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla \times \mathbf{b} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} &= \mu_0 \mathbf{j} \\ \nabla \times \mathbf{e} + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t} &= 0 \\ \nabla \circ \mathbf{b} &= 0\end{aligned}\quad (1.1)$$

In makroskopischer Materie macht die Anzahl der Quellen, Elektronen und Protonen aller Atome, die Lösung dieser Gleichungen fast unmöglich. Für makroskopische Beobachtungen ist das Verhalten der mikroskopischen Felder mit ihren drastischen Änderungen über atomare Bereiche jedoch nicht von Bedeutung. Entscheidend sind die Mittelwerte der Felder und Quellen über Volumina, die groß im Vergleich zum Atomvolumen sind. Mit den gemittelten Größen werden die makroskopischen Maxwellgleichungen erhalten

$$\begin{aligned}\nabla \circ \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \mathbf{J} \\ \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0 \\ \nabla \circ \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\quad (1.2)$$

Dabei sind  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  die makroskopischen elektrischen bzw. magnetischen Felder,  $\mathbf{D}$  und  $\mathbf{H}$  die zugehörigen abgeleiteten Feldgrößen.  $\rho$  und  $\mathbf{J}$  sind die makroskopischen (freien) Ladungs- bzw. Stromdichten. Der Zusammenhang zwischen  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{D}$  bzw.  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{H}$  wird durch die folgenden Materialgleichungen hergestellt:

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P} \\ \mathbf{H} &= \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}\end{aligned}\quad (1.3)$$

wobei  $\mathbf{P}$  die Polarisation und  $\mathbf{M}$  die Magnetisierung des jeweiligen Materials ist.

## 1.1 Dielektrische Verschiebung und Polarisation

Die in den makroskopischen Maxwellgleichungen auftretende Größe  $\mathbf{D}$  wird dielektrische Verschiebung genannt. Die makroskopische Polarisation  $\mathbf{P}$  ist das auf das Volumen normierte Dipolmoment des Dielektrikums, das sich aus der Summe der mikroskopischen Dipolmomente  $\mathbf{p}$  der  $N$  im Volumen  $V$  befindlichen Moleküle zusammensetzt

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = \frac{N}{V} \langle \mathbf{p} \rangle . \quad (1.4)$$

Die vom elektrischen Feld abhängige Polarisation  $\mathbf{P}$  kann als Potenzreihe in  $\mathbf{E}$  angesetzt werden. Wenn die Wechselwirkung des Feldes mit den Molekülen im Medium klein gegen die thermische Energie ist, kann die Potenzreihe nach dem linearen Term abgebrochen werden

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \mathbf{E} . \quad (1.5)$$

Die im SI System erscheinende Konstante  $\epsilon_0$  heißt Influenzkonstante oder elektrische Feldkonstante. Die Größe  $\chi$  wird als dielektrische Suszeptibilität bezeichnet. Im allgemeinen Fall hat  $\chi$  tensoriellen Charakter, in isotropen Medien sind  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{E}$  jedoch parallel und  $\chi$  ist ein Skalar. Wird Gleichung (1.5) in die Materialgleichung für das elektrische Feld eingesetzt und  $\chi$  durch  $\epsilon-1$  ersetzt, so folgt:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \mathbf{E} . \quad (1.6)$$

Die Größe  $\epsilon$  wird dielektrische Permeabilität oder einfach Dielektrizitätskonstante genannt. Die makroskopische Polarisation wird durch verschiedene, intramolekulare Mechanismen verursacht. Die mikroskopischen Dipole können permanent oder induziert sein. Wenn die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte nicht zusammenfallen, sind die Dipolmomente stets ungleich Null, die makroskopische Polarisation entsteht durch die Orientierung dieser Dipole im Feld. Die induzierten Dipole verschwinden beim Abschalten des Feldes für jedes Molekül.

## 1.2 Induzierte Dipole

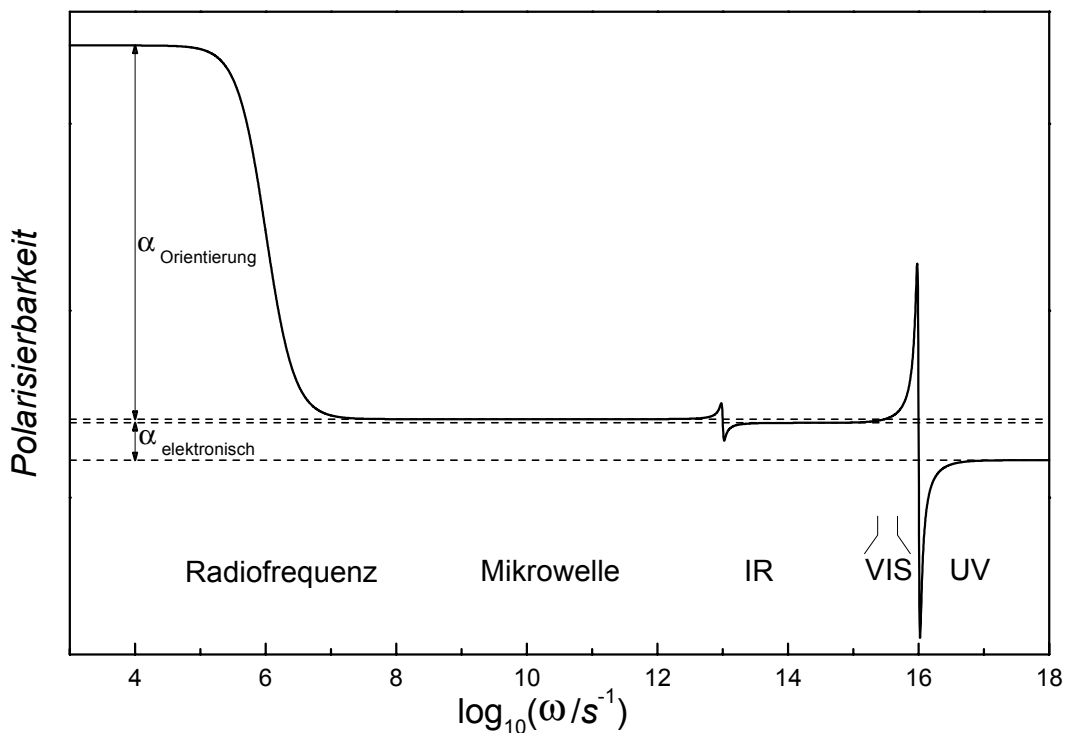
Induzierte Dipole entstehen durch die Verschiebung von Ladungsschwerpunkten gegeneinander. Ein Effekt, den jedes Material zeigt, ist die Elektronenpolarisation. Auch unpolare Moleküle können in einem elektrischen Feld durch die Verschiebung der Elektronen gegen das Kerngerüst ein Dipolmoment annehmen. Wegen der geringen Masse der Elektronen baut sich dieses Moment sehr schnell auf.

Die Verschiebung positiver und negativer Ionen gegeneinander bei Anlegen eines Feldes wird Ionenpolarisation genannt. Entsprechend der höheren Masse der Ionen ist diese langsamer als die Elektronenpolarisation.

Für nicht zu starke Felder ist der Betrag des induzierten Dipolmoments proportional zum lokalen Feld am Ort des Moleküls

$$\mathbf{p}_{ind} = \alpha \cdot \mathbf{E}_{lok} \quad (1.7)$$

Die Konstante  $\alpha$  ist die Polarisierbarkeit des Moleküls. Der elektronische Anteil der Polarisierbarkeit ist eine charakteristische Eigenschaft eines Moleküls, der ionische Anteil ist für die meisten Materialien vernachlässigbar klein.



**Abb. 1.1:** Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit. Die elektronische Polarisierbarkeit ist eine charakteristische Eigenschaft eines Moleküls, der ionische Beitrag zur Polarisierbarkeit (zwischen  $\alpha_{or}$  und  $\alpha_{el}$ ) ist für die meisten Materialien vernachlässigbar klein.

Das lokale Feld setzt sich aus der äußeren Feldstärke und dem Beitrag der Felder benachbarter Dipole zusammen. In idealen Gasen beeinflussen sich die Moleküle gegenseitig nicht, so daß das lokale Feld  $\mathbf{E}_{lok}$  gleich dem äußeren Feld  $\mathbf{E}$  ist. Die gesamte Verschiebungspolarisation eines Mols des betrachteten Dielektrikums ist dann gegeben durch:

$$\mathbf{P} = \frac{N_A \cdot \rho}{M} \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (1.8)$$

mit der Avogadrozahl  $N_A$ , der Dichte  $\rho$  und der Molekülmasse  $M$ .

In dichteren Medien erzeugen die Ladungsverteilungen benachbarter Moleküle Beiträge zum lokalen Feld. Diese Beiträge können als proportional zur Polarisierung angesetzt werden

$$\mathbf{E}_{lok} = \mathbf{E} + a \cdot \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} . \quad (1.9)$$

Die als Entelektrisierungsfaktor bezeichnete Konstante  $a$  ist von den internen Symmetrieeigenschaften des Probenmaterials abhängig. Für das Innere eines nicht zu großen kugelförmigen Hohlraumes wurde der Entelektrisierungsfaktor von Lorentz [LOR 80] zu  $a = 1/3$  berechnet. Zusammen mit Gl. (1.5) ergibt sich:

$$\mathbf{E}_{lok} = \mathbf{E} + \frac{1}{3} \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon + 2}{3} \mathbf{E} . \quad (1.10)$$

Für die induzierten Dipolmomente gilt dann entsprechend Gl. (1.7):

$$\mathbf{p}_{ind} = \frac{\mathbf{P}}{N} = \frac{\mathbf{P} \cdot M}{\rho \cdot N_A} = \alpha \left( \mathbf{E} + \frac{1}{3} \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \right) . \quad (1.11)$$

Mit Gl. (1.5) läßt sich das elektrische Feld eliminieren

$$\frac{\mathbf{P} \cdot M}{\rho \cdot N_A} = \alpha \left( \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0(\epsilon - 1)} + \frac{1}{3} \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \right) = \frac{\mathbf{P}(\epsilon + 2)}{3\epsilon_0(\epsilon - 1)} \alpha \quad (1.12)$$

und es folgt die Clausius-Mossotti-Gleichung [BOE 73],

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha = |\mathbf{p}_{mol}| , \quad (1.13)$$

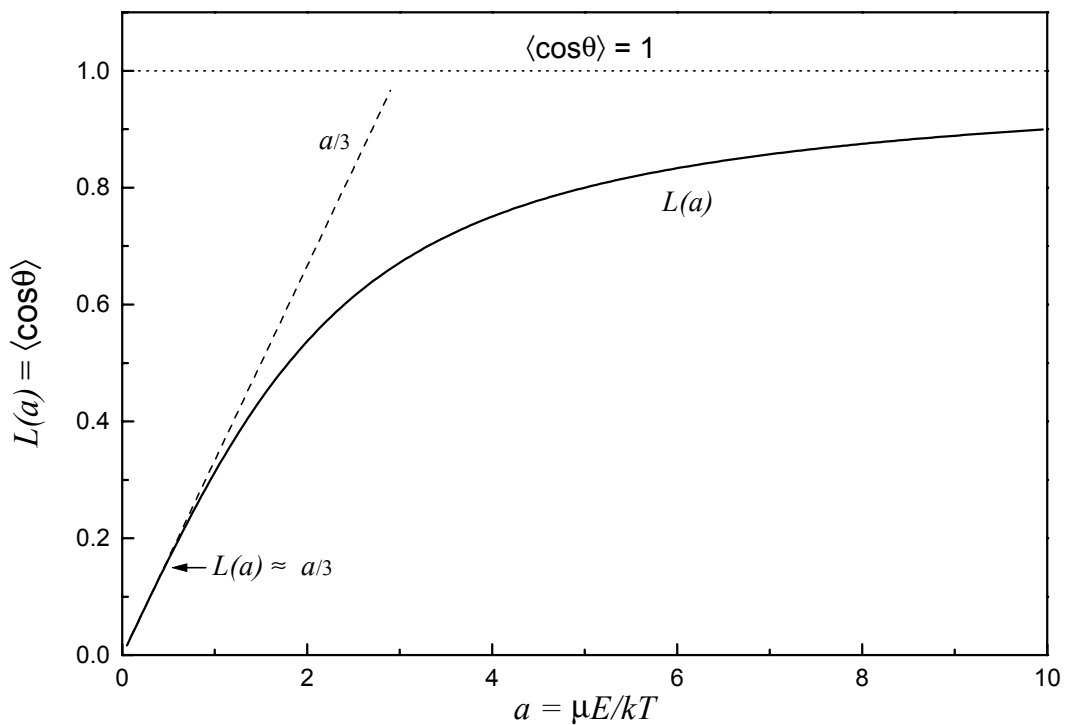
die die makroskopischen Meßgrößen  $\epsilon$ ,  $M$  und  $\rho$  mit der molekularen Größe  $\alpha$  verknüpft.

### 1.3 Permanente Dipole

Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  werden als polar und die aus ihnen aufgebauten Substanzen als Paraelektrika bezeichnet. Die permanenten Dipole sind bei experimentellen Feldstärken um mehrere Größenordnungen stärker als induzierte Dipole. Ohne äußeres Feld sind die permanenten Dipole in isotropen Materialien statistisch orientiert. Der Aufbau der makroskopischen Orientierungspolarisation erfolgt durch die Ausrichtung der Dipole im Feld. Damit ist meistens eine Rotationsbewegung des gesamten Moleküls verbunden und die permanenten Dipole folgen dem Feld vergleichsweise langsam. Während die Verschiebungspolarisation nicht oder nur wenig von der Temperatur abhängt und wegen der geringen Masse der Elektronen dem Feld bis zu hohen Frequenzen (UV) folgt,

zeigt die Orientierungspolarisation eine starke Temperatur- und Frequenzabhängigkeit. Das läßt sich durch die Konkurrenz zweier Prozesse erklären. Die elektrische Energie  $W_{or} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$  bewirkt eine Ausrichtung der Dipole parallel zum Feld, während die thermische Energie  $kT$  eine statistische Gleichverteilung anstrebt. Da die möglichen Orientierungszustände der Dipole im thermischen Gleichgewicht gemäß einer Boltzmann-Verteilung besetzt sind, läßt sich das Ensemblemittel unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen folgendermaßen berechnen:

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{\int_{4\pi} \boldsymbol{\mu} \cdot \exp\left(\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}}{kT}\right) d\Omega}{\int_{4\pi} \exp\left(\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}}{kT}\right) d\Omega} . \quad (1.14)$$



**Abb. 1.2:** Die Langevin-Funktion und ihre Näherung mit  $a/3$ .

Mit den Abkürzungen  $x = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} / kT = \mu E \cos \theta / kT$  und  $a = \mu E / kT$  kann Gl. (1.14) zur Langevin-Funktion [LAN 05] umgeschrieben werden

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^a x e^x dx}{\int_0^a e^x dx} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} := L(a) . \quad (1.15)$$

Die Langevin-Funktion  $L(a)$  startet mit der Steigung  $1/3$  und geht für  $a \gg 1$  asymptotisch gegen 1. Da bei Feldern der Größenordnung  $10^5 \text{ V/cm}$  die potentielle Energie des Dipols ( $|\mu| \approx 1D$ ) im Feld  $\mu \cdot \mathbf{E} \approx 10^{-24} \text{ J}$  klein gegen  $kT$  bei Raumtemperatur ( $kT \approx 5 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ) ist, genügt für übliche dielektrische Messungen die Berücksichtigung des ersten Gliedes der Potenzreihenentwicklung der Langevin-Funktion. Damit ergibt sich für das Ensemblemittel die einfache Beziehung

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{\mu^2}{3kT} \mathbf{E} = \alpha_{or} \mathbf{E} \quad , \quad (1.16)$$

mit der Orientierungspolarisierbarkeit  $\alpha_{or}$ .

Wird die Summe beider Polarisierbarkeitstypen  $\alpha = \alpha_{ind} + \alpha_{or}$  gebildet, so folgt aus der Clausius-Mossotti-Gleichung die Debye-Gleichung [DEB 12]

$$\frac{(\epsilon - 1) M}{(\epsilon + 2) \rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = |\mathbf{P}_{mol}| \quad . \quad (1.17)$$

Mit dieser Gleichung läßt sich die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion erklären und für Gase oder verdünnte Lösungen polarer Substanzen lassen sich die molekularen Dipolmomente experimentell bestimmen. Im Falle von unverdünnten polaren Flüssigkeiten ergeben sich jedoch Abweichungen aufgrund der Wechselwirkung der Dipole untereinander. Diese zu berücksichtigen, ist Gegenstand der Onsager'schen Reaktionsfeld-Theorie [ONS 36].

## 1.4 Das Reaktionsfeld

Nach Onsager besteht das lokale elektrische Feld  $\mathbf{E}_{lok}$  am Ort eines Dipols aus dem durch das äußere Feld  $\mathbf{E}$  im Inneren eines Hohlraums erzeugten, internen Feld  $\mathbf{G}$  und dem Reaktionsfeld  $\mathbf{R}$ . (Das Modell eines idealen Dipols im Mittelpunkt eines sphärischen Hohlraums wurde zuerst von Bell [BEL 31] eingeführt).  $\mathbf{G}$  enthält die Beiträge der benachbarten Dipole, die im Gegensatz zur Verschiebungspolarisation wegen der Stärke der Dipole nicht vernachlässigt werden dürfen, ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung des betrachteten Dipols mit seiner Umgebung und entspricht somit dem Lorentz'schen  $\mathbf{E}_{lok}$ . Der Einfluß des betrachteten Dipols auf seine Umgebung und die Rückwirkung dieser Beeinflussung auf das Feld am Ort des Dipols wird im Reaktionsfeld zusammengefaßt. Aus Symmetriegründen hat  $\mathbf{R}$  die gleiche Richtung wie der Dipol, und solange keine Sättigungseffekte auftreten, ist  $\mathbf{R}$  auch proportional zu  $\mu$

$$\mathbf{R} = f \boldsymbol{\mu} \quad . \quad (1.18)$$



Der Faktor  $f$  wird Reaktionsfeldfaktor genannt. Im Falle eines nichtsphärischen Hohlraums wird  $f$  zu einem Tensor. Um die beiden Felder  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{G}$  zu berechnen, muß die Laplacegleichung  $\nabla^2\phi = 0$  mit den entsprechenden Randbedingungen gelöst werden. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit läßt sich das Koordinatensystem in den Mittelpunkt und die z-Achse in Richtung des Dipols legen. Mit dieser axialen Symmetrie kann das Potential als Potenzreihe von Legendre-Polynomen ansetzen werden:

$$\phi(r, \vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n r^n + B_n r^{-(n+1)}) P_n(\cos \vartheta) . \quad (1.19)$$

Für das Reaktionsfeld eines Dipols in einem sphärischen Hohlraum mit Radius  $a$ , innerhalb eines Dielektrikums mit der Permeabilität  $\epsilon$ , gelten die folgenden Randbedingungen:

$$\begin{aligned} \phi^a \Big|_{r \rightarrow \infty} &= 0 & \text{(i)} , \\ \phi^a \Big|_{r=a} &= \phi^i \Big|_{r=a} & \text{(ii)} , \\ \epsilon \phi^a \Big|_{r=a} &= \phi^i \Big|_{r=a} & \text{(iii)} . \end{aligned} \quad (1.20)$$

Der Index  $i$  kennzeichnet dabei das Potential innerhalb, der Index  $a$  das Potential außerhalb des Hohlraums. Die einzige Quelle innerhalb des Hohlraums ist durch den permanenten Dipol  $\mu$  selbst gegeben. Das Potential eines idealen Dipols entlang der z-Achse ist gegeben durch

$$\phi = \frac{\mu}{r^2} \cos \vartheta . \quad (1.21)$$

Damit verschwinden alle Koeffizienten  $B_n^i$  bis auf  $B_1^i = \mu$ . Für das Potential im Außenbereich müssen wegen der Randbedingung (i) und der linearen Unabhängigkeit der Legendrepolynome, alle Koeffizienten  $A_n^a$  verschwinden. Für die Potentiale ergeben sich die beiden Gleichungen

$$\phi^i = \sum_{n=0}^{\infty} A_n^i r^n P_n(\cos \vartheta) + \frac{\mu}{r^2} \cos \vartheta , \quad (1.22)$$

$$\phi^a = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n^a}{r^{n+1}} P_n(\cos \vartheta) . \quad (1.23)$$

Mit den Randbedingungen (ii) und (iii) folgen für alle  $n \neq 1$  die Gleichungen:

$$\frac{B_n^a}{r^{n+1}} = A_n^i a^n , \quad (1.24)$$

$$-\epsilon(n+1) \frac{B_n^a}{a^{n+2}} = n A_n^i a^{n-1} , \quad (1.25)$$

die sich für  $n \neq 1$  nur erfüllen lassen, wenn:

$$B_n^a = A_n^i = 0 \quad . \quad (1.26)$$

Für  $n = 1$  ist dann

$$\frac{B_1^a}{a^2} = A_1^i a + \frac{\mu}{a^2} \quad , \quad (1.27)$$

$$-2 \frac{B_1^a}{a^3} = A_1^i - 2 \frac{\mu}{a^3} \quad , \quad (1.28)$$

woraus folgt:

$$B_1^a = \frac{3}{2\varepsilon + 1} \mu \quad , \quad (1.29)$$

$$A_1^i = -\frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu}{a^3} \quad . \quad (1.30)$$

Eingesetzt in die Gleichungen für die Potentiale Gl. (1.22) und (1.23) ergibt sich:

$$\phi^i = \frac{\mu}{r^2} \cos \vartheta - \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu}{a^3} r \cos \vartheta \quad , \quad (1.31)$$

$$\phi^a = \frac{3}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu}{r^2} \cos \vartheta \quad . \quad (1.32)$$

Werden nur die Anteile der Potentiale die zu der scheinbaren Oberflächenladung auf der Oberfläche des Hohlraums gehören betrachtet, so ist zu erkennen, daß diese zu einem Dipolmoment

$$\mathbf{m} = -\frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \mu \quad (1.33)$$

gehören. Entsprechend Gl. (1.31) ist das Feld im Hohlraum eine Superposition eines Dipolfeldes im Vakuum und dem homogenen Feld  $\mathbf{R}$ , gegeben durch

$$\mathbf{R} = \frac{1}{a^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \mu \quad . \quad (1.34)$$

Damit ergibt sich der Reaktionsfeldfaktor aus Gl. (1.18) zu

$$f = \frac{1}{a^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \quad . \quad (1.35)$$

Formal läßt sich das Feld im Dielektrikum beschreiben als das Feld eines virtuellen Dipols  $\mu^*$  im Mittelpunkt eines Hohlraums:

$$\boldsymbol{\mu}^* = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} \boldsymbol{\mu} \quad (1.36)$$

Das interne Feld  $\mathbf{G}$  läßt sich analog mit dem Potentialansatz von Gl. (1.19) und entsprechenden Randbedingungen lösen [STR 41]:

$$\phi = E r \cos \vartheta + \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+2} E r \cos \vartheta = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} E r \cos \vartheta \quad (1.37)$$

Für das interne Feld folgt

$$\mathbf{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} \mathbf{E} \quad (1.38)$$

Das lokale Feld ergibt sich damit zu

$$\mathbf{E}_{lok} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} \mathbf{E} + \frac{1}{a^3} \cdot \frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} \boldsymbol{\mu} \quad (1.39)$$

Die obigen Berechnungen wurden für einen nicht polarisierbaren Dipol durchgeführt. Moleküle mit einem permanentem Dipol werden wegen der Stärke des Reaktionsfeldes zusätzlich polarisiert. Das Gesamtdipolmoment eines Moleküls ist somit gegeben durch

$$\mathbf{m} = \boldsymbol{\mu} + \alpha \mathbf{E}_{lok} \quad (1.40)$$

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  wird unter Nichtberücksichtigung permanenter Dipole (für hohe Frequenzen) durch die Clausius-Mossotti-Gleichung (1.13) beschrieben. Indem für  $\varepsilon$  der Wert bei optischen Frequenzen  $\varepsilon_\infty = n^2$  eingesetzt wird, zu dem permanente Dipole wegen ihrer Trägheit nicht beitragen, ergibt sich die Beziehung

$$\mathbf{m} = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \cdot \frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon + \varepsilon_\infty} \boldsymbol{\mu} \quad (1.41)$$

Durch Anwendung der Debye'schen Ableitungen auf diesen Dipol  $\mathbf{m}$  und das lokale Feld von Gl. (1.39) ergibt sich die Onsager-Gleichung:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{N} \varepsilon_0 \cdot \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2} \quad (1.42)$$

Die Onsager-Gleichung gestattet die Berechnung der Dipolmomente aus der Kenntnis von  $\varepsilon$  (bei kleinen Frequenzen gemessen) und  $\varepsilon_\infty$ .

## 1.5 Korrelation zwischen benachbarten Dipolen

In den bisherigen Ableitungen wurde die direkte Wechselwirkung zwischen Molekülen vernachlässigt. Nach der Debye-Theorie ist die Winkelverteilung der Dipole ohne äußeres

elektrisches Feld völlig isotrop. Die Onsager-Theorie beinhaltet die Veränderung des Dipolmoments polarer Moleküle durch ihre Umgebung. Die Korrelation zwischen einem Molekül und seinen Nachbarn ist der Ausgangspunkt eines Ansatzes von Kirkwood [KIR 39]. In einem sphärischen Hohlraum befindet sich jetzt eine Gruppe von Molekülen zwischen denen eine kurzreichweitige Wechselwirkung, z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder Wasserstoffbrückenbindung, besteht. Das Gesamtdipolmoment der Gruppe wird wie bei Debye behandelt.

Eine Erweiterung durch Fröhlich [FRO 58] bezieht auch das Reaktionsfeld der Gruppe mit ein. Die resultierende Kirkwood-Fröhlich-Gleichung ist bis auf einen Korrelationsfaktor  $g$  identisch mit der Onsager-Gleichung (1.42)

$$g\mu^2 = \frac{9kT \epsilon_0 (\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{N \epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2} . \quad (1.43)$$

Darin ist der Kirkwood-Korrelationsfaktor  $g$  gegeben durch:

$$g = 1 + z(\cos \gamma) , \quad (1.44)$$

mit der Koordinationszahl  $z$  und dem Winkel  $\gamma$  des betrachteten Dipols zur Orientierung eines Nachbarn. Haben benachbarte Moleküle die Tendenz ihre Dipolmomente parallel auszurichten, so wird  $\langle \cos \gamma \rangle$  positiv und  $g$  wird größer als 1. Im antiparallelen Fall wird  $g$  folglich kleiner als 1 werden. Experimentell bestimmte Werte für  $g$  liegen im Bereich zwischen 0.1 und 10, wobei die Werte für jede Substanz auch temperaturabhängig sein können. Ist der Korrelationsfaktor bekannt, so läßt sich mit der Kirkwood-Fröhlich-Gleichung aus einer Messung der Dielektrizitätskonstanten das Gesamtdipolmoment der Orientierungspolarisation bestimmen.

## 1.6 Guggenheim-Smith-Gleichung

Mit der Debye-Gleichung Gl. (1.17) lassen sich die Dipolmomente polarer Moleküle in der Gasphase experimentell bestimmen. Auch in einer verdünnten Lösung einer polaren Substanz in einem unpolaren Lösungsmittel können die Wechselwirkungen der Dipole untereinander vernachlässigt werden [RIA 92].

In einer Lösung mit  $n_1$  Lösungsmittelmolekülen und  $n_2$  gelösten Molekülen mit zugehörigem Molekulargewicht  $M_1$  bzw.  $M_2$  wird Gl. (1.17) zu

$$\frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} , \quad (1.45)$$

wobei das mittlere Molekulargewicht  $M$  der Lösung berücksichtigt wurde:

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 , \quad (1.46)$$

mit den Molenbrüchen des Lösungsmittels bzw. der gelösten Substanz

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{und} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad . \quad (1.47)$$

Für sehr verdünnte Lösungen ( $x_2 \rightarrow 0$ ) lassen sich die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen vernachlässigen und  $\alpha$  in Gl. (1.45) kann dargestellt werden als Mittelwert der Polarisierbarkeiten der Lösung  $\alpha_1$  und der gelösten Substanz  $\alpha_2$ :

$$\alpha = x_1 \alpha_1 + x_2 \alpha_2 \quad . \quad (1.48)$$

Einsetzen von Gl. (1.48) in Gl. (1.45) und Anwendung der Debye-Gleichung auf die Polarisation des Lösungsmittels liefert

$$\frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha_2 x_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 (\epsilon_1 - 1) M_1}{(\epsilon_1 - 1) \rho_1} \quad . \quad (1.49)$$

Das Molvolumen einer Komponente  $i$  in der Lösung ist gegeben durch

$$V_i = M_i / \rho_i = M_i v_i \quad (1.50)$$

und das Molvolumen der Lösung läßt sich ausdrücken durch

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad . \quad (1.51)$$

Gl. (1.49) kann damit folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} V_1 x_1 + \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left( \alpha_{ion2} + \alpha_{el2} + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) x_2 \quad . \quad (1.52)$$

Für hohe Frequenzen wird unter Berücksichtigung der Maxwellbeziehung  $\epsilon_\infty = n^2$  die folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} V_1 x_1 + \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha_{el2} x_2 \quad . \quad (1.53)$$

Für die weitere Herleitung wird eine fiktive ionische Polarisierbarkeit  $\alpha'_{ion2}$  für die gelöste Substanz durch folgende Gleichung definiert:

$$\alpha'_{ion2} = \alpha_{ion1} (V_2 / V_1) \quad , \quad (1.54)$$

wobei  $\alpha_{ion1}$  die ionische Polarisierbarkeit des Lösungsmittels und  $V_2$  und  $V_1$  die Molvolumina von gelöster Substanz bzw. Lösungsmittel sind. Da nichtpolare Lösungsmittel keine Orientierungspolarisierbarkeit zeigen, ergibt die Anwendung der Debye-Gleichung auf das Lösungsmittel

$$\frac{N_A}{3\epsilon_0} (\alpha_{ion1} + \alpha_{el1}) = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_1}{\rho_1} \quad (1.55)$$

und

$$\frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha_{el1} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{M_1}{\rho_1} . \quad (1.56)$$

Aus Gl. (1.54), (1.55) und (1.56) folgt für die fiktive ionische Polarisierbarkeit:

$$\frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha'_{ion2} = \left( \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) v_2 . \quad (1.57)$$

Durch Einsetzen von Gl. (1.57) in die Differenz aus Gl. (1.52) und Gl. (1.53) wird die folgende Beziehung erhalten:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \left( \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) + \frac{N_A \rho}{3\epsilon_0 M_2} \left( \alpha_{ion2} - \alpha'_{ion2} + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) w_2 , \quad (1.58)$$

wobei die Gleichung  $x_i = w_i (M/M_i)$  benutzt wurde.

Die Ableitung der Gleichung (1.58) nach  $w_2$  im Limes  $w_2 \rightarrow 0$  liefert schließlich die nach Guggenheim [GUG 49] und Smith [SMI 50] benannte Gleichung:

$$\frac{N_A}{3\epsilon_0} \left( \alpha_{ion2} - \alpha'_{ion2} + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) = 3M_2 v_1 \left( \frac{1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial w_2} - \frac{1}{(n_1^2 + 2)^2} \frac{\partial n^2}{\partial w_2} \right) . \quad (1.59)$$

Die einzige unbekannte Größe in Gl. (1.59) ist die ionische Polarisierbarkeit. Gewöhnlich beträgt die ionische Polarisation etwa ein zehntel oder weniger der elektronischen Polarisation. In polaren Substanzen ist auch der Beitrag der elektronischen Polarisation viel kleiner als der Beitrag der Orientierungspolarisation. Die ionische Polarisation ist daher im Vergleich zu der Orientierungspolarisation vernachlässigbar. Aus diesem Grund wird angenommen, daß  $P'_{ion2} = P_{ion2}$ , was bedeutet, daß das Verhältnis der ionischen Polarisation von Lösungsmittel und gelöster Substanz gleich dem Verhältnis ihrer Molvolumina ist. Gl. (1.59) kann daher in eine etwas nützlichere Form gebracht werden, die es erlaubt, die Dipolmomente der gelösten Substanz aus experimentellen Daten einfach zu berechnen

$$\mu^2 = \frac{27\epsilon_0 kT}{N_A (\epsilon_1 + 2)^2} M_2 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial w_2} - \frac{\partial n^2}{\partial w_2} \right) . \quad (1.60)$$

Dabei wurde noch die Näherung  $n^2 \approx \epsilon_1$  gemacht und die Ableitungen sind im Limes  $w_2 \rightarrow 0$  durchzuführen.

## 1.7 Hyperpolarisierbarkeit

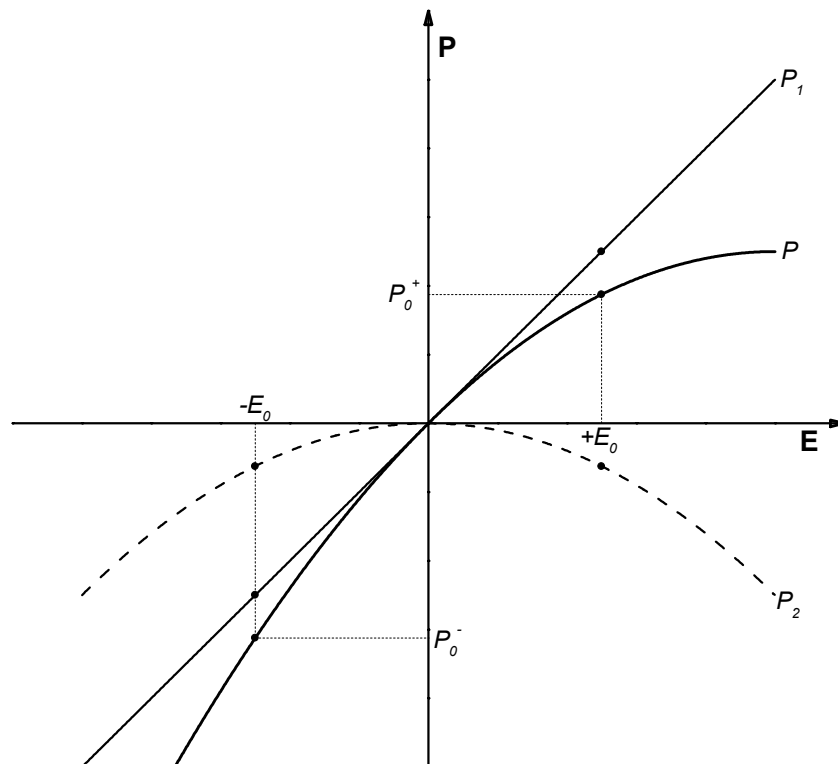
Die Wechselwirkung elektrischer Felder mit Materie wurde in Gl. (1.5) und Gl. (1.7) in erster Näherung durch eine lineare Beziehung zwischen dem elektrischen Feld und der in-

duzierten Polarisation bzw. auf molekularer Ebene zwischen dem Feld und dem induzierten Dipolmoment beschrieben. Für hohe elektrische Felder ist diese lineare Näherung nicht mehr gültig und wird durch eine Entwicklung nach den Potenzen des Feldes ersetzt

$$P_i^{(ind)} = \epsilon_0 \left( \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right), \quad (1.61)$$

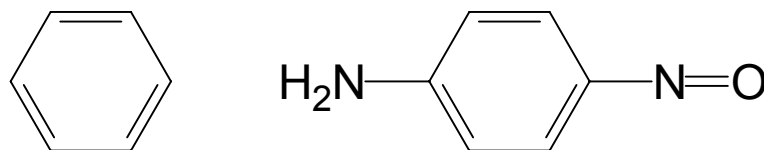
$$\mu_i^{(ind)} = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (1.62)$$

Die Koeffizienten zweiter, dritter und höherer Ordnung in Gl. (1.62) werden als Hyperpolarisierbarkeiten bezeichnet.



**Abb. 1.3:** Lineare ( $P_1$ ), quadratische ( $P_2$ ) und typische nichtlineare Antwort der Polarisation  $P$  auf ein elektrisches Feld.

Da es sich bei den geraden Polarisierbarkeits- bzw. Suszeptibilitätskoeffizienten um Tensoren gerader und bei allen ungeraden Koeffizienten um Tensoren ungerader Stufe handelt, folgt daraus, daß bei Zentrosymmetrie keine Polarisierbarkeiten und Suszeptibilitäten gerader Ordnung existieren.

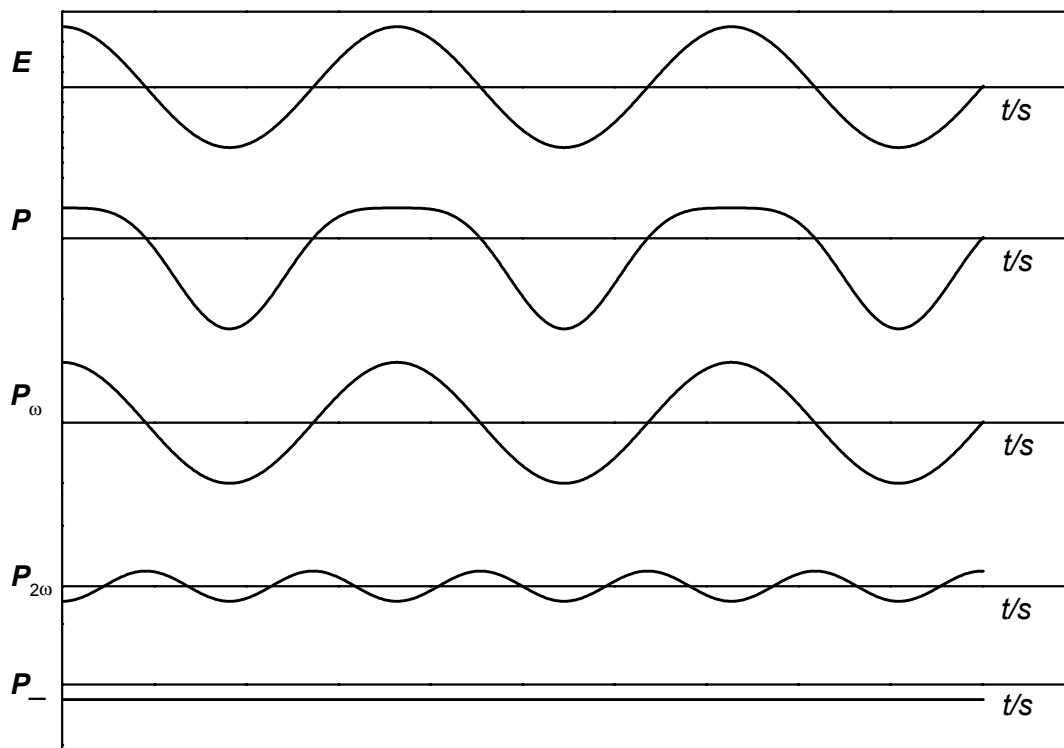


**Abb. 1.4:** Symmetrisches Molekül Benzol mit  $\beta = 0$  und asymmetrisches Molekül Nitroanilin mit nichtverschwindender Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ .

Moleküle, deren nichtlinear optische Eigenschaften auf der ersten Hyperpolarisierbarkeit beruhen, besitzen daher keine zentrosymmetrische Ladungsverteilung.

Damit es auch auf makroskopischer Ebene zu einem Beitrag der höheren Suszeptibilitäten zur Polarisierung kommt, müssen die Moleküle orientiert sein, da sich sonst die molekularen Hyperpolarisierbarkeiten gegenseitig auslöschen würden.

Die elektrischen Feldstärken, die nötig sind, um nennenswerte nichtlineare Beiträge zur Polarisierung zu erhalten, lassen sich meist erst durch den Einsatz von Lasern erzielen. Dort liegt auch ein Haupteinsatzgebiet optisch nichtlinearer Materialien, die Frequenzvervielfachung.



**Abb. 1.5:** Anregendes harmonisches Feld  $E$  und nichtsymmetrische Polarisierung  $P$  in einem quadratisch nichtlinearen Medium mit  $\chi_2 < 0$ , sowie die Fourier-Komponenten der Polarisierung  $P_\omega$ ,  $P_{2\omega}$  und Gleichterm  $P_-$ .

Die von der Primärwelle angeregten Dipole erzeugen in einem quadratisch nichtlinearen Medium elektromagnetische Strahlung der Frequenz  $2\omega$ , die dann in der austretenden Strahlung zusammen mit der im allgemeinen wesentlich stärkeren Strahlung aus der linearen Wechselwirkung mit der Grundfrequenz  $\omega$  enthalten ist.



## 2. Dynamik

Während bei den bisher betrachteten, zeitunabhängigen elektrischen Feldern die Polarisati-  
on im Gleichgewicht mit dem Feld ist, ist das für zeitabhängige Felder nicht mehr der Fall.  
Im Folgenden wird eine allgemeine, phänomenologische Theorie über das Verhalten von  
linearen und isotropen Dielektrika in zeitabhängigen elektrischen Feldern betrachtet. Für  
ein lineares Dielektrikum gilt das Superpositionsprinzip, d. h. die Polarisation zu einer Zeit  
 $t_0$ , die durch ein zeitabhängiges elektrisches Feld hervorgerufen wird, das als Summe  
 $\mathbf{E}(t) + \mathbf{E}'(t)$  geschrieben werden kann, ist gegeben durch die Summe der Polarisierungen  
 $\mathbf{P}(t_0)$  und  $\mathbf{P}'(t_0)$ , hervorgerufen durch die einzelnen Felder  $\mathbf{E}(t)$  und  $\mathbf{E}'(t)$ .

### 2.1 Lineare Antwort

Im allgemeinen Fall eines linearen passiven Systems stellt die Meßgröße  $x(t)$  die „lineare  
Antwort“ auf eine kleine äußere Störung  $F(t)$  dar [JAE 78]. Im mathematischen Sinne defi-  
niert die lineare Antwort eine lineare Abbildung einer Funktion  $F(t)$  auf eine Funktion  $x(t)$ .  
Deshalb läßt sich die Beziehung zwischen  $x(t)$  und  $F(t)$  in Gestalt einer Integraltransforma-  
tion mit einem Integralkern  $\bar{G}(t, t')$  darstellen

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{G}(t, t') F(t') dt' \quad . \quad (2.1)$$

$\bar{G}(t, t')$  charakterisiert darin das System. Aufgrund der zeitlichen Translationsinvarianz des  
Systems folgt, daß die Funktion  $\bar{G}(t, t')$  nur von der Zeitdifferenz abhängen kann

$$\bar{G}(t, t') = G(t - t') \quad . \quad (2.2)$$

Aus Gl. (2.1) wird mittels Fourier-Transformation der zeitabhängigen Störung und der da-  
zugehörigen Antwort eine einfache, lineare Beziehung zwischen Störung und Antwort in  
der Frequenzdomäne erhalten

$$x(\omega) = \chi(\omega) F(\omega) \quad . \quad (2.3)$$

Der hier auftretende Proportionalitätsfaktor

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.4)$$

zwischen Störung und Antwort wird als verallgemeinerte Suszeptibilität bezeichnet und ist im allgemeinen Fall komplex. Prinzipiell existieren zwei Arten von Suszeptibilitäten, abhängig von der Art der Störung. Eine verallgemeinerte Kraft  $F$  kann wie in Gl. (2.1) und (2.3) Störung sein mit einer verallgemeinerten Verschiebung oder Deformation  $x$  als Antwort, aber auch die Umkehrung ist möglich. Im Falle einer Störung durch eine verallgemeinerte Kraft wird die Suszeptibilität als verallgemeinerte Nachgiebigkeit  $j$  bezeichnet, während im Falle einer verallgemeinerten Deformation als Störung von verallgemeinerten Moduln  $g$  gesprochen wird. Aus Gl. (2.3) folgt sofort, daß die beiden Suszeptibilitäten durch die komplexe Beziehung

$$\chi(\omega) \frac{1}{\chi(\omega)} \equiv j^*(\omega) g^*(\omega) = 1 \quad (2.5)$$

miteinander verknüpft sind. In der dielektrischen Spektroskopie kann die Störung durch das elektrische Feld (verallgem. Kraft) oder die dielektrische Verschiebung (verallgem. Deformation) hervorgerufen werden. Die zugehörigen Suszeptibilitäten sind die dielektrische Funktion  $\epsilon$  bzw. der dielektrische Modul  $M$ .

Unter der Annahme, daß das elektrische Feld zu allen Zeiten  $t' \leq t$  zur Polarisation zur Zeit  $t$  beiträgt, läßt sich die elektrostatische Grundgleichung (1.6) für zeitlich veränderliche Felder und isotrope, homogene Materie erweitern zu:

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty \cdot \mathbf{E}(t) + \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} G(t-t') \mathbf{E}(t') dt' \quad (2.6)$$

Dabei wird wie im statischen Fall angenommen, daß die Felder hinreichend schwach sind, so daß höhere Potenzen von  $\mathbf{E}$  vernachlässigt werden können. Aus Kausalitätsgründen muß für die Funktion der linearen Antwort

$$G(t) = 0 \quad \text{für } t < 0 \quad (2.7)$$

gelten. Die dem Feld sehr schnell folgende Verschiebungspolarisation

$$\mathbf{P}_{el}(t) = (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 \mathbf{E}(t) \quad (2.8)$$

liegt außerhalb dem der dielektrischen Spektroskopie zugänglichen Bereich und wird in Gl. (2.6) als instantan angenommen. Die wichtigste Größe der dielektrischen Spektroskopie in der Frequenzdomäne ist die komplexe frequenzabhängige dielektrische Funktion

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.9)$$

Der Übergang von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne wird durch eine Fourier- bzw. (komplexe) Laplace-Transformation erreicht. Aus Gleichung (2.6) ergibt sich

$$\mathbf{D}^*(\omega) = \epsilon^*(\omega) \cdot \epsilon_0 \mathbf{E}^*(\omega) \quad (2.10)$$

mit

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_{-\infty}^{+\infty} G(t') e^{i\omega t'} dt' . \quad (2.11)$$

Aus thermodynamischen Überlegungen folgt, daß der Imaginärteil von  $\varepsilon^*(\omega)$  die dissipierte Energie bestimmt. Die Gesamtenergie eines Dielektrikums im elektrischen Feld bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen ist gegeben durch

$$dU = dQ + \varepsilon_0 \mathbf{E} d\mathbf{D} = 0 . \quad (2.12)$$

Die Gesamtwärmeabgabe berechnet sich somit zu:

$$\int dQ = -\varepsilon_0 \int \mathbf{E} d\mathbf{D} = -\varepsilon_0 \int \mathbf{E}(t) \frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} dt . \quad (2.13)$$

Wird in Gl. (2.13)  $\mathbf{E}(t) = E_0 \sin(\omega t)$  und  $\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 |\varepsilon(\omega)| E_0 \sin(\omega t + \delta)$  eingesetzt und über eine Schwingungsperiode integriert, so folgt:

$$\int dQ = \omega \varepsilon_0 |\varepsilon(\omega)| \sin \delta \cdot \frac{E_0^2}{2} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \cdot \frac{E_0^2}{2} . \quad (2.14)$$

Die Wärmeabgabe ist also proportional zum Imaginärteil der frequenzabhängigen dielektrischen Permeabilität  $\varepsilon''(\omega)$ , während die reversibel gespeicherte, also wieder an das Feld abgegebene Energie sich entsprechend proportional zum Realteil der dielektrischen Funktion ergibt. In diesem Zusammenhang ist auch die Bezeichnungen Verlustmodul für  $\varepsilon''(\omega)$  und Speichermodul für  $\varepsilon'(\omega)$  zu verstehen.

Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion Gl. (2.9) sind durch die Kramers-Kronig-Relationen [KRO 27] miteinander verknüpft

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' , \quad (2.15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' . \quad (2.16)$$

Die komplette Information über das System ist somit theoretisch sowohl im Real- als auch im Imaginärteil enthalten. Die Kramers-Kronig-Relationen sind eine direkte Folge des Kausalitätsprinzips und gelten deshalb für beliebige Suszeptibilitäten  $\chi^*(\omega)$ . Insbesondere stellen sie eine notwendige Bedingung an jede Modellfunktion  $\varepsilon^*(\omega)$  bzw.  $M^*(\omega)$  dar.

## 2.2 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Die Theorie der linearen Antwort verknüpft die lineare Antwort des Systems auf eine äußere Störung mit den zeitlichen Korrelationen der Fluktuationen des ungestörten Systems. Die Korrelationsfunktion für die zeitliche Korrelation der Gesamtpolarisation eines statistischen Ensembles mikroskopischer Dipole ist gegeben durch

$$S(t) = \langle P(t)P(0) \rangle_0 . \quad (2.17)$$

Diese Funktion charakterisiert die Gleichgewichtsfluktuationen der Polarisation und damit auch die gesamte Dynamik des Systems. Nach der Onsager'schen Regressionsannahme [JAE 78] sind die Fluktuationen eines Systems eindeutig durch das lineare Verhalten gegenüber äußeren Störungen bestimmt. Damit wäre die Dynamik des Systems eindeutig durch makroskopische Parameter bestimmt und nicht zusätzlich abhängig von den Details molekularer Eigenschaften. Eine Bestätigung dieser Annahme liefert das im Rahmen der Quantenstatistik beweisbare Fluktuations-Dissipations-Theorem. Die Aussage dieses Theorems ist, daß die Dissipation (mittlere Energieabsorption pro Zeit) eines linearen Systems durch die zeitliche Korrelation seiner Gleichgewichtsfluktuationen bestimmt ist und umgekehrt [JAE 78]. Für die in Gl. (2.17) eingeführte mikroskopische Korrelationsfunktion liefert das Fluktuations-Dissipations-Theorem eine Verknüpfung mit der makroskopischen dielektrischen Permeabilität:

$$\tilde{S}(\omega) = 2\hbar\epsilon''(\omega) \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) , \quad (2.18)$$

mit

$$\tilde{S}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t) e^{i\omega t} dt . \quad (2.19)$$

Die klassische Näherung des Theorems folgt für den Grenzfall  $\hbar\omega \ll k_B T$ , wenn die Schwankungen im Zeitmaßstab der thermischen Atombewegung langsam ablaufen (Bei Zimmertemperatur gilt:  $kT/h = 6 \cdot 10^{12}$  Hz). Es ergibt sich:

$$\tilde{S}(\omega) = \frac{2kT}{\omega} \epsilon''(\omega) . \quad (2.20)$$

Für ein statistisches Ensemble von Dipolen spielt es keine Rolle, ob Störungen durch ein äußeres Feld oder durch Gleichgewichtsfluktuationen hervorgerufen werden. Die Gleichgewichtsdynamik eines Systems läßt sich somit vollständig durch eine Messung der linearen Antwort bestimmen.

## 2.3 Dielektrische Relaxation und Retardation

Die zur makroskopischen Polarisation proportionale dielektrische Antwortfunktion hängt von der Art der äußeren Störung ab. Dabei kann die Störung sowohl durch das elektrische Feld, als auch durch die dielektrische Verschiebung gegeben sein.

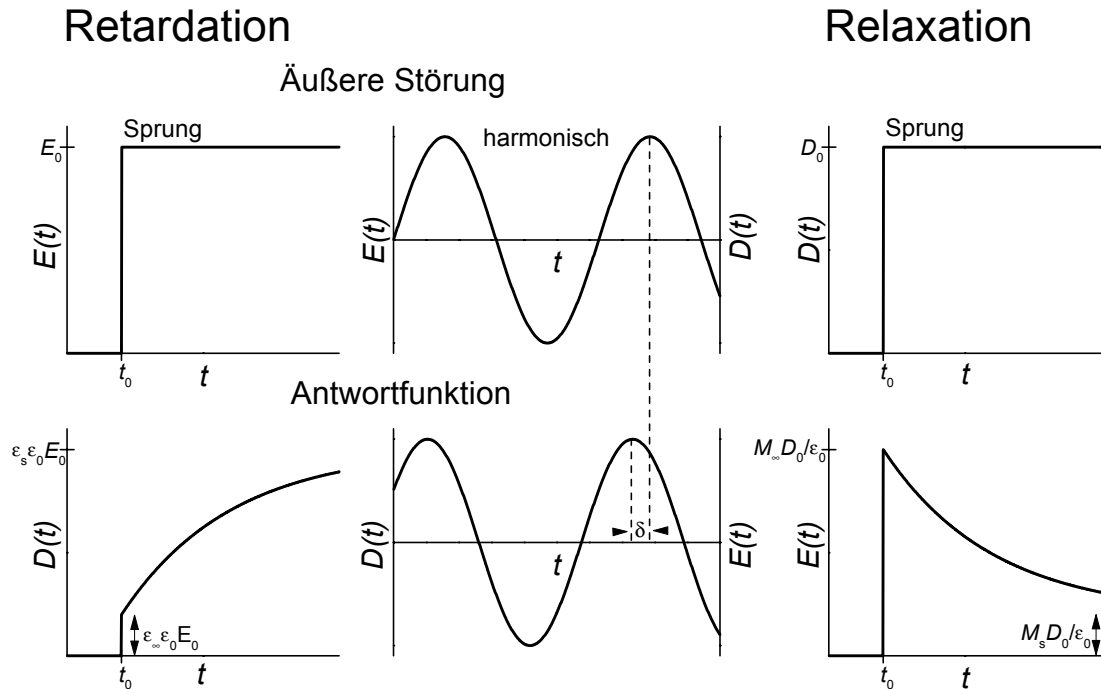


Abb. 2.1: Dielektrische Antwortfunktionen für verschiedene äußere Störungen.

Für die physikalische Interpretation der linearen Antwort auf eine äußere Störung ist es notwendig, geeignete Modelle für die sich aus der linearen Antwort ergebenden Funktionen  $\epsilon(t)$ ,  $M(t)$  in der Zeitdomäne, bzw.  $\epsilon^*(\omega)$ ,  $M^*(\omega)$  in der Frequenzdomäne zu finden.

### 2.3.1 Das Modell einer einzelnen Relaxationszeit

Die Orientierungspolarisation  $\mathbf{P}_{or}$  hängt mit der Ausrichtung von Dipolen im Feld zusammen, wobei die permanenten Dipole starr mit der Geometrie des Moleküls verbunden sind. Somit ist die Zeitdauer zur vollständigen Entwicklung von  $\mathbf{P}_{or}$  gekoppelt an die rotatorische Beweglichkeit der Moleküle. Dies wiederum ist eine Größe, die eng mit der Viskosität  $\eta$  der Substanz verbunden ist. Der einfachste Ansatz zur Beschreibung einer zeitlichen Gesetzmäßigkeit für  $\mathbf{P}_{or}(t)$  liefert die Vorstellung, daß nach Einschalten eines Feldes,  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0$  für  $t > 0$ , die Änderung  $d\mathbf{P}_{or}/dt$  linear von  $\mathbf{P}_{or}(t)$  abhängt:

$$\frac{d\mathbf{P}_{or}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} \mathbf{P}_{or}(t) . \quad (2.21)$$

Die Lösung von Gl. (2.21) ist gegeben durch die Exponentialfunktion  $\mathbf{P}_{or}(t) = c \cdot \exp(-t/\tau)$ . Die gesamte zeitabhängige Polarisation ergibt sich aus  $\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_{el} + \mathbf{P}_{or}(t)$ , wobei die Randbedingungen  $\mathbf{P}(0) = \mathbf{P}_{el}$  und  $\mathbf{P}(\infty) = \mathbf{P}_{el} + \mathbf{P}_{or}$  zu erfüllen sind. Das Resultat für diesen einfachen Fall, der als Debye-Relaxation bekannt ist, lautet wegen  $\mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ :

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{D}(t) - \epsilon_0 \mathbf{E}_0 = \mathbf{P}_{el} + \mathbf{P}_{or} \cdot (1 - e^{-t/\tau}) . \quad (2.22)$$

Die Annahme von Gl. (2.21) läßt sich auch allgemein auf die Funktion der linearen Antwort anwenden. Die Differentiation von Gl. (2.6) nach der Zeit führt mit diesem Ansatz auf eine einfache Differentialgleichung [MCC 91]:

$$\tau \frac{d\mathbf{D}(t)}{dt} + \mathbf{D}(t) = \tau \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{d\mathbf{E}(t)}{dt} + \epsilon_0 \epsilon_s \mathbf{E}(t) . \quad (2.23)$$

Dabei wurden die Randbedingungen für die Polarisation ersetzt durch die Grenzfälle der dielektrischen Funktion mit  $\epsilon_\infty = 1 + \mathbf{P}_{el}/\epsilon_0 \mathbf{E}_0$  und  $\epsilon_s = \epsilon_\infty + \mathbf{P}_{or}/\epsilon_0 \mathbf{E}_0$ . Anhand der obigen Gleichung lassen sich verschiedene Spezialfälle einer einzelnen Relaxationszeit studieren. In einem idealen Plattenkondensator haben alle vektoriellen Größen dieselbe Richtung, so daß im Folgenden nur noch deren Absolutbeträge verwendet werden.

### 2.3.1.1 Debye'scher Relaxator in der Zeitdomäne

Im Retardationsfall wird die Annäherung der Probe im Kondensator an das Gleichgewicht unter der Bedingung eines konstanten, d.h. polarisationsinvarianten elektrischen Feldes (Spannung) betrachtet. Einsetzen von

$$E(t) = E_0 \quad \text{und} \quad \frac{dE(t)}{dt} = 0 \quad (2.24)$$

in die Gl. (2.23) liefert als Lösung

$$D(t) = \epsilon_0 E_0 \left[ \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) (1 - e^{-t/\tau_\epsilon}) \right] . \quad (2.25)$$

Der Index von  $\tau$  charakterisiert die Bedingung unter der die Messung stattfindet, denn genauso gut läßt sich auch der Fall der konstanten dielektrischen Verschiebung (wahre Ladung) betrachten:

$$D(t) = D_0 \quad \text{und} \quad \frac{dD(t)}{dt} = 0 , \quad (2.26)$$

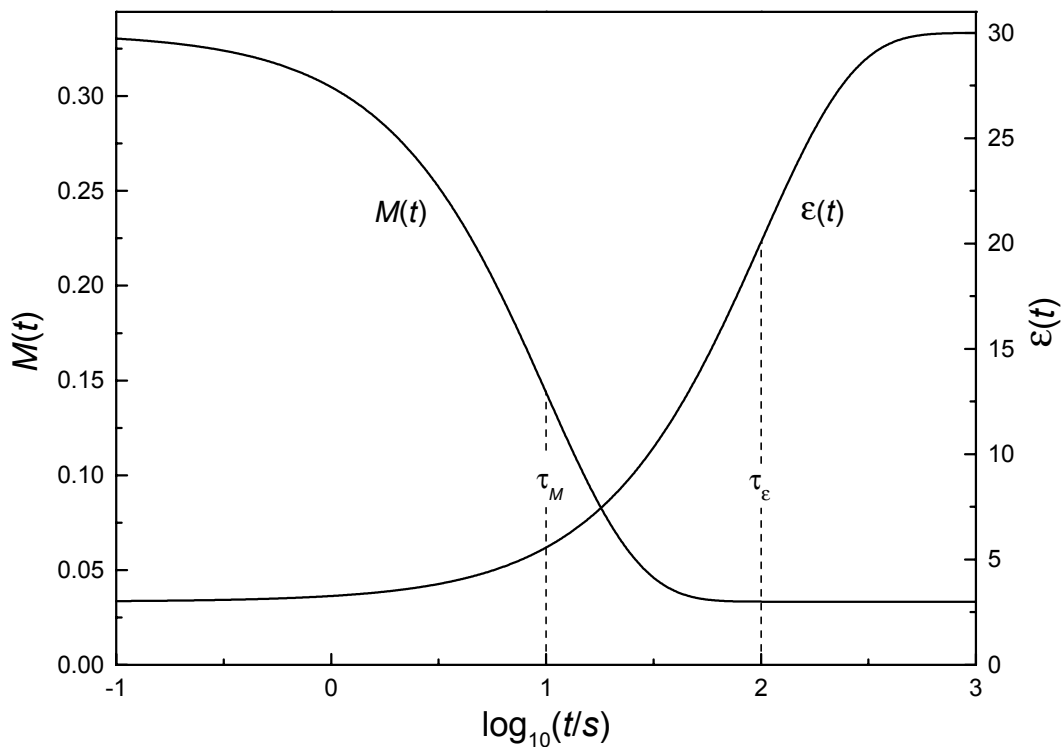
mit der Lösung

$$E(t) = \frac{D_0}{\epsilon_0} \left[ \frac{1}{\epsilon_s} + \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) e^{-t/\tau_M} \right], \quad (2.27)$$

wobei zu beachten ist, daß

$$\tau_M = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \tau_\epsilon. \quad (2.28)$$

Für die Änderung der dielektrischen Verschiebung bei polarisationsinvariantem elektrischem Feld, bzw. für die Änderung des elektrischen Feldes bei polarisationsinvarianter dielektrischer Verschiebung treten also zwei unterschiedliche Zeitkonstanten auf. Da in der dielektrischen Spektroskopie meistens mit konstantem Feld (oder harmonischem Wechselfeld) gearbeitet wird, wird die Zeitkonstante  $\tau_\epsilon$  fälschlicherweise als dielektrische Relaxationszeit bezeichnet, obwohl es sich eigentlich um einen Retardationsprozeß handelt [RIC 95].



**Abb. 2.2:** Relaxationsfunktion  $M(t)$  und Retardationsfunktion  $\epsilon(t)$  für den Debye'schen Relaxator mit  $\epsilon_s = 30$ ,  $\epsilon_\infty = 3$  und  $\tau_\epsilon = 100$  s.

Um Verwechslungen zu vermeiden werden im Folgenden die Zeitkonstanten analog zu den Bezeichnungen in mechanischen Experimenten gewählt, wo die Retardationszeit mit der Bedingung einer konstanten Zug- oder Scherspannung verknüpft ist, während die Relaxationszeit zur konstanten Deformation gehört, die analog zur dielektrischen Verschiebung ist.

Die Retardationsfunktion ergibt sich somit aus Gl. (2.23) zu:

$$\varepsilon(t) = \frac{D(t)}{\varepsilon_0 E_0} = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (1 - e^{-t/\tau_\varepsilon}) \quad , \quad (2.29)$$

während die Relaxationsfunktion mit Gl. (2.27) gegeben ist durch

$$M(t) = \frac{\varepsilon_0 E(t)}{D_0} = \frac{1}{\varepsilon_s} + \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) e^{-t/\tau_M} = M_s + (M_\infty - M_s) e^{-t/\tau_M} \quad . \quad (2.30)$$

Die beiden Funktionen sind in Abb. 2.2 dargestellt, zur besseren Vergleichbarkeit sind die Ordinaten unterschiedlich skaliert.

### 2.3.1.2 Debye'scher Relaxator in der Frequenzdomäne

In der Frequenzdomäne wird üblicherweise eine Wechselspannung an die Kondensatorplatten angelegt. Das elektrische Feld und die resultierende dielektrische Verschiebung sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0 e^{i\omega t} \\ \text{und} & \\ D(t) &= D_0 e^{i(\omega t - \delta_\varepsilon)} \quad . \end{aligned} \quad (2.31)$$

Werden diese Ausdrücke in die Differentialgleichung (2.23) eingesetzt, so folgt für die komplexe frequenzabhängige dielektrische Funktion:

$$\frac{D(t)}{\varepsilon_0 E(t)} = \varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad . \quad (2.32)$$

Die Aufspaltung in Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$  ergibt:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad , \quad (2.33)$$

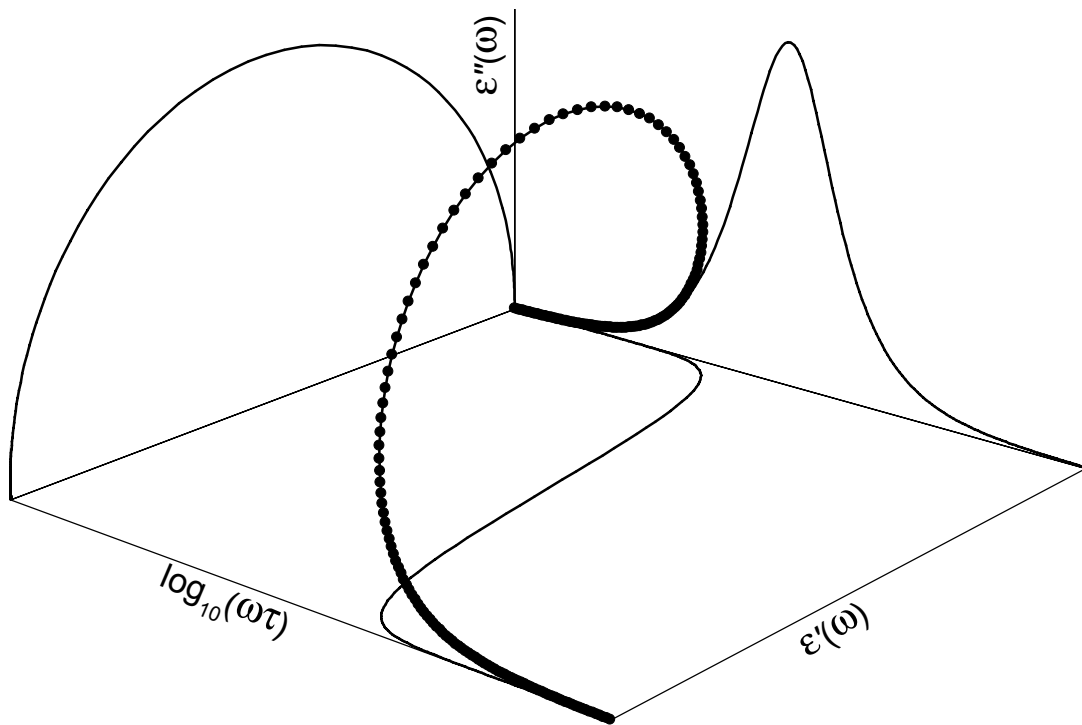
$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad . \quad (2.34)$$

Der Realteil der dielektrischen Funktion konvergiert für  $\omega \rightarrow \infty$  gegen die instantane Permeabilität, der negative Imaginärteil, der auch als dielektrischer Verlust bezeichnet wird, ist eine symmetrische Funktion auf einer logarithmischen Frequenzachse mit einem Maximum bei  $\omega = 1/\tau$  und geht für  $|\log \omega| \rightarrow \infty$  gegen 0. In hinreichender Entfernung vom Maximum läßt sich die Verlustkurve durch Potenzgesetze mit den Exponenten +1 bzw. -1 annähern, die Halbwertsbreite beträgt 1.142 Dekaden.

In der Zeitdomäne ist die Zuordnung Relaxation bzw. Retardation aufgrund der Meßbedingungen eindeutig. In den Gl. (2.31) für die Frequenzdomäne läßt sich sowohl das elektri-



sche Feld als auch die dielektrische Verschiebung als Störung auffassen. Die Antwortfunktion kann somit sowohl als Relaxation, als auch als Retardation ausgewertet werden.



**Abb. 2.3:** Die komplexe dielektrische Funktion für den Debye'schen Relaxator mit  $\epsilon_\infty = 1$ ,  $\epsilon_s = 2$  und  $\tau = 1$ . Die Achsen sind skaliert  $-3 \leq \log_{10}(\omega\tau) \leq +3$ ,  $1 \leq \epsilon'(\omega) \leq 2$  und  $0 \leq \epsilon''(\omega) \leq 0.5$ . Die drei Projektionen der Kurve  $\epsilon^*(\omega)$  liefern die bekannten Darstellungen  $\epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon''(\omega)$  und den Halbkreis der Cole-Cole Darstellung,  $\epsilon''$  gegen  $\epsilon'$ .

Wie schon in Gl. (2.5) für die verallgemeinerten Suszeptibilitäten gezeigt, ergibt sich der komplexe Modul  $M^*(\omega)$  gerade als Kehrwert der komplexen dielektrischen Funktion:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon^*(\omega)} = \frac{\epsilon' + i\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = \frac{M_s + M_\infty i\omega\tau_M}{1 + i\omega\tau_M} \quad (2.35)$$

Real- und Imaginärteil des komplexen Moduls lauten:

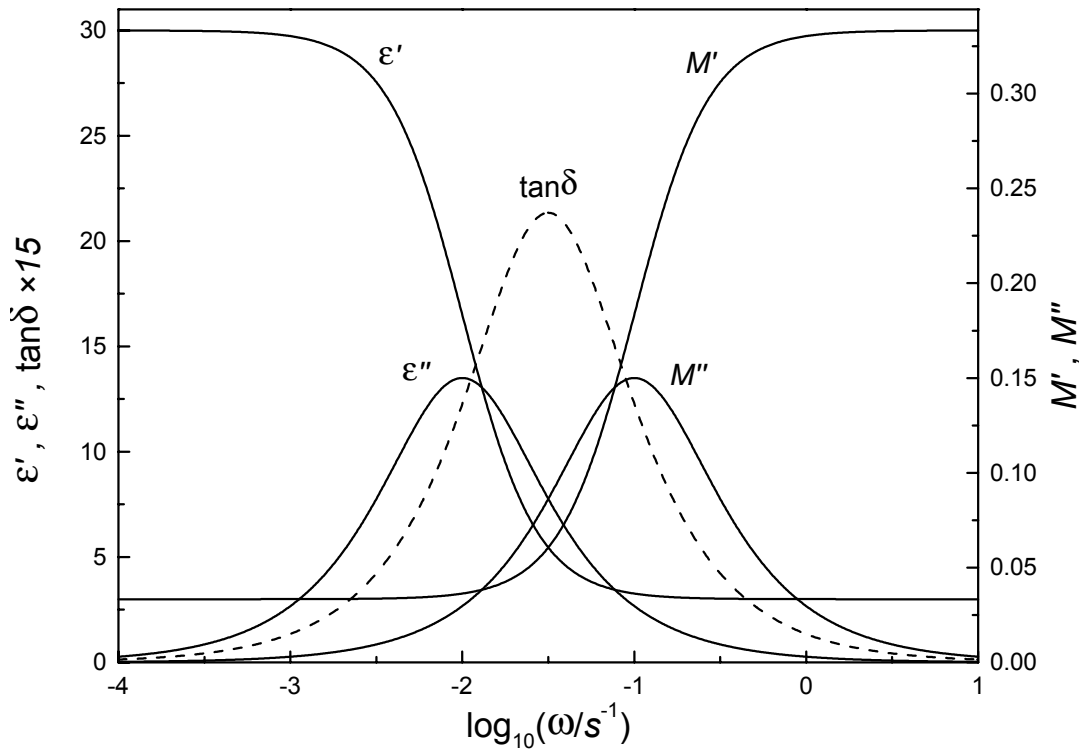
$$M'(\omega) = \frac{1}{\epsilon_s} + \frac{\left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \omega^2 \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \tau_\epsilon\right)^2}{1 + \omega^2 \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \tau_\epsilon\right)^2} = M_s + \frac{(M_\infty - M_s) \omega^2 \tau_M^2}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \quad (2.36)$$

$$M''(\omega) = \frac{\left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \omega \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \tau_\epsilon}{1 + \omega^2 \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \tau_\epsilon\right)^2} = \frac{(M_\infty - M_s) \omega \tau_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2} . \quad (2.37)$$

Der Tangens des Verlustwinkels  $\delta$  ist wegen Gl. (2.35) für Relaxations- und Retardationsprozesse identisch

$$\tan \delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau_\epsilon}{\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2 \tau_\epsilon^2} = \frac{(M_\infty - M_s) \omega \tau_M}{M_s + M_\infty \omega^2 \tau_M^2} . \quad (2.38)$$

In Abb. 2.4 sind die einzelnen Größen der Frequenzdomäne für einen Debye'schen Relaxator noch einmal graphisch dargestellt.



**Abb. 2.4:** Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion  $\epsilon'(\omega)$  und  $\epsilon''(\omega)$ , bzw. des Moduls  $M'(\omega)$  und  $M''(\omega)$ , sowie der Tangens des Verlustwinkels  $\tan \delta$  aufgetragen gegen  $\log_{10} \omega$  für einen Debye'schen Relaxator mit  $\epsilon_s/\epsilon_\infty = 10$  und  $\tau_\epsilon = 100$  s.

Wird der Verlustanteil der komplexen dielektrischen Funktion, Gl. (2.34), in die klassische Näherung des Fluktuations-Dissipations-Theorems Gl. (2.20) eingesetzt, so läßt sich die Autokorrelationsfunktion der Polarisierung für den Debye'schen Relaxator berechnen. Aus der Fouriertransformierten von

$$\tilde{S}(\omega) = 2kT \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.39)$$

ergibt sich die Autokorrelationsfunktion zu:

$$S(t) = \langle P(t)P(0) \rangle = kT(\epsilon_s - \epsilon_\infty)e^{-t/\tau} \quad (2.40)$$

Die zeitliche Korrelation der Orientierung der Dipole sinkt also exponentiell ab. Das mittlere Schwankungsquadrat der Polarisierung

$$\langle P^2 \rangle = S(t=0) = kT(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \quad (2.41)$$

ist proportional zur Differenz zwischen statischer und instantaner Suszeptibilität.

Außer durch den phänomenologischen Ansatz (2.21) kann der Debye'sche Relaxator auch über ein Modell der Rotationsdiffusion motiviert werden. Mit der Anzahl an molekularen Dipolen  $F(\vartheta, \varphi) d\Omega$  im Intervall  $d\Omega$  und Orientierung in Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  läßt sich aus der Theorie der Brown'schen Bewegung die genäherte Bewegungsgleichung für die Rotationsdiffusion [KUB 85] erhalten

$$\frac{dF(t)}{dt} = -2D_{rot}(F(t) - E(t)) \quad (2.42)$$

die der Gl. (2.21) für den Debye-Relaxator, mit einer Relaxationszeit

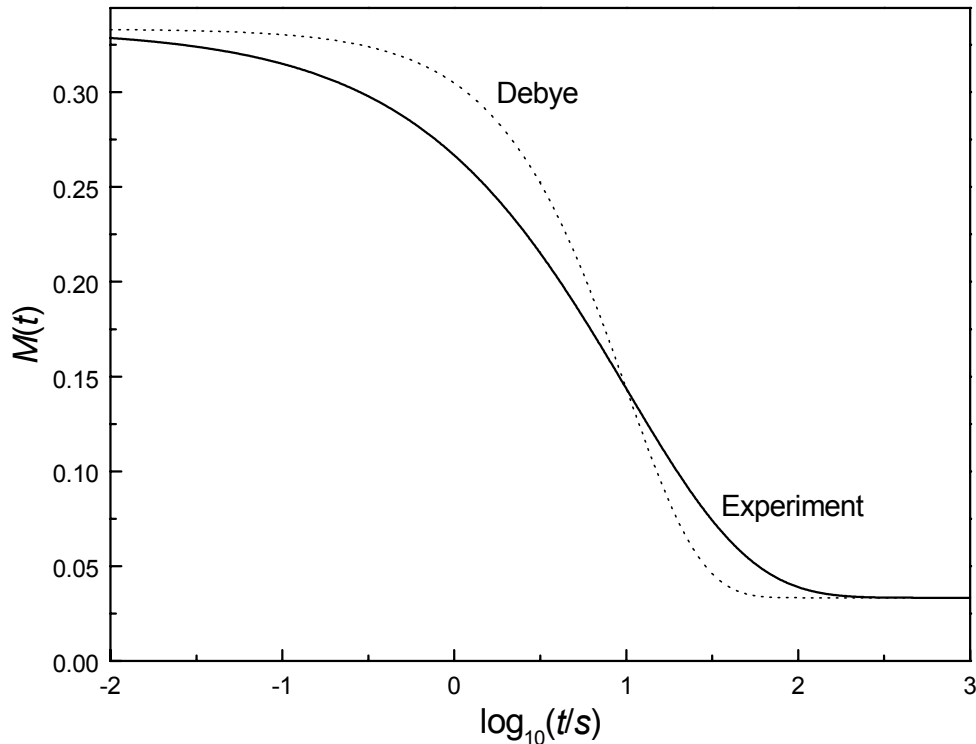
$$\tau = \frac{1}{2D_{rot}} \quad (2.43)$$

mathematisch entspricht. Die Debye'sche Dipolrelaxation kann somit als Rotationsdiffusionsbewegung der molekularen Dipole verstanden werden. Da diese Rotationsdiffusion unmittelbar mit der translatorischen Diffusion zusammenhängt und diese wiederum mit der ionischen Leitfähigkeit, ergibt sich so eine Verknüpfung zwischen Dipolrelaxation und Leitfähigkeit.

