

**RELAXATIONSUNTERSUCHUNGEN IN UNTER-
KÜHLTEN UND GLASIG ERSTARRTEN POLYALKO-
HOLEN MITTELS DIELEKTRISCHER UND NMR
SPEKTROSKOPIE**

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

am Fachbereich
Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg – Universität
in Mainz

Axel Döb
geb. in Ingelheim

Mainz 2001

Mündliche Prüfung: 2001

In der Wissenschaft kommt es alle paar Jahre vor, daß etwas, das bis dahin als Fehler galt, plötzlich alle Anschauungen umkehrt oder daß ein unscheinbarer und verachteter Gedanke zum Herrscher über ein neues Gedankenreich wird.

Robert Musil (1880-1942), östr. Erzähler, Dramatiker u. Essayist

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	8
2	GLASDYNAMIK.....	10
2.1	Phänomenologie.....	10
2.1.1	Der Johari – Goldstein - β - Prozess	15
2.1.2	Nichtexponentielle Relaxation	17
2.1.3	Diffusion in unterkühlten, niedermolekularen Flüssigkeiten.....	18
2.2	Modellvorstellungen zum Glasübergang.....	21
2.2.1	Theorie des Freien Volumens.....	22
2.2.2	Thermodynamische Ansätze	23
2.2.3	Modenkopplungstheorie	24
3	^2H (DEUTERONEN) – NMR.....	26
3.1	Das ^2H – Kernspinsystem und sein Hamiltonian.....	26
3.2	Dichteoperatorformalismus.....	30
3.2.1	Der Dichteoperator $\hat{\rho}$	31
3.3	Spin – Relaxationen	34
3.3.1	Spektraldichten und Relaxationsraten.....	34
3.3.2	Verteilungen und Mittelwerte.....	36
3.4	Pulsfolgen zur Relaxationszeitmessung	42
3.4.1	Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1	42
3.4.1.1	Inversion – Recovery – Methode.....	42
3.4.1.2	Sättigungspulsfolge, Solid – Echo Sequenz.....	43
3.4.2	Messung der transversalen Relaxationszeit T_2	45
3.4.2.1	Das Hahn – Echo.....	45
3.5	Stimulierte Echomethoden zur Untersuchung langsamer Dynamik	46
3.6	^2H – Festkörper – Echo – Spektroskopie.....	48
3.7	Translationsdynamik	51
3.7.1	Prinzip der Feldgradienten – NMR	51
3.7.2	Diffusiver Zerfall von Spinechoes in Feldgradienten	52
3.7.2.1	Effektive Gradienten Methode [Gei 98].....	52
3.7.2.2	Diffusionspropagator Methode [Gei 98]	54
3.7.2.3	Der „q – Raum“ Formalismus.....	56
4	DIELEKTRISCHE SPEKTROSKOPIE	57
4.1	Statik.....	58
4.1.1	Grundlegende Begriffe der Elektrostatik.....	58
4.1.2	Mikroskopische Ursachen der dielektrischen Verschiebung	58
4.1.2.1	Induzierte Dipolmomente	59

4.1.2.2	Permanente Dipolmomente	59
4.1.2.3	Das lokale elektrische Feld E_{loc}	61
4.2.	Dynamik	63
4.2.1	Dielektrische Relaxation	64
4.2.1.1	Die Antwortfunktionen	64
4.2.1.2	Relaxationsfunktionen	66
4.2.1.2.1	Exponentielle Relaxation	66
4.2.1.2.2	Nichtexponentielle – Relaxationen.....	69
5	EXPERIMENTELLER TEIL	73
5.1	Die untersuchten Glasbildner	73
5.1.1	Polyalkohole.....	73
5.1.1.1	Glyzerin	74
5.1.1.1	Threitol.....	75
5.1.1.2	Xylitol	76
5.1.1.3	Sorbitol.....	76
5.1.2	Propylenkarbonat	77
5.1.3	2 – Methyltetrahydrofuran.....	78
5.2	NMR – Spektrometer.....	78
5.3	Dielektrikspektrometer	80
6	STRUKTURELLE RELAXATION (α -PROZESS)	81
6.1	Glyzerin	82
6.1.1	2H – NMR – Spektroskopie	82
6.2	Threitol.....	89
6.2.1	Dielektrische Spektroskopie	89
6.2.2	2H – NMR – Spektroskopie	92
6.2.3	Translationsdiffusion : 1H – SFG – NMR – Spektroskopie	97
6.3	Xylitol	101
6.3.1	Dielektrische Spektroskopie	101
6.3.2	2H – NMR – Spektroskopie	104
6.3.3	Translationsdiffusion : 1H – SFG – NMR – Spektroskopie	108
6.4	Sorbitol.....	110
6.4.1	2H – NMR – Spektroskopie	110
6.4.2	Translationsdiffusion : 1H – SFG – NMR – Spektroskopie	116
6.5	Vergleichende Diskussion	119
6.5.1	Korrelationszeiten der α - Relaxation.....	119
6.5.2	2H – NMR – Spektren.....	123
6.5.3	Sprunggeometrie.....	128
6.5.4	Translationsdiffusion	129
6.6	Fazit.....	132

7	SEKUNDÄRRELAXATION	134
7.1	Glyzerin	134
7.1.1	^2H – NMR – Spektroskopie	135
7.1.1.1	Spin – Gitter – Relaxationszeiten.....	135
7.1.1.2	Festkörperechospektren	137
7.2	Threitol.....	139
7.2.1	Dielektrische Spektroskopie	139
7.2.2	^2H – NMR – Spektroskopie	143
7.2.2.1	Spin – Gitter – Relaxationszeiten.....	143
7.2.2.2	Festkörperechospektren	144
7.3	Xylitol	146
7.3.1	Dielektrische Spektroskopie	146
7.3.2	^2H – NMR – Spektroskopie	148
7.3.2.1	Spin – Gitter – Relaxationszeiten.....	148
7.3.2.2	Festkörperechospektren	149
7.4	Sorbitol.....	151
7.4.1	Dielektrische Spektroskopie	151
7.4.2	^2H – NMR – Spektroskopie	152
7.4.2.1	Spin – Gitter – Relaxationszeiten.....	152
7.4.2.2	Festkörperechospektren	154
7.5	Vergleichende Diskussion	157
7.5.1	Zeitkonstanten und Sprunggeometrie des Sekundärprozesses	157
7.5.2	Vergleich der Ergebnisse der ^2H – NMR – Spektroskopie unterhalb TG..	160
8	ZUSAMMENFASSUNG	164
	ANHANG.....	167
A	Diffusionsmessungen an Propylenkarbonat	168
B	Diffusionsmessungen an 2 –Methyltetrahydrofuran.....	171
C	Irreduzible Tensoroperatoren, Zeitliche Entwicklung der Dichtematrix ..	173
D	Tabellen der Messergebnisse	176
D.1	Sorbitol.....	176
D.2	Xylitol	186
D.3	Threitol.....	193
D.4	Glyzerin	200
D.5	Propylenkarbonat	204
D.6	2 – Methyltetrahydrofuran (2 – MTHF)	206
	LITERATUR.....	208
	VERÖFFENTLICHUNGEN.....	218

1 Einleitung

Gläser gehören zu den ältesten Werkstoffen, die der Mensch in Gebrauch hat. Heute gibt es kaum einen Technologiebereich, der ohne glasartige Materialien auskommt. Gerade im Bereich der modernen Informations- und Kommunikationstechnologie hat dieser Werkstoff herausragende Bedeutung erlangt, sei es als Glasfasermaterial zur Datenübermittlung oder als optisches Speichermedium [Eil 99], [Sch 97]. Weiterhin besitzt Glas eine große Bedeutung in der industriellen Produktion und ist ein großer Wirtschaftsfaktor [Ul 68].

Darüber hinaus spielen Verglasungsprozesse in der Natur eine wichtige Rolle. Für viele Lebewesen, bei denen Überlebensstrategien unter extremen Bedingungen notwendig sind, ist das Unterkühlen von physiologischen Flüssigkeiten wie Blut oder Liquor eine notwendige Voraussetzung zum Überleben. Bei Pflanzen und Tiere ist es von besonderer Wichtigkeit, körpereigene Mechanismen zu entwickeln und anzuwenden, um eine Kristallisation von Körperflüssigkeiten zu verhindern. Die kontinuierliche und bei Annäherung an den Glaspunkt dramatische Verlangsamung der diffusiven Bewegung von Teilchen, die strukturelle Relaxation, spielt zum Beispiel eine zentrale Rolle beim Überdauern von Dürreperioden für Wüsteninsekten. Einige arktische Angehörige dieser Spezies können „Frostschutzmittel“ produzieren und überdauern so auch längere Kälteperioden von unter -30°C [SS 90].

In der Nahrungsmittelforschung gab es in den letzten fünfzehn Jahren einen enormen Aufschwung am Interesse an der Dynamik von glasbildenden Materialien [BL 93]. Substanzen wie Sorbitol oder Mannitol werden als Trägermaterialien in Arzneien eingesetzt [YMR 98]. Der Einfluss der Glasdynamik biologisch aktiver Substanzen wie Glycerin oder Glucose in tiefgefrorenen Lebensmittel spielt eine große Rolle für die Lagerung und eine gleichbleibende Qualität [SB 93].

Trotz dieser Bedeutung von Gläsern und glasartigen Materialien ist das Verständnis dieses Materiezustandes sowie Details des Überganges von einer Flüssigkeit in den Glaszustand unklar. Es wird sogar behauptet, dass der Glasübergang eines der großen, ungelösten Probleme der modernen Festkörperphysik darstellt [And 95], [EAN 96].

Molekulare Dynamik in unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern, die schneller als die strukturelle Relaxation ist, wird im allgemeinen als Sekundärrelaxation zusammengefasst. Eine systematische Untersuchung dieser Prozesse wurde von Johari und Goldstein vor über dreißig Jahren durchgeführt [JG 70], [JG 71]. Es stellte sich dabei heraus, dass dieser Hochfrequenzbeitrag ein gemeinsames Kennzeichen der untersuchten unterkühlten Flüssigkeiten und Gläser war. Es wurden dabei sowohl binäre Mischungen als auch reine Glasbildner untersucht. Bis heute ist es allerdings nicht gelungen, dieses Phänomen einheitlich theoretisch zu beschreiben. Es ist nicht

klar, ob die Hochfrequenzbeiträge gleichen molekularen Ursprungs sind. Dies gilt insbesondere für niedermolekulare, organische Glasbildner. In Polymeren wurden diese Sekundärrelaxationen als Reorientierung von hochbeweglichen Seitengruppen interpretiert [SRS 94]. Dies konnte eindrucksvoll mit verschiedenen NMR – Methoden nachgewiesen werden [SKB 94], [MWL 98]. Mit der dielektrischen Spektroskopie gelang es vor allem, die Zeitskala dieses Johari – Goldstein – Prozesses eingehend zu studieren und zu charakterisieren, sowohl für Polymere [MEW 91], [GAA 01] als auch für niedermolekulare Glasbildner [JG 70], [HSB 97], [KBB 99], [FNM 99], [NLL 01]. Es hat sich gezeigt, dass gerade die Kombination dieser beiden spektroskopischen Methoden zu einem enormen Aufschwung im Verständnis für die grundlegenden Glasprozesse geführt hat [BK 02].

Ziel dieser Arbeit ist es, die dynamischen Eigenschaften von ausgewählten niedermolekularen Glasbildnern im Bereich ober- und unterhalb der Glasübergangstemperatur mittels dielektrischer und ^2H – NMR Spektroskopie zu charakterisieren und Details der molekularen Bewegungsprozesse zu studieren. Die ausgewählten Substanzen stellen dabei eine homologe Reihe mit den gleichen elementaren Strukturbausteinen dar und gehören zu den sogenannten Polyalkoholen. Damit sollte eine systematische Untersuchung von Struktur – Eigenschaftsbeziehungen hinsichtlich der auftretenden Glasprozesse durchgeführt werden. Ein wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang ist die Klärung der Frage nach dem Ursprung des in vielen Glasbildnern beobachteten Johari – Goldstein - β - Prozesses (JG – Prozess) in der hier untersuchten Substanzklasse der Polyalkohole. Weiterhin sollte die Fragestellung untersucht werden, ob die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten der strukturellen Relaxation sich innerhalb dieser Reihe kontinuierlich oder sprunghaft ändert und ob es möglich ist, die elementaren Sprungprozesse beider Glasrelaxationen, des α - Prozesses und des langsamen JG - β - Prozesses zu detektieren.

Im folgenden wird zunächst die Phänomenologie des Glasprozesses beschrieben und einige theoretische Konzepte zur Erklärung der auftretenden Erscheinungen dargestellt. In den Kapiteln 3 und 4 werden die Grundlagen der spektroskopischen Methoden aufgezeigt, wobei sich Kapitel 3 mit der ^2H – NMR und Kapitel 4 mit der dielektrischen Spektroskopie beschäftigt. Nach der Darstellung der experimentellen Details in Kapitel 5 werden in Kapitel 6 und 7 die Ergebnisse für die strukturelle Relaxation oberhalb des Glaspunktes und die Sekundärrelaxation unterhalb T_G präsentiert und im Zusammenhang diskutiert, bevor in Kapitel 8 die wesentlichen Resultate kurz zusammenfasst werden. Im Anhang sind Tabellen der Messergebnisse zu finden sowie eine Zusammenstellung von Diffusionsmessungen an den niedermolekularen Glasbildnern Propylenkarbonat und 2 – Methyltetrahydrofuran.

2 *Glasdynamik*

Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Gläsern und die Frage nach dem Zustandekommen des Glaszustandes ist ein wichtiges Forschungsgebiet der Physik kondensierter Materie [IDM 01]. Glas ist als Werkstoff seit etlichen tausend Jahren bekannt [Cum 98], aber trotz dieser langen Zeit ist die Frage nach der physikalischen Natur des Glases bis heute nicht ausreichend geklärt.

Es soll an dieser Stelle eine Einführung in die Phänomenologie des Glasüberganges und des Glaszustandes gemacht und einige theoretische Konzepte vorgestellt werden. Ein Anspruch auf Vollständigkeit wird hier natürlich nicht erhoben.

2.1 *Phänomenologie*

Kühlt man eine Flüssigkeit unterhalb ihres Gefrierpunktes ab, so wird diese immer viskoser, bis sie schließlich innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches zu einem amorphen Festkörper erstarrt. Dieser Festkörper hat im Gegensatz zu einem Kristall keine geordnete Struktur und wird als *Glas* bezeichnet.

Dieser Vorgang ist abhängig von der Abkühlrate, d.h. wie schnell die Abkühlung erfolgt. Ist die Rate zu klein, kristallisiert die Substanz, da der Kristall das thermodynamisch stabilere System ist. Der glasartige Zustand ist ein Nicht - Gleichgewichtszustand und von daher thermodynamisch benachteiligt. Er ist allerdings kinetisch auf einer langen Zeitskala stabil, was man bei Glasbildnern wie z.B. SiO_2 (Fensterglas) sehen kann [Zan 98], [ZG 99].

Es gibt aber auch Stoffe, die nicht oder nur schwer kristallisieren wie z.B. Polymere. Diese Klasse von Substanzen bilden in der Flüssigkeit sogenannten "statistische Knäuel", die sich gegenseitig durchdringen, was das Entstehen einer Elementarzelle, wie sie zur Kristallisation notwendig ist, relativ unwahrscheinlich macht.

Man kann daher annehmen, dass der Glaszustand ein universelles Phänomen ist, sofern die Abkühlgeschwindigkeit einen kritischen Wert überschreitet [Jäc 81].

Diese Rate hängt letztlich von den physikalischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials ab.

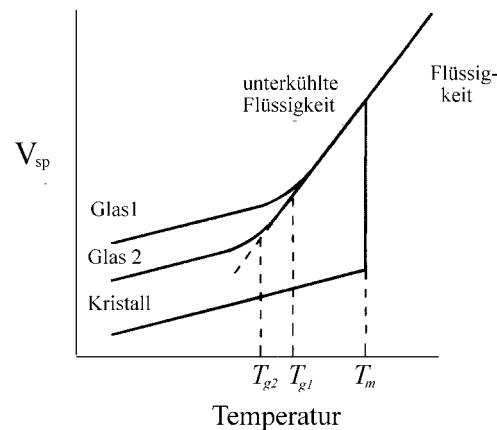


Abbildung 2. 1 Spezifisches Volumen V_{sp} in Abhängigkeit der Temperatur für eine Flüssigkeit, die sowohl einen Kristall als auch ein Glas bilden kann [EAN 96].

Die Änderung des spezifischen Volumens V_{sp} ist ein typisches Merkmal für den Übergang einer Flüssigkeit zum Festkörper (Abb. 2.1). Am Gefrierpunkt (T_m) kommt es zu einem Phasenübergang erster Ordnung, der unter anderem durch eine plötzliche Abnahme von V_{sp} charakterisiert ist. Für eine glasartig erstarrte Flüssigkeit ist dies nicht der Fall. Zwar nimmt V_{sp} ebenso ab, aber dies ist kein scharf definierter Übergang, sondern geht über einen mehr oder weniger großen Temperaturbereich. Hierüber hat man eine Möglichkeit, eine *Glasübergangstemperatur* T_G zu definieren. T_G wird dabei durch Extrapolation von V_{sp} im Glaszustand zurück zur unterkühlten Flüssigkeit definiert. Für unterschiedliche Abkühlraten erhält man verschiedene Übergangstemperaturen. Allerdings ist dieser Übergangsbereich meist relativ klein, er liegt im Bereich von einigen Kelvin.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass der Glasübergang kein Phasenübergang erster Ordnung ist; überhaupt ist er auch keinem Phasenübergang höherer Ordnung zuzuordnen. Vielmehr ist er ein kinetisches Ereignis, welches sich im Rahmen der experimentellen Zeitskala und der Zeitskala der Molekülbewegungen abspielt [EAN 96].