## 2.4 Dielektrische Verteilungsfunktionen

Relaxationen, die sich mit dem Modell einer einzelnen Relaxationszeit beschreiben lassen, finden sich höchstens bei einfachen Flüssigkeiten ohne stärkere intermolekulare Wechselwirkungen. Die experimentell gefundenen Kurven z.B. für Polymere sind wesentlich breiter (siehe Abb. 2.5). In der Frequenzdomäne werden Flanken des dielektrischen Verlusts beobachtet, die Potenzgesetzen mit Exponenten vom Betrag kleiner eins entsprechen. In der Zeitdomäne entspricht dies einem für kurze Zeiten steileren und für längere Zeiten langsameren als exponentiellen Verlauf.

Da die Zeitabhängigkeit der Relaxationsfunktion im allgemeinen nicht durch eine reine Exponentialfunktion dargestellt werden kann, wurde rein empirisch versucht, sie durch eine Summe mehrerer Exponentialfunktionen anzunähern.



**Abb. 2.5:** Vergleich der Relaxationsfunktion  $M(t)$  des Debye'schen Relaxators mit einer experimentellen Kurve.

Auch dies hat sich im allgemeinen Fall als nicht ausreichend erwiesen, weshalb schließlich von der diskontinuierlichen zu einer kontinuierlichen Verteilung von Exponentialfunktionen übergegangen wurde [GRO 53a, GRO 53b, GRO 53c]

$$f(t) = \int_0^{\infty} g(\tau) e^{(-t/\tau)} d\tau \quad . \quad (2.44)$$

Dabei ist  $g(\tau)$  eine Wahrscheinlichkeitsdichte, für die gilt:

$$g(\tau) = \frac{dG(\tau)}{d\tau} \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1 \quad , \quad (2.45)$$

wobei  $G(\tau)$  die zugehörige Verteilungsfunktion ist.

Charakteristische Eigenschaften der Wahrscheinlichkeitsdichte liefern die Momente:

$$\alpha_n = \langle \tau^n \rangle = \int_0^{\infty} \tau^n g(\tau) d\tau . \quad (2.46)$$

Schwerpunkt und Breite der Wahrscheinlichkeitsdichte sind durch das erste bzw. zweite Moment gegeben, aus dem dritten Moment resultiert die Schiefe, die die Asymmetrie charakterisiert und das vierte Moment führt zum Exzeß, der Steilheit, die die Abweichung der Verteilung von einer Normalverteilung beschreibt. Von Interesse sind außerdem die zentralen Momente

$$\mu_n = \langle (\tau - \langle \tau \rangle)^n \rangle = \int_0^{\infty} (\tau - \langle \tau \rangle)^n g(\tau) d\tau . \quad (2.47)$$

Das zweite zentrale Moment liefert die Varianz der Wahrscheinlichkeitsdichte.

In vielen praktischen Fällen fällt die Wahrscheinlichkeitsdichte nicht exponentiell, sondern nur nach einem Potenzgesetz ab. Dann existieren höhere Momente ab einem gewissen  $n$  nicht mehr. Auf einer logarithmischen Zeitachse dagegen existieren die höheren Momente auch bei algebraischem Abfall der Wahrscheinlichkeitsdichte [BUR 94]

$$\tilde{\alpha}_n = \langle (\ln \tau)^n \rangle = \int_0^{\infty} (\ln \tau)^n g(\ln \tau) d(\ln \tau) . \quad (2.48)$$

Die zentralen logarithmischen Momente sind folgendermaßen definiert:

$$\tilde{\mu}_n = \langle (\ln \tau - \langle \ln \tau \rangle)^n \rangle = \int_0^{\infty} (\ln \tau - \langle \ln \tau \rangle)^n g(\ln \tau) d(\ln \tau) . \quad (2.49)$$

Mit den so definierten Momenten ist natürlich eine Wichtung der Relaxationszeiten verbunden. Da die Relaxations- bzw. Retardationsfunktion meist auf einer logarithmischen Zeitachse betrachtet wird, ist es sinnvoll die Wahrscheinlichkeitsdichte ebenfalls logarithmisch zu wichten. Eine wichtige Größe ist somit die mittlere Relaxationszeit auf der logarithmischen Zeitskala

$$\tilde{\tau} = e^{\langle \ln \tau \rangle} . \quad (2.50)$$

Darüber hinaus ist die Standardabweichung der Wahrscheinlichkeitsdichte auf der logarithmischen Zeitachse in Dekaden von praktischem Interesse

$$\sigma_{\log} = \frac{\sqrt{\tilde{\mu}_2}}{\ln 10} . \quad (2.51)$$

Die Annahme einer Relaxationszeitenverteilung führt nun zu der folgenden dielektrischen Relaxationsfunktion:

$$M(t) = M_s + (M_\infty - M_s) \int_0^\infty g_M(\tau) e^{-t/\tau} d\tau . \quad (2.52)$$

Dabei ist  $g_M(\tau)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte der Relaxationszeiten. Ursprünglich wurde davon ausgegangen, einen allgemeinen Ausdruck für  $g_M(\tau)$  angeben zu können. Für den rheologischen Fall wurde von Wiechert [WIE 93] eine Gauß'sche Verteilungskurve (in Funktion von  $\ln \tau$ ) hergeleitet. Für Dielektrika wurden weitere Rechnungen vor allem von K. W. Wagner [WAG 13] durchgeführt. Obwohl sich damit die Verhältnisse besser erfassen lassen, ist es nicht möglich, auf allgemeintheoretischer Grundlage eine einzige Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung abzuleiten. Vielmehr ist die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten eine spezifische Materialfunktion, die für jedes Material eine andere Form haben kann. Auf die Relaxationsfunktion angewandt bedeutet dies, daß  $M(t)$  als gegeben betrachtet wird und mit Hilfe von Gl. (2.52)  $g_M(\tau)$  zu berechnen ist. Wird in Gl. (2.52) eine Variablentransformation  $s = 1/\tau$  durchgeführt, so folgt

$$M(t) = M_s + \int_0^\infty n_M(s) e^{-ts} ds , \quad (2.53)$$

mit

$$n_M(s) = (M_\infty - M_s) g_M(1/s) / s^2 . \quad (2.54)$$

Die Gleichung (2.53) stellt eine Laplace-Transformation dar, so daß  $g_M(\tau)$  prinzipiell bestimmbar ist. Die Beziehung zwischen dem komplexen Modul und der Wahrscheinlichkeitsdichte der Relaxationszeiten ergibt sich, indem Gl. (2.53) fouriertransformiert, die Integrationsgrenzen vertauscht und eines der entstehenden Integrale ausgewertet wird. Daraus folgt:

$$M^*(\omega) = M_s + i\omega \int_0^\infty \frac{n_M(s)}{s + i\omega} ds \quad (2.55)$$

Fouss und Kirkwood [FOU 41] zeigten, daß sich auf relativ einfache Weise ohne Integration durch eine rein algebraische Operation im Komplexen die Wahrscheinlichkeitsdichte berechnen läßt, falls ein analytischer Ausdruck für  $M^*(\omega)$  gegeben ist

$$n_M(\omega) = \frac{1}{2\pi i\omega} [M^*(\omega e^{i\pi}) - M^*(\omega e^{-i\pi})] . \quad (2.56)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Relaxationszeiten läßt sich also sowohl aus der Relaxationsfunktion als auch aus dem komplexen Modul berechnen.

Im Retardationsfall, wenn das elektrische Feld vorgegeben und eine zeitabhängige dielektrische Verschiebung beobachtet wird, werden analoge Beziehungen erhalten. Der Übergang zu einer kontinuierlichen Verteilung liefert folgende Gleichung:

$$\epsilon(t) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty g_\epsilon(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d\tau . \quad (2.57)$$

Es ergibt sich wieder eine Wahrscheinlichkeitsdichte  $g_\epsilon(\tau)$ , die im Gegensatz zur Relaxation jetzt als Wahrscheinlichkeitsdichte der Retardationszeiten oder auch als Wahrscheinlichkeitsdichte der Verzögerungszeiten bezeichnet wird. Der Name soll zum Ausdruck bringen, daß sich die dielektrische Verschiebung verzögert einstellt. Es ist ganz wesentlich, daß für Relaxation und Retardation unterschiedliche Verteilungsfunktionen auftreten. Ähnlich wie vorher  $g_M(\tau)$  aus  $M(t)$ , kann nun  $g_\epsilon(\tau)$  aus  $\epsilon(t)$  berechnen werden. Dies führt wieder auf die Umkehrung eines Laplace-Integrals. Die Variablentransformation  $s = 1/\tau$  und Differentiation ergibt

$$\frac{d\epsilon(t)}{dt} = \int_0^\infty s \cdot n_\epsilon(s) e^{-ts} ds , \quad (2.58)$$

mit

$$n_\epsilon(s) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) g_\epsilon(1/s) / s^2 . \quad (2.59)$$

Analog zum Relaxationsfall läßt sich der Zusammenhang zwischen komplexer dielektrischer Funktion und Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{s \cdot n_\epsilon(s)}{s + i\omega} ds , \quad (2.60)$$

sowie die Umkehrung des Integrals durch eine Fouss-Kirkwood'sche Beziehung

$$n_\epsilon(\omega) = \frac{1}{2\pi i \omega} \left[ \epsilon^*(\omega e^{-i\pi}) - \epsilon^*(\omega e^{+i\pi}) \right] , \quad (2.61)$$

leicht herstellen.

Beziehungen zwischen den Gleichungen der dielektrischen Relaxation und den Retardationsgleichungen lassen sich wieder aus Gl. (2.5) für die verallgemeinerten Suszeptibilitäten ableiten. Wie schon gezeigt, besteht zwischen den beiden dynamischen Funktionen, also der komplexen dielektrischen Funktion und dem Modul eine ganz einfache algebraische Beziehung

$$\epsilon^*(\omega) \cdot M^*(\omega) = 1 . \quad (2.62)$$

Der Übergang in die Zeitdomäne geschieht mittels Integraltransformation. Der allgemeine Zusammenhang zwischen der harmonischen Antwortfunktion und der Stufenantwortfunktion ist durch eine  $s$ -multiplizierte Laplace-Transformation (Carson-Transformation) gegeben. In der Darstellung durch eine (generalisierte) Fourier-Transformation taucht daher ein zusätzlicher Faktor  $i\omega$  auf. Von der Zeit- in die Frequenzdomäne lauten die Transformationsgleichungen daher:

$$M^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} M(t) e^{-i\omega t} dt \quad , \quad (2.63)$$

beziehungsweise

$$\varepsilon^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} \varepsilon(t) e^{-i\omega t} dt \quad . \quad (2.64)$$

Die Rücktransformationen lauten

$$M(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{M^*(\omega)}{i\omega} e^{i\omega t} d\omega \quad , \quad (2.65)$$

beziehungsweise

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^*(\omega)}{i\omega} e^{i\omega t} d\omega \quad . \quad (2.66)$$

Die Beziehung zwischen der Retardationsfunktion und der Relaxationsfunktion in der Zeitdomäne ist deshalb keine explizite Beziehung, sie hat vielmehr die Form einer Integralgleichung:

$$\int_0^t M(\tau) \cdot \varepsilon(t-\tau) d\tau = \int_0^t \varepsilon(\tau) \cdot M(t-\tau) d\tau = t\theta(t)$$

bzw. (2.67)

$$\frac{d}{dt} \int_0^t M(\tau) \cdot \varepsilon(t-\tau) d\tau = \frac{d}{dt} \int_0^t \varepsilon(\tau) \cdot M(t-\tau) d\tau = \theta(t) \quad .$$

Dabei ist  $\theta(t)$  die Heaviside'schen Sprungfunktion. Integralgleichungen von der Art der hier auftretenden sind zuerst von Volterra [VOL 36] behandelt worden und werden heute Volterra'sche Integralgleichungen genannt. Ihre direkte Behandlung ist jedoch recht um-



ständig und für praktische Fälle wenig geeignet. Eine ausführlichere Diskussion soll daher hier unterbleiben.

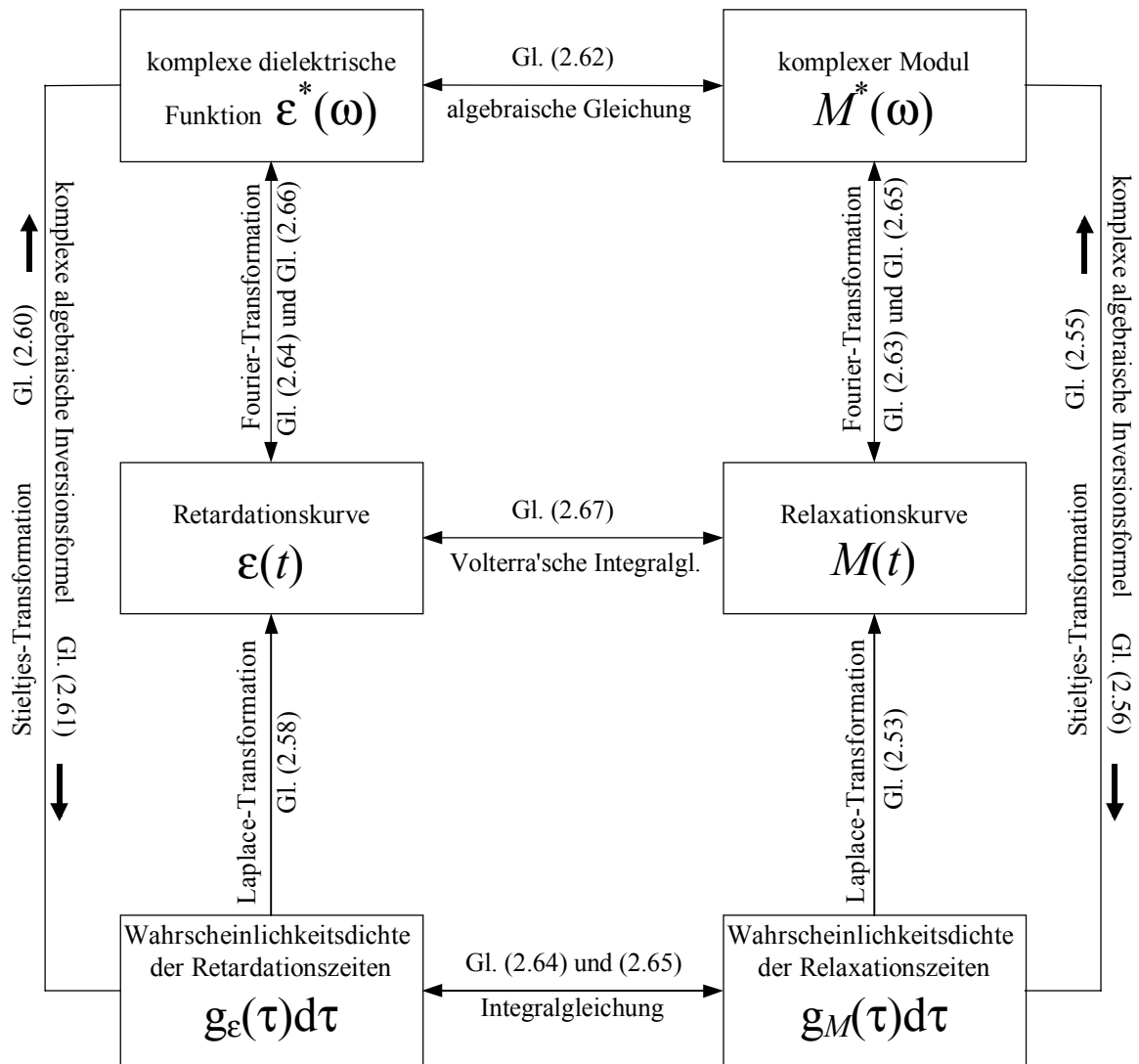


Abb. 2.6: Schema der Beziehungen zwischen Relaxation und Retardation.

Eine wichtige und numerisch zugängliche Beziehung gibt es jedoch zwischen den beiden Wahrscheinlichkeitsdichten. Sie kann mit einer der Fuoss-Kirkwood ähnlichen Methode abgeleitet werden und erlaubt, eine Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion der anderen auszudrücken:

$$g_M(\tau) = \frac{1}{\pi\tau^2} \frac{g_\epsilon(\tau)\epsilon_s\epsilon_\infty}{\left[ \frac{\epsilon_\infty}{\tau} + \int_0^\infty \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)g_\epsilon(u)du}{(\tau-u)} \right]^2 + [\pi(\epsilon_s - \epsilon_\infty)g_\epsilon(\tau)]^2}, \quad (2.68)$$

$$g_\varepsilon(\tau) = \frac{1}{\pi\tau^2} \frac{g_M(\tau)M_\infty M_s}{\left[ \frac{M_s}{\tau} - \int_0^\infty \frac{(M_\infty - M_s)g_M(u)u du}{\tau(\tau-u)} \right]^2 + [\pi(M_\infty - M_s)g_M(\tau)]^2} \quad (2.69)$$

Hiermit ist nun das allgemeine Schema der Theorie vervollständigt. Abb. 2.6 zeigt eine graphische Darstellung der Zusammenhänge. Wenn eine der in dem Diagramm aufgeführten Funktionen gegeben ist, kann jede andere berechnet werden. Welcher Weg dabei gewählt wird, hängt von der Form der gegebenen Funktion und der praktischen Durchführbarkeit der Berechnung ab.

## 2.5 Phänomenologische dielektrische Funktionen

Zur praktischen Beschreibung der experimentellen Ergebnisse werden meistens empirische Anpaßfunktionen verwendet. Ausgehend von der Debye'schen Relaxation lassen sich durch Modifikation der einfachen Gleichungen Funktionen erhalten, mit denen sich die Meßdaten in vielen Fällen sehr gut beschreiben lassen.

### 2.5.1 Die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion

Ein empirischer Ansatz zur Charakterisierung des Zeitverhaltens von Relaxation und Retardation für reale Systeme in der Zeitdomäne wurde von Kohlrausch [KOH 54] und später, offensichtlich unabhängig davon, von Williams und Watts [WIL 70] eingeführt

$$\varphi(t) = e^{-(t/\tau_{KWW})^{\beta_{KWW}}} \quad (2.70)$$

Die dielektrischen Funktionen lauten somit:

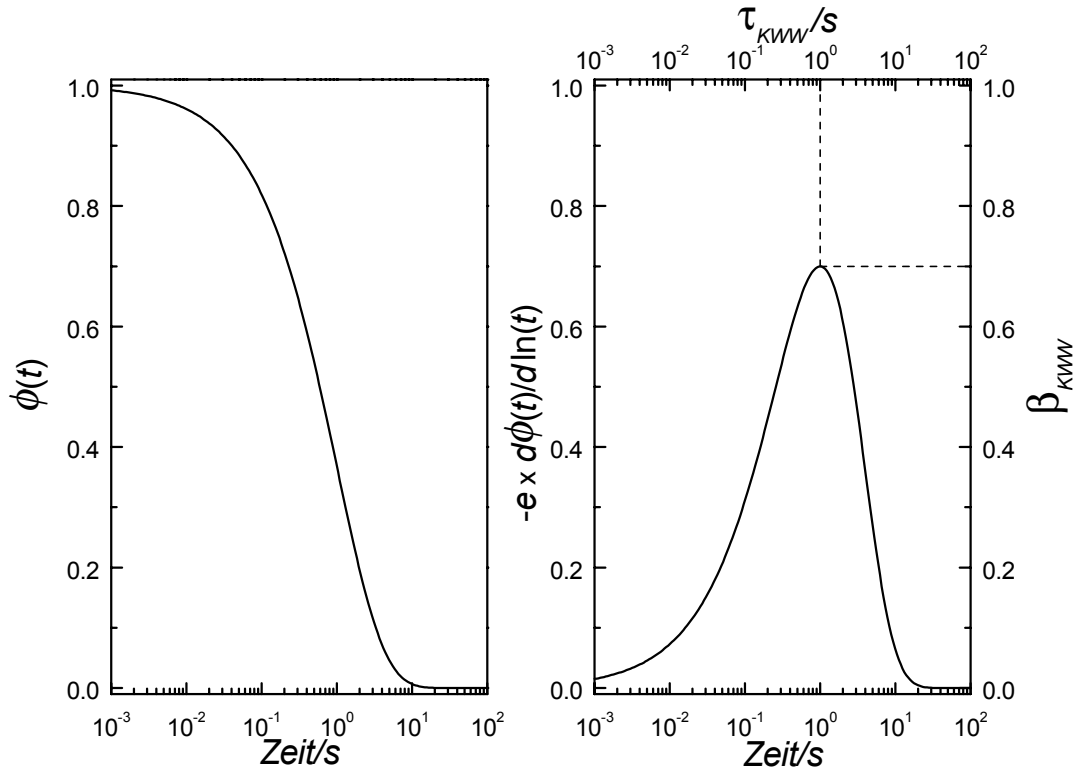
$$M(t) = M_s + (M_\infty - M_s)e^{-(t/\tau_M)^{\beta_{KWW}}} \quad (2.71)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left( 1 - e^{-(t/\tau_\varepsilon)^{\beta_{KWW}}} \right) \quad (2.72)$$

Vom Modell einer einzelnen Relaxationszeit unterscheidet sich dieser Ansatz durch den zusätzlich auftretenden, im allgemeinen zwischen 0 und 1 liegenden Exponenten  $\beta_{KWW}$ . Nach Kohlrausch, Williams und Watts wird die obige Funktion als *KWW-Funktion* bezeichnet, verbreitet ist auch der Begriff „*stretched exponential*“.

Die Parameter der Funktion können außer durch numerische Anpassung an die Daten auch aus einer graphischen Darstellung der abgeleiteten Meßdaten erhalten werden

$$\left. \frac{d\phi(t)}{d \ln t} \right|_{t=\tau_{KWW}} = \frac{-\beta_{KWW}}{e} \quad \text{und} \quad \left. \frac{d^2\phi(t)}{d(\ln t)^2} \right|_{t=\tau_{KWW}} = 0 \quad . \quad (2.73)$$



**Abb. 2.7:** *KWW-Funktion mit  $\tau_{KWW} = 1$  und  $\beta_{KWW} = 0.7$ . Die Parameter lassen sich direkt aus dem Ableitungsbild ablesen.*

Die Darstellung von  $-e \times d\phi(t)/d \ln t$  hat ein Maximum bei  $t = \tau_{KWW}$  mit einer Amplitude, die durch  $\beta_{KWW}$  gegeben ist.

Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte ist analytisch nicht zugänglich. Von Lindsey und Patterson [LIN 80] wurde eine Reihendarstellung angegeben. Für  $\beta_{KWW} = 1/2$  ergibt sich eine einfache Exponentialfunktion

$$\tau g_{KWW}^{(1/2)} = \left( \frac{\tau}{4\pi\tau_{KWW}} \right)^{1/2} e^{\left( -\frac{\tau}{4\tau_{KWW}} \right)} \quad (2.74)$$

und für die Spezialfälle  $\beta_{KWW} = 1/3$  bzw.  $\beta_{KWW} = 2/3$  existieren Lösungen in Form von speziellen Funktionen. Die Momente der Verteilung dagegen sind durch einen einfachen Ausdruck gegeben:

$$\langle \tau_{KWW}^n \rangle = \tau_{KWW}^n \frac{\Gamma(1+n/\beta_{KWW})}{n!} \quad . \quad (2.75)$$

## 2.5.2 Die Havriliak-Negami-Funktion

In der Frequenzdomäne wurde für den Retardationsfall von K. S. Cole und R. H. Cole [COL 41] 1941 ein zusätzlicher Parameter in die Debye-Funktion eingeführt:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}, \quad 0 < \alpha \leq 1 \quad . \quad (2.76)$$

Für  $\alpha = 1$  geht die Cole-Cole-Funktion in die Debye-Funktion über.  $\alpha < 1$  führt zu einer symmetrischen Verbreiterung der Verlustkurven. 1950 wurde von R. H. Cole und D. W. Davidson [DAV 51] der zusätzliche Parameter  $\gamma$  eingeführt

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\gamma}, \quad 0 < \gamma \leq 1 \quad . \quad (2.77)$$

Die Cole-Davidson-Funktion beschreibt für  $\gamma < 1$  eine asymmetrische Verbreiterung der Relaxationskurven. Die Kombination von Cole-Cole- und Cole-Davidson-Funktion ergibt die von Havriliak und Negami [HAV 66, HAV 67] 1966 vorgeschlagene Funktion:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\gamma}, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad 0 < \alpha\gamma \leq 1 \quad . \quad (2.78)$$

Die getrennte Darstellung von Real- und Imaginärteil lautet:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\cos(\gamma\phi)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}}, \quad (2.79)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\sin(\gamma\phi)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}}, \quad (2.80)$$

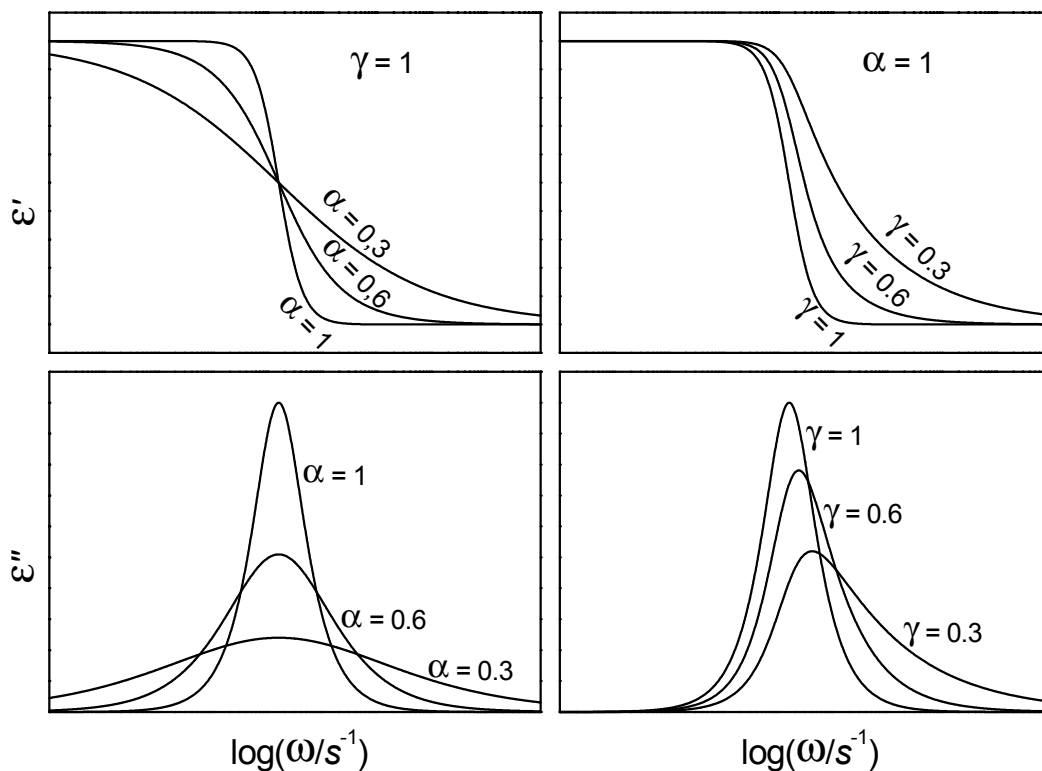
$$\text{mit } \phi = \arctan \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right)}. \quad (2.81)$$

Die beiden Exponenten  $\alpha$  und  $\gamma$  bewirken eine symmetrische bzw. asymmetrische Verbreiterung des Retardationsprozesses. Für die Verlustkurve gelten die Näherungen  $\varepsilon''(\omega) \sim \omega^\alpha$  an der niederfrequenten und  $\varepsilon''(\omega) \sim \omega^{-\alpha\gamma}$  an der hochfrequenten Flanke. Aufgrund des rein empirischen Ansatzes ist eine physikalische Interpretation der Parameter  $\alpha$ ,  $\gamma$ , und  $\tau_{HN}$  nicht unmittelbar gegeben.

Die zur Havriliak-Negami-Funktion gehörende Wahrscheinlichkeitsdichte der Retardationszeiten läßt sich analytisch berechnen

$$\tau g_{HN}(\tau) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\tau}{\tau_{HN}} \right)^{\alpha\gamma} \frac{\sin(\gamma\theta)}{\left[ \left( \frac{\tau}{\tau_{HN}} \right)^{2\alpha} + 2 \left( \frac{\tau}{\tau_{HN}} \right)^{\alpha} \cos(\pi\alpha) + 1 \right]^{\frac{\gamma}{2}}}, \quad (2.82)$$

$$\text{mit } \theta = \arctan \frac{\sin(\pi\alpha)}{\left( \frac{\tau}{\tau_{HN}} \right)^{\alpha} + \cos(\pi\alpha)} ; \quad \theta \in [0, \pi].$$



**Abb. 2.8:** Real- und Imaginärteil der Havriliak-Negami-Funktion für verschiedene Formparameter  $\alpha$  und  $\gamma$ .

Die Transformation der Havriliak-Negami-Funktion in die Zeitdomäne ist analytisch nicht zugänglich. Der Retardationszeitparameter  $\tau_{HN}$  der Havriliak-Negami-Funktion fällt im Gegensatz zur Debye-Relaxation im allgemeinen nicht mit dem Maximum der Verlustkurve  $\epsilon''(\omega)$  zusammen, sondern liegt für  $\gamma < 1$  bei niedrigeren Frequenzen. Die Retardationszeit  $\tau_{max} = \omega_{max}^{-1}$ , die dem Maximum von  $\epsilon''(\omega)$  entspricht, läßt sich analytisch berechnen

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \cdot \left( \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2}\alpha/(\gamma+1)\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2}\alpha\gamma/(\gamma+1)\right)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} . \quad (2.83)$$

Zwei weitere charakteristische Retardationszeiten ergeben sich aus den Schwerpunkten der Wahrscheinlichkeitsdichte auf linearer bzw. logarithmischer Zeitachse und liegen für  $\gamma < 1$  bei höheren Frequenzen als  $\tau_{max}$ .

## 2.6 Leitfähigkeit

In den bisherigen Betrachtungen wurde angenommen, daß die dielektrischen Materialien elektrisch vollständig isolierend sind. Tatsächlich führen geringe ionische Verunreinigungen zu einem nicht vernachlässigbaren Leitfähigkeitsbeitrag, der sich durch den Diffusionsstrom bei räumlich inhomogener Dichteverteilung ohne äußere Kraft und durch die Beweglichkeit der Ionen in einem äußeren Feld beschreiben läßt. Die Stromdichte einer gelösten Komponente, als die die Ionen bei hinreichend kleiner Anzahl bezeichnet werden können, ist durch folgenden Ausdruck gegeben [JAE 78]:

$$\mathbf{j} = -Bn_0\nabla(\mu + V) + L_{12} \frac{\nabla T}{T} . \quad (2.84)$$

Dies ist eine Grundgleichung der irreversiblen Thermodynamik.  $B$  ist die Beweglichkeit,  $n_0$  die Anzahl der Ionen,  $\mu$  das chemische Potential und  $L_{12}$  ist der Transportkoeffizient der Thermodiffusion. Der zweite Term der Gleichung ist im allgemeinen klein gegen den ersten und verschwindet im Falle eines isothermen Experiments. Unter der Annahme gleicher Anzahl positiver und negativer Ladungen verschwindet auch der Gradient des chemischen Potentials. Für den statischen Fall ergibt sich entsprechend dem Ohm'schen Gesetz

$$\mathbf{j} = -Bn_0\nabla V = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} . \quad (2.85)$$

Für den dynamischen Fall ist die Stromdichte als lineare Antwort auf das elektrische Feld gegeben durch:

$$\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} F(t-t')\mathbf{E}(t')dt' . \quad (2.86)$$

Wird die rechte Seite der Maxwellgleichung Gl. (1.2)

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.87)$$

zu einer verallgemeinerten dielektrischen Verschiebung zusammengefaßt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(t) &= \varepsilon_0 \cdot E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} G(t-t')E(t')dt' + \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma \int_{-\infty}^{t'} F(t'-t'')E(t'')dt'' dt' \\ &:= \varepsilon_0 \cdot E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}(t-t')E(t')dt' . \end{aligned} \quad (2.88)$$

Im einfachsten Fall einer reinen Gleichstromleitfähigkeit ist  $F(\tau) = \delta(\tau)$  und  $\sigma$  hängt nicht von der Zeit oder der Frequenz ab. Die verallgemeinerten dielektrischen Größen lauten damit:

$$\varepsilon(t) = \tilde{\varepsilon}(t) + \frac{\sigma_0 \cdot t}{\varepsilon_0} , \quad (2.89)$$

$$M(t) = \tilde{M}(t) - M_s \cdot (1 - e^{-t \cdot \sigma_0 \cdot M_s / \varepsilon_0}) , \quad (2.90)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \tilde{\varepsilon}^*(\omega) + \frac{\sigma_0}{i\omega \varepsilon_0} , \quad (2.91)$$

$$M^*(\omega) = \tilde{M}^*(\omega) + \frac{i\omega M_s}{i\omega + \sigma_0 \cdot M_s / \varepsilon_0} . \quad (2.92)$$

Die Tilde kennzeichnet dabei die dielektrischen Funktionen vollständig isolierender Dielektrika. Mit den obigen Gleichungen lassen sich dielektrische Spektren einfacher Flüssigkeiten mit ionischen Verunreinigungen sehr gut beschreiben. Im Falle ionischer Materialien, für die der Term der Dipolrelaxation entfällt, wird in neueren Publikationen [MOY 96, MOY 98, WAG 98a] eine andere Notation mit  $M_s = 0$  verwendet (vergl. Kap. 6). Die Relaxationsfunktion in der Zeitdomäne für ionische Leiter hat somit folgende Gestalt:

$$M_{ion}(t) = M_\infty \cdot e^{-t \cdot \sigma_0 \cdot M_\infty / \varepsilon_0} . \quad (2.93)$$

Analog dazu ist in Gl. (2.92) für die Frequenzdomäne  $M_s$  durch  $M_\infty$  zu ersetzen.

Für Polymere, in denen die Diffusion stark behindert sein kann oder auch intrinsische Leitfähigkeitsmechanismen existieren können, wird die Leitfähigkeit komplex und frequenzabhängig. Die nicht Ohm'sche Leitfähigkeit wird meist durch die Einführung eines rein empirischen Parameters  $0 < s \leq 1$  berücksichtigt. Der Imaginärteil der dielektrischen Retardationsfunktion lautet damit folgendermaßen:

$$\varepsilon''(\omega) = \tilde{\varepsilon}''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^s} ; \quad \text{d.h. } \sigma(\omega) = \sigma_0 \omega^{1-s} . \quad (2.94)$$

Problematisch an Gl. (2.94) ist, daß die Gleichheitszeichen wegen unterschiedlicher Dimensionen auf beiden Seiten nicht gültig sein können. Dies läßt sich durch die Einführung eines die Dimension wieder in Übereinstimmung bringenden Multiplikators beheben, jedoch bleibt ein sehr viel schwerwiegenderes Problem bestehen. Der Parameter  $s \neq 1$  im Imaginärteil der dielektrischen Funktion verletzt die Dispersionsrelationen Gl. (2.15), (2.16). Es müßte also auch der Realteil der dielektrischen Funktion entsprechend modifiziert werden. Zusätzlich erschwert der Effekt der Elektrodenpolarisation, auf den in Kap. 4 noch näher eingegangen wird, die Interpretation von  $\varepsilon^*(\omega)$  im Niederfrequenzbereich. Deshalb wurde von Macedeo et al. [MAC 72] vorgeschlagen, anstelle der Retardationsfunktion, die Relaxationsfunktion zur Analyse dielektrischer Daten elektrisch leitender Materialien zu verwenden. Eine Ohm'sche Leitfähigkeit führt zu einer Debye-artigen Funktion in der  $M''(\omega)$  Darstellung. Die Einführung einer Leitfähigkeitsrelaxationszeit

$$\tau_\sigma = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0 M_s} \quad (2.95)$$

zeigt, daß der Leitfähigkeitsbeitrag in Gl. (2.92) die gleiche Form wie der Debye'sche Relaxator hat. Eine frequenzabhängige Leitfähigkeit läßt sich somit analog zur Dipolrelaxation durch Einführung einer Verteilung von Leitfähigkeitsrelaxationszeiten berücksichtigen. Zur Anpassung der Meßdaten in der Frequenzdomäne läßt sich eine Havriliak-Negami-Funktion verwenden [Moy 96].

Besondere Anwendung findet die Modularstellung bei der Untersuchung von Ionenleitern ohne Dipolrelaxation. Dabei ist zu beachten, daß in den Formeln  $M_s$  durch  $M_\infty$  ersetzt wird. Für diesen Fall bietet sich alternativ auch eine Betrachtung des Gesamtstromes statt der verallgemeinerten dielektrischen Verschiebung von Gl. (2.88) an. In dem folgenden Schema sind die Beziehungen zwischen den einzelnen Größen, basierend auf den statischen Definitionen,  $D = \varepsilon \varepsilon_0 E$ ,  $j = \sigma E$ ,  $M = 1/\varepsilon$  und  $\rho = 1/\sigma$  dargestellt:

$$\begin{array}{ccc} \varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' & \leftarrow & \sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \rightarrow \sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \\ \uparrow & & \uparrow \\ M^* = 1/\varepsilon^* & & \rho^* = 1/\sigma^* \\ \downarrow & & \downarrow \\ M^* = M' + iM'' & \leftarrow & \rho^* = M^*/i\omega\varepsilon_0 \rightarrow \rho^* = \rho' - i\rho'' \end{array} \quad (2.96)$$

In der Zeitdomäne führt eine Ohm'sche Leitfähigkeit zu einem exponentiellen Abfall der Relaxationsfunktion. Abweichungen von diesem Verhalten lassen sich wieder durch Einführung einer Relaxationszeitenverteilung beschreiben. Als Modellfunktion zur Anpassung der Meßdaten findet wieder die *KWW*-Funktion Verwendung. Damit läßt sich der nicht



Ohm'sche Leitfähigkeitsmechanismus durch einen einzigen Parameter beschreiben. Statt der Modul- bzw.  $\varepsilon$ -Darstellung bietet sich für rein ionische Leiter auch die Betrachtung der zeitabhängigen Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes an. Die zeitabhängigen Größen lassen sich durch Fourier-Transformation aus den frequenzabhängigen Größen gewinnen. Damit folgt:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \cdot \frac{d\varepsilon(t)}{dt}, \quad (2.97)$$

$$\rho(t) = \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \int_0^t M(t') dt' = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \cdot \int_0^t \frac{M(t')}{M_\infty} dt'. \quad (2.98)$$

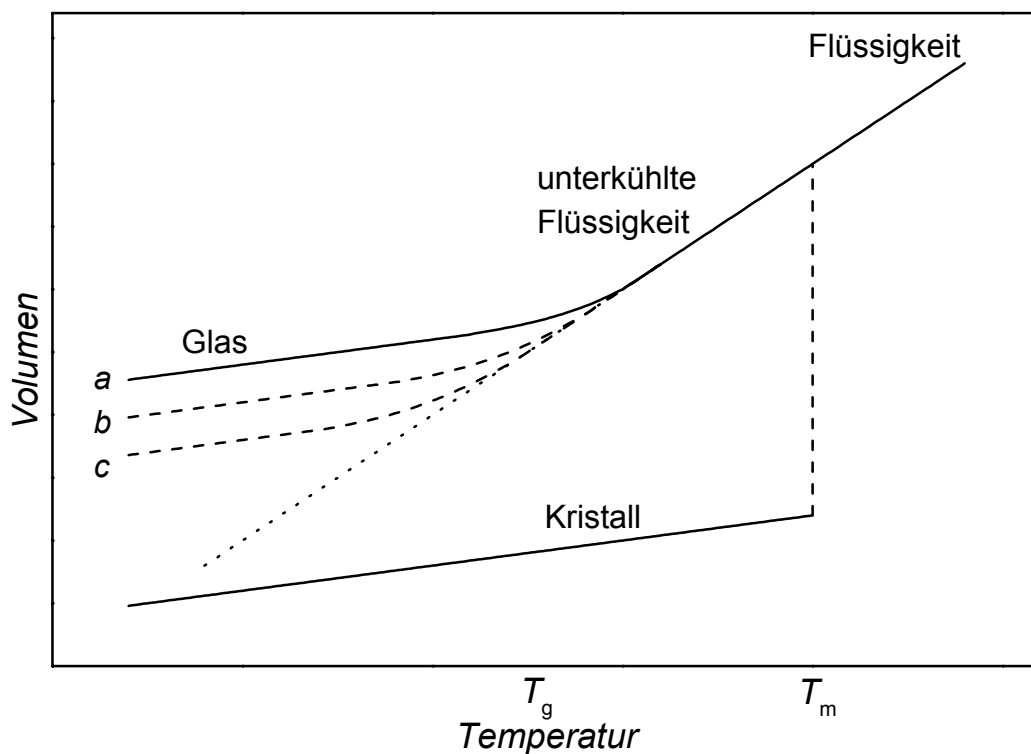
Wird für  $M(t)$  die *KWW*-Funktion in Gl. (2.98) eingesetzt, so nimmt  $\rho(t)$  die Form der unvollständigen Gammafunktion an

$$\rho(t) = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \frac{\tau}{\beta} \gamma\left(\frac{1}{\beta}, \left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right). \quad (2.99)$$



### 3. Molekulare Dynamik - Glasübergang

Die Erstarrung einer Flüssigkeit durch Kristallisation ist verbunden mit einer Neuordnung der molekularen Struktur. Intermolekulare Wechselwirkungen stellen einen Zustand großer Nah- und Fernordnung her, das Kristallgitter. Der Übergang ist gekennzeichnet durch eine Unstetigkeit in der Temperaturabhängigkeit der Enthalpie bei der Schmelztemperatur  $T_m$ . Der Enthalpiesprung entspricht gerade der Umwandlungsenthalpie. Damit verknüpft sind natürlich auch Unstetigkeiten in der Entropie und dem Volumen (Abb. 3.1). Somit handelt es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung. Eine in der Flüssigkeit beobachtete strukturelle Relaxationsbewegung kann hier in der Regel nicht mehr stattfinden.



**Abb. 3.1:** *Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur eines gegebenen Systems. Kühlraten: Kurve a > Kurve b > Kurve c.*

Glasbildende Substanzen behalten auch beim Abkühlen unter ihren Schmelzpunkt ihren Flüssigkeitscharakter bei, die Viskosität erhöht sich allerdings so stark, daß sie ab einer gewissen Temperatur als Festkörper erscheinen. Die zugehörige Temperatur  $T_g$  wird Glas-

übergangstemperatur genannt. Während die extensiven Größen Volumen, Enthalpie und Entropie am Glasübergang stetig sind, haben die zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale wie Wärmekapazität, Kompressibilität und der thermische Ausdehnungskoeffizient dort eine Sprungstelle, was auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hindeutet. Die Glasübergangstemperatur ist allerdings keine materialspezifische Größe. Je nach Vorbehandlung und Abkühlrate ergeben sich leicht andere Werte für  $T_g$ . Insbesondere werden die Relaxationszeiten unterhalb der Glasübergangstemperatur größer als die dem Experimentator zur Verfügung stehende Meßzeit. Offensichtlich ist das System dann nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern in einem sogenannten nichtergodischen Zustand. Am Glaspunkt selbst liegt also kein Phasenübergang vor. Die Definition der Glasstemperatur ist somit prinzipiell unscharf, aber theoretisch durch die Grenze zwischen Ergodizität und Nichtergodizität wohldefiniert. Der Glasübergang hat damit rein kinetischen Charakter. Die Extrapolation der Entropie einer unterkühlten Flüssigkeit liefert nach Kauzman [KAU 48] für eine Temperatur  $T_K > 0$  allerdings einen Wert, der gleich dem der kristallinen Phase ist. Um dieses Paradoxon zu umgehen wird ein versteckter Phasenübergang bei einer Temperatur  $T > T_K$  postuliert.

Als Definition für die Glasübergangstemperatur wird meist das Erreichen einer Viskosität  $\eta \approx 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  oder einer Retardationszeit von  $\tau \approx 100 \text{ s}$  angenommen. Neben der strukturellen Relaxation, die im allgemeinen als  $\alpha$ -Prozeß bezeichnet wird, gibt es auch noch Sekundärrelaxationen (Kap 3.5), die bei gleicher Temperatur sehr viel schneller ablaufen und mit  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Prozeß bezeichnet werden. Eine allgemein akzeptierte Theorie für den Glasübergang existiert zur Zeit noch nicht. Im Folgenden werden einige der grundlegenden theoretischen bzw. empirischen Ansätze kurz vorgestellt.

### 3.1 Arrhenius-Prozesse

Das den Arrhenius-Prozessen zugrundeliegende Modell geht von einem Potential mit zwei stabilen Zuständen aus. Die Relaxationsbewegung von Molekülen zwischen diesen beiden Zuständen ist durch thermische Energie aktiviert.

Die Übergangsraten  $\Gamma_{1 \rightarrow 2}$  und  $\Gamma_{2 \rightarrow 1}$  hängen exponentiell von den stoffspezifischen Potentialbarrieren ab. Im Gleichgewichtszustand  $\Gamma_{1 \rightarrow 2} = \Gamma_{2 \rightarrow 1} = \Gamma$  gilt für die Relaxationszeiten  $\tau = 1/\Gamma$ :

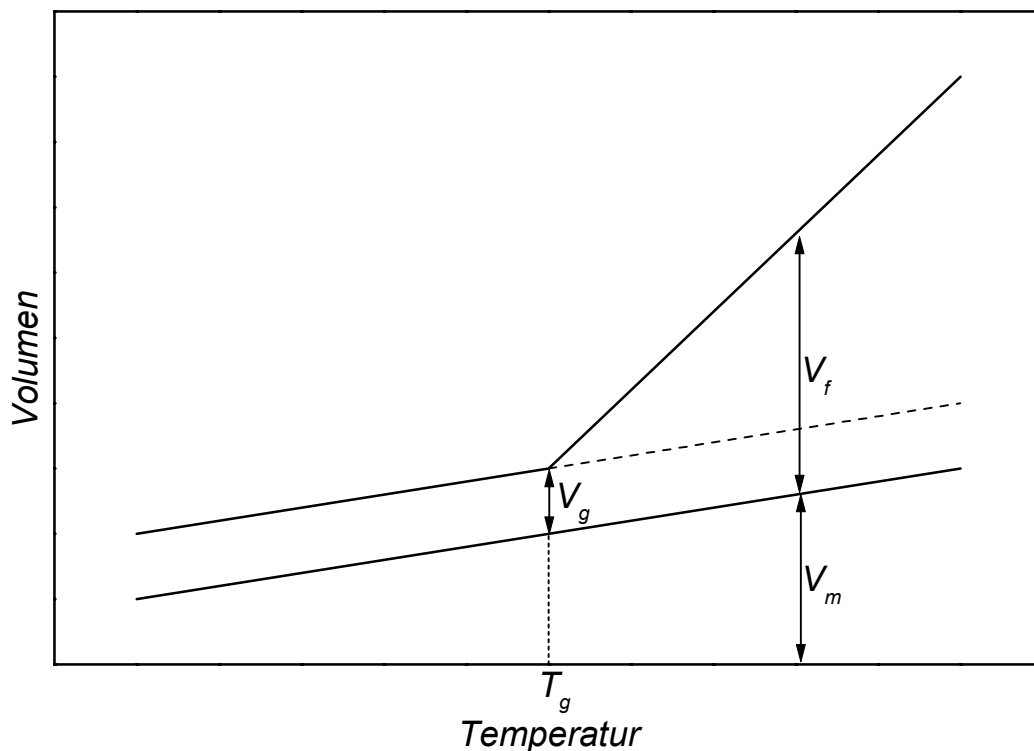
$$\tau(T) = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_A}{kT}}, \quad (3.1)$$

wobei  $E_A$  als die Aktivierungsenergie des Prozesses bezeichnet wird. Für  $T \rightarrow 0$  geht die Übergangsrate gegen 0 und damit die Relaxationszeit  $\tau \rightarrow \infty$ . Bleibt die Aktivierungsenergie bei Temperaturänderung konstant, so ergibt sich bei einem Auftrag von  $\ln \Gamma$  über der inver-

sen Temperatur, dem sogenannten Aktivierungsdiagramm, eine Gerade. Die zum Glasübergang gehörende  $\alpha$ -Relaxation zeigt für die meisten Materialien nur auf begrenzten Abschnitten des Temperaturbereiches dieses Verhalten. Einen Arrhenius-artigen Verlauf der Relaxationszeiten über einen weiten Temperaturbereich zeigen vor allem lokale Prozesse wie die  $\beta$ -Relaxation, da bei einem Arrhenius-Prozess keinerlei Kopplung zwischen den Relaxationsbewegungen der Einzelmoleküle berücksichtigt wird.

## 3.2 Freie-Volumen-Theorie

Eine einfache Theorie, die eine Kopplung von Relaxationsbewegungen in Betracht zieht, ist die Freie-Volumen-Theorie, die von Cohen und Turnbull [COH 59, TUR 61] eingeführt wurde. Danach benötigt ein Molekül einen ausreichend großen freien Raum  $v_f$  zwischen den nächsten Nachbarmolekülen, um sich räumlich umlagern zu können. Fehlt dieser Freiraum, ist keine Relaxationsbewegung möglich.



**Abb. 3.2:** Veranschaulichung des freien Volumens  $V_f$ . Unterhalb von  $T_g$  liegt nur noch ein konstantes freies Volumen  $V_g$  vor, das keine Relaxationsbewegung auf der Zeitskala des Experiments zulässt.

Das freie Volumen ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gesamtvolumen  $V$  und dem Volumen  $V_m$ , das sich aus dem Eigenvolumen der Moleküle in dichtester Packung und einem durch thermische Vibrationen besetzten Volumen zusammensetzt.

Für das freie Volumen  $V_f$  wird eine lineare Temperaturabhängigkeit angenommen. Unterhalb von  $T_g$  liegt nur noch ein konstantes freies Volumen  $V_g$  vor. Damit folgt für das mittlere freie Volumen  $v_f = V_f/N$ :

$$v_f(T) = v_g + v_m \cdot \Delta\alpha \cdot (T - T_g) . \quad (3.2)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das freie Volumen hinreichend groß für thermisch aktivierte Umlagerungsprozesse ist, wird proportional zu  $\exp(-v_{min}/v_f)$  angenommen [DOO 51]. Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist das mittlere freie Volumen kleiner als  $v_{min}$ , so daß eine Umlagerung der Moleküle innerhalb der durch die Experimente gegebenen Zeitskala nicht mehr möglich ist.

Aus der Umlagerungsrate

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \sim e^{-\frac{v_{min}}{v_f}} \quad (3.3)$$

ergibt sich für den Quotienten zweier Relaxationszeiten

$$\frac{\tau_1(T_1)}{\tau_2(T_2)} = e^{\left( \frac{v_{min}}{v_{f1}} - \frac{v_{min}}{v_{f2}} \right)} . \quad (3.4)$$

Mit Gl. (3.2) und  $T_1 = T_g$ , so daß  $v_{f1} = v_g$ , und  $T_2 = T$  folgt

$$\log \tau = \log \tau_g - \frac{\frac{v_{min}}{\ln 10 \cdot v_g} \cdot (T - T_g)}{\frac{v_g}{v_m \cdot \Delta\alpha} + (T - T_g)} = \log \tau_g - \frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} , \quad (3.5)$$

mit den Konstanten  $C_1 = v_{min}/\ln 10 \cdot v_g$  und  $C_2 = v_g/v_m \cdot \Delta\alpha$ .

Gleichung (3.5) wird nach Williams, Landel und Ferry [WIL 55a, WIL 55b] auch WLF-Gleichung genannt. Für eine große Anzahl polymerer Substanzen haben die Konstanten die Werte  $C_1 = 17.44$  und  $C_2 = 51.6$ . Die vier Parameter der WLF-Gleichung sind miteinander gekoppelt, voneinander unabhängig sind nur drei dieser Werte. Mit einer geeigneten Wahl neuer Parameter

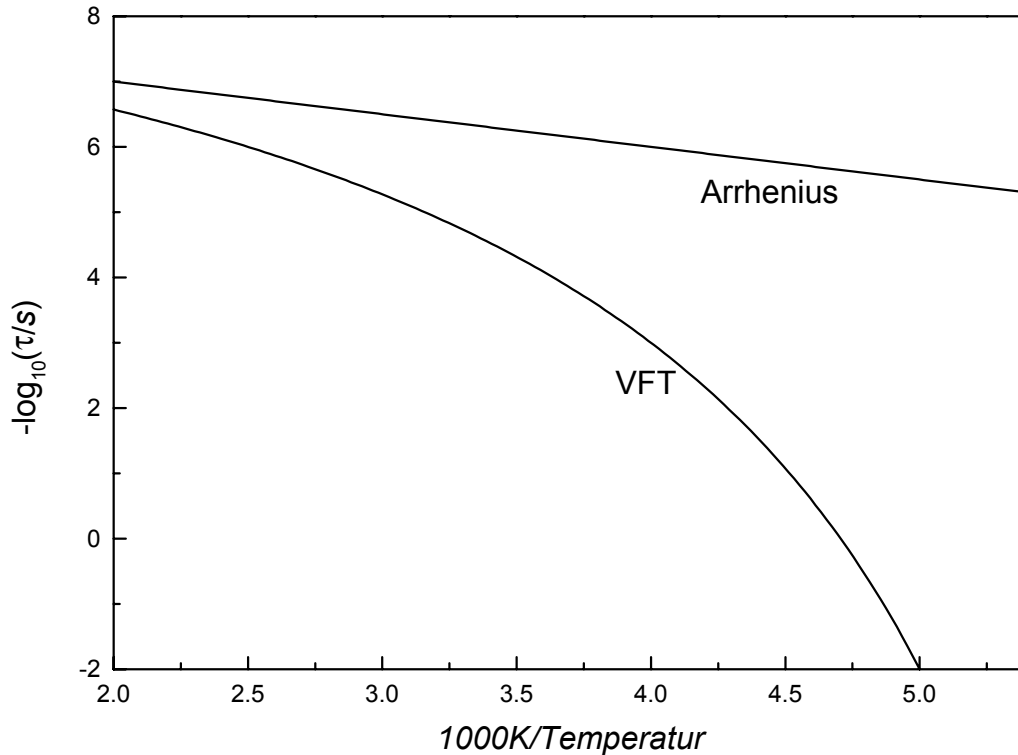
$$A = -\log \tau_g + C_1, \quad B = C_1 \cdot C_2, \quad T_0 = T_g - C_2$$

läßt sich die WLF-Gleichung in eine dreiparametrische Gleichung überführen:

$$-\log \tau(T) = A - \frac{B}{T - T_0} . \quad (3.6)$$

Gl. (3.6) wird nach Vogel, Fulcher und Tammann [VOG 21, FUL 23, FUL 25, TAM 26] VFT-Gleichung genannt und wurde erstmals von Cole und Davidson [DAV 51] zur Beschreibung dielektrischer Relaxationszeiten verwendet. Im Unterschied zur Arrhenius-Relaxation divergieren die Relaxationszeiten nicht bei  $T = 0$ , sondern bei einem endlichen

Wert  $T = T_0$ . Während die Arrhenius-Relaxation im Aktivierungsdiagramm Abb. 3.3 eine Gerade ergibt, deren Steigung die Aktivierungsenergie charakterisiert, weist die VFT-Funktion eine Krümmung zu  $1/T = 1/T_0$  hin auf.



**Abb. 3.3:** Aktivierungsdiagramm für einen Relaxationszeitverlauf nach Vogel, Fulcher, Tammann (VFT) und für einen Arrhenius-Prozess.

### 3.3 Glasübergang nach Adam und Gibbs

Die Adam-Gibbs-Theorie [ADA 65] zum Glasübergang einfacher Flüssigkeiten geht auf eine Arbeit von Gibbs und DiMarzio [GIB 58] zurück, in der im Rahmen eines statistisch-mechanischen Gittermodells für Polymere der Glasübergang als Phasenübergang zweiter Ordnung behandelt wird. Ausgangspunkt ist ein System von  $n_x$  Polymerketten mit jeweils  $x$  Segmenten und  $n_0$  Leerstellen auf dem Gitter. Die Kettensteifigkeit wird durch die Einführung von zwei verschiedenen Bindungsenergien,  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  für gerade bzw. abgewinkelte Fortsetzung der Kette, zwischen je zwei Segmenten berücksichtigt. Die gesamte innere Energie eines Moleküls  $E_{flex}$  lässt sich dann schreiben als

$$E_{flex} = f \cdot \epsilon_1 (x-3) n_x + (1-f) \epsilon_2 (x-3) n_x \quad , \quad (3.7)$$

wobei  $f$  den relativen Anteil der gewinkelten Verbindung darstellt. Die intermolekulare Energie  $E_{int}$  ist die Summe der Van-der-Waals-Bindungen an den Gitterleerstellen. Die Zustandssumme kann nun in folgender Weise angesetzt werden:

$$Z = \sum_{W(f,n_0)=1}^{\infty} W(f,n_0) \exp\left(-\frac{E_{flex} + E_{int}}{kT}\right), \quad (3.8)$$

wobei  $W(f,n_0)$  die Gesamtzahl der Möglichkeiten ist, die  $n_x$  Polymere mit insgesamt  $f(x-3)n_x$  gewinkelten Bindungen auf den  $xn_x + n_0$  Gitterplätzen anzuordnen. Für die Berechnung des Entartungsgrads  $W(f,n_0)$  wird eine Näherungsformel von Flory [FLO 49] verwendet. Die aus der Zustandssumme Gl. (3.8) berechnete Konfigurationsentropie zeigt bei einer kritischen Temperatur  $T_2$  eine Singularität, das System weist einen Phasenübergang zweiter Ordnung auf. Unterhalb der kritischen Temperatur  $T_2$  ist die Entropie konstant null, der Zustand ist eingefroren. Die Existenz des unbekanntenen Parameters der Kettensteifigkeit verhindert eine Bestimmung des absoluten Wertes für  $(T_2 - T_g)$  oder  $(T_2/T_g)$ , damit ist nicht unmittelbar klar, ob die kritische Temperatur  $T_2$  mit der Glasübergangstemperatur  $T_g$  zu identifizieren ist. Vergleiche der Variation des theoretischen  $T_2$  mit dem Molekulargewicht, Anwesenheit von Weichmachern oder der Komposition bei Copolymeren, mit den experimentell bestimmten Variationen von  $T_g$  zeigten jedoch gute Übereinstimmung.

Aufbauend auf das statistisch-mechanische Polymermodell von Gibbs und DiMarzio entwickelten Adam und Gibbs ein analoges Modell für eine einfache Flüssigkeit, welche als ein Ensemble von kleinen Untersystemen, den sogenannten *cooperatively rearranging regions*, behandelt wird, deren Größe stark temperaturabhängig ist. Diese Untersysteme sind definiert als die kleinste Gruppe von Molekülen, die in der Lage ist, ihre Konfiguration unabhängig von der Umgebung zu ändern. Das Gesamtsystem besteht nun aus einem Ensemble von  $N$  *cooperatively rearranging regions* der Teilchenzahl  $z$ , von denen sich  $n$  in einem Zustand befinden, der eine Umlagerung erlaubt. Als Zustandssumme ergibt sich

$$Z(z, P, T) = \sum_{E, V} w(z, E, V) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right). \quad (3.9)$$

Die Umlagerungswahrscheinlichkeit  $W(T, z)$  einer *cooperatively rearranging region* wird proportional zum relativen Anteil des beweglichen Untersystems

$$\frac{n}{N} = \frac{Z'}{Z} = \exp\left(\frac{G' - G}{kT}\right) \quad (3.10)$$

angesetzt, wobei zur Berechnung der Zustandssumme  $Z'$  für die beweglichen Untersysteme bei der Summation in Gl. (3.9) nur die Werte von  $E$  und  $V$  berücksichtigt werden, die



eine Konfigurationsänderung zulassen. Mit der Gibbs'schen freien Energie  $G = z \cdot \mu = -kT \cdot \ln Z$  und der Abkürzung  $\Delta\mu = \mu' - \mu$  folgt

$$W(T, z) = A \cdot \exp\left(-\frac{z\Delta\mu}{kT}\right). \quad (3.11)$$

Die Temperatur- und Teilchenzahlabhängigkeit des Faktors  $A$  sowie  $\Delta\mu$ , die der Umlagerung entgegenstehende Potentialbarriere pro Molekül, werden als klein gegenüber der Exponentialfunktion angenommen. Die gesamte Umlagerungswahrscheinlichkeit bei gegebener Temperatur ergibt sich aus der Summation über alle  $z$  mit einer unteren Grenze  $z^*$ , unterhalb der keine Umlagerung mehr möglich ist

$$\begin{aligned} W(T) &= \sum_{z=z^*}^{\infty} A \left\{ \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right) \right\}^z \\ &\approx \frac{A}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right)} \cdot \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu}{kT}\right) \\ &\approx \tilde{A} \cdot \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu}{kT}\right). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Wegen  $\Delta\mu \gg kT$  ist der Nenner  $(1 - \exp(-\Delta\mu/kT))$  nahezu 1 und die Temperaturabhängigkeit von  $\tilde{A}$  vernachlässigbar. Die überwältigende Mehrheit aller Umlagerungen finden also in den kleinstmöglichen Untersystemen statt, die nur  $z^*$  Moleküle enthalten. Die für den Glasübergang typische Entwicklung der Relaxationszeiten mit der Temperatur ist also durch das Anwachsen von  $z^*$  mit sinkender Temperatur bestimmt. Nach Adam und Gibbs wird  $z^*$  nach unten durch die Notwendigkeit beschränkt, daß mindestens zwei mögliche Konfigurationen, nämlich eine Anfangs- und eine Endkonfiguration, zur Verfügung stehen. Damit beträgt die kritische Konfigurationsentropie  $s_c = k \cdot \ln 2$  und die makroskopische kritische Entropie  $S_c(T)$  läßt sich mit Hilfe von  $z^*$  angeben

$$S_c(T) = \frac{N_A \cdot s_c}{z^*}. \quad (3.13)$$

Damit kann die Relaxationsrate aus Gl. (3.12) durch die kritische Entropie ausgedrückt werden:

$$W(T) = \tilde{A} \cdot \exp\left(-\frac{N_A \cdot s_c \cdot \Delta\mu}{kT \cdot S_c(T)}\right). \quad (3.14)$$

Die Konfigurationsentropie  $S_c(T)$  einer Flüssigkeit ist über die Differenz der spezifischen Wärmen  $\Delta C_p$  zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper definiert. Der Zusammenhang zwischen  $S_c$  und  $\Delta C_p$  wird durch die Gleichung

$$S_c(T_1) - S_c(T_2) = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Delta C_p(T')}{T'} dT' \quad (3.15)$$

beschrieben. Kalorimetrische Messungen an unterkühlten Flüssigkeiten [CHA 72] lassen eine reziproke Abhängigkeit  $\Delta C_p \cdot T = \text{const.}$  plausibel erscheinen. Dies führt auf eine Konfigurationsentropie

$$S_c(T_1) - S_c(T_2) = \text{const.} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.16)$$

Wird  $T_2$  als Phasenübergangstemperatur gewählt, so daß  $S_c(T_1) = 0$ , so ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten  $\tau(T) \sim 1/W(T)$  wiederum ein VFT-artiger Verlauf wie bei der Freie-Volumen-Theorie:

$$\tau(T) = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_2}}. \quad (3.17)$$

Die Parameter  $A$ ,  $B$  und  $T_2$  haben hier jedoch eine andere physikalische Bedeutung. Nicht alle Substanzen weisen eine reziproke Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität auf, doch auch die ursprünglich von Adam und Gibbs angenommene Temperaturunabhängigkeit von  $\Delta C_p$  führt näherungsweise auf eine VFT-Gesetzmäßigkeit der Relaxationsrate [ADA 65].

### 3.4 Starke und fragile Glasbildner

Während lokale Prozesse, wie z.B.  $\beta$ -Relaxationen, Arrhenius-artiges Temperaturverhalten zeigen, trifft dies für die Strukturrelaxation nur auf wenige Materialien zu. Diese werden als starke Glasbildner bezeichnet und besitzen typischerweise dreidimensionale Netzwerkstrukturen kovalenter Bindungen. Glasbildner die deutlich vom Arrhenius-Verhalten abweichen, wie z.B. ortho-Terphenyl und die meisten Polymere, werden als fragil bezeichnet. Ihr Relaxationszeitverhalten läßt sich recht gut mit der VFT-Gleichung beschreiben. Ein Maß für die Fragilität einer Flüssigkeit ist der Fragilitätsindex [BOE 93], der wie folgt definiert ist

$$m = \left. \frac{d \log \langle \tau \rangle}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (3.18)$$

Die Steigung im Punkt  $T = T_g$  hängt allerdings stark von den experimentellen Unsicherheiten in der Bestimmung der Meßgröße ab. Aus diesem Grund wurde von Richert und Angell [RIC 98b] eine neue Definition der Fragilität vorgeschlagen

$$F_{1/2} = \frac{2T_g}{T_{1/2}} - 1 \quad \text{mit} \quad \tau(T_{1/2}) = 10^{-6} s . \quad (3.19)$$

Hierbei gibt der Parameter  $F_{1/2}$  die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten in der Mitte zwischen mikroskopischer Retardationszeit ( $\tau_0 = 10^{-14} s$ ) und Retardationszeit des Glasübergangs ( $\tau_g = 10^2 s$ ) an. An diesem Punkt ist die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten für die fragilen Gläser sehr groß, so daß sich die verschiedenen Fragilitäten leicht unterscheiden lassen.

## 3.5 $\beta$ -Relaxationen

Zusätzlich zum  $\alpha$ -Prozeß wird in vielen Materialien ein sekundärer Prozeß beobachtet, dessen Relaxationszeit bei gleicher Temperatur mehrere Dekaden schneller als die Hauptrelaxation sein kann. Da für die Strukturrelaxation die Bezeichnung  $\alpha$ -Prozeß oder  $\alpha$ -Relaxation üblich ist, wird die sekundäre Relaxation folglich als  $\beta$ -Prozeß oder  $\beta$ -Relaxation bezeichnet.

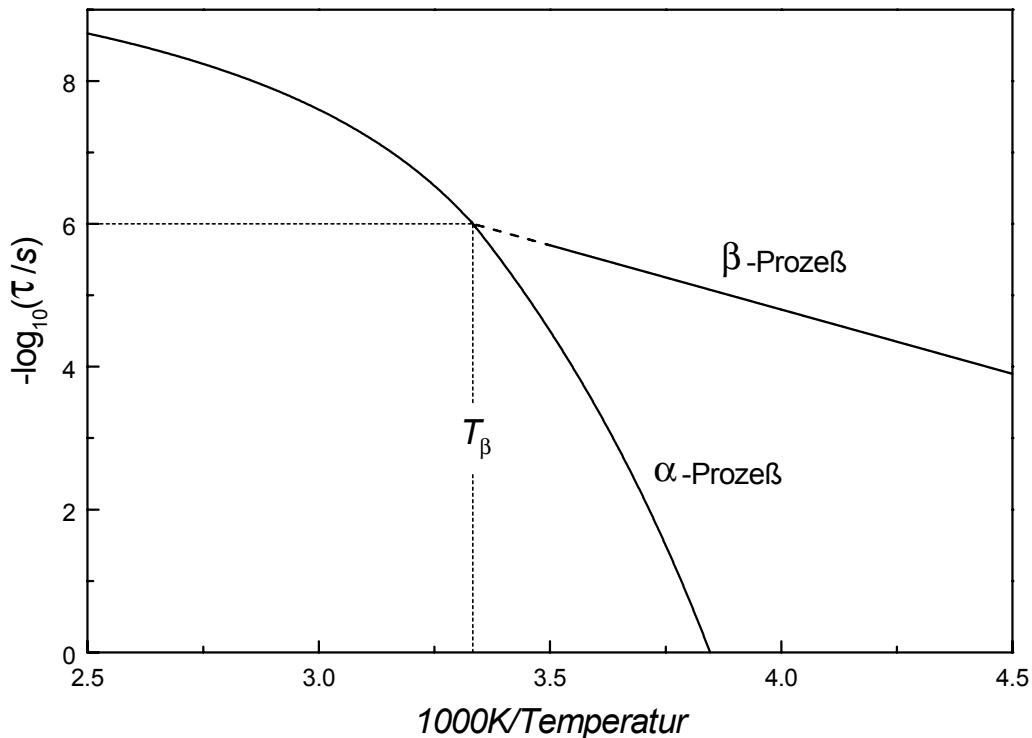
Die Bezeichnung  $\beta$ -Prozeß wird oft auch für eine von der Modenkopplungstheorie (MCT) vorhergesagte schnelle Relaxation im Hochfrequenzbereich verwendet [BEN 84, GOE 92]. Dabei handelt es sich jedoch um ein völlig anderes Phänomen. Um Verwechslungen zu vermeiden wird die hier interessierende sekundäre Relaxation meistens als langsamer  $\beta$ -Prozeß bezeichnet.

Bei Polymeren oder anderen großen Molekülen mit verschiedenen dielektrisch aktiven Molekülteilen ist es möglich, den  $\alpha$ -Prozeß der Bewegung des Gesamtmoleküls und den  $\beta$ -Prozeß der auch im Glas verbleibenden Mobilität einer Seitengruppe zuzuordnen. Darüber hinaus zeigen auch einige niedermolekulare Substanzen ohne dielektrisch aktive Seitengruppe einen  $\beta$ -Prozeß. Anhand einiger Materialien, z. B. ortho-Terphenyl, wurde von Johari [JOH 70, JOH 71] der bedeutende Gesichtspunkt vorgebracht, daß das Vorkommen einer  $\beta$ -Relaxation keine intramolekularen Freiheitsgrade erfordert. Sekundäre Prozesse, die nicht von intramolekularen Freiheitsgraden herrühren, werden daher meist als  $\beta$ -Relaxationen vom Johari-Goldstein-Typ bezeichnet.

Viele Eigenschaften, die der langsamen  $\beta$ -Relaxation bzw. des sekundären Prozesses glasbildender Materialien zugeschrieben werden, scheinen universelle Merkmale dieser lokalen molekularen Bewegung zu sein. Die herausragendsten davon sind die Arrhenius-Abhängigkeit der Relaxationszeiten  $\tau_{max}(T)$ , die breite und symmetrische Verteilung der Relaxationszeiten und die kleinen Amplituden von  $\Delta\epsilon_\beta$  im Vergleich zum  $\alpha$ -Prozeß bzw. der Strukturrelaxation. Es können viele Beispiele gefunden werden, auf die diese Phänomenologie zutrifft: D-Sorbitol [OLS 98, NOZ 98, WAG 98b], 1,4-Polybutadien [HAN 97c,

ARB 96], Poly(alkylmethacrylate) [KAH 97], 1-Propanol [KUD 97, HAN 97b] und Toluol [KUD 97], um nur einige anzugeben.

Die Darstellung der Dynamik in einem Aktivierungsdiagramm,  $-\log(\tau/s)$  gegen  $1/T$  (Abb. 3.4) zeigt für viele Materialien, daß die Spur des  $\beta$ -Prozesses die Spur des  $\alpha$ -Prozesses bei einer Temperatur  $T_\beta$  trifft, wo die charakteristische Retardationszeit in der Nähe von  $10^6 - 10^7$  s liegt. Oberhalb von  $T_\beta$  wird nur noch eine einzelne Relaxation erhalten, die an den  $\alpha$ -Prozeß unterhalb von  $T_\beta$  anschließt.



**Abb. 3.4:** Aktivierungsdiagramm mit dem typischen Szenario des  $\alpha$ - $\beta$ -Mergings.

Die Verschmelzung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß zu einem einzigen Prozeß bei  $T_\beta$  wird meistens als „ $\alpha$ - $\beta$ -Merging“ bezeichnet. Für diesen Bereich wurde außerdem gefunden, daß  $T_\beta$  mit der Temperatur  $T_B$  übereinstimmt, wo sich die VFT-Parameter der primären Relaxation beträchtlich ändern [HAN 97a, HAN 97b]. Gleichzeitig beginnt sich die molekulare Dynamik bei  $T_B = T_\beta$  von der Temperaturabhängigkeit zu trennen, die auf der Basis der Konfigurationsentropie  $S_c(T)$  nach der Theorie von Adam und Gibbs erwartet wird [ADA 65]. Bezüglich dieses Merging-Bereichs der beiden Prozesse verdichten sich die Hinweise, daß die Sekundärrelaxation die gesamte Intensität übernimmt, während der  $\alpha$ -Prozeß zu höheren Temperaturen hin ausstirbt [KUD 97, KAH 97].

Weitere Beobachtungen für die  $\beta$ -Relaxation beinhalten den universellen Wert der Aktivierungsenergie  $E_A \approx 24 RT_g$  [KUD 97], den scheinbaren Zusammenbruch der Aktivierungs-

nergie  $E_A \approx 0$  nahe  $T_g$  für D-Sorbitol [OLS 98], und den paradoxen Trend der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon'$  im  $\beta$ -Bereich von ortho-Terphenyl [HAN 97c].

Obwohl es keine übereinstimmende Vorstellung gibt, die in der Lage ist alle diese unterschiedlichen Ergebnisse zusammenzufassen, ist die  $\beta$ -Relaxation sicher ein wichtiger Aspekt zum Verständnis der ganzen Strukturrelaxation.

Der universelle Charakter der  $\beta$ -Relaxation hat dazu geführt nach einer allgemeingültigen Interpretation zu suchen, ohne Rücksicht auf das spezielle glasbildende Material. Verschiedenartige Modelle zum Verständnis der Phänomenologie des  $\beta$ -Prozesses wurden diskutiert [CAV 89, NGA 98, BAG 90]. Eines von diesen, das Bild der „*islands of mobility*“, wurde von Johari [CAV 89] vorgestellt. Dabei wird die Existenz von Inseln im Material angenommen, deren Relaxationsverhalten sich vom restlichen Material durch beibehalten von Freiheitsgraden der Bewegung sogar weit unterhalb von  $T_g$  unterscheidet, während Relaxationen auf größeren Skalen im verbleibenden Material vollständig eingefroren sind. Die molekulare Beweglichkeit und somit die dielektrische Aktivität in solchen Inseln oder Defektzuständen ist hoch, wohingegen der Volumenbruch, der von diesen Bereichen eingenommen wird, relativ niedrig ist.