Ein weiteres, wesentliches Kennzeichen des Glasüberganges ist das "Einfrieren" der molekularen Bewegung auf der Zeitskala des Experimentes, z.B. wird die Zeit für eine molekulare Umorientierung, die *Korrelationszeit* τ_G , eines niedermolekularen Glasbildner sehr lang. Typische Werte für τ_G in Flüssigkeiten liegen bei 10^{-12} s, während sie am Glasübergang bei 100 s und mehr liegt. Ein anderes, typisches Merkmal für unterkühlte Flüssigkeiten ist das starke Ansteigen der Viskosität η auf Werte von 10^{12} Pa·s und darüber. Hierdurch ergibt sich eine weitere Möglichkeit, die Glasübergangstemperatur zu definieren. T_G wird dabei als diejenige Temperatur definiert, bei der die Viskosität einen Wert von 10^{12} Pa·s hat oder aber die Korrelationszeit der molekularen Bewegung einen Wert von 100 s erreicht hat. Diese Definition wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit benutzt.

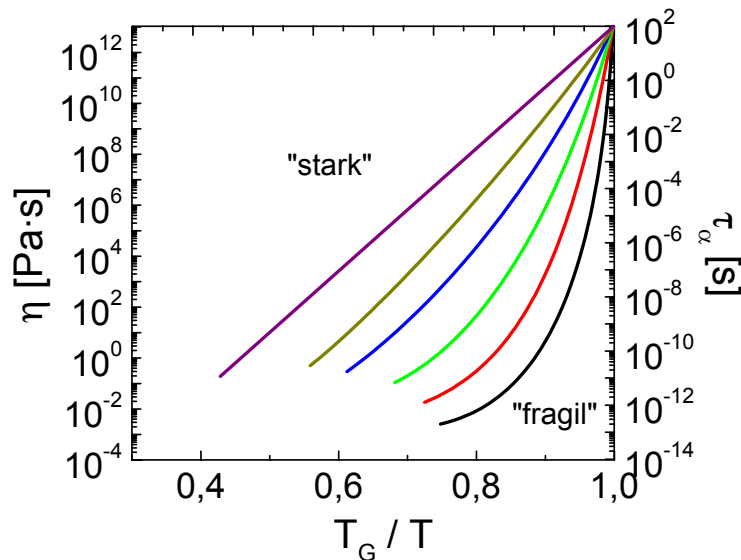


Abbildung 2. 2 Schematische Temperaturabhängigkeit der Viskosität η und der Korrelationszeit τ für unterkühlte Flüssigkeiten.

In Abbildung 2.2 ist schematisch das Verhalten unterkühlter Flüssigkeiten bezüglich der Temperaturabhängigkeit ihrer Viskositäten und Korrelationszeiten zu sehen. Diese Art der Auftragung geht zurück auf [LU 72] und [AS 76], welche eine Einteilung der verschiedenen Glasbildner nach Art der Temperaturabhängigkeit ihrer Viskositäten in *starke* und *fragile* Glasbildner vorschlugen [BNA 93]. Der Fragilitätsindex m , der in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, ist dabei definiert als :

$$m = \left. \frac{d \log(\tau)}{dT_g / T} \right|_{T=T_g} \quad (2.1)$$

m ist ein Ausdruck für die bei T_G auftretenden scheinbaren Aktivierungsenergien der molekularen Bewegung und gibt die Steigung der $\tau(T)$ Kurve bei T_G an.

Das Schema in Abbildung 2.2 zeigt ein unterschiedliches Temperaturverhalten für verschiedene Glasbildner. Zu den starken Glasbildnern sind hauptsächlich anorganische, oxidische Glasbildner wie SiO_2 zu rechnen, die erfahrungsgemäss einem Arrhenius - Verhalten folgen :

$$\log \eta(T) = \log \eta_0 + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \quad (2.2)$$

wobei R die Gaskonstante und E_a die scheinbare Aktivierungsenergie darstellt.

Die Kurven, die Abweichungen von Gleichung 2.2 zeigen, lassen sich dagegen mit der sogenannten *Vogel - Fulcher - Tammann - Gleichung* [Vo 21], [Fu 25], [TH 26] beschreiben:

$$\log \tau(T) = \log \tau_0 + \left(\frac{DT_0}{T - T_0} \right). \quad (2.3)$$

Für $T_0 \rightarrow 0$ geht Gl. (2.3) in Gl. (2.2) über. In diesem Fall wird DT_0 zu E_a/R . Das Produkt DT_0 wird oft auch als B angegeben. Für $T_0 > 0$ wird die Relaxationszeit unendlich bei T_0 . Die VFT-Gleichung ist dabei äquivalent mit der Gleichung von *Williams, Landel und Ferry (WLF - Gleichung)* [WLF 55]:

$$\log \eta(T) = \log \eta_0 - \left(\frac{C_1(T - T_{WLF})}{C_2 + (T - T_{WLF})} \right), \quad (2.4)$$

wobei T_{WLF} als Referenztemperatur auftritt, für die man im allgemeinen T_G einsetzt. C_2 ist eine Konstante mit der Dimension einer Temperatur. C_1 ist eine dimensionslose Konstante.

Es hat sich für viele Glasbildner gezeigt, dass die elementare Korrelationszeit oder der präexponentielle Faktor τ_0 bei einem Wert von $\sim 10^{-14}$ s liegt. Daraus lässt sich auf einfache Art und Weise ein minimaler Wert für die Fragilität definieren [BA 94], der zu einem Arrhenius - Verhalten korrespondiert. Da der dekadische Logarithmus der Korrelationszeit bei T_G 2 und bei unendlich hoher Temperatur -14 ist, beträgt $m_{\min} = 16$. Alternativ kann man auch die Bedingung 10^{-14} s für unendlich hohe Temperaturen fallen lassen und den entsprechenden Fitwert aus der VFT - Gleichung nehmen. Daraus ergibt sich eine andere Definition der minimalen Fragilität:

$$m_{\min} = 2 + [-\log(\tau_0)]. \quad (2.5)$$

Diese Definition wird in dieser Arbeit für die minimale Fragilität benutzt. m kann damit auf Basis der VFT - Gleichung umdefiniert werden [BA 94]:

$$m = \frac{m_{\min}}{1 - T_0/T_G}. \quad (2.6)$$

Die mikroskopischen Ursachen der Fragilität können mit den zugrunde liegenden Freiheitsgraden einer Flüssigkeit in Zusammenhang gebracht werden. In Substanzen mit nicht gerichteten Bindungen, das heißt ohne kovalenten Bindungen, kann die Fragilität mit dem Modell der dichtesten Zufallspackung (rcp = random close pa-

cking) beschrieben werden [Zal 82], wobei eine gewisse Variation von Δz der Koordinationszahl um den Mittelwert $\langle z \rangle$ erwartet wird. In diesem Bild kann durch die große Variation von z und der damit zusammenhängenden Vielfältigkeit der möglichen lokalen Konfigurationen das fragile Verhalten der Flüssigkeiten verstanden werden [Vil 93]. Dadurch kann man vermuten, dass vorwiegend kovalent gebundene Netzwerkglasbildner, wo gerichtete Bindungskräfte vorherrschen, keine große Variationen der Koordinationszahl zeigen. Dies bedingt das typische Arrhenius – Verhalten, wie es durch Gleichung 2.1 beschrieben wird [BA 94]. Unter dieser Annahme sollten Glasbildner mit teilweise gerichteten Bindungen eine Zwischenstellung einnehmen, wie es zum Beispiel in Wasserstoffbrückenbindenden Systemen der Fall ist.

Gewöhnlich zeigen unterkühlte Flüssigkeiten mehr als einen Relaxationsprozess in der Nähe von T_G (Abb. 2.3). Für niedermolekulare, nichtpolymere Glasbildner bezeichnet man den langsamsten, zur molekularen Bewegung korrespondierenden Relaxationsprozess, als α - Prozess . Auf kürzeren Zeitskalen tritt ein weiterer Relaxati-

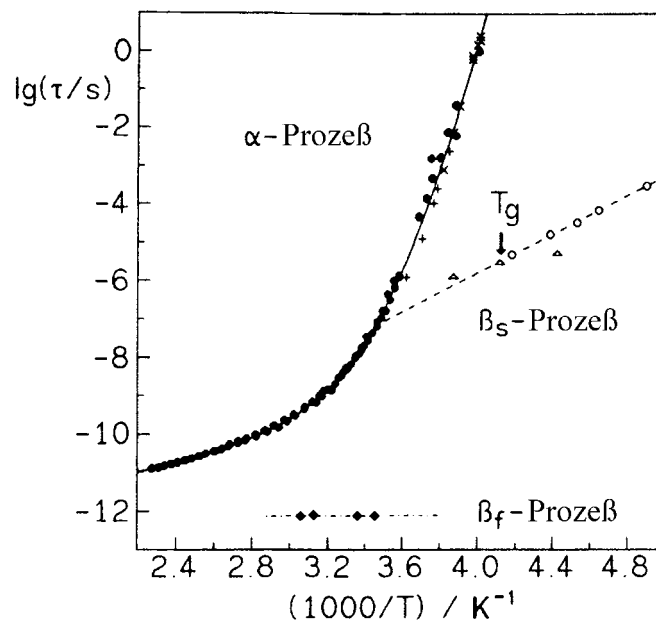


Abbildung 2. 3 Zeitskalen der Relaxationsprozesse in unterkühlten, niedermolekularen Glasbildnern (aus[RWE 94]) am Beispiel des ortho – Terphenyl

onsprozess auf, der sekundäre oder β - Prozess, der in verschiedenen Ausprägungen auftreten kann. Da man mit verschiedenen spektroskopischen Methoden verschiedene Zeitskalen der unterkühlten Flüssigkeit abtastet, kann man oftmals mehrere sekundäre Prozesse beobachten. Am Beispiel des ortho – Terphenyls ist zu erkennen, dass mindestens zwei sekundäre Prozesse auftreten, man bezeichnet diese Prozesse als *langsamen* β_s - [JG 70] und *schnellen* β_f - Prozess. Es gibt sehr viele Hinweise, dass der langsame β_s – Prozess oder Johari – Goldstein Prozess (JG – Prozess) auf die teilweise Reorientierung von Molekülteilen in diesen Glasbildnern zurückgeht [HS

96], [KBB 99], [VR 01], [DPS 01], der schnelle β_f - Prozess dagegen wird als eine komplexe, kollektive Bewegung der Moleküle in einem "Käfig" angesehen [LW 94]. In den Verlustspektren der dielektrischen Spektroskopie (vergl. Kapitel 4) kann man verschiedene Ausprägungen der langsamen Sekundärprozesse erkennen. Diese Prozesse sind als Hochfrequenzanteil des Verlustspektrums zu sehen. Handelt es sich um einen klar ausgeprägten Peak, spricht man von einem Johari – Goldstein - β - Prozess (JG Prozess). Ist nur ein Ausläufer im Hochfrequenzanteil des α - Prozesses zu erkennen, spricht man von einem Excess – Wing [DWN 90], [Lun 99], [NLL 01]. Da der molekulare Ursprung des JG – Prozesses und des Excess – Wings bis heute noch unverstanden ist, geht diese Arbeit unter anderem der Frage nach, ob es durch Untersuchung einer homologen Reihe von niedermolekularen Glasbildnern, die alle die gleichen Strukturbausteine besitzen, möglich ist, eine Struktur – Eigenschaftsbeziehung hinsichtlich der dynamischen Glasprozesse zu erhalten. Es soll deshalb im weiteren etwas detaillierter auf den gegenwärtigen Stand der Forschung hinsichtlich des JG – Prozesses eingegangen werden.

2.1.1 *Der Johari – Goldstein - β - Prozess*

Vor über drei Jahrzehnten untersuchten Johari und Goldstein systematisch den bereits in Polymeren wohlbekanntem sekundären β - Prozess in niedermolekularen, organischen Glasbildnern und binären Mischungen dieser Glasbildner. Ein wesentlicher Punkt dieser Untersuchungen war, dass die verwendeten Moleküle keine intrinsischen Freiheitsgrade besaßen [JG 70]. Basierend auf den Ergebnissen dieser Untersuchungen kamen Johari und Goldstein zu dem Schluss, dass das Auftreten dieser sogenannten Johari – Goldstein - β - Relaxation eine inhärente Eigenschaft von unterkühlten Flüssigkeiten sei. Bis heute ist dagegen nicht bekannt, welchen molekularen Ursprung dieser Prozess hat und es gibt kontroverse Diskussionen hinsichtlich dieses Punktes [KBB 99]. Der JG - β - Prozess zeigt dabei einige typische dynamische Eigenschaften, anhand deren er zu identifizieren ist:

- Die Zeitkonstanten zeigen eine arrheniusartige Temperaturabhängigkeit
- eine starke Verbreiterung im dielektrischen Verlustspektrum und
- eine Abnahme der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ bei Abkühlung.

Die strukturelle Relaxation und der langsame β - Prozess zeigen in vielen unterkühlten Flüssigkeiten die Tendenz eines „merging scenarios“, die das Zusammenlaufen der Zeitkonstanten der beiden Prozesse beschreibt [KBB 99], [WR 99]. Die Temperaturabhängigkeit der β - Relaxation wird als arrheniusartig beschrieben, das heißt es sollte sich um einen thermisch aktivierten Prozess handeln. Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist dieses Arrheniusverhalten wohletabliert. Bei T_G und darüber ist die Situation dagegen unklar. Für viele Glasbildner, in denen eine JG – Relaxation beobachtet wird, ist die Relaxationszeit τ_β bei T_G relativ kurz ($\sim 10^{-4}$ s). Oft ist zu be-

obachten, dass die beiden Prozesse bei $\sim 1,2 \cdot T_G$ zusammenlaufen. In diesem Bereich nimmt die Stärke des β - Prozesses mit zunehmender Temperatur stark zu, was es unmöglich macht, die beiden Prozesse voneinander zu trennen. Dieses Problem trägt erheblich zu der Unsicherheit der Temperaturabhängigkeit der JG – Relaxation bei. Es gibt jedoch Ansätze, die JG - β - Relaxation auf eine theoretische Grundlage zu stellen [DMO 99], [MDO 00] um die experimentellen Befunde, wie sie mit der dielektrischen Spektroskopie oder der ^2H – NMR – Spektroskopie gemacht werden, zu beschreiben. In [DMO 99] wird die Glasrelaxation im Rahmen eines Freien Energielandschaftsmodells beschrieben, wobei die strukturelle Relaxation durch den Übergang zwischen Freien Energieminima und die Sekundärrelaxation als Relaxationsprozess innerhalb dieser Minima modelliert wird. Mit einem einfachen Sprungmodell für die Reorientierungsdynamik der Moleküle, die beide Glasprozesse verbindet, können sowohl die experimentell beobachteten dielektrischen Suszeptibilitäten als auch die Spin – Gitter – Relaxationszeiten der ^2H – NMR – Spektroskopie berechnet werden. Unter anderem wird gezeigt, dass auf der Grundlage dieses Modells kein „merging scenario“ der α und β – Relaxation oberhalb T_G auftritt. Dies steht jedoch im Gegensatz zu experimentellen Befunden, wie sie zum Beispiel für den Glasbildner Sorbitol gemacht werden [WR 99]. Es gibt aber auch Hinweise, dass gerade in Sorbitol die Dynamik des JG – Prozesses unterschiedlich beschrieben werden kann [FFI 00], in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen theoretischen Modell. Allerdings ist die Art der Auswertung in [FFI 00] zumindest oberhalb T_G kritisch und die Ergebnisse für diesen Bereich sollten daher mit Vorsicht bewertet werden .

In der Literatur wurden zwei Klassen von Glasbildnern vorgeschlagen: „Typ A“ ohne β - Prozess aber mit Excess – Wing und „Typ B“ mit JG – Prozess. [KBB 99], [WBS 99]. Darüber hinaus gibt es aber auch Ansätze, die beiden Klassen auf einer einheitlichen Grundlage zu beschreiben [HKF 94], [Ols 98], [JGB 99], [LNR 99]. Aktuelle dielektrische Untersuchungen [SBL 00], [NLL 01] zeigen starke Hinweise, dass es sich bei den beschriebenen Sekundärrelaxationen um molekular gleiche Prozesse handeln könnte [Lun 01]. Im Rahmen dieses Bildes wären die bereits erwähnten Klassen von Glasbildnern hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten zu unterscheiden. Typ B Glasbildner würden demnach eine schwache Temperaturabhängigkeit zeigen, was zu klar unterscheidbaren Relaxationspeaks im dielektrischen Spektrum in der Nähe und unterhalb T_G führen würde. Typ A Glasbildner würden eine stärkere $\tau(T)$ Abhängigkeit besitzen, was zu einem Wingszenario führt [NLL 01].

Aktuelle ^2H – NMR Untersuchungen [VR 00], [VR 01] fokussieren sich auf den Bewegungsprozess der JG – Relaxation . Es wird hierbei mit Hilfe von Random – Walk Simulationen die Linienformänderung von Festkörperspektren sowie die Mischzeitabhängigkeit von stimulierten Echomessungen (vergl. auch Kapitel 3) unterhalb T_G mit verschiedenen Sprungmodellen simuliert. Dabei hat es sich gezeigt, dass die experimentellen Ergebnisse der untersuchten „Typ B“ – Glasbildner sehr gut mit einer eingeschränkten Reorientierung aller Moleküle beschrieben werden

können. Es bleibt allerdings trotz dieser Untersuchungen weiterhin unklar, warum in einigen Glasbildnern kein JG – Prozess auftritt.

2.1.2 Nichtexponentielle Relaxation

Untersucht man nun Glasbildner mit verschiedenen Methoden, dann bekommt man im allgemeinen eine Antwortfunktion, die einem nichtexponentiellen Zeitgesetz folgt. Dieses nichtexponentielle Verhalten wird oftmals sehr gut mit einer „stretched – exponential“ Funktion (KWW - Funktion [WW 70]) beschrieben :

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{KWW}} \quad 1 \geq \beta_{KWW} > 0 \quad . \quad (2.7)$$

Ein Wert von eins für β_{KWW} entspricht einem exponentiellen Verhalten.

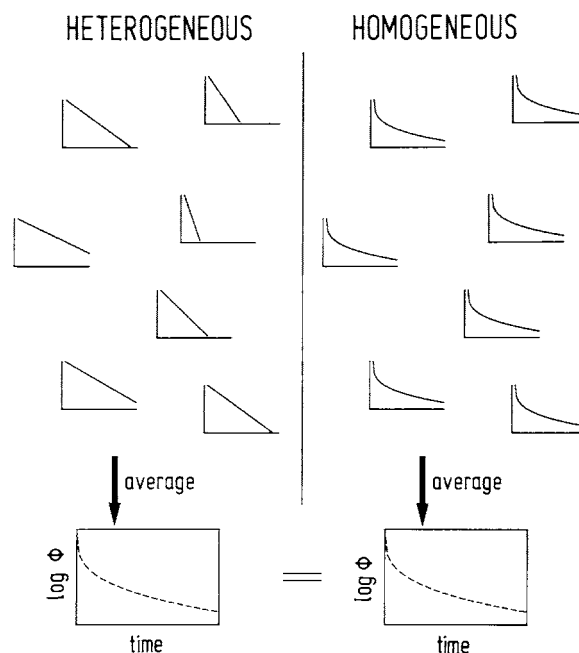


Abbildung 2.4 Mögliche Interpretationen für das nichtexponentielle Relaxationsverhalten unterkühlter Flüssigkeiten und Gläser (aus [Ric 94])

Dieser Zustand der nichtexponentiellen Relaxation kann auf zwei fundamental unterschiedlichen Wegen interpretiert werden [Ric 94] (siehe Abb. 2.4) :

Auf der einen Seite kann man annehmen, dass es räumliche unterschiedliche Bereiche gibt, in denen die Relaxation nach einer anfänglichen Störung einem exponentiellen Zeitgesetz folgt. Allerdings sind die Korrelationszeiten für diese Gleichgewichtseinstellung sehr unterschiedlich, so dass die Überlagerung der einzelnen Relaxationsprozesse zu einem nichtexponentiellen Verhalten der Probe führt. Alternativ kann man ein Szenario entwickeln, wenn man annimmt, dass die Probe homogen ist,

dass aber jedes Molekül gleich nichtexponentiell relaxiert. Beide Szenarien führen zu einem gleichen beobachtbaren Ensemblemittelwert der Relaxationsfunktion, und man kann in einfachen Relaxationsexperimenten nicht unterscheiden, welches Szenario vorliegt. Durch eine Reihe von Experimenten, die in den letzten zehn Jahren entwickelt wurden, gibt es sehr starke Hinweise auf ein dynamisch heterogenes Szenario, mit dem die Reorientierungsbewegung in unterkühlten Flüssigkeiten in der Nähe von T_G beschrieben werden kann [BCD 98], [Sil 99].

2.1.3 Diffusion in unterkühlten, niedermolekularen Flüssigkeiten

Ein immer wieder beobachtetes Phänomen bei der Untersuchung von unterkühlten Flüssigkeiten und Gläser ist die scheinbare Entkopplung der Translations- von der Rotationsdiffusion [FGS 92], [CFG 94], [BCH 94]. Auch die Stokes - Einstein – Beziehung, die einen Zusammenhang zwischen der Viskosität und den Diffusionskoeffizienten angibt, verliert in der Nähe von T_G ihre Gültigkeit.

Eine Erklärung dieses Phänomens kann z.B. im Rahmen eines Energielandschaftsmodells [Die 97], [DSH 98] gemacht werden. Insbesondere wird innerhalb dieses Modells auf die Annahme von lokalen Diffusionskoeffizienten verzichtet und eine inhärente Kopplung der strukturellen Relaxation an die Reorientierungs- und Translationsbewegungen angenommen.

Da die Transportgrößen Diffusion und Viskosität zentrale Größen bei der Beschreibung der Glasprozesse sind, sollen sie an dieser Stelle miteinander verglichen werden, um ihre Zusammenhänge untereinander zu verdeutlichen.

Der Prozess der Diffusion ist ein molekularer Stofftransport, der mit der statistischen Bewegung der Atome oder Moleküle verbunden ist. Aufgrund ihrer thermischen Energie verteilen sich diese Teilchen auch ohne einen Konzentrationsgradienten im Raum. Dies wird in einer einkomponentigen Flüssigkeit als Selbstdiffusion, die Diffusion von Fremdteilchen hingegen als Sondendiffusion bezeichnet.

Der Diffusionskoeffizient in einer isotropen Flüssigkeit ergibt sich aus der Zeit – Integral – Autokorrelationsfunktion der individuellen Teilchengeschwindigkeiten \vec{v} :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{v}(0) \vec{v}(t) \rangle dt, \quad (2.8)$$

wobei die eckige Klammer das Ensemblemittel bezeichnet. Da $\vec{v}(t)$ die Zeitableitung der Teilchenposition $\vec{r}(t)$ ist, sind Diffusionskoeffizienten mit dem mittleren Verschiebungsquadrat durch

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \right\rangle \quad (2.9)$$

verknüpft.

Die Transportmechanismen können auf mikroskopischer Zeitskala durch die van – Hove – Korrelationsfunktion $G(\vec{r}, t)$ beschrieben werden:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)] \right\rangle. \quad (2.10)$$

Die Summation über N Moleküle in Gleichung 2.10 kann in zwei Komponenten aufgeteilt werden. Für $i = j$ in den „Selbst“ – Anteil G_s , für $i \neq j$ in den „Distinkt“ – Anteil G_d . Unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient D orts-, zeit- und konzentrationsunabhängig ist, gilt das Fick'sche Gesetz:

$$D \nabla^2 G_s(\vec{r}, t) = \frac{\partial G_s(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.11)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist durch eine Gauß – Funktion gegeben:

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (2.12)$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat kann dann wie folgt berechnet werden:

$$\overline{r^2} = \int r^2 G_s(r, t) dr = 6Dt. \quad (2.13)$$

Ähnlich wie der translatorische Diffusionskoeffizient leitet sich der Rotationsdiffusionskoeffizient aus dem Zeit – Integral der Autokorrelationsfunktion der Rotationsgeschwindigkeiten $\omega(t)$ ab:

$$D_r = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \langle \omega(0) \omega(t) \rangle dt. \quad (2.14)$$

Die Dimension des Rotationsdiffusionskoeffizienten ist Winkel²·Zeit⁻¹. Ein kugelförmiges Molekül hat nur einen Rotationsdiffusionskoeffizienten. Aber im allgemeinen ist mit jeder Rotationsachse ein unterschiedlicher Rotationsdiffusionskoeffizient verbunden. Dies wird in sogenannten anisotropen Rotationsdiffusionsmodellen berücksichtigt.

tigt. Diese Modelle kommen auch zur Beschreibung von Spin – Gitter – Relaxationszeiten in unterkühlten Flüssigkeiten zum Einsatz [HFS 95], [DHB 00].

Bei Rotationsdiffusionsmessungen mittels verschiedener spektroskopischer Methoden wie ^2H – NMR, dielektrischer Spektroskopie oder Lichtstremethoden werden im allgemeinen die Rotationskorrelationszeiten τ_c^L bestimmt (vergl. auch die Kapitel 3 und 4). Hierbei sind die τ_c^L die Integrale der Zeitautokorrelationsfunktion des zugrundeliegenden Legendre – Polynoms der Ordnung L. Es gilt für den Rotationsdiffusionskoeffizienten:

$$D_r = \frac{1}{L(L+1)\tau_c^L}. \quad (2.15)$$

Für die Reorientierung eines Dipols im elektrischen Feld gilt $L = 1$, daraus folgt für die dielektrische Relaxationszeit:

$$D_r = \frac{1}{2\tau_{DK}} \quad (2.16)$$

Für die ^2H – NMR und Lichtstremethoden gilt $L = 2$.

Die Scherviskosität η in einer isotropen Flüssigkeit ist durch ein Zeit – Integral der Autokorrelationsfunktion von nicht – diagonal Elementen σ^{xy} des Stress – Tensors im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ gegeben:

$$\eta = \frac{1}{V kT} \int_0^\infty \langle \sigma^{xz}(0) \sigma^{xz}(t) \rangle dt. \quad (2.17)$$

Für kugelförmige Teilchen mit dem hydrodynamischen Radius r_H können die Translations- bzw. Rotationsdiffusion mit der Scherviskosität über die Stokes – Einstein – bzw. die Einstein – Debye – Beziehung verbunden werden [TH 84].

Für die Translationsdiffusion gilt die Stokes – Einstein Beziehung (SEB):

$$D_t = \frac{k_B T}{n\pi\eta r_H}. \quad (2.18)$$

Für den Grenzfall der *no slip boundary condition* gilt $n = 6$. Diese Beziehung gilt vor allem in verdünnten Lösungen großer Moleküle, zum Beispiel Polymere, in einem Lösungsmittel aus wesentlich kleineren Moleküle. Der zweite Grenzfall, die *slip boundary condition*, entspricht eher dem Fall, dass Kugel und Matrixmoleküle vergleichbare Größe besitzen. Dies ist bei der Selbstdiffusion der Fall, es gilt $n = 4$.

Für die Rotationsdiffusion von kugelförmigen Molekülen gilt unter der *no slip* Bedingung die Einstein – Debye – Beziehung (EDB):

$$D_r = \frac{k_B T}{8\pi \eta r_H^3}. \quad (2.19)$$

Falls die Teilchen keine Kugelgestalt besitzen, hängt der Reibungskoeffizient von der Bewegungsrichtung ab. Die Gleichungen 2.18 und 2.19 können in „normalen“ Flüssigkeiten aber als gute Näherung betrachtet werden. Für weitere Details dieser Zusammenhänge wird auf [TH 84] verwiesen.

Zusammenfassend gilt für die Transportgrößen im hydrodynamischen Limes folgende Beziehung:

$$D_t \sim D_r \sim \frac{1}{\tau_c} \sim \frac{T}{\eta}. \quad (2.20)$$

2.2 Modellvorstellungen zum Glasübergang

Um die phänomenologischen Befunde, die im letzten Kapitel vorgestellt wurden, erklären zu können, werden im folgenden einige Modelle vorgestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass es eine Vielzahl von theoretischen Beschreibungsversuchen gibt, um das Phänomen des Glasüberganges und der Glasdynamik zu beschreiben. Es wird an dieser Stelle aber nur auf die gängigsten eingegangen.

Die meisten Vorstellungen gehen von einer makroskopischen Beschreibung aus, wobei thermodynamisch beobachtbare Größen wie Volumen, Entropie und Teilchendichte eine Rolle spielen.

Ein vieldiskutierter Ansatz, die Modenkopplungsnäherung, beschreibt eine unterkühlte Flüssigkeit aus mikroskopischer Sicht, wobei die Vorhersagen allerdings nur für den Bereich weit oberhalb T_G gelten. Die Modenkopplungstheorie macht aber im Gegensatz zu den anderen Modellen Vorhersagen über die molekulare Dynamik der unterkühlten Flüssigkeit. Von daher ist es von starkem Interesse, diese Vorhersagen experimentell zu überprüfen.

2.2.1 Theorie des Freien Volumens

Die „Freie Volumen - Theorie“ wurde von *Cohen* und *Turnbull* [CT 59] postuliert und von *Cohen* und *Crest* [CG 79], [CG 81] weiterentwickelt. Mit diesem Ansatz erklären sich z.B. die VFT- bzw. die WLF - Gleichung, die phänomenologisch gefunden wurden.

Es wird angenommen, dass bei tiefen Temperaturen ein Volumen existiert, in das ein Molekül „hineinspringen“ kann. Ist dieses Volumen nicht mehr vorhanden, so kann auch kein translativer Prozess in der Größenordnung von Molekülabständen mehr stattfinden. Es muß also ein Grenzvolumen (kritisches Volumen V_c) geben, welches mit einer charakteristischen Länge verbunden ist. Wesentlich für diesen Ansatz ist die Übertragbarkeit der Temperaturabhängigkeit des makroskopischen Volumens auf das mittlere freie Volumen.

Das mittlere freie Volumen $\bar{V}_f(T)$ ergibt sich aus dem einem Molekül im Mittel zur Verfügung stehenden Volumen $\bar{V}(T)$ und dem Volumen des Moleküls selbst :

$$\bar{V}_f(T) = \bar{V}(T) - V_M . \quad (2.21)$$

Bei einer bestimmten Temperatur T_0 wird dieses mittlere freie Volumen derart klein, dass kein Sprungprozess mehr stattfinden kann. Dies erklärt die Verlangsamung der Relaxationszeiten und die Erhöhung der Viskosität, die sich durch Gl. 2.3 beschreiben lässt.

Die Modifizierungen dieses Ansatzes, insbesondere die Annahme, dass die Diffusion im Glas nur auf "flüssigkeitsähnliche Cluster" beschränkt ist, führen dazu, dass T_G als Perkolationspunkt dieser Cluster angenommen wird. Dies würde bedeuten, dass der Glasübergang als scharf definierter Phasenübergang zu betrachten wäre, was aber experimentell nicht bestätigt werden kann. Außerdem sind zur Beschreibung der Abhängigkeit von T_G von der Abkühlrate und des freien Volumens $\bar{V}_f(T)$ von der Temperatur zusätzliche Annahmen notwendig. Ein weiterer Nachteil ist, dass als molekularer Bewegungsprozess nur Sprünge zwischen den freien Volumina angenommen werden, was zu einer gleichen Temperaturabhängigkeit aller Transportphänomene führen müsste. Dies ist nicht der Fall [FGS 92], [CFG 94], [BCH 94], [HS 96].

2.2.2 Thermodynamische Ansätze

Bekanntester Ansatz dieser Kategorie ist die Vorstellung von *Adam* und *Gibbs* [GD 58], [AG 65] die die Bewegung von Molekülen in Bereichen beschreiben, die sich kooperativ umlagern können. Diese Bereiche werden *cooperatively rearranging regions* (CRR) genannt. Die Größe dieser Bereiche ist temperaturabhängig und entscheidet über das Relaxationsverhalten der Moleküle.

Adam und Gibbs leiten in diesem Ansatz eine der VFT-Gleichung ähnliche Gleichung her, die das Wachstum der kooperativen Bereiche mit der Entropie $S_c(T)$ verknüpft :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{B}{TS_c(T)}\right). \quad (2.22)$$

Die Entropie $S_c(T)$ wird aus dem Sprung von Δc_p , der Differenz der Wärmekapazitäten bei T_G , ermittelt :

$$S_c(T) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta c_p(T)}{T} dT, \quad (2.23)$$

wobei T_0 die Temperatur ist, bei der die kooperativen Bereiche bei quasistatischer Abkühlung unendlich groß werden. Man erhält die VFT - Gleichung, wenn man Gl. (2.25) nach der Temperatur entwickelt.

Mit der Adam – Gibbs – Vorstellung werden auch experimentelle Befunde erklärt, die sich dem Freien - Volumen - Ansatz verschließen [Rös 90], [FDS 92].

2.2.3 Modenkopplungstheorie

Die bisher beschriebenen Ansätze gehen von einer makroskopischen Beschreibung des Glasüberganges aus. Ein Ansatz, der die mikroskopische Dynamik betrachtet, ist die *Modenkopplungstheorie* (MKT).

Diese, von *Leutheuber* [Leu 84], *Götze, Bengtzelius und Sjölander* [GBS 84] entwickelte Beschreibung der Dynamik von Flüssigkeiten oberhalb von T_G basiert auf den Bewegungsgleichungen einer verallgemeinerten Hydrodynamik.