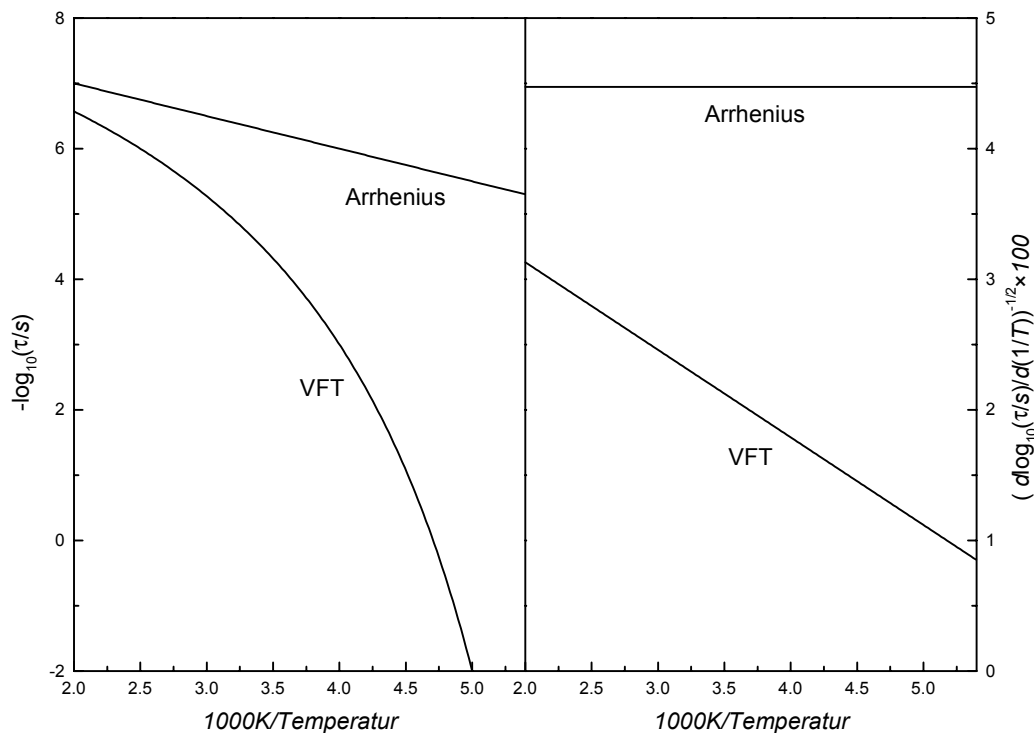
Eine alternative Annahme besteht darin, daß jede relaxierende Einheit, die an der primären Relaxation beteiligt ist, auch zur Sekundärrelaxation durch eine kleine, lokale Librationsbewegung beiträgt. In letzterem Bild ist das Vorkommen der  $\beta$ -Relaxation räumlich homogen, während „*islands of mobilities*“ räumlicher Heterogenität zuzuordnen sind.

Neben der Frage nach dem richtigen Modell „*islands of mobility*“ versus homogenes Auftreten der  $\beta$ -Relaxation existieren noch viele weitere offene Fragen. Es ist z. B. nicht klar, warum einige Materialien keinen  $\beta$ -Prozeß zeigen. Stattdessen wird oft eine Abweichung vom Potenzgesetz auf der Hochfrequenzseite des  $\alpha$ -Prozesses beobachtet [DIX 90, LEH 97]. Es stellt sich die Frage, in welcher Beziehung dieser sogenannte „*Wing*“ zur  $\beta$ -Relaxation steht. Nach einer Untersuchung von Ngai [NGA 98] gibt es eine Korrelation zwischen der Retardationszeit des  $\beta$ -Prozesses bei der Glasübergangstemperatur  $\tau_\beta(T_g)$  mit der Fragilität des Systems. Die Skalierung des  $\alpha$ - $\beta$ -Abstandes auf der Frequenzachse mit der Fragilität führt daher bei nichtfragilen Systemen dazu, daß die  $\beta$ -Maxima immer unter dem  $\alpha$ -*Wing* verborgen sind.

Auch die Analyse des *Merging*-Bereichs stellt noch eine große Herausforderung dar. Wenn die primäre Strukturrelaxation und die lokalen Bewegungen, die für den  $\beta$ -Prozeß verantwortlich sind, zeitlich nicht mehr gut getrennt sind, müssen im homogenen Modell auch gegenseitige Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

### 3.6 Aktivierungs- und Ableitungsdiagramm

Um die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsprozesse über einen großen Temperaturbereich zu untersuchen hat es sich als nützlich erwiesen die Daten nicht nur in einem Aktivierungsdiagramm aufzutragen, sondern ebenfalls das Steigungsverhalten zu untersuchen. Im üblichen Aktivierungsdiagramm (Abb. 3.3) zeigt ein Auftrag der reziproken Relaxationszeiten auf einer logarithmischen Skala gegen die reziproke Temperatur eines Arrhenius-aktivierten Prozesses, wie z. B. der  $\beta$ -Prozess, einen linearen Verlauf. Der  $\alpha$ -Prozess dagegen ist gekrümmt und eine Änderung im Temperaturverhalten, wie sie z. B. im  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Bereich bei der Temperatur  $T_\beta$  oft gefunden wird, ist nur schwer zu erkennen. Es ist daher sinnvoll einen Datenauftrag zu wählen, der auch die Temperaturabhängigkeit des  $\alpha$ -Prozesses linearisiert.



**Abb. 3.5:** Aktivierungs- und Ableitungsdiagramm für eine VFT- bzw. Arrhenius-Relaxation.

Nach einem Vorschlag von Stickel [STI 95] wird die Ableitung von  $-\log(\tau/s)$  nach  $1/T$  in einer ein VFT-Verhalten linearisierenden Art und Weise aufgetragen:

$$\left( \frac{d \log_{10}(\tau)}{d(1/T)} \right)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{B}} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right). \quad (3.20)$$

Eine Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten die einem VFT-Gesetz gehorcht erhält in dieser Darstellung einen linearen Verlauf mit einer Steigung, die durch die scheinbare Aktivierungsenergie gegeben ist. Ein Wechsel der Dynamik läßt sich somit leicht anhand der unterschiedlichen Steigungen identifizieren. Für einen Arrhenius-aktivierten Prozeß ergibt sich bei diesem Auftrag, wie in Abb. 3.5 zu sehen ist, ein konstanter Verlauf.

## 3.7 Ladungstransport

Nach der Betrachtung der molekularen Dynamik der Relaxation sollen nun noch die molekularen Mechanismen der Leitfähigkeit diskutiert werden. Das erste Modell für den Fall einer frequenzabhängigen Leitfähigkeit bildet die Debye-Hückel-Theorie [DEB 23]. Diese bezieht sich auf Elektrolytlösungen wie auch auf suspendierte, größere geladene Partikel und beschreibt die dort bei höheren Frequenzen (MHz Bereich) auftretende Dispersion der Leitfähigkeit. Ausgehend von einer die einzelnen Ladungsträger umgebenden, entgegengesetzt geladenen Raumladungswolke wird die Poisson-Boltzmann-Gleichung in linearisierter Form gelöst und schließlich eine Dispersionsfunktion für die komplexe Permeabilität der Form des Debye'schen Relaxators erhalten. Bei tiefen Frequenzen werden die Ionen durch ihre weniger mobile Abschirmwolke gebremst, bei höheren Frequenzen kann diese Wolke dem Feld nicht mehr folgen, die Ionen bewegen sich frei und die Leitfähigkeit steigt. Die Temperaturabhängigkeit der diffusionskontrollierten Grenzleitfähigkeit folgt den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Relaxationsprozesse. Schließlich sind sowohl der Rotations- wie der Translationsdiffusionskoeffizient gemäß der Stokes-Einstein-Relation über die Viskosität miteinander verknüpft. Modelle, die eine frequenzabhängige Leitfähigkeit schon bei tiefsten Frequenzen beschreiben und sich auch auf die in dieser Arbeit betrachteten amorphen Festkörper beziehen, gehen zumeist von Hüpfprozessen als elementarem Transportmechanismus aus. Besonders ausgearbeitet sind die Modelle von Dyre [DYR 88] und Funke [FUN 89, FUN 90].

Dyres Konzept, auch als *random free-energy barrier model* bezeichnet, bezieht sich auf Hüpfprozesse eines beliebigen Ladungsträgers, d.h. eines Quasiteilchens. Die zu überwindenden Energiebarrieren sind zufällig verteilt (Eine einzige Barrierenhöhe würde zu keiner Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit führen.). Die Wahrscheinlichkeit  $P$ , ein Teilchen am Ort  $s$  zur Zeit  $t$  zu finden, genügt der Differentialgleichung

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t} = -\gamma_s P(s,t) + \sum_{s'} \Gamma(s' \rightarrow s) P(s',t) \quad (3.21)$$

mit  $\gamma_s = \sum_s \Gamma(s \rightarrow s')$  .

Mit einer Gleichverteilung von Energiebarrieren ergibt sich für die Sprungfrequenz  $\Gamma$  bei einer zu überwindenden freien Energie  $\Delta F$ :

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\frac{\Delta F}{kT}} \quad (3.22)$$

Die Lösung von (3.21) ist mittels der sogenannten CTRW (*C*ontinuous *T*ime *R*andom *W*alk) Approximation möglich und liefert

$$\frac{1}{6\sigma^*(\omega) + i\omega} = \left\langle \frac{1}{\gamma_s + i\omega} \right\rangle \quad (3.23)$$

Für tiefe Frequenzen läßt sich hieraus die komplexe Leitfähigkeit gewinnen als

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \frac{i\omega\tau}{\ln(1 + i\omega\tau)} \quad (3.24)$$

Für den dielektrischen Verlust folgt somit

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2\Delta\epsilon \arctan(\omega\tau)}{\left(\ln\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}\right)^2 + (\arctan(\omega\tau))^2} \quad (3.25)$$

Im Grenzfall  $\omega\tau \gg 1$  läßt sich dieser Ausdruck in ein Exponentialgesetz der Form  $\epsilon \sim \omega^{-s}$  überführen mit dem Exponenten

$$s = \frac{2}{\ln(\omega\tau)} = \frac{T}{T_0}, \quad T_0 = \frac{E_a}{2R} \quad (3.26)$$

wobei  $E_a$  die molare Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit darstellt.

Im Gegensatz zum Dyre Modell erfolgen bei dem Ansatz von Funke keine zufälligen Sprünge, sondern es kommt unter dem Einfluß der Coulombwechselwirkung mit der Umgebung zu korrelierten Vor- und Rückwärtssprüngen. Der Ladungsträger, hier kein beliebiges Teilchen, sondern ein Ion sei wie in der Debye-Hückel-Theorie von einem abschirmenden Käfig umgeben, wodurch Rückstellkräfte auf das betrachtete Teilchen ausgeübt werden. Ein Sprung gilt als erfolgreich, wenn die Ladungswolke in die neue Umgebung relaxiert und ein neues Potentialminimum entsteht. Über die Differentialgleichung für die Rücksprungrate  $W(t)$

$$-\dot{W}(t) = W(t) \left( f_0 e^{-\frac{\delta_{B \rightarrow A}(t)}{kT}} - f_0 e^{-\frac{\delta_{B \rightarrow C}(t)}{kT}} \right) \quad (3.27)$$

findet Funke numerisch eine Näherungslösung für die komplexe Leitfähigkeit

$$\sigma^*(\omega) = \frac{B}{T} e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \Phi^*(\omega) + i\omega\epsilon_0\epsilon_\infty \quad (3.28)$$

Für den der Leitfähigkeit proportionalen Realteil  $\Phi'$  des Frequenzspektrums  $\Phi^*$  gilt:



$$\Phi'(\omega) = \frac{1 - W(\infty)}{\left(1 + \frac{1}{\omega t_1}\right)^p}, \quad \varpi = \frac{1}{nt_2 \sinh\left(\frac{1}{\omega t_2}\right)}. \quad (3.29)$$

Die beiden Zeitkonstanten  $t_{1,2}$  geben den Anfangs- und Endpunkt des Dispersionsgebietes an, in dem die Leitfähigkeit proportional  $\omega^p$  verläuft, d.h.  $\epsilon \sim \omega^{1-p}$ . Der Exponent bleibt in diesem Modell temperaturunabhängig.



## 4. Dielektrische Meßtechnik

Wie in Kapitel 2 dargelegt, gibt es je nach Art der Störung verschiedene dielektrische Antwortfunktionen. Analog dazu lassen sich die dielektrischen Meßmethoden klassifizieren. Meßapparaturen, bei denen das elektrische Feld vorgegeben wird, detektieren die Retardationsfunktion, während bei der Relaxationsspektroskopie die dielektrische Verschiebung vorgegeben wird. Weiterhin lassen sich sowohl Relaxations- als auch Retardationsspektroskopie jeweils in zwei Klassen einteilen, je nachdem ob die Experimente in der Zeitdomäne oder in der Frequenzdomäne durchgeführt werden.

### 4.1 Zeitdomäne

In der Zeitdomäne gibt es verschiedene etablierte Meßmethoden zur Detektion der Retardationsfunktion, die einen großen dynamischen Bereich abdecken. Im Folgenden wird nur das Grundprinzip kurz vorgestellt, während der Schwerpunkt auf der Meßtechnik der in dieser Arbeit verwendeten Relaxationsspektroskopie liegt.

#### 4.1.1 Meßgrößen in der Zeitdomäne

In der klassischen dielektrischen Spektroskopie in der Zeitdomäne wird das elektrische Feld an der Probe vorgegeben. Ein materiegefüllter Plattenkondensator an den eine Spannung angelegt wird genügt der folgenden Gleichung:

$$\frac{Q}{A} = \epsilon \cdot \epsilon_0 \frac{U}{d} \quad , \quad (4.1)$$

mit  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$  .

Dabei sind  $A$  die Fläche und  $d$  der Abstand der Kondensatorplatten. Die linke Seite der Gleichung ist gerade die dielektrische Verschiebung  $D = Q/A$  während die rechte Seite proportional zum elektrischen Feld  $E = U/d$  ist. Die auftretenden Konstanten lassen sich zur Leerkapazität zusammenfassen

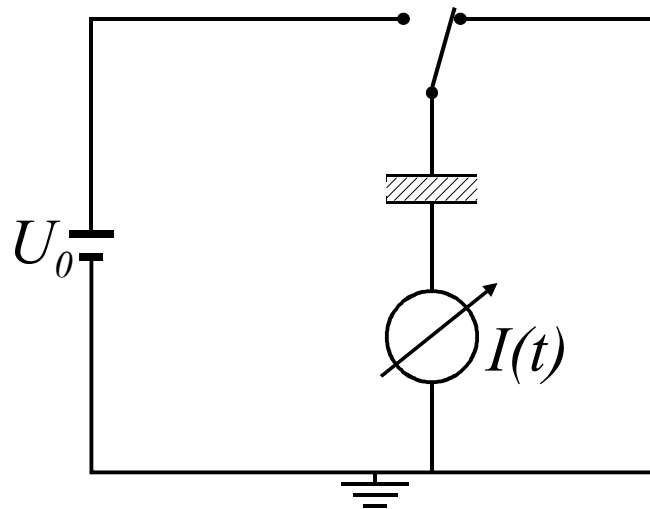
$$C_0 = \epsilon_0 A/d \quad . \quad (4.2)$$

Gl. (4.2) gilt allerdings nur für einen idealen Plattenkondensator. Das elektrische Feld des realen Kondensators zeigt an den Rändern Inhomogenitäten. Die daraus folgende Streukapazität läßt sich prinzipiell berechnen, erfordert aber einen erheblichen mathematischen

Aufwand, da es sich nicht um einen geschlossenen Ausdruck handelt. Ein Ergebnis dieser Rechnung ist allerdings, daß die Streukapazität mit dem Verhältnis Elektrodenabstand zu Fläche variiert. Bei den in dieser Arbeit benutzten Kondensatoren liegt das Verhältnis  $d/A$  zwischen  $0.26$  und  $0.014 \text{ m}^{-1}$ , so daß Gl. (4.2) recht gut erfüllt ist.

Wird die Leerkapazität  $C_0 = \epsilon_0 A/d$  in Gl. ) eingesetzt, so ergibt sich die folgende Gleichung:

$$Q = C_0 \cdot U \cdot \epsilon \quad (4.3)$$



**Abb. 4.1:** Blockschaltbild einer Retardationsspektroskopieapparatur in der Zeitdomäne.

Wird nun ein Spannungssprung an einem Probenkondensator vorgegeben, so läßt sich die Retardationsfunktion durch Messung der Ladung bzw. des Depolarisationsstroms bestimmen

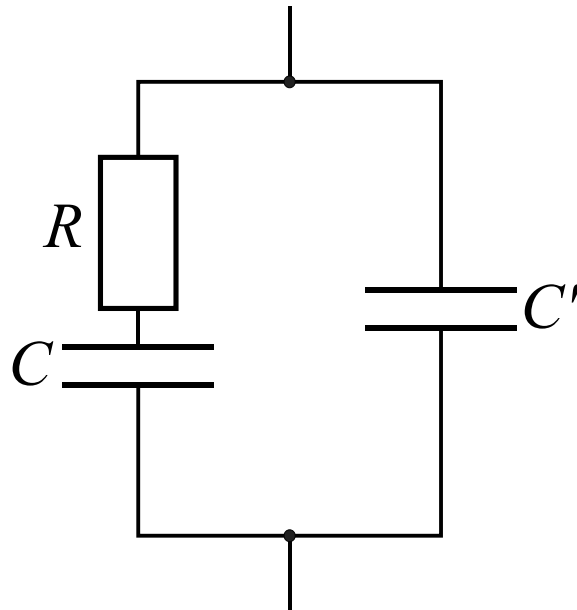
$$\epsilon(t) = \frac{1}{C_0 \cdot U_0} \int_0^t I(t') dt' \quad (4.4)$$

In Abb. 4.1 ist das Blockschaltbild einer einfachen Zeitdomäneapparatur dargestellt, wie sie z. B. in [KAS 90] verwendet wurde.

Der Nachteil dieser Methode ist allerdings, daß nach dem Spannungssprung, je nach angelegter Spannung, die Anfangsströme  $1-100 \text{ A}$  betragen und dann sehr schnell abfallen. Um einen möglichst großen Meßbereich abzudecken, werden meistens sehr empfindliche Geräte verwendet, die im Bereich zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-16} \text{ A}$  arbeiten. Um die Apparatur nicht zu zerstören, muß der Depolarisationsstrom überbrückt werden bis er auf einen für das Meßgerät zulässigen Wert abgesunken ist. Dadurch geht natürlich die Information über den Kurzzeitbereich verloren. Um auch in diesem Bereich messen zu können, sind komplizier-

tere Verfahren notwendig z. B. [MOP 84], auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Bei der in dieser Arbeit angewendeten Methode der Feldrelaxationsspektroskopie wird ein Ladungssprung an der Probe vorgegeben und der durch die Umorientierung der Dipole hervorgerufene Spannungsabfall gemessen. Für eine Debye-Relaxation läßt sich der zeitliche Verlauf der Spannung leicht ableiten. Das Äquivalentschaltbild dafür ist in Abb. 4.2 dargestellt.



**Abb. 4.2:** Äquivalentschaltbild für einen Debye-Prozeß.

Mit den Kirchhoff'schen Regeln ergibt sich für diese Schaltung:

$$\begin{aligned} U &= U_{C'} = -U_R - U_C \quad , \\ I_{C'} &= I_C = I_R \quad . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Werden in der Gleichung (4.5) die Spannungen  $U_R$  und  $U_C$  durch die folgenden Ausdrücke ersetzt,

$$\begin{aligned} U_R &= R \cdot I_R = R \cdot I_{C'} = R \cdot C' \cdot \frac{dU_{C'}}{dt} \quad , \\ U_C &= \frac{1}{C} \int_{t_0}^t I_C dt = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t C' \frac{dU_{C'}}{dt} dt = \frac{C'}{C} [U_{C'}(t) - U_{C'}(t_0)] \quad , \end{aligned} \quad (4.6)$$

ergibt sich die Differentialgleichung für die Spannung zu:

$$U(t) = -RC' \frac{dU}{dt} - \frac{C'}{C} (U - U_0) \quad . \quad (4.7)$$

Mit der Substitution

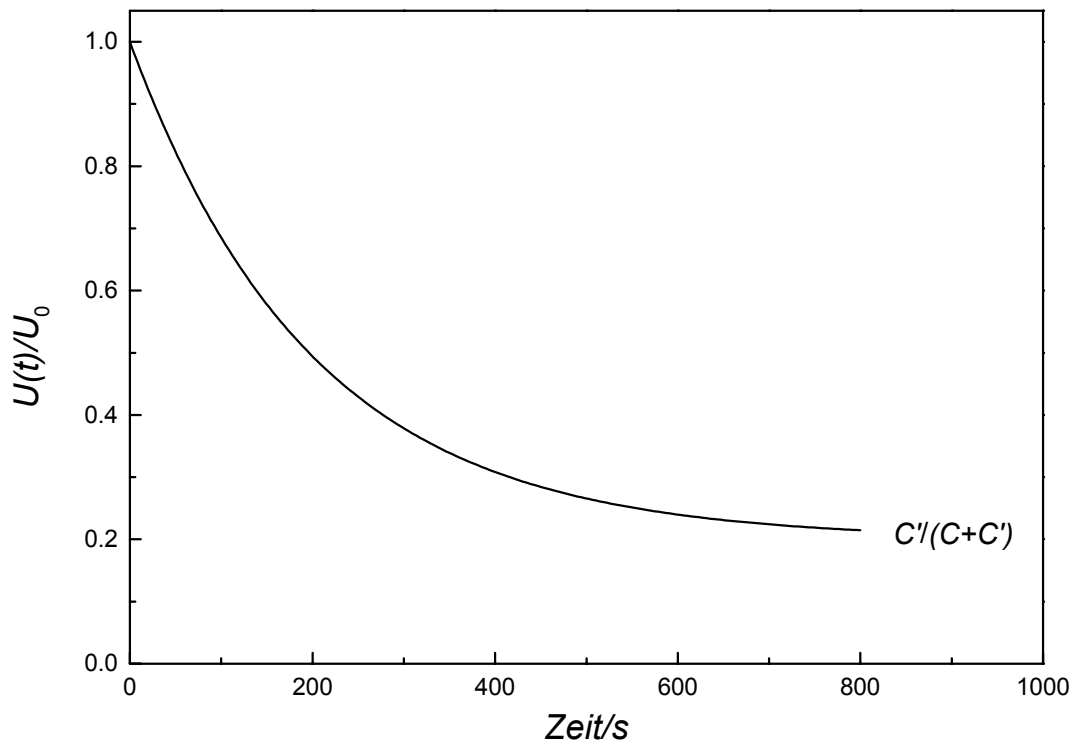
$$\tilde{U} = U - \frac{C'}{C+C'} U_0 \quad (4.8)$$

läßt sich Gleichung (4.7) auf eine einfache Form bringen:

$$\tilde{U} = -\frac{R \cdot C \cdot C'}{C+C'} \frac{dU}{dt} \quad (4.9)$$

Die Lösung für diese Gleichung lautet:

$$\tilde{U}(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{C+C'}{R \cdot C \cdot C'} \cdot t\right) \quad (4.10)$$



**Abb. 4.3:** Spannungsverlauf für einen Debye-Relaxator.

Einsetzen von Gleichung (4.8) liefert die Lösung von Gleichung (4.10)

$$U(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{C+C'}{R \cdot C \cdot C'} \cdot t\right) + \frac{C'}{C+C'} \cdot U_0 \quad (4.11)$$

Einsetzen der Anfangsbedingung

$$U(0) = U_0 \Rightarrow A = \frac{C}{C+C'} \cdot U_0 \quad (4.12)$$

ergibt die allgemeine Lösung:

$$U(t) = U_0 \cdot \frac{C}{C+C'} \cdot \exp\left(-\frac{C+C'}{R \cdot C \cdot C'} \cdot t\right) + U_0 \cdot \frac{C'}{C+C'} \quad (4.13)$$

Werden in Gleichung (4.13) die Kapazitäten durch die statischen Dielektrizitätskonstanten ersetzt

$$C' = \epsilon_\infty \cdot C_0, \quad C + C' = \epsilon_s \cdot C_0, \quad (4.14)$$

mit der Leerkapazität des Probenkondensators  $C_0$ , so folgt daraus die in Kapitel 2.3 hergeleitete *single time* Relaxationsfunktion,

$$\begin{aligned} M(t) &= \frac{U(t)}{U_0 \cdot \epsilon_\infty} = \frac{1}{\epsilon_s} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s \cdot \epsilon_\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon_s \cdot t}{\epsilon_\infty \cdot \tau_\epsilon}\right) \\ &= M_s + (M_\infty - M_s) \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right), \end{aligned} \quad (4.15)$$

wobei  $\tau_\epsilon = RC$  die Relaxationszeit für konstantes elektrisches Feld ist und die Relaxationszeit für konstante dielektrische Verschiebung durch  $\tau_M = \epsilon_\infty / \epsilon_s \cdot \tau_\epsilon = M_s / M_\infty \cdot \tau_\epsilon$  gegeben ist.

Bei realen Messungen treten zwei Schwierigkeiten auf. Zusätzlich zur Leerkapazität des Probenkondensators muß auch die apparative Kapazität des Versuchsaufbaus berücksichtigt werden. In den obigen Gleichungen muß  $C'$  durch  $C' + C_{App}$  ersetzt werden. Als Folge davon werden die Relaxationszeiten für konstante dielektrische Verschiebung

$$\tau_M = \frac{M_s}{M_\infty} \cdot \tau_\epsilon = \frac{\epsilon_\infty \cdot C_0 + C_{App}}{\epsilon_s \cdot C_0 + C_{App}} \cdot \tau_\epsilon, \quad (4.16)$$

abhängig vom verwendeten Meßsystem. Die zweite Schwierigkeit liegt darin, daß Polymere sich nicht mit einer *single time*-Relaxation beschreiben lassen. Wie schon im dritten Kapitel diskutiert, muß die einzelne Exponentialfunktion durch eine kontinuierliche Verteilung ersetzt werden

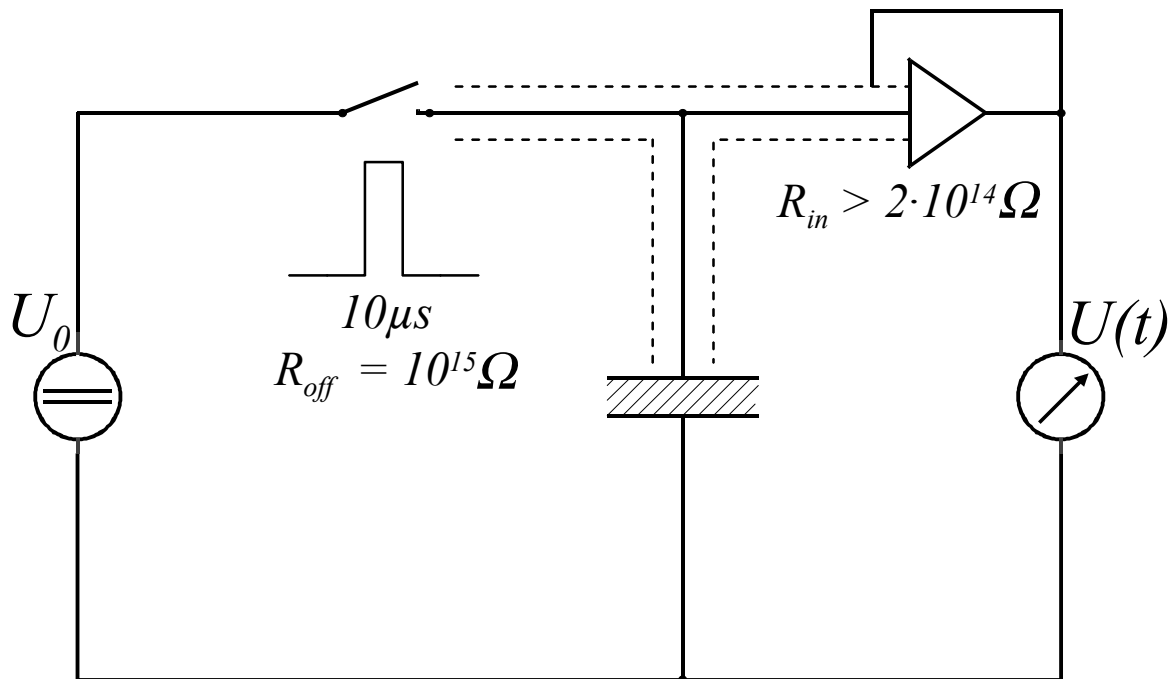
$$\frac{U(t)}{U_0} = \frac{M(t)}{M_\infty} = \left\{ M_s + (M_\infty - M_s) \int_0^\infty g_M(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \right\} \cdot \frac{1}{M_\infty}. \quad (4.17)$$

## 4.1.2 Die Meßapparatur in der Zeitdomäne

Zu Beginn der Messung wird über eine Ladungsschaltung mit zwei Schaltern in Serie eine gewisse Ladungsmenge auf den Kondensator übertragen. Um die Bedingung der konstanten Ladung möglichst schnell zu erreichen, besteht einer der beiden Schalter aus einem

speziellen Feldeffekttransistor (*FET*) mit einer Schaltzeit von etwa  $10\ \mu\text{sec}$ . Der Sperrwiderstand des *FET* beträgt etwa  $10^{12}\ \Omega$ . Damit über die Ladungsschaltung während der Messung keine Ladung abfließen kann, wird als zweiter Schalter ein spezielles Relais mit einem Widerstand  $> 10^{14}\ \Omega$  und einer Schaltzeit von etwa  $20\ \text{msec}$  eingesetzt.

Die Spannungsversorgung übernimmt die eingebaute Spannungsquelle des Elektrometers Keithley-6517 [KEI 96]. Die Spannung läßt sich von  $-1000\ \text{V}$  bis  $+1000\ \text{V}$  in  $50\ \text{mV}$  Schritten variieren. Das Elektrometer selbst mißt die Spannung am Kondensator. Das Kernstück des Gerätes ist ein spezielles *MOSFET*-Transistorpaar. Der Eingangswiderstand wird mit  $>200\ \text{T}\Omega$  angegeben. Der Meßbereich geht von  $-200\ \text{V}$  bis  $+200\ \text{V}$ , mit einer Meßgenauigkeit von  $\pm 0.06\%$ . Die elektrischen Isolationen innerhalb des Probenhalters bestehen aus massivem Teflon, die Verbindung zum Elektrometer wird durch ein *Low-Noise*-Kabel von Keithley hergestellt. Es soll nach Herstellerangaben einen größtmöglichen Schutz gegen tribo- und piezoelektrische Störeffekte bieten, der Isolationswiderstand ist mit  $> 10^{15}\ \Omega$  angegeben. Sämtliche Massen werden an einem Punkt geerdet, um sogenannte Masseschleifen zu vermeiden [KEI 84].



**Abb. 4.4:** Blockschaltbild der Relaxationsspektroskopieapparatur in der Zeitdomäne.

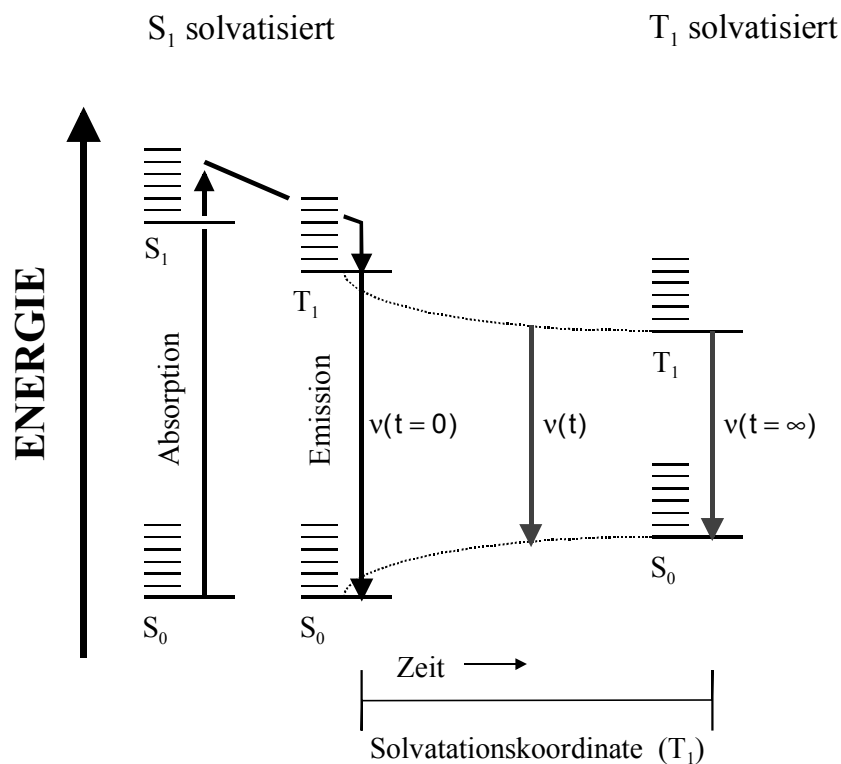
Um die apparative Kapazität möglichst gering zu halten, wurde die Verbindung vom Probenkondensator zum Meßgerät triaxial ausgeführt und das Elektrometer im *guarded*-Modus betrieben. Wie in Abb. 4.4 skizziert wird dabei die gemessene Spannung auf die mittlere Abschirmung des Triaxkabels bzw. des Probenhalters rückgekoppelt. Die Kapazi-



tät der Zuleitung wird dadurch eliminiert und die apparative Kapazität reduziert sich auf die vernachlässigbare Eingangskapazität des Meßgeräts.

### 4.1.3 Solvationsdynamik

Eine weitere dielektrische Meßmethode in der Zeitdomäne untersucht die Auswirkung der mikroskopischen Struktur eines Lösungsmittels auf die spektralen Eigenschaften eines gelösten Farbstoffmoleküls. Die Ladungsverteilung des Farbstoffmoleküls führt zu einer elektrostatischen Ankopplung an die umgebende Matrix. Bei einer Änderung der Ladungsverteilung, zum Beispiel durch Absorption von Photonen, kann die Antwort der Matrix auf diese Störung durch den Einfluß auf die Energieniveaus des Farbstoffmoleküls beobachtet werden. Dabei dient das Farbstoffmolekül als Modell für eine veränderliche Ladungsverteilung, die mit der dielektrischen Matrix wechselwirkt. Im Gegensatz zur makroskopischen dielektrischen Spektroskopie lassen sich mit der Solvationsdynamik lokale dielektrische Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle bestimmen.



**Abb. 4.5:** Energiediagramm der Solvationsdynamik

Die primäre Meßgröße der Methode ist die zeitaufgelöste, wellenlängenabhängige Intensität der Phosphoreszenz. Als Farbstoff wird Chinoxalin verwendet, mit dem der zu untersuchende Glasbildner in sehr geringer Konzentration dotiert wird. Im Grundzustand besitzt das Farbstoffmolekül ein Dipolmoment von 0.44 Debye. Nach einer Laseranregung der

Chromophormoleküle vom Singulett-Grundzustand  $S_0$  in den Singulettzustand  $S_1$  wird der Triplettzustand  $T_1$  durch „*inter system crossing*“ bevölkert. Sowohl das „*inter system crossing*“ als auch die Emission vom Triplettzustand in den Grundzustand  $T_1 - S_0$  sind durch das Spin-Erhaltungs-Prinzip verboten, durch die Spin-Bahn-Kopplung wird jedoch ein Umklappen des Elektronenspins ermöglicht. Daraus resultiert allerdings die erheblich größere Lebensdauer der Phosphoreszenz von  $\sim 10^{-3} - 10^1$  s im Vergleich zur Fluoreszenz mit  $\sim 10^{-14} - 10^{-9}$  s.

Der Triplettzustand von Chinoxalin hat ein Dipolmoment von 1.75 Debye, wobei die Richtung des Dipolvektors erhalten bleibt. Die Lebensdauer des  $T_1$ -Zustandes beträgt  $\sim 0.3$  s. Beim Übergang von  $S_0$  nach  $T_1$  ändert sich das Dipolmoment somit um 1.31 Debye, dies führt zu einem thermodynamischen Nichtgleichgewicht der Orientierungspolarisation der Matrixmoleküle.

Die Dynamik der Lösungsmittelmoleküle führt zu einer zeitlichen Absenkung des  $T_1$ -Niveaus, gleichzeitig wird das  $S_0$ -Niveau energetisch destabilisiert (Abb. 4.5). Daraus resultiert die im Experiment beobachtete Rotverschiebung der Emissionsenergie, die auch als dynamische *Stokes shift* bezeichnet wird.

Für das Emissionsprofil ergibt sich eine Gauß-förmige Linienbande:

$$I(\nu) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-(\nu - \nu_0 - \Delta\nu)^2 / 2\sigma^2\right] . \quad (4.18)$$

$I(\nu)$  ist die wellenlängenabhängige Intensität,  $\nu_0$  die Vakuum-Emissionsenergie,  $\Delta\nu$  die Stokes-Verschiebung und  $\sigma$  die Gauß-Breite.

Für die zeitliche Entwicklung der Emissionsenergie wird die normierte *Stokes Shift Correlation Function* (SCF) verwendet:

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(t = \infty)}{\nu(0) - \nu(t = \infty)} , \quad (4.19)$$

die sich analog zur dielektrischen Spektroskopie in der Zeitdomäne mit der *KWW*-Funktion anpassen läßt.

Nach der *dynamic-mean-spherical-approximation*-Theorie (d-MSA) [RIP 88a, RIP 88b, RIP 89] ergibt sich die Beziehung zwischen der  $C(t)$ -Funktion und der dielektrischen Funktion der Matrix  $\epsilon(\omega)$  zu

$$C(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[ i\omega^{-1} \cdot \frac{\xi(\epsilon(\omega)) - \xi(\epsilon_s)}{\xi(\epsilon_\infty) - \xi(\epsilon_s)} \right] ,$$

mit  $\xi(\epsilon(\omega)) = \frac{1}{2} \cdot \left[ 1 - 9 / \left( 4 + f(\epsilon(\omega))^{1/3} + f(\epsilon(\omega))^{-1/3} \right) \right]$  , (4.20)

und  $f(\epsilon(\omega)) = 1 + 54\sqrt{\epsilon(\omega)} \cdot \left[ 1 - \left[ 1 + 1 / (27\sqrt{\epsilon(\omega)}) \right]^{1/2} \right]$  .

Voraussetzung ist, daß die Radien von Matrix- und Chromophormolekül gleich sind. Daher ist es möglich die Ergebnisse aus der dielektrischen und der optischen Meßtechnik direkt zu vergleichen, insbesondere dadurch, daß durch die Verwendung von Phosphoreszenzfarbstoffen der zugängliche Zeitbereich der Relaxationen in der Nähe des Glasübergangs liegt.

Eine detaillierte Beschreibung der theoretischen und apparativen Konzepte der Solvatationsdynamik liefern die Arbeiten von R. Richert und C. Streck (s. z. B. [RIC 94, STR 96]).

## 4.2 Frequenzdomäne

Wie schon in Kap. 2 für die Antwortfunktionen hergeleitet, sind Retardation und Relaxation in der Frequenzdomäne durch die einfache Beziehung  $\varepsilon^*(\omega) \cdot M^*(\omega) = 1$  verknüpft. Die beiden Funktionen sind somit lediglich unterschiedliche Darstellungen der primären Meßgrößen Strom  $I^*(\omega)$  und Spannung  $U^*(\omega)$ :  $\varepsilon^*(\omega) \sim I^*(\omega)/U^*(\omega)$  und  $M^*(\omega) \sim U^*(\omega)/I^*(\omega)$ .

### 4.2.1 Meßgrößen in der Frequenzdomäne

Das Verhältnis der primären Meßgrößen Strom  $I^*(\omega)$  und Spannung  $U^*(\omega)$  in der Frequenzdomäne ist die Impedanz bzw. Admittanz einer Probe in einem Plattenkondensator. In Verallgemeinerung des Ohm'schen Gesetzes  $R = U/I$  ist die Impedanz des Probenkondensators  $Z^*(\omega)$  definiert als  $Z^*(\omega) = U^*(\omega)/I^*(\omega)$  und ihr Kehrwert ist die Admittanz  $Y^*(\omega) = 1/Z^*(\omega) = I^*(\omega)/U^*(\omega)$ . Wird an die Probe ein harmonisches Wechselfeld  $U^*(\omega) = U_0 \exp(i\omega t)$  angelegt, so lassen sich für unterschiedliche Werte der Frequenz  $\omega$  Amplitude  $I_0$  und Phase  $\varphi$  des Stroms  $I^*(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$  messen. Die Verknüpfung von  $\varepsilon^*(\omega)$  mit den elektrischen Größen geschieht wieder über die Materialgleichung  $\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$ . Mit

$$E^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{d} \quad \text{und} \quad D^*(\omega) = \frac{1}{A} \int I_0 e^{i\omega t + \varphi} dt' = \frac{I^*(\omega)}{i\omega A} \quad (4.21)$$

können  $U^*(\omega)$  und  $I^*(\omega)$  in die Materialgleichung eingesetzt werden und es folgt

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{D^*(\omega)}{\varepsilon_0 E^*(\omega)} = \frac{I^*(\omega)/U^*(\omega)}{i\omega \varepsilon_0 A/d} \quad (4.22)$$

Die geometrische Kapazität des leeren Plattenkondensators ist gegeben durch

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (4.23)$$

Der Nenner von Gl. (4.22)  $i\omega C_0$  ist gerade die Admittanz  $Y_0^*(\omega)$  des leeren Kondensators. Damit ist eine Meßvorschrift für  $\varepsilon^*(\omega)$  gegeben

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{Y_0^*(\omega)} \quad (4.24)$$

Eine Messung der Admittanz des Kondensators mit und ohne Materialfüllung liefert die frequenzabhängige dielektrische Funktion. Ionische Verunreinigungen in den Proben führen zu einer spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma_0$ , die zu einer parallel liegenden Admittanz  $Y_\sigma = \sigma_0 \cdot C_0 / \varepsilon_0$  führt. Im Ersatzschaltbild Abb. 4.2 läßt sich dies durch einen parallelen Ohm'schen Widerstand  $R_\sigma$  berücksichtigen (s. Abb. 4.9). Die Meßvorschrift Gl. (4.24) lautet damit in ihrer erweiterten Form:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{Y_0^*(\omega)} = \tilde{\varepsilon}^*(\omega) + \frac{\sigma_0}{i\omega\varepsilon_0} \quad (4.25)$$

wobei  $\tilde{\varepsilon}^*(\omega)$  die dielektrische Funktion vollständig isolierender Dielektrika darstellt. In der  $\varepsilon^*(\omega)$ -Darstellung trägt die Leitfähigkeit nach Gl. (4.25) nur zum dissipativen Anteil der dielektrischen Funktion bei. Der dielektrische Verlust der Gleichstromleitfähigkeit folgt im Fall einer freien Ionendiffusion einem Potenzgesetz und läßt sich von dem Verlustanteil der dielektrischen Relaxation unterscheiden. Wenn sich die dielektrischen Verlustanteile der Relaxation und der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen unterscheiden, sind sie auf der Frequenzachse deutlich voneinander getrennt. Falls beide Verlustanteile allerdings in der gleichen Größenordnung liegen und das Potenzgesetz für die Leitfähigkeit im Überlappungsbereich nicht erfüllt ist, lassen sich die beiden Größen nicht mehr eindeutig voneinander trennen.

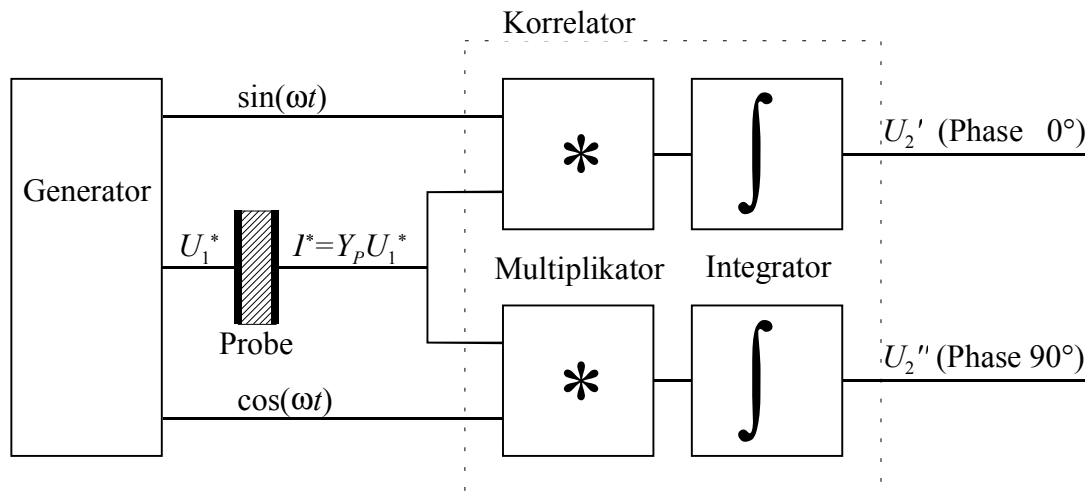
## 4.2.2 Meßsysteme in der Frequenzdomäne

Der gesamte Frequenzbereich der dielektrischen Spektroskopie läßt sich nicht durch ein einziges Meßsystem abdecken. Die verschiedenen Meßmethoden lassen sich im wesentlichen in zwei Klassen einteilen. Bei der *lumped circuit*-Methode wird die Probe in einem geschlossenen Kreis als Dielektrikum in einem Kondensator verwendet, dessen Admittanz mittels Frequenzganganalyse oder einer Brückentechnik direkt gemessen wird. Solange die Wellenlängen der elektrischen Felder deutlich größer als die geometrischen Abmessungen des Kondensators sind, lassen sich die dielektrischen Eigenschaften der Materialien durch Messung der frequenzabhängigen Kapazität bestimmen. Rückt die Wellenlänge in den Bereich der kleinsten im Experiment noch handhabbaren Kondensatoren (Plattendurchmesser  $\sim 3 \text{ mm}$ , Beispiel:  $\nu = 10^{10} \text{ Hz} \rightarrow \lambda = 30 \text{ mm}$ ), so treten Abweichungen von den idealisierten Annahmen über die Fortpflanzung von elektromagnetischen Wellen auf.

Im *GHz*-Bereich wird die *distributed circuit*-Methode verwendet, bei der die dielektrischen Eigenschaften des Materials durch Reflexions- und Transmissionseigenschaften der elek-

tromagnetischen Wellen bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich Messungen bis 10 MHz durchgeführt, so daß im Folgenden nur das Prinzip des Frequenzganganalysators Solatron SI 1260 [SOL 94] beschrieben wird.

Ausführliche Beschreibungen anderer Meßsysteme finden sich in verschiedenen Arbeiten z.B. [HOF 93] und [HAN 97a]. Das Prinzip eines Frequenzganganalysators ist in Abb. 4.6 skizziert.



**Abb. 4.6:** Schematischer Aufbau eines Frequenzganganalysators.

Die an der Probe angelegte sinusförmige Spannung erzeugt einen Strom  $I^*(\omega)$ , der an zwei unterschiedlichen Korrelatoren mit einem gleichphasigen und einem um  $90^\circ$  verschoben Signal gleicher Frequenz multipliziert wird. Die beiden Produkte werden anschließend über eine definierte Anzahl  $N$  von Schwingungsperioden  $T$  aufintegriert.

Der Verlustwinkel  $\delta$  und die Amplitude von  $U_2$  ergeben sich aus:

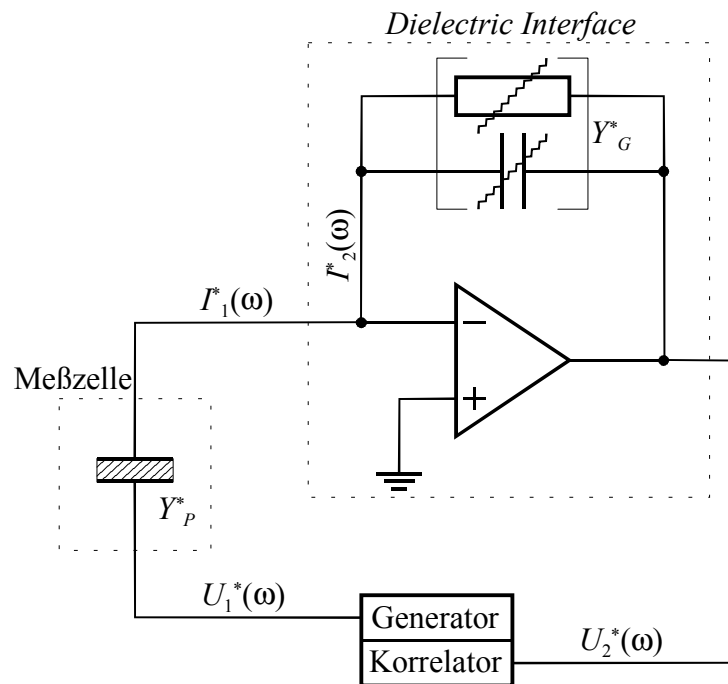
$$U_2' = |U_2| \cdot \sin \delta = \frac{2}{NT} \int_0^{NT} |U_2| \cdot \sin(\omega t + \delta) \sin(\omega t) dt \quad , \quad (4.26)$$

$$U_2'' = |U_2| \cdot \cos \delta = \frac{2}{NT} \int_0^{NT} |U_2| \cdot \sin(\omega t + \delta) \cos(\omega t) dt \quad .$$

Die Meßgröße die die Auflösung bestimmt ist der Tangens des Verlustwinkels  $\tan \delta$ , der um so exakter zu ermitteln ist, je mehr Zyklen aufintegriert werden. Die kleinsten Werte für den Tangens des Verlustwinkels, die im Experiment noch aufgelöst werden können, liegen im Bereich 300 Hz - 200 kHz bei ca.  $\tan \delta = 5 \cdot 10^{-4}$  und unterhalb von 300 Hz bei ca.  $2 \cdot 10^{-3}$ .

Bei niedrigen Frequenzen sind die Ströme, deren Amplitude und Phase präzise bestimmt werden sollen im Bereich  $< 1$  pA. Bei einer konstanten sinusförmigen Spannung an einer Kapazität steigt der mittlere Strom etwa linear mit der Frequenz an, so daß bei einer Mes-

sung über den gesamten Frequenzbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^7$  Hz die Stromsignale über 10 Dekaden variieren. Da der Frequenzganganalysator keinen Stromeingang besitzt, der diese Meßsignale über eine so große Bandbreite auflösen könnte, wird ein Strom-Spannungs-Konverter als *Interface* zwischen Probe und Analysator geschaltet. Durch dieses *Dielectric Interface* wird der Probenstrom in eine Spannung von etwa 30 mV umgewandelt, da das Signal-Rauschverhältnis und damit die Auflösung des Frequenzganganalysators bei dieser Spannung am günstigsten ist.



**Abb. 4.7:** Schematischer Aufbau des Meßsystems.

Beim idealen Verhalten eines Operationsverstärkers (OP) wird davon ausgegangen, daß der Eingangswiderstand und die offene Schleifenverstärkung gegen unendlich gehen. Für die Schaltung in Abb. 4.7 folgt daraus ein virtueller Massepunkt am (-) Eingang des OP, so daß die gesamte Eingangsspannung  $U_1^*(\omega)$  über die Probenadmittanz  $Y_P^*(\omega)$  abfällt.

Der Strom

$$I_1^*(\omega) = U_1^*(\omega) \cdot Y_P^*(\omega) \quad (4.27)$$

muß wegen des virtuellen Massenpunktes durch einen gleich großen Gegenstrom  $I_2^*(\omega)$  über die Gegenkopplungsadmittanz  $Y_G^*(\omega)$  kompensiert werden

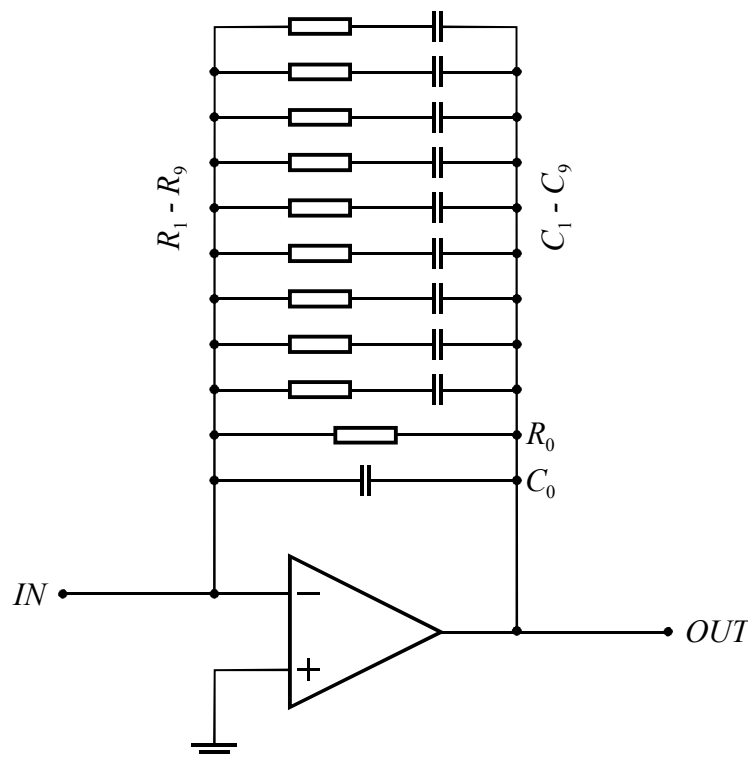
$$I_2^*(\omega) = -U_2^*(\omega) \cdot Y_G^*(\omega) \quad (4.28)$$

Die gesuchte Probenadmittanz ist wegen  $I_1^*(\omega) = I_2^*(\omega)$  somit gegeben durch:

$$Y_P^*(\omega) = -\frac{U_2^*(\omega)}{U_1^*(\omega)} \cdot Y_G^*(\omega) \quad (4.29)$$

Die Gegenkopplungsadmittanz läßt sich auf verschiedene Art und Weise realisieren. Die konventionelle Methode, wie sie beispielsweise im Strom-Spannungs-Konverter von Novocontrol [NOV 94] angewendet wird, besteht darin, Widerstände und Kondensatoren über Relais so zu kombinieren, daß die Ausgangsspannung für jede Frequenz im günstigsten Meßbereich des Analysators liegt. Um den Meßfehler zu reduzieren, wird nach jeder Probenmessung die tatsächliche Admittanz der Gegenkopplung durch eine Referenzmessung mit einem Kondensator bekannter Kapazität ermittelt.

Ein idealer Strom-Spannungs-Konverter mit einer frequenzunabhängigen Ausgangsspannung müßte die gleiche Admittanz wie die Probe in seiner Gegenkopplung haben. Da die Probenadmittanz aber die gesuchte Meßgröße ist, läßt sich dieses Ideal nicht erreichen. Eine gute Näherung jedoch wird durch ein Netzwerk von Widerständen und Kondensatoren in der Gegenkopplung erreicht, dessen Realteil der Admittanz  $Y_G'(\omega)$  nahezu frequenzunabhängig ist. Auf diesem Prinzip basiert der von R. Richert entwickelte Transimpedanzverstärker [RIC 96a]. Die Schaltung ist in Abb. 4.8 dargestellt.



**Abb. 4.8:** Strom-Spannungs-Konverter mit speziellem Rückkopplungsnetzwerk:  
 $R_0 = 1 \text{ G}\Omega$ ,  $C_0 = 10 \text{ pF}$ ,  $R_i = 10^{(i-1)} \Omega$  und  $C_i = 100 \text{ pF}$  ( $i = 1 \dots 9$ ).

Das eigentliche Netzwerk mit frequenzunabhängigem  $Y_G'(\omega)$  ist durch die Kondensatoren  $C_1$ - $C_9$  und die Widerstände  $R_1$ - $R_9$  gegeben. Der Widerstand  $R_0$  verhindert daß der Operati-

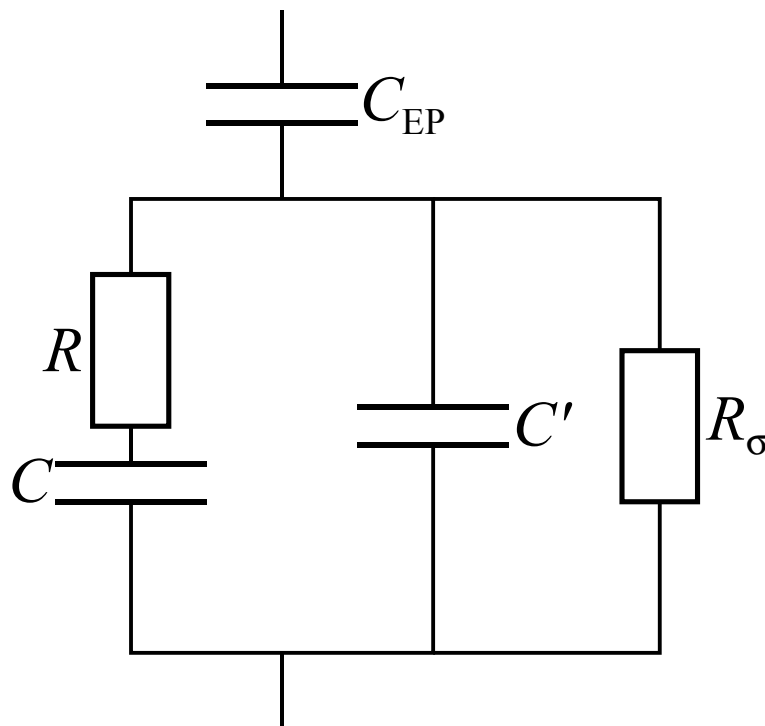
onsverstärkers übersteuert wird, während der Kondensator  $C_0$  hochfrequente Einstreuungen auf das Ausgangssignal unterdrückt. Da seine Kapazität um den Faktor 10 unter den Kondensatoren  $C_i$  liegt, ist sein Einfluß auf die Gesamtadmittanz vernachlässigbar. Die Admittanz der Gegenkopplung ist somit gegeben durch

$$Y_G^*(\omega) = \frac{1}{R_0} + i\omega C_0 + \sum_{i=1}^9 \frac{1}{R_i + 1/i\omega C_i} \quad (4.30)$$

Da dieses *Interface* ohne das Umschalten von Relais auskommt, genügt eine Referenzmessung mit dem leeren Probenkondensator um die Gegenkopplungsadmittanz zu ermitteln.

### 4.3 Elektrodenpolarisation

Bei der dielektrischen Spektroskopie leitfähiger Materialien werden die Messungen durch den Effekt der Elektrodenpolarisation beeinflusst.



**Abb. 4.9:** Ersatzschaltbild einer Debye-Relaxation mit Ohm'scher Leitfähigkeit und Elektrodenpolarisation.

Aufgrund der geringen angelegten Spannung ist an den Elektroden keine Durchtrittsreaktion für die ionischen Ladungsträger möglich, so daß sich diese bei niedrigen Frequenzen als



Raumladung ansammeln. Näherungsweise läßt sich die Elektrodenpolarisation durch eine Serienkapazität beschreiben [MAC 87].

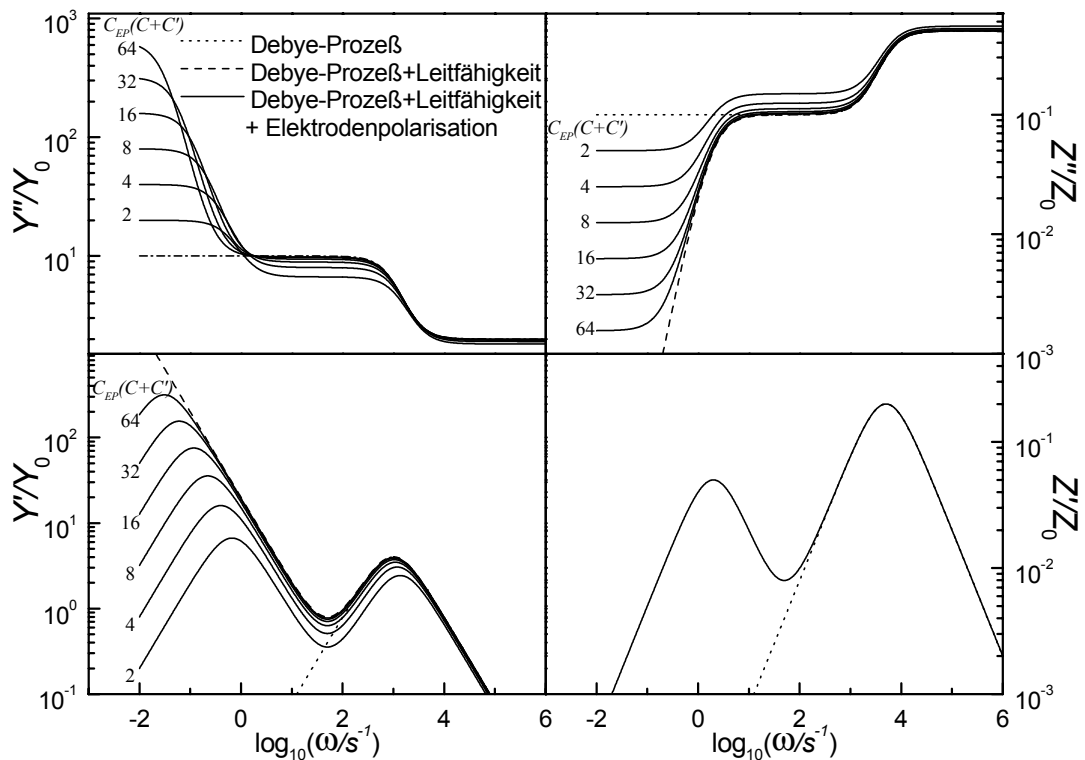
In Abb. 4.9 ist ein Äquivalentschaltbild für eine Debye-Relaxation mit Ohm'scher Leitfähigkeit  $R_\sigma$  und Elektrodenpolarisation dargestellt.

Neben den Materialeigenschaften der Probe schlägt sich auch die Elektrodenpolarisation in der Meßgröße nieder:

$$\frac{Y^*(\omega)}{Y_0^*(\omega)} = \frac{1}{\frac{C_0}{C_{EP}} + \frac{1}{\epsilon^*(\omega)}} \quad (4.31)$$

$$\frac{Z^*(\omega)}{Z_0^*(\omega)} = \frac{C_0}{C_{EP}} + M^*(\omega) \quad ,$$

wobei  $C_0$  die geometrische Kapazität des Probenkondensators darstellt.



**Abb. 4.10:** Dielektrische Spektren mit Elektrodenpolarisation. Dargestellt ist eine Simulation des Ersatzschaltbildes aus Abb. 4.9 mit verschiedenen Werten für die Serienkapazität  $C_{EP}$ . Da diese nur zum Imaginärteil der Impedanz beiträgt, wird auch der Imaginärteil der Meßgröße  $Z'/Z_0$  durch  $C_{EP}$  nicht beeinflusst.

Die Elektrodenpolarisation bewirkt einen scheinbaren Anstieg des Realteils der dielektrischen Funktion  $\epsilon^*(\omega)$ , sowie eine scheinbare Absenkung der Leitfähigkeit mit abnehmender Frequenz.

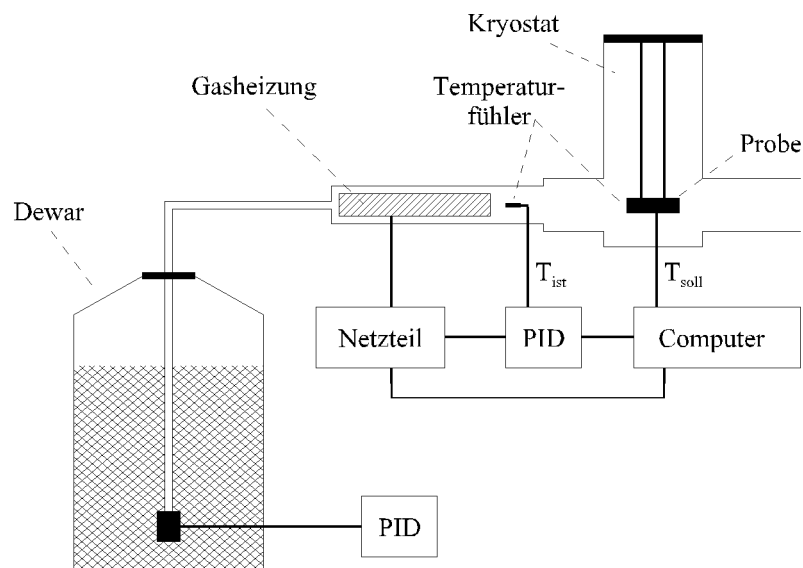
Eine eindeutige Identifikation der Elektrodenpolarisation ist nur möglich, wenn mit variablem Elektrodenabstand gemessen wird. Dieses Vorgehen ist aber insbesondere bei Messungen an Festkörpern nicht anwendbar. Es gilt daher, die unvermeidliche Elektrodenpolarisation in den dielektrischen Spektren qualitativ sicher zu identifizieren und nicht mit einer Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit zu verwechseln. Die Moduldarstellung bietet hier einen eindeutigen Vorteil. Eine reine Serienkapazität liefert nur einen Beitrag zum Imaginärteil der Impedanz, so daß die Elektrodenpolarisation in erster Näherung keinen Einfluß auf den Imaginärteil der Meßgröße  $Z^*/Z_0^*$  hat.

## 4.4 Thermostatisierung

Zur Temperierung der Proben wurden sowohl in der Zeitdomäne, als auch in der Frequenzdomäne dieselben Systeme genutzt. Dabei handelt es sich zum einen um eine Stickstoffgasheizung und zum anderen um einen Kaltkopf mit einem geschlossenen He-Kreislauf. Das Funktionsprinzip und der Einsatzbereich der beiden Systeme wird im Folgenden beschrieben.

### 4.4.1 Stickstoffgasheizung

Im Temperaturbereich von 100 K bis 600 K kommt die von Böhme, Kremer und Zak [BOE 88] entwickelte und inzwischen von der Firma Novocontrol kommerziell vertriebene Stickstoffgasheizung zum Einsatz.



**Abb. 4.11:** Schematischer Aufbau der Stickstoffgasheizung.

Hierbei wird die Probe in einem doppelwandigen, vakuumisolierten Kryostaten von einem temperierten Gasstrom umspült. Der schematische Aufbau ist in Abb. 4.11 dargestellt. Der Gasstrom wird mit einer Heizpatrone, deren Heizleistung über ein Netzteil von einem *PID*-Regler gesteuert wird, automatisch so eingestellt, daß die Probentemperatur den Sollwert mit einer Abweichung kleiner als  $0.05\text{ K}$  erreicht. Die Temperatur wird mit einem Pt-100 Platin-Meßwiderstand ausgelesen. Für Messungen oberhalb der Raumtemperatur wird trockener, gasförmiger Stickstoff aus einem Leitungssystem verwendet, unterhalb wird ein konstanter, etwa  $85\text{ K}$  kalter Stickstoffgasstrom eingesetzt, der durch eine *PID*-gesteuerte Heizpatrone in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff erzeugt wird. Der Gasdruck wird über die Heizleistung der Heizpatrone geregelt. Bei den tiefen Temperaturen ist die Meßzeit somit auf eine Dewarfüllung beschränkt. Für zeitaufwendige Messungen knapp unterhalb der Raumtemperatur wird gasförmiger Stickstoff aus dem Leitungssystem in den unbeheizten Dewar geleitet. Mit diesem Verfahren lassen sich auch Messungen über einen Zeitraum von  $10^6$  Sekunden mit einer Dewarfüllung durchführen.

#### 4.4.2 Kaltkopf

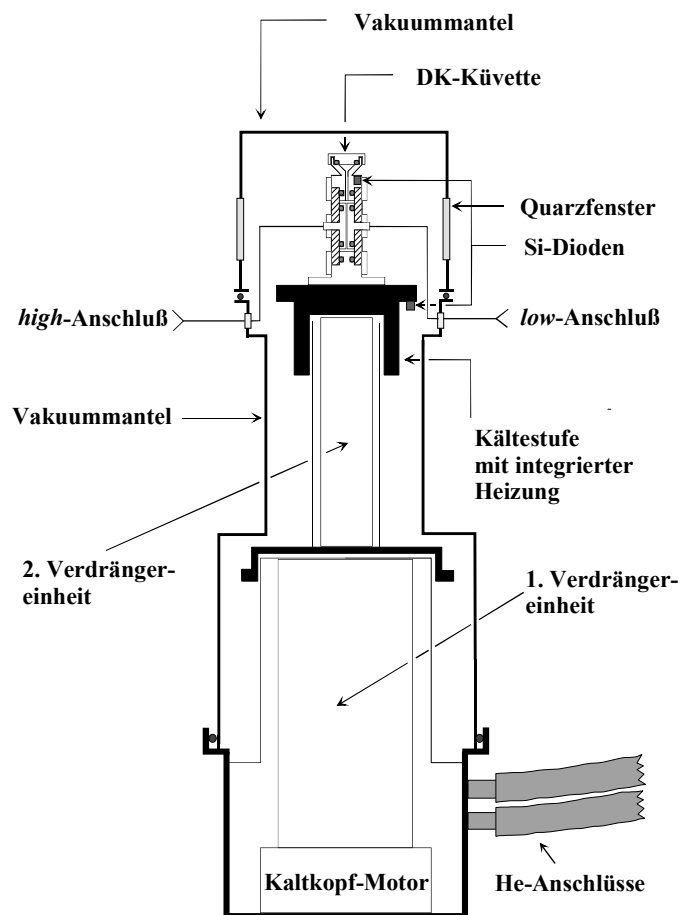


Abb. 4.12: Schematischer Aufbau des Tieftemperatursystems.

Nahezu beliebig lange Meßzeiten, auch bei sehr tiefen Temperaturen lassen sich mit dem Kaltkopf temperatursystem erreichen.

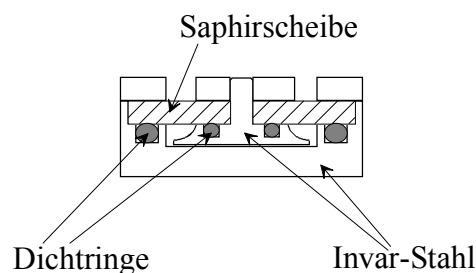
Dabei handelt es sich um den Kaltkopf RDG 210 und die Kompressoreinheit RW2 der Firma Leybold AG, die einen geschlossenen He-Kreislauf bilden (Abb. 4.12). Im Kompressor wird Heliumgas verdichtet und im Kaltkopf über zwei Verdrängereinheiten entspannt. Durch diese Nutzung des Joule-Thompson-Effekts läßt sich auf der Kältestufe eine Temperatur von  $10\text{ K}$  erreichen.

Die Einstellung der Temperatur erfolgt mit einer in die Kältestufe integrierten Heizung, die von einem Temperatur-Kontroller LS330 der Firma LakeShore geregelt wird. Die Genauigkeit der Temperaturregelung beträgt etwa  $0.05\text{ K}$ , der zugängliche Temperaturbereich liegt bei  $10$  bis  $300\text{ K}$ . Die Temperatur wird jeweils mit einer Si-Diode an der Kältestufe und direkt an der Probenzelle gemessen.

## 4.5 Meßzellen und Probenpräparation

Um dielektrische Messungen durchführen zu können, muß das Probenmaterial als Dielektrikum in einen Kondensator eingebracht werden. Die Standardmethode für feste Materialien besteht darin, die Probe auf einer Messingplatte mit  $40\text{ mm}$  Durchmesser aufzuschmelzen. Danach wird die Gegenelektrode, eine Messingplatte mit  $20\text{ mm}$  Durchmesser, aufgebraut. Als Abstandhalter zwischen den beiden Platten dienen feine Streifen einer  $50\text{ }\mu\text{m}$  dicken Teflonfolie. Durch eine andere Wahl des Elektrodendurchmessers bzw. der Folienstärke, läßt sich die geometrische Kapazität des Meßkondensators variieren.

Wenn flüssige Proben vermessen werden sollen, muß eine geschlossene Meßzelle verwendet werden. Da auch stark hygroskopische bzw. flüchtige Materialien untersucht werden sollten, wurde eine Zelle konstruiert, die sich dicht verschließen läßt.

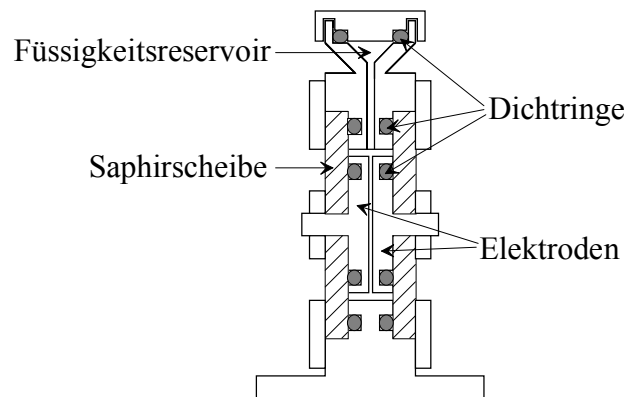


**Abb. 4.13:** Schnitt durch die vakuumdichte Dielektrik-Meßzelle.

Das Gehäuse der in Abb. 4.13 dargestellten Meßzelle dient als untere Elektrode, die Gegenelektrode ist mit einer Saphirscheibe verschraubt, die in das Gehäuse eingesetzt wird. Dadurch sind keine Abstandhalter zwischen den Elektroden nötig. Die Zelle ist somit auch für Messungen prädestiniert, bei denen der Abstand und somit die geometrische Ka-

pazität sehr konstant bleiben soll. Bei der Standardmethode mit Abstandshaltern kann sich der Plattenabstand aufgrund der kaltfließenden Eigenschaften von Teflon bei Messungen über einen großen Temperaturbereich leicht ändern. Als Material für die Zelle wurde Invar-Stahl gewählt, der zusätzlich vergoldet wurde, um die chemische Resistenz zu verbessern. Der Durchmesser der oberen Elektrode beträgt  $18\text{ mm}$  und der Plattenabstand  $66\text{ }\mu\text{m}$ . Die Form der oberen Elektrode reduziert die Auswirkungen elektrischer Streufelder und bietet ein ausreichendes Reservoir für Material außerhalb des Elektrodenzwischenraums.

Für Messungen mit dem Kaltkopf-Tiefemperatur-Meßsystem kommt eine spezielle Meßzelle zum Einsatz. Um möglichst tiefe Temperaturen zu erreichen, wird die in Abb. 4.14 dargestellte Zelle direkt mit der Kältestufe des Kaltkopfes verschraubt. Dadurch wird zwar ein optimaler Wärmekontakt erreicht, andererseits entsteht somit auch ein direkter elektrischer Kontakt zwischen der Meßzelle und der Kältestufe mit ihrer integrierten Heizung.



**Abb. 4.14:** Schnitt durch die Tiefemperatur-Meßzelle.

Um die Störungen der Messung durch Heizung oder Kaltkopfmotor möglichst gering zu halten, werden deshalb beide Elektroden über Saphirscheiben elektrisch isoliert. Aufgrund des vom Kühlsystem benötigten Hochvakuums muß die Meßzelle vakuumdicht geschlossen sein, was durch die Verwendung von Dichtringen erreicht wird. Der Durchmesser der Elektroden beträgt  $18\text{ mm}$  und der Plattenabstand ca.  $50\text{ }\mu\text{m}$ . Da auch bei dieser Meßzelle keine Abstandshalter benötigt werden, sind die Änderungen der Leerkapazität mit der Temperatur vernachlässigbar. Bei einer Testmessung über ein Temperaturintervall von  $270\text{ K}$  ergab sich eine Änderung der Kapazität von  $0.6\text{ }\%$  [HAN 97a], was ca.  $10^{-3}\text{ pF/K}$  entspricht.