In dieser Theorie wird die Dynamik hauptsächlich von räumlichen und zeitlichen Dichtefluktuationen bestimmt. Diese Schwankungen werden von der Dichte - Dichte - Korrelationsfunktion beschrieben, welche angibt, um wie viel die Dichte zum Zeitpunkt t am Ort x von der Dichte abweicht, die zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $x = 0$ vorlag:

$$\phi(x, t) = \frac{\langle \delta\rho(0,0)\delta\rho(x,t) \rangle}{\langle \delta\rho(0,0) \rangle^2}. \quad (2.24)$$

Die räumliche Fouriertransformierte von Gl. (2.27)

$$\phi(q, t) = \int \langle \delta\rho(0,0)\delta\rho(q,t) \rangle \exp(iq \cdot x) dx \quad (2.25)$$

wird in diesem Ansatz als Lösung der kinetischen Gleichung

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \gamma(q) \frac{\partial}{\partial t} + \omega_0(q)^2 \right] \phi(q, t) + \int_0^t M(q, t-t') \frac{\partial}{\partial t'} \phi(q, t') dt' = 0 \quad (2.26)$$

erhalten, wobei ω_0 eine Oszillatorfrequenz, die vergleichbar ist mit der schnellen, thermischen Bewegung von Teilchen, die in einem "Käfig" von Nachbarpartikeln sitzen. γ ist ein zusätzlicher Dämpfungsfaktor. Der entscheidende Term ist jedoch die „Memoryfunktion“ M , in der die ganze Komplexität der Flüssigkeitsdynamik enthalten ist

Das Modell führt nun bei einer kritischen Temperatur T_c zu einem dynamischen Phasenübergang. Die vorhergesagten Skalierungsgesetze konnten in verschiedenen Glasbildnern u.a. durch quasielastische Neutronenstreuung [GS 92] nachgewiesen werden, allerdings liegt die dabei ermittelte charakteristische Temperatur T_c bei etwa $1.2 \cdot T_G$.

Weiterhin macht die Modenkopplungstheorie keinerlei Aussagen über die Dynamik weit unterhalb von T_c , d.h. weder die VFT - Gleichung noch die Glasübergangstemperatur T_G werden vorhergesagt. Man gelangt stattdessen zu einem Ausdruck für eine

verallgemeinerte Viskosität, die an die Dichte - Dichte - Korrelationsfunktion rückkoppelt. Unterschiedliche Rückkopplungsmechanismen führen dabei zu verschiedenen dynamischen Szenarien [GS 92]. In einem Modell von Leutheußer wird darin u.a. vorhergesagt, dass die Dichte - Dichte - Korrelationsfunktion für kurze Zeiten nach einem Potenzgesetz $t^{-\alpha}$ und für längere Zeiten nach dem von Schweidler-Gesetz ($-Bt^b$) relaxiert. Für sehr lange Zeiten wird das Verhalten der Gl. (2.24) mit einer KWW – Funktion beschrieben.

3 ^2H (Deuteronen) – NMR

Die NMR – Spektroskopie hat sich seit ihren Anfängen [BH 46], [PT 46] zu einer weitverbreiteten Analyse­methode entwickelt, die aus den modernen Materialwissenschaften und der Medizin nicht mehr wegzudenken ist. Sie dient heute sowohl der Strukturaufklärung komplexer Moleküle und großer Molekülcluster wie z.B. Proteine [GHM 99], [SB 01] als auch in der modernen Medizin als wichtige Imagingmethode zur gründlichen und insbesondere nichtinvasiven Untersuchung in der Diagnostik [BK 98], [MB 00], [TOS 01]. Auf der anderen Seite kann man mit dieser Methode nicht nur statische Eigenschaften vermessen, sie ist auch eine geeignete Methode, um dynamische Phänomene kondensierter Materie zu erforschen [Abr 61], [SI 90], [SRS 94].

Das Deuteron hat sich aufgrund der dominierenden Quadrupolwechselwirkung als besonders geeignete Sonde erwiesen, um Dynamik in amorphen Festkörpern zu untersuchen [BDH 01]. Ein großer Vorteil dieser speziellen Sonde ist es, dass durch Kombination geeigneter Messverfahren, auf die im folgenden näher eingegangen wird, Informationen über Zeitskala und insbesondere Geometrie der zugrundeliegenden Bewegung erhalten werden können. Insbesondere der detaillierte Zugang zu den geometrischen Aspekten der Dynamik macht die ^2H – NMR in der modernen Grundlagenforschung unverzichtbar.

Im folgenden sollen die für diese Arbeit wichtigen, theoretischen Grundlagen behandelt werden, um ein Verständnis für die Interpretation der Messergebnisse zu erhalten. Es werden die Grundlagen der NMR – Spektroskopie behandelt, dabei aber auf den Fall der Deuteronen (^2H) – NMR beschränkt. Eine Ausnahme bildet Kapitel 3.7, wo auf die Grundlagen der statischen Feldgradienten – NMR eingegangen wird. Dies ist eine Methode, um temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Praktischerweise werden hierbei Protonen detektiert, es können aber theoretisch alle Kerne mit einem Kernspin größer Null als Sonden verwendet werden.

3.1 Das ^2H – Kernspinsystem und sein Hamiltonian

Bringt man Deuteronen in ein statisches, homogenes Magnetfeld B_0 , spalten gemäß der Zeeman – Wechselwirkung des magnetischen Dipolmomentes $\vec{\mu}_i$ mit dem Magnetfeld die zunächst entarteten Energieniveaus in drei unterschiedliche, äquidistante Energieniveaus auf (Abb. 3.1). Für Deuteronen, die kovalent gebunden sind, kommt die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmomentes $\vec{e}Q$ mit dem elektrischen Feldgradiententensor hinzu.

Der Gesamthamiltonian setzt sich dann aus vier relevanten Anteilen zusammen:

$$H = H_Z + H_Q + H_{RF} + H_D. \quad (3.1)$$

H_Z ist dabei der Zeemann – Hamiltonoperator, der über

$$H_Z = -\vec{\mu} \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma B_0 I_z \quad (3.2)$$

gegeben ist. Die Kopplung an das B_1 – Feld, die nur während der Dauer eines HF – Pulses anhält, wird durch

$$H_{RF} = -\vec{\mu} \vec{B}_1 = -\gamma \vec{B}_1 \vec{I} \quad (3.3)$$

beschrieben.

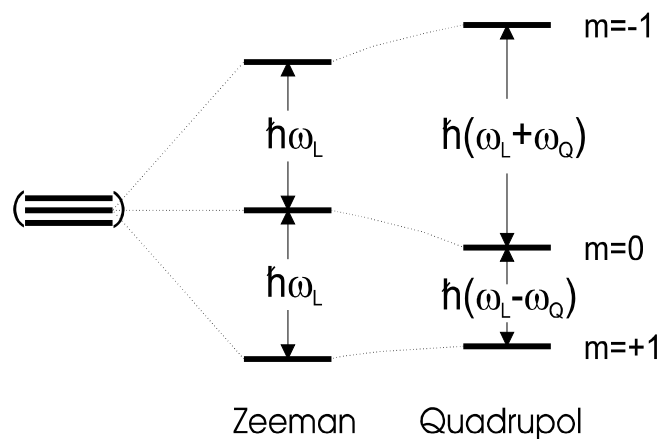


Abbildung 3. 1 Termschema für Deuteronen (Zeeman – und Quadrupolwechselwirkung).

Es gilt für den Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung folgende Beziehung [SRS 94]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \vec{I} \tilde{V} \vec{I}, \quad (3.4)$$

wobei \tilde{V} der elektrische Feldgradiententensor (EFG) entlang der Kernverbindungsachse des Deuterons ist. Dieser EFG ist im Allgemeinen ein spurloser, symmetrischer Tensor. Für jeden symmetrischen Tensor existiert ein Hauptachsensystem, in welchem die Nicht-

diagonalelemente der Matrix des Tensors verschwinden. Die Diagonalelemente werden als Eigenwerte bezeichnet und als $V_{zz}^{i\ 1}$ angegeben. Der größte Eigenwert steht für den elektrischen Feldgradienten eq.

Die Verschiebung der Zeeman – Niveaus durch die quadrupolare Wechselwirkung kann im Fall der ^2H und bei Anwendung üblicher Magnetfelder als Störungsrechnung erster Ordnung behandelt werden. Sind die Energieverschiebungen als Diagonalelemente des gestörten Hamiltonians in der Basis der Eigenfunktionen von I_z gegeben, dann werden nur die Terme der Quadrupolwechselwirkung wichtig, die Diagonalelemente in dieser Basis enthalten. Diese sogenannten „Säkularterme“ des Hamiltonoperators sind die Komponenten, die mit I_z kommutieren. Nach dieser Reduktion des quadrupolaren Hamiltonoperators verbleiben nur noch die Terme 1 , I_z und \bar{I}^2 . Dies führt zu folgender Darstellung von \hat{H}_Q :

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} V_{zz} \frac{1}{2} (3I_z^2 - \bar{I}^2). \quad (3.5)$$

Durch eine geeignete Koordinatentransformation vom Laborsystem (LS) in das Hauptachsensystem (HAS) des Kopplungstensors \tilde{V} ergibt sich:

$$H_Q = \frac{eqeQ}{2I(2I-1)\hbar} \cdot \frac{1}{4} \cdot (3I_z^2 - I(I+1)) \cdot (3\cos^2(\beta) - 1 - \eta\sin^2(\beta)\cos(2\alpha)). \quad (3.6)$$

Dabei entspricht eQ dem Hauptwert V_{zz}^{HAS} und die Winkel β und α beschreiben die Orientierung von \vec{B}_0 im HAS des Kopplungstensors.

Ein weiterer Parameter zur Beschreibung dieses Tensors ist der Asymmetrieparameter $\eta := \frac{V_{yy}^{HAS} - V_{xx}^{HAS}}{V_{zz}^{HAS}}$, der die Abweichung des elektrischen Feldgradienten von der

Axialsymmetrie der chemischen Bindung angibt. Im Falle einer Kohlenstoff – Deuteron Bindung ist η nahezu 0, d.h. der EFG kann in guter Näherung als axialsymmetrisch angenommen werden. Für Sauerstoff – Deuteron Bindungen ist dies nicht immer der Fall.

Für die Energieeigenwerte der dominanten Anteile des Gesamthamiltonoperators erhält man:

$$E(m_I) = -\hbar\omega_L m_I + \frac{\delta_Q}{2} \cdot (3m_I^2 - 2) \cdot (3\cos^2(\beta) - 1 - \eta\sin^2(\beta)\cos(2\alpha)) \quad (3.7)$$

¹ wobei i die Stufe des Tensors ist, in der ^2H - NMR ist das ein Tensor 2. Stufe

mit dem *Anisotropieparameter*

$$\delta_Q = \frac{3e^2Qq}{4\hbar} \quad (3.8)$$

e^2Qq/\hbar wird dabei als *Quadrupolkopplungskonstante* (QCC) bezeichnet. Diese lässt sich aus dem experimentellen Pakespektrum bestimmen [Sch 91], [SRS 94].

Die Resonanzfrequenz ergibt sich unter Berücksichtigung einer axialsymmetrischen Bindung insgesamt zu:

$$\omega(\beta) = \omega_L \pm \omega_Q, \quad (3.9)$$

wobei ω_Q die quadrupolare Frequenz angibt:

$$\omega_Q = \frac{\delta_Q}{2} (3 \cos^2(\beta) - 1 - \eta \sin^2(\beta) \cos(2\alpha)). \quad (3.10)$$

Anhand Gleichung 3.10 wird ein wesentlicher Vorteil der ²H – NMR deutlich, da ein einfacher Zusammenhang zwischen der molekularen Reorientierung und der relevanten Wechselwirkung vorliegt. Zusätzlich kann durch selektive Deuterierung die Dynamik unterschiedlicher Molekülteile studiert werden.

Da bei der ²H – NMR molekulare Reorientierungen, also Rotationen der X-D - Bindungsachsen (Einteilchen – Wechselwirkung) beobachtet werden, ist es von Interesse, die Transformationseigenschaften der Hamiltonoperatoren unter Drehungen zu beschreiben [Spi 78]. Es ist daher zweckmäßig, die Spinhamiltonoperatoren in der Schreibweise der *irreduziblen Tensoroperatoren* darzustellen. Die entsprechenden Drehungen werden dann mit Hilfe der *Wignerschen Drehmatrizen* durchgeführt.

In seiner allgemeinen Form lautet der relevante *Spinhamiltonoperator* wie folgt :

$$\hat{H}_\lambda = \sum_\lambda C^\lambda \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^m \hat{T}_{lm}^\lambda \hat{R}_{l-m}^\lambda, \quad (3.11)$$

mit

- λ = Art der Wechselwirkung,
- \hat{T}_{lm}^λ = irreduzible Spintensoroperatoren,
- \hat{R}_{l-m}^λ = Kopplungstensoren.

Dies entspricht einer Separation in einen räumlichen Anteil \hat{R}_{l-m}^λ , der berechnet werden kann, und einen Spinoperatoranteil \hat{T}_{lm}^λ . Diese sphärischen Tensoroperatoren sind durch ihre Dreieigenschaften definiert. Die Wirkung der für Deuteronenkerne relevanten Hamiltonoperatoren H_{RF} und H_Q auf die verschiedenen T_{lm} ist tabelliert [SRS 94] (siehe auch Anhang C).

Die auftretenden Wechselwirkungen sind aus Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Wechselwirkung	λ	c^λ
Zeeman	Z	$-\gamma_I$
Dipol-Dipol	D	$-2\gamma_{I'}\gamma_{I''}$
Quadrupol	Q	$\frac{e \cdot Q}{2I \cdot (2I - 1)\hbar}$

Tabelle 3. 1 Relevante Wechselwirkungen in der Deuteronen-NMR [Spi 78].

In der ^2H – NMR sind Werte für $l > 2$ uninteressant, da höhere Multipolmomente ($l > 2$) keine Rolle spielen [Spi 78]. Weiterhin gilt nach dem Wigner – Eckhart – Theorem [Sa 94], dass ein Tensoroperator \hat{T}_{lm}^λ für einen Kern mit dem Spin \vec{I} nur dann von Null verschiedene Matrixelemente haben kann, wenn $l \leq 2I$ gilt. Es sind für die Deuteronen – NMR also nur die Tensoren bis zur 2. Stufe zu berücksichtigen.

Die dominierende Wechselwirkung im Falle der Deuteronen sind die Zeeman – Aufspaltung und die Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmoments eQ mit dem elektrischen Feldgradiententensor aufgrund der Ladungsverteilung in der Bindung. Dadurch kommt es zu einer zusätzlichen Verschiebung der Energieniveaus des Deuterons (s. Abb. 3.1).

3.2 *Dichteoperatorformalismus, Zeitliche Entwicklung von Kernspinzuständen*

Um etwas über die zeitliche Entwicklung während der Einwirkung von HF – Pulsen oder den Perioden freier Präzession zu erhalten, d.h. während der Einwirkung des quadrupolaren Hamiltonians auf das Kernspinsystem, muss man ein „Werkzeug“ finden, welches die beiden Konzepte der Quantenmechanik und der statistischen Mechanik miteinander verbindet, um alle Phänomene der Kernmagnetisierung beschreiben zu können

Dies ist durch die Beschreibung des Spinsystems mit dem Dichtematrixformalismus möglich. Nun muss die zeitliche Entwicklung dieser Dichtematrix unter dem Einfluss

verschiedener Störungen untersucht werden. Dies wird im folgenden Kapitel exemplarisch für die beiden in der ²H – NMR wichtigsten Wechselwirkungen durchgeführt.

3.2.1 Der Dichteoperator $\hat{\rho}$

Bei einem NMR-Experiment ist nur das Spinsystem beobachtbar. Da die Kopplung des Spinsystems an das Gitter nicht direkt zugänglich ist, muss zu dessen Beschreibung auf statistische Methoden zurückgegriffen werden. Im allgemeinen wird dabei der von J. von Neumann eingeführte *Dichtematrixformalismus* [Abr 61] benutzt.

Dazu wird ein Dichteoperator $\hat{\rho}$ eingeführt, der die Überlagerung der unabhängig voneinander vorkommenden Zustände $|\Psi_n\rangle$ des betrachteten Systems mit den entsprechenden statistischen Gewichten W_n beschreibt:

$$\hat{\rho} = \sum_n W_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|. \quad (3.12)$$

Der Erwartungswert $[A]$ dieses Operators ist über

$$\begin{aligned} [A] &= \sum_{b''} \sum_{b'} \langle b'' | \hat{\rho} | b' \rangle \langle b'' | A | b' \rangle \\ &= \text{Spur}(\rho A) \end{aligned} \quad (3.13 \text{ a, b})$$

gegeben.

Die Elemente der korrespondierenden, hermiteschen *Dichtematrix* haben die folgende Form :

$$\langle b'' | \hat{\rho} | b' \rangle \equiv \sum_i w_i \langle b'' | \alpha^i \rangle \langle \alpha^i | b' \rangle. \quad (3.14)$$

Der Dichteoperator enthält alle physikalisch signifikanten Informationen über das Ensemble der Kernspins.

Neben der zeitlichen Entwicklung des Kernspinensembles kann der Einfluß von HF – Pulsen berechnet werden, die in der NMR – Spektroskopie eine wichtige Rolle spielen.

Die zeitliche Entwicklung eines Dichteoperators unter einem zeitabhängigen Hamiltonoperator wird durch die *Liouville-von-Neumann-Gleichung* beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -i [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (3.15)$$

Für einen Hamiltonoperator, der zeitunabhängig ist, ergibt sich im statischen B_0 – Feld:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t} . \quad (3.16)$$

Der Operator

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t} , \quad (3.17)$$

der den Dichteoperator in der Zeit entwickelt, wird *Propagator* genannt. Gleichung (3.16) wird entsprechend als *Propagatorgleichung* bezeichnet.