# 5. Vergleich dielektrischer Relaxation und Retardation am Beispiel von KDE

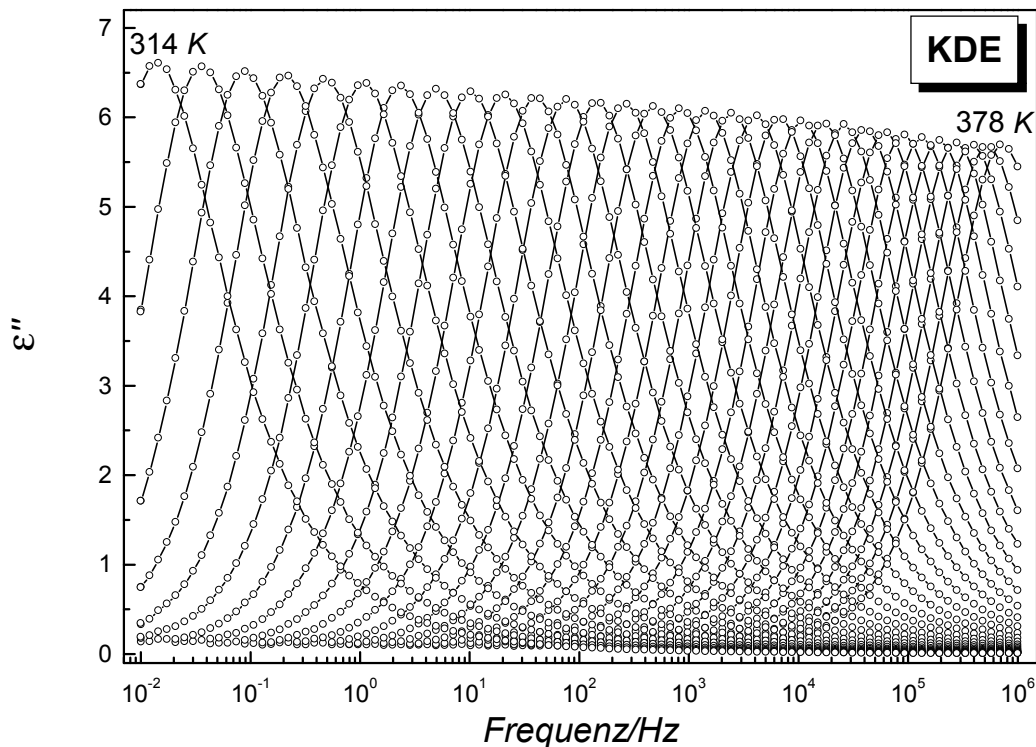
In den vorangegangenen Kapiteln wurden die theoretischen Zusammenhänge zwischen Relaxation und Retardation und zwischen Zeit- und Frequenzdomäne ausführlich behandelt. Anhand des niedermolekularen Glasbildners Kresolphthaleindimethylether (KDE) sollen die hergeleiteten Beziehungen experimentell überprüft werden.

## 5.1 Experimente

Mit einer kalorimetrischen Glasübergangstemperatur von  $T_g \approx 312 \text{ K}$ , einem Dipolmoment von  $\mu \approx 5 \text{ D}$  und einer nur leicht verbreiterten dielektrischen Funktion eignet sich KDE sehr gut als Modellsubstanz für die dielektrische Spektroskopie. Die Probe wurde am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Sillescu synthetisiert und durch Destillation und Umkristallisation gereinigt. Das Material wurde zwischen zwei Messingplatten mit  $20 \text{ mm}$  Durchmesser gebracht, die mit Teflonabstandshaltern auf einen Abstand von  $d = 50 \mu\text{m}$  gehalten wurden. Die komplexe dielektrische Funktion  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega)$  wurde mit dem Frequenzganganalysator Solatron SI-1260 in Verbindung mit dem dielektrischen Interface BDC-N von Novocontrol im Frequenzbereich  $f = 10^{-2} \text{ Hz}$  bis  $f = 10^6 \text{ Hz}$  mit ca. 12 Punkten pro Dekade gemessen. Die Messungen der dielektrischen Relaxationsfunktion in der Zeitdomäne  $M(t)$  wurden mit dem Elektrometer 6517 von Keithley durchgeführt. Die Sprungfunktion in  $D(t)$  bei  $t = 0$  wurde wie in Kap. 4 ausführlich beschrieben durch Anlegen einer Spannung von  $U_0 = 19 \text{ V}$  für die Zeitspanne von  $10 \mu\text{s}$  realisiert. Die Temperatur des Probenkondensators wurde bei allen Messungen mit der Stickstoffgasheizung (Kap. 4.4.1) geregelt. Zusätzlich zu den beiden Meßserien wurde bei  $T = 315 \text{ K}$  eine Kontrollmessung durchgeführt. Da beide Meßsysteme dieselbe Temperierung verwenden und der Probenhalter für die Experimente in der Zeitdomäne auch für die Frequenzdomäne geeignet ist, wurde durch umstecken der Kabel von einem Meßsystem auf das andere gewechselt und die Folge  $\varepsilon^*(\omega) - M(t) - \varepsilon^*(\omega)$  gemessen. In der Frequenzdomäne wurde hierbei bis zu  $f = 10^{-3} \text{ Hz}$  gemessen, um eine möglichst große Überlappung mit der Messung in der Zeitdomäne zu erhalten.

## 5.2 Meßergebnisse

Realteil  $\epsilon'(\omega)$  und Verlust  $\epsilon''(\omega)$  der dielektrischen Funktion von KDE wurden für eine Serie von Temperaturen  $314\text{ K} \leq T \leq 378\text{ K}$  von hohen zu niedrigen Temperaturen hin gemessen. Die dielektrischen Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$ , sind in Abb. 5.1 dargestellt und zeigen eine asymmetrische Verbreiterung relativ zu einem Debye-Prozeß. Die Kurven lassen sich somit gut mit der empirischen dielektrischen Funktion nach Cole und Davidson (CD) [DAV 51] beschreiben. Lediglich auf der Hochfrequenzseite zeigt der typische „Wing“ eine Abweichung vom Potenzgesetz  $\log \epsilon''(\omega) \sim \omega^{-\gamma}$  der CD-Funktion im Bereich  $\omega \{ \tau^{-1}$ .

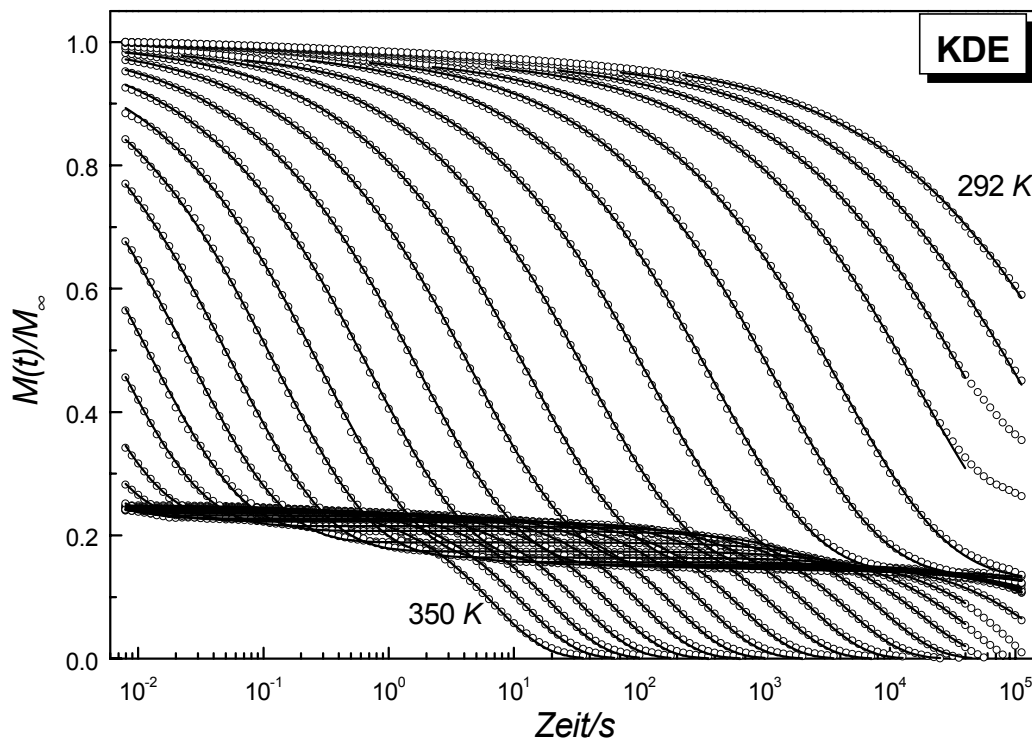


**Abb. 5.1:** Dielektrische Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  von KDE, aufgetragen gegen die logarithmisch skalierte Frequenz, für verschiedene Temperaturen. Die Kurven wurden bei Temperaturen  $314\text{ K} \leq T \leq 378\text{ K}$  in Schritten von  $2\text{ K}$  von hohen zu niedrigen Temperaturen hin gemessen.

Die aus der Anpassung der CD-Funktion an die Daten erhaltenen charakteristischen Retardationszeiten  $\tau_{max} = (\omega_{max})^{-1} = (2\pi f_{max})^{-1}$  sind in Abb. 5.3 dargestellt, dabei ist  $f_{max}$  durch die Position des Maximums in  $\epsilon''(\omega)$  gegeben. Eine Anpassung dieser Retardationszeiten mit der VFT-Funktion liefert die Parameter  $A = 19$ ,  $B = 1834\text{ K}$  und  $T_0 = 220\text{ K}$ . Die Temperaturabhängigkeit des Formparameters  $\gamma_{CD}$  ist in Abb. 5.4 dargestellt. Die  $\epsilon''(\omega)$ -Kurven zeigen eine deutliche Verbreiterung mit sinkender Temperatur.



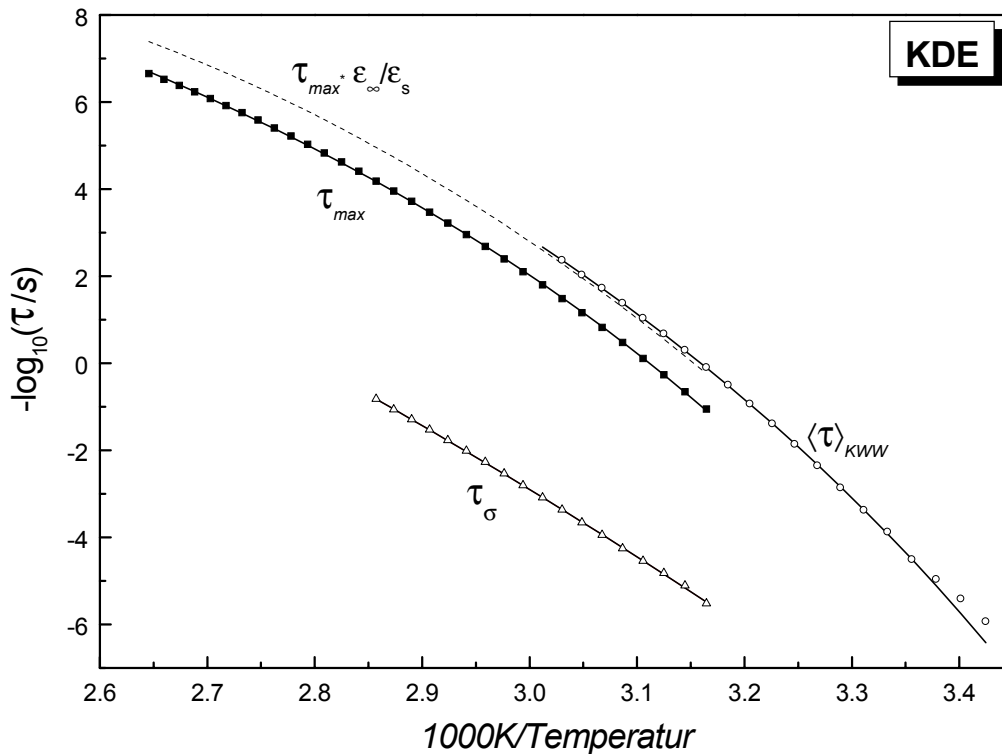
In der Zeitdomäne wurde die dielektrische Relaxationsfunktion im Temperaturbereich  $292\text{ K} \leq T \leq 350\text{ K}$  gemessen. Die in Abb. 5.2 dargestellten  $M(t)$ -Relaxationsfunktionen werden aus den experimentell gemessenen Spannungen  $U(t)$  durch  $M(t)/M_\infty = U(t)/U_0$  erhalten. Eine qualitative Prüfung der Daten zeigt, daß die Kurven von  $M(t) = M_\infty$  zu  $M(t) = M_s$  nichtexponentiell abfallen. Dieser Prozeß ist die Strukturrelaxation von KDE. Durch Temperaturänderung von  $300\text{ K}$  bis  $340\text{ K}$  wird die Lage der Kurven um  $\geq 7$  Dekaden in der Zeit verschoben. Der anschließende Abfall vom schwach temperaturabhängigen Plateauwert  $M_s$  gegen Null ist ein exponentieller Prozeß der durch Ohm'sche Leitfähigkeit verursacht wird, die von ionischen Verunreinigungen der KDE-Probe herrührt. Die Zeitkonstante der Leitfähigkeit zeigt ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit, beide Prozesse sind zeitlich sehr gut getrennt.



**Abb. 5.2:** Experimentelle  $M(t)$ -Kurven von KDE, aufgetragen gegen die logarithmisch skalierte Zeit, für verschiedene Temperaturen. Die Kurven wurden bei Temperaturen  $292\text{ K} \leq T \leq 350\text{ K}$  in Schritten von  $2\text{ K}$  von hohen zu niedrigen Temperaturen hin gemessen. Die eingezeichneten Linien sind numerische Anpassungen durch die Summe einer  $KWW$ -Funktion für den  $\alpha$ -Prozeß und einer Exponentialfunktion für die Leitfähigkeitsrelaxation.

Der nichtexponentielle  $\alpha$ -Prozeß läßt sich mit der  $KWW$ -Funktion [KOH 47, WIL 70] anpassen, bei den tieferen Temperaturen zeigt sich in der Zeitdomäne im Kurzzeitbereich eine Abweichung der gemessenen Daten von der  $KWW$ -Funktion, die äquivalent zu dem „Hochfrequenz-Wing“ in der Frequenzdomäne ist.

Der üblichen Praxis folgend ist in Abb. 5.3 statt der aus der  $KWW$ -Anpassung erhaltenen Relaxationszeit  $\tau_{KWW}$  eine mittlere Relaxationszeit  $\langle\tau\rangle_{KWW}$  gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Für die  $KWW$ -Funktion ergibt sich aus Gl. (2.75) für  $n = 1$  die mittlere Relaxationszeit zu  $\langle\tau\rangle_{KWW} = \tau_{KWW} \beta^{-1}_{KWW} \Gamma(\beta^{-1}_{KWW})$ . Die Anpassung mit der VFT-Funktion liefert die Parameter  $A = 20.23$ ,  $B = 2059$  K und  $T_0 = 215$  K.



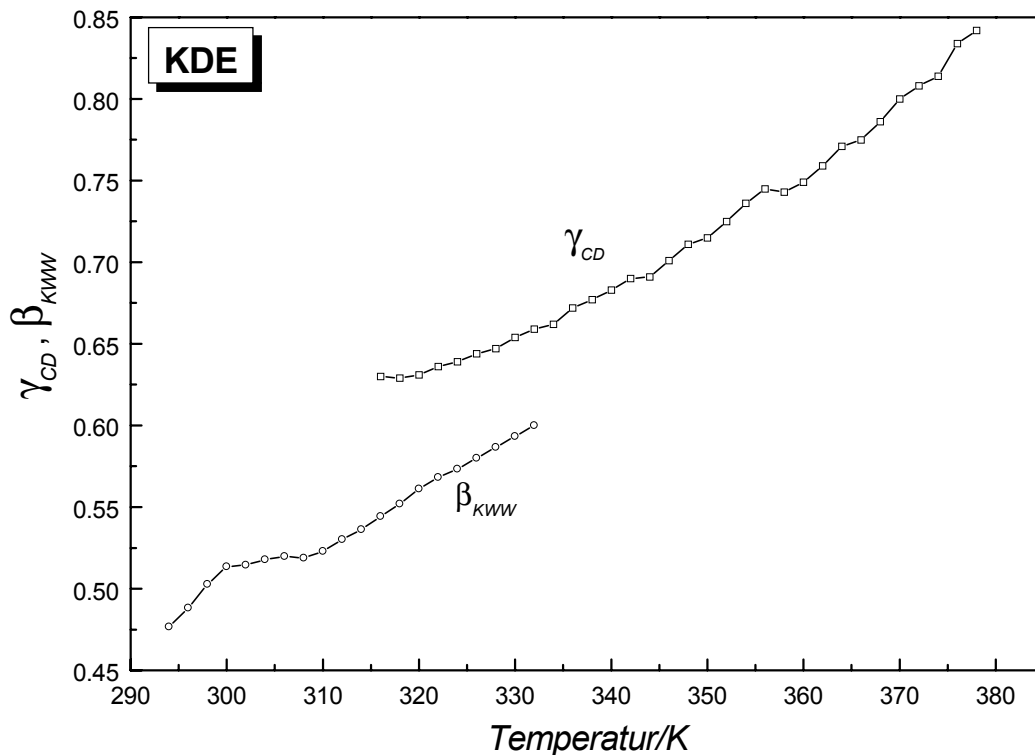
**Abb. 5.3:** Aktivierungsdiagramm der Relaxationszeiten  $\langle\tau\rangle_{KWW}$  aus den Modulmessungen und der Retardationszeiten  $\tau_{max}$  die zu den Verlustspektren von KDE gehören. Die Parameter wurden durch Anpassung der Daten von Abb. 5.2 mit der  $KWW$ -Funktion bzw. der Anpassung der Spektren aus Abb. 5.1 mit der Cole-Davidson-Funktion erhalten. Zusätzlich sind die Leitfähigkeitsrelaxationszeiten  $\tau_\sigma$  des exponentiellen Abfalls der Modulfunktion mit eingezeichnet. Die gestrichelte Linie stellt die Multiplikation der Retardationszeiten  $\tau_{max}$  mit dem Faktor  $\epsilon_\infty/\epsilon_s$  dar, was für den einfachen Fall eines Debye-Prozesses die Relaxationszeiten ergeben würden. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit der VFT-Funktion. Für die Retardation ergeben sich die Parameter  $A = 19$ ,  $B = 1834$  K und  $T_0 = 220$  K. Die Parameter für die Relaxation lauten  $A = 20.23$ ,  $B = 2059$  K und  $T_0 = 215$  K, für die Leitfähigkeitsrelaxation ergibt sich  $A = 22$ ,  $B = 4955$  K und  $T_0 = 142$  K.

Die schon in den  $M(t)$ -Kurven von Abb. 5.2 für  $T \leq 296$  K zu beobachtende Änderung im Temperaturverhalten der Meßdaten zeigt sich auch im Aktivierungsdiagramm Abb. 5.3.

Die Ursache liegt darin begründet, daß die Wartezeit vor der eigentlichen Messung auf  $t \leq 10^5$  s beschränkt war, so daß die Probe aufgrund der langen Relaxationszeiten bei den tiefsten Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht nicht mehr erreichen konnte.

Neben der Relaxationszeit des  $\alpha$ -Prozesses wurde auch der exponentielle Teil der Modulfunktion ausgewertet, der durch die Leitfähigkeit verursacht wird. Die Leitfähigkeitsrelaxationszeit  $\tau_\sigma$  ist definiert durch  $\tau_\sigma = \epsilon_0 / \sigma_0 M_s$ . Eine VFT-Anpassung an die Leitfähigkeitsrelaxationszeiten liefert die Parameter  $A = 22$ ,  $B = 4955$  K und  $T_0 = 142$  K.

In Abb. 5.4 ist die Temperaturabhängigkeit des Formparameters  $\beta_{KWW}$  dargestellt. Qualitativ zeigt  $\beta_{KWW}$  ein ähnliches Verhalten wie der Cole-Cole Parameter  $\gamma_{CD}$ .



**Abb. 5.4:** Temperaturabhängigkeit der Formparameter  $\gamma_{CD}$  aus den Retardationsmessungen, bzw.  $\beta_{KWW}$  aus den Relaxationsmessungen.

Die bei  $T = 315$  K zusätzlich durchgeführten Messungen sind in Abb. 5.5 dargestellt. Zwischen den beiden Retardationsmessungen in der Frequenzdomäne ist kein Unterschied festzustellen, damit ist sichergestellt, daß sich die Probe im thermodynamischen Gleichgewicht befand. Die zeitlich zwischen diesen beiden  $\epsilon^*(\omega)$ -Messungen durchgeführte  $M(t)$ -Relaxationsmessung wurde im selben Probenhalter, nur durch Austausch der Meßgeräte und Umstecken der Kabel durchgeführt. Eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Meßmethoden ist daher auszuschließen. Die  $M(t)$ -Kurve auf der linken Seite von Abb. 5.5 ist auf  $M_\infty = \epsilon_\infty^{-1}$  normiert, da die Originalmeßkurve nur auf die Ladespannung  $U_0$  normiert war.

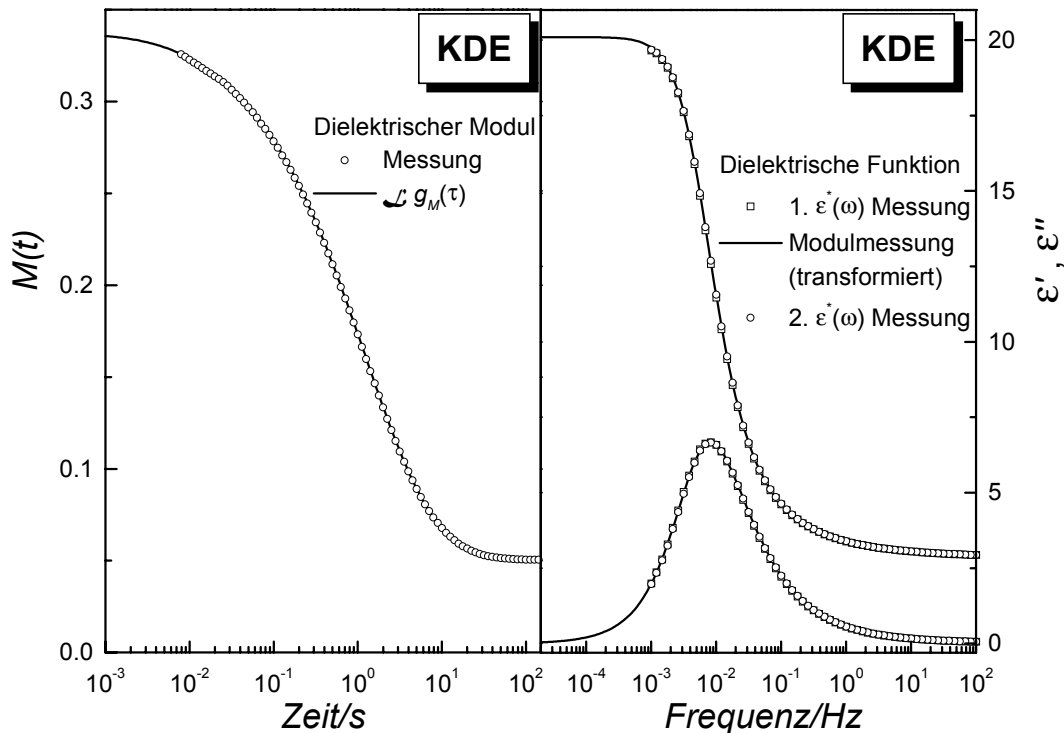
### 5.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Moduldarstellung in der dielektrischen Spektroskopie findet ihre Anwendung hauptsächlich bei der Untersuchung von Ionenleitern [SCH 95a, ELL 94, FLO 89, TOM 92, MAC 72]. Experimentelle dielektrische Retardationsergebnisse  $\varepsilon^*(\omega)$  werden oft in der Moduldarstellung  $M^*(\omega)$  gezeigt, denn das Potenzgesetz eines Ohm'schen Leiters der Form  $\log(\varepsilon'') \sim \omega^{-1}$  im Niederfrequenzbereich transformiert sich in ein Debye-artiges Verlustspektrum für  $M''(\omega)$ . Die Moduldarstellung wurde allerdings in vielen Veröffentlichungen stark kritisiert [ELL 94, JAI 94, SID 95, HAI 96, ROL 99]. Ein Kritikpunkt war z. B. [ELL 94], daß die dielektrische Modulfunktion keine direkt meßbare Größe, sondern eine komplizierte Funktion der gemessenen Größen  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  und  $\sigma''$  sei. Diese Argumentation ist allerdings verwunderlich, denn der dielektrische Modul in der Frequenzdomäne ist, wie in den vorangegangenen Kapiteln dargelegt, nur eine andere Darstellung der gemessenen Daten.

Die Ergebnisse des Experiments in der Zeitdomäne unter der Bedingung einer polarisationsinvarianten dielektrischen Verschiebung  $D_0$  für Zeiten  $t > 0$ , lassen sich direkt mit  $M(t)$  identifizieren, wobei  $M(t)$  die zu den Retardationsexperimenten  $\varepsilon(t)$  in der Zeitdomäne analoge Relaxationsfunktion ist. Während bei Messungen in der Frequenzdomäne gewöhnlich bei jeder Frequenz über eine Vielzahl von Perioden gemittelt wird, laufen Experimente in der Zeitdomäne in Echtzeit. Daher werden diese Techniken oft für Untersuchungen der langsamen Dynamik eingesetzt. Ein Vorteil der Relaxationsmessungen besteht darin, daß für eine gegebene Probe mit Orientierungspolarisierbarkeit die Größe  $M(t)$  schneller abfällt als die Retardationsfunktion  $\varepsilon(t)$ . Der Betrag der relativen Beschleunigung von  $M(t)$  wächst mit steigender Polarität oder Relaxationsstärke  $\Delta\varepsilon$ . Für unpolare Systeme mit  $\Delta\varepsilon \approx 0$  stimmen Relaxationszeit und Retardationszeit überein.

Für eine Debye-Relaxation gilt, daß die Relaxation um das Verhältnis  $\varepsilon_\infty/\varepsilon_s$  schneller als die Retardation ist. Der dielektrische  $\alpha$ -Prozeß von KDE ist bei  $T \approx 450$  K Debye-artig [Sti 95]. Unterhalb der Schmelztemperatur steigt die Breite mit abnehmender Temperatur an, wie aus der Temperaturabhängigkeit der Formparameter in Abb. 5.4 zu ersehen ist. In Abb. 5.3 ist die Multiplikation der Retardationszeiten mit dem Faktor  $\varepsilon_\infty/\varepsilon_s$  als gestrichelte Linie eingezeichnet. Dabei ist zu beachten, daß dieses Verhältnis aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Retardationsstärke  $\Delta\varepsilon$  ebenfalls temperaturabhängig ist. Die gute Übereinstimmung der Linie mit den Relaxationszeiten  $\langle \tau \rangle_{KWW}$  zeigt schon qualitativ die Äquivalenz der Information aus Relaxations- und Retardationsexperimenten. Die Beziehung  $\tau_M = \tau_e \cdot \varepsilon_\infty/\varepsilon_s$  gilt allerdings nur exakt für eine rein exponentielle Abklingfunktion in der Zeitdomäne bzw. eine Debye-Funktion in der Frequenzdomäne. Wie von R. Richert gezeigt wurde, wächst die relative Beschleunigung der Relaxationszeiten mit der Breite des Prozesses an [Ric 95]. Die Verbreiterung der Meßkurven, sowie die anwachsende Relaxationsstärke mit

sinkender Temperatur führen beide dazu, daß die Relaxationszeiten relativ zu den Retardationszeiten mit sinkender Temperatur immer stärker beschleunigt werden. Die VFT-Parameter der beiden Datensätze mit  $A = 19$ ,  $B = 1834 \text{ K}$  und  $T_0 = 220 \text{ K}$  für die Retardation und  $A = 20.23$ ,  $B = 2059 \text{ K}$  und  $T_0 = 215 \text{ K}$  für den Fall der Relaxation zeigen deutlich, daß die Relaxationskurve im Aktivierungsdiagramm nicht einfach nur eine Parallelverschiebung der Retardationskurve ist.



**Abb. 5.5:** Die linke Seite zeigt eine Modulmessung von KDE in der Zeitdomäne. Die durchgezogene Linie ist die Laplace-Transformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte  $g_M(\tau)$ . Die rechte Seite zeigt einen Vergleich der dielektrischen Funktion  $\epsilon^*(\omega)$  von KDE aus zwei Retardationsmessungen in der Frequenzdomäne (Symbole), mit einer dielektrischen Funktion  $\epsilon^*(\omega)$  aus der Transformation der  $M(t)$ -Messung (durchgezogene Linien), jeweils für 315 K.

Um die grundlegende Äquivalenz von Relaxations- und Retardationsmessungen weiter zu belegen, wurde aus einem  $M(t)$ -Spektrum durch Transformation die dielektrische Funktion  $\epsilon^*(\omega)$  ermittelt und mit dem bei der gleichen Temperatur gemessenen  $\epsilon^*(\omega)$ -Spektrum verglichen. Dazu wurde zunächst die Wahrscheinlichkeitsdichte der Relaxationszeiten  $g_M(\tau)$  aus der  $M(t)$ -Kurve ermittelt. Nach Gl. (2.53) ergibt sich  $g_M(\tau)$  durch eine inverse Laplace-Transformation aus  $M(t)$ . Die inverse Laplace-Transformation analytischer Funktionen hat eindeutige Lösungen. Auf experimentelle Kurven mit statistischem Rauschen angewandt sind die Lösungen jedoch nicht mehr eindeutig. Nach dem Riemann-Lebesgue-Theorem existiert eine unendlich große Menge von Lösungen, die den rauschbehafteten Datensatz

gut wiedergeben. Solche Fälle werden als „*ill-defined problems*“ bezeichnet [LAN 91, TIK 77]. Um dennoch zu einer physikalisch sinnvollen Lösung zu gelangen bietet sich die Methode der Regularisierung an [TIC 77]. Die grundlegende Idee dabei besteht darin, zusätzlich vorhandene Information über die gesuchte Lösung in den Algorithmus einzubeziehen. So läßt sich z. B. fordern, daß  $g_M(\tau)$  eine glatte, nichtnegative Kurve darstellen soll, so daß stark oszillierende und negative Lösungen verworfen werden. Ein entsprechender Algorithmus wurde von Schäfer et al. [SCH 94, ALB 94] entwickelt. Aus der damit erhaltenen Wahrscheinlichkeitsdichte wurde mittels numerischer Stieltjes-Transformation der komplexe dielektrische Modul  $M^*(\omega)$  berechnet, dessen Kehrwert gerade die dielektrische Funktion  $\epsilon^*(\omega)$  ergibt.

Auf der linken Seite von Abb. 5.5 ist die auf  $M_\infty = \epsilon_\infty^{-1}$  normierte  $M(t)$ -Relaxationsfunktion zusammen mit der Laplace-Transformierten von  $g_M(\tau)$  dargestellt. Die rechte Seite zeigt die beiden gemessenen Retardationsfunktionen  $\epsilon^*(\omega)$  (Symbole) und die Transformation der  $M(t)$ -Relaxationsfunktion (Linie). Sowohl die Übereinstimmung der Maxima der Verlustkurven, als auch die Form von Retardationskurve und transformierter Relaxationsfunktion ist erstaunlich. Dies ist eine eindrucksvolle Bestätigung dafür, daß der Informationsgehalt von Relaxation und Retardation äquivalent ist. Auch zeigt sich, daß die apparative Kapazität des Meßaufbaus in der Zeitdomäne durch den „*guarded*“-Betrieb (Kap. 4.1.2) auf einen vernachlässigbaren Wert reduziert wird.

## 5.4 Schlußfolgerungen

Die dielektrischen Eigenschaften von KDE wurden sowohl mit der Retardationsfunktion  $\epsilon^*(\omega)$  als auch mit der Relaxationsfunktion  $M(t)$  untersucht. Ein Vergleich der Meßergebnisse zeigt, daß die Messung des dielektrischen Moduls  $M(t)$  in der Zeitdomäne die gleiche Information liefert wie die konventionelle dielektrische Funktion  $\epsilon^*(\omega)$ . Die Relaxationsfunktion  $M(t)$  fällt jedoch für polare Substanzen schneller ab als die Retardationsfunktion  $\epsilon(t)$ , so daß die Modulfunktion besonders geeignet ist, sehr langsame dielektrische Prozesse zu untersuchen. Aus den Relaxationsmessungen ergibt sich, daß die Dynamik von KDE auch weit unterhalb der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur von  $T_g \approx 312 \text{ K}$  ihren Flüssigkeitscharakter beibehält.

Neben der Bestätigung der theoretischen Beziehungen zwischen Relaxation und Retardation durch die Meßergebnisse, läßt sich mittels einer numerische Transformation einer gemessenen dielektrischen Relaxationsfunktion  $M(t)$  in ein Retardationsfunktion  $\epsilon^*(\omega)$  eine hervorragende Übereinstimmung mit der in der Frequenzdomäne gemessenen  $\epsilon^*(\omega)$ -Kurve erhalten.

## 6. Der Ionenleiter CKN im Glaszustand

Glasige Ionenleiter sind glasbildende Materialien mit hochbeweglichen Ionen, die auch bei eingefrorener Struktur über beträchtliche Strecken diffundieren können [ANG 92]. Bekannte Beispiele sind  $0.4 \text{ Ca(NO}_3)_2\text{-}0.6 \text{ KNO}_3$  (CKN) und Alkalisilikatgläser wie etwa  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ . Die Leitfähigkeit  $\sigma$  von solchen Materialien ist zeit- und frequenzabhängig, so daß das Diffusionsvermögen der beweglichen Ionen nicht vollständig durch den einzelnen Parameter  $\sigma_s$  des stationären Zustands charakterisiert wird, der die Gleichstromleitfähigkeit quantifiziert. Diese frequenzabhängige Leitfähigkeit bzw. nichtexponentielle Feldrelaxation hat für unterschiedliche Materialien unterschiedliche Ursachen. Während für den Fall der Alkalisilikatgläser die nichtexponentielle Relaxation ihren Ursprung hauptsächlich in Korrelationen in den Bewegungen der Ionen hat, wird sie in CKN vorwiegend durch Nanoheterogenität und eine entsprechende Verteilung lokaler elektrischer Leitfähigkeiten verursacht [MOY 98].

Um die Antwort eines Ionenleiters auf eine Störung durch ein elektrisches Feld zu bestimmen, werden oft Impedanzmessungen eingesetzt [MAC 87]. Aus derartigen Impedanz- oder Admittanzergebnissen werden die materialspezifischen Größen, im allgemeinen ausgedrückt durch die dielektrische Funktion  $\epsilon^*(\omega)$ , erhalten.

Für sehr leitfähige Gläser oder Schmelzen wird kein offensichtliches Merkmal in  $\epsilon^*(\omega)$  gefunden, das sofort eine Zeitskala oder einen mittleren Wert für die Ionenbeweglichkeit setzt. Darüber hinaus kann die Elektrodenpolarisation die Interpretation von  $\epsilon^*(\omega)$ -Daten bei niedrigen Frequenzen, oder äquivalent dazu bei langen Zeiten, stark verkomplizieren. Deshalb wurde von Macedo et al. [MAC 72] vorgeschlagen, anstatt von  $\epsilon^*(\omega)$  die dielektrische Modulfunktion  $M^*(\omega) = 1/\epsilon^*(\omega)$  zu analysieren, wobei sich der Effekt der einfachen Gleichstromleitfähigkeit mit  $\epsilon''(\omega) \sim \omega^{-1}$  in einer Moduldarstellung  $M''(\omega)$  in eine Debyeartige Funktion transformiert [MOY 73]. Folglich führt der realistischere Fall einer frequenzabhängigen Leitfähigkeit zu einem asymmetrisch verbreiterten  $M''(\omega)$ -Profil.

Weitere Darstellungen der frequenzabhängigen Leitfähigkeit sind die Leitfähigkeit  $\sigma^*(\omega)$  und der spezifische Widerstand  $\rho^*(\omega)$ . Der Zusammenhang zwischen dielektrischer Funktion  $\epsilon^*(\omega)$ , Moduldarstellung  $M^*(\omega)$ , Leitfähigkeit  $\sigma^*(\omega)$  und spezifischem Widerstand  $\rho^*(\omega)$  ist in Kap. 2.6 dargestellt. Die Frage, welche der vier Funktionen geeigneter ist um frequenzabhängige Leitfähigkeitsdaten zu analysieren, ist seit vielen Jahren Thema einer kontroversen Diskussion [ELL 94, HAI 96, MOY 98, RIC 98a, ROL 99]. Obwohl der Gehalt an Information unabhängig von der Wahl unter diesen vier Darstellungen ist, können sie

sich doch stark im Umfang unterscheiden, in dem bestimmte Eigenschaften betont werden. Dies trifft im Besonderen auf den Effekt der Elektrodenpolarisation zu, dessen ausgeprägte Signatur in  $\epsilon^*(\omega)$  bei niedrigen Frequenzen sich in weniger störende Eigenschaften in einer Darstellung von  $M^*(\omega)$  transformieren. Wie in Kap. 4.3 dargelegt, wird der Verlustmodul  $M''(\omega)$  in erster Näherung überhaupt nicht durch die Elektrodenpolarisation beeinflusst.

In der Zeitdomäne haben die äquivalenten Beziehungen zwischen den vier Darstellungen bisher wenig Aufmerksamkeit erhalten, vermutlich weil es nicht üblich ist, leitende Materialien mit Experimenten in der Zeitdomäne zu untersuchen. Der dielektrische Modul  $M(t)$  ist proportional zum Abklingen des elektrischen Feldes unter der Bedingung einer konstanten dielektrischen Verschiebung,  $D(t) = D_0$  für  $t \geq 0$  [MAC 72, FRO 58, RIC 95]. Die Anwendung der Methode bei ionischen Leitern ist insbesondere interessant, weil  $M(t)$  praktisch auf Null abfällt, eine Eigenschaft, die bei isolierenden dielektrischen Materialien nicht beobachtet wird. Deshalb lassen sich die Daten mit der Kohlrausch-Williams-Watts [KOH 54, WIL 70] (*KWW*) Relaxationsfunktion einfach analysieren während die Effekte der Elektrodenpolarisation sehr wirkungsvoll unterdrückt werden.

In dieser Arbeit wird die Technik der Modulmessung in der Zeitdomäne auf glasige Ionenleiter angewendet, wobei CKN als Modellsubstanz dient. Die auf diese Art erhaltenen Daten sind in Übereinstimmung mit früheren Meßergebnissen in der Frequenzdomäne [HOW 74, PIM 96, PIM 97]. Gerade für experimentelle Bedingungen, die eine ausgeprägte Elektrodenpolarisation begünstigen, ist die Analyse der  $M(t)$ -Daten problemlos möglich. Es ergibt sich, daß das Vorhandensein von Elektrodenpolarisation nur zu unbedeutenden Unsicherheiten bezüglich des Werts der Gleichstromleitfähigkeit führt, der aus den  $M(t)$ -Daten erhalten wird. Eine angemessene Größe um den Übergang vom zeitabhängigen zum stationären Zustand der Ionendiffusion zu untersuchen ist der spezifische Widerstand  $\rho(t)$ .

## 6.1 Experimente

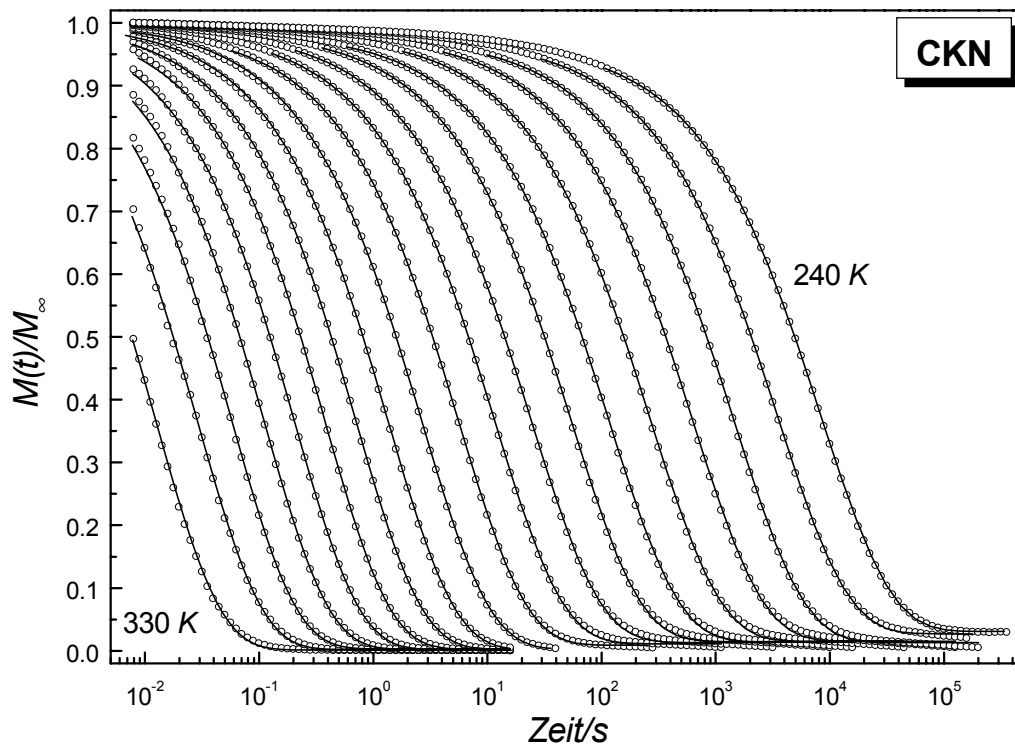
Der glasige Ionenleiter CKN wurde unter Vakuum bei hohen Temperaturen gründlich getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre in die vakuumdichte Meßzelle eingebracht, die in Abb. 4.13 dargestellt ist. Die vergoldete Zelle aus Invarstahl und Saphir als Isolatormaterial benötigt keine Abstandhalter zwischen den Elektroden, der Plattenabstand beträgt  $d = 66 \mu\text{m}$  und der Durchmesser der Elektrode  $D = 18 \text{ mm}$ . Daraus ergibt sich eine geometrische Kapazität von  $C_{geo} = 34 \text{ pF}$ . Der Probenkondensator wurde dann in den Kryostaten der Stickstoffgasheizung aus Kap. 4.4.1 eingebaut. Der für die Relaxationsexperimente in der Zeitdomäne notwendige Spannungssprung zur Zeit  $t = 0$  betrug  $U_0 = 19 \text{ V}$ , daraus ergibt sich eine anfängliche Feldstärke von  $E_0 = 286700 \text{ V/m}$ . Die Daten wurden auf einer Zeitskala von  $7 \times 10^{-3} \text{ s} \leq t \leq 3 \times 10^5 \text{ s}$  logarithmisch aufgenommen, die gemessenen Temperaturen gehen von  $240 \text{ K}$  bis  $330 \text{ K}$ .



Zusätzlich zu den  $M(t)$ -Messungen in der Zeitdomäne, wurden mit dem Frequenzganganalysator (Solatron, SI-1260), in Verbindung mit dem Transimpedanzverstärker (Mestec, DM-1360) Impedanzmessungen in der Frequenzdomäne durchgeführt. Mit diesem Aufbau wurden  $M^*(\omega)$ -Daten für Frequenzen  $10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 10^7 \text{ Hz}$  im Temperaturbereich von 300 K bis 370 K durchgeführt.

## 6.2 Meßergebnisse

Bei den in der Zeitdomäne durchgeführten Messungen wurde die auf den Probenkondensator zur Zeit  $t = 0$  übertragene Ladungsmenge nicht bestimmt. Deshalb sind die Auswirkungen der elektronischen Polarisierbarkeit,  $M_\infty = 1/\epsilon_\infty$  nicht bekannt und die erhaltenen Daten  $U(t)/U_0$  entsprechen der normierten Modulfunktion  $M(t)/M_\infty$ .



**Abb. 6.1:** Experimentelle Ergebnisse in der Zeitdomäne (Symbole) des dielektrischen Moduls  $M(t)/M_\infty$  für CKN im Glaszustand, gemessen im Temperaturbereich von 240 K bis 330 K in Schritten von 5 K, in Richtung sinkender Temperaturen vom schnellsten bis zum langsamsten Abklingen. Die Linien sind KWW-Anpassungen gemäß Gl. (6.1) mit  $M_s = 0$  für Temperaturen oberhalb von  $T = 290 \text{ K}$ .

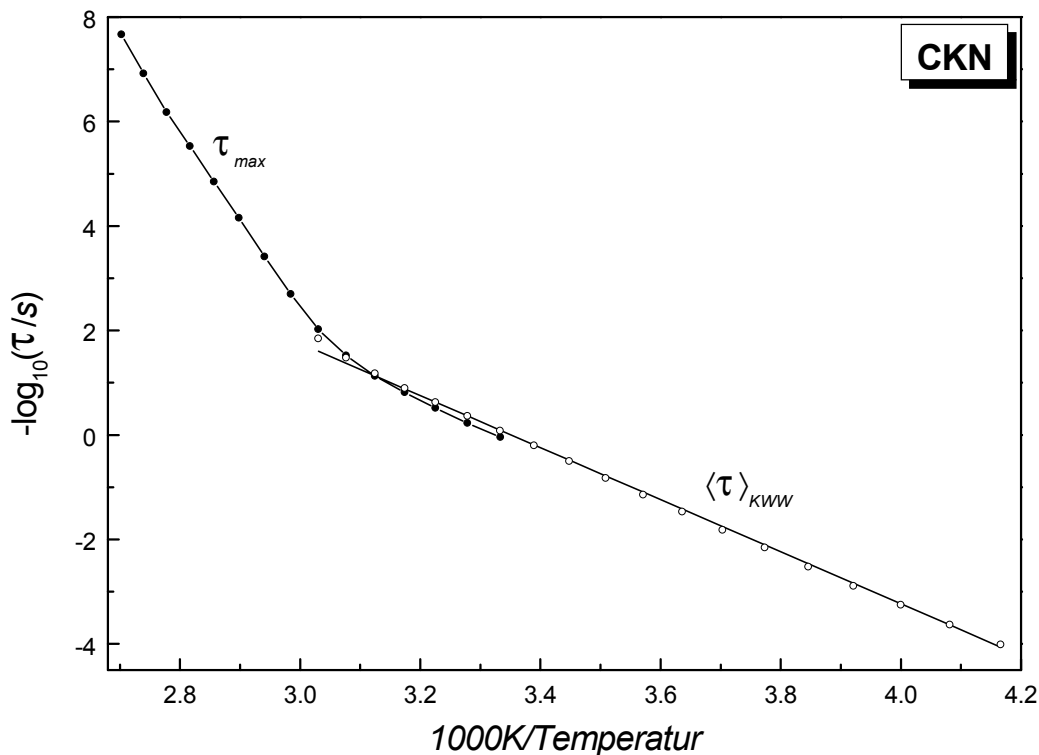
Abb. 6.1 zeigt diese Daten für CKN auf einer logarithmisch skalierten Zeitachse für verschiedene Temperaturen im Bereich von 240 K bis 330 K. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$

von CKN, bei der die strukturelle Retardationszeit in der Größenordnung von  $\tau_g = 100$  s ist, liegt bei  $T_g = 333$  K [ANG 91], d. h. daß die Daten aus Abb. 6.1 sich auf den Glaszustand von CKN beziehen.

Die experimentellen  $M(t)$  Kurven lassen sich gut durch eine  $KWW$ -Funktion beschreiben,

$$M(t) = M_s + (M_\infty - M_s) e^{-(t/\tau_{KWW})^{\beta_{KWW}}}, \quad (6.1)$$

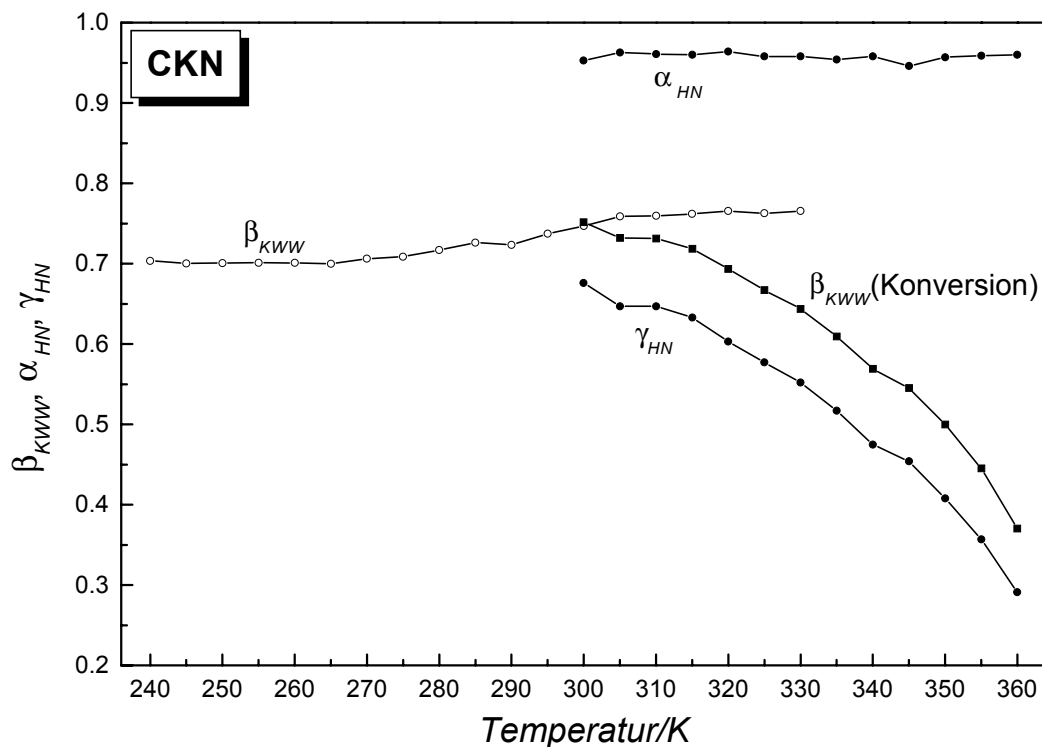
wobei  $M_s$  und  $M_\infty = \epsilon_\infty^{-1}$  den dielektrischen Modul im Limit  $t \rightarrow \infty$  bzw.  $t \rightarrow 0$  kennzeichnen. Aus den Daten der Frequenzdomäne bei hohen Frequenzen läßt sich der Wert  $\epsilon_\infty \approx 6.5$  erhalten. Für Temperaturen oberhalb von  $T = 290$  K wird  $M_s \approx 0$  beobachtet, wohingegen  $M_\infty/M_s$  für tiefere Temperaturen Werte bis 0.03 erreicht. Für den Exponenten  $\beta_{KWW} \approx 0.73$  wird keine bedeutsame Temperaturabhängigkeit gefunden.



**Abb. 6.2:** Aktivierungsdiagramm der charakteristischen Relaxationszeiten  $\langle \tau \rangle_{KWW}$  (offene Symbole) aus den Modulumessung in der Zeitdomäne für CKN, basierend auf den  $KWW$ -Anpassungen von  $M(t)/M_\infty$  gemäß Gl. (6.1). Die durchgezogene Linie ist eine Arrhenius-Anpassung von  $\langle \tau \rangle_{KWW}(T)$  mit  $\log_{10}(\tau_0/s) = -16.7$  und  $E_A = 95.4$  kJ/mol. Zusätzlich sind die Relaxationszeiten  $\tau_{max}$  der Impedanzmessungen  $M^*(\omega)$  eingezeichnet (volle Symbole).

Die Änderung der charakteristischen Relaxationszeit  $\tau_{KWW}$  mit der Temperatur folgt in dem gesamten experimentellen Bereich von  $-2 \leq \log_{10}(\tau_{KWW}/s) \leq +4$  einem Arrhenius-Verhalten. Die Relaxationszeiten  $\langle \tau \rangle_{KWW}$  in der Zeitdomäne bzw.  $\tau_{max}$  in der Frequenzdo-

mäne sind in Abb. 6.2 dargestellt. Abb. 6.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Formparameter  $\alpha_{HN}$ ,  $\gamma_{HN}$ , und  $\beta_{KWW}$ .



**Abb. 6.3:** Temperaturabhängigkeit der Formparameter  $\beta_{KWW}$  basierend auf den KWW-Anpassungen von  $M(t)/M_\infty$  (offene Symbole) und  $\alpha_{HN}$ ,  $\gamma_{HN}$  aus den HN-Anpassungen der Impedanzmessungen  $M^*(\omega)$  (volle Symbole). Die  $\beta_{KWW}$  Parameter im Hochtemperaturbereich (volle Quadrate) ergeben sich aus einer näherungsweise Konversion von HN nach KWW [BUR 94].

Die Amplitude von  $M_s$  in den Zeitdomänendaten wird durch den Effekt der Elektrodenpolarisation beeinflusst. Eine genauere Analyse des Langzeitverhaltens von  $M(t)$  zeigt einen weiteren KWW-Abfall der Form  $M_{EP} \exp[-(t/\tau_{EP})^{\beta_{EP}}]$ . Für die Parameter wird  $\tau_{EP} \approx 10\tau_{KWW}$  und  $\beta_{KWW} \approx 0.5$ , unabhängig von der Temperatur gefunden. Die Amplitude variiert wie  $M_{EP} \approx 0.64 - T/440$  K für  $T < 280$  K, wobei ein konstanter Wert  $M_{EP} \approx 0.01$  für  $T \geq 280$  K beobachtet wird.

### 6.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Leitfähigkeitsrelaxation von CKN wurde in einer großen Anzahl von Experimenten untersucht [MAC 72, MOY 73, HOW 74, PIM 96, PIM 97, ANG 91], wobei in allen Fällen Impedanztechniken in der Frequenzdomäne zum Einsatz kamen. Die Daten werden gewöhnlich im dielektrischen Modul  $M^*(\omega)$  dargestellt, dessen Imaginärteil  $M''(\omega)$  ein aus-

geprägtes Maximum zeigt und relativ zum Debye-Fall asymmetrisch und verbreitert ist. Für diesen Fall ist die  $KWW$ -Funktion eine wirkungsvolle Modellfunktion zum Zweck der Datenreduktion [MOY 73]. Obwohl die Datenanpassung eine numerische Transformation von der Frequenz- in die Zeitdomäne benötigt, ist sie sehr nützlich, denn die Form der  $M''(\omega)$  Spektren nahe ihrem Maximum kann durch einen einzelnen Parameter beschrieben werden, den Exponenten  $\beta_{KWW}$ . Gewöhnlich wird  $M_s \approx 0$  gefunden, wobei  $M_s$  das Niederfrequenzlimit des Realteils  $M'(\omega)$  des Moduls ist. Wenn  $M_s \approx 0$  gilt, dann braucht  $M'(\omega)$  nicht berücksichtigt zu werden, denn der Realteil enthält keine zusätzliche Information im Vergleich zu  $M''(\omega)$ . Die Beschreibung typischer Daten mit der dielektrischen Funktion  $\epsilon^*(\omega)$  ist komplizierter, denn die Auswirkungen der Elektrodenpolarisation dominieren die Ergebnisse bei niedrigen Frequenzen (siehe Kap 4.3).

Elektrodenpolarisation tritt auf, wenn bewegliche Ladungen außerstande sind, die Grenzfläche Probe/Elektrode zu durchdringen, so daß sich Raumladungen an den Elektroden ansammeln. In erster Näherung können solche blockierenden Elektroden durch eine Serienkapazität beschrieben werden [MAC 87]. Deshalb wird bei ausreichend niedrigen Frequenzen die scheinbare Leitfähigkeit gesenkt und die Probe verhält sich eher wie ein riesiger Dipol anstatt die Signatur einer Ohm'schen Leitfähigkeit zu zeigen. Für ein gegebenes Material hängt die Größe der Elektrodenpolarisation von der Geometrie des Kondensators ab und die echten Materialeigenschaften würden nur beobachtet werden, wenn zu einem unendlichen Elektrodenabstand hin extrapoliert wird. Streng genommen sollten Daten, die noch Effekte der Elektrodenpolarisation zeigen, in Form von Impedanz  $Z$  oder Admittanz  $Y$  dargestellt werden. Nur korrigierte Datensätze spiegeln die geometrieunabhängigen Materialeigenschaften wider, die für die interessierenden Größen,  $\epsilon$ ,  $M$ ,  $\sigma$  und  $\rho$  nötig sind. Im Folgenden werden der allgemeinen Praxis folgend, die Bezeichnungen  $\epsilon$  oder  $M$  auch in Anwesenheit von Effekten der Elektrodenpolarisation beibehalten.

Die Daten in der Frequenzdomäne der vorliegenden Probe im Temperaturbereich  $300\text{ K} \leq T \leq 370\text{ K}$  wurden gemessen, um sicherzustellen, daß der dielektrische Modul dieser Probe mit den Ergebnissen aus der Literatur übereinstimmt. Für die  $M^*(\omega)$ -Daten werden keine systematischen Abweichungen zu früheren Ergebnissen über CKN gefunden [HOW 74, PIM 96, PIM 97]. Bezüglich der  $\epsilon^*(\omega)$ -Daten stellt sich die Situation etwas anders dar, weil die Effekte der Elektrodenpolarisation in dieser Darstellung stärker betont werden. Für die vorliegende Probe ist kein wohldefiniertes Plateau bei niedrigen Frequenzen in  $\epsilon'(\omega)$  zu sehen, denn die Elektrodenpolarisation setzt bereits bei Frequenzen ein, bei denen die Leitfähigkeit den stationären Wert noch nicht erreicht hat. Eine sehr nützliche Gleichung zur Abschätzung des Niederfrequenzlimits  $\epsilon_s$  von  $\epsilon'(\omega)$  in Abwesenheit von Elektrodenpolarisationseffekten wurde von Provenzano *et al* [PRO 72] hervorgebracht und experimentell nachgeprüft:

$$\epsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}, \quad (6.2)$$

wobei das  $n$ -te Moment  $\langle \tau^n \rangle$  für eine  $KWW$ -Funktion durch Gl. (2.75) gegeben ist. Nahe  $T_g = 330 \text{ K}$  ergibt sich  $\epsilon_\infty = 6.5$  und  $\beta_{KWW} = 0.76$ , was zu einem erwarteten Wert für  $\epsilon_s$  in der Größenordnung von 10 führt. Bei den  $\epsilon^*(\omega)$ -Daten wird statt dessen eine Schulter mit Amplituden nahe  $\epsilon' = 100$  beobachtet, denn der kleine Elektrodenabstand von  $d = 66 \mu\text{m}$  bei der Messung, führt zu einer ausgeprägteren Elektrodenpolarisation, im Vergleich zu günstigeren Geometrien mit größerem  $d$ . Für den Fall der Modulfunktion in der Zeitdomäne ergibt sich mit der vorliegenden Geometrie, daß die Daten auch in Anwesenheit starker Elektrodenpolarisation in einer einfachen und klaren Art und Weise ausgewertet werden können.

Wie die Anpassungen in Abb. 6.1 zeigen, lassen sich die Moduldaten  $M(t)/M_\infty$  gut mit einer  $KWW$ -Relaxationsfunktion (Gl. (6.1)) mit  $\beta_{KWW} = 0.76$  in der Nähe von  $T_g$  beschreiben. Besonders bei niedrigeren Temperaturen versagt die  $KWW$ -Anpassung bei der Extrapolation zu  $M(t)/M_\infty = 1$  bei kurzen Zeiten. Diese Abweichung entspricht der gewöhnlichen Abweichung der experimentellen Daten in der Frequenzdomäne vom Potenzgesetz der Form  $\epsilon''(\omega) \sim \omega^{-\alpha}$  oder  $M''(\omega) \sim \omega^{-\alpha}$  in der Hochfrequenzflanke. Die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_{KWW}(T)$  im strukturell eingefrorenen Glaszustand,  $240 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ , folgt einem Arrhenius-Gesetz (Gl. (3.1)) mit  $\log_{10}(\tau_0/s) = -16.7$  und  $E_A = 95.4 \text{ kJ/mol}$ . Diese Werte sind in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen von Howell et al. [HOW 74],  $\beta_{KWW} = 0.74$  und  $E_A = 100.4 \text{ kJ/mol}$ , aus  $M^*(\omega)$ -Daten. Aus den Parametern  $\beta_{KWW}$  und  $\tau_{KWW}$  lassen sich mit Gl. (2.75) die Mittelwerte  $\langle \tau \rangle_{KWW}$  für  $n = 1$  berechnen, welche identisch mit den mittleren Leitfähigkeitsrelaxationszeiten sind, die oft mit  $\langle \tau_\sigma \rangle$  gekennzeichnet werden. Ausgedrückt durch diese Größe, wurde die experimentelle Skala bei langen Zeiten bis hin zu  $\langle \tau \rangle = 10^4 \text{ s}$  bei  $T = 240 \text{ K}$  erweitert.

Die mittlere Leitfähigkeitsrelaxationszeit  $\langle \tau \rangle$ , ist direkt verwandt mit dem Wert des stationären Zustands  $\sigma_s$  (Gleichstromleitfähigkeit) der frequenz- oder zeitabhängigen Leitfähigkeit  $\sigma^*(\omega)$  oder  $\sigma(t)$ , gemäß [MAC 72]

$$\sigma_s = \sigma(t \rightarrow \infty) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{\langle \tau \rangle}. \quad (6.3)$$

Im Fall einer beliebigen Abklingfunktion  $\varphi(t)$ , ist der Mittelwert  $\langle \tau \rangle$  gegeben durch

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty \varphi(t) dt, \quad (6.4)$$

wobei das Abklingen durch eine Superposition von Exponentialfunktionen mit einer passenden Wahrscheinlichkeitsdichte  $g(\tau)$  beschrieben werden kann:

$$\varphi(t) = \int_0^{\infty} g(\tau) e^{-t/\tau} d\tau = \langle e^{-t/\tau} \rangle . \quad (6.5)$$

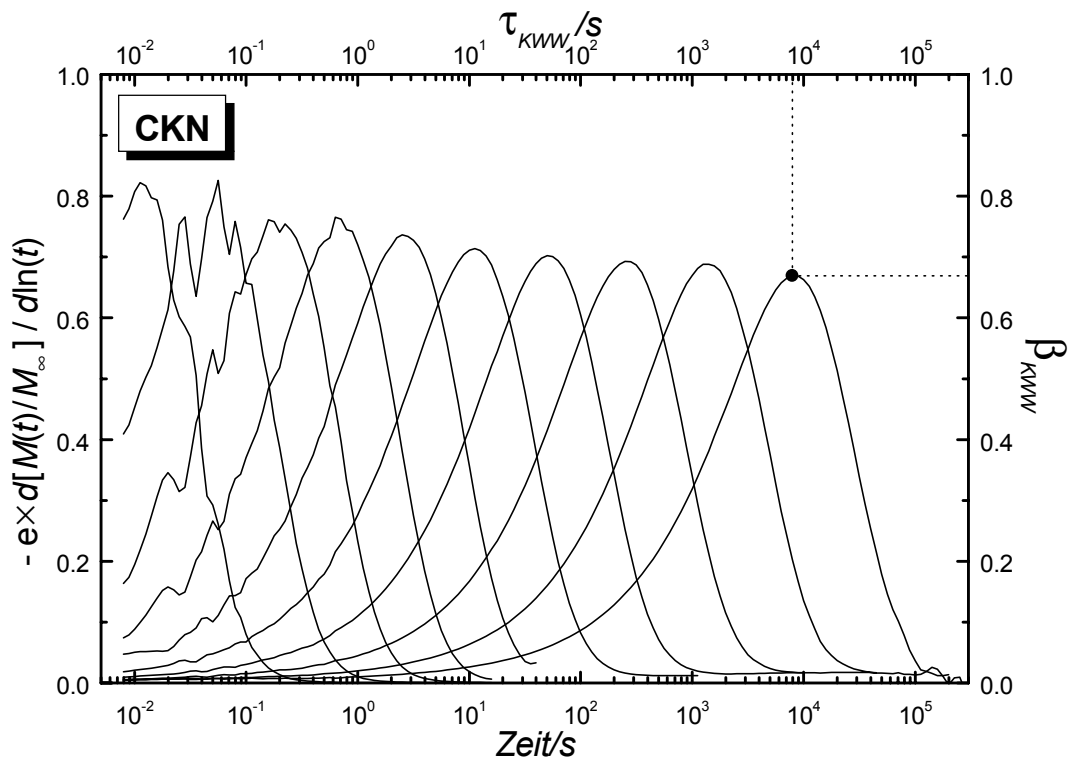
Im Spezialfall einer *KWW*-Funktion reduziert sich die Berechnung von  $\langle \tau \rangle$  auf Gl. (2.75) mit  $n = 1$ . Für dielektrische Relaxationen  $M(t)$  entsprechend Gl. (6.1) erfordert die Existenz von  $\langle \tau \rangle$ ,  $M_s = 0$ . In erster Näherung kann der Effekt der Elektrodenpolarisation durch Aufnahme einer Serienkapazität in das Äquivalentschaltbild der Probe beschrieben werden, was zu  $M_s > 0$  führen würde. In der Praxis sollte die Elektrodenpolarisation ausreichend klein sein, um  $M_s \ll M_\infty$  zu garantieren.

Obwohl in der vorliegenden experimentellen Situation die Elektrodenpolarisation das Plateau des stationären Zustands bei  $\epsilon_s$  in der  $\epsilon'(\omega)$ -Darstellung fast vollständig verdeckt, ist kein Zeichen von  $M_s > 0$  in den  $M(t)$ -Kurven von Abb. 6.1 für Temperaturen  $T \geq 290 \text{ K}$  zu sehen. Unterhalb von  $290 \text{ K}$  steigt der Offsetwert  $M_s$  allmählich an und erreicht einen Wert von  $0.03 \cdot M_\infty$  bei  $T = 240 \text{ K}$ . Entsprechend den *KWW*-Anpassungen mit und ohne Offsetamplitude, beträgt die Unsicherheit bezüglich der Parameter  $\beta_{KWW}$  und  $\tau_{KWW}$ , für  $M(t)/M_\infty = 0.03$  anstatt  $M_s = 0$ ,  $-2\%$  bzw.  $6\%$ . Deshalb bleiben die Werte  $M_s > 0$  unkritisch hinsichtlich der *KWW*-Anpassung des ganzen Datensatzes von Abb. 6.1. Die plausibelste Ursache für den Anstieg von  $M_s$  bei Erniedrigung der Temperatur liegt in der starren Geometrie des Probenkondensators, welche nicht in der Lage ist, der thermischen Kontraktion des glasierten CKN-Materials beim Abkühlen nachzugeben. Der Effekt setzt bei  $T \approx 290 \text{ K}$  ein und der Luftspalt zwischen der Probe und der Elektrode wächst, wenn die Temperatur gesenkt wird. Dieser Spalt wirkt wie eine ideale Serienkapazität und beeinflusst die Daten deshalb in einer ähnlichen Weise wie die Signatur der Elektrodenpolarisation. Die Verwendung von Elektroden mit Federkontakten vermeidet solche Effekte [How 74].

Eine Methode die *KWW*-Parameter aus den Daten wie z. B. Abb. 6.1 zu erhalten besteht in dem folgenden Verfahren, welches unempfindlich gegen die Unsicherheiten in den Offsetwerten wie  $M_s > 0$  ist. Die auf  $\varphi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$  angewendete Technik beruht auf den Beziehungen von Gl. (2.73). Folglich zeigt die Darstellung von  $-e \cdot d\varphi(t)/d\ln(t)$  ein Maximum bei  $t = \tau_{KWW}$  und eine Maximumamplitude die gleich  $\beta_{KWW}$  ist. Eine analoge Darstellung,  $-e \cdot d[M(t)/M_\infty]/d\ln(t)$ , basierend auf den Moduldaten von Abb. 6.1 ist in Abb. 6.4 für den Temperaturbereich von  $240 \text{ K}$  bis  $330 \text{ K}$  in Schritten von  $10 \text{ K}$  gezeigt. Eine Auswertung dieser Kurven liefert verlässliche Werte für  $\tau_{KWW}$  und  $\beta_{KWW}$ , ohne Effekte berücksichtigen zu müssen, die von Elektrodenpolarisation oder anderen Quellen für Skalierungsfehlern herrühren.

Zur vollständigen Charakterisierung des ionischen Diffusionsvermögens in CKN wird nicht nur das Limit des stationären Zustands  $\sigma_s$ , sondern die vollständige Zeit-  $\sigma(t)$  oder Frequenzabhängigkeit  $\sigma^*(\omega)$  benötigt. Um numerische Integraltransformationen der  $M(t)$ -Daten zu vermeiden, konzentriert sich das Folgende auf die Darstellung in der Zeitdomäne.

Als eine Beziehung zwischen  $\sigma(t)$  und  $E(t)$  oder äquivalent dazu  $M(t)$ , unter der Bedingung einer konstanten dielektrischen Verschiebung  $D$ , wurde in einer Publikation die Gleichung  $\sigma(t) = -\epsilon_0\epsilon_\infty d[\ln E(t)]/dt$  vorgeschlagen [MOY 98]. Eine genaue Prüfung dieses Ausdrucks zeigt jedoch, daß die Gleichung nicht allgemein gültig ist. Obige Gleichung wird unter der Voraussetzung erhalten, daß eine zeitunabhängige Kapazität durch die Stromdichte im Material entladen wird, obwohl eine Zeitabhängigkeit  $\sigma(t)$  bedeutet, daß  $C = C(t)$  ist. Darüber hinaus ist die Übertragung einer Gleichgewichtsgleichung wie  $\sigma = j/E$  in die zeitabhängige Form  $\sigma(t) = j(t)/E(t)$  fehlerhaft.



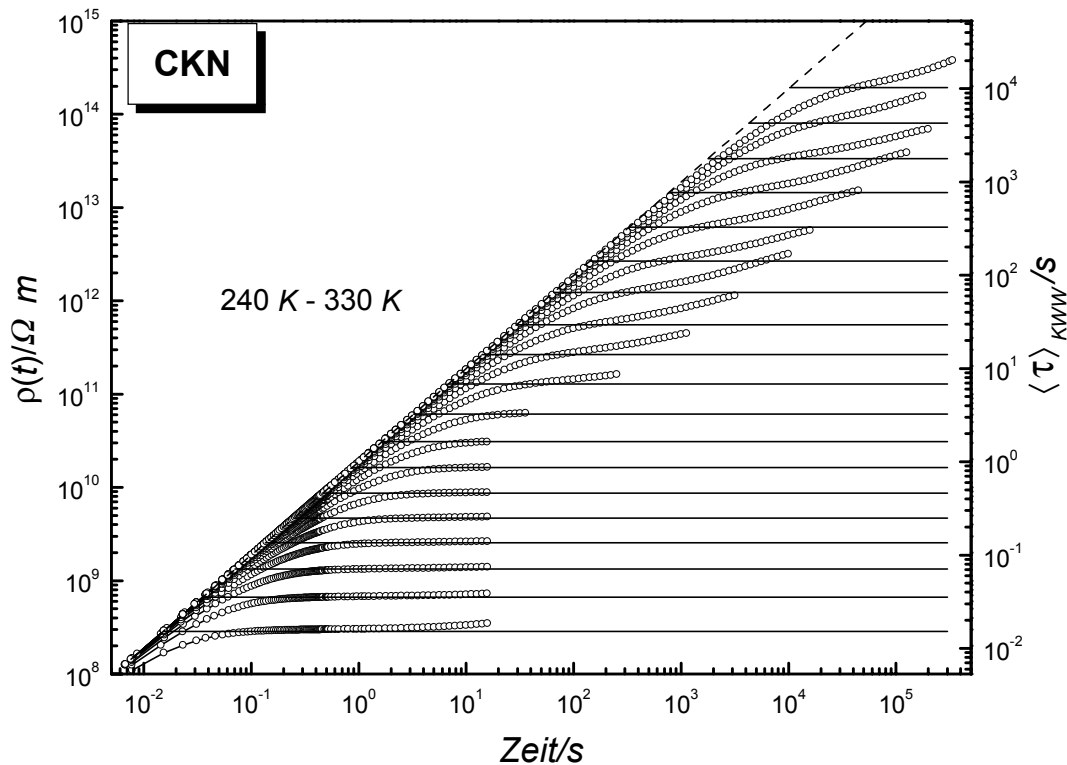
**Abb. 6.4:** Experimentelle Ergebnisse von Abb. 6.1 dargestellt als  $-e \cdot d[M(t)/M_\infty]/d\ln(t)$  für Temperaturen von 240 K bis 330 K in Schritten von 10 K. Wie bei der 240 K Kurve zu sehen ist, lassen sich die Werte von  $\tau_{KWW}$  und  $\beta_{KWW}$  direkt aus dem Maximum bzw. der Amplitude ablesen.

Die korrekten zeitabhängigen Größen lassen sich durch Fouriertransformation aus den frequenzabhängigen Größen gewinnen und sind in Gl. (2.97) und (2.98) dargestellt. Als Folge von Gl. (6.4), daß  $\langle \tau \rangle$  gleich der Fläche unter der normierten Abklingfunktion ist, ergibt sich, daß der Limes für  $t \rightarrow \infty$  in Gl. (2.98) den Gleichgewichtswiderstand  $\rho_s$  mit der mittleren Relaxationszeit  $\langle \tau \rangle$  des elektrischen Feldes verknüpft,

$$\rho_s = \rho(t \rightarrow \infty) = \frac{\langle \tau \rangle}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} . \quad (6.6)$$

Da  $\rho_s = 1/\sigma_s$  gilt, ist dieses Ergebnis ähnlich zu Gl. (6.3). Für Zeiten  $t \gg \langle \tau \rangle$  ist  $M(t) \approx M_\infty$  und deshalb gilt im Kurzzeitbereich  $\rho(t) = t/\epsilon_0 \epsilon_\infty$ . Somit ist  $\rho(0) = 0$ . Im Fall einer *KWW*-artigen Modulfunktion  $M(t) = M_\infty \exp[-(t/\tau)^\beta]$ , nimmt der Widerstand  $\rho(t)$  die Form der unvollständigen Gammafunktion Gl. (2.99) an.

Die experimentellen Widerstandsdaten  $\rho(t)$  für CKN wurden durch numerische Integration der  $M(t)/M_\infty$  Ergebnisse erhalten (ohne Korrektur auf Effekte der Elektrodenpolarisation) und sind in Abb. 6.5 dargestellt.

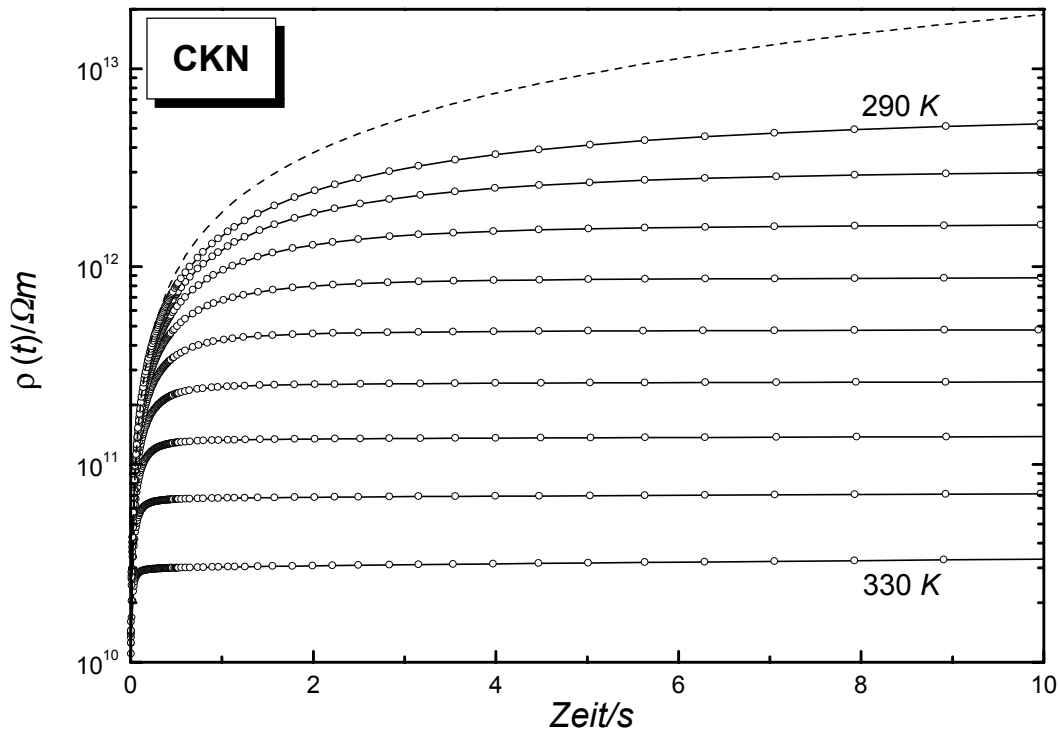


**Abb. 6.5:** Experimentelle Ergebnisse für den zeitabhängigen Widerstand  $\rho(t)$  (offene Symbole, linke Skala) von CKN für Temperaturen im Bereich von 240 K bis 330 K in 5 K Schritten, von der höchsten zur niedrigsten Kurve. Die gestrichelte gerade Linie zeigt das Kurzzeitlimit  $\rho(t) = t/\epsilon_0 \epsilon_\infty$ . Die horizontalen Linien markieren den Gleichgewichtswiderstand  $\rho_s = \langle \tau \rangle_{KWW}/\epsilon_0 \epsilon_\infty$ , der aus den  $\langle \tau \rangle_{KWW}$  Werten gewonnen wird (Skalierung der rechten Ordinate).

Entsprechend der logarithmisch skalierten Zeitachse in dieser Darstellung, ist das Vorhandensein bedeutsamer Plateaus, für die  $\rho(t) = \rho_s$  gilt, nicht so offensichtlich. Jedoch zeigen die Steigungen der Kurven  $d\log[\rho(t)]/d\log(t)$  in Abb. 6.5 Minima zu Zeiten, für die  $\rho(t) = \langle \tau \rangle_{KWW}/\epsilon_0 \epsilon_\infty$  gilt. Auf linearer Skala ist die Steigung  $d\rho(t)/dt$ , relativ zum Anfangswert bei  $t = 0$ , einfach gegeben durch  $M(t)/M_\infty$ . Deshalb sinkt  $d\rho(t)/dt$  monoton in der Zeit wie  $M(t)$ . Eine solche Darstellung des experimentellen  $\rho(t)$ , linear in der Zeit, ist in Abb. 6.6 gezeigt



und illustriert besser, die allmähliche Annäherung an das, was als Gleichgewichtsbedingung betrachtet werden kann.



**Abb. 6.6:** Experimentelle Ergebnisse für den zeitabhängigen Widerstand  $\rho(t)$  (offene Symbole) von CKN für Temperaturen im Bereich von 290 K bis 330 K in 5 K Schritten, von der höchsten zur niedrigsten Kurve. Die gestrichelte Linie zeigt das Kurzzeitlimit  $\rho(t) = t/\epsilon_0\epsilon_\infty$ . Diese Abbildung zeigt einen Teil der Daten von Abb. 6.5 auf einer linearen Zeitskala.

Die Werte für  $\rho_s$ , die aus den Plateaus von  $\rho(t)$  bestimmt wurden, stimmen hervorragend mit denen überein, die aus den  $\langle\tau\rangle$ -Daten der *KWW*-Anpassung von  $M(t)$  unter Verwendung von Gl. (6.1) ermittelt wurden. Diese Übereinstimmung ist nicht trivial, denn  $\rho_s = \langle\tau\rangle/\epsilon_0\epsilon_\infty$ , das mittels Gl. (6.1) erhalten wird, berücksichtigt die Elektrodenpolarisation durch den Parameter  $M_s$  aus der *KWW*-Anpassung, wohingegen die  $\rho(t)$ -Daten nicht Gegenstand einer solchen Korrektur sind. Deswegen sind die zeitabhängigen Widerstandskurven  $\rho(t)$  unempfindlich gegenüber Effekten der Elektrodenpolarisation.

## 6.4 Schlußfolgerungen

Die elektrische Feldrelaxation  $E(t)$  des glasigen Ionenleiters CKN wurde mit einer Technik in der Zeitdomänen gemessen, die mit einer konstanten dielektrischen Verschiebung  $D_0$  operiert, so daß die gemessene Spannung unmittelbar den normierten dielektrischen Modul

$M(t)/M_\infty$  darstellt. Mit dem verwendeten experimentellen Aufbau können extrem kleine Werte der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_s$  aufgelöst werden, weil Zeitskalen bis zu  $10^6$  s experimentell zugänglich sind. Speziell für sehr lange Relaxationszeiten hat die experimentelle Bestimmung des Moduls  $M(t)$  wegen der reduzierten Erfassungszeit einen Vorteil gegenüber den Impedanztechniken in der Frequenzdomäne. Die Daten können direkt mit der gewöhnlich angemessenen  $KWW$ -Funktion angepaßt werden, um die Leitfähigkeit des stationären Zustands  $\sigma_s$  zu bestimmen. Um das zeitabhängige ionische Diffusionsvermögen zu erhalten, läßt sich der Widerstand  $\rho(t)$  leicht aus den  $M(t)$ -Daten ermitteln. Unter Berücksichtigung geeigneter experimenteller Bedingungen, konnte gezeigt werden, daß diese Datenanalyse unempfindlich gegen den Effekt der Elektrodenpolarisation ist. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen wurde beobachtet, daß die mittlere Relaxation des elektrischen Feldes (und gleichzeitig die Gleichstromleitfähigkeit) über einen großen Temperaturbereich im glasigen Zustandes von CKN eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit zeigt. Da der Breitenparameter  $\beta_{KWW}$  im Bereich von  $240\text{ K} \leq T \leq 330\text{ K}$  nahezu konstant ist, liegen keine Anzeichen von signifikanten strukturellen Änderungen vor. Die funktionale Form, mit der der Widerstand  $\rho(t)$  seinen stationären Wert  $\rho_s = 1/\sigma_s$  erreicht, ist im Glaszustand somit unabhängig von der Temperatur.

# 7. Dielektrische Relaxation und Retardation von 1-Propanol

1-Propanol ist eine Substanz, die eine ausgeprägte dielektrische Mehrprozeßstruktur zeigt. Erste dielektrische Messungen an 1-Propanol wurden schon 1951 von Davidson und Cole [DAV 51] durchgeführt. Neuere Messungen sind in [SCH 95a, STI 96, HAN 97b, KUD 97] zu finden. Im dielektrischen Spektrum finden sich insgesamt drei Prozesse. Ein langsamer Debye-Prozeß I, ein asymmetrischer Prozeß II und eine schneller symmetrischer Prozeß III. Ein Vergleich von dielektrischen Spektren mit Ergebnissen simultan gemessener Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) von T. Berger [BER 96, HAN 97b] ergab eine Übereinstimmung der PCS-Lichtstreuungsmessung mit dem asymmetrischen dielektrischen Prozeß II, während der dielektrische Debye-Prozeß kein entsprechendes Analogon in den Dichtefluktuationen der PCS zeigt.

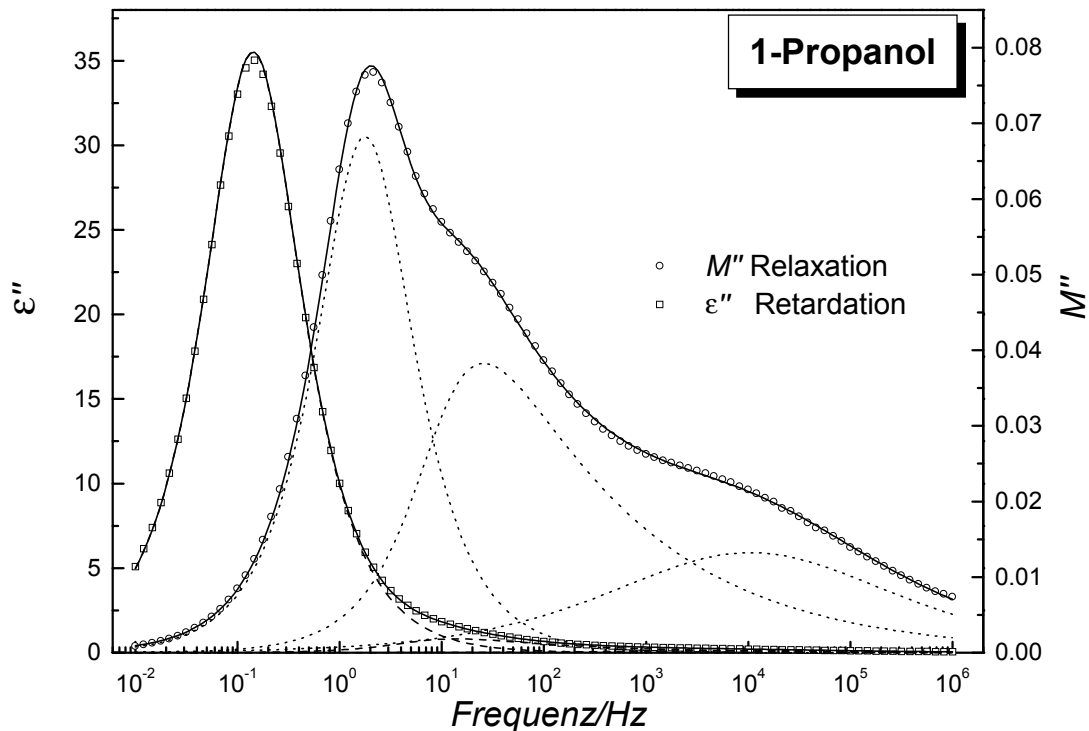
Für eine große Anzahl von Glasbildnern gibt es eine Korrelation zwischen der Fragilität und der Verbreiterung der Spektren [BOE 93]. Für 1-Propanol zeigt sich [HAN 97b], daß der asymmetrische Prozeß dieser allgemeinen Korrelation folgt, während der Debye-Prozeß ein extremer Ausnahmefall ist. Auch die Übereinstimmung von Viskositätsdaten und mechanischen Retardationszeiten mit dem mittleren Prozeß führt zu dem Schluß [HAN 97b], daß es sich bei Prozeß II um den  $\alpha$ -Prozeß handelt.

Eine weitere Bestätigung für diese Annahme liefert eine Untersuchung von 1-Propanol, die von Wendt und Richert [WEN 98] mit der Methode der Solvatationsdynamik durchgeführt wurde. Verglichen wurde dabei die Solvatationsdynamik von Chinoxalin mit einer Änderung des Dipolmoments von  $\Delta\mu \approx 1.3 D$  nach Laseranregung, mit dem Chromophor Naphthalin mit  $\Delta\mu \approx 0$ . Dabei zeigt sich, daß die Dynamik der Chinoxalinmessung mit der dielektrischen Relaxation übereinstimmt, während die Naphthalinmessung ( $\Delta\mu \approx 0$ ) mit den mechanischen Relaxationszeiten kompatibel ist.

Für den starken Debye-Prozeß, der auch in anderen primären Alkoholen beobachtet werden kann [GAR 65], gibt es Erklärungsansätze [FLO 89, KOE 95], die den langsamen Prozeß als Abbild einer mittleren Verweilzeit in einem durch Wasserstoffbrücken assoziierten Zustand ansehen.

Die Zuordnung des schnellen, symmetrischen Prozesses ist relativ einfach, da er alle typischen Merkmale eines  $\beta$ -Prozesses zeigt. Er ist weit unterhalb von  $T_g$  aktiv, seine Retardationszeit steigt mit zunehmender Temperatur an, während seine Breite abnimmt und die Temperaturabhängigkeit der Retardationszeiten einem Arrhenius-Gesetz folgt [HAN 97b]. Eine Extrapolation dieser Arrhenius-Abhängigkeit im Aktivierungsdiagramm von 1-

Propanol [HAN 97b] mündet etwa bei einer Frequenz von 1 MHz in Prozeß II, während sie Prozeß I erst bei ca. 10 GHz treffen würde. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß es sich bei dem Debye-Prozeß um eine dielektrische Besonderheit handelt, während die beiden anderen Prozesse das typische Verhalten eines niedermolekularen Glasbildners, mit dem asymmetrischen Prozeß der Strukturrelaxation und einem weiteren Prozeß mit den typischen Eigenschaften eines Johari-Goldstein  $\beta$ -Prozesses [JOH 70, JOH 71], widerspiegeln.



**Abb. 7.1:** Dielektrische Verlustspektren der Relaxation  $M''(\omega)$  bzw. Retardation  $\epsilon''(\omega)$  von 1-Propanol, aufgetragen gegen die logarithmisch skalierte Frequenz, für eine Temperatur von 112 K. Die gestrichelten bzw. gepunkteten Linien sind numerische Anpassungen an die einzelnen Prozesse, die durchgezogenen Linien sind jeweils die Summe der drei Prozesse. Auffallend ist, daß in der Retardationsdarstellung der Debye-Prozeß das Spektrum völlig dominiert, während in der Relaxationsdarstellung die schnelleren Prozesse viel stärker gewichtet werden.

Die Mehrprozeßstruktur von 1-Propanol wird bei der Retardationsmessung stark von dem Debye-Prozeß dominiert. Etwa 95% der gesamten Retardationsstärke entfällt auf diesen Prozeß. In der einfach logarithmischen Darstellung von Abb. 7.1 führt dies dazu, daß von dem eigentlichen  $\alpha$ -Prozeß sowie dem  $\beta$ -Prozeß im Retardationsspektrum  $\epsilon''(\omega)$  fast nichts zu sehen ist. In der Relaxationsdarstellung  $M''(\omega)$  dagegen haben der Debye-Prozeß und die Strukturrelaxation etwa die gleiche Relaxationsstärke. Am stärksten profitiert der  $\beta$ -Prozeß

von der unterschiedlichen Wichtung der Prozesse in den beiden Darstellungen. Während auf den  $\beta$ -Prozeß bei einer Temperatur von 112 K weniger als 1% der Gesamtretardationsstärke entfällt, hat er in der Relaxationsdarstellung einen Anteil von über 20%.

Dieser Sachverhalt, zusammen mit der Tatsache, daß aufgrund des unterschiedlichen Temperaturverhaltens von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß sich letzterer bei tiefen Temperaturen und somit bei langen Zeiten besonders gut beobachten läßt, prädestiniert die Methode der Feldrelaxation in der Zeitdomäne  $M(t)$  für die Untersuchung der lokalen  $\beta$ -Relaxation von 1-Propanol.

## 7.1 Experimente

Als Probe wurde handelsübliches, wasserfreies 1-Propanol mit einer Reinheit von  $> 99.7\%$  verwendet. Für die Temperierung der Messungen kam das Kaltkopf-Tiefemperaturmeßsystem mit der Tiefemperaturmeßzelle aus Kap 4.5 zum Einsatz. Die beiden Elektroden mit einem Durchmesser von 18 mm sind dabei über Saphirscheiben elektrisch isoliert, der Abstand beträgt ca.  $d = 50 \mu\text{m}$ .

Die  $M(t)$ -Messungen in der Zeitdomäne wurden mit dem Elektrometer 6517 von Keithley mit einer Ladespannung von  $U_0 = 19 \text{ V}$  durchgeführt. Die Retardationsmessungen in der Frequenzdomäne  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega)$  wurden mit dem Frequenzganganalysator Solatron SI-1260, in Verbindung mit dem Transimpedanzverstärker (Mestec, DM-1360) im Frequenzbereich  $f = 10^{-2} \text{ Hz}$  bis  $f = 10^6 \text{ Hz}$  mit 12 Punkten pro Dekade gemessen.

## 7.2 Meßergebnisse

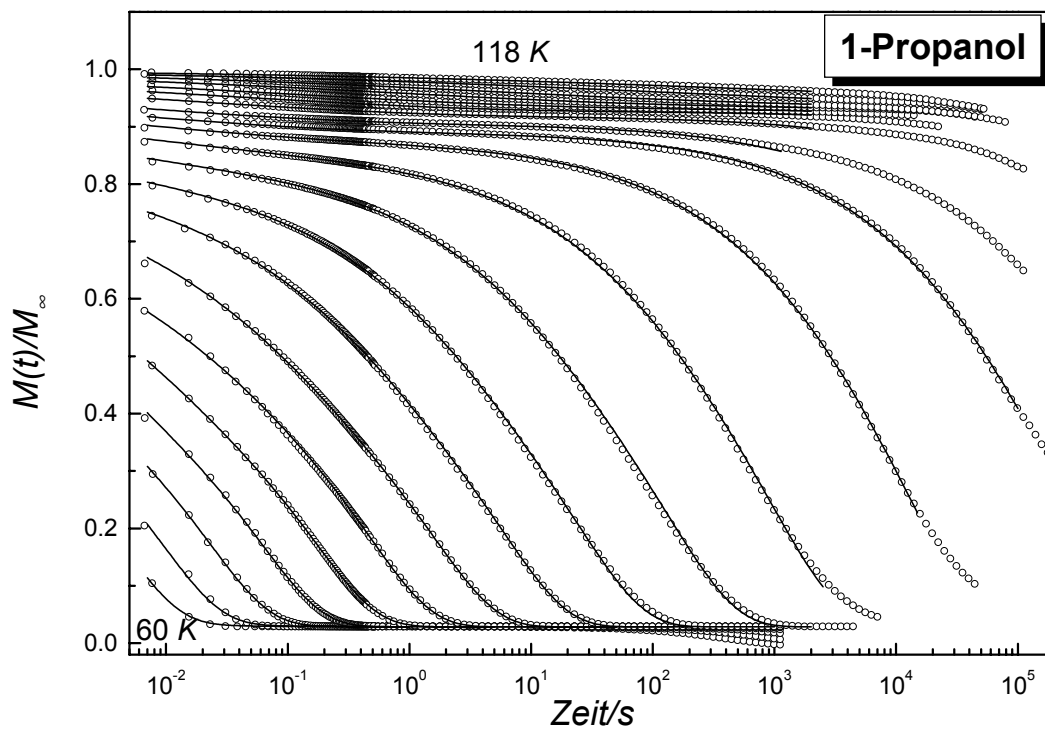
In der Zeitdomäne erstreckte sich der Temperaturbereich über  $60 \text{ K} \leq T \leq 118 \text{ K}$ . Dabei wurde bis  $T = 80 \text{ K}$  in 5 K Schritten, bis  $T = 92 \text{ K}$  in 4 K Schritten und bis  $T = 118 \text{ K}$  in 2 K Schritten gemessen. Die  $M(t)$ -Kurven sind in Abb. 7.2 dargestellt. Bei der höchsten Temperatur von  $T = 118 \text{ K}$  erreicht der Ausläufer des Debye-Prozesses gerade das Meßfenster.

Das anschließende Plateau ist gegeben durch  $M_s/M_\infty$ , von dem aus die Meßkurve aufgrund ionischer Verunreinigungen schließlich exponentiell auf Null abfällt. Mit sinkender Temperatur können auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß beobachtet werden. Der Debye-Prozeß und die eigentliche Strukturrelaxation liegen allerdings so dicht zusammen, das sie visuell nicht zu trennen sind. Unterhalb von  $T = 92 \text{ K}$  ist nur noch der  $\beta$ -Prozeß zu sehen.

Die Anpassung der Meßkuren geschieht mit einer Summe von drei  $KWW$ -Funktionen, wobei für den Debye-Prozeß mit  $\beta_{KWW} = 1$  ein exponentielles Abklingen berücksichtigt wird. Die Verwendung der  $KWW$ -Funktion für den breiten, symmetrischen  $\beta$ -Prozeß ist sicher nicht ideal, liefert aber zufriedenstellende Ergebnisse. Die Normierung der Meßkurven ist im Hochtemperaturbereich mit Schwierigkeiten verbunden. Während bei den tieferen

Temperaturen die gemessenen Spannungskurven auf die Ladespannung  $U_0$  normiert werden können,  $M(t)/M_\infty = U(t)/U_0$ , funktioniert dieses Verfahren nicht, wenn während des Ladepulses von  $\Delta t = 10 \mu\text{s}$  die Probe bereits merklich relaxiert.

Die Simulation von  $M(t)$ -Daten mit den Parametern der Retardationsmessung in Abb. 7.3 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Eine Normierung auf die Ladespannung  $U_0$  würde bei den hohen Temperaturen zu große Werte von  $M(t)/M_\infty$  ergeben. Die Plateauwerte der Meßdaten wurden daher auf die Plateauwerte  $M_s/M_\infty$  der simulierten Kurven normiert.

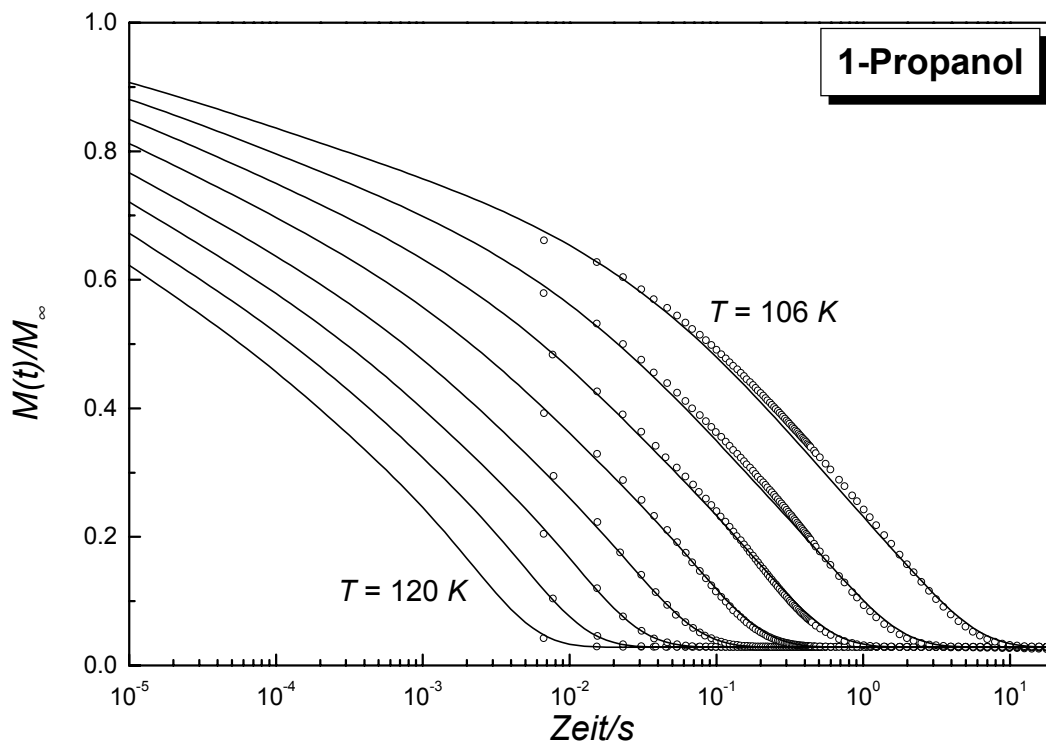


**Abb. 7.2:** Experimentelle  $M(t)$ -Kurven von 1-Propanol, aufgetragen gegen die logarithmisch skalierte Zeit, für verschiedene Temperaturen. Die Kurven wurden bei Temperaturen  $60 \text{ K} \leq T \leq 80 \text{ K}$  in Schritten von  $5 \text{ K}$ ,  $84 \text{ K} \leq T \leq 92 \text{ K}$  in Schritten von  $4 \text{ K}$  und  $94 \text{ K} \leq T \leq 118 \text{ K}$  in Schritten von  $2 \text{ K}$ , in der Reihenfolge fallender Temperaturen gemessen. Die eingezeichneten Linien sind KWW-Anpassungen.

Zum Vergleich wurden im Anschluß an die Relaxationsmessungen mit der selben Probe Realteil  $\epsilon'(\omega)$  und Verlust  $\epsilon''(\omega)$  der dielektrischen Funktion von 1-Propanol für eine Serie von Temperaturen im Bereich  $106 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$  von hohen zu niedrigen Temperaturen hin gemessen. Die dielektrischen Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$ , sind in Abb. 7.4 dargestellt. Die Kurven lassen sich durch eine Summe von drei dielektrischen Funktion beschreiben. Neben der Debye-Funktion für den dominierenden langsamen Prozeß kommen die empirischen Funktionen nach Cole und Davidson (CD) [DAV 51] für den asymmetrischen  $\alpha$ -

Prozeß sowie die Cole-Cole-Funktion ( $CC$ ) für den symmetrischen  $\beta$ -Prozeß zur Anwendung. Die Leitfähigkeit wurde durch einen Zusatzterm  $\sigma_0/\omega \cdot \epsilon_0$  berücksichtigt.

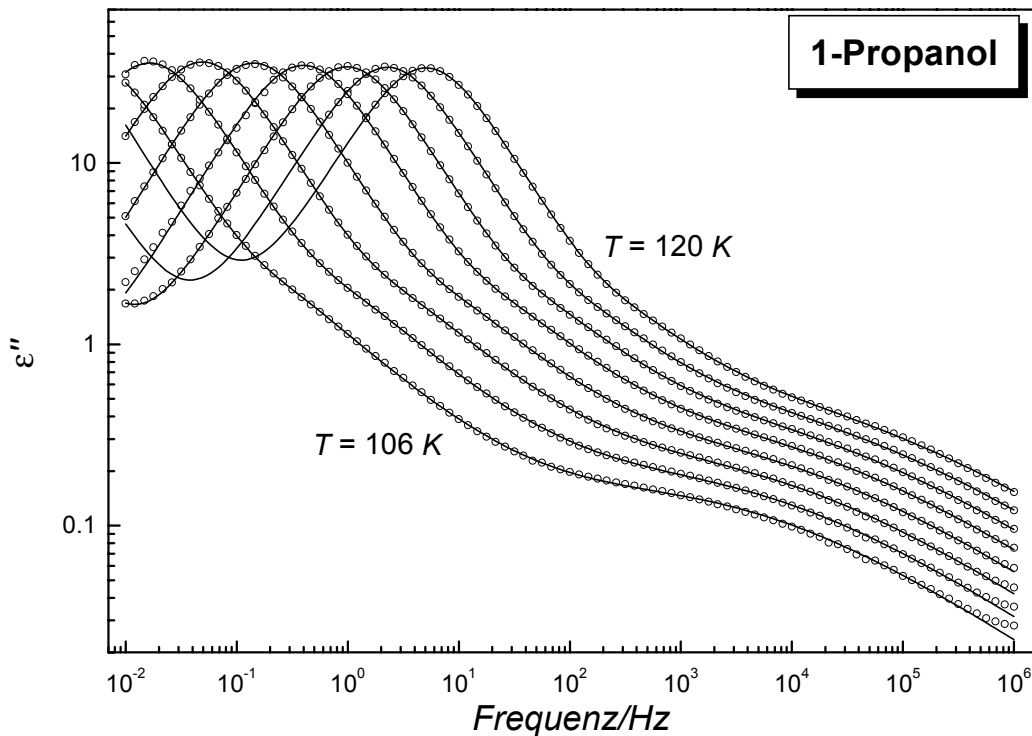
Die aus der Anpassung der  $\epsilon''(\omega)$ -Spektren erhaltenen charakteristischen Retardationszeiten  $\tau_{max} = (\omega_{max})^{-1} = (2\pi f_{max})^{-1}$  sind in Abb. 7.5 dargestellt, wobei  $f_{max}$  durch die Position des Maximums in  $\epsilon''(\omega)$  gegeben ist. Eine VFT-Anpassung bezüglich  $\tau_{max}(T)$  für den Debye-Prozeß von 1-Propanol liefert  $A = 12.63$ ,  $B = 730 \text{ K}$  und  $T_0 = 54.4 \text{ K}$ . Für die Strukturrelaxation ergeben sich die Werte  $A = 13.7$ ,  $B = 607 \text{ K}$  und  $T_0 = 60.4 \text{ K}$  und für den  $\beta$ -Prozeß  $A = 13.57$ ,  $B = 1030 \text{ K}$  und  $T_0 = 0$ .



**Abb. 7.3:** Die Simulation von  $M(t)$ -Kurven von 1-Propanol, mit den aus den Retardationsmessungen gewonnenen Parametern (durchgezogene Linien), zeigt die Problematik der Normierung in der Zeitdomäne. Bei einer Normierung auf die Ladepulsspannung  $U_0$  würden alle Kurven am Ende des Ladepulses bei ca.  $10^{-5} \text{ s}$  bei 1 beginnen. Daher wurden die Meßkurven (Symbole) auf die Plateauwerte  $M_s/M_\infty$  der simulierten Daten normiert.

Die aus den  $M(t)$ -Daten erhaltenen Relaxationszeiten sind im Aktivierungsdiagramm von Abb. 7.5 abweichend von der bisherigen Vorgehensweise direkt als  $\tau_{KWW}$  und nicht als  $\langle \tau \rangle_{KWW}$  dargestellt. Für den symmetrischen  $\beta$ -Prozeß ist die Anpassung mit der asymmetrischen  $KWW$ -Funktion nicht optimal und die Berechnung von  $\langle \tau \rangle_{KWW}$  mit  $\beta_{KWW} = 0.2$  würde zu einer starken Verschiebung der Relaxationszeit zu kürzeren Zeiten hin führen, die nicht mehr mit den Meßdaten verträglich wäre. Die VFT-Anpassung bezüglich  $\tau_{KWW}(T)$  liefert

für den Debye-Prozeß die Werte  $A = 9.55$ ,  $B = 341 \text{ K}$  und  $T_0 = 71 \text{ K}$ , für den  $\alpha$ -Prozeß  $A = 12$ ,  $B = 395 \text{ K}$  und  $T_0 = 70 \text{ K}$  und für den  $\beta$ -Prozeß  $A = 12.5$ ,  $B = 914 \text{ K}$  und  $T_0 = 0$ .



**Abb. 7.4:** Dielektrische Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  von 1-Propanol, aufgetragen gegen die logarithmisch skalierte Frequenz, für verschiedene Temperaturen. Die Kurven wurden bei Temperaturen  $106 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$  in Schritten von  $2 \text{ K}$  in der Reihenfolge fallender Temperaturen gemessen. Die durchgezogenen Linien sind eine Anpassung der Daten mit geeigneten dielektrischen Funktionen.

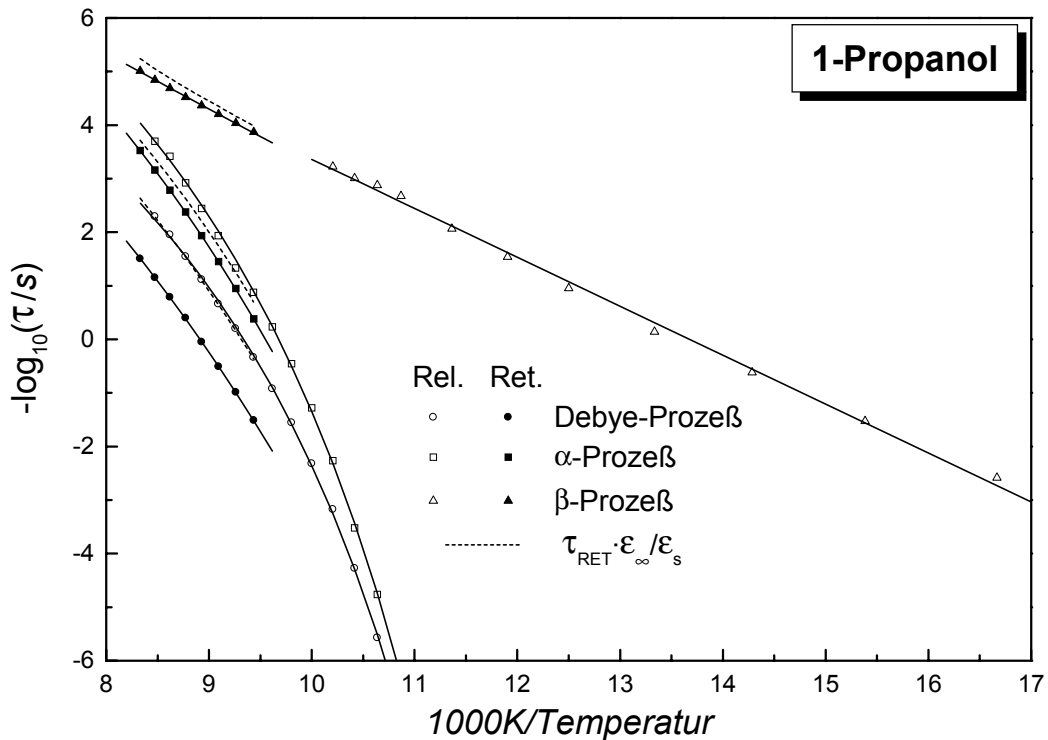
### 7.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Analyse der dielektrische Retardationsmessungen  $\epsilon''(\omega)$  bestätigen die Ergebnisse früherer Untersuchungen von 1-Propanol [HAN 97a, HAN 97b].

Die Verwendung des kinetischen Kriteriums  $\tau_g = \tau(T_g) = 100 \text{ s}$  liefert für den Debye-Prozeß eine Glasübergangstemperatur  $T_g = 104 \text{ K}$  und für den asymmetrischen  $\alpha$ -Prozeß  $T_g = 99 \text{ K}$ . Die Fragilitäten der beiden Prozesse ausgedrückt durch  $F_{1/2}$  ergibt  $F_{1/2} = 0.3$  für den Debye-Prozeß und  $F_{1/2} = 0.42$  für den  $\alpha$ -Prozeß, wobei  $F_{1/2}$  durch Gl. (3.19) definiert ist. Aufgrund seiner Debye-Form kann der langsame Prozeß die Korrelation zwischen der Fragilität und der Verbreiterung der Spektren vieler Glasbildner [BOE 93] nicht erfüllen. Der asymmetrisch verbreiterte Prozeß dagegen folgt dieser allgemeinen Korrelation. Nach der älteren Definition von Gl (3.18) für die Fragilität ergibt sich ein Wert von  $m = 40.3$  und



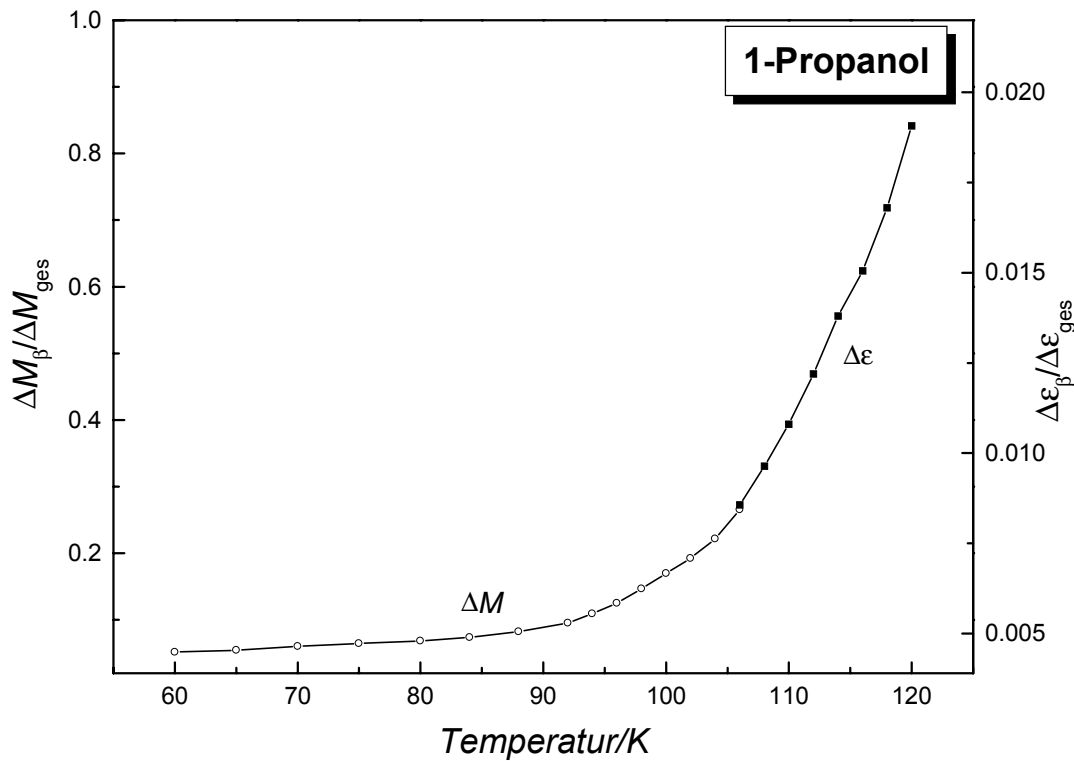
ein Breitenparameter  $\beta_{KWW} = 0.53$ . Die Berechnung von  $\beta_{KWW}$  folgt näherungsweise aus der Formel  $\beta_{KWW} = 0.97 \cdot \gamma_{CD} + 0.144$  [LIN 80], wobei  $\gamma_{CD}$  der Parameter für die asymmetrische Verbreiterung im Fall von 1-Propanol durch  $\gamma_{CD} = 0.4$  bei  $T_g$  gegeben ist. Für die  $M(t)$ -Messung ergibt sich ein Breitenparameter von  $\beta_{KWW} = 0.5$  direkt aus der numerischen Anpassung mit der  $KWW$ -Funktion.



**Abb. 7.5:** Aktivierungsdiagramm der Relaxationszeiten  $\tau_{KWW}$  aus den Modulmessungen und der Retardationszeiten  $\tau_{max}$  die zu den Verlustspektren von 1-Propanol gehören. Die Parameter wurden durch Anpassung der Daten von Abb. 7.2 mit drei  $KWW$ -Funktionen bzw. der Anpassung der Spektren aus Abb. 7.4 mit einer Debye-, einer  $CD$ -, und einer  $CC$ -Funktion erhalten. Die gestrichelte Linie stellt die Multiplikation der Retardationszeiten  $\tau_{max}$  mit dem Faktor  $\epsilon_{\infty} / \epsilon_s$  dar, woraus sich für den einfachen Fall einer Debye-Relaxation die Relaxationszeiten ergeben würden.

Für die symmetrische  $\beta$ -Relaxation mit ihrer Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $E_{\beta} = 19.7 \text{ kJ/mol}$  und sie erfüllt damit die anscheinend universelle Beziehung  $E_{\beta} = 24R \cdot T_g$ . Die Extrapolation der Arrhenius-Kurve  $\tau_{max}(T)$  trifft die Spur des  $\alpha$ -Prozesses etwa bei  $\tau_{max}(T_{\beta}) \approx 4.2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ , mit  $T_{\beta} \approx 143.3 \text{ K}$  und liegt damit in dem typischen Bereich, der für das  $\alpha$ - $\beta$ -Merging bei vielen Glasbildnern gefunden wird [RIC 98b, HAN 97b]. Die Spur des Debye-Prozesses hat keinen Schnittpunkt mit der Extrapolation der Arrhenius-Kurve.

Die Retardationsstärken von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß zeigen das typische Verhalten. Während der  $\alpha$ -Prozeß, entsprechend des Boltzmann-Faktors der ensemblegemittelten Dipolorientierung im Gleichgewichtszustand, für  $T > T_g$  abnimmt, steigt die Amplitude des  $\beta$ -Prozesses  $\Delta\epsilon_\beta$  an (Abb. 7.6).



**Abb. 7.6:** Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke  $\Delta M$  des  $\beta$ -Prozesses aus der  $M(t)$ -Messung und der Retardationsstärke  $\Delta\epsilon$  aus der  $\epsilon^*(\omega)$ -Messung. Dargestellt sind jeweils die auf die Gesamtstärke bezogenen relativen Werte.

Der Debye-Prozeß in der Frequenzdomäne führt in der Zeitdomäne erwartungsgemäß zu einer reinen Exponentialfunktion. Die Relaxationszeiten stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein. Für eine Debye-Funktion gilt, daß die Relaxation um das Verhältnis  $\epsilon_\infty/\epsilon_s$  schneller als die Retardation ist. Die gestrichelten Linien im Aktivierungsdiagramm Abb. 7.5 ergeben sich aus der Multiplikation der Retardationszeiten mit dem Faktor  $\epsilon_\infty/\epsilon_s$ . Für einen verbreiterten Prozeß gilt diese einfache Beziehung nicht mehr. Wie von R. Richter gezeigt wurde [RIC 95], wächst die relative Beschleunigung der Relaxationszeiten mit der Breite des Prozesses an. Die aus den Modulmessungen ermittelten Relaxationszeiten des  $\alpha$ -Prozesses sind daher etwas schneller als die gestrichelte Linie. Aufgrund der viel größeren Retardationsstärke  $\Delta\epsilon$  wird der Debye-Prozeß auch stärker beschleunigt als der  $\alpha$ -Prozeß. Das führt dazu, daß beide Spuren im Aktivierungsdiagramm Abb. 7.5 sehr nahe zusammen liegen.

Der  $\beta$ -Prozeß zeigt auch bei den Relaxationsmessungen in der Zeitdomäne ein Arrhenius-artiges Temperaturverhalten über den ganzen Temperaturbereich. Das unterschiedliche Temperaturverhalten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß führt dazu, daß die beiden Prozesse im zugänglichen Meßfenster einige Dekaden voneinander getrennt sind. Zusammen mit der im Vergleich zu den Retardationsmessungen größeren relativen Relaxationsstärke  $\Delta M_\beta$  der  $\beta$ -Relaxation führt dies dazu, daß eine Analyse der Daten problemlos möglich ist. Wie in Abb. 7.6 zu sehen ist, zeigt die Relaxationsstärke  $\Delta M_\beta$  des  $\beta$ -Prozesses qualitativ den gleichen Anstieg mit der Temperatur wie die Retardationsstärke  $\Delta \epsilon_\beta$ .

## 7.4 **Schlußfolgerungen**

Untersucht wurden die dielektrischen Eigenschaften von 1-Propanol. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem Vergleich zwischen Relaxation und Retardation. Wie erwartet liefern die Relaxationsmessungen in der Zeitdomäne auch für die Mehrprozeßstruktur von 1-Propanol Ergebnisse, die die theoretischen Zusammenhänge zwischen Relaxation und Retardation bzw. Frequenz- und Zeitdomäne bestätigen. Beide Meßmethoden liefern somit äquivalente Ergebnisse. Der in der  $\epsilon^*(\omega)$ -Messung Debye-förmige Prozeß führt zu einer rein exponentiellen Abklingfunktion in der  $M(t)$ -Messung. Damit erfüllt dieser Prozeß nicht die Korrelation zwischen der Fragilität und dem Breitenparameter  $\beta_{KWW}$ , wie sie für viele Glasbildner gefunden wird. Der asymmetrisch verbreiterte zweite Prozeß dagegen erfüllt diese Korrelation. Der aus den Retardationsdaten in der Frequenzdomäne näherungsweise bestimmte Wert von  $\beta_{KWW} = 0.53$  bei  $T_g$  stimmt gut mit dem aus den Relaxationsmessungen in der Zeitdomäne erhaltenen Wert von  $\beta_{KWW} \approx 0.5$  überein. Der symmetrische  $\beta$ -Prozeß zeigt für beide Meßmethoden einen Arrhenius-artigen Temperaturverlauf, die Aktivierungsenergie erfüllt die für  $\beta$ -Prozesse sehr oft gefundene Beziehung  $E_\beta = 24R \cdot T_g$ . Die Extrapolation der Arrhenius-Kurve trifft die Spur des  $\alpha$ -Retardationsprozesses bei einem typischen Wert von ca.  $4.2 \cdot 10^{-7}$  s, während es keinen Schnittpunkt mit der Spur des Debye-Prozesses gibt. Somit bestätigen auch diese Untersuchungen die Einschätzung von [HAN 97b], daß es sich bei dem zweiten, asymmetrischen Prozeß um die Strukturrelaxation handelt.

Der Vergleich von Relaxation und Retardation zeigt, daß aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen und relativen Prozeßstärken die  $M(t)$ -Meßmethode besonders geeignet ist, um sekundäre Prozesse bei tiefen Temperaturen zu beobachten, die mit anderen Methoden nicht zugänglich sind.



## 8. Gleichgewichts $\beta$ -Relaxation in D-Sorbitol

Das glasbildende Material D-Sorbitol [OLS 98, ANG 82, NOZ 98] ist ein stellvertretendes Beispiel für solche Materialien, für die der  $\beta$ -Prozeß im flüssigen Zustand an Amplitude zunimmt und mit der Spur des  $\alpha$ -Prozesses verschmilzt. Die ungewöhnlich große  $\beta$ -Amplitude von D-Sorbitol macht dieses Material zum idealen Kandidaten für die Untersuchung der  $\beta$ -Relaxation. Dazu wurde der Meßbereich von den ultralangsamem Relaxationen in der Zeitdomäne bis zu Retardationsmessungen mit 1 GHz ausgedehnt, so daß auch der  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Bereich vollständig erfaßt wurde. Es zeigt sich, daß das  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Szenario von D-Sorbitol auch dann auftritt, wenn das Material durch die Verwendung von porösem Glas auf Längenskalen von 5 nm geometrisch eingeschränkt wird. Dies ist ein Hinweis darauf, daß keine längerreichweitige Korrelationen an diesem komplexen Relaxationsmuster beteiligt sind.

Die noch offenen Fragen bezüglich der  $\beta$ -Relaxation beinhalten einen sehr grundlegenden Gesichtspunkt. Es wird kontrovers diskutiert, ob jedes Molekül zu dem sekundären Prozeß durch eine kleine und lokale Librationsbewegung beiträgt, oder ob Inseln innerhalb des Materials existieren, deren Relaxationsverhalten sich von dem restlichen Material durch das Beibehalten von Freiheitsgraden der Bewegung weit unterhalb von  $T_g$  unterscheidet, während Relaxationen auf größerem Maßstab im verbleibenden Material vollständig eingefroren sind [CAV 89]. Eine einfache experimentelle Unterscheidung zwischen diesen beiden Szenarien ist mit Methoden, die nur ensemblemittelte oder makroskopische Information liefern nicht möglich.

Die Untersuchung der langsamen  $\beta$ -Relaxation mit der Methode der Solvatationsdynamik erlaubt es Informationen jenseits der makroskopisch mittelnden Methoden zu erhalten. Die zeitabhängige Solvation eines dipolaren Chromophors liefert experimentelle Ergebnisse der dielektrischen Relaxation in der direkten Umgebung des gelösten Stoffes. Der  $\beta$ -Prozeß des untersuchten niedermolekularen Glasbildners D-Sorbitol ist ausreichend stark, um eine meßbare Solvatationsantwort zu erhalten. D-Sorbitol zeigt die typischen Eigenschaften der langsamen Sekundärrelaxation, die auch in vielen anderen Materialien beobachtet werden. Falls die  $\beta$ -Relaxation von D-Sorbitol die Signatur von „*islands of mobility*“ wäre, würde nur ein Teil der Chromophore durch ihre Dynamik beeinflusst, während die Mehrzahl der gelösten Moleküle eine statische Umgebung aufweisen würde. Statt dessen wird eine kleine Stokesverschiebung einheitlich für alle Chromophore beobachtet, was darauf hinweist, daß die  $\beta$ -Relaxation mit Bewegungen verbunden ist, die alle Moleküle ausführen.

## 8.1 Experimente

Die Substanz D-Sorbitol (D-Sorbit, D-Glucitol,  $C_6H_{14}O_6$ ) wurde von Sigma-Chemie erstanden (98%+) und ohne weitere Reinigung verwendet. Das Material muß längere Zeit auf gut oberhalb der Schmelztemperatur geheizt werden, um eine völlig transparente Probe zu erhalten. Ansonsten bleibt die Probe undurchsichtig und die Retardationsstärke reduziert sich ungefähr auf die Hälfte des Wertes, der für das völlig klare flüssige Material erhalten wird.

Die frequenzabhängige dielektrische Konstante und der Verlust ausgedrückt durch  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \cdot \epsilon''(\omega)$  wurden im Frequenzbereich von  $f = 10^{-2} \text{ Hz}$  bis  $f = 10^7 \text{ Hz}$  mit 12 Punkten pro Dekade mit dem Frequenzganganalysator (Solartron, SI-1260), in Verbindung mit dem Transimpedanzverstärker (Mestec, DM-1360) gemessen. Im Frequenzbereich von  $f = 10^6 \text{ Hz}$  bis  $f = 10^9 \text{ Hz}$  kam das koaxiale Reflektometer HP 4191A zum Einsatz, dabei wurden Elektroden mit 6 mm Durchmesser verwendet. Für die Messungen an der geometrisch eingeschränkten D-Sorbitolprobe, wurde ein poröses GelSil-Glas (GelTech) mit nominell 5 nm Porendurchmesser verwendet. Gemäß einer von GelTech angegebenen BET-Analyse, ist die Probe charakterisiert durch einen tatsächlichen mittleren Porendurchmesser von 4.6 nm, einem Volumenanteil der Poren von 0.68 und einer Oberfläche von 594  $m^2/g$ . Eine Scheibe dieses Silikatglases mit 10 mm Durchmesser und 300  $\mu m$  Dicke wurde gründlich mit  $H_2O_2$  gereinigt und anschließend bei 200 °C im Vakuum getrocknet, um Verunreinigungen an der Oberfläche zu entfernen. Direkt nach dieser Vorbereitung wurde das geschmolzene D-Sorbitol in das poröse Glas eingebracht und die überschüssige Flüssigkeit entfernt. Die Probe wurde dann zwischen zwei Messingelektroden mit 10 mm Durchmesser gebracht, wobei durch eine Feder ein leichter Druck auf die Probe ausgeübt wurde, um den Kontakt zwischen den Platten und der Probe zu verbessern. Die Admittanzmessungen wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie im Fall der Bulk-Probe.

Die  $M(t)$ -Messungen in der Zeitdomäne wurden mit dem Elektrometer 6517 von Keithley mit einer Ladespannung von  $U_0 = 19 \text{ V}$  durchgeführt. Für die Temperierung der Messungen wurde im oberen Temperaturbereich  $T \geq 245 \text{ K}$  die Stickstoffgasheizung verwendet, für  $T \leq 240 \text{ K}$  kam das Kaltkopf-Tiefemperatur-Meßsystem mit der Tiefemperaturmeßzelle aus Kap 4.5 zum Einsatz. Die beiden Elektroden mit einem Durchmesser von 18 mm sind dabei über Saphirscheiben elektrisch isoliert, der Abstand beträgt ca.  $d = 50 \mu m$ .

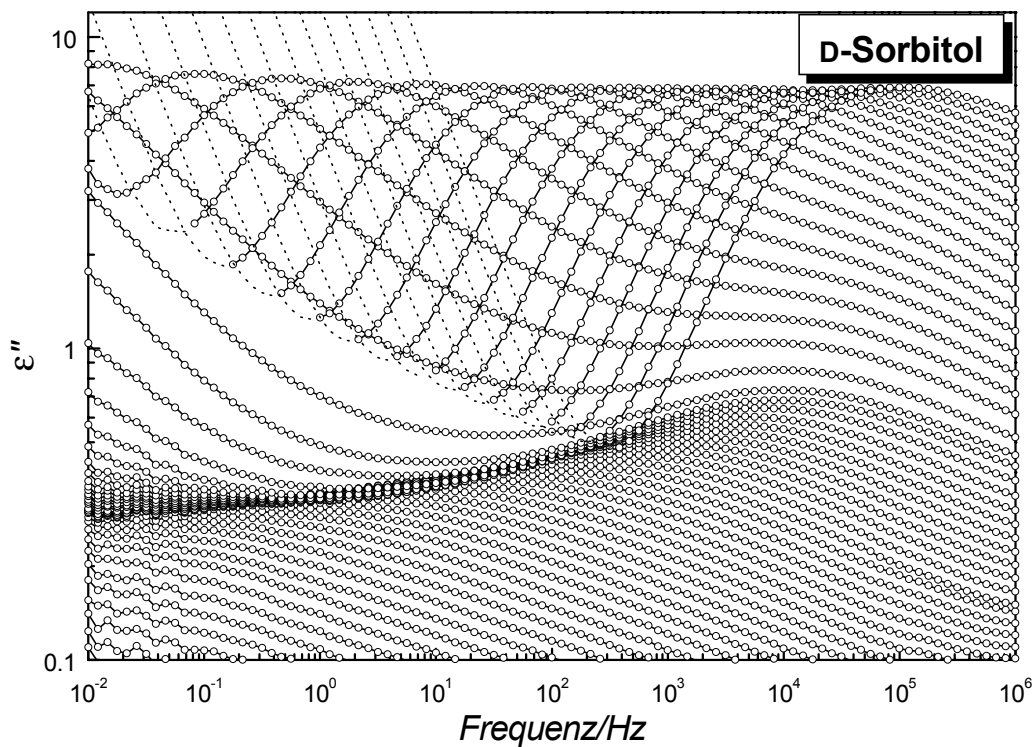
Für den optischen Nachweis der Solvationsdynamik wurde Sorbitol mit einer Konzentration von  $\approx 10^{-4} \text{ mol/mol}$  mit Chinoxalin (QX) dotiert. Diese Probe wurde dann bei  $10^{-6} \text{ mbar}$  über 20 h ausgasen lassen, um Sauerstoff zu entfernen, der die Phosphoreszenz auslöscht.

Für die vorliegende Probe (QX in D-Sorbitol) wurde das  $S_0 \leftarrow T_1$  (0-0) Emissionsprofil von QX für ein festes Erfassungszeitfenster aufgezeichnet, das durch eine Verzögerungs-

zeit von  $\tau_0 = 10 \text{ ms}$  nach dem Laserpuls und durch eine Gate-Breite von  $1 \text{ ms}$  gegeben ist. Die Werte für die mittlere Emissionsenergie  $\nu(T, \tau_0)$  wurden durch die Anpassung einer Gauß-Kurve an die Bande des Lumineszenzspektrums mit der höchsten Energie erhalten.

## 8.2 Meßergebnisse

Realteil  $\epsilon'(\omega)$  und Verlust  $\epsilon''(\omega)$  der dielektrischen Funktion von D-Sorbitol wurden für eine Serie von Temperaturen  $136 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$  gemessen. Abb. 8.1 zeigt eine Auswahl von Verlustkurven  $\epsilon''(\omega)$  im Temperaturbereich  $T \leq 302 \text{ K}$ , die mit dem Frequenzganganalysator gemessen wurden.

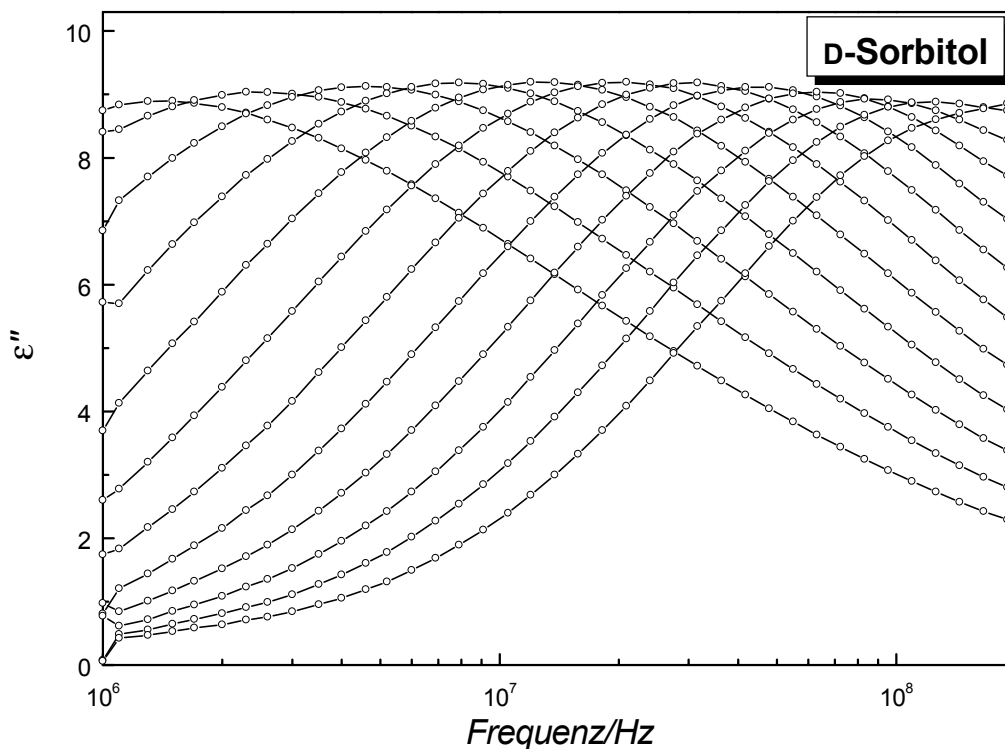


**Abb. 8.1:** Dielektrische Verlustkurven  $\epsilon''(\omega)$  von D-Sorbitol als Funktion der Temperatur im Bereich  $136 \text{ K} \leq T \leq 302 \text{ K}$ . Die Kurven sind dargestellt in Schritten von  $4 \text{ K}$  für  $136 \text{ K} \leq T \leq 264 \text{ K}$  und in Schritten von  $2 \text{ K}$  für  $266 \text{ K} \leq T \leq 302 \text{ K}$ . Die durch DC-Leitfähigkeit verursachten Anstiege im Niederfrequenzbereich sind als gepunktete Linien gezeichnet.

Neben der großen Gesamtintensität dieses polaren Materials fällt auf, daß auch der relative Anteil des  $\beta$ -Verlusts ungewöhnlich hoch ist.

Weil die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verlustmaxima bei höheren Temperaturen nicht sehr gut getrennt sind, wurde für die Verlustkurven eine Datenanpassung mit der Summe von zwei Havriliak-

Negami (*HN*) Funktionen durchgeführt. Aus diesen Anpassungen wurden die Maximumlagen für die beiden Prozesse erhalten. Die resultierenden Werte von  $\tau_{max}$  sind im Aktivierungsdiagramm Abb. 8.5 und die Retardationsstärken  $\Delta\epsilon$  als Funktion der Temperatur in Abb. 8.6 dargestellt. Es sollte betont werden, daß die verwendete Anpassfunktion ein Werkzeug zur Datenreduktion darstellt, frei von irgendeiner physikalischen Bedeutung. Für die VFT-Parameter bezüglich  $\tau_{max}(T)$  für den  $\alpha$ -Prozeß von D-Sorbitol wird  $A = 12.26$ ,  $B = 412 \text{ K}$  und  $T_0 = 239 \text{ K}$  gefunden. Für die  $\beta$ -Relaxation bei Temperaturen  $T < T_g$  wird ein Arrhenius-Gesetz beobachtet, gemäß einer VFT-Gleichung ergeben sich die Werte  $A = 17$ ,  $B = 3189 \text{ K}$  und  $T_0 = 0$ .



**Abb. 8.2:** Dielektrische Verlustkurven  $\epsilon''(\omega)$  der Hochfrequenzmessung von D-Sorbitol als Funktion der Temperatur im Bereich  $314 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$ . Die Kurven sind dargestellt in Schritten von  $4 \text{ K}$ .

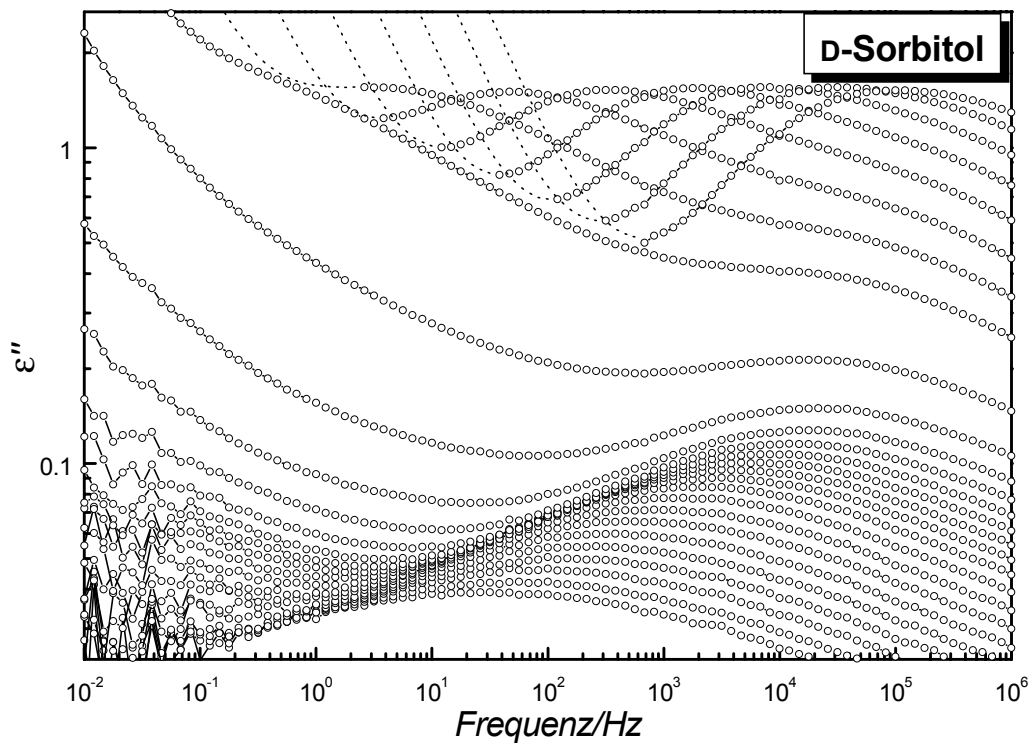
Die Verlustkurven  $\epsilon''(\omega)$  der Hochfrequenzmessungen mit dem koaxialen Reflektometer im Temperaturbereich  $314 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$  sind in Abb. 8.2 dargestellt. In diesem Temperaturbereich lassen sich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Maxima nicht mehr trennen, so daß die Datenanpassung mit einer einzelnen Havriliak-Negami (*HN*) Funktion durchgeführt wurde. Die Parameter  $\tau_{max}$  und  $\Delta\epsilon$  für diesen Prozeß sind wieder in Abb. 8.5 und Abb. 8.6 dargestellt. Für die VFT-Parameter bezüglich  $\tau_{max}(T)$  für den einzelnen Hochtemperatur-Prozeß von D-Sorbitol wird  $A = 12.73$ ,  $B = 470 \text{ K}$  und  $T_0 = 233 \text{ K}$  gefunden.



Die dielektrischen Verlustdaten von auf Poren von 5 nm Durchmesser geometrisch eingeschränktem D-Sorbitol sind in Abb. 8.3 gezeigt. Die Kurven beziehen sich auf  $\epsilon_c''(\omega)$  der D-Sorbitol/Silikatglas-Mischung. Gemäß der Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie, hängt die dielektrische Funktion der Mischung  $\epsilon_c^*(\omega)$  in nichtlinearer Weise von den dielektrischen Eigenschaften des Materials in den Hohlräumen  $\epsilon_f^*(\omega)$  und der Silikatglasmatrix, mit  $\epsilon_m^*(\omega) \approx 3$ , ab:

$$\epsilon_c^*(\omega) = \epsilon_m^*(\omega) \cdot \frac{(n + \varphi - n \cdot \varphi) \cdot \epsilon_f^*(\omega) + (1 - n - \varphi + n \cdot \varphi) \cdot \epsilon_m^*(\omega)}{(n - n \cdot \varphi) \cdot \epsilon_f^*(\omega) + (1 - n + n \cdot \varphi) \cdot \epsilon_m^*(\omega)} \quad (8.1)$$

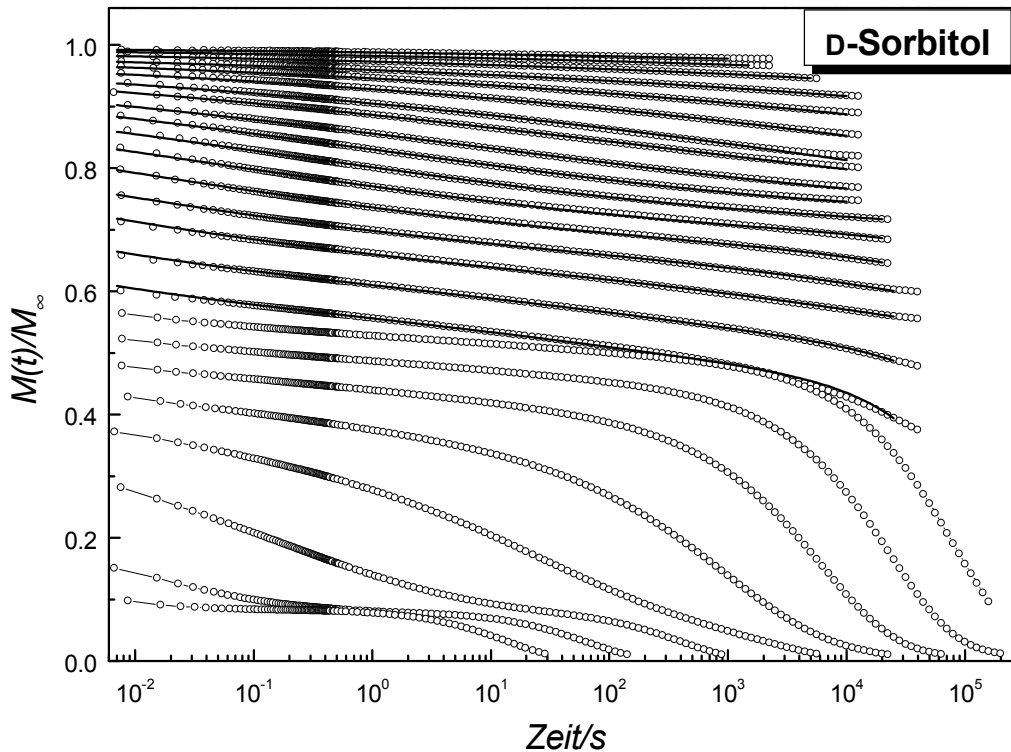
Dabei ist  $\varphi$  der Volumenbruch des Materials in den Hohlräumen und  $n$  der Depolarisationsfaktor, mit  $n = 1/3$  für sphärische Partikel [SIL 37].



**Abb. 8.3:** Dielektrische Verlustkurven  $\epsilon''(\omega)$  von D-Sorbitol geometrisch eingeschränkt auf poröses Glas mit 5 nm nominalem Porendurchmesser. Die Kurven sind als Funktion der Temperatur im Bereich  $200 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  in Schritten von 4 K dargestellt. Die durch DC-Leitfähigkeit verursachten Anstiege im Niederfrequenzbereich sind als gepunktete Linien gezeichnet. Das  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Szenario von Abb. 8.1 bleibt auch unter der geometrischen Einschränkung qualitativ erhalten.

Für ein polares Füllmaterial wie D-Sorbitol in den Hohlräumen einer dielektrisch inaktiven Matrix erfordert eine quantitative Analyse die Bestimmung von  $\epsilon_f^*(\omega)$  auf der Basis von

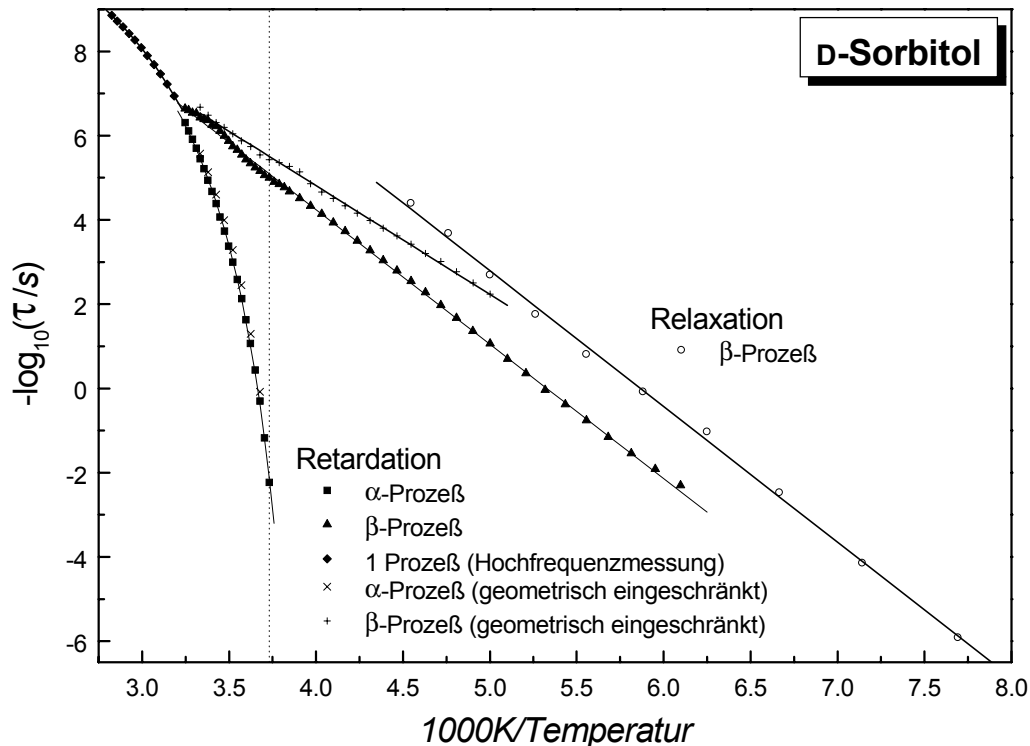
$\epsilon_c^*(\omega)$  und  $\epsilon_m^*(\omega)$  [YAN 97]. Wenn das Interesse hauptsächlich den mit dem  $\beta$ -Prozeß verbundenen Auswirkungen gilt, kann eine solche Berechnung unterbleiben, denn im Glaszustand von D-Sorbitol gilt  $\epsilon_f^*(\omega) \approx \epsilon_m^*(\omega)$ . Für diesen Spezialfall reduziert sich die Maxwell-Wagner-Gleichung praktisch auf eine lineare Reskalierung, die den Volumenbruch des Füllmaterials korrigiert. Eine Analyse der Kurven von Abb. 8.3 auf der Basis der  $HN$ -Funktion zeigt, daß die Form der Verlustkurven der  $\beta$ -Relaxation im Temperaturbereich  $T < T_g$  mit der Bulk-Probe von D-Sorbitol übereinstimmt.



**Abb. 8.4:** Dielektrische Modulfunktion in der Zeitdomäne  $M(t)$  von D-Sorbitol als Funktion der Temperatur im Bereich  $80 \text{ K} \leq T \leq 280 \text{ K}$ . Im Temperaturbereich  $80 \text{ K} \leq T \leq 240 \text{ K}$  wurde mit dem Tieftemperaturmeßsystem in Schritten von  $10 \text{ K}$  gemessen, im Temperaturbereich  $245 \text{ K} \leq T \leq 280 \text{ K}$  wurde für die Temperierung das Stickstoffgasheizsystem mit einer Schrittweite von  $5 \text{ K}$  eingesetzt. Aufgrund der ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit der DC-Leitfähigkeit konnte der  $\alpha$ -Prozeß nicht quantitativ ausgewertet werden, die  $\beta$ -Relaxation wurde bei den Tieftemperaturmessungen mit einer KWW-Funktion (durchgezogene Linien) angepaßt.

Die Temperaturabhängigkeit der  $\beta$ -Retardationsszeit  $\tau_{max}(T)$  ist in Abb. 8.5 mit eingezeichnet und folgt wieder einem Arrhenius-Gesetz mit den VFT-Parametern  $A = 15.14$ ,  $B = 2581 \text{ K}$  und  $T_0 = 0$ . Sowohl Form als auch Retardationszeiten der  $\beta$ -Relaxation im Glaszustand des geometrisch eingeschränkten D-Sorbitols sind nicht durch Maxwell-Wagner-

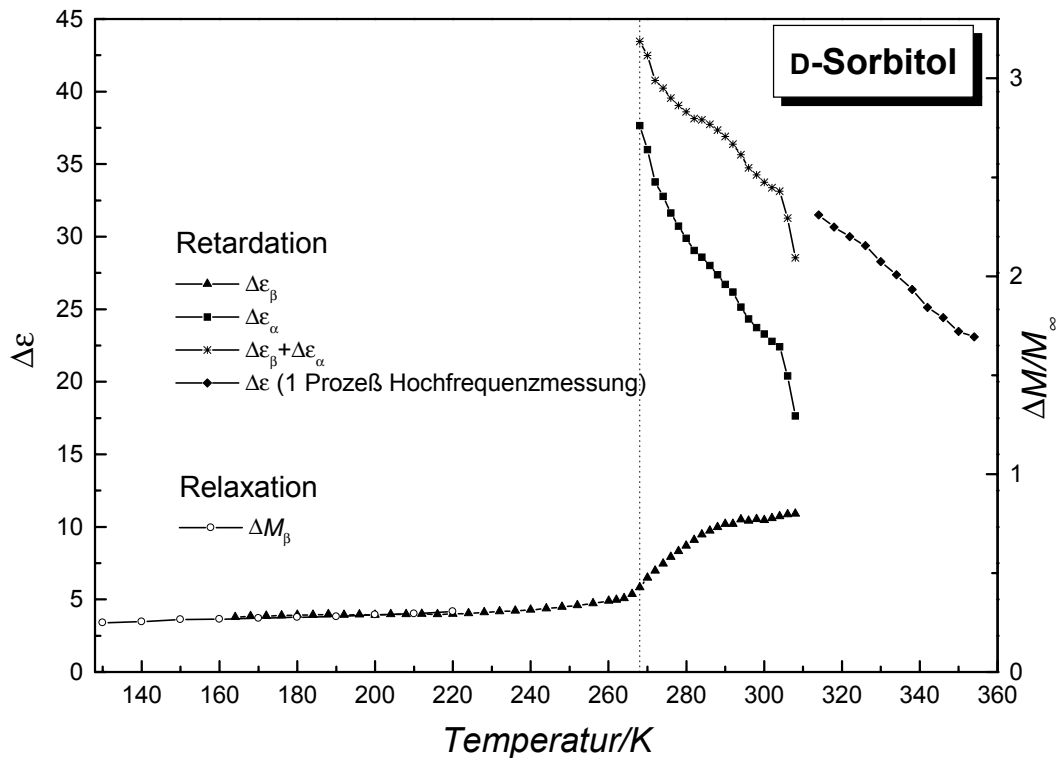
Korrekturen beeinflusst. Die Retardationszeiten  $\tau_{max}(T)$  des  $\alpha$ -Prozesses von D-Sorbitol mit geometrischer Einschränkung zeigen keine signifikanten Abweichungen vom Bulkmaterial.



**Abb. 8.5:** Charakteristische Relaxations- und Retardationszeiten von D-Sorbitol als Funktion der inversen Temperatur. Die Linien im Aktivierungsdiagramm sind Anpassungen der VFT-Funktion an die Daten. Für die Retardationszeiten  $\tau_{max}(T)$  des  $\alpha$ -Prozesses aus Abb. 8.1 (volle Quadrate) ergeben sich die Parameter  $A = 12.26$ ,  $B = 412$  und  $T_0 = 239$  K, der  $\beta$ -Prozeß (volle Dreiecke) liefert  $A = 17$ ,  $B = 3189$  K und  $T_0 = 0$ , für den einzelnen Prozeß von Abb. 8.2 im Hochfrequenzbereich (volle Rauten) ergibt sich  $A = 12.73$ ,  $B = 470$  K und  $T_0 = 239$  K, der  $\beta$ -Prozeß eingeschränkt auf 5 nm Poren von Abb. 8.3 (Kreuze) liefert  $A = 15.14$ ,  $B = 2581$  K und  $T_0 = 0$  und für die Relaxationszeiten  $\tau_{KWW}(T)$  der Modulmessungen von Abb. 8.4 ergeben sich für den  $\beta$ -Prozeß (offene Kreise) die VFT-Parameter  $A = 18.9$ ,  $B = 3221$  K und  $T_0 = 0$ . Die gepunktete Linie markiert  $T_g = 268$  K.