Gl. (3.16) bezieht sich in diesem Fall nur auf die Zeeman – WW. Wird ein HF – Puls eingestrahlt, der die Resonanzbedingung $\omega_0 = \gamma B_0$ erfüllt, dann sind die Generatoren dieser zeitlichen Entwicklung die Drehimpulsoperatoren I_x und I_y , da der Puls senkrecht zum B_0 – Feld eingestrahlt werden muss. Unter der Annahme idealer Pulse, das heißt Pulse mit unendlich kurzer Dauer, kann die Propagatorgleichung für einen Puls in X - Richtung folgendermaßen geschrieben werden :

$$\hat{\rho}(t) = e^{-iI_x\theta} \hat{\rho}(0) e^{iI_x\theta} . \quad (3.18)$$

Da der Drehwinkel des Pulses von der Einstrahldauer abhängt ($\theta_x = \omega_0 t_{\text{Puls}}$), kann Gl. 3.18 wie folgt umgeformt werden :

$$\hat{\rho}(t) = \hat{I}_x \cos(\omega_0 t) + \hat{I}_x \sin(\omega_0 t) . \quad (3.12)$$

Da die Zeemann – Wechselwirkung keine relevante Information über das Kernspinensemble enthält und im NMR Experiment durch spezielle Techniken [FR 81] eliminiert wird, ist es üblich, diese auch in den theoretischen Betrachtungen zu separieren.

Bei einem Anfangszustand $\hat{\rho}(0) = I_\alpha$ (wobei α die Drehachse ist) wirkt sich H_z wie folgt auf die Evolution der Dichte Matrix aus:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-iH_z t} I_\alpha e^{iH_z t} . \quad (3.19)$$

Im Fall $\alpha \neq z$ kann dies als Rotation mit der Larmorfrequenz ω_L um die z – Achse des LS interpretiert werden. Der Einfluss der Zeemann – Wechselwirkung lässt sich folglich formal eliminieren, wenn man in ein Koordinatensystem transformiert, welches sich mit ω_L um diese Achse dreht. Dieses Konzept wird in der NMR als *rotierendes Koordinatensystem* (RKS) bezeichnet.

Alle Operatoren $A_R(t)$ im RKS hängen dann mit den entsprechenden Operatoren A im LS zusammen über:

$$A_R(t) = e^{-iH_Z t} A(t) e^{iH_Z t} . \quad (3.20)$$

Es verbleiben nach dieser Transformation in das RKS als relevante Anteile des Hamiltonians :

$$\hat{H}_{RKS} = \hat{H}_{RKS}^{HF} + \hat{H}_{RKS}^Q \quad (3.21)$$

mit „HF“ als Störung durch einen HF – Puls und „Q“ als Störung durch die quadrupolare Wechselwirkung. Die zeitliche Entwicklung des transformierten Dichteoperators ist weiterhin durch die Liouville – von Neumann – Gleichung gegeben.

Die korrespondierende Dichtematrix des Dichteoperators $\hat{\rho}(t)$ hat aufgrund der großen Anzahl von möglichen Zuständen in dem Kernspinensemble (ca. 10^{23}) einen Rang der gleichen Ordnung. Um diese Matrix besser handhaben zu können, werden sämtliche nicht beobachtbaren Zustände („Gitter“) eliminiert. Die entsprechende Spurbildung dieser Matrix liefert eine reduzierte Dichtematrix, die nur noch die Kernspinzustände beschreibt (Spindichtematrix $\hat{\sigma}$). Sie hat jetzt den Rang $2I+1$. Für die Darstellung dieses Spindichteoperators werden analog zu Gl. (3.11) ebenfalls die irreduziblen Tensoroperatoren verwendet :

$$\hat{\sigma} = \sum_l \sum_{m=-l}^l \hat{\sigma}_{lm} \hat{T}_{lm}^I \quad (3.22 a)$$

$$\hat{\sigma}_{lm} = \text{Spur}(\hat{\sigma} \hat{T}_{lm}^I) . \quad (3.23 b)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $\hat{\sigma}_{lm}$ werden als statistische Tensoren bezeichnet. Für Deuteronen berücksichtigt man in diesem Fall nur Komponenten mit $I = 1,2$, und erhält [Sch 91]:

$$\begin{aligned} \sigma_{1m} &= \langle \hat{T}_{1m} \rangle = (\hbar \gamma_I \sqrt{2})^{-1} \langle \hat{M}_{1m} \rangle, \\ \sigma_{2m} &= \langle \hat{T}_{2m} \rangle = (eQ\sqrt{6})^{-1} \langle \hat{Q}_{2m} \rangle. \end{aligned} \quad (3.24 a,b)$$

σ_{1m} ist proportional dem Erwartungswert (eckige Klammer) der Magnetisierung und σ_{2m} dem Erwartungswert des Quadrupolmomententensors. σ_{1m} wird als dipolare und σ_{2m} als quadrupolare Polarisation bezeichnet. Allgemein nennt man σ_{lm} für ungerade l „Orientierung“ und für gerade l „Alignment“ [Bl 82].

3.3 Spin – Relaxationen

Wird das Kernspinsystem, welches sich im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet, durch einen HF – Puls gestört, so muss es Mechanismen geben, die eine Rückkehr in jenes Gleichgewicht erlauben. Dies geschieht durch die Spin – Relaxationen, nämlich die *Spin – Gitter – Relaxation* T_1 und die *Spin – Spin – Relaxation* T_2 . Bei beiden Prozessen handelt es sich um inkohärente Prozesse, das bedeutet, die Entwicklung der Dichtematrix ist dadurch begründet, dass die Hamiltonoperatoren aufgrund molekularer Dynamik mit der Zeit fluktuieren. Die beiden Relaxationsmechanismen wirken sich unterschiedlich auf die Elemente der Dichtematrix aus [BD 99] : Stellt man $\hat{\rho}$ in der Basis der Eigenfunktionen von H_2 dar, so zerfallen die Diagonalelemente durch die Spin – Gitter – Relaxation und die Nicht – Diagonalelemente durch die Spin – Spin – Relaxation. In Kapitel 3.1.1 wurde für die zeitliche Entwicklung der Dichte – Matrix keine Relaxationseffekte einbezogen. Diese können jedoch nachträglich durch Korrekturterme berücksichtigt werden, in dem man die in $\hat{\rho}(t)$ auftretenden Terme z. B. mit $\exp(-t/T_1)$ multipliziert.

3.3.1 Spektraldichten und Relaxationsraten

Stochastische Prozesse, wie die thermisch verursachte molekulare Dynamik, werden häufig mit Hilfe von Korrelationsfunktionen charakterisiert [Ka 81].

Bei Deuteronen, auf die wir uns im folgenden beschränken wollen, ist die relevante Wechselwirkung eine Einteilchenwechselwirkung. Die quadrupolare Frequenz ω_Q wird nur durch die Orientierung einer Kohlenstoff – Deuteron oder Sauerstoff – Deuteron Bindung relativ zum externen Magnetfeld B_0 bestimmt (siehe Gleichung 3.10).

Unordnung innerhalb einer Probe wird durch eine Pulvermittlung berücksichtigt, das heißt es wird über alle möglichen Orientierungen gemittelt. Die Dynamik lässt sich dadurch über eine pulvergemittelte, normierte Korrelationsfunktionen f_{2n} beschreiben,

$$f_{2n}(t) = \frac{\langle P_{2n}(\cos\theta(0))P_{2n}(\cos\theta(t)) \rangle}{\langle P_{2n}(\cos\theta(0))P_{2n}(\cos\theta(0)) \rangle} \quad (3.25)$$

aus denen sich durch eine Fouriertransformation die *Spektraldichten* $J_n(\omega)$ ergeben

$$J_n(\omega) = \int_0^{\infty} f_{2n}(t) \exp(i\omega t) dt . \quad (3.26)$$

Im einfachsten Fall zerfällt f_{2n} exponentiell mit einer Zeitkonstanten τ_n , die auch als Korrelationszeit bezeichnet wird.

Über eine Störungsrechnung 2. Ordnung und unter der Annahme, dass die Korrelationszeiten klein im Vergleich zu der betrachteten Zeit t sind, lassen sich die Bewegungsgleichungen für die Erwartungswerte der statistischen Tensoroperatoren $\langle \hat{T}_{lm} \rangle$ herleiten [Spi 78].

Man erhält:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{T}_{10} \rangle &= -\frac{c_\lambda^2}{2\hbar^2} [J_1(\omega_L) + 4J_2(2\omega_L)] (\langle \hat{T}_{10} \rangle - \langle \hat{T}_{10} \rangle_\infty), \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{T}_{1\pm 1} \rangle &= -\frac{c_\lambda^2}{4\hbar^2} [3J_0(0) + 5J_1(\omega_L) + 2J_2(2\omega_L)] \langle \hat{T}_{1\pm 1} \rangle, \quad (3.27 \text{ a - c}) \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{T}_{20} \rangle &= -\frac{3c_\lambda^2}{2\hbar^2} [J_1(\omega_L)] \langle \hat{T}_{20} \rangle. \end{aligned}$$

Die zeitliche Entwicklung dieser Erwartungswerte entspricht den Relaxationsraten T_1^{-1} ($d/dt \langle \hat{T}_{10} \rangle$) bzw. T_2^{-1} ($d/dt \langle \hat{T}_{1\pm 1} \rangle$). $d/dt \langle \hat{T}_{20} \rangle$ entspricht der quadrupolaren Relaxationszeit T_{1q} .

Die entsprechenden Relaxationsraten lassen sich danach in folgender Weise berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= K_\lambda [J_1(\omega_L) + 4J_2(2\omega_L)], \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{2} K_\lambda [3J_0(0) + 5J_1(\omega_L) + 2J_2(2\omega_L)], \quad (3.28 \text{ a - c}) \\ \frac{1}{T_{1q}} &= 3K_\lambda [J_1(\omega_L)]. \end{aligned}$$

K_λ wird als Kopplungsparameter bezeichnet und hängt von der dominierenden Wechselwirkung ab. Im Falle der Deuteronen ist das die quadrupolare WW und es ergibt sich für K_λ :

$$K_Q = \frac{\delta_Q^2}{3} = \frac{1}{3} \left(\frac{3 e^2 Q q}{4 \hbar} \right)^2. \quad (3.29)$$

Die hier beschriebene Spin – Spin – Relaxation soll für den Fall der Deuteronen noch einmal näher betrachtet werden. Gl. 3.28 b hat eine Spektraldichte J_0 bei $\omega_0=0$. Dies ist als Näherung für die verbleibende Wechselwirkung zu verstehen, da diese klein ist

gegenüber der Zeemannwechselwirkung. Bei Deuteronen ist dies die quadrupolare Wechselwirkung. ω_0 muss durch ω_Q in der Berechnung berücksichtigt werden, das heißt H_Q wird in die Berechnung der $T_{lm}(t)$ einbezogen [DS 95]. Man erhält dann unter Berücksichtigung des quadrupolaren Hamiltonians [DS 95] folgenden Ausdruck für die Spektraldichte:

$$J_n(\omega) = \int_0^{\infty} f_{2n}(t) \exp[i(n\omega_L \pm \omega_Q)t] dt. \quad (3.30)$$

Neben diesem Anteils der effektiven Spin – Spin – Relaxation muss in Festkörpern zusätzlich noch der dipolare Anteil, das heißt die Dipolwechselwirkung zwischen den Deuteronen, berücksichtigt werden. Damit ist eine vollständige Erklärung der Deuteronen Spin – Spin – Relaxation in Festkörpern möglich. T_2 erreicht einen nahezu konstanten Wert um 300 – 400 μs . Hierin ist der Anteil der dipolaren Dephasierung der Deuteronen berücksichtigt [DS 95].

3.3.2 Verteilungen und Mittelwerte

Die Molekülbewegungen in den niedermolekularen Glasbildnern sind sehr komplex. Dies spiegelt sich in den experimentell gefundenen deutlichen Abweichungen von einer Debye – Spektraldichte wieder.

Damit wird der Zusammenhang zwischen der Spin – Gitter – Relaxation und der zugrundeliegenden Dynamik komplizierter. Um dennoch Korrelationszeiten aus T_1 – Werten zu erhalten, werden bestimmte Spektraldichten angenommen.

Die grundlegende Theorie der NMR in Bezug auf Relaxationsphänomene und molekulare Dynamik wurde unter Annahme einer *isotropen Rotationsdiffusion* von Bloembergen, Purcell und Pound entwickelt [BPP 48]. Unter der Annahme, dass jede Anfangsorientierung der Kernverbindungachse des Deuterons gleich wahrscheinlich ist und sich die Reorientierung durch einen isotropen Rotationsdiffusionsprozeß beschreiben lässt [Sil 71], ergibt sich folgende, einfache Korrelationsfunktion $f(t)$:

$$f(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right), \quad (3.31)$$

mit $\tau_c = 1/6D$. Dabei ist D die Rotationsdiffusionskonstante.

Diese entspricht einer Spektraldichte der folgenden Form:

$$J_n(\omega) = \frac{2\tau}{1+(\omega_L\tau)^2} \quad (3.32)$$

Eingesetzt in die Gleichungen 3.28 erhält man den bekannten BPP – Ausdruck für die Spin – Gitter – Relaxation [BPP 48]:

$$\frac{1}{T_1} = K_Q \frac{2}{5} \left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_L\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_L\tau_c)^2} \right] \quad (3.33)$$

Für den Fall schneller Bewegung, das heißt $\omega_L\tau \ll 1$ ergibt sich daraus:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{10}{3} \delta_Q^2 \tau, \quad (3.34)$$

d.h. T_1 und T_2 sind bei hohen Temperaturen identisch, was im Experiment auch gefunden wird. Insbesondere erkennt man das T_1 und T_2 proportional zu $1/\tau$ sind. Im langsamen Grenzfall ($\omega_L\tau \gg 1$) erhält man:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4}{3} \left(\frac{\delta_Q}{\omega_L} \right)^2 \frac{1}{\tau}, \quad (3.35)$$

$$\frac{1}{T_2} = \delta_Q^2 \tau \left(1 + \frac{11}{6} \frac{1}{(\omega_L\tau)^2} \right) \approx \delta_Q^2 \tau. \quad (3.36)$$

Es ergibt sich ein Maximum der T_1^{-1} bei $\omega_L\tau \sim 0.61$ (Abb. 3.2).

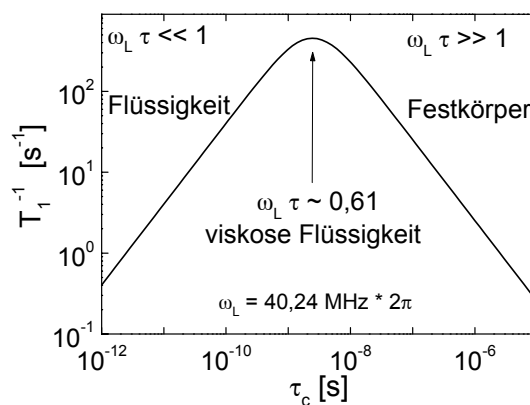


Abbildung 3. 2 BPP Verhalten für das Modell der isotropen Rotationsdiffusion (gerechnet für Glycerin – D_5 mit $e^2Qq/h = 169$ kHz).

Diese Beschreibung der Relaxationszeitexperimente ist aber nur gültig, wenn sich alle Moleküle in der Probe gleich verhalten.

Aus dem Verlauf der experimentellen Daten kann man sehen, dass die BPP – Spektraldichten die gemessenen Daten nicht richtig beschreiben. Die einfache Spektraldichte (Gl. 3.31) ist daher für eine Beschreibung der Experimente nicht ausreichend. Die Ursache dafür kann entweder in einer nicht – exponentiellen Korrelationsfunktion oder in einer Verteilung von Korrelationszeiten liegen, was experimentell nicht unterscheidbar ist.

Eine passendere Beschreibung der Messdaten lässt sich über die Annahme einer Verteilung von Korrelationszeiten $g(\tau)$ erreichen:

$$\frac{1}{T_1} = K_Q \frac{2}{5} \int_0^\infty g(\tau_c) d\tau_c \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_L \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega \tau_c)^2} \right] \quad (3.37)$$

In der Vergangenheit wurden viele verschiedene Spektraldichten getestet [Be 88]. Dabei hat es sich gezeigt, dass eine *Cole Davidson* – Verteilung (CD) oftmals eine gute Beschreibung der Relaxationszeiten erlaubt.