Die Modulmessungen in der Zeitdomäne  $M(t)$  von D-Sorbitol wurden für eine Serie von Temperaturen  $80 K \leq T \leq 280 K$  durchgeführt und sind in Abb. 8.4 gezeigt. Dabei zeigt die DC-Leitfähigkeit ein ungewöhnliches Temperaturverhalten [OLS 98]. Die Relaxationszeiten der Leitfähigkeit werden für  $T < T_g$  schneller als die Relaxationszeiten der  $\alpha$ -Relaxation. Eine Analyse der Strukturrelaxation ist somit nicht möglich.

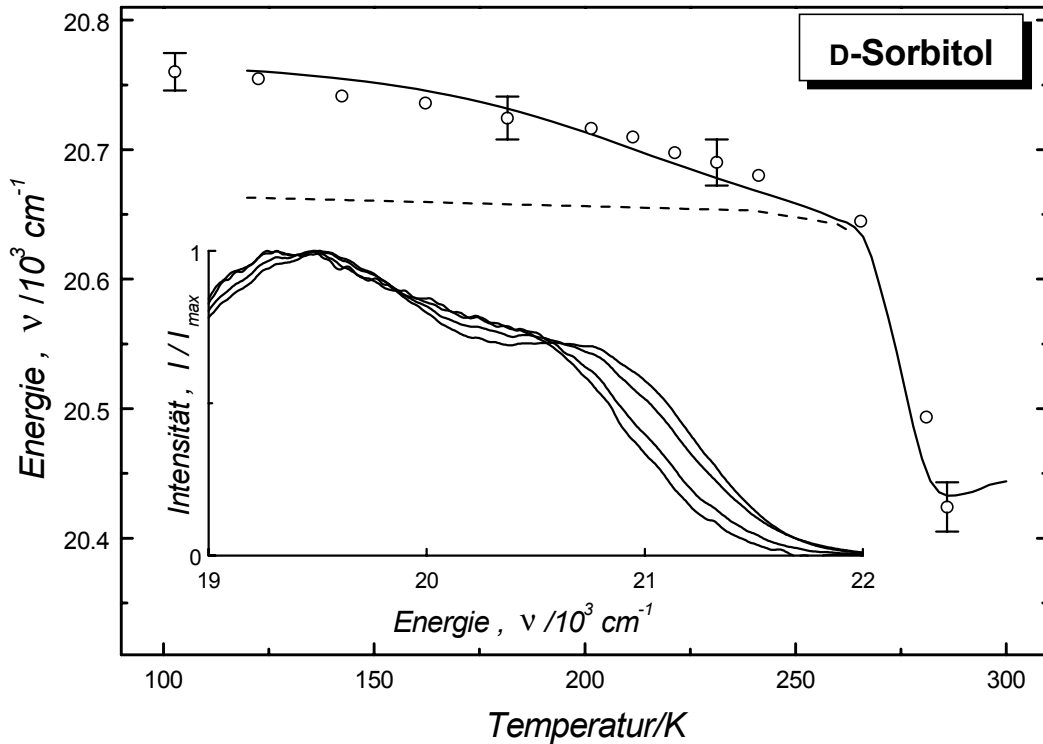
Der schnellere  $\beta$ -Prozeß wird aufgrund seiner Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit nicht durch die DC-Leitfähigkeit beeinträchtigt und kann daher quantitativ ausgewertet werden. Die Modulkurven  $M(t)$  im Temperaturbereich  $T \leq 240$  K wurden mit Kohlrausch-Williams-Watts ( $KWW$ ) Funktionen angepaßt. Die Temperaturabhängigkeit der  $\beta$ -Relaxationszeit  $\tau_{KWW}(T)$  ist in Abb. 8.5 mit eingezeichnet und folgt einem Arrhenius-Gesetz mit den VFT-Parametern  $A = 18.9$ ,  $B = 3221$  K und  $T_0 = 0$ . Die auf  $M_\infty$  normierten Relaxationsstärken  $\Delta M$  sind in Abb. 8.6 als Funktion der Temperatur eingezeichnet.



**Abb. 8.6:** Retardationsstärken  $\Delta\epsilon$  und Relaxationsstärken  $\Delta M$  von D-Sorbitol als Funktion der Temperatur. Die Sternsymbole stellen die Summe  $\Delta\epsilon(T) = \Delta\epsilon_\alpha + \Delta\epsilon_\beta$  dar, für Temperaturen oberhalb des  $\alpha$ - $\beta$ -Mergings läßt sich gemäß Abb. 8.2 nur ein einzelner Prozeß auswerten (volle Rauten). Die Skalierung der Relaxationsstärke (rechte Ordinate) wurde so gewählt, daß sich die Relaxationsstärke des  $\beta$ -Prozesses  $\Delta M_\beta(T)$  mit der Retardationsstärke  $\Delta\epsilon_\beta$  vergleichen läßt. Die gepunktete Linie markiert  $T_g = 268$  K.

Im Solvationsdynamikexperiment wurden für QX dotiertes D-Sorbitol die  $S_0 \leftarrow T_1$  (0-0) Emissionsprofile von QX für Temperaturen zwischen 100 K und 286 K aufgezeichnet, aus denen die mittleren Energiewerte  $\nu(T, \tau_0)$  durch eine Anpassung mit der Gauß-Funktion erhalten wurden. Abb. 8.7 zeigt die resultierende Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Emissionsenergie  $\nu(T, \tau_0)$ . Eine Auswahl der zugehörigen  $S_0 \leftarrow T_1$  (0-0) Phosphoreszenzspektren ist im Inset von Abb. 8.7 dargestellt. Die Verzögerungszeit  $\tau_0 \approx 10$  ms ist

äquivalent zu  $\omega_0 \approx 100 \text{ s}^{-1}$ , eine Vorhersage der Emissionsenergien läßt sich daher aus der Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon'$  bei einer festen Frequenz  $f_0 = 14.7 \text{ Hz}$  mit den Daten der Messung von Abb. 8.1 gewinnen.



**Abb. 8.7:** Temperaturabhängigkeit der  $S_0 \leftarrow T_1$  (0-0) Emissionsenergie (Symbole, Fehlerbalken) von QX in D-Sorbitol für eine Verzögerungszeit von  $\tau_0 = 10 \text{ ms}$ . Die durchgezogene Linie markiert  $\nu(T)$  wie es auf der Grundlage von  $\epsilon'(\omega_0)$ -Daten ( $\omega_0 = 100 \text{ s}^{-1}$ ) für ein dielektrisch homogenes Material erwartet wird. Die gestrichelte Linie gehört zu  $\nu(T)$  wie es für das Bild der „islands of mobility“ den  $\beta$ -Prozeß betreffend erwartet wird. Das Inset zeigt normierte Emissionsspektren für die Temperaturen  $T = 170 \text{ K}$ ,  $265 \text{ K}$ ,  $280 \text{ K}$  und  $285 \text{ K}$  in Richtung von hohen zu niedrigen Emissionsenergien.

### 8.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Diskussion beginnt mit der Phänomenologie der Relaxation des glasbildenden Materials. Unter Verwendung des kinetischen Kriteriums  $\tau_g = \tau(T_g) = 100 \text{ s}$  für die Retardationszeit wird als Glasübergangstemperatur für D-Sorbitol  $T_g = 268 \text{ K}$  erhalten. Die Fragilität des Systems ergibt  $F_{1/2} = 0.76$ , wobei  $F_{1/2}$  durch Gl. 3.19 definiert ist [RIC 98].

Die Temperaturabhängigkeit der Retardationszeiten  $\tau_{max}$  die mit der Struktur oder  $\alpha$ -Relaxation verbunden sind, ist VFT-artig, die Verlustspektren sind asymmetrisch verbreitert und für  $T > T_g$  nimmt die totale Retardationsstärke  $\Delta\epsilon$  ab, was qualitativ dem Boltzmann-Faktors der ensemblegemittelten Dipolorientierung  $\langle \cos\theta \rangle$  im Gleichgewichtszustand entspricht. Dabei zeigt sich, wie in Abb. 8.6 zu sehen ist, eine sehr gute Übereinstimmung der Retardationsstärke  $\Delta\epsilon$  im Hochfrequenzbereich mit der Summe der Retardationsstärken  $\Delta\epsilon_\alpha + \Delta\epsilon_\beta$  von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß. Der Einbruch in der Retardationsstärke des  $\alpha$ -Prozesses für  $T \geq 306 \text{ K}$  wird wahrscheinlich durch Kristallisation verursacht, während der  $\beta$ -Prozeß davon praktisch nicht beeinflusst wird [NOZ 98].

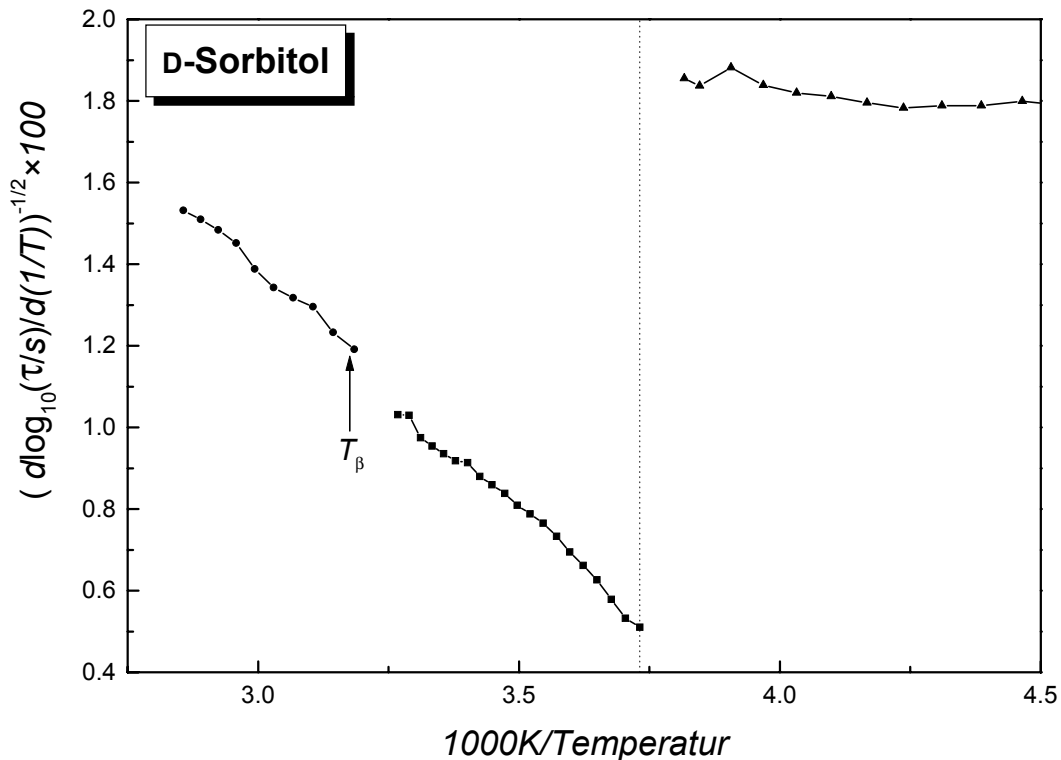
Weit genug unterhalb von  $T_g$  gehorcht die  $\beta$ -Relaxation einer Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit, die Relaxationszeiten sind gegenüber den Retardationszeiten erwartungsgemäß beschleunigt. Die Verlustkurven sind symmetrisch verbreitert und  $\Delta\epsilon_\beta$  zeigt keine signifikante Änderung mit der Temperatur. Die Relaxationsstärke  $\Delta M_\beta$  zeigt qualitativ das gleiche Verhalten. Die Extrapolation der Arrhenius-Kurve  $\tau_{max}(T)$  für den  $\beta$ -Prozeß von D-Sorbitol trifft die Spur des  $\alpha$ -Prozesses bei einer Temperatur  $T_\beta \approx 315 \text{ K}$ , bei der die strukturelle Retardationszeit nahe bei  $\tau_{max}(T_\beta) \approx 10^{-7} \text{ s}$  ist.

Für viele Glasbildner wurde gefunden, daß sich die Temperaturabhängigkeit  $\tau_{max}(T)$  der primären Relaxation bei  $T_B = T_\beta$  qualitativ ändert [HAN 97a, HAN 97b]. Das Ableitungsbild Abb. 8.8 für D-Sorbitol zeigt jedoch, daß sich das Temperaturverhalten des  $\alpha$ -Prozesses unterhalb von  $T_\beta$  nicht signifikant von dem Temperaturverhalten des einzelnen Prozesses oberhalb von  $T_\beta$  unterscheidet.

Die Sekundärrelaxation von D-Sorbitol ist auch im flüssigen (*liquid*) Zustand oberhalb von  $T_g$  vorhanden. Der  $\beta$ -Prozeß läßt sich somit als L-Typ  $\beta$ -Relaxation charakterisieren [WAG 99b]. Im unterkühlten flüssigen Zustand von D-Sorbitol steigt die Amplitude des  $\beta$ -Prozesses schnell mit der Temperatur auf Kosten des  $\alpha$ -Prozesses an. Dabei entspricht das Verhalten von D-Sorbitol dem von Toluol [KUD 97] und einer Reihe von Polyalkylmethacrylaten [KAH 97]. Bisher wurde keine signifikante zeitliche Abnahme der  $\beta$ -Amplitude für diesen L-Typ Prozeß beobachtet. Der einzige Effekt bezüglich der thermischen Vorgeschichte, der von Olsen [OLS 98] beobachtet wurde, betrifft die Frequenzlage des Maximums der sekundären Verlustkurve, die sich nahe  $T_g$  geringfügig ändert.

Für die  $\beta$ -Relaxation von D-Sorbitol beginnt die Spur von  $\tau_{max}(T)$  vom Arrhenius-Verhalten dort abzuweichen, wo die beiden Retardationsmaxima nicht mehr durch ein ausgeprägtes Minimum getrennt sind. In diesem Bereich hängen die charakteristischen Parameter der beiden Prozesse stark vom Modell ab, auf dem die Funktion zur Datenanpassung beruht. Die unabhängige Summe von zwei *HN*-Funktionen sollte nur für räumlich getrennte Ursprünge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation angemessen sein. Entsprechend der Untersuchung der sekundären Relaxation in D-Sorbitol mit der Methode der Solvatationsdynamik [WAG 98], ist zu vermuten, daß die L-Typ  $\beta$ -Beiträge räumlich homogen sind, d. h. jede relaxierende

Einheit die am  $\alpha$ -Prozeß beteiligt ist, trägt auch zum  $\beta$ -Prozeß bei. In solch einem homogenen Modell beeinflusst die primäre Strukturrelaxation die lokalen Bewegungen, die für den  $\beta$ -Prozeß verantwortlich sind, es sei denn sie sind so gut auf der Zeitskala getrennt, daß die lokale Bewegung auf eine praktisch statische Umgebung beschränkt ist.



**Abb. 8.8:** Ableitungsdiagramm der Retardationszeiten  $\tau_{max}(T)$  des  $\alpha$ -Prozesses (volle Quadrate) und des  $\beta$ -Prozesses (volle Dreiecke) aus Abb. 8.1 sowie für den einzelnen Prozeß von Abb. 8.2 im Hochfrequenzbereich (volle Rauten). Für den  $\beta$ -Prozeß ergibt sich unterhalb von  $T_g = 268$  K (gepunktete Linie) die für das Arrhenius-Gesetz erwartete konstante Funktion. Für den  $\alpha$ - und den Hochfrequenzprozeß findet sich, entsprechend einem VFT-Gesetz, eine lineare Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Bemerkenswert ist, daß für D-Sorbitol im Mergingbereich bei  $T_\beta$  keine signifikante Änderung im Temperaturverhalten zu beobachten ist.

Die Mehrheit der reinen Materialien, für die die  $\beta$ -Relaxation untersucht wurde, gehören zum L-Typ, z. B. D-Sorbitol, Toluol, Polyalkylmethacrylate, 1-Propanol und 1,4-Polybutadien. Im Gegensatz zu ortho-Terphenyl (Kap 9) [WAG 99b] zeigen viele Beobachtungen in die Richtung, daß die L-Typ  $\beta$ -Relaxation eine räumlich homogene Eigenschaft ist, die der Bewegung jeder relaxierenden Einheit innewohnt.

Die Annahme des lokalen Charakters der sekundären Relaxation deutet darauf hin, daß keine langreichweitigen Korrelationen am  $\beta$ -Prozeß und dem  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Szenario betei-

ligt sind. Die primäre Strukturrelaxation betreffend, sind solche Korrelationen verantwortlich für die Längenskala der Kooperativität [ADA 65], die experimentell durch die Verwendung von nanoporösen Gläsern ermittelt wurden [STR 96, RIC 96b, Don 92, TRA 98, TRA 99]. Die grundlegende Idee hinter solchen Untersuchungen besteht darin, daß die Längenskala des Relaxationsprozesses durch die geometrische Einschränkung auf die Porengröße beschränkt wird. Die ausgeprägte  $\beta$ -Amplitude in D-Sorbitol macht eine entsprechende Bestimmung zu einem sekundären Prozeß zum ersten Mal möglich. Der Vergleich zwischen den Verlustkurven des reinen Materials von Abb. 8.1 und denen des gleichen Glasbildners aber eingeschränkt auf Poren von 5 nm Durchmesser von Abb. 8.3 zeigt klar, daß das *Merging*-Szenario qualitativ unverändert bleibt. Dies kann als experimentelle Bestätigung der Annahme aufgefaßt werden, daß in diesem Bereich eines komplexen bimodalen Zerfalls der Orientierungskorrelation keine räumlichen Korrelationen oberhalb von einigen nm beteiligt sind. Für  $\alpha$ -Prozesse ist es die Regel, daß die Verlustspektren bei geometrischer Einschränkung auf Größen unter  $\approx 10$  nm breiter und symmetrischer werden [GOR 96, SCH 94, SCH 95]. Im Gegensatz dazu bleibt die Form des  $\beta$ -Prozesses von D-Sorbitol im Glaszustand unbeeinflusst von der vorliegenden Einschränkung auf 5 nm. Wie in Abb. 8.5 zu sehen ist, ändert sich die Aktivierungsbarriere des  $\beta$ -Prozesses durch die Einführung einer geometrischen Einschränkung. Der Aktivierungsparameter  $B$  der VFT-Gleichung (mit  $T_0 = 0$ ) ändert sich von 3189 K im reinen Material zu 2581 K im eingeschränkten Fall. Da sich  $T_g$  im Fall der 5 nm Poren nur unwesentlich verschiebt, kann diese Verringerung der Aktivierungsbarriere auch durch eine Änderung von  $B = 11.9 T_g$  zu  $B = 9.6 T_g$  bei Einschränkung ausgedrückt werden. Ohne eine weitere ausführliche Untersuchung dieser Einschränkungseffekte als eine Funktion der Porengröße bleibt der Ursprung dieser Änderung in der Aktivierungsenergie unklar. Eine mögliche Erklärung ist eine unterschiedliche temperaturabhängige Dichte  $\rho(T)$  in Nanoporen im Vergleich zum reinen Material.

Von den verschiedenartigen Modellen zum Verständnis der Phänomenologie des  $\beta$ -Prozesses die diskutiert wurden [CAV 89, NGA 98, BAG 90] ist das bekannteste das Bild der „*islands of mobility*“, das von Johari [CAV 89] vorgestellt wurde. Es geht davon aus, daß die Sekundärrelaxation räumlich auf Inseln im strukturell erstarrten Bulkmaterial eingeschränkt ist. Eine alternative Sicht ist es zu vermuten, daß jede relaxierende Einheit, die an der primären Relaxation beteiligt ist, auch zur Sekundärrelaxation durch subtile und lokale Bewegungen beiträgt. In letzterem Bild ist das Vorkommen der  $\beta$ -Relaxation räumlich homogen, während „*islands of mobilities*“ räumlicher Heterogenität zuzuordnen sind.

Die Frage nach der räumlichen Heterogenität bezüglich des  $\beta$ -Prozesses läßt sich mit den ensemblemittelnden Methoden der dielektrischen Standardexperimente nicht entscheiden. Die Technik der Solvatationsdynamik untersucht jedoch die lokalen dielektrischen Eigenschaften in der Umgebung eines Chromophors durch die Bestimmung der zeitabhängigen



Stokes-Verschiebung. Die interessierende Flüssigkeit wird dabei mit einem Phosphoreszenzfarbstoff in kleiner Konzentration dotiert. Der  $\beta$ -Prozeß von D-Sorbitol ist ausreichend stark, um zum ersten Mal in einem Solvatationsexperiment beobachtet zu werden. Für eine Vorhersage der Lage der optischen Linien von QX als eine Funktion der makroskopischen dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels werden  $\epsilon'(T, \omega_0)$ -Daten aus dem Datensatz von Abb. 8.1 bei einer festen Frequenz  $f = 14.7 \text{ Hz}$  verwendet. In einem Solvatationsdynamikexperiment werden die zeitaufgelösten Emissionsspektren von Farbstoffmolekülen nach ihrer elektronischen Anregung aufgezeichnet, die begleitet wird von einer Änderung in den permanenten Dipolmomenten der Chromophore [MAR 93, RIC 94]. Dieser Übergang bewirkt einen dielektrischen Relaxationsprozeß, der hauptsächlich innerhalb der ersten Lösungsmittelschale stattfindet [RIC 96]. Eine innerhalb der Lebensdauer  $\tau_{\text{ph}}$  des angeregten Zustands aktive Orientierungspolarisation führt dazu, daß die mittlere Emissionsenergie  $\nu$  der Sondenmoleküle mit der Zeit abfällt. Für einfache Flüssigkeiten ist bekannt, daß die Dynamik der Stokesverschiebung  $\nu(T, t)$  in quantitativer Übereinstimmung mit den makroskopischen dielektrischen Eigenschaften  $\epsilon^*(T, \omega)$  ist [RIC 94]. Deshalb kann  $\nu(T, \tau_0)$  auf der Grundlage von  $\epsilon'(T, \omega_0)$  verlässlich vorausgesagt werden. Dazu wird die statische *Mean Spherical Approximation* (MSA) Gleichung [WER 71] verwendet, deren Anwendbarkeit experimentell bestätigt wurde [RIC 93, STR 94]. Für den vorliegenden Fall läßt sich das MSA-Ergebnis für die Abhängigkeit der dimensionslosen freien Energie der Lösung von der Dielektrizitätskonstanten  $\alpha_s(\epsilon)$  gut durch  $\alpha_s(\epsilon) = 0.33 \cdot \ln(\epsilon)$  annähern. Unter Verwendung der von Loring vorgestellten *Lineshape*-Theorie [LOR 90], lautet die Emissionsenergie  $\nu$  als Funktion von  $\epsilon$  dann

$$\nu(\epsilon) = \nu_{\text{gas}} + \frac{2\mu_E(\mu_G - \mu_E)}{4\pi\epsilon_0 c h D^3} \cdot 0.33 \cdot \ln(\epsilon) \quad (8.2)$$

Aus der Analyse früherer Solvatationsdaten für QX in Flüssigkeiten mit verschiedenen Polaritäten [RIC 93] ist der vollständige Vorfaktor von  $\ln(\epsilon)$  bekannt und es ist eine totale Stokesverschiebung von  $\Delta\nu \approx 340 \text{ cm}^{-1}$  innerhalb des Bereiches  $100 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$  für QX in D-Sorbitol zu erwarten. Die durchgezogene Linie in Abb. 8.7 repräsentiert  $\nu(T, \tau_0)$ , die durch Einsetzen der  $\epsilon'(T, \omega_0)$ -Daten in Gl. (8.2) erhalten wurde.

Die Übereinstimmung zwischen gemessener (Symbole) und vorhergesagter (durchgezogene Linie) Verschiebung der Emissionsenergie  $\nu(T, \tau_0)$  in Abb. 8.7 ist sehr befriedigend. Die Annahmen über die theoretische Grundlage und deren Folgerungen müssen jedoch angesprochen werden. Im Rahmen der MSA-Theorie werden die dielektrischen Eigenschaften  $\epsilon^*(\omega)$  als wichtige Eingabeparameter gebraucht, wobei angenommen wird, daß jedes Molekül identisch zu dem ensemblegemittelten  $\epsilon^*(\omega)$  beiträgt. Weil die freie Solvatationsenergie eines Farbstoffmoleküls hauptsächlich durch die lokale Antwort der ersten Lösungsmittelschale [RIC 96] bestimmt wird, ist die MSA-Annahme tatsächlich kritisch. Deshalb repräsentiert die durchgezogene Linie in Abb. 8.7 die erwartete Emissionsenergie von QX nur

für den Fall, wo jedes Molekül an einem gemeinsamen dielektrischen Verhalten beteiligt ist, das sowohl den  $\alpha$ - als auch den  $\beta$ -Prozeß berücksichtigt.

Das Bild der „*islands of mobility*“ von Johari nimmt an, daß die sekundäre Relaxation räumlich auf Inseln innerhalb des strukturell eingefrorenen Bulk-Materials eingeschränkt ist. Die molekulare Beweglichkeit und somit die dielektrische Aktivität in solchen Inseln oder Defektzuständen ist hoch, während der Volumenanteil der von diesen Bereichen eingenommen wird, niedrig ist. Dieses Szenario steht den Annahmen der MSA-Theorie entgegen, daß alle Molekül identische dielektrische Beiträge liefern. Was ist für den Verlauf solch eines räumlich inhomogenen Prozesses zu erwarten? Gegeben sei ein Volumenanteil von  $\approx 10\%$  für die „*islands of mobility*“, entsprechend dem Verhältnis der Retardationsstärken  $\Delta\epsilon_\beta/\Delta\epsilon_\alpha \approx 0.1$  nahe  $T = 250\text{ K}$ . Unter der Annahme einer statistischen Anordnung, wird nur dieser kleine 10% Bruchteil der Farbstoffmoleküle nahe genug bei einer der „*islands of mobility*“ sein, um von deren dielektrischer Relaxation beeinflußt zu werden. Dieser Bruchteil der Chromophore würde einer Stokesverschiebung unterworfen. Die verbleibenden 90% des QX Farbstoffs sollten sich so verhalten, als ob keine sekundäre Relaxation vorhanden wäre, da sie in das bezüglich der Beweglichkeit eingefrorene Bulkmaterial eingebettet sind, d. h. außerhalb der Inseln. Deshalb wird diese Mehrheit der Chromophore ihre Emissionsenergie für den ganzen Temperaturbereich  $T < T_g$  beibehalten. Folglich wird das Emissionsband mit der höchsten Energie 10% seiner Intensität verlieren, aber bezüglich des normierten Emissionsprofils ist kein Auftreten einer Rotverschiebung der Hochenergieflanke zu erwarten. Anzumerken ist, daß der kleine Bruchteil, der eine Rotverschiebung erfährt, unter dem restlichen  $S_0 \leftarrow T_1$  Spektrum nicht beobachtbar sein würde. Dieser Fall einer temperaturinvarianten Emissionsenergie  $\nu(T, \tau_0)$  im Glaszustand ist als gestrichelte Linie in Abb. 8.7 gezeigt, deren leichte Steigung den geringen Effekt von Dichteänderungen bei Temperaturniedrigung widerspiegelt.

Nach obiger Darstellung führen die verschiedenen Vorstellungen bezüglich des räumlichen Vorkommens der  $\beta$ -Relaxation zu zwei unterschiedlichen Kurven für die Temperaturabhängigkeit der Stokesverschiebung  $\nu(T, \tau_0)$ . Aus der Beobachtung, daß die  $\nu(T, \tau_0)$ -Daten mit der durchgezogenen Linie in Abb. 8.7 übereinstimmen, läßt sich ableiten, daß die ensemblegemittelten und die lokal auftretenden dielektrischen Eigenschaften im Glaszustand praktisch identisch sind. Weiter läßt sich schlußfolgern, daß die  $\beta$ -Relaxation von D-Sorbitol nicht selektiv in „*islands of mobility*“ auftreten kann, d. h. daß jedes Molekül gleichermaßen zum dielektrischen  $\beta$ -Prozeß im Glaszustand beiträgt.

Es bleibt die Frage, ob der vorliegende Glasbildner D-Sorbitol ein repräsentativer Fall für alle langsamen  $\beta$ -Prozesse ist. Obwohl die  $\beta$ -Relaxation von D-Sorbitol eine ungewöhnlich große Amplitude besitzt, erscheint sie ansonsten typisch für solche sekundären Relaxationen, die sich von der  $\alpha$ -Relaxation nahe  $f = 10^6\text{ Hz}$  abspalten und deren Relaxationsstärke und Frequenz beim Abkühlen abnehmen. Ähnliche Beispiele sind unter anderem 1,4-

Polybutadien [HAN 97c, ARB 96], 1-Propanol (Kap. 7), [HAN 97b] und Toluol [KUD 97]. Der Fall von ortho-Terphenyl (Kap. 9), welches die  $\beta$ -Relaxation vom Johari-Goldstein Typ aufweist [JOH 70, JOH 71, WU 92, HAN 97b], unterscheidet sich vom obigen Beispiel in vielfältiger Weise: der  $\beta$ -Prozeß ist nicht im Gleichgewichtsbereich ( $T > T_g$ ) des flüssigen OTP zu sehen [JOH 70, JOH 71, WU 92, WAG 99b] und seine Amplitude ist empfindlich auf die thermische Vorgeschichte [JOH 70] und kann nach dem Tempern des Glases vollständig verschwinden [HAN 97c]. Deshalb läßt sich für OTP (und auch für Salol in Kap 10) nicht auf ein räumlich homogenes Auftreten des  $\beta$ -Prozesses schließen, für ortho-Terphenyl könnte im Licht der obigen Eigenschaften das Bild der „*islands of mobility*“ angemessen sein. Für solche Materialien, in denen der  $\beta$ -Prozeß im Bereich  $T_g \leq T \leq T_\beta$  noch an Relaxationsstärke gewinnt, scheinen keine solche Inseln zu existieren.

## 8.4 **Schlußfolgerungen**

Der dielektrische Verlauf der primären  $\alpha$ -Relaxation und der sekundären oder langsamen  $\beta$ -Relaxation wurde für das Material D-Sorbitol neu untersucht. Um zwischen verschiedenen  $\beta$ -Relaxationsszenarien unterscheiden zu können, wird für den Fall von D-Sorbitol die Bezeichnung L-Typ gewählt, weil hier der  $\beta$ -Prozeß im flüssigen (*liquid*) Zustand ausgeprägter ist. Die  $\beta$ -Eigenschaften, die auch für D-Sorbitol gelten, sind i) das Arrhenius-Verhalten [JOH 70, JOH 71, KUD 97, KAH 97, HAN 97b] der  $\beta$ -Retardationszeit  $\tau_{max}(T)$  sowie der  $\beta$ -Relaxationszeit  $\tau_{KWW}(T)$ , die mit der  $M(t)$ -Meßmethode bis  $10^6$  s bestimmt werden konnte. ii) die Skalierung des Aktivierungsparameters  $B \sim T_g$ , [KUD 97] und iii) das extrapolierte Zusammentreffen mit der  $\alpha$ -Spur bei der Grenztemperatur  $T_\beta$  [HAN 97b].

Die qualitative Änderung der Temperaturabhängigkeit  $\tau_{max}(T)$  der primären Relaxation bei  $T_B = T_\beta$ , die für viele Glasbildner gefunden wurde [HAN 97b, STI 96], läßt sich für D-Sorbitol, wie im Ableitungsbild Abb. 8.8 zu sehen ist, nicht bestätigen.

Es ist allgemein akzeptiert und wird auch durch die vorliegenden Ergebnisse bezüglich der  $\beta$ -Relaxation in nanoporöser Einschränkung bestätigt, daß Sekundärrelaxationen keine längerreichweitige Prozesse sind. Folglich gibt die Abwesenheit kooperativer Aspekte der Bewegung Anlaß zum Arrhenius-Verhalten anstatt des VFT-Gesetzes, das für den  $\alpha$ -Prozeß beobachtet wird. Im Glaszustand sind solche lokalen Moden eingeschränkt auf eine Käfigstruktur von benachbarten Molekülen, die auf der Zeitskala der  $\beta$ -Relaxation statisch ist. Ohne ins Detail zu gehen ist zu bemerken, daß zunehmende geometrische Einschränkung der unterkühlten Flüssigkeiten zu einer symmetrischeren verbreiterten Verlustkurve der  $\alpha$ -Relaxation führt [GOR 96, SCH 94c, SCH 95b] und außerdem folgt, daß  $\tau_\alpha(T)$  die Tendenz zeigt sich einem Arrhenius-Verhalten anzunähern [HUW 99, YAN 96]. Mit anderen Worten, eine stark eingeschränkte  $\alpha$ -Relaxation bekommt Ähnlichkeit mit der Phänomenologie des  $\beta$ -Prozesses.

Der Vergleich der Signatur der dielektrischen Retardation des starken  $\beta$ -Prozesses von D-Sorbitol mit den aus der Solvatationsdynamik erhaltenen Ergebnissen wurde durch die Verwendung von Chinoxalin als lokale Sonde verwirklicht. Eine Übereinstimmung der beiden Datensätze läßt sich nur erhalten, wenn angenommen wird, daß der  $\beta$ -Prozeß in einer räumlich einheitlichen Weise auftritt, d. h. nicht in bestimmten Regionen hoher molekularer Mobilität, die in das sonst strukturell eingefrorene Material eingebettet sind.

# 9. Nichtgleichgewichts $\beta$ -Relaxation in ortho-Terphenyl

Die Substanz ortho-Terphenyl wurde von Johari [JOH 70, JOH 71] als eines von vielen Beispielen beschrieben, daß das Auftreten einer  $\beta$ -Relaxation keine intramolekularen Freiheitsgrade erfordert.

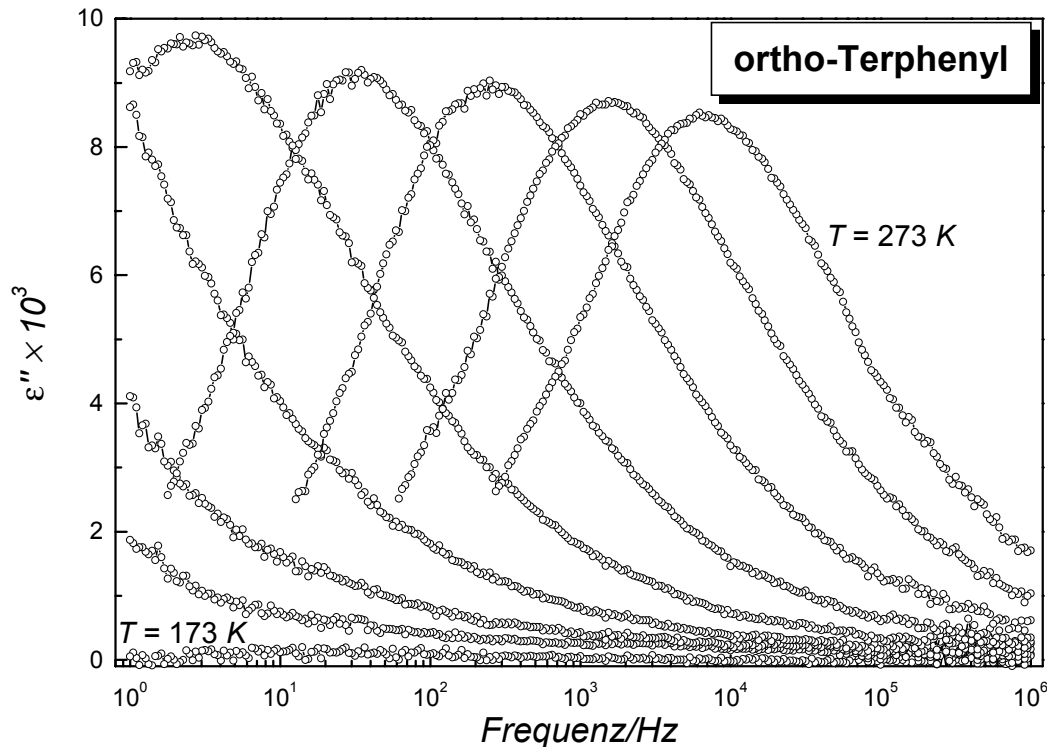
In diesem Teil der Arbeit wird die dielektrische Retardation von ortho-Terphenyl, mit dem Schwerpunkt auf der Amplitude der  $\beta$ -Relaxation nahe bei und unterhalb von  $T_g$  neu untersucht. Speziell die Abhängigkeit des  $\beta$ -Maximums von den Präparationsbedingungen des Glaszustands wurde durch den Vergleich des abgeschreckten Glases mit den Auswirkungen des Temperns bei  $T < T_g$  experimentell abgeschätzt. Dabei wird auch die frühere Beobachtung [HAN 97c, HAN 97d] bestätigt, daß der  $\beta$ -Prozeß nach dem Tempern bei  $T = 234\text{ K}$  über einen Zeitraum von  $24\text{ h}$  verschwindet. In Übereinstimmung mit diesem Tempereffekt zeigen die vorliegenden Daten, daß kein  $\beta$ -Prozeß im flüssigen Gleichgewichtszustand von ortho-Terphenyl beobachtet wird, was diesen Fall von den typischeren Glasbildnern wie z. B. D-Sorbitol unterscheidet, wo die  $\beta$ -Amplitude für Temperaturen  $T > T_g$  weiter ansteigt.

## 9.1 Experimente

Das Material ortho-Terphenyl wurde durch Umkristallisierung gereinigt. Die frequenzabhängige dielektrische Funktion  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \cdot \epsilon''(\omega)$  wurde mit dem Frequenzganganalytator (Solatron, SI-1260), in Verbindung mit dem Transimpedanzverstärker (Mestec, DM-1360) gemessen. Der Frequenzbereich erstreckte sich von  $f = 1\text{ Hz}$  bis  $f = 10^6\text{ Hz}$  mit einer Dichte von 48 Punkten pro Dekade. Die Messungen wurden relativ zu den Signalen des leeren Kondensators ausgewertet, so daß Absolutwerte der dielektrischen Konstante, ohne die exakte Kenntnis der geometrischen Kapazität erhalten wurden. Die Tempereffekte wurden mit der  $1\text{ kHz}$  Präzisionsmeßbrücke Andeen Hagerling AH-2500 untersucht. Als Probenkondensator wurde die vakuumdichte Invarmeßzelle verwendet, so daß keine Abstandshalter für die Elektroden benötigt wurden. Die Temperierung erfolgte mit der Stickstoffgasheizung unter der Verwendung von flüssigem Stickstoff.

## 9.2 Meßergebnisse

Der Realteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon'(\omega)$  und der Verlust  $\epsilon''(\omega)$  von ortho-Terphenyl wurden für eine Serie von Temperaturen im Bereich  $173\text{ K} \leq T \leq 273\text{ K}$  gemessen. Abb. 9.1 zeigt eine Auswahl von Verlustkurven  $\epsilon''(\omega)$ , die den Temperaturbereich der  $\alpha$ -Relaxation darstellen und eine tiefere Temperatur ( $T = 173\text{ K}$ ) die den schwachen und breiten  $\beta$ -Prozeß zeigt.



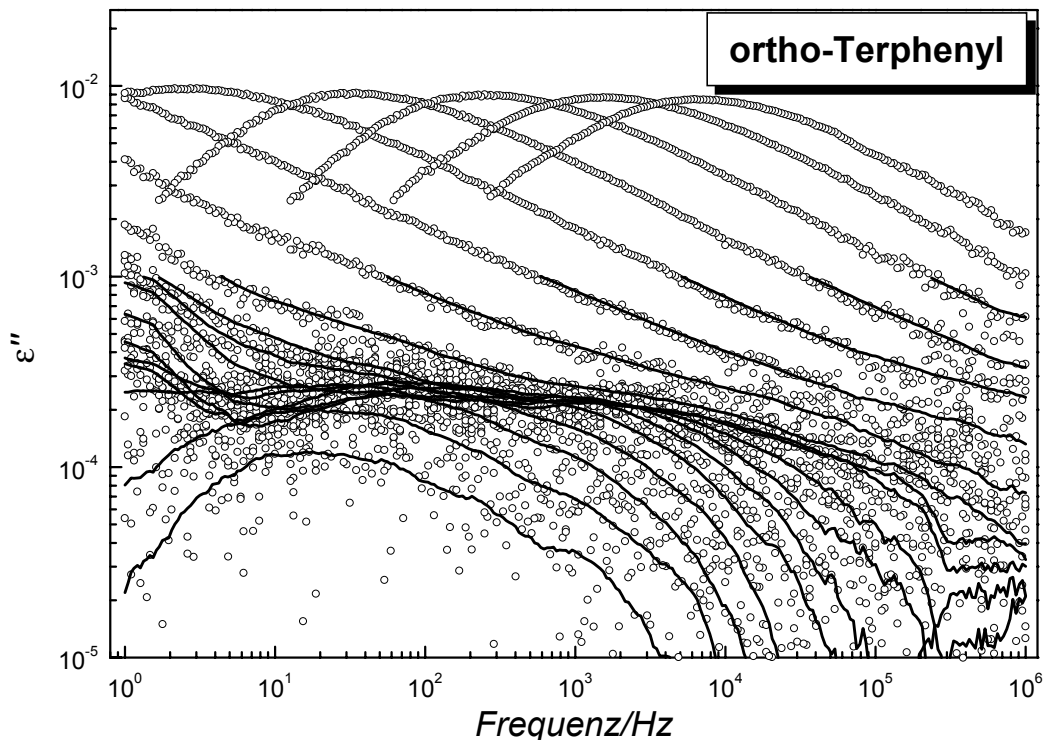
**Abb. 9.1:** Dielektrische Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  von ortho-Terphenyl, für verschiedene Temperaturen. Die niedrigste Kurve wurde bei  $T = 173\text{ K}$  aufgezeichnet, die anderen Kurven wurden bei Temperaturen  $245\text{ K} \leq T \leq 273\text{ K}$  in Schritten von  $4\text{ K}$  in der Reihenfolge steigender Temperaturen gemessen. Die Daten wurden mit einer Dichte von 48 Punkten pro Dekade aufgenommen.

Um die schwachen dielektrischen Verluste des  $\beta$ -Prozesses darzustellen, ist in Abb. 9.2 die Ordinate logarithmisch skaliert. Diese Daten wurden in der Reihenfolge ansteigender Temperaturen gemessen, nachdem die Probe zuvor von  $340\text{ K}$  auf  $130\text{ K}$  abgeschreckt wurde. Aus diesen Spektren wurden die Frequenzlagen  $f_{max}$  der Verlustmaxima ermittelt und in Retardationszeiten  $\tau_{max}$  übersetzt, wobei  $\tau_{max} = (\omega_{max})^{-1} = (2\pi f_{max})^{-1}$  ist. Die resultierenden Werte für  $\tau_{max}$  sind in Abb. 9.3 graphisch dargestellt.

Eine VFT-Anpassung bezüglich  $\tau_{max}(T)$  für den  $\alpha$ -Prozeß von ortho-Terphenyl liefert  $A = 22.1$ ,  $B = 1820 \text{ K}$  und  $T_0 = 168 \text{ K}$ . Für die  $\beta$ -Relaxation ergibt sich  $A = 12.35$ ,  $B = 1880 \text{ K}$  und  $T_0 = 0$ .

Abb. 9.4 zeigt die Retardationsstärken  $\Delta\epsilon$  von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß.

Die Auswirkungen des Temperns auf die zuvor abgeschreckte Probe wurde durch die Messung des Verlusts  $\epsilon''(t)$  bei einer festen Frequenz von  $f = 1 \text{ kHz}$  als eine Funktion der Wartezeit überprüft. Abb. 9.5 zeigt eine repräsentative Temperkurve, die isotherm bei  $T = 238 \text{ K}$  erhalten wurde.

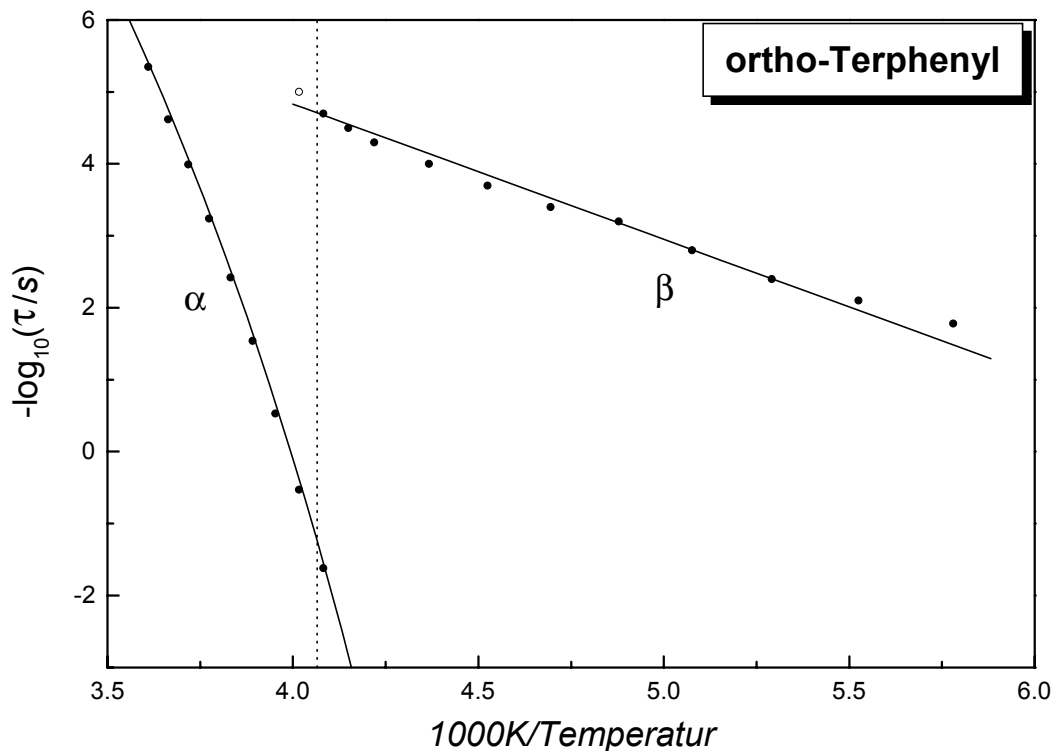


**Abb. 9.2:** Dielektrische Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  von ortho-Terphenyl, logarithmisch skaliert, für verschiedene Temperaturen. Die Kurven gehören zu Temperaturen  $173 \text{ K} \leq T \leq 237 \text{ K}$  in Schritten von  $8 \text{ K}$  und  $241 \text{ K} \leq T \leq 273 \text{ K}$  in Schritten von  $4 \text{ K}$  in der Reihenfolge steigender Temperaturen. Die Linien sind gleitende Mittelwerte und dienen als optische Hilfen im Bereich  $\epsilon''(\omega) < 10^{-3}$ .

Eine Änderung der Tempertemperatur beeinflusst die Anfangs- und Endamplitude von  $\epsilon''(t)$ , aber es konnte keine systematische Veränderung der Zeitskala erkannt werden, die benötigt wird um sich dem Gleichgewicht zu nähern. Nach dem Tempern der glasigen Probe bei  $T = 234 \text{ K}$  über 50 Stunden konnten die in Abb. 9.2 gezeigten  $\beta$ -Verlustmaxima nicht mehr aufgelöst werden (siehe Abb. 9.6). Eine weitere Beobachtung nach diesem wirkungsvollen Tempern besteht darin, daß die Hochfrequenzflanke des  $\alpha$ -Prozesses steiler wird. In einer Darstellung durch ein Potenzgesetz,  $\epsilon'' \sim \omega^{-\kappa}$ , hat sich z. B. der Wert von  $\kappa$  um  $\approx 10\%$  vergrößert.

### 9.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Diskussion beginnt mit der Phänomenologie der Relaxation des glasbildenden Materials. Unter Verwendung des kinetischen Kriteriums  $\tau_g = \tau(T_g) = 100 \text{ s}$  wird als Glasübergangstemperatur für ortho-Terphenyl  $T_g = 246 \text{ K}$  erhalten. Die Fragilität des Systems ausgedrückt durch  $F_{1/2}$  definiert in Gl. (3.19) [RIC 98b] ergibt  $F_{1/2} = 0.74$ .

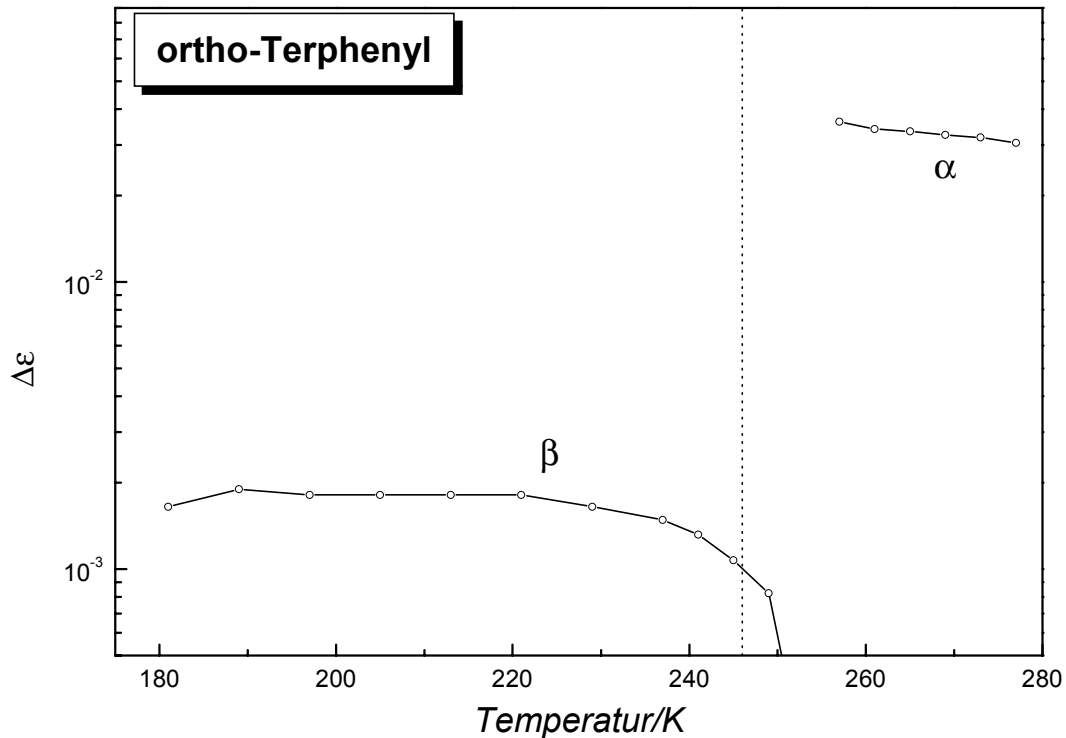


**Abb. 9.3:** Aktivierungsdiagramm der charakteristischen Retardationszeiten für ortho-Terphenyl  $\tau_\alpha(T)$  und  $\tau_\beta(T)$ , die aus Abb. 9.2 erhalten wurden. Die Linien sind VFT-Anpassungen mit  $A = 22.1$ ,  $B = 1820 \text{ K}$  und  $T_0 = 168 \text{ K}$  für den  $\alpha$ -Prozeß und  $A = 12.35$ ,  $B = 1880 \text{ K}$  und  $T_0 = 0$  für den  $\beta$ -Prozeß. Die vertikale, gepunktete Linie markiert  $T_g = 246 \text{ K}$ .

Die Temperaturabhängigkeit der Retardationszeiten  $\tau_{max}$  die mit der Struktur oder  $\alpha$ -Relaxation verbunden ist, ist VFT-artig, die Verlustspektren sind asymmetrisch verbreitert und für  $T > T_g$  nimmt die totale Retardationsstärke  $\Delta\epsilon$ , entsprechend des Boltzmann-Faktors der ensemblegemittelten Dipolorientierung  $\langle \cos\theta \rangle$  im Gleichgewichtszustand mit zunehmender Temperatur ab. Weit genug unterhalb von  $T_g$  gehorcht die  $\beta$ -Relaxation einer Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit, die Verlustkurven sind symmetrisch verbreitert und  $\Delta\epsilon_\beta$  zeigt keine signifikante Änderung mit der Temperatur. Die Extrapolation der Arrhenius-Kurve  $\tau_{max}(T)$  für den  $\beta$ -Prozeß von ortho-Terphenyl neigt dazu die Spur des  $\alpha$ -Prozesses bei einer Temperatur  $T_\beta \approx 290 \text{ K}$  abzufangen, bei der die strukturelle Retardati-



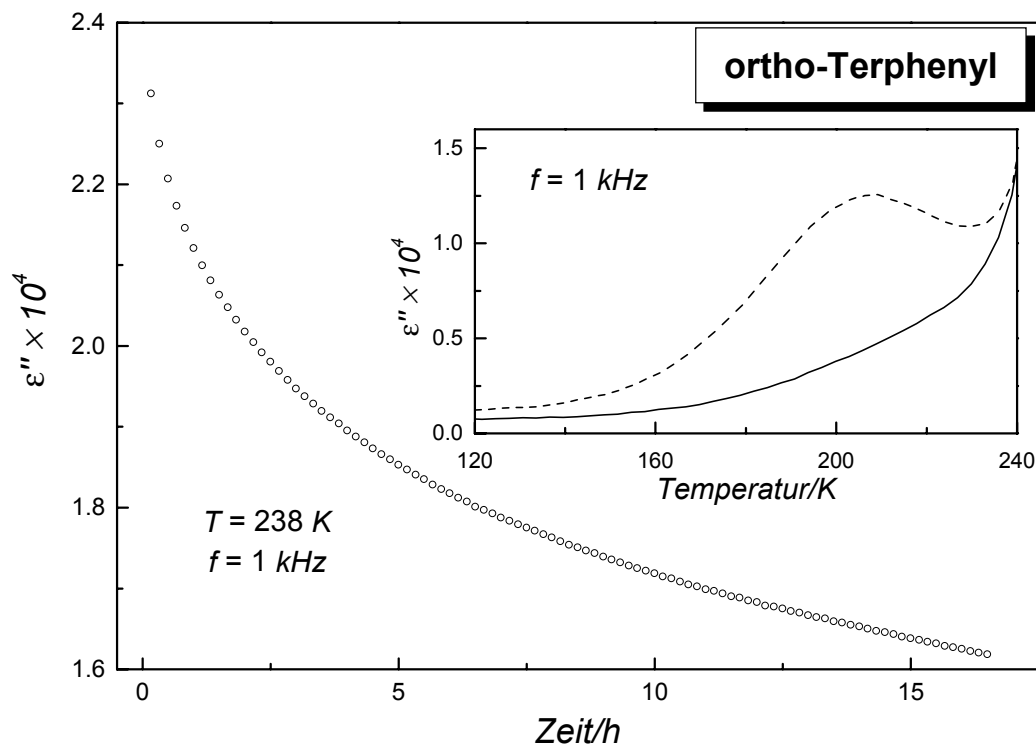
onszeit nahe bei  $\tau_{max}(T_\beta) \approx 10^{-7} s$  liegt. Damit zeigt auch ortho-Terphenyl die universelle Phänomenologie der  $\beta$ -Relaxation wie sie für 1-Propanol (Kap. 7), [HAN 97b], D-Sorbitol (Kap. 8), [OLS 98, ANG 82, NOZ 98, WAG 98, WAG 99b], 1,4-Polybutadien [HAN 97c, ARB 96], Poly(alkylmethacrylate) [KAH 97] und Toluol [KUD 97] gefunden wird.



**Abb. 9.4:** Temperaturabhängigkeit der Retardationsstärken  $\Delta\epsilon(T)$  für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß von ortho-Terphenyl. Die vertikale, gepunktete Linie markiert  $T_g = 246$  K.

Neben den vielen Gemeinsamkeiten der verschiedenen Materialien mit lokalen Relaxationen zeigen sich auch individuelle Unterschiede. Im direkten Vergleich mit dem polaren D-Sorbitol, übersteigt dessen absolutes Verlustsignal, das für ortho-Terphenyl beobachtet wurde um Größenordnungen. Der fragile Glasbildner ortho-Terphenyl ist eines der vielen Materialien die in der Originalarbeit von Johari über Sekundärrelaxationen untersucht wurden [JOH 70]. Schon dort wurde beobachtet, daß die thermische Vorgeschichte die Amplitude des  $\beta$ -Prozesses beeinflusst. Angezeigt wird dies durch eine Änderung der Stärke des  $\beta$ -Prozesses in der Größenordnung von 10% [CAV 89]. In einer Untersuchung der Dynamik für  $T < T_g$  verschiedener, niedermolekularer organischer Glasbildner wurde der dielektrische Verlust  $\epsilon''(T)$  bei  $f = 1$  kHz für Temperaturen zwischen 25 K und  $T_g$  gemessen [HAN 97d]. Die Materialien bei denen der abgeschreckte und getemperte Glaszustand verglichen wurde, waren Salol, ortho-Terphenyl und N-Methyl- $\epsilon$ -Caprolactam. Der ausgeprägteste Fall war ortho-Terphenyl, wo beobachtet wurde, daß die klar sichtbare Amplitude des  $\beta$ -Prozesses nach dem Tempern der Probe bei  $T = 234$  K über 24 h verschwand. Salol und N-Methyl- $\epsilon$ -Caprolactam zeigen die gleichen Besonderheiten, die auf einen sekundärer Pro-

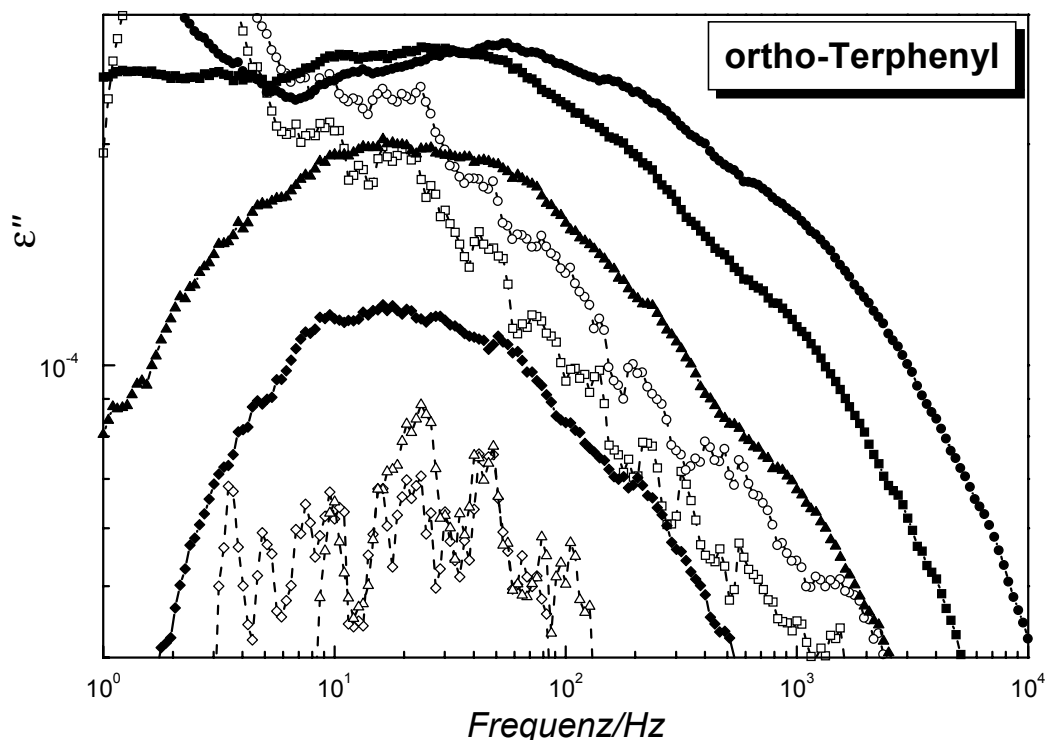
zeß im abgeschreckten Glas hindeuten, allerdings ist der Effekt bei diesen Substanzen weniger stark ausgeprägt als bei ortho-Terphenyl. Die hohe Auflösung, die nötig ist um solche Tempereffekte sichtbar zu machen, beschränken diese Experimente auf eine feste Frequenz von  $f = 1 \text{ kHz}$ , wo eine Auflösung von  $< 10^{-7}$  im  $\tan(\delta)$  erreicht wird. Bis zu diesem Zeitpunkt blieben die folgenden Fragen unbeantwortet: Schiebt das Tempern die Retardationsfrequenz weg von  $f = 1 \text{ kHz}$  oder wird die Intensität des  $\beta$ -Prozesses gesenkt? Was sind die Zeitskalen der Tempereffekte? Weist die Empfindlichkeit auf die thermische Vorgeschichte im Glaszustand darauf hin, daß die  $\beta$ -Relaxation im Gleichgewichtszustand der Flüssigkeit für  $T > T_g$  verschwinden muß?



**Abb. 9.5:** Isothermes Alterungsexperiment für das vorher abgeschreckte ortho-Terphenyl-Glas bei  $T = 238 \text{ K}$ . Der Alterungseffekt wurde als zeitabhängiger dielektrischer Verlust  $\epsilon''(t)$  bei der festen Frequenz von  $f = 1 \text{ kHz}$  gemessen. Das Inset (aus [HAN 97c]) zeigt  $\epsilon''(T)$  für  $f = 1 \text{ kHz}$  für abgeschrecktes ortho-Terphenyl (gestrichelte Linie) und nach Ausheilung bei  $T = 234 \text{ K}$  für 24 h (durchgezogene Linie), wodurch das  $\beta$ -Maximum bei ca.  $T \approx 205 \text{ K}$  ausgelöscht wurde.

Der Versuch die obigen Fragen zu beantworten beginnt mit einer qualitativen Prüfung der von Johari und Goldstein [JOH 70] und von Wu und Nagel [WU 92] veröffentlichten Literaturdaten über ortho-Terphenyl. In beiden Fällen enden die Spuren im Aktivierungsdiagramm,  $\log(f_{max}/\text{Hz})$  gegen  $1/T$ , bei  $T_g$ , obwohl die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Maxima durch mehr als 4.5

Dekaden in der Frequenz voneinander getrennt sind. Da die  $\beta$ -Retardationsstärke  $\Delta\varepsilon_\beta$  für viele Materialien in der Nähe von  $T_g$  ansteigt, sollte erwartet werden, daß das  $\beta$ -Verlustmaximum detektierbar ist, falls das Verhalten von ortho-Terphenyl dem anderer Materialien bezüglich der Sekundärrelaxation entspricht. Innerhalb der Grenzen der Genauigkeit des Experiments, stimmen die neuen in Abb. 9.3 vorgezeigten  $\tau_{max}(T)$  Ergebnisse mit den oben zitierten überein. Zusätzlich ist jedoch zu beobachten, daß die Retardationsstärke verschwindet, wenn  $T_g$  erreicht wird. Auf diese Eigenschaft weist die  $\Delta\varepsilon_\beta(T)$ -Kurve in Abb. 9.4 hin, die durch stufenweises Aufheizen der abgeschreckten ortho-Terphenyl-Probe mit einer Rate von ungefähr  $4\text{ K/h}$  erhalten wurde. Die Temperatur, bei der dieses Absterben einsetzt, liegt nahe  $T = 230\text{ K}$ .



**Abb. 9.6:** Vergleich von  $\beta$ -Verlustspektren des abgeschreckten ortho-Terphenyl-Glases (volle Symbole) aus Abb. 9.2 mit  $\beta$ -Verlustspektren die nach dem Tempern der glasigen Probe bei  $T = 234\text{ K}$  über 50 Stunden erhalten wurden (offene Symbole). Dargestellt sind jeweils gleitende Mittelwerte für die Temperaturen  $173\text{ K}$ ,  $181\text{ K}$ ,  $189\text{ K}$  und  $197\text{ K}$ .

Das oben diskutierte Ergebnis  $\Delta\varepsilon_\beta(T)$  kann nicht zeitinvariant betrachtet werden. Dies ist in Abb. 9.5 gezeigt, wo zu sehen ist, daß der Verlust  $\varepsilon''$  bei  $f = 1\text{ kHz}$  und  $T = 238\text{ K} = T_g - 8\text{ K}$  auf einer Skala von Stunden von der Wartezeit abhängig ist. Das Inset von Abb. 9.5 weist darauf hin, daß nur kleine Änderungen im Absolutwert von  $\varepsilon''(t)$  bei  $f = 1\text{ kHz}$  und  $T = 238\text{ K}$  erwartet werden können, selbst wenn  $\Delta\varepsilon_\beta$  gegen Null geht. Wiederholungen dieses Temperexperiments  $\varepsilon''(t)$  aber für andere Temperaturen,  $T = 234\text{ K}$  und  $T = 242\text{ K}$ , zeigten

keinen systematischen Trend in der mit  $\epsilon''(t)$  verbundenen Zeitskala. Die Retardationsstärke, die bei ausreichend tiefen Temperaturen beobachtet wurde wo Tempereffekte keine Rolle spielen, hängt jedoch von der Rate  $\partial T/\partial t$  des Abschreckprozesses ab. Dies signalisiert, daß die Abnahme von  $\Delta\epsilon_\beta$  bei erhöhten Temperaturen beträchtlich schneller werden muß, relativ zu der 5 h Zeitskala die bei  $T = 238\text{ K}$  beobachtet wurde. Höchstwahrscheinlich ist es genau diese Ausgleichszeit, die zum Absinken der  $\Delta\epsilon_\beta(T)$ -Kurve führt, weil die Erfassungszeit für eine einzige Temperatur des in Abb. 9.2 gezeigten Datensatzes ungefähr eine Stunde betrug. Nach dem Tempern (50 h bei  $T = 234\text{ K}$ ) war kein Anzeichen des  $\beta$ -Prozesses innerhalb der vorhandenen experimentellen Grenzen erkennbar, d. h. für Temperaturen  $T \geq 170\text{ K}$  und für Frequenzen  $f = 1\text{ Hz}$  bis  $f = 10^6\text{ Hz}$ .

Aus den obigen Beobachtungen läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß die Sekundärrelaxation von ortho-Terphenyl mit einem Überschuß an molekularer Beweglichkeit verbunden ist, der nur vorkommt wenn der Glaszustand durch das Abschrecken der Flüssigkeit entstanden ist. Dieser Fall sollte als G-Typ  $\beta$ -Prozeß bezeichnet werden, denn er erscheint nur im Glaszustand, im Gegensatz zum L-Typ wie in D-Sorbitol, der auch im flüssigen (*liquid*) Zustand vorhanden ist. Für die G-Typ  $\beta$ -Relaxation könnte das Bild der „*islands of mobility*“ angemessen sei, wenn angenommen wird, daß diese Defektzustände nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der verbleibenden Flüssigkeit sind, derartig, daß sie beim Tempern verschwinden. Die Lebensdauer solcher Defektzustände ist nicht notwendigerweise identisch mit der Zeitskala der primären Strukturrelaxation.

## 9.4 Schlußfolgerungen

Der dielektrische Verlauf der primären  $\alpha$ -Relaxation und der sekundären oder langsamen  $\beta$ -Relaxation wurde für ortho-Terphenyl neu untersucht. In diesem System ist der  $\beta$ -Prozeß nicht mit intramolekularen Freiheitsgraden verbunden. Im Gegensatz zu dem bekannten  $\alpha$ - $\beta$ -*Merging*-Szenario im unterkühlten Zustand der Flüssigkeit vieler glasbildender Materialien zeigt sich, daß der  $\beta$ -Prozeß von ortho-Terphenyl mit molekularen Bewegungen verbunden ist, die nur im abgeschreckten Glaszustand vorkommen. Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung erhalten, daß das Tempern bei  $T < T_g$  in der Lage ist, die  $\beta$ -Amplitude effizient zu unterdrücken und daß die Retardationsstärke  $\Delta\epsilon_\beta$  gegen Null geht, wenn sich die Temperatur von unten gegen  $T_g$  annähert. Der Tempereffekt entwickelt sich auf Zeitskalen, die länger sind als die mittlere strukturelle Retardationszeit. Um zwischen diesen verschiedenen abweichenden  $\beta$ -Relaxationsszenarien unterscheiden zu können wird für den Fall von ortho-Terphenyl die Bezeichnung G-Typ gewählt, weil er nur im Glaszustand existiert. Der andere Fall, wie z. B. D-Sorbitol, wird als L-Typ bezeichnet, weil hier der  $\beta$ -Prozeß im flüssigen (*liquid*) Zustand ausgeprägter ist. Obwohl ortho-Terphenyl oft

als ein typisches Beispiel für eine  $\beta$ -Relaxation zitiert wird, erscheint es vielmehr als eine Ausnahme hinsichtlich der sekundären Relaxation im flüssigen Zustand.

Es bleibt die Frage, warum die G- und L-Typ Sekundärrelaxationen unterhalb von  $T_g$  phänomenologisch in vielerlei Hinsicht sehr ähnlich sind, obwohl sie im Bereich  $T > T_g$  stark voneinander abweichen. Die  $\beta$ -Eigenschaften, die auch für ortho-Terphenyl gelten sind i) das Arrhenius-Verhalten [JOH 70, JOH 71, KUD 97, KAH 97, HAN 97b] der  $\beta$ -Retardationszeit  $\tau_{max}(T)$ , ii) Die Skalierung des Aktivierungsparameters  $B \sim T_g$ , [KUD 97] und iii) das extrapolierte Zusammentreffen mit der  $\alpha$ -Spur bei der Grenztemperatur  $T_\beta$  [HAN 97b]. Es soll noch einmal betont werden, daß für viele Glasbildner gefunden wurde, daß sich die Temperaturabhängigkeit  $\tau_{max}(T)$  der primären Relaxation bei  $T_B = T_\beta$  qualitativ ändert und daß  $\tau_{max}(T)$  bei  $T = T_B$  von der Konfigurationsentropie abzuweichen beginnt [RIC 98b]. Außerdem stimmt  $T_B = T_\beta$  mit anderen charakteristischen Skalierungstemperaturen überein [RIC 98b]. Obwohl das  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Szenario nahe  $T = T_\beta$  noch geklärt werden muß, unterstreichen die obigen Vorstellungen die Bedeutung der Zeitskala  $\tau_{max}(T_\beta)$  welche für die meisten Materialien bei ca.  $10^{-6}$  s liegt. Aktuelle Modelle, welche die Relevanz dieser Beobachtungen anerkennen, sind die von Angell [RIC 98b] unterstützte Ansicht des „*top of the landscape*“ und die von Ngai [NGA 98] vorgebrachte Relation des  $\beta$ -Prozesses zu der Retardationszeit der primären Relaxation.

Ziel dieser Untersuchungen war es das Verständnisses der langsamen  $\beta$ -Relaxation zu verbessern. Anstatt die quantitativen Aspekte hervorzuheben wurden zu diesem Zweck neue Ideen vorgestellt. Die Unterscheidung zwischen G-Typ und L-Typ  $\beta$ -Prozessen ergibt einen Hinweis darauf, daß unterschiedliche physikalische Mechanismen für das verantwortlich sind, was als universelles Verhalten von lokalisierten molekularen Moden erscheint. Für diese Bewegungen auf kleinstem Maßstab, die mit der  $\beta$ -Relaxation verbunden sind, könnten die molekulare Struktur und chemische Wechselwirkungen wichtiger sein, als bisher realisiert.

Im Hinblick auf die Instabilität der G-Typ  $\beta$ -Relaxation von ortho-Terphenyl scheint es möglich zu sein, daß Materialien bei denen bis jetzt keine  $\beta$ -Relaxation beobachtet wurde einfach schneller abgeschreckt werden müssen, um einen  $\beta$ -Prozeß entstehen zu lassen.



# 10. Dielektrische $\beta$ -Relaxation im Glaszustand von Salol?

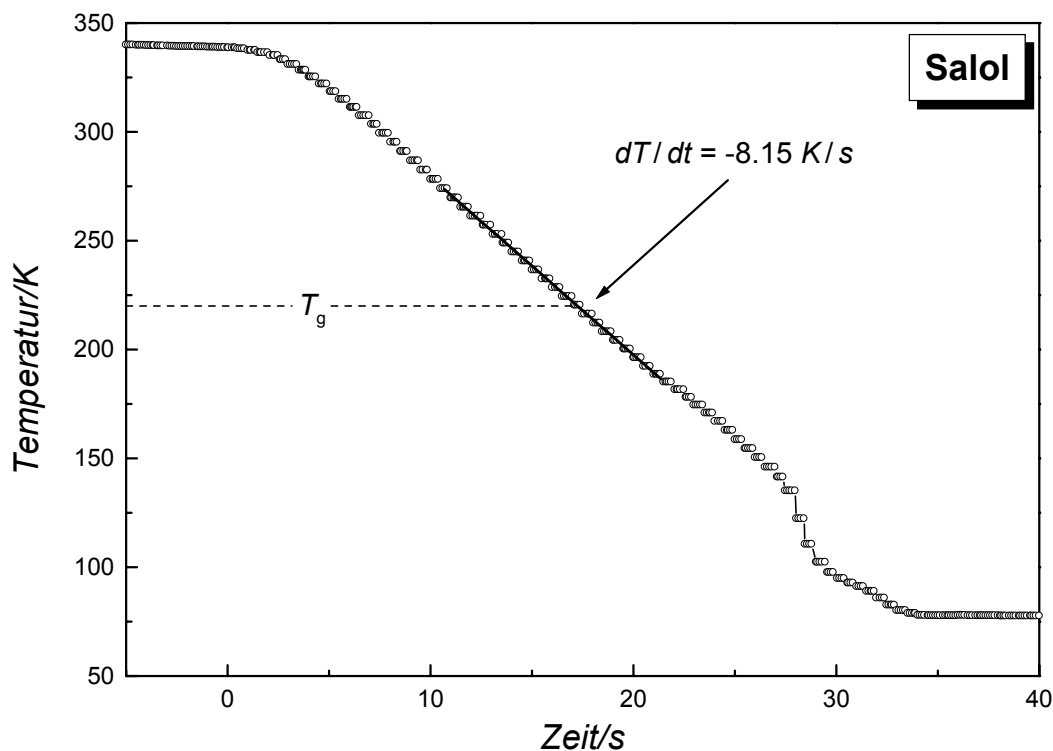
Die dielektrischen Retardationsmessungen des  $\beta$ -Prozesses von ortho-Terphenyl aus Kap. 9 weisen darauf hin, daß die Amplitude dieses Prozesses gegen Null geht, wenn sich die Temperatur von unten an die Glasübergangstemperatur annähert [WAG 99b]. Folglich führt thermisches Ausheilen von ortho-Terphenyl bei  $T \approx T_g - 10 \text{ K}$  zum allmählichen Aussterben des dielektrischen  $\beta$ -Verlustes mit der Zeit. Diese für glasbildende Materialien untypische Eigenschaft weist darauf hin, daß für den Fall des langsamen Abkühlens der unterkühlten Flüssigkeit in den Glaszustand keine  $\beta$ -Relaxation auftreten sollte. Die Tendenz von ortho-Terphenyl zu kristallisieren verhindert allerdings solch eine langsame Glasbildung.

Viele einfache glasbildenden Flüssigkeiten zeigen keinen dielektrisch aktiven  $\beta$ -Prozeß. Möglicherweise geben die molekulare Struktur und/oder intermolekulare Wechselwirkungen in diesen Materialien keinen Anlaß für lokale Bewegungseigenschaften. Auf der Grundlage der thermodynamischen Instabilität von ortho-Terphenyl bezüglich der Sekundärrelaxation, läßt sich eine weitere Ursache für das Fehlen eines dielektrisch aktiven  $\beta$ -Prozesses ansprechen. Materialien ohne  $\beta$ -Prozeß benötigen eventuell eine schnellere Kühlrate als bisher angewendet wurde, um einen (Nichtgleichgewichts-) Zustand des Materials zu erreichen, welcher lokalisierte Bewegungen der Moleküle erlaubt. Solch eine Dynamik unterhalb von  $T_g$  könnte dann der Ursprung für einen dielektrischen Verlust sein. In diesem Kapitel werden die dielektrischen Eigenschaften von Salol im Glaszustand, d. h. unterhalb von  $T_g = 220 \text{ K}$  neu untersucht, wo bisher noch nicht über Sekundärrelaxationseigenschaften berichtet wurde. Nach dem schnellen Abschrecken von  $T = 340 \text{ K}$  auf  $T = 77 \text{ K}$  zeigt das glasige Salol ein Verlustmaximum im Temperaturbereich  $110 \text{ K} \leq T \leq 210 \text{ K}$  und nahe einer Frequenz von  $f = 10^3 \text{ Hz}$ . Wird die Temperatur wieder erhöht, zeigt die Probe oberhalb von  $T_g$  keinen solchen Prozeß mehr.

## 10.1 Experimente

Das Material Salol (Salicylsäurephenylester) wurde von Aldrich (98%+) bezogen und unverändert verwendet. Das Material wurde zwischen zwei Messingplatten mit  $20 \text{ mm}$  Durchmesser gebracht, die mit Teflonabstandshaltern auf einen Abstand von  $d = 50 \mu\text{m}$  gehalten wurden.

Die komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \cdot \epsilon''(\omega)$  wurde mit dem Frequenzganganalysator Solatron SI-1260 in Verbindung mit dem Mestec DM-1360 Transimpedanzverstärker im Frequenzbereich  $f = 10^{-1} \text{ Hz}$  bis  $f = 10^6 \text{ Hz}$  mit 24 Punkten pro Dekade gemessen. Die Temperatur des Probenkondensators wurde mit der Stickstoffgasheizung geregelt. Alle  $\epsilon^*(\omega)$  Messungen wurden isotherm durchgeführt. Um eine schnelle Kühlrate zu erreichen wurde der Kondensator von dem restlichen Probenhalter thermisch isoliert. Nach der Aufheizung des Kondensators auf eine Temperatur von  $340 \text{ K}$  außerhalb des Kryostaten, wurde die Probe schnell in den zuvor mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kryostaten eingebracht.



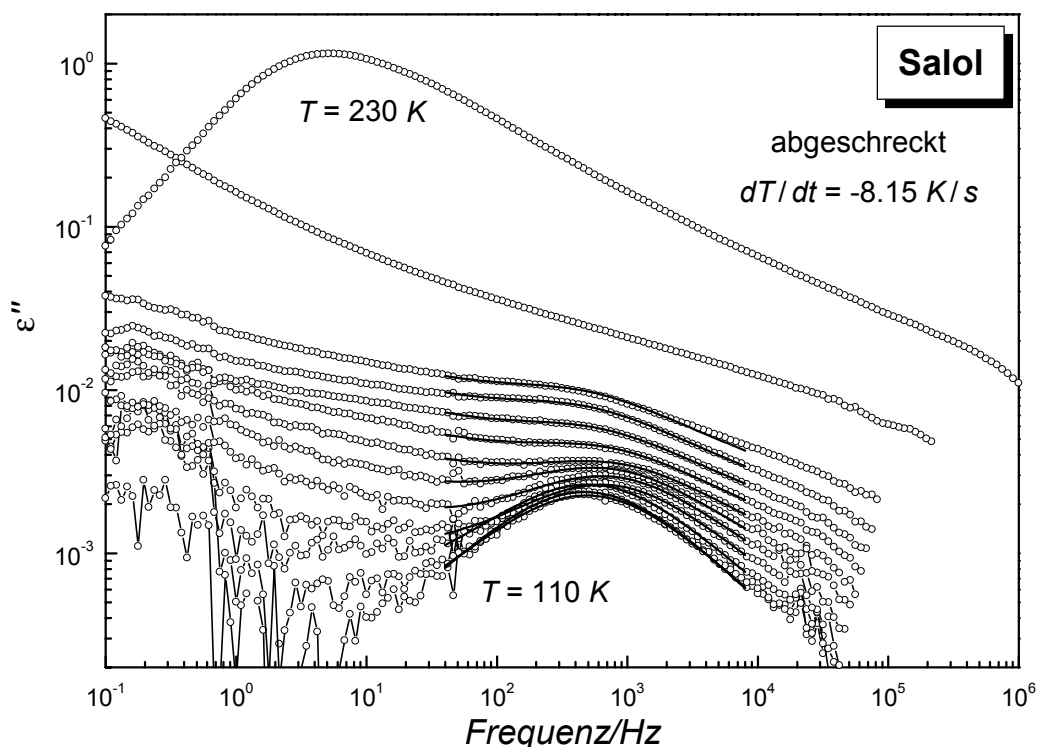
**Abb. 10.1:** Zeitabhängigkeit der Proben temperatur als Folge des Abschreckprozesses, was zu den dielektrischen Eigenschaften des Salolglases von Abb. 10.2 führt. Die Starttemperatur  $T(t < 0)$  ist  $340 \text{ K}$ , die Steigung dieser Kurve ist  $dT/dt = -8.15 \text{ K/s} = -490 \text{ K/min}$  entsprechend der linearen Regression, die für den Bereich  $190 \text{ K} \leq T \leq 270 \text{ K}$  durchgeführt wurde. Die Position von  $T_g = 220 \text{ K}$  ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Der Pt-100 Temperaturfühler befand sich direkt in der unteren Messingelektrode wodurch ein guter thermischer Kontakt zur Probe hergestellt wurde.



## 10.2 Meßergebnisse

Realteil  $\epsilon'(\omega)$  und Verlust  $\epsilon''(\omega)$  der dielektrischen Funktion von Salol wurden für eine Serie von Temperaturen  $110\text{ K} \leq T \leq 230\text{ K}$  von niedrigen zu hohen Temperaturen hin gemessen, nachdem die Probe von  $340\text{ K}$  auf  $77\text{ K}$  abgeschreckt wurde. Die Elektrodentemperatur, die durch das Eintauchen des Probenhalters in flüssigen Stickstoff erhalten wurde, ist in Abb. 10.1 dargestellt. Die erreichte Kühlrate für den interessierenden Temperaturbereich,  $T = T_g \pm 20\text{ K}$ , wurde mittels linearer Regression zu  $dT/dt = -8.15\text{ K/s} = -490\text{ K/min}$  ermittelt. Die dielektrischen Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$ , die für die abgeschreckte Probe erhalten wurden, sind in Abb. 10.2 dargestellt.

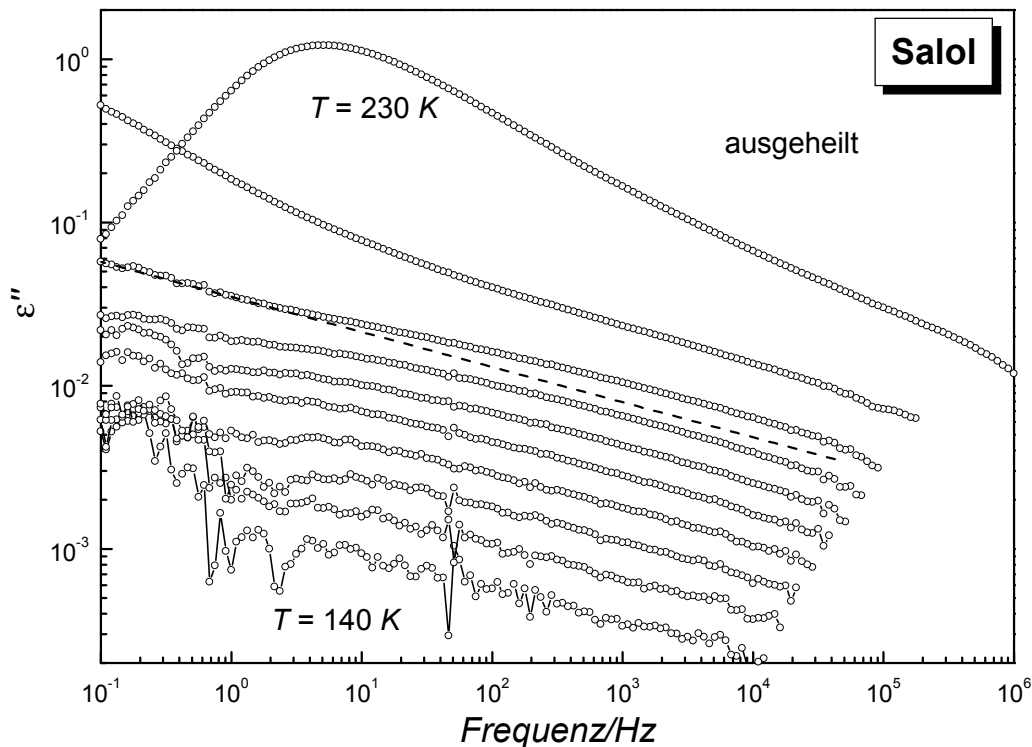


**Abb. 10.2:** Dielektrische Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  von Salol, logarithmisch skaliert, für verschiedene Temperaturen (Symbole). Die Probe wurde wie in Abb. 10.1 dargestellt abgeschreckt ( $dT/dt = -8.15\text{ K/s}$ ). Die Kurven wurden bei Temperaturen  $110\text{ K} \leq T \leq 230\text{ K}$  in Schritten von  $10\text{ K}$  in der Reihenfolge steigender Temperaturen gemessen. Die Linien sind Anpassungen gemäß Gl. (10.1) an den zusätzlichen Prozeß bei  $10^3\text{ Hz}$ .

Direkt nach dieser Serie von Messungen für die verschiedenen Temperaturen, wurden die dielektrischen Messungen für den gleichen Satz von Temperaturen wiederholt, jedoch in Richtung von hohen zu niedrigen Temperaturen. Die Ergebnisse dieses zweiten Durchlaufs sind in Abb. 10.3 für den Temperaturbereich  $230\text{ K} \leq T \leq 140\text{ K}$  gezeigt. Für  $T < 140\text{ K}$

bleibt der dielektrische Verlust bei der Frequenz  $f = 10^3 \text{ Hz}$  unterhalb von  $\epsilon''(\omega) = 10^{-4}$ . Entsprechend der Dauer einer Messung über den gesamten Frequenzbereich und der Temperatureinstellzeit, beträgt die effektive Kühlrate des zweiten Durchgangs  $dT/dt = -0.05 \text{ K/min}$ .

Da die Verlustkurven in Abb. 10.2 und Abb. 10.3 zu der selben Probe gehören, kann der offensichtliche Unterschied von  $\epsilon''(\omega)$  der bei ca.  $f = 10^3 \text{ Hz}$  bei tieferen Temperaturen zu sehen ist, nur auf die thermische Vorgeschichte zurückgeführt werden.



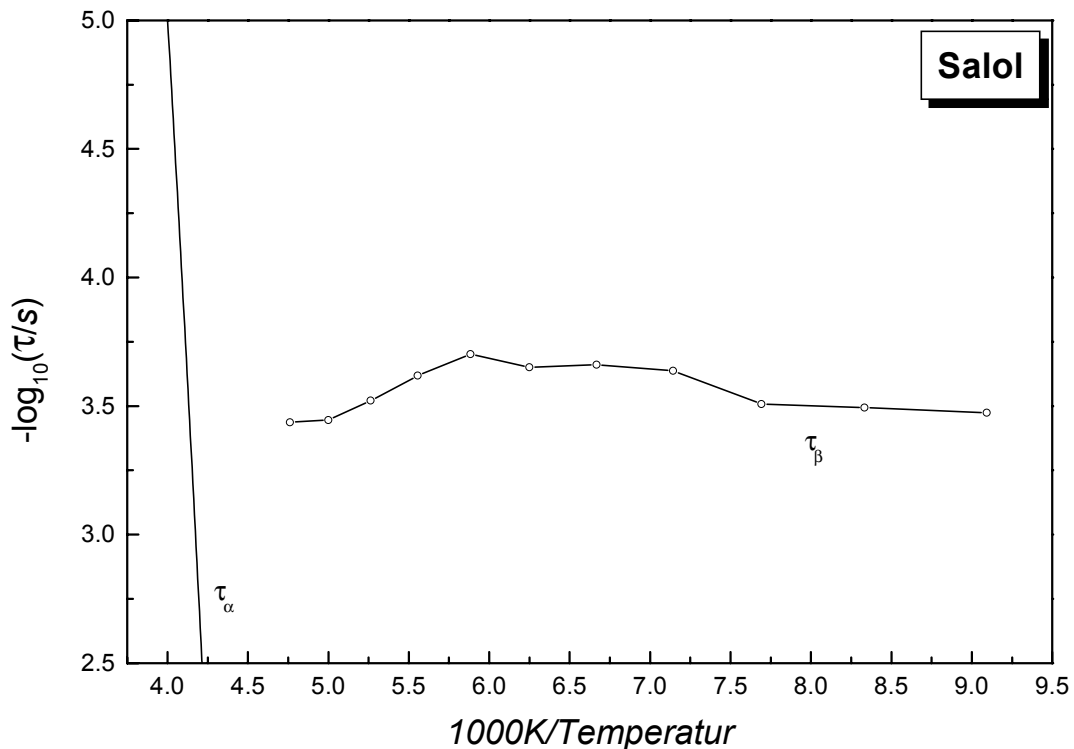
**Abb. 10.3:** Dielektrische Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  von Salol, logarithmisch skaliert, für verschiedene Temperaturen (Symbole). Die Kurven wurden bei Temperaturen  $140 \text{ K} \leq T \leq 230 \text{ K}$  in Schritten von  $10 \text{ K}$  in der Reihenfolge fallender Temperaturen (entspricht  $dT/dt = -0.05 \text{ K/min}$ ), direkt im Anschluß an die Datenaufnahme von Abb. 10.2 gemessen. Für  $T < 140 \text{ K}$  bleibt der dielektrische Verlust bei der Frequenz  $f = 10^3 \text{ Hz}$  unterhalb von  $\epsilon''(\omega) = 10^{-4}$ . Die gestrichelte Linie zeigt ein Potenzgesetz,  $\epsilon''(\omega) \sim \omega^{-\gamma}$  mit  $\gamma = 0.215$ .

Die Form der Verlustspektren für die abgeschreckte Probe wurde einer Datenanalyse unterzogen, wobei für den  $\alpha$ -Prozeß eine Cole-Davidson- [DAV 51] und für den zusätzlichen symmetrischen Prozeß bei  $f = 10^3 \text{ Hz}$  eine Cole-Cole-Funktion [COL 41] angenommen wurde:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_\alpha}{(1+i\omega\tau_\alpha)^\gamma} + \frac{\Delta\varepsilon_\beta}{1+(i\omega\tau_\beta)^\alpha} \quad (10.1)$$

Praktisch ist es ausreichend, die Hochfrequenzflanke des  $\alpha$ -Prozesses durch ein Potenzgesetz der Form  $\varepsilon''(\omega) \sim \omega^{-\gamma}$  zu beschreiben, denn das mit der Strukturrelaxation verbundene Maximum des Verlusts liegt außerhalb des experimentellen Frequenzbereichs.

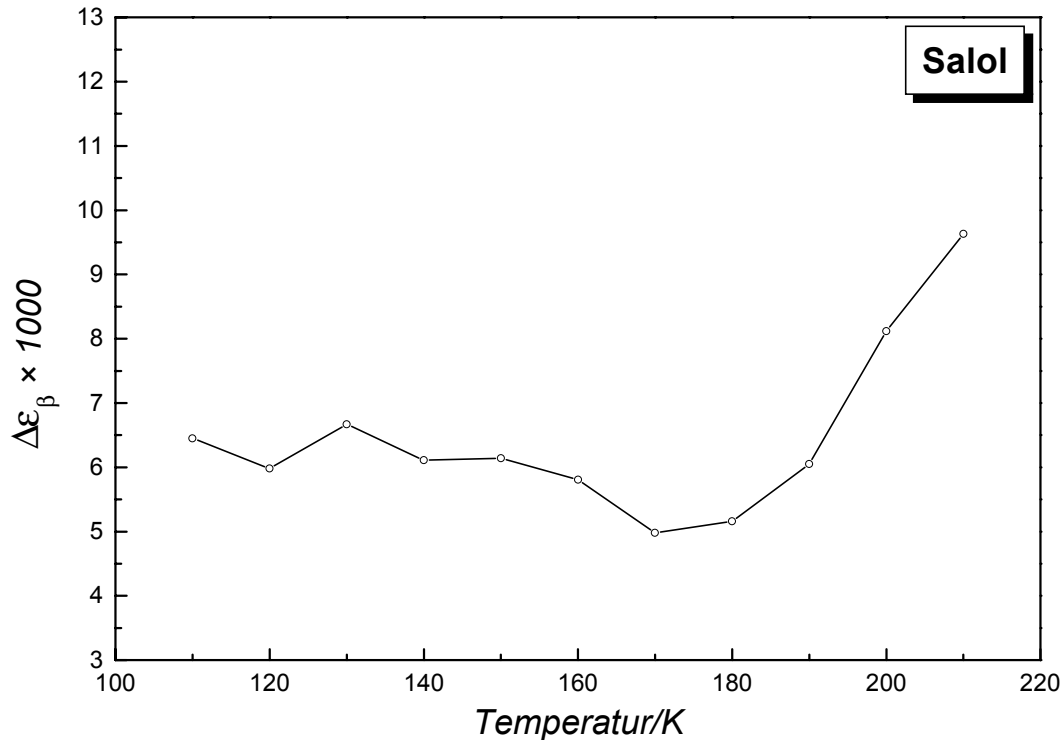
Aus solchen Anpassungen wurden die charakteristischen Retardationszeiten  $\tau_\beta$  und die Retardationsstärken  $\Delta\varepsilon_\beta$  des Sekundärprozesses erhalten.



**Abb. 10.4:** Aktivierungsdiagramm der Retardationszeiten  $\tau_\beta(T)$  die zu den Verlustspektren des abgeschreckten Salols gehören. Die Parameter wurden durch Anpassung der Daten von Abb. 10.2 mit Gl. (10.1) erhalten. Für den Cole-Cole Exponenten ergibt sich ein temperaturunabhängiger Wert von  $\alpha = 0.8$ . Die zugehörigen Kurven der Anpassung sind in Abb. 10.2 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Die für den  $\alpha$ -Prozeß eingezeichnete Kurve ist eine VFT-Funktion mit Parametern aus [STI 95].

Der Cole-Cole Breitenparameter ergibt sich temperaturunabhängig zu  $\alpha = 0.8$ . Die Änderung von  $\tau_\beta$  mit der Temperatur ist zusammen mit einer VFT-Kurve für den  $\alpha$ -Prozeß von Salol [STI 95] im Aktivierungsdiagramm Abb. 10.4 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\varepsilon_\beta$  ist in Abb. 10.5 gezeigt. Für die Parameter ergeben sich unerwartet kleine Änderungen von  $2 \cdot 10^{-4} \text{ s} \leq \tau_\beta \leq 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}$  und  $5 \cdot 10^{-3} \leq \Delta\varepsilon_\beta \leq 1 \cdot 10^{-2}$ . Zu bemerken ist außerdem, daß sich diese Parameter in Wiederholungsexperimenten nur schlecht reproduzieren ließen,

obwohl das zusätzliche Verlustmaximum bei allen Abschreckexperimenten nahe bei  $f = 10^3 \text{ Hz}$  lag. Die beobachtete Abweichung in den Kühlraten von ca.  $\pm 20 \text{ K/min}$  in den Folgeexperimenten ist wahrscheinlich die Hauptursache für die unterschiedlichen Parameter  $\tau_\beta$  und  $\Delta\epsilon_\beta$ .



**Abb. 10.5:** Temperaturabhängigkeit der Retardationsstärken  $\Delta\epsilon_\beta(T)$  die zu den Verlustspektren des abgeschreckten Salols bei  $f = 10^3 \text{ Hz}$  gehören.

### 10.3 Diskussion der Ergebnisse

Eine Schlußfolgerung von Kapitel 9 war, daß ortho-Terphenyl ein Ausnahmefall bezüglich der lokalen Relaxation ist, da die Amplitude seines  $\beta$ -Prozesses deutlich abnimmt wenn die Temperatur Richtung  $T_g$  steigt [WAG 99b]. Dies ist in Übereinstimmung mit vorherigen experimentellen Arbeiten [JOH 70, JOH 71, WU 92] zur Sekundärrelaxation von ortho-Terphenyl, in dem Sinn, daß die Spuren von  $\tau_{max}(T)$  nur für Temperaturen  $T < T_g$  gezeigt wurden. Anzumerken ist, daß die Amplitude der typischen  $\beta$ -Relaxation dazu neigt, für  $T > T_g$  weiter anzusteigen und eventuell die gesamte Retardationsstärke in dem Bereich des  $\alpha$ - $\beta$ -Mergings zu übernehmen, wo  $\tau_{max}(T_\beta) \approx 10^{-7} \text{ s}$  ist [WAG 99b, KAH 97]. Das Aussterben des  $\beta$ -Prozesses von ortho-Terphenyl bei Annäherung an den flüssigen Zustand, oder durch isotherme Alterung, deutet auf seine Abwesenheit im Glaszustand hin, wann immer die Probe ausreichend langsam zu  $T_g$  hin abgekühlt wird. Diese Vorstellung führt zu der fol-

genden Vermutung: glasbildende Materialien, bei denen bisher keine Sekundärrelaxation beobachtet wurde, benötigen eventuell einfach eine schnellere Kühlrate um einen Nichtgleichgewichtszustand zu erreichen, der einen  $\beta$ -Prozeß zeigt.

Obwohl die vorliegende Kühlrate von  $-490\text{ K/min}$ , wie in Abb. 10.1 dargestellt, mit einer einfachen experimentellen Methode erreicht wurde, übersteigt sie die typischen Kühlraten der Glasbildung ungefähr um den Faktor 100. Die Ausnahmen sind Materialien, wie ortho-Terphenyl, wo eine starke Kristallisationstendenz eine schnellere Glasbildungstechnik erfordert. Wie aus Abb. 10.2 offensichtlich ist, führt das schnelle Abschrecken von Salol zu einem zusätzlichen Verlustmaximum bei  $f = 10^3\text{ Hz}$ . Die normalen dielektrischen Eigenschaften eines Salolglases sind in Abb. 10.3 zu sehen, wo für  $T < T_g$  nur die Hochfrequenzflanke des  $\alpha$ -Prozesses sichtbar bleibt. Dieser zweite Zustand kann entweder erhalten werden, indem die Glasbildung mit einer Rate  $dT/dt \approx -5\text{ K/min}$  oder langsamer erfolgt, oder durch Tempern des abgeschreckte Glases bei einer Temperatur nahe  $T_g$ .

Die Eigenschaften des neuen Verlustmaximums im abgeschreckten Salolglas sind ziemlich unerwartet. Die Form von  $\epsilon''$  gegen  $\log(\omega)$  ist symmetrisch aber relativ schmal ( $\alpha = 0.8$ ) im Vergleich zu einer typischen  $\beta$ -Relaxation mit einem Cole-Cole Exponenten von  $\alpha \approx 0.3$ . Die Temperaturabhängigkeit sowohl der Retardationsstärken  $\Delta\epsilon_\beta(T)$ , als auch der Retardationszeiten  $\tau_\beta(T)$  zeigt nur kleine Änderungen mit keiner klaren systematischen Tendenz. Diese aus den Anpassungen mit Gl. (10.1) erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 10.4 und Abb. 10.5 gezeigt. Eine mögliche Ursache, daß die scheinbare Aktivierungsenergie nahe bei Null ist, könnte darin liegen, daß die Strukturrelaxation oder Tempereffekte der thermischen Aktivierung entgegenwirken wenn die Temperatur steigt. Die schlechte Reproduzierbarkeit von  $\tau_\beta(T)$  die in Folgeexperimenten beobachtet wurde, zeigt in Richtung einer ausgeprägten Sensibilität bezüglich der besonderen Struktur, die sich bei einer bestimmten thermischen Vorgeschichte entwickelt hat. In jedem Fall ist das beobachtete  $\tau_\beta(T)$  klar im Widerspruch zu einer erwarteten Aktivierungsenergie von  $E_A \approx 24 R \cdot T_g$ , die für viele langsamen  $\beta$ -Prozesse beobachtet wird [KUD 97]. Andererseits sind die Bedingungen zum Aufkommen der dielektrischen Eigenschaft bei  $f = 10^3\text{ Hz}$  im Salolglas weit entfernt von den typischen experimentellen Bedingungen. Mit diesem einzigartigen Verhalten, ist es fraglich, ob „ $\beta$ -Relaxation“ die passende Bezeichnung für das Gefundene ist.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde vorgeschlagen, zwischen einem G-Typ  $\beta$ -Prozeß, der nur im Glas erscheint und einem L-Typ zu unterscheiden, der auch im flüssigen Zustand vorhanden ist [Wag 99b]. Für D-Sorbitol, das eine L-Typ Sekundärrelaxation zeigt, wurde das räumlich homogene Vorkommen lokaler Bewegungen die für den  $\beta$ -Prozeß verantwortlich sind, experimentell gezeigt [WAG 98]. Für die G-Typ  $\beta$ -Relaxation, z. B. ortho-Terphenyl, könnte es sein, daß das Bild von „*islands of mobility*“ [CAV 89] zutreffender ist, wenn vorweggenommen wird, das diese Defektzustände nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der verbleibenden Flüssigkeit sind, so daß sie beim Tempern ver-

schwinden. Ähnlich kann das schnelle Abschrecken von Salol zu solchen hochbeweglichen Inseln führen, die in eine anders strukturierte statische Umgebung eingebettet sind. Es ist dann einfach sich vorzustellen, daß die schnelle Kühlrate, die benötigt wird um solche Inseln zu kreieren auf eine heterogene molekulare Struktur hinweist, die thermodynamisch instabil ist.

Bei Temperaturen unterhalb von  $T_g$  reduziert sich die verbleibende Signatur des  $\alpha$ -Prozesses im experimentell zugänglichen Frequenzbereich auf die Hochfrequenzflanke, die sich grob durch ein Potenzgesetz der Form  $\epsilon''(\omega) \sim \omega^{-\gamma}$  beschreiben läßt, wobei die Amplitude mit sinkender Temperatur abnimmt [HAN 97d, LEH 98]. Eine genauere Prüfung dieser Flanke für den ausgeheilten Fall von Salol in Abb. 10.3 zeigt, daß die Steigung  $-\gamma = d \log \epsilon'' / d \log \omega$  nicht völlig frequenzunabhängig ist. Stattdessen sind geringe Änderungen von  $\gamma$  mit der Temperatur in Abb. 10.3 zu beobachten, was durch die Einbeziehung eines Potenzgesetzes  $\epsilon''(\omega) \sim \omega^{-\gamma}$  mit  $\gamma = 0.125$  als gestrichelte Linie in die Abbildung betont wird. Im Verhältnis zu dieser geraden Linie scheinen die Verlustspektren eine zusätzliche breite Schulter mit einer kleinen Amplitude um Frequenzen nahe  $f = 10^3 \text{ Hz}$  herum zu zeigen. Eine streng beständige Hochfrequenzsteigung  $\gamma \neq \gamma(T)$  des  $\alpha$ -Prozesses wird gewöhnlich nicht beobachtet [DIX 90, KUD 95]. Der allgemeinere Fall besteht entweder darin, daß die Steigung mit steigender Frequenz allmählich gegen Null geht, oder der Eigenschaft, daß eine leichte Schulter erscheint. Ein Anzeichen für solch einer Schulter von Salol (dessen Amplitude empfindlich auf die thermische Vorgeschichte ist) wurde in früheren dielektrischen Untersuchungen von  $\epsilon''(f = 1 \text{ kHz})$  als eine Funktion der Temperatur, allerdings bei einer angewendeten Kühlrate von nur  $dT/dt \approx -10 \text{ K/min}$ , gefunden [HAN 97d]. Es wurde vermutet, daß diese Abweichung vom reinen Potenzgesetzverhalten auf der Hochfrequenzseite des  $\alpha$ -Prozesses Signaturen von Sekundärrelaxationen seien, welche fast völlig unter den viel größeren Verlustkurven der  $\alpha$ -Relaxation verborgen sind. Wenn dieses Bild zutreffend wäre, ließen sich die vorgezeigten Ergebnisse als eine durch Abschreckung verursachte Verstärkung einer sonst subtilen Eigenschaft im  $\alpha$ -Prozeßsignal deuten. Obwohl die Frequenz des Maximums, welches nur im abgeschreckten Glas auftritt, dieser Vorstellung entspricht, bleibt ungeklärt, warum dieses Merkmal auf solch einen engen Frequenzbereich beschränkt ist.

Die hier angewendete Abschrecktechnik erlaubt keine systematische Variation der Kühlrate, was jedoch nötig wäre, um den Schwellwert für das Auftreten des zusätzlichen Prozesses zu finden und um zu untersuchen, wie die Kühlrate die Frequenz des Verlustmaximums und die Amplitude beeinflusst. Es wäre sehr interessant, analoge Experimente mit anderen Glasbildnern durchzuführen, die unter Standardabkühlungsbedingungen keine Sekundärrelaxation zeigen. In diesem Zusammenhang ist die Fragilität eine interessante Größe, denn es wurde gezeigt, daß sie mit der Retardationszeit des  $\beta$ -Prozesses bei  $T_g$  in Beziehung steht [NGA 98]. Es ist sogar möglich, daß solch ein Abschreckeffekt in Proben auftritt, die

bereits eine  $\beta$ -Relaxation besitzen, in welchen Fall der zusätzliche Prozeß nicht zu der Klasse der  $\beta$ -Relaxationen gehören würde.

## 10.4 Schlußfolgerungen

Untersucht wurde die Auswirkung einer schnellen Kühlrate auf die Glasbildung von Salol hinsichtlich dessen dielektrischen Eigenschaften unterhalb von  $T_g$ . Unter normalen Bedingungen, d. h. bei Anwendung typischer Kühlraten um  $-5 \text{ K/min}$  oder langsamer, wird in Salol und in vielen anderen niedermolekularen Glasbildnern kein auf eine  $\beta$ -Relaxation hinweisendes getrenntes Verlustmaximum beobachtet. Mit den vorliegenden Experimenten wurde gezeigt, daß das Abschrecken von Salol von  $340 \text{ K}$  zu  $77 \text{ K}$  mit einer Rate von  $dT/dt = -490 \text{ K/min}$  zum Auftreten eines neuartigen Verlustprozesses nahe  $f = 10^3 \text{ Hz}$  mit einer Retardationsstärke von  $\Delta\epsilon \approx 6 \cdot 10^{-3}$  führt. Diese Ergebnisse zeigen klar, daß Änderungen in der thermischen Vorgeschichte in der Lage sind, die molekulare Dynamik im Nichtgleichgewichtszustand in einer qualitativen Weise zu verändern. Die Charakteristiken der damit verbundenen molekularen Bewegungen sind nicht völlig typisch für einen sekundären Prozeß: Die Verlustkurven sind symmetrisch, aber ziemlich schmal,  $\alpha_{CC} = 0.8$ , und die Retardationszeiten  $\tau_\beta(T)$  zeigen nur kleine und unsystematische Änderungen mit der Temperatur. Es wird außerdem beobachtet, daß dieser zusätzliche Prozeß irreversibel verschwindet, wenn sich die Temperatur in Richtung des Glasübergangs bei  $T_g = 220 \text{ K}$  bewegt. In diesem Zusammenhang zeigt die in Salol beobachtete Relaxation unterhalb von  $T_g$  Ähnlichkeit mit der in ortho-Terphenyl beobachteten  $\beta$ -Relaxation vom Johari-Goldstein-Typ [WAG 99b, HAN 97d], weil beide Prozesse beim Tempern des Glases bei Temperaturen nahe  $T_g$  verschwinden und nicht im flüssigen Gleichgewichtszustand bei  $T > T_g$  beobachtet werden können. Obwohl der Zusammenhang der vorliegenden Befunde noch nicht klar ist, ist zu hoffen, daß weitere Experimente in diese Richtung durchgeführt werden, die helfen dieses Thema besser zu verstehen.





# 11. Donor-Akzeptor-substituierte Oligophenylenvinylene in einer polymeren Matrix

In dem bekanntesten Bild zur Beschreibung der Phänomenologie des  $\beta$ -Prozesses, die „*islands of mobility*“ von Johari [CAV 89], ist die Sekundärrelaxation räumlich auf Inseln im strukturell erstarrten Bulkmaterial eingeschränkt. Zur Veranschaulichung wurde von Johari vorgeschlagen die Bewegung der Moleküle in den lokalen Bereichen analog zu Gastmolekülen in einer eingeschlossenen Struktur zu betrachten. Genau dieses Szenario wird für Wirt-Gast-Systeme erhalten, die z. B. zur Frequenzverdopplung (SHG) eingesetzt werden könnten.

Materialien mit nichtlinear optischen Eigenschaften werden in Zukunft eine immer stärkere Rolle bei der Übertragung, Verarbeitung und Speicherung von optischen Signalen erlangen. Neben den anorganischen Materialien wurden in den letzten Jahren auch verstärkt organische, nichtkristalline Systeme auf ihre Nutzung als nichtlinear optische Bauteile untersucht [SIN 86, BAU 96, PRA 91, EIC 90, WAL 93, GOO 93, HAM 90, SCH 94b]. Dabei handelt es sich meistens um nichtlinear optisch aktive Farbstoffmoleküle, die in kleiner Konzentration,  $c \ll 1$ , in eine polymere Matrix eingebettet werden. Die verwendeten Farbstoffe sollten sowohl eine große Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ , als auch ein großes permanentes Dipolmoment  $\mu$  aufweisen [SIN 86, BAU 96, PRA 91, EIC 90]. Die Effizienz eines solchen Bauteils, z. B. zur Frequenzverdopplung, hängt von  $c$  und  $\beta$  und indirekt von  $\mu$  ab, denn das Dipolmoment ist ein wichtiger Faktor zur Festlegung der mittleren Orientierung  $\langle \cos\theta \rangle$  der Farbstoffmoleküle, die sich durch Polung im elektrischen Feld erreichen läßt [SES 87]. Die Ausrichtung der Chromophore,  $\langle \cos\theta \rangle \neq 0$ , bricht die Zentrosymmetrie der Probe, was eine notwendige Bedingung für das Auftreten der nichtlinearen Eigenschaften zweiter Ordnung einer makroskopischen Probe darstellt [BAU 96, PRA 91, EIC 90].

In diesen amorphen Systemen geschieht die Polung im elektrischen Feld bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , wo die Mobilität der Matrix ausreichend hoch ist. Anschließend wird die Probe im Feld bis unter  $T_g$  abgekühlt, um Freiheitsgrade der Orientierung zu unterdrücken, die eine isotrope molekulare Orientierung anstreben und die Zentrosymmetrie wiederherstellen würden [SES 87, CHE 87]. Besonders in diesen sogenannten Wirt-Gast-Systemen wird, im Gegensatz zu Systemen in denen die Chromophore in die Polymerhauptkette eingebaut oder mit ihr verknüpft sind, ein Zerfall der Orientierung beobachtet [HAM 90, SCH 94b, KOE 90]. Die Langzeitstabilität der Chromophororien-

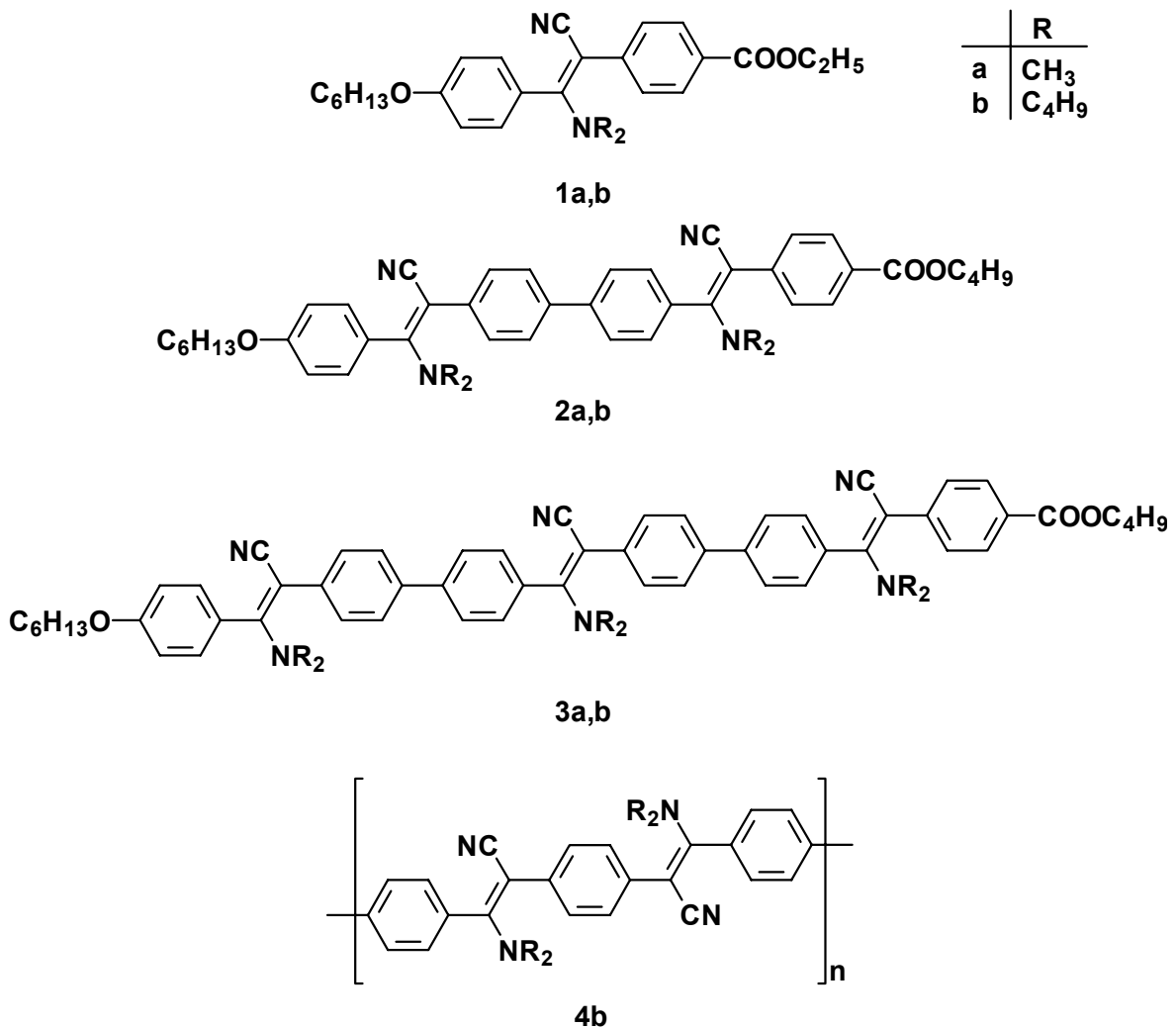
tierung ist in diesen gepolten Polymersystemen für praktische Anwendungen meistens nicht ausreichend. Ein weiterer Nachteil von gelösten Standardfarbstoffen, wie z. B. *disperse red* (DR1) oder Dimethylaminonitrostilben (DANS), ist ihre Tendenz schon bei geringen Konzentrationen  $c \approx 1\%$  Aggregate zu bilden, in denen wegen der elektrostatischen Wechselwirkung starker Dipole, eine antiparallele Konfiguration angestrebt wird.

Die unvermeidliche Tendenz der Reorientierung der ausgerichteten Farbstoffmoleküle nach dem Abschalten des Polungsfeldes stand im Zentrum intensiver Forschung [WAL 93, GOO 93, HAM 90, SCH 94b, KOE 90, SIN 91, DHI 93, GUA 94, WEG 94, SCH 95a]. Der damit verbundene Abfall einer SHG-Intensität spiegelt die zeitliche Stabilität der makroskopischen Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  wider, die hauptsächlich mit der Orientierung der Chromophore verknüpft ist. Ein wichtiges Thema in diesem Zusammenhang ist die Kopplung der Chromophorreorientierung an die Struktur- oder  $\alpha$ -Relaxation der Wirtsmatrix. Dielektrische Messungen [PRA 91, DHI 93, KOE 91] und thermisch stimulierte Entladungsexperimente (TSD) [KOE 90, WEG 94] haben sich umfassend damit beschäftigt, die ensemblemittelte Orientierungsdynamik solcher Wirt-Gast-Systeme zu charakterisieren und die Ergebnisse mit den SHG-Zerfallsmustern zu vergleichen. Im Falle einer geringen Konzentration von Gastmolekülen in einem polaren Wirt, spiegeln diese dielektrischen Relaxationsmessungen vielmehr das Bulk-Verhalten wider, als selektiv die Ausrichtung der Gastmoleküle zu untersuchen. Daß sich die Dynamik von Gast- und Wirtsmolekülen signifikant unterscheiden kann, wurde in vielen experimentellen Untersuchungen gezeigt [BLA 94]. Deshalb ist gewöhnlich eine unabhängige Messung der Chromophorreorientierung nötig, die außerdem zur Einschätzung der anderen Faktoren benötigt wird, die außer der Gastausrichtung die SHG-Intensität beeinflussen [PAU 96, SCH 96]. Darüber hinaus sind die Freiheitsgrade der Bewegung und gegenseitige Wechselwirkungen entscheidende Parameter falls mehrere Chromophore in einem einzigen Molekül enthalten sind.

Das Konzept der vorliegenden Arbeit besteht darin, eine homologe Reihe von Chromophoren zu untersuchen, in welcher verschiedenartige Eigenschaften unabhängig voneinander maßgeschneidert werden können. Zu diesem Zweck wurden von G. Klärner und C. Former [KLA 98, KLA 96, FOR 98, KLA 97] Phenylvinylene mit den folgenden Möglichkeiten synthetisiert:

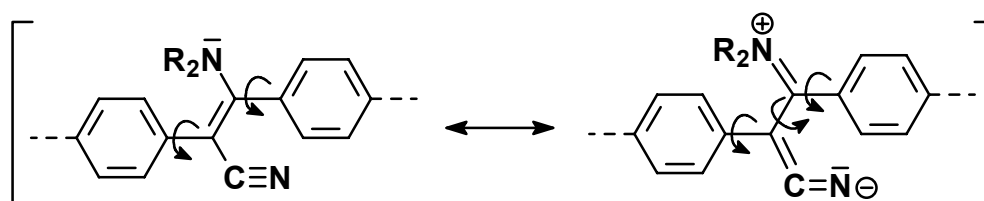
- i) Einbau von starken Dipolen an der Doppelbindung,
- ii) Variation der Anzahl von Dipolen pro Oligomer,
- iii) Variation der Dipol-Dipol Abstände,
- iv) beliebige Dipolsequenzen entlang der  $\pi$ -konjugierten Kette,
- v) Variation der Substituenten (Methyl oder Butyl) und
- vi) Herstellung analoger Polymere.

In Abb. 11.1 ist eine Auswahl der synthetisierten Proben dargestellt.



**Abb. 11.1:** Donor- und Akzeptor-substituierte Oligomere, **1a,b**, **2a,b**, **3a,b** und das Polymer **4b**, das  $\pi$ -konjugierte Ketten darstellt. Die Oligomere tragen jeweils  $N = 1, 2$  oder  $3$  Dipole pro Molekül während das polymere Analogon  $2n$  Dipole pro  $n$  Wiederholungseinheiten hat.

Im Gegensatz zu unsubstituierten Stilbenen und Poly(p-phenylenvinylen), welche planare Systeme mit konjugierten Doppelbindungen darstellen, sind die Oligophenylvinylene überwiegend flexible Moleküle, bei denen angenommen wird, daß die Dipole in einer Ebene senkrecht zur Molekülachse frei drehbar sind. Der Grund für diesen Freiheitsgrad ist die Donor- und Akzeptorstärke der Substituenten, die zu einem intramolekularen Ladungstransfer führt. Daraus resultiert, daß die Molekülsegmente nicht nur in der Lage sind um die  $\sigma$ -Bindung zu rotieren (Konformationsbeweglichkeit), sondern auch um die Doppelbindung herum, die damit über die Eigenschaften einer Einfachbindung verfügt (Konfigurationsbeweglichkeit), wie in Abb. 11.2 angedeutet ist [KLA 96]. Nach  $^1\text{H}$  NMR-Untersuchungen von Donor- und Akzeptor-substituierten Stilbenen beträgt das Gleichgewichtsverhältnis zwischen cis- und trans-Isomeren 43:57.



**Abb. 11.2:** Intramolekularer Ladungstransfer führt zu Phenylvinylenen mit Konformations- und Konfigurationsbeweglichkeit. In der Abbildung sind nur die trans-Isomere dargestellt.

Für die homologe Reihe, dargestellt in Abb. 11.1, ist zu erwarten, daß auch die physikalischen Eigenschaften systematisch variieren. Die Auswirkung der Dipolseparation kann durch den Vergleich der aktuellen Befunde mit früheren Ergebnissen analoger Oligomere mit Phenyl- oder Tolan-Abstandshaltern zwischen den Chromophoren untersucht werden. Die Variation der Dipolabstände  $d$  wird zur Einschätzung der Rolle der elektrostatischen Wechselwirkungen benötigt. Solche Wechselwirkungen benachbarter Dipole behindern deren Fähigkeit frei zu rotieren und führen eventuell zum ungünstigen Fall der antiparallelen Orientierung, für den keine polare Ordnung erhalten werden kann.

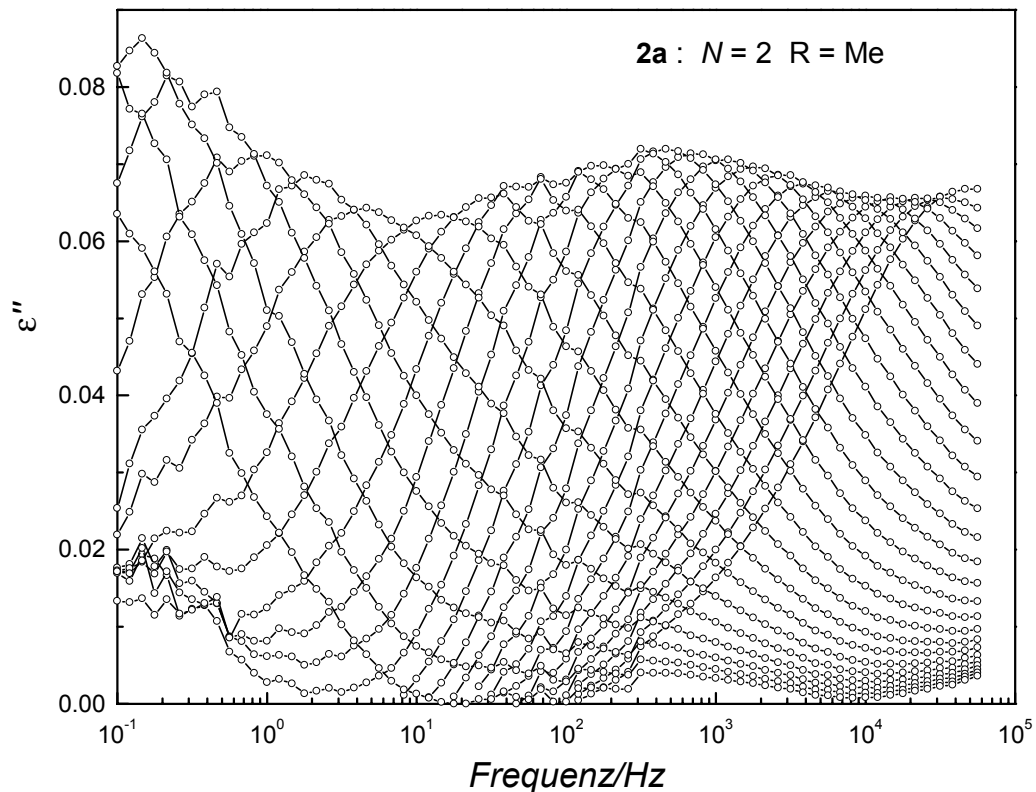
Das Ziel dieser systematischen Untersuchungen ist es die Möglichkeit zu erforschen eine Erhöhung der Chromophorkonzentration durch Anreicherung von Dipolen auf einem Molekül, ohne Auswirkung auf den hohen Grad der polaren Ordnung zu erreichen.

Mit Hilfe der dielektrischen Meßtechnik wurden die effektiven Dipolmomente und die Orientierungsdynamik dieser Moleküle in einer Konzentration von  $c = 5\%$  in der nichtpolaren Matrix Polystyrol untersucht. In diesen Materialien wird die dielektrische Relaxation einzig von der Dynamik der Gastmoleküle verursacht. Das Orientierungsverhalten der dipolaren Gruppen wird diskutiert als eine Funktion der Anzahl der Wiederholungseinheiten, der Dipolseparation in den Oligomeren und der Rolle der Alkyl-Seitengruppen. Die dynamischen Eigenschaften wurden mit denen des reinen Polystyrols verglichen, um damit die Kopplung der Dynamik der Gastmoleküle an die Matrix abzuschätzen. Die in Toluol und Polystyrol als Funktion der Wiederholungseinheiten gemessenen effektiven Dipolmomente erlauben es, die Rotationsfreiheitsgrade sowie auch die Bedeutung der Dipol-Dipol Wechselwirkung in einem Molekül zu quantifizieren.

## 11.1 Dynamische Messungen

Zur Untersuchung der Orientierungsdynamik der Oligomere in Polystyrol wurden dielektrische Retardationsmessungen in der Frequenzdomäne durchgeführt.

Das Matrixmaterial PS ist charakterisiert durch ein mittleres Molekulargewicht  $M_W = 181000$  mit einer Dispersität  $M_W/M_N = 1.03$ . Das mit den Oligomeren aus Abb. 11.1 in einer Konzentration von 5% dotierte Polystyrol wurde nach der Standardmethode von Kap. 4.5 auf einer Messingplatte aufgeschmolzen und danach die Gegenelektrode mit 20 mm Durchmesser aufgepreßt. Als Abstandhalter zwischen den beiden Elektroden dienten feine Teflonstreifen, die Dicke der Proben betrug typischerweise ca. 50  $\mu\text{m}$ .



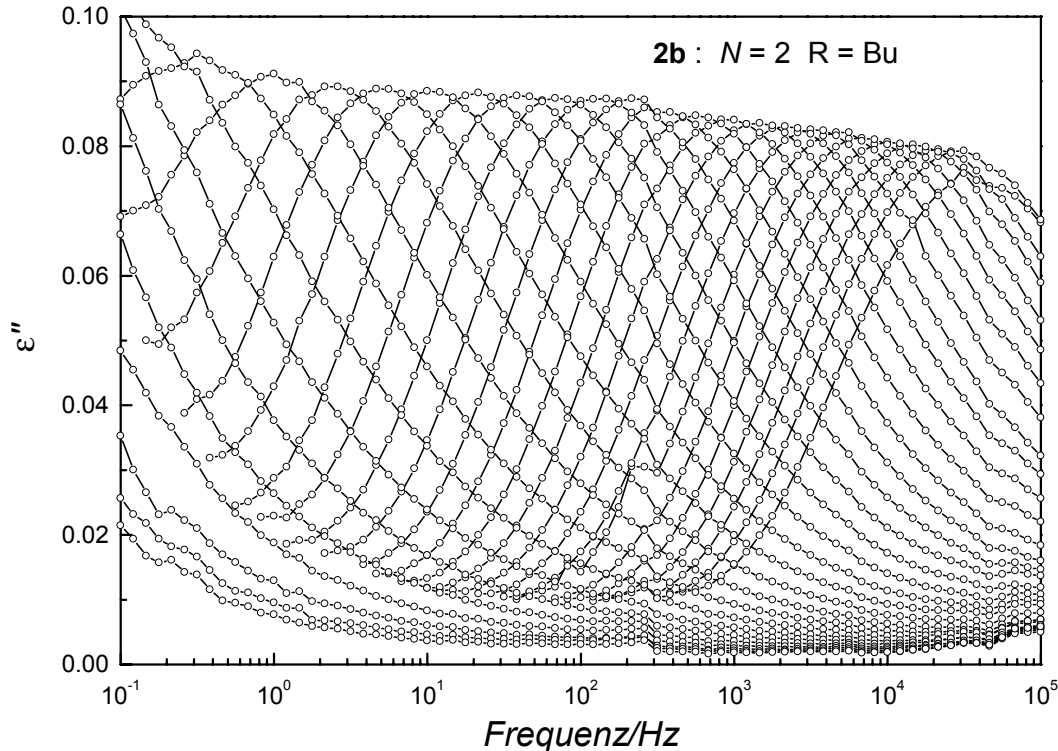
**Abb. 11.3:** Dielektrische Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  aufgetragen gegen die logarithmisch skalierte Frequenz, für eine PS-Matrix, dotiert mit der Verbindung **2a** ( $N = 2$ ,  $R = \text{Me}$ ) in einer Konzentration von 5 Gewichtsprozenten. Die Temperaturen gehen von 372 K bis 418 K in Schritten von 2 K.

Der Realteil  $\epsilon'(\omega)$  und der Verlust  $\epsilon''(\omega)$  der dielektrischen Funktion wurden für Frequenzen  $f = 2\pi\omega$  im Frequenzbereich  $10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 10^6 \text{ Hz}$  mit 12 Punkten pro Dekade gemessen. Dabei kam der Frequenzganganalysator Solartron SI 1260, in Verbindung mit dem Transimpedanzverstärker (Mestec, DM-1360) zum Einsatz.

Die dielektrischen Messungen erfolgten für eine Serie von Temperaturen  $360 \text{ K} \leq T \leq 420 \text{ K}$  in Schritten von 2 K, die Probentemperatur wurde dabei mit der in Kap 4.4.1 beschriebenen Stickstoffgasheizung geregelt.

Um die charakteristischen Retardationszeiten zu erhalten, wurden die Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  mit der empirischen Havriliak-Negami-Funktion [HAV 66] aus Kap 2.5.2 angepaßt.

Abb. 11.3 zeigt die temperaturabhängigen Verlustkurven für die Verbindung **2a** ( $N = 2$  und  $R = \text{CH}_3$ ). Die qualitativen Eigenschaften der Spektren sind stellvertretend für alle Methylsubstituierten ( $R = \text{CH}_3$ ) Oligomere.

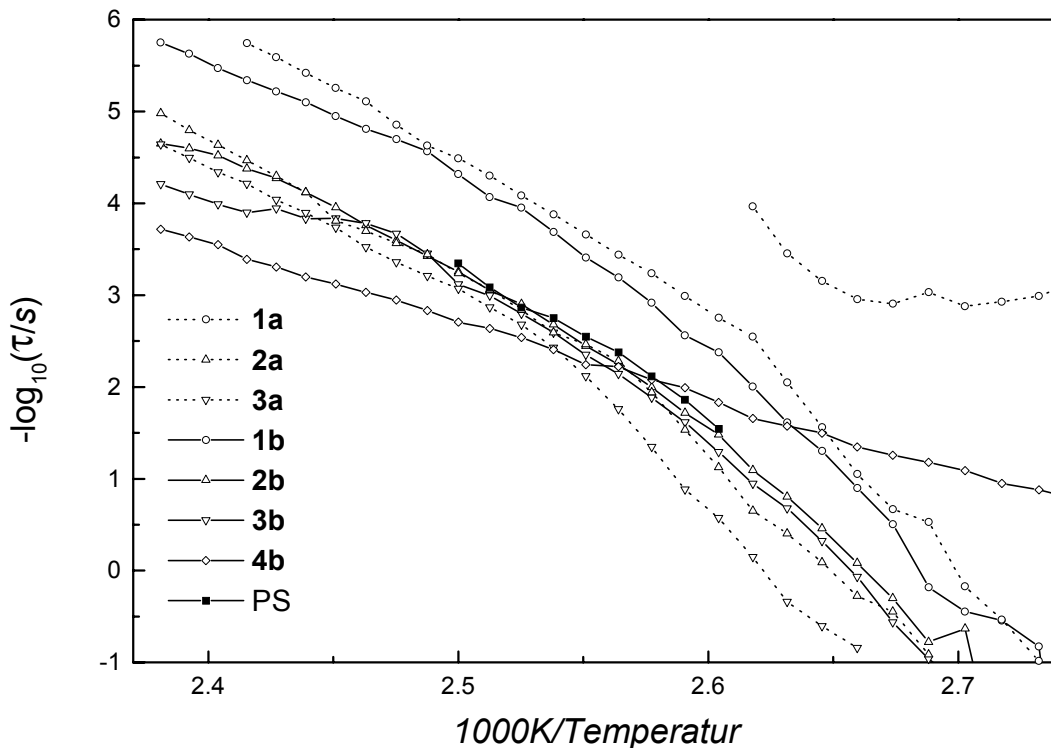


**Abb. 11.4:** Dielektrische Verlustspektren  $\epsilon''(\omega)$  aufgetragen gegen die logarithmisch skalierte Frequenz, für eine PS-Matrix, dotiert mit der Verbindung **2b** ( $N = 2$ ,  $R = \text{Bu}$ ) in einer Konzentration von 5 Gewichtsprozenten. Die Temperaturen gehen von 360 K bis 418 K in Schritten von 2 K.

Abb. 11.4 zeigt die analogen Daten für die Probe **2b** ( $N = 2$  und  $R = \text{C}_4\text{H}_9$ ), wieder stellvertretend für das qualitative Verhalten aller anderen Butylsubstituierten ( $R = \text{C}_4\text{H}_9$ ) Oligomere. Der herausragendste Unterschied beim Vergleich von Methyl- und Butylsubstituierten Verbindungen ist das Auftreten eines kleinen zweiten Prozesses für den Fall der Methylsubstituierten Substanzen (**1a**, **2a**, **3a**), der bei den Butylsubstituierten Verbindungen (**1b**, **2b**, **3b**) nicht vorhanden ist. Die unterschiedliche Tendenz in der Amplitude des dielektrischen Verlusts  $\epsilon''(\omega)$  mit der Temperatur ist eine Folge dieses zweiten Prozesses, der zu höheren Temperaturen in der Amplitude wächst, bis es schließlich so scheint, als ob er in den langsameren Hauptprozeß eintaucht.

Die charakteristischen Retardationszeiten sind in Abb. 11.5 graphisch dargestellt, wobei  $-\log_{10}(\tau/t)$  gegen  $1/T$  aufgetragen ist. Im Fall der Oligomer/PS Proben wird das vollständige dielektrische Signal durch die polaren Donor/Akzeptor (DA) Gruppen bestimmt, deren Dipolmoment das der Styrolsegmente bei weitem übersteigt. Deshalb spiegeln die erhalte-

nen Retardationszeiten der dotierten PS-Proben direkt die Zeitskalen der Orientierungsbe-  
wegung der Gastdipole wider.



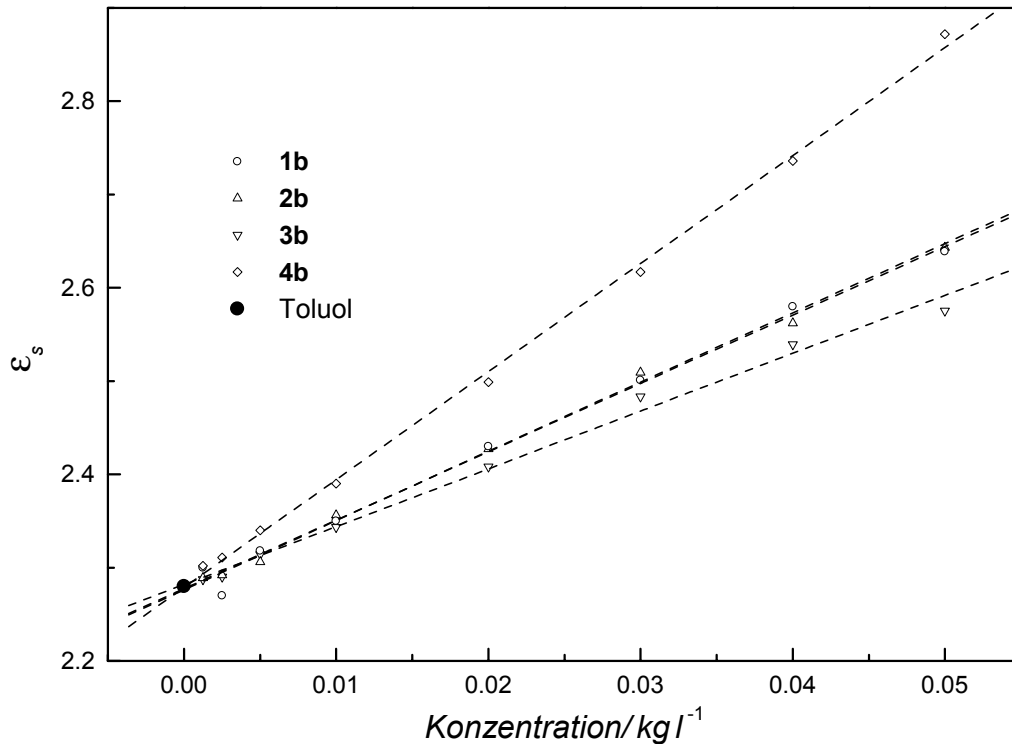
**Abb. 11.5:** Darstellung der charakteristischen Zeitskalen der dielektrischen Retardation,  $-\log_{10}(\tau)$  gegen  $1/T$ , für die verschiedenen Verbindungen in einer PS-Matrix, in einer Konzentration von 5 Gewichtsprozenten. Die Daten für das reine PS sind durch volle Quadrate dargestellt. Der annähernd horizontale Datensatz gehört zu dem Sekundärprozeß von **1a**. Die Daten von **4b** (offene Diamanten) zeigen ein Arrhenius-artiges Temperaturverhalten, während alle anderen Hauptprozesse eine VFT-artige Krümmung aufweisen.

Die vollen Symbole in Abb. 11.5 kennzeichnen die dielektrischen Retardationszeiten für das reine Polystyrol und somit die Segmentdynamik des PS-Matrixmaterials.

## 11.2 Bestimmung von Dipolmomenten

Die Dipolmomente der verschiedenen Verbindungen wurden durch Messung der (statischen) dielektrischen Konstante  $\epsilon$  bei  $T = 295 \text{ K}$ , in Toluol (spektroskopisch rein) gelöst, als Funktion des Gewichtsbruchs  $w_2 \leq 0.05$ , bestimmt. Die Lösung wurde zwischen zwei Messingplatten mit  $20 \text{ mm}$  Durchmesser und ca.  $50 \mu\text{m}$  Abstand gebracht und die Kapazität mit einem HP-4284A Impedanzanalysator bei einer Frequenz von  $f = 100 \text{ kHz}$  gemes-

sen. Die erhaltenen Daten  $\epsilon(w_2)$  sind linear in  $w_2$  und die Extrapolation  $w_2 \rightarrow 0$  liefert  $\epsilon = 2.340 \pm 0.001$ , in guter Übereinstimmung mit  $\epsilon_1 = 2.379$  [LID 95] für reines Toluol.



**Abb. 11.6:** Darstellung der statischen dielektrischen Konstante  $\epsilon_s$  in Abhängigkeit von der Konzentration in Toluollösung für die Butyl-substituierten Substanzen bei einer Temperatur von  $T = 295$  K.

Für ausreichend polare Moleküle, kann das effektive Dipolmoment mit Hilfe der Guggenheim-Approximation [Ria 92], (siehe Kap. 1.6)

$$\mu^2 = \frac{27\epsilon_0 kT M_2 v_1}{N_A (\epsilon_1 + 2)^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial w_2} - \frac{\partial n^2}{\partial w_2} \right), \quad (11.1)$$

erhalten werden. Diese Gleichung benötigt die Werte für den Molenbruch  $M$ , das Molekylvolumen  $v$  und den Gewichtsbruch  $w$ , wobei die Indizes 1 und 2 zu dem Toluollösungsmittel bzw. zu der zu untersuchenden gelösten Substanz gehören. Änderungen im Brechungsindex  $n$  wurden nicht berücksichtigt, d. h. es wurde die realistische Annahme  $\partial n^2 / \partial w_2 \approx 0$  gemacht.

Neben der Bestimmung der Dipolmomente in Toluollösung, wurde die Guggenheimgleichung auch auf die polaren Oligomere in der unpolaren PS-Matrix angewandt. Dazu wurden die  $\epsilon_s$  Werte der 5%igen Oligomer/PS Proben und der  $\epsilon_s$  Wert des reinen Polystyrols für eine Temperatur oberhalb von  $T_g$ , aus den dynamischen Messungen bestimmt.



Die aus den beiden Punkten  $w_2 = 0$  und  $w_2 = 0.05$  erhaltene Steigung  $\partial \epsilon^2 / \partial w_2$ , läßt sich analog zu den Toluoldaten in Gl. (11.1) einsetzen.

**Tabelle 1:** Dipolmomente  $\mu$  in Einheiten von Debye für die Serie der Verbindungen aus Abb. 11.1 in Toluol ( $\mu_{\text{Tol}}$ ) und in Polystyrol ( $\mu_{\text{PS}}$ ). Die Werte sind als Funktion der Anzahl  $N$  der Wiederholungseinheiten ( $2n$  Dipole pro  $n$  Einheiten im Fall des Polymers **4b**) und für zwei verschiedene Alkyl-Seitengruppen, Methyl ( $R = \text{Me}$ ) und Butyl ( $R = \text{Bu}$ ) angegeben. Die Werte für  $T_g$  gehören zu DSC-Kurven die mit einer Heizrate von 5 K/min für die mit 5% Oligomer dotierten PS Proben aufgenommen wurden.

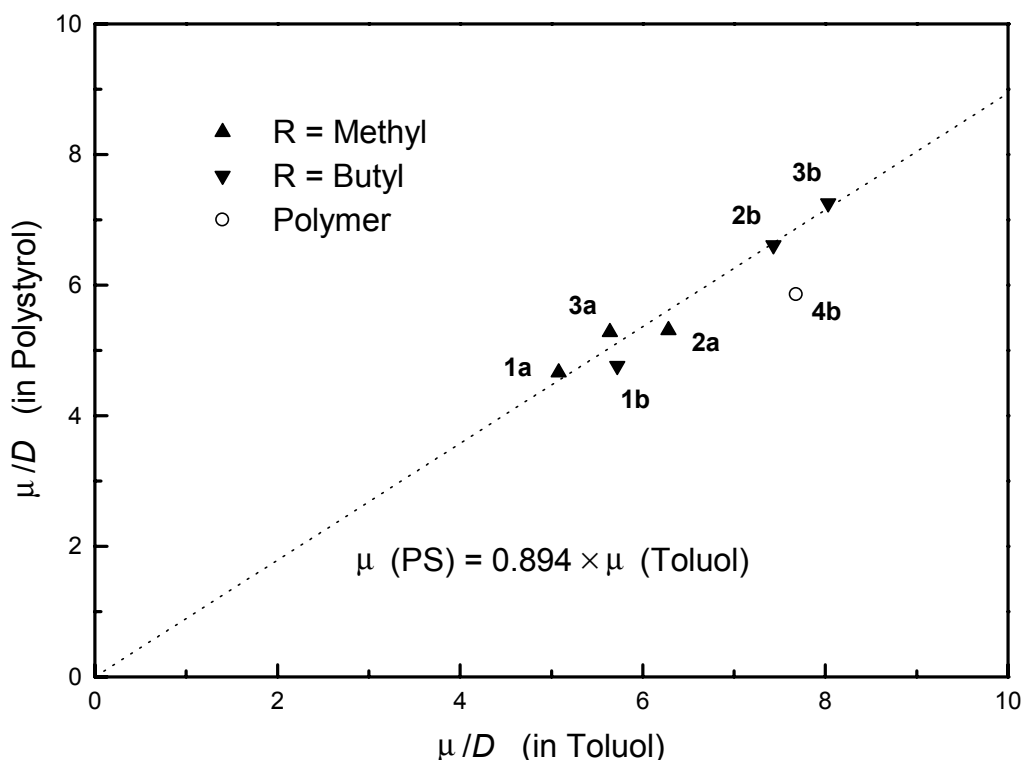
Verbindung	$N$	$R$	$\mu_{\text{Tol}}$	$\mu_{\text{Tol}}/\sqrt{N}$	$\mu_{\text{PS}}$	$\mu_{\text{PS}}/\sqrt{N}$	$T_g/\text{K}$
<b>1a</b>	1	Me	5.08	5.08	4.66	4.66	364.7
<b>2a</b>	2	Me	6.28	4.44	5.31	3.75	371.6
<b>3a</b>	3	Me	5.64	3.25	5.28	3.05	369.1
<b>1b</b>	1	Bu	5.72	5.72	4.76	4.76	365.2
<b>2b</b>	2	Bu	7.43	5.25	6.61	4.67	370.5
<b>3b</b>	3	Bu	8.03	4.64	7.25	4.19	367.3
<b>4b</b>	$2n$	Bu	7.68	5.43	5.86	4.14	375.5

## 11.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Dipolmomente pro Molekül der Oligomere **1a** - **3b** und die pro Wiederholungseinheit der Polymerverbindung **4b**, erreichen Werte zwischen 5 und 8  $D$ , wobei  $\mu \approx 5 D$  ein typischer Wert für Donor-Akzeptor-substituierte Stilbene ist. Die Steigung  $\partial \epsilon / \partial w_2$  für die Oligomere in Toluol sind konzentrationsunabhängig bis zu  $w_2 = 5\%$ , was bedeutet, daß Aggregationseffekte in diesem Bereich unerheblich sind. Der Beitrag der Endgruppen der Oligomere, Hexyloxy ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ ) oder Butoxycarbonyl ( $\text{COOC}_4\text{H}_9$ ), zum beobachteten Dipolmoment ist klein, denn die Gegenstücke zu den Verbindungen **1b**, **2b** und **3b** ohne Endgruppen [KLA 96] zeigen sehr ähnliche Werte für  $\mu$ , nämlich 6.12  $D$ , 7.10  $D$  und 7.91  $D$ .

Das erste Interesse zielt auf die relative Orientierung und die Freiheitsgrade der Bewegung des einzelnen Dipols (DA-Paar) im Oligomer, in Toluollösung. Es ist zu beobachten, siehe Tabelle 1, daß das molekulare Dipolmoment mit der Anzahl  $N$  der DA-Paare im Oligomer wächst. Dies weist darauf hin, daß der Zwischenraum zwischen benachbarten DA-

Einheiten genügt, um die Tendenz einer antiparallelen Dipolausrichtung zu unterdrücken, was zu sinkenden Werten von  $\mu(N)$  führen würde.



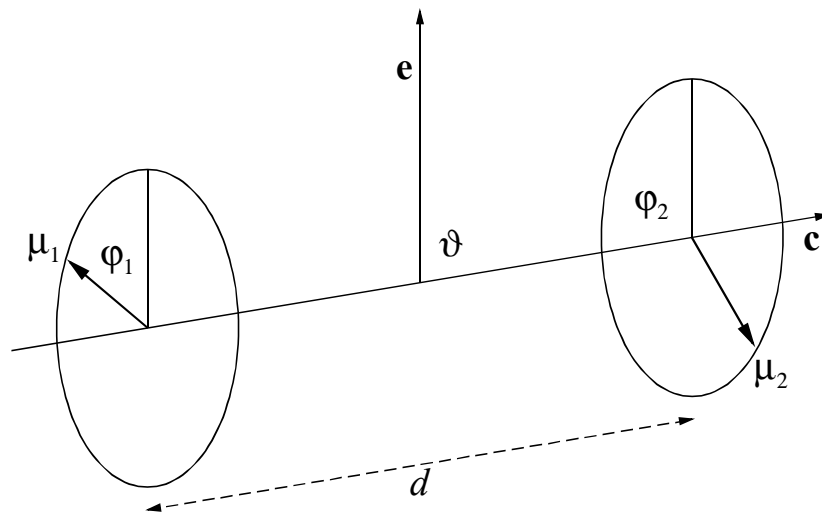
**Abb. 11.7:** Beziehung zwischen experimentell bestimmten molekularen Dipolmomenten  $\mu$  in Lösung ( $\mu_{Tol}$ ) und denen in der polymeren Matrix ( $\mu_{PS}$ ) für die vorliegenden Verbindungen. Eine lineare Regression der Form  $\mu_{PS} = a + b \cdot \mu_{Tol}$ , die vollen Symbole betreffend, liefert  $a = -0.06$  und  $b = 0.896$  mit einem Korrelationskoeffizienten  $R = 0.974$ . Die lineare Anpassung ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Eine grobe Kontrolle der Daten in Tabelle 1 zeigt außerdem, daß die Proportionalität  $\mu \sim N$  nicht zutrifft. Solch ein konstantes Verhältnis  $\mu/N$ , bezeichnend für die Additivität der Dipolmomente pro Wiederholungseinheit, kann nur im Falle einer strikten parallelen Ausrichtung der Dipole in einem Molekül und in Abwesenheit gemeinsamer Freiheitsgrade erwartet werden. Diese Situation sollte nicht vorliegen, denn die Potentialschwellen für eine Rotationsbewegung sind deutlich kleiner als  $kT$ .

Eine weitere Annäherung an das Verständnis von  $\mu(N)$ , ist die Annahme daß die DA-Paare völlig unabhängig bezüglich ihrer Orientierung sind. Unter dieser Voraussetzung ist eine Änderung in  $N$  äquivalent zu einer Änderung in der Dipolkonzentration und führt zu einer Abhängigkeit  $\mu^2 \sim N$  oder äquivalent dazu, zu einem konstanten Term  $\mu/\sqrt{N}$ . Experimentelle Werte für  $\mu/\sqrt{N}$  sind in Tabelle 1 aufgelistet, dabei ist eine fallende Tendenz für stei-

gende  $N$  zu erkennen, denn  $\mu$  steigt nur um den mittleren Faktor 1.3, während sich  $N$  von 1 nach 3 ändert.

Eine realistischere Berechnung muß die Tatsache berücksichtigen, daß der Orientierungsfreiheitsgrad von zwei oder drei DA-Einheiten auf die Rotation um die gemeinsame Moleküllängsachse beschränkt ist und daß gegenseitige Dipolwechselwirkungen eine Rolle spielen können. Um die gemessenen Dipolmomente durch ein einfaches Modell für die Rotationsbewegung beschreiben zu können, wurde die folgende Berechnung durchgeführt. Das Molekül wird durch seine Längsachse beschrieben, auf der die passende Anzahl  $N$  von Dipolen, mit Moment  $\mu_i$  und einem festen Abstand  $d$  zwischen benachbarten Dipolen angeordnet sind. Die Dipole sind auf Richtungen senkrecht zur Längsachse des Moleküls beschränkt. Eine schematische Darstellung dieses Modells für  $N = 2$  ist in Abb. 11.8 gezeigt.



**Abb. 11.8:** Schematisches Modell miteinander verbundener Dipole ( $N = 2$ , Dimer) das bei der Berechnung der effektiven Dipolmomente verwendet wird.