Gleichung 3.32 wird dazu wie folgt erweitert:

$$J_n(\omega) = \frac{2 \sin(\beta_{CD} \arctan(\omega_L \tau_{CD}))}{5 \omega_L (1 + (\omega_L \tau_{CD})^2)^{\beta_{CD}/2}}, \quad (3.38)$$

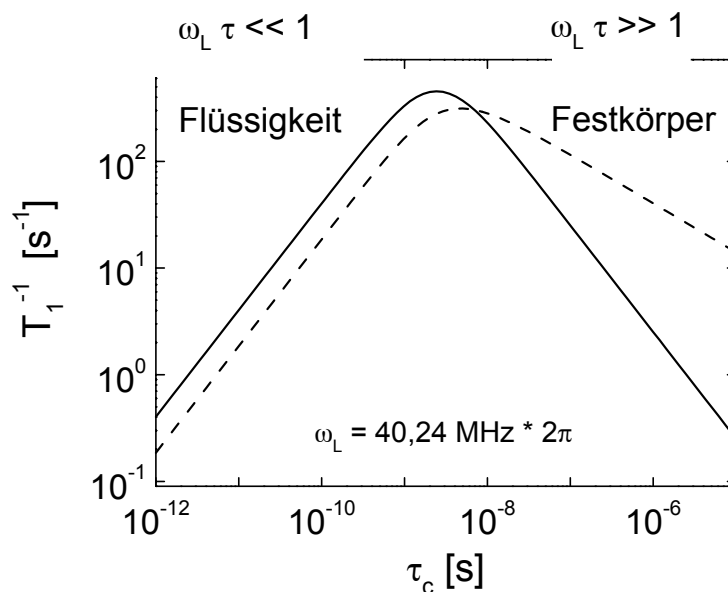


Abbildung 3. 3 Vergleich der Cole – Davidson Korrelationszeitenverteilungsfunktion ($\beta_{CD} = 0.46$) mit der einfachen BPP – Theorie.

wobei β_{CD} die Breite der zugrundeliegenden Verteilung angibt und Werte zwischen 0 (unendlich breite Verteilung) und 1 (keine Verteilung) annehmen kann.

Für diese Verteilung kann die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ einfach ermittelt werden:

$$\langle \tau_{c(CD)} \rangle = \tau_{CD} \beta_{CD} \quad (3.39)$$

In Abbildung 3.3 werden die Korrelationszeitenverteilungen nach Cole-Davidson mit der einfachen BPP – Theorie verglichen. In dieser Arbeit wird der Verteilungsparameter β_{CD} immer am T_1^{-1} – Maximum bestimmt.

Auf die Bedeutung von Korrelationszeitenverteilungen wird im Kapitel über die Dielektrische Spektroskopie noch einmal detailliert eingegangen. Aus dieser Methode weiß man, dass der Verteilungsparameter zu tiefen Temperaturen abnimmt. Die Verteilungsbreiten scheinen also größer zu werden. Dies ist ein Grund, warum diese Art der Auswertung für die T_1 Experimente nur in einem bestimmten Bereich um das T_1^{-1} Maximum gelten.

Diese Beschreibung der Experimente erlaubt die Bestimmung von Korrelationszeiten oberhalb $\sim 1.1 T_G$. Um Korrelationszeiten im Bereich von Millisekunden zu bestimmen kann in der ²H – NMR Spektroskopie das sogenannte Spin – Alignment Experiment angewendet werden, auf das im weiteren Verlauf noch näher eingegangen wird.

Bei Temperaturen kleiner als ca. $1.02 T_G$ findet man bei Deuteronen oft, dass die Magnetisierungskurven nicht mehr monoexponentiell zerfallen [SFH 90]. Da jedes einzelne Deuteron weiterhin monoexponentiell relaxiert [DS 90] muss eine Verteilung von Relaxationszeiten vorliegen. Dies liegt zum einen daran, dass sich durch eine Verteilung von Korrelationszeiten $g(\tau)$ für die molekulare Dynamik auch eine Verteilung von Spin – Gitter – Relaxationszeiten $V(T_1)$ ergibt und zum anderen ist für Deuterium Kerne der durch Spindiffusion vermittelte Austausch innerhalb der Verteilung $V(T_1)$ vergleichsweise langsam. Als Spindiffusion bezeichnet man einen Transfer von Magnetisierung über sogenannte „Flip – Flop – Prozesse“ der Kernspins [SRS 94]. Durch diesen Mechanismus kann zwischen Gebieten, die durch verschiedene Spin – Gitter – Relaxationen T_1 gekennzeichnet sind, Magnetisierung ausgetauscht werden [Di 95]. Im Fall von Deuteronen liegt die inverse Spindiffusionsrate im Sekundenbereich und ist abhängig von der Konzentration der Deuteronen [HDS 96]. Bei Kernen mit großer Dipol – Dipol – Wechselwirkung wie zum Beispiel ¹H führt ein schneller Austausch aufgrund von Spindiffusion immer zu einem monoexponentiellen Zerfall der Magnetisierungskurven $\Phi(t)$. Das hat zur Folge das man bei ²H – T_1 – Experimenten durch den nichtexponentiellen Zerfall der Magnetisierungskurven auf eine räumliche Heterogenität schließen kann [DHD 98].

Der Einfluss der Spindiffusion auf das $^2\text{H} - T_1$ - Experiment macht sich bei kleinen T_1^{-1} - Raten unterhalb T_G bemerkbar. Anstelle des gesamten Magnetisierungsverlaufs $\Phi(t)$ ist hier die Bestimmung der *Anfangssteigung* von $\Phi(t)$ sinnvoll, da dieser Wert nicht durch die Spindiffusion beeinflusst wird [GH 93].

Um eine Temperaturabhängigkeit der Dynamik zu ermitteln, ist eine Auftragung wie sie in Abbildung 3.2 gezeigt ist, sinnvoll. Im Fall von nichtexponentiellen Magnetisierungskurven ist eine Reduktion der Daten bzw. deren Parametrisierung vorteilhaft. Üblicherweise werden hier Mittelwerte der Spin - Gitter - Relaxation aufgetragen. Vergleicht man unterschiedlich deuterierte Spezies, muss man diese Mittelwerte noch auf die Quadrupolkopplungskonstante normieren.

Es können daher unterschiedliche Mittelwerte berechnet werden [GH 93].

Nimmt man an, dass jede Magnetisierung der Moleküle monoexponentiell relaxiert, ergibt sich aus Überlagerung die Gesamtreaxation

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} d\tau P(\tau) \exp\left(-\frac{t}{T_1(\tau)}\right). \quad (3.40)$$

Verzichtet man jetzt auf diesen Zusammenhang zwischen T_1 und τ kann Gleichung 3.34 auch als

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} dT_1 V(T_1) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (3.41)$$

geschrieben werden. Dabei stellt $V(T_1)$ die Verteilung der Relaxationszeiten dar. Eine Möglichkeit ist nun die Ermittlung des *arithmetischen Mittels* (1. Moment) der Verteilung $V(T_1)$ über

$$\langle T_1 \rangle = \int_0^{\infty} dt \int_0^{\infty} dT_1 V(T_1) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right). \quad (3.42)$$

Meistens können nichtexponentielle Magnetisierungskurven durch die sogenannte KWW - Funktion (Kohlrausch, Williams, Watts [WW 70]) angepasst werden

$$\phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{T_1^{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \quad 0 < \beta_{KWW} \leq 1. \quad (3.43)$$

β_{KWW} gibt hierbei die Breite der Verteilung von Spin – Gitter – Relaxationszeiten an. Hieraus kann man dann das arithmetische oder *Zeitmittel* von T_1 berechnen [LP 80]:

$$\langle T_1 \rangle = T_1^{KWW} / \beta_{KWW} \Gamma\left(1/\beta_{KWW}\right). \quad (3.44)$$

Anhand der Anfangssteigung $\phi(t)$ kann ein anderer Mittelwert berechnet werden. Die Entwicklung der e – Funktion in Gleichung 3.40 nach kurzen Zeiten t ergibt:

$$\phi(t) = \int_0^\infty dT_1 V(T_1) \left[1 - \frac{1}{T_1} t + \frac{1}{2T_1} t^2 - \dots \right]. \quad (3.45)$$

Daraus lässt sich für den Grenzübergang $t \rightarrow \infty$ aus der Anfangssteigung von $\phi(t)$ das *harmonische* oder *Ratenmittel* $V(T_1)$ bestimmen:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = - \left\langle \frac{1}{T_1} \right\rangle. \quad (3.46)$$

Bei dieser Auswertemethode liegen nur wenige Anfangswerte einer Messung vor, diese müssen dafür um so genauer sein [GH 93].

Abhängig von der Form und Breite der Verteilung $V(T_1)$ unterscheiden sich deren arithmetisches und harmonisches Mittel, insbesondere unterhalb T_G . Es gilt aber immer folgender Zusammenhang:

$$\left\langle \frac{1}{T_1} \right\rangle^{-1} \leq \langle T_1 \rangle. \quad (3.47)$$

3.4 Pulsfolgen zur Relaxationszeitmessung

Um die Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestimmen zu können, sind unterschiedliche Pulsfolgen notwendig, die das Kernspinensemble in geeigneter Weise stören und anschließend eine Detektion der Magnetisierung erlauben.

3.4.1 Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1

3.4.1.1 Inversion – Recovery – Methode

Durch Anwendung eines 180° - Pulses wird eine Besetzungsinversion der im thermischen Gleichgewicht nach der Boltzmann – Verteilung besetzten Energieniveaus erreicht. Nach einer Wartezeit t_1 wird durch einen 90° - Puls die longitudinale Magnetisierung in detektierbare transversale Magnetisierung gebracht. Das Kernsignal wird für verschiedene Zeiten t_1 aufgenommen und die Magnetisierung in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Für kurze Zeiten hat man die maximale Magnetisierung, für lange Zeiten ist die Magnetisierung wieder vollständig „erholt“, bevor das Detektionssignal eingestrahlt wird.

In der folgenden Abbildung ist dieser Sachverhalt dargestellt :

Es gilt für die longitudinale Komponente der Magnetisierung

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_\infty}{T_1}, \quad (3.48)$$

wobei M_z die Magnetisierung zu einem beliebigen Zeitpunkt t_1 ist und M_∞ die Gleichgewichtsmagnetisierung darstellt. Die Lösung dieser Differentialgleichung bei Annahme einer vollständigen Inversion lautet:

$$M_z(t) = M_\infty - 2M_\infty \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right). \quad (3.49)$$

Aus dieser Beziehung lässt sich T_1 respektive T_1^{-1} ermitteln.

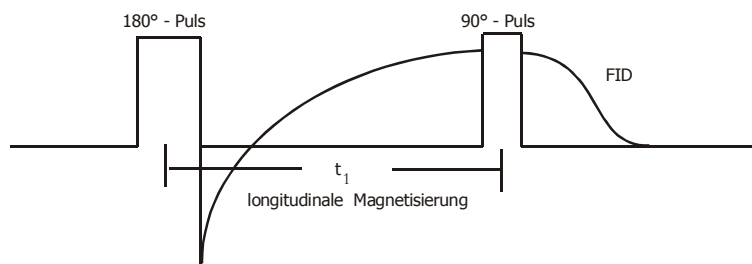


Abbildung 3. 4 Inversion – Recovery Sequenz für die Messung von T_1 in Flüssigkeiten.

Die Höhe der Gleichgewichtsamplitude wird über den Anfangswert des FID (**F**ree **I**nduction **D**ecay) ermittelt. Die Magnetisierung M_∞ gehorcht einem Curie – Gesetz². Zwischen den einzelnen Experimenten muss lange genug gewartet werden, damit sich die Gleichgewichtsmagnetisierung wieder einstellt.

3.4.1.2 Sättigungspulsfolge, Solid – Echo Sequenz

Verlangsamt sich die Dynamik der unterkühlten Flüssigkeit mit abnehmender Temperatur, wird die Spin – Spin – Relaxation im allgemeinen zu kurz (\sim einige μ s), um den FID direkt zu vermessen.

Dies hängt mit der „Totzeit“ des Spektrometers zusammen. Da die HF – Pulse mit großer Leistung eingestrahlt werden (typischerweise mit 1 – 2 Kilowatt), müssen diese nach Beendigung des Pulses erst „ausschwingen“, d.h. die Energie muß abgestrahlt werden. Erst danach kann man das sehr schwache Kernsignal in der Spule aufnehmen. Diese Totzeit liegt bei den verwendeten Spektrometern bei $\sim 15 \mu$ s. Fällt der FID in dieser Zeit schon auf Null ab, ist keine Detektion möglich. Man benutzt daher geeignete *Echomethoden* [Ha 50], um die transversalen Komponenten der Magnetisierung zu refokussieren.

Prinzipiell ist die Inversion – Recovery – Methode auch geeignet, um im Festkörper T_1 zu messen. Da T_1 und T_2 sehr unterschiedlich sind (T_1 ist in der Größenordnung von zehn und mehr Sekunden, T_2 liegt im Bereich von einigen 100 μ s), und man immer Phasenzyklen verwendet, wird die Messzeit sehr lange, und die transversalen Komponenten der Magnetisierung zerfallen sehr schnell. Dies führt zu einem ungünstigen Signal – Rausch – Verhältnis, was mit einer großen Unsicherheit der Messpunkte verbunden ist.

Eine Verkürzung der Messzeit erreicht man, indem vor der eigentlichen Echopulssequenz eine „Sättigungspulsfolge“ angewendet wird.

Hierbei wird durch eine Abfolge von 90° - Pulsen die Gesamtmagnetisierung „zerstört“, d.h. sie weist keine transversalen und longitudinalen Komponenten mehr auf. Folgende Bedingung muss jedoch beachtet werden:

$$T_2 \ll \tau \ll T_1, \tag{3.50}$$

d.h. die transversalen Komponenten müssen schon zerfallen sein, bevor der nächste Puls eingestrahlt wird, und die longitudinale Komponente darf noch keine „Erholung“ zeigen.

² Für die Gleichgewichtsmagnetisierung gilt folgender Zusammenhang : $M_\infty = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{4k_B T}$

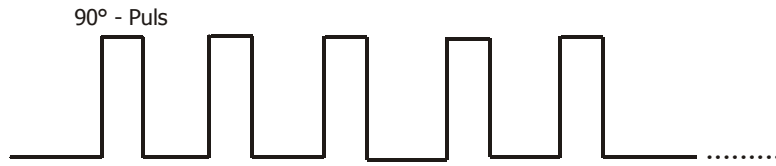


Abbildung 3. 5 Sättigungspulsfolge

Eine Abfolge von fünf 90° - Pulsen ist im allgemeinen ausreichend um die Magnetisierung zu zerstören.

Im Festkörper ist das *Solid – Echo* [PM 62] geeignet, um beide Parameter, T_1 und T_2 , zu bestimmen.

Man zerstört vorher die gesamte Magnetisierung durch Anwendung einer Sättigungspulsfolge. Anschließend wartet man eine Zeit t_1 ab und bringt mit einem 90°_x - Puls die Magnetisierung in die x,y - Ebene. Da die Magnetisierung in der Totzeit zerfällt, refokussiert man nach einer Wartezeit τ mit einem weiteren 90°_y - Puls die Magnetisierung.³ Nach der Zeit $2 \tau_1$, die länger als $10 - 15 \mu s$ sein sollte, hat man dann ein detektierbares Kernsignal (siehe Abbildung 3.6).

Im Falle exponentieller Relaxation ist die zeitliche Entwicklung der z - Magnetisierung gegeben durch:

$$M_z(t) = M_\infty - M_\infty \exp(-t/T_1). \quad (3.51)$$

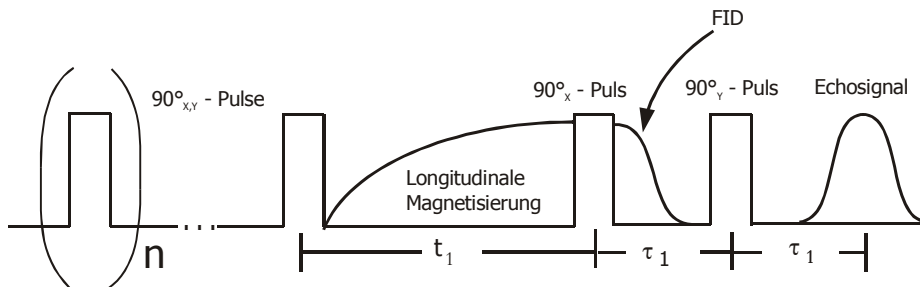


Abbildung 3. 6 Solid – Echo – Pulssequenz mit den beiden Zeitvariablen t_1 und τ_1 .

³ Die zeitliche Entwicklung des Kernspinensembles unter einer Solid-Echo Pulsfolge ist in [SRS 94] ausführlich dargestellt. Es wird aber bei der Behandlung der Spektrenaufnahme noch einmal darauf eingegangen.

3.4.2 Messung der transversalen Relaxationszeit T_2

Zur Messung von T_2 wendet man generell auch für Flüssigkeiten Echomethoden an. Im folgenden Abschnitt wird das „Hahn – Echo“ beschrieben, welches das erste Echoexperiment überhaupt in der NMR darstellt [Ha 50].

Im Festkörper wird die Spin – Spin – Relaxationszeit ebenfalls mit einer Solid – Echo – Pulsfolge gemessen, wobei t_1 konstant ist und τ_1 variiert wird (vergleiche Abb. 3.5).