Die Winkel der freien Rotation der zwei Dipole sind  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$ . Die starre Verbindungsachse  $\mathbf{c}$  hat den Winkel  $\vartheta$  relativ zur Richtung  $\mathbf{e}$  des elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$ . Die Projektion der beiden Dipole auf die Richtung des elektrischen Feldes ist damit gegeben durch  $\cos\theta_i = \cos\varphi_i \sin\vartheta$  ( $i = 1,2$ ). Die totale Wechselwirkungsenergie  $W$  ist gegeben durch  $W = W_1 + W_2 + W_{12}$  mit  $W_i = -\mu_i E f \cos\theta_i \sin\vartheta$  ( $i = 1,2$ ), was die Wechselwirkung des einzelnen Dipols mit dem lokalen Feld  $E \cdot f$  angibt, wobei  $f$  der Onsager'sche Reaktionsfeldfaktor [BOE 73] aus Kap. 1.4 ist. Die verbleibende gegenseitige Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen mit dem Abstand  $d$  ist

$$W_{12} = \frac{\mu_1 \mu_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1)}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d^3} \quad (11.2)$$

Zu beachten ist, daß eine strikte senkrechte Ausrichtung der Dipole bezüglich  $c$  angenommen wird, weshalb der zweite Term der Dipol-Dipol Wechselwirkung verschwindet.

Mit diesen Definitionen können die folgenden Ordnungsparameter berechnet werden: Der Mittelwert der Projektion  $\langle \cos \theta_i \rangle$  der zwei Dipole bezüglich  $e$ ,

$$\langle \cos \theta_i \rangle = \frac{\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \cos \theta_i e^{-W/kT}}{\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 e^{-W/kT}}, \quad (11.3)$$

$i = 1, 2$

und der dipolare Ordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \vartheta \rangle - 1)$  der Verbindungsachse, welcher ein Maß für die vom elektrischen Feld induzierte Verzerrung der ansonsten isotropen Orientierungsverteilung von  $c$  ist,

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1) e^{-W/kT}}{\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 e^{-W/kT}}. \quad (11.4)$$

Zur Berechnung der Mittelwerte der Projektionen wird der Boltzmann-Faktor bis zur zweiten Ordnung entwickelt,

$$e^{-W/kT} \cong 1 - \frac{W}{kT} + \frac{1}{2} \left( \frac{W}{kT} \right)^2. \quad (11.5)$$

Während meistens nur die Entwicklung erster Ordnung verwendet wird um die polare Ordnung in konventionellem gepoltem polymeren Material abzuschätzen, geschieht die Einbeziehung der Dipol-Dipol Kopplung in die Mittelwerte nur durch die Berücksichtigung der zweiten und höherer Ordnungen. Letzten Endes ist das effektive Dipolmoment in dielektrischen Experimenten definiert durch

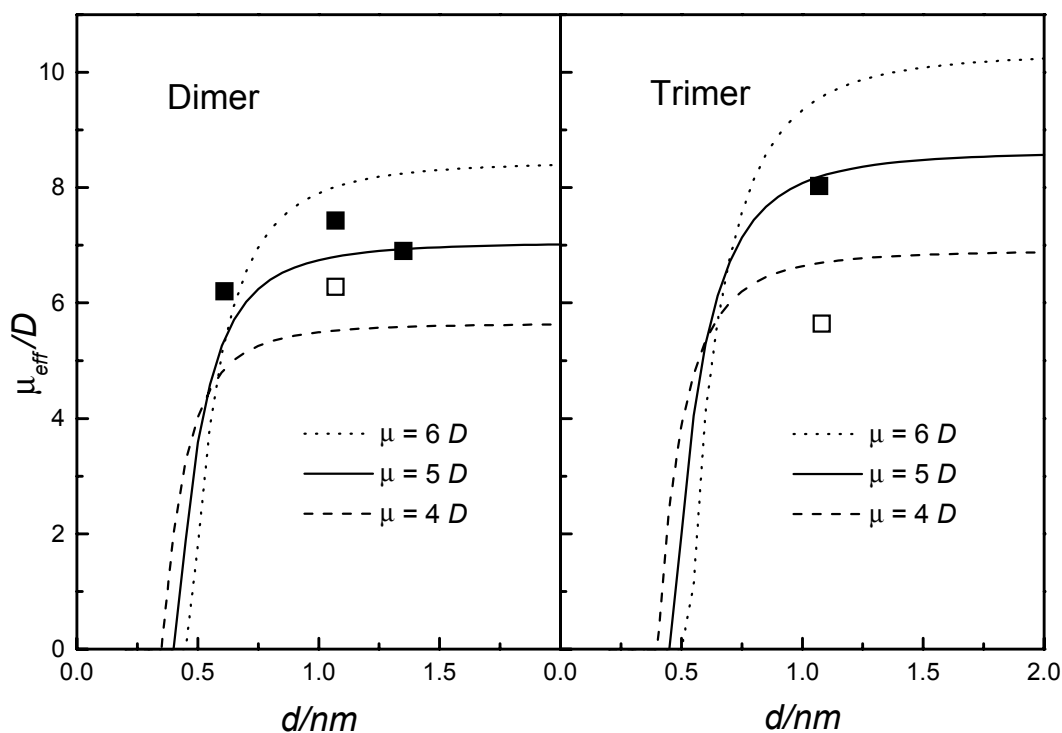
$$\mu_1 \langle \cos \theta_1 \rangle + \mu_2 \langle \cos \theta_2 \rangle = \mu \langle \cos \theta \rangle = \mu \frac{\mu E f}{3kT}, \quad (11.6)$$

was auf der Näherung erster Ordnung des effektiven Projektionsterms  $\langle \cos \theta \rangle = \mu E f / 3kT$  basiert, der linear im elektrischen Feld  $E$  ist.

Weil die Komponente des effektiven Dipolmoments senkrecht zur Molekülachse am Anfang nicht bekannt ist, wurden die Berechnungen für verschiedene Werte von  $\mu_1 = \mu_2$  durchgeführt. Im Folgenden beziehen sich die Bezeichnungen Monomer ( $N = 1$ ), Dimer ( $N$

= 2) und Trimer ( $N = 3$ ) auf die Anzahl  $N$  der Dipole pro Molekül, ohne Rücksicht auf die tatsächliche chemische Struktur. Für das Trimer wurden alle drei Dipol-Dipol Wechselwirkungsterme berücksichtigt und die Boltzmann-Faktoren wurden wieder bis zur zweiten Ordnung entwickelt.

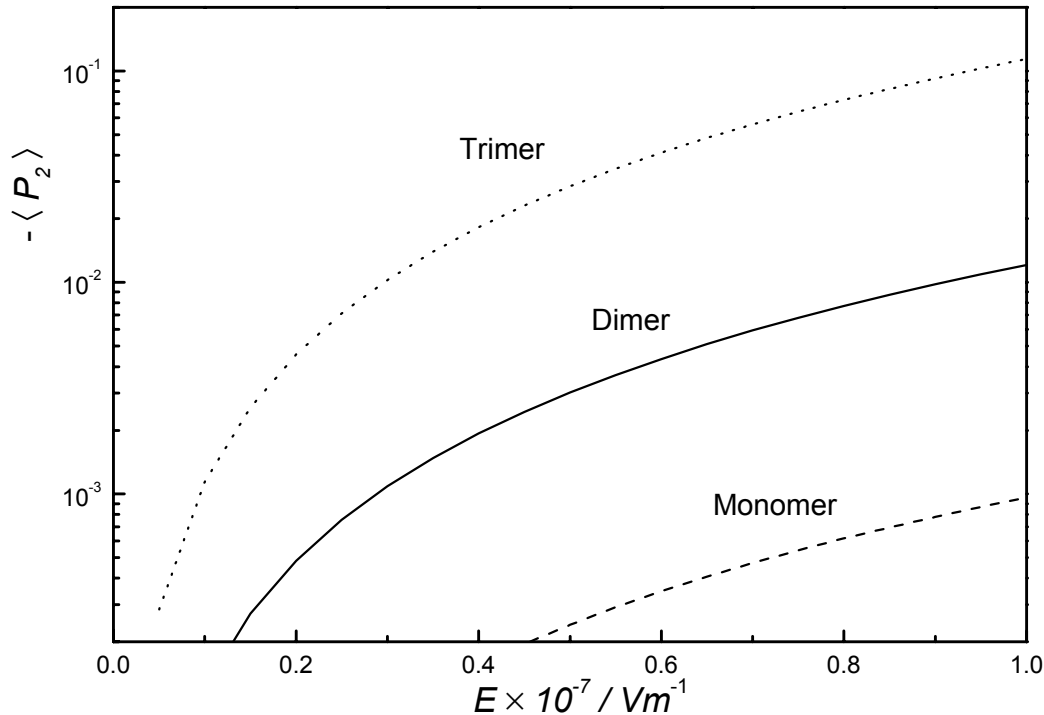
Die durch numerische Integration von Gl. (11.3) und Gl. (11.4) erhaltenen Ergebnisse (verwendet wurde das Programm Mathematika, die Berechnungen wurden von D. Neher durchgeführt) sind in Abb. 11.9 zusammengefasst.



**Abb. 11.9:** Effektives Dipolmoment  $\mu_{\text{eff}}$  im low-field limit als Funktion des Abstands  $d$  entlang der Verbindungsachse für das Dimer ( $N=2$ ) und Trimer ( $N=3$ ), wie es aus der numerischen Integration von Gl. (11.3) erhalten wurde. Die Ergebnisse sind für Dipolmomentwerte  $\mu = 4 D$ ,  $5 D$  und  $6 D$  dargestellt. Die Symbole repräsentieren experimentelle  $\mu_{\text{eff}}$  Ergebnisse für die Verbindungen mit  $R = Bu$  (volle Symbole) und  $R = Me$  (offene Symbole).

Mit Hilfe von AM1-Berechnungen [STE 89] wurden die Dipol-Dipol Abstände für die Biphenylen Abstandsmoleküle in den Verbindungen **1a** bis **3b** zu  $d = 1.07 \text{ nm}$  bestimmt. Ebenso sind die Daten für Dimere mit  $R = Bu$  und einem Phenyl-Abstandsmolekül ( $d = 0.61 \text{ nm}$ ) bzw. einem Tolan-Abstandsmolekül ( $d = 1.35 \text{ nm}$ ) gezeigt [FOR 99]. Nach den Berechnungen bestimmt sich das effektive Dipolmoment für Abstände kleiner als ca.  $1 \text{ nm}$ , entsprechend der Dipol-Dipol Kopplung und behält danach den Wert  $N^{1/2} \cdot \mu_i$ . Der Vergleich zwischen den berechneten  $\mu(d)$  Werten und den experimentellen Daten für die Dimere und Trimere zeigt eine befriedigende Übereinstimmung für die Butyl-substituierten Verbindun-

gen wenn ein Dipolmoment pro Wiederholungseinheit von ca. 5 D angenommen wird. Für R = Me stimmen die Ergebnisse weniger überein und die Trimere zeigen relativ zum Dimer ein kleineres  $\mu$ . Zu beachten ist, daß die Berechnung auf einer freien Rotierbarkeit der Dipole um die Verbindungsachse beruht und eine signifikante Komponente des Dipolmoments parallel zur Verbindungsachse nicht zugelassen ist.



**Abb. 11.10:** Berechneter dipolarer Ordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle$ , wie er aus Gl. (11.4) als Funktion des elektrischen Feldes  $E$  für das Monomer ( $N = 1$ ), Dimer ( $N = 2$ ) und Trimer ( $N = 3$ ) erhalten wurde. Dabei wurde ein Dipolmoment von  $\mu_i = 5$  D pro Wiederholungseinheit und ein Abstand von  $d = 1.07$  nm angenommen.

Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Dipolmomenten weist darauf hin, daß das vorgestellte Modell einer Serie von äquidistanten Dipolen die relativ frei in einer Ebene senkrecht zur Moleküllängsachse rotieren können, geeignet ist um das Orientierungsverhalten der Oligomere in einem externen Feld zu beschreiben.

Obwohl die effektiven Dipolmomente für Dimer und Trimer für  $d \leq 1$  nm ähnlich sind, gibt es einen großen Unterschied im dipolaren Ordnungsparameter  $\langle P_2 \rangle$ , der in Abb. 11.10 für das Monomer, Dimer und Trimer als Funktion des elektrischen Feldes  $E$  dargestellt ist. Das hinzufügen eines weiteren Dipols zu Kette erhöht  $\langle P_2 \rangle$  um fast eine Größenordnung.

Unter Berücksichtigung der Dipolrelaxation können zwei Schlußfolgerungen gezogen werden. Für eine feste Orientierung der molekularen Achse  $c$  ist der Dipol-Dipol Abstand in den Oligomeren ausreichend groß, so daß ihre elektrostatische Kopplung unerheblich

bleibt. Folglich sind keine Anzeichen einer bevorzugten antiparallelen Orientierung zu beobachten.

Die Dipole in einem Molekül können jedoch wegen der durch die starre Verbindung auferlegten Hemmung nicht unabhängig relaxieren. Deshalb ist die Ausdehnung der relaxierenden dipolaren Bereiche für ein System sterisch verbundener Dipole (Dimer oder Trimer) größer, weil die Rotationsbewegung der Molekülachse  $\mathbf{c}$  beteiligt ist. In Anwesenheit eines externen elektrischen Feldes ist die Abweichung von der isotropen Verteilung der Verbindungssachse  $\mathbf{c}$ , für das Dimer und Trimer im Gleichgewichtszustand beträchtlich. Im Gegensatz zu kleinen, getrennten Farbstoffmolekülen erfordert die Relaxation einer polaren Ordnung wie die der Oligomere, eine Rotation eines größeren Bereiches, was zu einer ausgeprägteren Kopplung der polaren Ordnung an die Segmentbewegung der Matrix führt. Die stärkere Kopplung der Chromophordynamik an die Matrix führt zu einer beständigeren Dipolorientierung unterhalb von  $T_g$  und damit zu einer höheren zeitlichen Stabilität der polaren Ordnung im Material.

Zwischen den Dipolmomenten der Oligomere in Toluol und in PS gibt es einen systematischen Zusammenhang. In Abb. 11.7 sind die Daten aus Tabelle 1 graphisch dargestellt, wobei  $\mu_{PS}$  gegen  $\mu_{Tol}$  aufgetragen wurde. Eine lineare Regression der Form  $\mu_{PS} = c \cdot \mu_{Tol}$  liefert  $c = 0.894$ . Deshalb sind die Dipolmomente in der hochviskosen PS-Matrix praktisch identisch mit denen, die aus der flüssigen Lösung erhalten wurden, unabhängig von der Anzahl  $N$  der DA-Einheiten und der Alkyl-Seitengruppen R, Methyl oder Butyl. Daraus ist zu schließen, daß die mittleren molekularen Konformationen und Konfigurationen der untersuchten Verbindungen in der polymeren Matrix nicht wesentlich anders sind, als im Fall der Lösung. Besonders die Freiheitsgrade der gemeinsamen Rotation der DA-Einheiten scheinen durch die PS-Matrix nicht eingeschränkt zu sein. Deshalb reduziert sich der Effekt der viskosen PS-Matrix darauf, die Zeitskala der Orientierungsdynamik zu bestimmen, worauf im Folgenden eingegangen werden soll.

Polystyrol ist ein amorphes Polymer mit einer kalorimetrischen Glasübergangstemperatur nahe  $T_{g,cal} = 373 \text{ K}$  und einem niedrigen dielektrischen Verlust, da im reinen Material keine starken Dipole vorhanden sind [MCC 91]. Zur Untersuchung der Dynamik polarer Gastmoleküle niedriger Konzentration, hat die geringe dielektrische Retardationsstärke von PS den Vorteil, daß die Signale der dotierten Probe eindeutig mit der Orientierung der Chromophore in Verbindung stehen, wohingegen die Beiträge der Matrix wesentlich kleiner sind. Das Dipolmoment eines PS-Segments ist jedoch ausreichend, die dielektrische Retardation zu messen, um die Zeitskala der Segmentbewegung als Funktion der Temperatur für die reine Polymerprobe zu bestimmen. Die Ergebnisse für die Dynamik des reinen Matrixmaterials sind in Abb. 11.5 als volle Quadrate dargestellt, wobei  $\tau$  logarithmisch gegen  $1/T$  aufgetragen ist. Diese experimentellen Befunde sind verträglich mit dem typischen

Williams-Landel-Ferry (WLF) oder äquivalent Vogel-Fulcher-Tammann [VOG 21], [FUL 23] (VFT) Verhalten der Strukturrelaxation in amorphen Materialien (Kap 3.2).

Das Relaxationsverhalten der im Polymer eingebetteten Gastmoleküle ist ein komplizierteres Thema. Die kleinen Moleküle können als Plastifizierer wirken und dadurch den Wert von  $T_g$  der Probe absenken. In der dielektrischen Spektroskopie kann der Glasübergang durch die Bedingung  $\tau_g = \tau(T_g) = 100$  s grob festgelegt werden, was gewöhnlich Werte liefert, die vergleichbar mit den kalorimetrischen  $T_{g,cal}$  sind, die aus DSC Experimenten erhalten werden. Die aus Abb. 11.5 abgeschätzten dynamischen  $T_g$  Werte sind abhängig vom Oligomermolekül, aber entsprechen nicht völlig den zugehörigen  $T_{g,cal}$  Werten, die für eine Serie von Oligomer/PS Proben bestimmt wurden. Besonders die relativ entfernten Positionen der Kurven von Abb. 11.5 die zu den Monomeren **1a** und **1b** gehören, haben keine entsprechende niedrigen Werte für  $T_{g,cal}$ . Das Maß, mit dem ein Gastmolekül dynamisch an die Segmentbewegung des umgebenden Polymers gekoppelt ist, wird gegeben durch die Dimension der Gast- relativ zu dem der Wirtsbestandteile. Eine systematische Untersuchung der Kopplung der Rotationsdynamik in Gast/Wirt Systemen hat gezeigt, daß kleine Gäste dazu neigen zu entkoppeln und deswegen schneller relaxieren als das reine Material, wohingegen zunehmend ähnliche Zeitskalen für größere Gastmoleküle beobachtet werden [INO 95]. Die Zeitskalen der Orientierung für die Verbindungen **1a** bis **3b** folgen diesem systematischen Trend, wie in Abb. 11.5 zu sehen ist. Die beiden Monomere, **1a** und **1b**, zeigen Orientierungsretardationszeiten die ungefähr um den Faktor 10 schneller sind, verglichen mit dem Verhalten der reinen PS-Matrix. Dies ist ein Kennzeichen von dynamischer Entkopplung, welche im ganzen experimentellen Temperaturbereich beobachtet wurde. Die größeren Dimere, **2a** und **2b**, zeigen Retardationszeiten, die nahe bei den Werten der Matrix liegen und die Trimere, **3a** und **3b**, sind wieder etwas langsamer. In Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen die aus den Dipolmomentuntersuchungen erhalten wurden, läßt sich sagen, daß Oligomere mit mehr als einem Dipol nicht in der Lage sind die dipolare Ausrichtung durch unabhängige Rotation der Wiederholungseinheiten aufzuheben. Statt dessen erfordern die Dimere und Trimere die gemeinsame Bewegung von 2 oder 3 elektrostatisch gekoppelten Dipolen und die Rotation der Moleküllängsachse, um die polare Ordnung zu zerstören. Folglich übersteigt das benötigte lokale freie Volumen für solch eine Bewegung jenes deutlich, welches an der Reorientierung isolierter monomerer Einheiten beteiligt ist, die die einzigen Verbindungen darstellen, deren zugehörige Retardationszeitskalen schneller sind als die Strukturrelaxation von PS.

Ein ungewöhnliches dynamisches Verhalten zeigt das polymere Gastmaterial **4b**. Seine Temperaturabhängigkeit  $\tau(T)$  besitzt keine VFT-artige Krümmung im Aktivierungsdiagramm Abb. 11.5. Statt dessen ändert sich die dielektrische Retardationszeit schwächer mit  $T$  und  $\tau(T)$  läßt sich gut mit einem Arrhenius-Gesetz (Kap 3.1) annähern, wenn auch mit einem leichten Knick an der Stelle wo die Kurve die  $\tau(T)$  Daten von reinem PS schneidet.



Eine mögliche Erklärung dieser ausgeprägten Entkopplung von der Matrixdynamik ist eine stärker gefaltete Struktur, in welcher viele der Gastwiederholungseinheiten keinen direkten Kontakt mit der PS Umgebung haben.

Der Effekt der Alkyl-Substituenten, Methyl im Vergleich zu Butyl ist zweifach. Die Methyl-substituierten Stilben-Einheiten (**1a**, **2a**, **3a**) zeigen einen zweiten Relaxationsprozeß, dessen Signatur in Abb. 11.3 ein zusätzliches Verlustmaximum bei ca.  $f = 10^3 \text{ Hz}$  ist, der bei den entsprechenden Butyl-Verbindungen nicht beobachtet wird. Solche sekundäre Prozesse in der dielektrischen Spektroskopie sind gewöhnlich mit lokalen Librationsbewegungen der Dipole verbunden, die auch im Glaszustand des Materials andauern [MCC 91]. Die größeren Butyl-Gruppen scheinen diese übriggebliebene molekulare Bewegung aufgrund höherer sterischer Anforderungen zu behindern. Zum zweiten sind die effektiven Dipolmomente der Butyl-substituierten Verbindungen systematisch höher als die für die Methyl-Gegenstücke gefundenen, obwohl das Dipolmoment der Stilben-Einheit nicht bedeutsam beeinflußt werden sollte.

## 11.4 Schlußfolgerungen

Untersucht wurde das Orientierungsverhalten von einer Serie neuer Oligophenylvinylene, welche eine Reihe von hyperpolarisierbarer und dipolarer Donor-Akzeptor-Paare tragen, die entwickelt wurden, um eine freie Rotation der Dipolorientierung in einer Ebene senkrecht zu der Moleküllängsachse zu ermöglichen. Die in Toluol und Polystyrol gemessenen effektiven Dipolmomente führen zu dem Schluß, daß es mit diesen Oligomeren möglich ist, die Konzentration der hyperpolarisierbaren Chromophore zu erhöhen, ohne die erreichbare polare Ordnung zu verschlechtern. Für die vorliegenden Moleküle mit Biphenyl-Abstandshaltern zwischen den DA-Paaren mit einem Dipolabstand von  $d \approx 1.07 \text{ nm}$  ergibt sich eine gute Ausgewogenheit zwischen einer hohen Chromophordichte (kleines  $d$ ) und vernachlässigbaren elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Dipolen. Beide Eigenschaften sind vielversprechend bezüglich einem hohen Grad an polarer Ordnung, der für die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) benötigt wird. Die experimentellen Dipolmomente stimmen mit den berechneten Werten überein. Die elektrostatische Berechnung beruht auf einer kettenartigen Anordnung äquidistanter Dipole mit  $\mu = 5 \text{ D}$ , die in der Ebene senkrecht zur Verbindungsachse frei drehbar sind. Für die Oligomere wird die Dipol-Dipol Wechselwirkung innerhalb eines Moleküls durch den sterischen Zwang der gemeinsamen Molekülachse bestimmt, so daß für  $N \geq 2$  die Reorientierung größerer Einheiten beteiligt ist, relativ zum Fall des Monomers. Für die Verbindungen mit zwei und drei DA-Paaren wird entsprechend beobachtet, daß die zeitliche Beständigkeit der polaren Ordnung in den Oligomer/Polystyrolproben nur durch die strukturelle Retardationszeit der polymeren Matrix begrenzt ist. Die kleineren Moleküle reorientieren um

einen Faktor von  $\approx 10$  schneller als die Polystyrolsegmente. Es wurde außerdem beobachtet, daß die an das Chromophor gebundenen Butyl-Seitengruppen die Librationsbewegung der Dipole relativ zu den Methyl-substituierten Systemen verringert.

# Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden lokale dielektrische Prozesse in glasbildenden Materialien untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf dielektrischen  $\beta$ -Prozessen in den niedermolekularen Glasbildnern 1-Propanol, D-Sorbitol, ortho-Terphenyl und Salol, die nicht von intramolekularen Freiheitsgraden herrühren. In diesem Zusammenhang wurde auch die lokale dielektrischen Retardation einer Serie neuartiger hyperpolarisierbarer Oligomere in einer polymeren Matrix untersucht. Neben den lokalen Relaxationen liefert der Ladungstransport einen wichtigen Beitrag zur Dynamik im Glaszustand. Als Modellsubstanz für die Untersuchung der nichtexponentiellen Leitfähigkeit in einem Ionenleiter wurde CKN gewählt. Neben den frequenzabhängigen dielektrischen Messungen kam die gerade für Untersuchungen der Leitfähigkeit prädestinierte Feldrelaxationsspektroskopie [WAG 95, WAG 97a] zum Einsatz. Dazu wurde das in [WAG 95] aufgebaute Meßsystem zur Bestimmung der Modulfunktion  $M(t)$  in der Zeitdomäne kontinuierlich weiterentwickelt.

Obwohl in der dielektrischen Spektroskopie generell von Relaxation gesprochen wird, ist diese Bezeichnung nur für die Modulfunktionen  $M^*(\omega)$  bzw.  $M(t)$  korrekt, während die dielektrischen Funktionen  $\epsilon^*(\omega)$  in der Frequenzdomäne und  $\epsilon(t)$  in der Zeitdomäne der Retardation zugerechnet werden müssen [RIC 95]. Um diesem Umstand gerecht zu werden, wurden im Rahmen der theoretischen Konzepte in dieser Arbeit die Begriffe Relaxation und Retardation parallel eingeführt und die Zusammenhänge theoretisch ausgearbeitet. Ausgehend von der Theorie der linearen Antwort läßt sich die Relaxationsfunktion aus der Antwort auf eine Störung durch eine verallgemeinerte Deformation ermitteln, während die Retardationsfunktion aus der Antwort auf eine verallgemeinerte Kraft gewonnen werden kann. Daraus folgt unmittelbar die Klassifikation der verschiedenen dielektrischen Meßmethoden. Meßapparaturen, bei denen das elektrische Feld vorgegeben wird, detektieren die Retardationsfunktion, während bei der Relaxationsspektroskopie die dielektrische Verschiebung vorgegeben wird.

Da alle dielektrischen Meßmethoden dieselben Materialeigenschaften untersuchen, haben sie theoretisch den gleichen Informationsgehalt. Welche Methode eingesetzt werden sollte, ergibt sich aus den spezifischen Vorteilen für das jeweilige Experiment. Um die theoretische Äquivalenz der Feldrelaxationsspektroskopie mit der herkömmlichen dielektrischen Spektroskopie experimentell zu verifizieren, wurden die dielektrischen Eigenschaften der niedermolekularen Substanz KDE sowohl mit der Retardationsfunktion  $\epsilon^*(\omega)$  als auch mit der Relaxationsfunktion  $M(t)$  untersucht. Ein Vergleich der Meßergebnisse zeigt, daß die Messung des dielektrischen Moduls  $M(t)$  in der Zeitdomäne die gleiche Information liefert

wie die konventionelle dielektrische Funktion  $\varepsilon^*(\omega)$ . Die Relaxationsfunktion  $M(t)$  fällt jedoch für polare Substanzen schneller ab als die Retardationsfunktion  $\varepsilon(t)$ , so daß die Modulfunktion besonders für die Untersuchung sehr langsamer dielektrischer Prozesse geeignet ist. Neben der Bestätigung der theoretischen Beziehungen zwischen Relaxation und Retardation durch die Meßergebnisse, läßt sich mittels einer numerischen Transformation einer gemessenen dielektrischen Relaxationsfunktion  $M(t)$  in eine Retardationsfunktion  $\varepsilon^*(\omega)$  eine hervorragende Übereinstimmung mit der in der Frequenzdomäne gemessenen  $\varepsilon^*(\omega)$ -Kurve erhalten.

Da sich die Moduldarstellung besonders gut zur Analyse von Leitfähigkeitsdaten eignet [MAC 72], wurde für den Ionenleiter CKN der dielektrische Modul  $M(t)$  durch Bestimmung der dielektrischen Feldrelaxation  $E(t)$  im Material unter der Bedingung einer konstanten dielektrischen Verschiebung  $D_0$  gemessen. Die Meßmethode ermöglichte es, die Substanz CKN im Glaszustand im Zeitbereich  $7 \cdot 10^{-3} \leq t \leq 3 \cdot 10^5$  s zu untersuchen. In diesem Bereich variiert die Gleichstromleitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-9}$  bis  $3 \cdot 10^{-15}$  S/m gemäß einem Arrhenius-Verhalten. Es wurde gezeigt, daß statt der Leitfähigkeit  $\sigma(t)$  der zeitabhängige Widerstand  $\rho(t)$  eine geeignete Größe zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit experimenteller Moduldaten in der Zeitdomäne darstellt. Ein großer Vorteil der dielektrischen Relaxation gegenüber der Retardationsspektroskopie ergibt sich im Hinblick auf diese Datenanalyse daraus, daß auch eine signifikante Elektrodenpolarisation die Ergebnisse nicht wesentlich beeinträchtigt.

Die Tatsache, daß aufgrund des unterschiedlichen Temperaturverhaltens von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozeß sich letzterer bei tiefen Temperaturen und somit bei langen Zeiten besonders gut beobachten läßt, prädestiniert die Methode der Feldrelaxation in der Zeitdomäne  $M(t)$  auch für die Untersuchung der lokalen  $\beta$ -Relaxation. Ein weiterer Vorteil der Relaxation besteht darin, daß die schnelleren Beiträge, die für lokale Prozesse typisch sind, im Vergleich mit der Retardation deutlich an relativer Amplitude gewinnen. Die Mehrprozeßstruktur von 1-Propanol [HAN 97b, KUD 97] macht diese Substanz zu einem interessanten Kandidaten, die theoretischen Zusammenhänge zwischen Relaxation und Retardation bzw. Frequenz- und Zeitdomäne experimentell zu bestätigen. Der in der  $\varepsilon^*(\omega)$ -Messung Debye-förmige Prozeß führt zu einem rein exponentiellen Anteil in der  $M(t)$ -Funktion. Für den asymmetrisch verbreiterten zweiten Prozeß stimmt der, aus den Retardationsdaten in der Frequenzdomäne näherungsweise bestimmte Wert von  $\beta_{KWW} = 0.53$  bei  $T_g$  gut mit dem, aus den Relaxationsmessungen in der Zeitdomäne erhaltenen Wert von  $\beta_{KWW} \approx 0.5$  überein. Der symmetrische  $\beta$ -Prozeß zeigt für beide Meßmethoden eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit.

Als besonders geeignetes Material zur Untersuchung der  $\beta$ -Relaxation erwies sich die Substanz D-Sorbitol. Die große Gesamtintensität dieses polaren Materials, als auch der ungewöhnlich hohe relative Anteil des  $\beta$ -Verlusts, erlaubte die Anwendung verschiedener dielektrischer Untersuchungsmethoden. Die Ergebnisse der Feldrelaxationsmessungen in der Zeitdomäne liefern auch für den Tieftemperaturbereich das typische Verhalten eines  $\beta$ -Prozesses mit einer Arrhenius-artigen  $\beta$ -Relaxationszeit und der Abnahme der Relaxationsstärke  $\Delta M_\beta$  mit der Temperatur. Mit der  $M(t)$ -Meßmethode war es möglich,  $\tau_\beta$  bis  $10^6$  s zu bestimmen. Mit Retardationsmessungen in der Frequenzdomäne bis 1 GHz konnte der  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Bereich, wo die Extrapolation des  $\beta$ -Prozesses mit der  $\alpha$ -Spur bei der Grenztemperatur  $T_\beta$  zusammentrifft, vollständig erfaßt werden. Die qualitative Änderung der Temperaturabhängigkeit  $\tau_{max}(T)$  der primären Relaxation bei  $T_B = T_\beta$ , die für viele Glasbildner gefunden wurde [HAN 97b], läßt sich für D-Sorbitol nicht bestätigen.

Auch unter geometrischer Einschränkung des Materials auf Längenskalen von 5 nm in einem porösem Glas tritt das  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Szenario auf. Dies ist ein Hinweis darauf, daß keine längerreichweitige Korrelationen an diesem komplexen Relaxationsmuster beteiligt sind.

Mit D-Sorbitol war es aufgrund der Stärke des  $\beta$ -Prozesses zum ersten Mal möglich, die sekundäre Relaxation in einem Solvatationsexperiment zu untersuchen. Damit lies sich für diese Substanz die grundlegende Frage beantworten, ob jedes Molekül zu dem sekundären Prozeß durch eine kleine und lokale Librationsbewegung beiträgt, oder ob Inseln innerhalb des eingefrorenen Materials existieren. Dazu wurde die makroskopische dielektrische Retardationsfunktion des langsamen  $\beta$ -Prozesses von D-Sorbitol über einen weiten Temperaturbereich mit der Solvatationsdynamik verglichen. Die letztgenannte Technik detektiert die lokale dielektrische Relaxation in der direkten Umgebung eines Chromophors, welcher nur in einer sehr geringen Konzentration vorhanden ist. Falls der  $\beta$ -Prozeß räumlich beschränkt wäre, sollte er durch eine Untersuchung mit der Solvatationsdynamik nicht feststellbar sein. Die Übereinstimmung von lokal erhaltenen und makroskopisch gemittelten Resultaten für den Glaszustand weist somit darauf hin, daß die sekundäre Relaxation eine räumlich einheitliche Eigenschaft ist.

Eine frühere Beobachtung [HAN 97d], welche darauf hinweist, daß die  $\beta$ -Retardationsstärke von ortho-Terphenyl empfindlich auf die thermische Vorgeschichte ist, wurde durch dielektrische Untersuchungen untermauert. Im Gegensatz zum  $\beta$ -Prozeß anderer Materialien zeigt nur der abgeschreckte Glaszustand von ortho-Terphenyl diese sekundäre Relaxationseigenschaft. Es wurde beobachtet, daß die Retardationsstärke des  $\beta$ -Prozesses beim Ausheilen unterhalb der Glasübergangstemperatur allmählich abfällt und im flüssigen Gleichgewichtszustand für  $T > T_g$  vollständig verschwindet. Dabei entwickelt sich der Tempereffekt auf Zeitskalen, die länger sind als die mittlere strukturelle Retardati-

onszeit. Das Verhalten von ortho-Terphenyl wurde mit den Eigenschaften von D-Sorbitol verglichen, das einen typischeren Glasbildner repräsentiert, bei dem der langsame  $\beta$ -Prozeß auch im flüssigen Zustand einschließlich des  $\alpha$ - $\beta$ -Merging-Szenarios vorhanden ist.

Um zwischen diesen verschiedenen abweichenden  $\beta$ -Relaxationsszenarien unterscheiden zu können, wurde für den Fall von ortho-Terphenyl die Bezeichnung G-Typ gewählt, weil er nur im Glaszustand existiert, während D-Sorbitol als L-Typ bezeichnet wird, weil hier der  $\beta$ -Prozeß im flüssigen (*liquid*) Zustand ausgeprägter ist. Obwohl ortho-Terphenyl oft als ein typisches Beispiel für eine  $\beta$ -Relaxation zitiert wird, erscheint diese Substanz hinsichtlich der sekundären Relaxation im flüssigen Zustand eher eine Ausnahme darzustellen.

Die Beobachtung, daß sich die  $\beta$ -Retardationsstärke von ortho-Terphenyl durch Ausheilen bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangs unterdrücken läßt, führte zu der Frage, ob die Abwesenheit eines dielektrischen  $\beta$ -Prozesses in vielen glasbildenden Materialien, wie z. B. Salol durch die langsamen Kühlraten verursacht wird, die gewöhnlich angewendet werden um den Glaszustand zu erreichen. Um diese Frage zu klären, wurde das flüssige Salol mit einer Kühlrate von  $dT/dt = -490 \text{ K/min}$  bis weit unterhalb von  $T_g$  abgeschreckt. Im Gegensatz zu üblichen Kühlraten um  $-5 \text{ K/min}$  oder langsamer, zeigt die stark abgeschreckte Probe einen bisher noch nicht beobachteten symmetrischen dielektrischen Verlust mit einem Maximum nahe  $f = 10^3 \text{ Hz}$  und einer nennenswerten Retardationsstärke von  $\Delta\epsilon = 6 \cdot 10^{-3}$ . Diese neue Eigenschaft von Salol verschwindet irreversibel nach einer Temperaturerhöhung in Richtung des Glasübergangs bei  $T_g = 220 \text{ K}$ .

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit dem Orientierungsverhalten einer Serie neuer Oligophenylenvinylene in der polymeren Matrix Polystyrol. Die Oligomere tragen eine Reihe hyperpolarisierbarer und dipolarer Donor-Akzeptor-Paare mit einer freien Rotierbarkeit der Dipolorientierung in einer Ebene senkrecht zur Moleküllängsachse. Die Untersuchungen beinhalteten sowohl die Messung der effektiven Dipolmomente, die relevant für den Grad der polaren Ordnung sind, als auch die Bestimmung der Zeitskalen, die mit der Orientierungsbewegung der effektiven Dipolmomente verbunden sind. Der Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Dipolmomenten zeigte, daß auch bei hoher Chromophorkonzentration in der Probe Aggregation oder antiparallele Ausrichtung von benachbarten Dipolpaaren keine Rolle spielen. Sowohl die Gestalt der Oligomermoleküle, als auch die elektrostatische Kopplung von benachbarten Dipolen führen zu einer verbesserten Stabilität der feldinduzierten Chromophororientierung. Im Gegensatz zu den monomeren Stilben-artigen Modellsubstanzen entspricht die Oligomerreorientierung der Strukturretardationszeit des polymeren Wirtmaterials.

Die in dieser Arbeit weiterentwickelte und nun ausgereifte Meßmethode der Feldrelaxationsspektroskopie hat in Kombination mit Retardationsmessungen und der Solvationsdynamik zu einigen neuen Ergebnissen bezüglich lokaler Prozesse in glasbildenden Materialien geführt. Dadurch wurde auch ein sehr konstruktiver Beitrag zur Diskussion über den Einsatz und die Vorzüge der Moduldarstellung geleistet.





# Anhang

## A.1 KDE

### A.1.1 Dielektrische Messungen in der Frequenzdomäne

Temperatur/ <i>K</i>	$\log(\tau_{max}/s)$	$\Delta\epsilon$	$\gamma_{CD}$
378	-6.657	12.31	0.84
376	-6.521	12.35	0.83
374	-6.379	12.50	0.81
372	-6.232	12.59	0.81
370	-6.081	12.68	0.80
368	-5.922	12.85	0.79
366	-5.756	13.02	0.78
364	-5.585	13.14	0.77
362	-5.408	13.28	0.76
360	-5.221	13.41	0.75
358	-5.031	13.54	0.74
356	-4.833	13.60	0.75
354	-4.626	13.75	0.74
352	-4.411	13.89	0.72
350	-4.187	14.03	0.71
348	-3.958	14.16	0.71
346	-3.720	14.31	0.70
344	-3.473	14.46	0.69
342	-3.217	14.60	0.69
340	-2.954	14.76	0.68
338	-2.682	14.91	0.68
336	-2.396	15.06	0.67
334	-2.103	15.24	0.66
332	-1.800	15.38	0.66
330	-1.484	15.53	0.65
328	-1.159	15.70	0.65
326	-0.824	15.86	0.64
324	-0.476	16.02	0.64
322	-0.113	16.19	0.64
320	0.266	16.37	0.63
318	0.654	16.53	0.63
316	1.051	16.56	0.63

## A.1.2 Dielektrische Messungen in der Zeitdomäne

Temperatur/K	$\log(\tau_{KWW}/s)$	$\beta_{KWW}$
334	-2.987	0.61
332	-2.788	0.60
330	-2.548	0.59
328	-2.221	0.59
326	-1.922	0.58
324	-1.589	0.57
322	-1.248	0.57
320	-0.893	0.56
318	-0.532	0.55
316	-0.142	0.54
314	0.254	0.54
312	0.680	0.53
310	1.122	0.52
308	1.591	0.52
306	2.083	0.52
304	2.586	0.52
302	3.094	0.51
300	3.598	0.51
298	4.213	0.50
296	4.642	0.49
294	5.069	0.48
292	5.524	0.44

## A.2 CKN

### A.2.1 Dielektrische Messungen in der Frequenzdomäne

Temperatur/ <i>K</i>	$\log(\tau_{max}/s)$	$\Delta M$	$\alpha_{HN}$	$\gamma_{HN}$
299.96	0.046	0.175	0.95	0.68
305.00	-0.226	0.176	0.96	0.65
310.01	-0.514	0.176	0.96	0.65
315.01	-0.810	0.176	0.96	0.63
320.00	-1.126	0.176	0.96	0.60
324.98	-1.518	0.175	0.96	0.58
330.00	-2.017	0.173	0.96	0.55
335.01	-2.693	0.170	0.95	0.52
339.99	-3.412	0.167	0.96	0.47
345.00	-4.149	0.164	0.95	0.45
350.00	-4.847	0.165	0.96	0.41
355.00	-5.523	0.172	0.96	0.36
360.00	-6.174	0.194	0.96	0.29

### A.2.2 Dielektrische Messungen in der Zeitdomäne

Temperatur/ <i>K</i>	$\log(\tau_{KWW}/s)$	$\beta_{KWW}$
330	-1.909	0.77
325	-1.545	0.76
320	-1.243	0.77
315	-0.961	0.76
310	-0.696	0.76
305	-0.429	0.76
300	-0.156	0.75
295	0.124	0.74
290	0.418	0.72
285	0.740	0.73
280	1.055	0.72
275	1.374	0.71
270	1.723	0.71
265	2.057	0.70
260	2.423	0.70
255	2.792	0.70
250	3.157	0.70
245	3.537	0.70
240	3.917	0.70

## A.3 1-Propanol

### A.3.1 Dielektrische Messungen in der Frequenzdomäne

Temperatur/K	$\log(\tau_D/s)$	$\Delta\epsilon_D$	$\log(\tau_\alpha/s)$	$\Delta\epsilon_\alpha$	$\gamma_{CD}$	$\log(\tau_\beta/s)$	$\Delta\epsilon_\beta$	$\alpha_{CC}$
120.03	-1.503	66.71	-3.523	1.89	0.42	-5.006	1.42	0.41
118.00	-1.155	67.23	-3.160	2.08	0.41	-4.840	1.25	0.41
116.00	-0.790	67.62	-2.782	2.23	0.42	-4.685	1.12	0.41
114.00	-0.399	68.97	-2.380	2.35	0.43	-4.519	1.03	0.41
112.01	0.050	70.99	-1.936	2.48	0.43	-4.361	0.91	0.41
109.99	0.510	71.95	-1.455	2.62	0.44	-4.203	0.80	0.41
107.99	0.987	71.08	-0.947	2.71	0.44	-4.032	0.72	0.41
105.99	1.514	70.00	-0.382	2.78	0.45	-3.866	0.64	0.41

### A.3.2 Dielektrische Messungen in der Zeitdomäne

Temperatur/K	$\log(\tau_D/s)$	$\log(\tau_\alpha/s)$	$\Delta M_\alpha/\Delta M_{ges}$	$\log(\tau_\beta/s)$	$\Delta M_\beta/\Delta M_{ges}$
118	-2.297	-3.699	0.302		
116	-1.953	-3.420	0.307		
114	-1.551	-2.924	0.312		
112	-1.117	-2.445	0.317		
110	-0.664	-1.934	0.323		
108	-0.200	-1.331	0.337		
106	0.333	-0.877	0.406		
104	0.918	-0.235	0.450		
102	1.556	0.455	0.479		
100	2.321	1.281	0.502		
98	3.176	2.267	0.525	-3.222	0.147
96	4.270	3.518	0.546	-3.009	0.125
94	5.571	4.762	0.562	-2.873	0.110
92				-2.670	0.095
88				-2.059	0.082
84				-1.536	0.074
80				-0.952	0.069
75				-0.137	0.065
70				0.620	0.060
65				1.533	0.054
60				2.588	0.051

## A.4 D-Sorbitol

### A.4.1 Dielektrische Messungen in der Frequenzdomäne

Temperatur/ <i>K</i>	$\log(\tau_\alpha/s)$	$\Delta\epsilon_\alpha$	$\alpha_{HN}$	$\gamma_{HN}$	$\log(\tau_\beta/s)$	$\Delta\epsilon_\beta$	$\alpha_{CC}$
164.00					2.304	3.77	0.17
168.01					1.918	3.83	0.18
171.99					1.548	3.86	0.18
176.00					1.162	3.88	0.18
180.00					0.767	3.92	0.19
183.99					0.386	3.93	0.20
187.99					0.045	3.97	0.20
192.00					-0.353	3.93	0.20
195.99					-0.693	3.95	0.21
200.00					-1.059	3.92	0.22
204.01					-1.353	3.97	0.22
208.00					-1.671	3.98	0.23
212.00					-1.972	3.99	0.24
216.01					-2.277	3.97	0.25
219.99					-2.543	4.00	0.25
224.00					-2.793	4.04	0.26
228.01					-3.037	4.10	0.27
232.00					-3.274	4.16	0.27
236.01					-3.502	4.22	0.28
239.99					-3.726	4.28	0.28
244.00					-3.933	4.37	0.29
248.01					-4.136	4.47	0.29
252.02					-4.326	4.58	0.30
256.01					-4.509	4.72	0.31
260.01					-4.671	4.90	0.32
262.01					-4.766	4.96	0.32
264.00					-4.840	5.08	0.32
266.01					-4.900	5.37	0.33
268.00	2.229	37.65	0.79	0.4	-4.992	5.82	0.33
270.01	1.176	36.00	0.79	0.4	-5.060	6.49	0.34
271.99	0.299	33.78	0.79	0.4	-5.158	6.98	0.34
274.01	-0.437	32.78	0.78	0.4	-5.242	7.45	0.35
276.01	-1.066	31.62	0.78	0.4	-5.336	7.92	0.36
277.98	-1.628	30.73	0.79	0.4	-5.432	8.31	0.36
279.98	-2.131	29.90	0.79	0.4	-5.539	8.70	0.37
282.01	-2.585	29.05	0.79	0.4	-5.656	9.09	0.38
284.01	-2.997	28.59	0.79	0.4	-5.741	9.47	0.39
286.00	-3.381	28.02	0.79	0.4	-5.869	9.72	0.40
287.98	-3.738	27.37	0.79	0.4	-5.989	9.97	0.41
290.00	-4.067	26.71	0.79	0.4	-6.106	10.18	0.42

Temperatur/K	$\log(\tau_\alpha/s)$	$\Delta\varepsilon_\alpha$	$\alpha_{HN}$	$\gamma_{HN}$	$\log(\tau_\beta/s)$	$\Delta\varepsilon_\beta$	$\alpha_{CC}$
292.00	-4.385	26.19	0.79	0.4	-6.216	10.19	0.43
294.01	-4.675	25.16	0.79	0.4	-6.246	10.50	0.44
296.00	-4.939	24.33	0.81	0.4	-6.361	10.42	0.45
298.02	-5.217	23.74	0.81	0.4	-6.384	10.52	0.45
300.01	-5.455	23.30	0.81	0.4	-6.421	10.45	0.47
301.99	-5.701	22.78	0.81	0.4	-6.520	10.60	0.49
304.01	-5.917	22.41	0.81	0.4	-6.542	10.73	0.50
306.01	-6.111	20.41	0.81	0.4	-6.598	10.86	0.51
307.97	-6.314	17.65	0.81	0.4	-6.635	10.89	0.53

#### A.4.1.1 Hochfrequenzmessungen

Temperatur/K	$\log(\tau_{max}/s)$	$\Delta\varepsilon$	$\alpha_{HN}$	$\gamma_{HN}$
314	-6.940	39.62	0.65	0.6
318	-7.223	38.57	0.67	0.6
322	-7.462	37.74	0.69	0.6
326	-7.684	36.97	0.70	0.6
330	-7.897	35.58	0.73	0.6
334	-8.092	34.44	0.75	0.6
338	-8.269	33.17	0.77	0.6
342	-8.425	31.62	0.80	0.6
346	-8.580	30.72	0.82	0.6
350	-8.718	29.54	0.83	0.6
354	-8.859	29.05	0.85	0.6

#### A.4.1.2 Geometrisch eingeschränkt

Temperatur/K	$\log(\tau_\alpha/s)$	$\Delta\varepsilon_\alpha$	$\alpha_{HN}$	$\gamma_{HN}$	$\log(\tau_\beta/s)$	$\Delta\varepsilon_\beta$	$\alpha_{CC}$
200.00					-2.248	0.457	0.21
203.99					-2.493	0.479	0.22
207.99					-2.763	0.503	0.22
212.00					-3.010	0.527	0.23
216.00					-3.204	0.564	0.24
220.00					-3.433	0.595	0.25
223.99					-3.612	0.638	0.25
227.99					-3.812	0.677	0.26
231.99					-3.994	0.719	0.27
235.99					-4.166	0.763	0.27
239.99					-4.336	0.797	0.28
243.99					-4.503	0.824	0.28
247.99					-4.664	0.854	0.29
252.01					-4.816	0.905	0.29
256.02					-4.932	0.972	0.29
260.00					-5.043	1.059	0.30
264.01					-5.086	1.252	0.30

Temperatur/ <i>K</i>	$\log(\tau_\alpha/s)$	$\Delta\varepsilon_\alpha$	$\alpha_{HN}$	$\gamma_{HN}$	$\log(\tau_\beta/s)$	$\Delta\varepsilon_\beta$	$\alpha_{CC}$
268.00					-4.969	1.828	0.29
271.99	-0.491	7.276	0.57	0.5	-5.434	2.110	0.34
275.99	-1.586	7.611	0.58	0.5	-5.645	2.277	0.37
280.01	-2.517	7.420	0.59	0.5	-5.824	2.482	0.38
283.98	-3.240	6.203	0.66	0.5	-5.768	3.662	0.36
288.00	-3.875	5.689	0.67	0.5	-5.949	4.150	0.37
291.98	-4.457	5.436	0.67	0.5	-6.241	4.107	0.41
295.99	-4.948	5.168	0.69	0.5	-6.561	3.859	0.46
300.00	-5.808	7.744	0.56	0.5	-6.512	1.280	0.43

### A.4.2 Dielektrische Messungen in der Zeitdomäne

Temperatur/ <i>K</i>	$\log(\tau_{KWW}/s)$	$\Delta M_\beta/\Delta M_\infty$	$\beta_{KWW}$
220	-4.398	0.306	0.12
210	-3.678	0.295	0.12
200	-2.690	0.290	0.12
190	-1.761	0.280	0.11
180	-0.810	0.277	0.11
170	0.080	0.272	0.11
160	1.027	0.266	0.11
150	2.473	0.265	0.10
140	4.143	0.254	0.10
130	5.913	0.248	0.09

### A.4.3 Solvatationsdynamik

Temperatur/ <i>K</i>	$\nu/cm^{-1}$
102.74	20760.2
122.56	20754.8
142.39	20741.3
162.19	20735.9
181.66	20724.4
201.50	20716.3
211.40	20709.8
221.30	20697.7
231.29	20690.1
241.21	20680.0
265.45	20644.7
281.00	20493.5
285.95	20424.1

## A.5 ortho-Terphenyl

### A.5.1 Dielektrische Messungen in der Frequenzdomäne

Temperatur/K	$\log(\tau_\alpha/s)$	$\Delta\epsilon_\alpha$	$\log(\tau_\beta/s)$	$\Delta\epsilon_\beta$
173			1.778	
181			2.098	0.00165
189			2.398	0.00190
197			2.798	0.00182
205			3.198	0.00182
213			3.398	0.00182
221			3.698	0.00182
229			3.998	0.00165
237			4.298	0.00149
241			4.498	0.00132
245	-1.622		4.698	0.00107
249	-0.532		4.998	8.25E-4
253	0.528			
257	1.538	0.0361		
261	2.418	0.0341		
265	3.238	0.0335		
269	3.988	0.0325		
273	4.618	0.0319		
277	5.348	0.0305		

## A.6 Salol

### A.6.1 Dielektrische Messungen in der Frequenzdomäne

Temperatur/K	$\log(\tau_\beta/s)$	$\Delta\epsilon_\beta$	$\alpha_{CC}$
109.99	-3.474	0.00645	0.8
120.00	-3.494	0.00598	0.8
129.99	-3.508	0.00667	0.8
140.00	-3.637	0.00611	0.8
150.00	-3.661	0.00614	0.8
160.01	-3.651	0.00581	0.8
169.99	-3.701	0.00498	0.8
179.99	-3.618	0.00516	0.8
189.99	-3.521	0.00605	0.8
199.99	-3.445	0.00812	0.8
210.01	3.437	0.00963	0.8



## A.7 Oligophenylenvinylene

### A.7.1 Dielektrische Messungen in der Frequenzdomäne

Substanz	1a	1a <sub>sek</sub>	2a	3a	1b	2b	3b	4b	PS
Temp./K	log( $\tau/s$ )	log( $\tau/s$ )	log( $\tau/s$ )	log( $\tau/s$ )	log( $\tau/s$ )	log( $\tau/s$ )	log( $\tau/s$ )	log( $\tau/s$ )	log( $\tau/s$ )
420			-4.981	-4.640	-5.752	-4.652	-4.209	-3.718	
418			-4.795	-4.496	-5.628	-4.598	-4.096	-3.634	
416			-4.638	-4.338	-5.473	-4.522	-3.991	-3.550	
414	-5.743		-4.467	-4.213	-5.340	-4.377	-3.897	-3.390	
412	-5.592		-4.296	-4.039	-5.220	-4.275	-3.943	-3.307	
410	-5.420		-4.121	-3.896	-5.100	-4.122	-3.834	-3.198	
408	-5.255		-3.811	-3.734	-4.951	-3.955	-3.835	-3.120	
406	-5.109		-3.697	-3.522	-4.810	-3.761	-3.783	-3.031	
404	-4.857		-3.567	-3.360	-4.698	-3.596	-3.669	-2.947	
402	-4.630		-3.445	-3.210	-4.567	-3.428	-3.453	-2.833	
400	-4.491		-3.239	-3.069	-4.318	-3.255	-3.116	-2.706	-3.346
398	-4.302		-3.062	-2.866	-4.069	-3.053	-2.996	-2.638	-3.086
396	-4.086		-2.839	-2.678	-3.953	-2.903	-2.799	-2.538	-2.866
394	-3.881		-2.592	-2.428	-3.689	-2.680	-2.592	-2.408	-2.750
392	-3.661		-2.463	-2.117	-3.410	-2.446	-2.350	-2.242	-2.548
390	-3.439		-2.284	-1.757	-3.192	-2.243	-2.140	-2.222	-2.379
388	-3.237		-1.940	-1.345	-2.917	-1.997	-1.882	-2.078	-2.117
386	-2.991		-1.534	-0.883	-2.562	-1.717	-1.614	-1.992	-1.861
384	-2.752		-1.125	-0.572	-2.379	-1.483	-1.292	-1.832	-1.544
382	-2.547	-3.967	-0.652	-0.146	-2.004	-1.096	-0.947	-1.656	
380	-2.048	-3.454	-0.402	0.339	-1.615	-0.804	-0.678	-1.574	
378	-1.562	-3.153	-0.090	0.607	-1.303	-0.458	-0.321	-1.497	
376	-1.052	-2.955	0.277	0.842	-0.900	-0.082	0.068	-1.347	
374	-0.668	-2.907	0.448		-0.506	0.302	0.562	-1.258	
372	-0.530	-3.031	0.912		0.181	0.777	0.961	-1.180	
370	0.173	-2.879	1.415		0.446	0.632	1.280	-1.090	
368	0.532	-2.928			0.543	2.367	1.536	-0.951	
366	0.984	-2.991			0.828	2.650	1.909	-0.879	
364	1.313	-3.135			3.984	7.371	2.492	-0.777	
362	1.933	-3.244			4.615	9.446	3.373	-0.690	
360	2.041	-3.391			5.433	8.345	3.841	-0.583	



# Literaturverzeichnis

- [ADA 65] G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139, (1965).
- [ALB 94] U. Albrecht, H. Schäfer, R. Richert, *Chem. Phys.*, **182**, 61, (1994).
- [ANG 82] C. A. Angell, D. L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3845, (1982).
- [ANG 91] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133**, 13, (1991).
- [ANG 92] C. A. Angell, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 693, (1992).
- [ARB 96] A. Arbe, D. Richter, J. Colmenero, B. Farago, *Phys. Rev. E*, **54**, 3853, (1996).
- [BAG 90] B. Bagchi, A. Chandra, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **93**, 8991, (1990).
- [BAU 96] S. Bauer, *Appl. Phys. Rev.*, **80**, 5531, (1996).
- [BEL 31] R. B. Bell, *Trans. Faraday. Soc.*, **27**, 797, (1931).
- [BEN 84] U. Bengtzelius, W. Götze, A. Sjölander, *J. Phys C*, **17**, 5915, (1984).
- [BER 96] T. Berger, Diplomarbeit, Mainz, (1996).
- [BLA 94] F. R. Blackburn, M. T. Cicerone, M. D. Edinger, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 2595, (1994).
- [BOE 73] C. J. F. Böttcher und P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarisation*, Vol. I, Elsevier, Amsterdam, (1973).
- [BOE 78] C. J. F. Böttcher und P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarisation*, Vol. II, Elsevier, Amsterdam, (1978).
- [BOE 88] C. Böhme, F. Kremer, G. Zak, *Gasheizungssystem*, Deutsches Gebrauchsmuster 8807267, (1988).
- [BOE 93] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4201, (1993).
- [BUR 94] C. Burger, Dissertation, Marburg, (1994).
- [CAV 89] J. Y. Cavaille, J. Perez, G. P. Johari, *Phys. Rev. B*, **39**, 2411, (1989).
- [CHA 72] S. S. Chang, A. B. Bestul, *J. Chem. Phys.*, **56**, 503, (1972).
- [CHE 87] D. S. Chemla, J. Zyss, Eds. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York, (1987).
- [COH 59] M. H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164, (1959).

- [COL 41] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341, (1941).
- [DAV 51] D. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484, (1951).
- [DEB 12] P. Debye, *Phys. Z.*, **13**, 97, (1912).
- [DEB 23] P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.*, **24**, 185, (1923).
- [DEB 54] P. Debye, *Collected Papers*, Interscience, New York, (1954).
- [DHI 93] A. Dhinojwala, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **26**, 5943, (1993).
- [DIM 58] E. A. DiMarzio, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **28**, 807, (1958).
- [DIX 90] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, J. P. Carini, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1108, (1990).
- [DON 92] E. Donth, *Relaxation and Thermodynamics in Polymers*, Akademie Verlag, Berlin, (1992).
- [DOO 51] A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471, **23**, 236, (1951).
- [DYR 88] J. C. Dyre, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2456, (1988).
- [EDI 96] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13200, (1996).
- [EIC 90] M. Eich, G. C. Bjorklund, D. Y. Yoon, *Polym. Adv. Technol.*, **1**, 189, (1990).
- [ELL 83] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, London, (1983).
- [ELL 94] S. R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids*, **170**, 97, (1994).
- [FLO 49] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 303, (1949).
- [FLO 69] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience Publishers, Wiley, New York, (1969).
- [FLO 89] M. A. Floriano, C. A. Angell, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2537, (1989).
- [FOR 98] C. Former, G. Klärner, M. Wagner, K. Müllen, *J. Prakt. Chem.*, **340**, 367, (1998).
- [FOR 99] C. Former, *Dissertation*, Mainz, (1999).
- [FOU 41] R. M. Fouss, J. G. Kirkwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 385, (1941).
- [FRI 86] J. Friedrich, D. Haarer, ed I. Zschokke, *Optical Spectroscopy of Glasses*, Reidel, Dordrecht, (1986).
- [FRO 58] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Clarendon Press, Oxford, (1958).
- [FUL 23] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339, (1923).

- [FUL 25] G. S. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **8**, 789, (1925).
- [FUN 89] K. Funke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 1197, (1989).
- [FUN 90] K. Funke, R. Hoppe, *Solid State Ionics.*, **40/41**, 200, (1990).
- [GAR 65] S. Garg, C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1294, (1965).
- [GIB 58] J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373, (1958).
- [GIB 59] J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, *J. Polym. Sci.*, **40**, 121, (1959).
- [GOE 92] W. Götze, L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 241, (1992).
- [GOO 93] T. Goodson, C. H. Wang, *Macromolecules*, **26**, 1837, (1993).
- [GOR 96] W. Gorbatschow, M. Arndt, R. Stannarius, F. Kremer, *Europhys. Lett.*, **35**, 719, (1996).
- [GRO 53a] B. Gross, *Kolloid Z.* **131**, 168, (1953).
- [GRO 53b] B. Gross, *Kolloid Z.* **134**, 65, (1953).
- [GRO 53c] B. Gross, *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*, Hermann & Cie, Paris, (1953).
- [GUA 94] H. W. Guan, C. H. Wang, S. H. Gu, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8454, (1994).
- [GUG 49] E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday. Soc.*, **45**, 714, (1949); **47**, 573, (1951).
- [HAI 96] E. F. Hairetdinov, N. F. Uvarov, H. K. Patel, *Ferroelectrics*, **176**, 213, (1996).
- [HAM 90] H. L. Hampsch, J. Yang, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, 3648, (1990).
- [HAN 91] J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, (eds), *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [HAN 97a] C. Hansen, Dissertation, Mainz, (1997).
- [HAN 97b] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert, E. W. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1086, (1997).
- [HAN 97c] C. Hansen, R. Richert, *Acta Polymer*, **48**, 484, (1997).
- [HAN 97d] C. Hansen, R. Richert, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 9661, (1997).
- [HAV 66] S. Havriliak, S. Negami, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **14**, 89, (1966).
- [HAV 67] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer*, **8**, 161, (1967).
- [HOF 93] A. Hofmann, Dissertation, Mainz, (1993).
- [HON 90] J. Honerkamp, J. Weese, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **2**, 17, (1990).

- [HOW 74] F. S. Howell, R. A. Bose, P. B. Macedo, C. T. Moynihan, *Phys. Chem.*, **78**, 639, (1974).
- [HUW 99] A. Huwe, F. Kremer, P. Behrens, W. Schwieger, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2338, (1999).
- [INO 95] T. Inoue, M. T. Cicerone, M. D. Ediger, *Macromolecules*, **28**, 3425, (1995).
- [JAC 83] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, 2.Auflage, de Gruyter, Berlin, (1983).
- [JAE 78] J. Jäckle, *Einführung in die Transporttheorie*, Vieweg, Braunschweig (1978).
- [JAE 86] J. Jäckle, *Rep. Prog. Phys.*, **49**, 171, (1986).
- [JAI 78] H. Jain, C. H. Hsieh, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174**, 1408, (1994).
- [JOH 70] G. P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2372, (1970).
- [JOH 71] G. P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4245, (1971).
- [KAH 97] S. Kahle, J. Korus, E. Hempel, R. Unger, S. Höring, K. Schröter, E. Donth, *Macromolecules*, **30**, 7214, (1997).
- [KAS 90] H. Kasten, *Diplomarbeit*, Mainz, (1990).
- [KAU 48] W. Kauzmann, *J. Chem. Phys.*, **7**, 911, (1939).
- [KEI 84] Keithley Instruments, *Low level Measurements*, Cleveland, (1984).
- [KEI 96] Keithley Instruments, *Model 6517A Electrometer User's Manual*, Cleveland, (1996).
- [KIR 39] J. G. Kirkwood, *Chem. Rev.*, **43**, 219, (1948).
- [KLA 96] G. Klärner, C. Former, X. Yan, R. Richert, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **8**, 932, (1996).
- [KLA 97] G. Klärner, J. Leuninger, C. Former, T. Soczka-Guth, K. Müllen, *Macromol. Symp.*, **118**, 10, (1997).
- [KLA 98] G. Klärner, C. Former, K. Martin, J. Räder, K. Müllen, *Macromolecules*, **31**, 3571, (1998).
- [KOE 90] W. Köhler, D. R. Robello, P. T. Dao, C. S. Willand, D. J. Williams, *J. Chem. Phys.*, **93**, 9157, (1990).
- [KOE 95] H. G. Köhne, M. Stockhausen, *Z. Naturforsch.*, **50a**, 1791, (1995).
- [KOH 54] R. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys.*, **91**, 179, (1854).
- [KRA 27] H. A. Kramers, *Att. Congr. dei Fisci Como*, 545, (1927).

- [KRO 27] R. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.*, **12**, 547, (1927).
- [KUB 85] A. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II*, Springer, Berlin, (1985).
- [KUD 95] A. Kudlik, S. Benkhof, R. Lenk, E. Rössler, *Europhys. Lett.*, **32**, 511, (1995).
- [KUD 97] A. Kudlik, C. Tschirwitz, S. Benkhof, T. Blochowicz, E. Rössler, *Europhys. Lett.*, **40**, 649, (1997).
- [LAN 05] P. Langevin, *J. Phys. (4)*, **4**, 678, (1905); *Ann. Chem. Phys. (8)*, **5**, 70, (1905).
- [LAN 91] G. Landl, T. Langenthaler, H. W. Engl, H. F. Kauffman, *J. Comp. Phys.*, **95**, 1, (1991).
- [LEH 97] R. L. Leheny, S. R. Nagel, *Europhys. Lett.*, **39**, 447, (1997).
- [LEH 98] R. L. Leheny, S. R. Nagel, *J. Non-Cryst. Solids*, **235-237**, 278, (1998).
- [LID 95] D. R. Lide, Ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Boca Raton, (1995).
- [LIN 80] C. P. Lindsey, G. D. Patterson, *J. Chem. Phys.*, **73**, 3348, (1980).
- [LOR 80] H. A. Lorentz, *Ann. Phys.*, **9**, 641, (1880).
- [LOR 97] H. A. Lorentz, *Verh. Kon. Acad. van Wetenschappen*, Amsterdam, (1897).
- [MAC 72] P. B. Macedo, C. T. Moynihan, R. Bose, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 171, (1972).
- [MAC 87] J. R. MacDonald, (Ed), *Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley, New York, (1987).
- [MCC 91] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover, New York, (1991).
- [MOP 84] F. I. Mopsik, *Rev. Sci. Instrum.*, **55**, 79, (1984).
- [MOY 73] C. T. Moynihan, L. P. Boesch, N. L. Laberge, *Phys. Chem. Glasses*, **14**, 122, (1973).
- [MOY 96] C. T. Moynihan, *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, 359, (1996).
- [MOY 98] C. T. Moynihan, *Solid State Ionics*, **105**, 175, (1998).
- [NGA 85] K. L. Ngai, G. B. Wright, (eds), *Relaxations in Complex Systems*, US Government Printing Office, Washington DC, (1985).
- [NGA 98] K. L. Ngai, *Phys. Rev. E*, **57**, 7346, (1998).

- [NOV 94] Novocontrol GmbH, Broadband Dielectric Converter Owner's Manual, Hundsangen, (1994).
- [NOZ 87] R. Nozaki, S. J. Mashimo, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2271, (1987).
- [NOZ 98] R. Nozaki, D. Suzuki, S. Ozawa, Y. Shiozaki, *J. Non-Cryst. Solids*, **235-237**, 393, (1998).
- [OLS 98] N. B. Olsen, *J. Non-Cryst. Solids*, **235-237**, 399, (1998).
- [ONS 36] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486, (1936).
- [PAU 96] M. A. Pauley, H. W. Guan, C. H. Wang, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6834, (1996).
- [PHI 81] W. A. Phillips (ed), Amorphous Solids - Low Temperature Properties, Topics in Current Physics, Vol. 24, Springer, Berlin, (1981).
- [PIM 96] A. Pimenov, P. Lunkenheimer, H. Rall, R. Kohlhaas, A. Loidl, R. Böhmer, *Phys. Rev. E*, **54**, 676, (1996).
- [PIM 97] A. Pimenov, P. Lunkenheimer, M. Nicklas, R. Böhmer, A. Loidl, C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **220**, 93, (1997).
- [PRA 91] P. N. Prasad, D. J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, Wiley Interscience, New York, (1991).
- [PRO 72] V. Provenzano, L. P. Boesch, V. Volterra, C. T. Moynihan, P. B. Macedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** 492 (1972).
- [PRO 82] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 229, (1982).
- [RIA 92] E. Riande, E. Saiz, Dipole Moments and Birefringence of Polymers, Prentice Hall, Englewood Cliffs, (1992).
- [RIC 94] R. Richert, A. Blumen, (Eds), Disorder Effects on Relaxational Processes, Springer-Verlag, Berlin, (1994).
- [RIC 95] R. Richert, H. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10948, (1995).
- [RIC 96a] R. Richert, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 3217, (1996).
- [RIC 96b] R. Richert, *Phys. Rev. B*, **54**, 15762, (1996).
- [RIC 98a] R. Richert, H. Wagner, *Solid State Ionics*, **105**, 167, (1998).
- [RIC 98b] R. Richert, C. A. Angell, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9016, (1998).
- [RIC 99] R. Richert, R. Böhmer, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4337, (1999).
- [RIP 88a] I. Rips, J. Klafter, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3246, (1988).
- [RIP 88b] I. Rips, J. Klafter, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4288, (1988).



- [RIP 89] I. Rips, J. Klafter, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **90**, 611, (1989).
- [RIZ 99] A. K. Rizos, K. L. Ngai, *Phys. Rev. E*, **59**, 612, (1995).
- [ROL 99] B. Roling, *J. Non-Cryst. Solids*, **244**, 34, (1999).
- [SCH 94a] H. Schäfer, U. Albrecht, R. Richert, *Chem. Phys.*, **182**, 53, (1994).
- [SCH 94b] S. Schüssler, R. Richert, H. Bässler, *Macromolecules*, **27**, 4318, (1994).
- [SCH 94c] J. Schüller, Yu. B. Mel'nichenko, R. Richert, E. W. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2224, (1994).
- [SCH 95a] B. Schiener, R. Böhmer, *J. Non-Cryst. Solids*, **182**, 180, (1995).
- [SCH 95b] S. Schüssler, R. Richert, H. Bässler, *Macromolecules*, **28**, 2429, (1995).
- [SCH 95c] J. Schüller, R. Richert, E. W. Fischer, *Phys. Rev. B*, **52**, 15232, (1995).
- [SCH 96] S. Schüssler, R. Richert, H. Bässler, *Macromolecules*, **29**, 1266, (1996).
- [SID 95] D. L. Sidebottom, P. F. Green, R. K. Brow, *Phys. Rev. B*, **51**, 2770, (1995).
- [SIL 37] R. W. Sillars, *J. Inst. Electr. Eng.*, **80**, 378, (1937).
- [SIN 86] K. D. Singer, J. E. Sohn, S. J. Lalama, *J. Appl. Phys. Lett.*, **49**, 248, (1986).
- [SIN 91] K. D. Singer, L. A. King, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3251, (1991).
- [SMI 50] J. W. Smith, *Trans. Faraday. Soc.*, **46**, 394, (1950).
- [SOK 96] A. P. Sokolov, *Science*, **273**, 1675, (1996).
- [SOL 94] Solatron Instruments, 1260 Impedance / Gain-Phase Analyzer, Operating Manual, (1994).
- [STI 95] F. Stickel, Dissertation, Mainz, (1995).
- [STI 96] F. Stickel, E. W. Fischer, R. Richert, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2043, (1996).
- [STR 41] A. Stratton, *Electromagnetic Theorie*, McCraw-Hill, New York, (1941).
- [STR 94] C. Streck, R. Richert, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **98**, 619, (1994).
- [STR 96] C. Streck, Yu. B. Mel'nichenko, R. Richert, *Phys. Rev. B*, **53**, 5341, (1996).
- [TAM 26] G. Tammann, G. Heese, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **156**, 245, (1926).
- [TIK 77] A. N. Tikhonov, V. Y. Arsenin, *Solution of ill-posed problems*, Wiley, New York, (1977).
- [TRA 98] U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, H. Feng, K. Schmidtrohr, H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2727, (1998).

- [TRA 98] U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, H. W. Spiess, *J. Mag. Res.*, **140**, 460, (1999).
- [TUR 59] D. Turnbull, M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **34**, 120, (1961).
- [VOG 21] H. Vogel, *Phys. Z.* **22**, 645, (1921).
- [VOL 36] V. Volterra, J. Peres, *Theorie generale des fonctionelles*, Paris, (1936).
- [WAG 13] K. W. Wagner, *Ann. Phys. (4)*, **40**, 817, (1913).
- [WAG 95] H. Wagner, Diplomarbeit, Mainz, (1995).
- [WAG 97a] H. Wagner, R. Richert, *Polymer*, **38**, 255, (1997).
- [WAG 97b] H. Wagner, R. Richert, *Polymer*, **38**, 5801, (1997).
- [WAG 98] H. Wagner, R. Richert, *J. Non-Cryst. Solids*, **242**, 19, (1998).
- [WAG 99a] H. Wagner, R. Richert, *J. Appl. Phys.*, **85**, 1750, (1998).
- [WAG 99b] H. Wagner, R. Richert, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4071, (1998).
- [WAG 99c] H. Wagner, R. Richert, *J. Chem. Phys.*, **110**, 11660, (1998).
- [WAL 93] C. A. Walsh, D. M. Burland, V. Y. Lee, R. D. Miller, B. A. Smith, R. J. Twieg, W. Volksen, *Macromolecules*, **26**, 3720, (1993).
- [WEG 94] G. Wegner, D. Neher, C. Heldmann, T. K. Servay, H. J. Winkelmann, M. Schulze, C. S. Kang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **328**, 15, (1994).
- [WEN 98] H. Wendt, R. Richert, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5775, (1998).
- [WIE 93] W. Wiechert, *Ann. Phys.*, **50**, 335, 546, (1893).
- [WIL 55a] M. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **59**, 95, (1955).
- [WIL 55b] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701, (1955).
- [WIL 70] G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80, (1970).
- [WIL 79] G. Williams, *Adv. Polymer Sci.*, **33**, 60, (1979).
- [WON 76] J. Wong, C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, Dekker, New York, (1976).
- [WU 92] L. Wu, S. R. Nagel, *Phys. Rev. B*, **46**, 11198, (1992).
- [YAN 96] X. Yan, C. Streck, R. Richert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1392, (1996).
- [YAN 97] X. Yan, C. Streck, R. Richert, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **464**, 33, (1997).

[ZAL 83] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, (1983).



# Publikationen

R. Richert, H. Wagner, „Polarization response of a dielectric continuum to a motion of charge“, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10948, (1995).

H. Wagner, R. Richert, „Dielectric relaxation of the electric field in poly(vinyl acetate): a time domain study in the range  $10^{-3}$ – $10^6$  s“, *Polymer*, **38**, 255, (1997).

H. Wagner, R. Richert, „Thermally stimulated modulus relaxation in polymers: method and interpretation“, *Polymer*, **38**, 5801, (1997).

R. Richert, H. Wagner, „Dielectric relaxation under constant charge conditions“, *Recent Res. Devel. In Macromol. Res.*, **2**, 1, (1997).

R. Richert, H. Wagner, „The dielectric modulus: relaxation versus retardation“, *Solid State Ionics*, **105**, 167, (1998).

H. Wagner, R. Richert, „Spatial uniformity of the  $\beta$ -relaxation in D-sorbitol“, *J. Non-Cryst. Solids*, **242**, 19, (1998).

H. Wagner, R. Richert, „Measurement and analysis of time-domain electric field relaxation: the vitreous ionic conductor  $0.4 \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $0.6 \text{ KNO}_3$ “, *J. Appl. Phys.*, **85**, 1750, (1999).

H. Wagner, R. Richert, „Equilibrium and non-equilibrium type  $\beta$ -relaxations: D-sorbitol versus o-terphenyl“, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4071, (1999).

H. Wagner, R. Richert, „Dielectric beta-relaxations in the glassy state of salol?“, *J. Chem. Phys.*, **110**, 11660, (1999).

C. Former, H. Wagner, R. Richert, D. Neher, K. Müllen, „Orientation and dynamics of chain-like dipole arrays: donor-acceptor substituted oligophenylenevinylenes in a polymer matrix“, *Macromolecules*, **32**, 8551, (1999).

# Danksagung

Herzlich bedanken möchte ich mich bei

allen Kollegen und Mitarbeitern, die direkt oder indirekt am Zustandekommen dieser Arbeit mitgewirkt haben

und nicht zuletzt meinen Eltern und Geschwistern, auf deren Hilfe und Unterstützung ich mich immer verlassen konnte.