3.4.2.1 Das Hahn – Echo

Bei dieser Pulssequenz werden zunächst mit einem 90° - Puls die transversalen Komponenten der Magnetisierung erzeugt. Mit einem nach einer Wartezeit τ eingestrahlenen 180° - Puls kann dann der Zerfall aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten rephasiert werden, so dass nur noch der interessierende Zerfall T_2 die Echohöhe dominiert. Abbildung 3.7 skizziert den Sachverhalt:

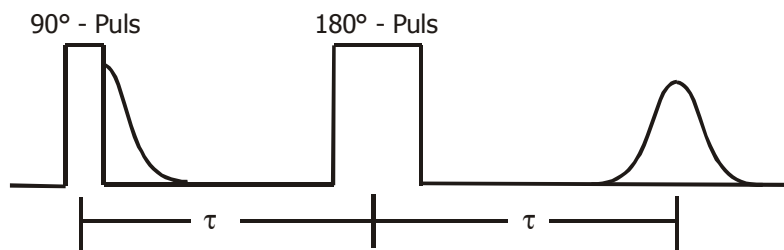


Abbildung 3. 7 Echosequenz nach Hahn zur Messung von T_2 .

Für das Kernsignal in der x,y – Ebene gilt:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \tag{3.52}$$

Als Lösung dieser Differentialgleichung erhält man:

$$M_{x,y}(t) = M_\infty \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \tag{3.52}$$

Auch die Translationsdiffusion spielt bei der Messung der transversalen Relaxationszeit eine wichtige Rolle. Dies wird noch detaillierter erläutert (s. Kapitel 3.7). Da das Magnetfeld B_0 nicht homogen ist, kommt es zum Auftreten von minimalen Magnetfeldgradienten. Dadurch wird die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung durch einen Diffusionsterm modifiziert, und es kommt zu einer weiteren Dämpfung des Signals. Dieser Einfluss der Diffusion wird durch Erweiterung der Pulssequenz von Hahn durch Carr/Purcell [CP 54] und Gill/Meiboom [MG 58] weitgehend eliminiert.

Die geschilderten Messmethoden gehen alle von perfekten Pulslängen und –phasen aus. Im Experiment ist dies allerdings nicht der Fall. Mit Hilfe von Phasenzyklen können solche Ungenauigkeiten zum großen Teil kompensiert werden [FR 81]. Phasenzyklen werden aber auch verwendet, um bestimmte Informationen, die im Kerninduktionssignal enthalten sind, herauszupräparieren oder Störsignale zu eliminieren. Auf diesen Umstand wird bei der Behandlung von stimulierten Echotechniken näher eingegangen.

3.5 Stimulierte Echomethoden zur Untersuchung langsamer Dynamik

Die bisher aufgezeigten Methoden sind empfindlich auf Korrelationszeiten der molekularen Dynamik, die im Bereich der Messfrequenz liegen ($\tau_c \sim 10^{-7}$ s). Will man nun Informationen über die Dynamik im Bereich von Millisekunden gewinnen, kommen die sogenannten Dreipulsfolgen [JB 67], [Sp 80] zum Einsatz. Dabei wird die Abhängigkeit der quadrupolaren Resonanzfrequenz vom Winkel der X – D – Bindung relativ zum B_0 – Feld ausgenutzt, um die dynamische Information zu erhalten.

In Abbildung 3.8 ist die Spin – Alignment Pulsfolge dargestellt. T_p wird dabei als Evolutionszeit und t_m als Mischzeit bezeichnet. In dieser Arbeit wurde immer $t_p = t_s$ gesetzt.

Für einen Spin ist das Zeitsignal nach dem dritten Puls gegeben über

$$F_{SIN} \propto \langle \sin(\omega(t=0)t_p) \sin(\omega(t=t_m)t_p) \rangle . \quad (3.53)$$

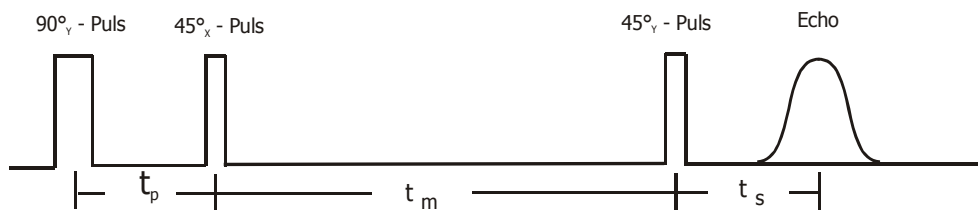


Abbildung 3.8 Spin – Alignment Pulsfolge

Dies gilt unter der Annahme, dass $t_p \ll t_m$ ist und entscheidende Dynamik nur während t_m stattfindet. Limitierender Faktor für die Wahl der Zeiten t_p und t_m sind die Relaxationszeiten, $t_p \leq T_2 \ll t_m \leq T_{1q}$.

Ersetzt man die 45° - Pulse im Spin – Alignment Experiment durch 90° - Pulse, so erhält man die Zeemann – Pulsfolge. Das Echosignal dieses Experimentes ergibt sich zu:

$$F_{COS} \propto \langle \cos(\omega(t=0)t_p) \cos(\omega(t=t_m)t_p) \rangle . \quad (3.53a)$$

Hierbei muss t_p ebenfalls kürzer als T_2 sein, t_m aber kürzer als T_1 . Da bei Deuteronen die intramolekulare Wechselwirkung den dominierenden Beitrag liefert, wird eine *Ein-
teilchen – Zweizeiten – Korrelationsfunktion* gemessen.

Die Anwendungen dieser Pulsfolgen ist vielfältig [SRS 94], [BDH 01]. Man erhält detaillierte Informationen über die Geometrie und Zeitskala von X – D – Bindungen und damit über den Bewegungsmechanismus der untersuchten Substanzen.

Der Zerfall des gemessenen Signal $F^{sin}(t_p, t_m)$ ist gegeben durch:

$$F^{SIN} = \langle \sin(t_p \omega_Q(0)) \sin(t_p \omega_Q(t_m)) \rangle \exp\left(-\frac{2t_p}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t_m}{T_{1q}}\right) . \quad (3.54)$$

Eine interessante Anwendung ist der Grenzfall $t_p \rightarrow 0$ [FGS 92]. Mit der Näherung $\sin(x) \approx x$ geht Gleichung 3.54 über in

$$F^{SIN} = \langle \omega_Q(0) \omega_Q(t_m) \rangle \exp\left(-\frac{2t_p}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t_m}{T_{1q}}\right) t_p^2 . \quad (3.55)$$

Mit Gleichung 3.10, die eine Beziehung zwischen der Frequenz und dem Winkel der X – D – Bewegung gibt, erhält man die Autokorrelationsfunktion des zweiten Legendrepolynoms $P_2(\cos(\beta))$.

Geht man von einer isotropen Reorientierung aus, fällt F^{SIN} auf null ab. Dadurch ist es möglich, eine Korrelationszeit τ_C über

$$\tau_C = \lim_{\tau_1 \rightarrow 0} \frac{1}{At_p^2} \int_0^\infty F^{SIN}(t_p, t_m) dt_m \quad (3.56)$$

zu bestimmen. Als Parametrisierung der Messkurven wird Gleichung 3.43 verwendet, und man kann eine mittlere Korrelationszeit mit Gleichung 3.44 berechnen.

3.6 ^2H – Festkörper – Echo – Spektroskopie

Wie in Kapitel 3.1 bereits dargestellt wurde, ist die Deuteronen – NMR eine Methode, mit der man sehr gut molekulare Dynamik verfolgen kann, da es einen einfachen Zusammenhang zwischen der relevanten Wechselwirkung und der Reorientierung der Moleküle gibt (vergl. Gleichung 3.10). Eine zentrale Größe bei der weiteren Behandlung der Spin – Relaxationen ist die Quadrupolkopplungskonstante e^2Qq/h (Gleichungen 3.8, 3.28 und 3.29). Das bedeutet, man muss bei den Spinrelaxationszeitexperimenten diese Größe kennen, wenn man Aussagen über die Zeitskala der molekularen Dynamik machen möchte.

Wie bereits dargelegt besitzt ω_Q eine Winkelabhängigkeit bezüglich der Orientierung des B_0 Feldes im HAS des Kopplungstensors (Gleichung 3.10). In ungeordneten Festkörpern sind nun diese Winkel über die Gesamtheit der Probe gleichverteilt, so dass sich daraus eine Verteilung der Resonanzfrequenzen ergibt. Ein solches Spektrum wird *Festkörper–* oder *Pake – Spektrum* [Pak 48] genannt. In Flüssigkeiten kommt es dagegen zu einer Ausmittelung aller Frequenzen, und es ergibt sich im Spektrum eine Resonanzlinie bei ω_L .

Durch die Winkelabhängigkeit eines Festkörperspektrums können wertvolle Informationen über die Bewegungsgeometrie der deuterierten Moleküle erhalten werden [SRS 94].

Durch das Auftreten vieler Resonanzfrequenzen entsteht eine destruktive Interferenz des Zeitsignals, der FID zerfällt sehr schnell. Es kommt daher in Festkörpern häufig die Solid – Echo Pulssequenz zur Aufnahme eines Spektrums zum Einsatz (Abbildung 3.9).

Die Wirkungsweise dieser Pulsfolge soll hier kurz erläutert werden, da es mit ihr gelingt, bei Wahl geeigneter Pulsabstände das Zeitsignal nahezu komplett zu erfassen. Es kommen zwei 90° - Pulse, die in ihrer Phasenlage um $\pi/2$ verschoben sind, um ein detektierbares Signal zu erhalten, mit einem Pulsabstand τ_1 zur Anwendung. Die Dichte – Matrix entwickelt sich unter der Wirkung dieser HF – Pulse und der Quadrupolwechselwirkung für den Zeitpunkt $t^* = t - \tau_1$ nach dem zweiten Puls auf folgende Weise:

$$\rho(t^*) = \langle I_Y \cos(\omega_Q(t^* - t_p)) + i(T_{21} + T_{2-1}) \sin(\omega_Q(t^* - t_p)) \rangle. \quad (3.57)$$

Nach dem zweiten Puls sind alle Spins wieder in Phase (Spinecho), das bedeutet der FID des ersten Pulses wird komplett refokussiert. Über eine Fouriertransformation ab dem Echomaximum erhält man ein Festkörperspektrum. Diese Spektren werden im weiteren Verlauf der Arbeit als 1D – Spektren bezeichnet.

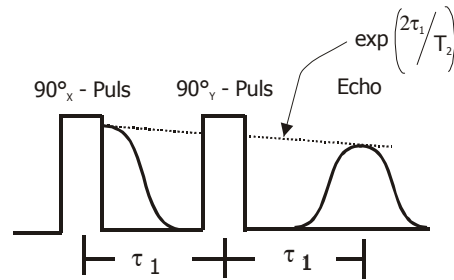


Abbildung 3.9 Solid – Echo – Pulssequenz zur Spektrenaufnahme.

Es ist allerdings zu beachten, dass während der Solid – Echo – Pulsfolge molekulare Dynamik stattfinden kann. Dies muss für eine korrekte Interpretation der Spektren berücksichtigt werden. Es werden in der Literatur meistens drei Fälle diskutiert, die auf die Linienform der Spektren Auswirkungen haben. Für die Korrelationszeit der molekularen Bewegung τ_c gilt: $\tau_c \gg 1/\delta$, $\tau_c \ll 1/\delta$ oder $\tau_c \sim 1/\delta$. Für die beiden ersten Fälle kann die Linienform einfach berechnet werden. Der letzte Fall ist komplizierter, die Verteilung der spektralen Intensität hängt von der Korrelationszeit τ_c , dem Pulsabstand τ_1 und dem zugrundeliegenden Bewegungsmechanismus ab [SS 81]. Dieser Umstand macht es aber möglich, detaillierte Informationen über die molekulare Dynamik einfacher, unterkühlter Flüssigkeiten und Gläser zu gewinnen [Di 90], [Vog 00].

Sind die Korrelationszeiten der molekularen Reorientierung $\tau_c \gg 1/\delta$, dann spricht man vom langsamen Grenzfall der Bewegung. Nimmt man ein Spektrum mit der Solid – Echo – Pulsfolge auf, geht man davon aus, dass sich ω_Q während der Aufnahme nicht mehr verändert. Die Verteilung der spektralen Intensität ergibt sich dabei aus der Verteilung der molekularen Orientierungen. In amorphen Festkörpern sind alle Orientierungen des quadrupolaren Kopplungstensors (α , β) gleich wahrscheinlich. Bei einem Asymmetrieparameter $\eta = 0$ hängt die NMR – Frequenz nur noch vom $\cos(\beta)$ ab. Diese Winkel kommen mit einer Wahrscheinlichkeit vor, die mit dem Raumwinkelement $\sin(\beta)$ gewichtet sind. Das bedeutet für die Wahrscheinlichkeit: $P(\beta) \sim \sin(\beta)$. Für die spektrale Intensität $S(\omega_Q)$ ergibt sich daraus unter Verwendung von Gleichung 3.10 und der Beziehung $S(\omega_Q(\beta))|d\omega| = P(\beta)|d(\beta)$ [SRS 94]:

$$\begin{aligned}
 S(\omega_Q) &= \frac{1}{3\delta|\cos\beta|} & |\cos\beta| &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\sqrt{\frac{\omega}{\delta} + \frac{1}{2}} \\
 S(\omega_Q) &= \frac{1}{\sqrt{6}\delta} \frac{1}{\sqrt{\omega + \frac{1}{2}\delta}} & -\delta/2 \leq \omega \leq \delta & \quad \cdot \quad (3.58)
 \end{aligned}$$

Man erhält daraus eine Singularität bei $\omega_Q = -\delta/2$. Aufgrund der inhomogenen Linienverbreiterung durch die Dipol – Dipol – Wechselwirkung ist das experimentelle Spektrum an dieser Stelle allerdings endlich. Da sich die Magnetisierung nach Gleichung 3.53 mit $\cos(\omega_Q t)$ entwickelt, erhält man nach der FT im Spektrum für jede Orientierung immer ein Linienpaar bei $\pm\omega_Q$. Im Mittel über alle Orientierungen resultiert für die spektrale Intensität eine achsensymmetrische Verteilung durch das negative Vorzeichen. Als Summe dieser beiden Beträge ergibt sich das schon mehrfach erwähnte Pakespektrum (Abbildung 3.10).

Der kompliziertere Fall für $\eta \neq 0$ eines Pakespektrums ist von Blombergen und Rowland [BR 55] ausführlich behandelt worden. Der entscheidende Schritt ist dabei der Übergang der Integrationsvariablen von den Winkeln $(\alpha, \cos(\beta))$ zu $(\alpha, \omega(\alpha, \cos(\beta)))$. Der Cosinus in Gleichung 3.54 ist jetzt nicht mehr allein von dem Winkel β , sondern auch von der quadrupolaren Frequenz ω_Q und dem Winkel α abhängig. Für die spektrale Intensität $S(\omega_Q)$ ergibt sich dann [Ha 76] :

$$S(\omega_Q) = \frac{1}{3\delta \cos \beta(\omega_Q, \alpha)} \quad \cos \beta(\omega_Q, \alpha) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\omega_Q/\delta + 1 + \eta \cos 2\alpha}{\eta \cos 2\alpha}} \quad (3.59)$$

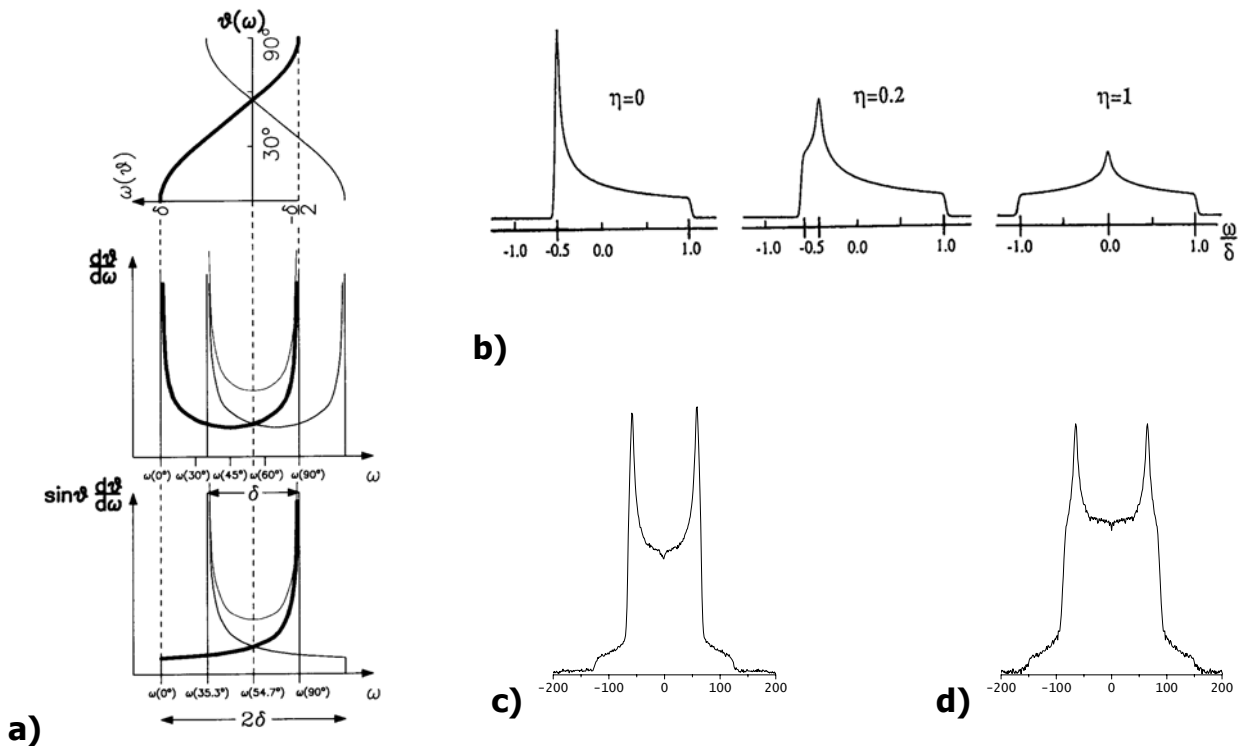


Abbildung 3.10 a) Zusammenhang zwischen der winkelabhängigen Frequenz $\omega_Q(\beta)$, der Ableitung $d\beta/d\omega_Q$ und dem resultierenden Pakespektrum $\sin\beta(d\beta/d\omega_Q)$ (nach [SRS 94]) .
 b) Einzelübergänge für verschiedene Werte von η (nach [SRS 94]) .
 c) Experimentelles Spektrum kohlenstoffgebundener Deuteronen mit $\eta = 0$.
 d) Experimentelles Spektrum sauerstoffgebundener Deuteronen mit $\eta = 0,15$.

Die spektrale Intensität ist verteilt zwischen $-1/2 \delta(1+\eta)$ und $+\delta$ (vergleiche Abbildung 3.10 b).

3.7 *Translationsdynamik*

Die bisher gemachten Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf die Rotationsdynamik der Moleküle. Es wurde gezeigt, dass die Deuteronen – NMR eine geeignete Methode ist, gerade diese Freiheitsgrade zu untersuchen. Daneben treten in fluiden Phasen auch translatorische Verschiebungen auf [TH 84].

Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass auch hier gerade die NMR – Spektroskopie eine wertvolle Methode ist, um Diffusionskoeffizienten zu bestimmen [Cha 97], [Ki 97]. Sie hat gegenüber anderen Techniken den Vorteil, dass die Proben nicht optisch transparent sein müssen. Weiterhin müssen keine radioaktiv markierte Tracer eingesetzt werden, und es müssen keine Veränderungen der Probe vorgenommen werden, das heißt es ist keine invasive Methode. Insbesondere bietet die Feldgradienten – NMR – Technik die Möglichkeit, translatorische Bewegungen über ein vom Experimentator vorgegebenes Zeitintervall direkt zu messen.

3.7.1 *Prinzip der Feldgradienten – NMR*

In Kapitel 3.4.2 wurde bereits angedeutet, dass der Zerfall des FID nicht nur durch Spin – Spin – Relaxation stattfindet, sondern auch durch Diffusionsprozesse, da die verwendeten Magnetfelder nie ideal homogen sind. Bei nahezu homogenen Feldern spielt der Zerfall durch Diffusion hingegen eine untergeordnete Rolle. Verwendet man sehr inhomogene Felder, die auf unterschiedliche Weise realisiert werden können, wird der FID – Zerfall durch Diffusion der bestimmende Anteil, so dass Diffusionskoeffizienten bestimmt werden können [MDA 63], [ST 65], [KPH 88], [CFG 94], [CS 97].

Zur Messung der Diffusionskoeffizienten eignen sich die schon besprochenen Spin-echomethoden. Die Pulse werden in Gegenwart eines hohen Magnetfeldgradienten eingestrahlt. Der Gradient liegt dabei entlang der z – Richtung des Magnetfeldes, so dass sich für den Gradienten g:

$$g = \frac{\partial B_0}{\partial z} \quad (3.60)$$

ergibt. Die Resonanzfrequenz der Einzelspins wird dadurch ortsabhängig:

$$\omega_L = -\gamma B_0 = -\gamma g z . \quad (3.61)$$

Die Translationsbewegung wird so von einer zeitabhängigen Ortskoordinate in eine zeitabhängige Resonanzfrequenz transformiert, welche detektierbar ist.

Die Stärke des Gradienten g bestimmt das räumliche Auflösungsvermögen des Experimentes. Während gepulste Feldgradientenspektrometer Gradientenstärken bis ~ 50 T/m erreichen, können mit statischen Feldgradienten bis zu 200 T/m erreicht werden [Gei 98].

3.7.2 *Diffusiver Zerfall von Spinechoes in Feldgradienten*

Das gemeinsame Prinzip aller in diesem Zusammenhang verwendeten Pulsfolgen (in dieser Arbeit: Hahn – Echo und Stimuliertes Echo) ist die Aufteilung der experimentellen Zeitskala in zwei (Hahn – Echo) oder drei (Stimuliertes Echo) charakteristische Zeitintervalle. Die zeitliche Entwicklung der Spins während der anfänglichen Dephasierungsphase wird benutzt, um die räumliche Position der Spins innerhalb der Probe in eine zeitabhängige Phaseninformation der Resonanzfrequenz zu codieren.

Im folgenden werden zwei Arten der Berechnung des zeitabhängigen Spinecho Zerfalls aufgrund von diffusiver Bewegung aufgezeigt [Gei 98]. Der erste Zugang ist die so genannte „Effektive Gradienten Methode“, die ein genereller Weg ist, um die Ergebnisse von beliebigen Gradientenfeldern auf die verwendeten Pulssequenzen zu berechnen. Die Anwendung dieser Methode ist allerdings auf Systeme beschränkt, in denen eine freie, isotrope Translationsbewegung stattfindet, das bedeutet, es muss eine zeitunabhängige, makroskopische Diffusionskonstante existieren.

Die zweite Methode ist dagegen nur anwendbar auf Pulssequenzen, die eine genau definierte Diffusionszeit besitzen. Dies ist zum Beispiel beim Hahn – Echo nicht der Fall. Jegliche Diffusion während der Dephasierungs- und Rephasierungsperiode muss vernachlässigbar sein. Die dadurch erhaltenen Ergebnisse können generalisiert werden durch Einführung eines „verallgemeinerte Streuvektors“ q . Dies ermöglicht eine vergleichende Betrachtung von Ergebnissen der Feldgradienten – NMR mit denen aus Neutronenstreuexperimenten [FF 94], [WCR 96]. Durch Kombination dieser Techniken kann ein großer dynamischer Bereich vermessen werden.

3.7.2.1 Effektive Gradienten Methode [Gei 98]

Die Bildung eines Spinechoes hängt nur von der symmetrischen Zeitenwicklung der Phasenwinkel während der Dephasierungs- und Rephasierungsperiode ab. In der folgenden Näherung wird diese Symmetrie genutzt, um die Entwicklung einheitlicher Gleichungen für alle Feldgradientenexperimente durchzuführen. Für die weitere Betrachtung wird ein zeitabhängiger Feldgradient $\tilde{g}(t)$ im Zusammenhang mit statischen Feldgradientenexperimenten eingeführt. Im Stimulierten Echoexperiment kann

die Diffusionszeit t genauso behandelt werden: Setzen wir $\tilde{g}(t) = 0$, wird dadurch eine Erhaltung der Phase während dieser Zeitperiode garantiert. Beide Echoexperimente können dann beschrieben werden, in dem ein effektiver Feldgradient der Form:

$$\tilde{g}(t) = \begin{cases} g & \text{für } 0 \leq t' < \tau \\ 0 & \text{für } \tau \leq t' < t + \tau \\ -g & \text{für } t + \tau \leq t' < t + 2\tau \end{cases} \quad (3.62)$$

angenommen wird. Beim Hahn – Echo setzt man $t = 0$. Normalerweise sind die angelegten Feldgradienten parallel zum Magnetfeld, so dass nur die z – Komponente des Skalarproduktes $\tilde{g}(t) \cdot r(t)$ beachtet werden muss. Die Phasenentwicklung für alle Feldgradientenechos ergibt sich dann zu:

$$\Phi(t_e) = - \int_0^{t_e} \tilde{g}(t') z(t') dt' , \quad (3.63)$$

wobei t_e der Zeitpunkt des Echomaximums ist (im Fall des Hahnechos ist $t_e = 2\tau$, beim Stimulierten Echo ist $t_e = t + 2\tau$). Durch Definition eines Phasenintegrals

$$\tilde{G}(t) = \int \tilde{g}(t') dt' \quad (3.64)$$

und der Teilchengeschwindigkeit $v(t) = \dot{z}(t)$ kann Gleichung 3.63 integriert werden:

$$\Phi(t_e) = - \int_0^{t_e} \tilde{G}(t') v(t') dt' . \quad (3.65)$$

Die Amplitude des Spinechos ist dann die Summe aller Beiträge von N Spins in der Probe:

$$S(t_e) = \sum_{k=1}^N \exp[i\Phi_k(t_e)] = S_0 \langle \exp[i\Phi_k(t_e)] \rangle . \quad (3.66)$$

Der Mittelwert im zweiten Teil der Gleichung 3.66 kann vereinfacht werden durch eine Reihenentwicklung oder durch Anwendung einer Kumulantenentwicklung. Dies führt zu einem Ausdruck mit Mittelwerten im Exponenten:

$$S(t_e) = S_0 \exp \left[i \langle \Phi_k(t) \rangle - \frac{1}{2} \left(\langle \Phi_k^2(t) \rangle - \langle \Phi_k(t) \rangle^2 \right) \pm \dots \right] , \quad (3.67)$$

Falls die Bewegung der Spins eine freie, isotrope Diffusion ist, kann gezeigt werden, dass die Verteilung der Einzelphasen $\Phi_k(t)$ eine Gauß – Verteilung mit einem verschwindenden Mittelwert ist. In diesem Fall werden alle Kumulanten mit Ausnahme der zweiter Ordnung Null und die Echoamplitude reduziert sich zu:

$$S(t_e) = S_0 \exp\left[-\frac{1}{2}\langle\Phi_k^2(t)\rangle\right]. \quad (3.68)$$

Setzt man Gleichung 3.65 ein, erhält man einen Ausdruck, der die Echoamplitude und die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion der Teilchen miteinander verknüpft

$$S(t_e) = S_0 \exp\left[-\frac{1}{2}\int_0^{t_e} dt_1 \int_0^{t_e} dt_2 \tilde{G}(t_1)\tilde{G}(t_2)\times\langle v(t_1)v(t_2)\rangle\right]. \quad (3.69)$$

Ein System von diffundierenden Teilchen zeigt normale Diffusion ($\langle r^2(t)\rangle = 6Dt$) auf einer Zeitskala, auf der alle Memoryeffekte aufgrund mikroskopischer lokaler Umgebungen zerfallen sind. Auf dieser Zeitskala sind alle Korrelationen zwischen den Teilchengeschwindigkeiten verloren und die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion kann als δ - Funktion betrachtet werden:

$$\langle v(t_1)v(t_2)\rangle = 2D\delta(t_2 - t_1). \quad (3.70)$$

Setzt man diese Beziehung in Gleichung 3.69 ein, erhält man:

$$S(t_e) = S_0 \exp\left[-D\int_0^{t_e} dt_1 \tilde{G}^2(t_1)\right]. \quad (3.71)$$

Es ergeben sich folgende Gleichungen für die Amplituden:

Hahn – Echo: $S(2\tau) = S_0 \exp\left[-\frac{2}{3}\gamma^2 g^2 \tau^3 D\right], \quad (3.72)$

Stimuliertes Echo: $S(\tau, t) = S_0 \exp\left[-\gamma^2 g^2 \tau^2 \left(t + \frac{2}{3}\tau\right)D\right]. \quad (3.73)$

3.7.2.2 Diffusionspropagator Methode [Gei 98]

Das Stimulierte Echo Experiment besitzt eine wohldefinierte Diffusionszeit t nach dem zweiten Puls. Das ermöglicht die Separation des Einflusses der Dephasierung im Gradientenfeld und dem Frequenzshift durch die molekulare Verschiebung, falls die Dephasierungs- und Rephasierungszeit sehr kurz sind verglichen mit der Diffusionszeit. Die Phasenentwicklung während der sehr kurzen Zeitintervalle ergeben sich

dann nur aufgrund der raumabhängigen Offsets der Larmorfrequenzen der Einzelspins. Das Phasenintegral aus Gleichung 3.63 kann durch die Annahme einer zeitunabhängigen z – Koordinate der Spins gelöst werden. Der Echozerfall einer Dreipulsfolge ergibt sich dann als Form einer Korrelationsfunktion:

$$S(\tau, t) = S_0 \langle \exp(-i\gamma g \tau z(0)) \exp(i\gamma g \tau z(t)) \rangle , \quad (3.74)$$

mit $z(0)$ als Position der Spins zu Beginn der Diffusionszeit t und $z(t)$ als Position der Spins am Ende der Diffusionszeit t . Die eckigen Klammern bedeuten eine Mittelung über alle Spins in der Probe. Durch Einführung einer *vereinigten Wahrscheinlichkeit* $P_{2|0}(z_0, 0; z_t, t)$, einen Einzelspin bei z_0 zur Zeit $t = 0$ und zu einem beliebigen anderen Zeitpunkt t am Ort z_t zu finden, wird der Mittelwert aus Gleichung 3.74 zu einem zweidimensionalen Integral der Form:

$$S(\tau, t) = S_0 \int dz_0 \int dz_t \times P_{2|0}(z_0, 0; z_t, t) \langle \exp(-i\gamma g \tau z(0)) \exp(i\gamma g \tau z(t)) \rangle . \quad (3.75)$$

Gleichung 3.75 kann auch als zweidimensionale Fouriertransformation der vereinigten Wahrscheinlichkeit $P_{2|0}(z_0, 0; z_t, t)$ betrachtet werden.

Diese vereinigte Wahrscheinlichkeit hängt mit dem *Diffusionspropagator* zusammen, der die *konditionale Wahrscheinlichkeit* $P_{1|1}(z_t, t | z_0, 0)$ darstellt, einen Spin an der Position z_t zur Zeit t zu finden, falls dieser zur Zeit $t = 0$ an der Position z_0 war:

$$P_{2|0}(z_0, 0; z_t, t) = P_{1|0}(z_0, 0) \cdot P_{1|1}(z_t, t | z_0, 0) . \quad (3.76)$$

$P_{1|0}(z_0, 0)$ ist dabei die *a priori Wahrscheinlichkeit* einen Spin an der Position z_0 zu finden.

Der Diffusionspropagator ergibt sich durch Lösung der Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{1|1}(\vec{r}, t | \vec{r}_0, 0) = \text{div}(D \text{grad} P_{1|1}(\vec{r}, t | \vec{r}_0, 0)) . \quad (3.77)$$

Für eine freie und isotrope Diffusion ergibt sich als Lösung dieser Diffusionsgleichung in z – Richtung der sogenannte *Gauß'sche Propagator*:

$$P_{1|1}(z, t | z_0, 0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left[-\left(\frac{z_t - z_0}{4 D t}\right)^2\right] , \quad (3.78)$$

und die zweidimensionale Fouriertransformierte (Gleichung 3.75) führt zu einem Echozerfall der Form

$$S(\tau, t) = S_0 \exp\left[-\left(\gamma^2 g^2 \tau^2 Dt\right)\right]. \quad (3.79)$$

Dies ist konsistent mit Gleichung 3.73 im Limit $t \gg \tau$.

3.7.2.3 Der „q – Raum“ Formalismus

Eine nähere Betrachtung von Gleichung 3.74 zeigt, dass das Produkt $\gamma g \tau$ im Exponenten eine inverse Längenskala angibt. Definieren wir nun einen „verallgemeinerten inkohärenten Streuvektor“ $q = \gamma g \tau$, dann bekommt Gleichung 3.74 die Form

$$S(q, t) = S_0 \langle \exp(-iq \vec{r}_0) \exp(iq \vec{r}_t) \rangle, \quad (3.80)$$

welche als „intermediäre inkohärente Streufunktion“ in der Theorie der quasielastischen Neutronenstreuung bekannt ist. Die Lösung dieser Funktion für freie und isotrope Diffusion führt zu dem wohl bekannten q^2 Verhalten:

$$S(q, t) = S_0 \exp(-q^2 Dt). \quad (3.81)$$

Durch Messung der gleichen Größe $S(q, t)$ in der SFG – NMR und der Neutronenstreuung ergibt sich ein großer dynamischer Bereich, der durch die Kombination beider Methoden erfasst werden kann [WCR 94]. Die Neutronenstreuung ist empfindlich auf mikroskopische Längen- und Zeitskalen (typische q – Bereiche gehen von 10^{-2} \AA^{-1} bis 10 \AA^{-1} , die Zeitskala liegt im Pico- bis Nanosekundenbereich), während die SFG – NMR das Langzeitverhalten (100 \mu s bis zu 10 s) der molekularen Bewegung in einem q – Bereich von etwa 10^{-6} \AA^{-1} bis 10^{-2} \AA^{-1} abtastet.

4 Dielektrische Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Relaxationsdynamik eignet sich sowohl in Festkörpern als auch in Flüssigkeiten die dielektrische Spektroskopie [KK 95], [KS 02]. Man erhält sehr schnell Informationen über die Zeitskala der molekularen Prozesse. Mit der heutigen Technik ist es möglich, einen außerordentlich großen Bereich von über 20 Frequenzdekaden (10^{-6} Hz bis 10^{15} Hz) zu untersuchen und zu quantifizieren [LSB 00]. Gegenstand dieser spektroskopischen Methode ist die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ in Abhängigkeit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$. Diese ist mit dem komplexen Brechungsindex $n^*(\omega)$ über die Maxwellsche Relation verknüpft:

$$\varepsilon^*(\omega) = (n^*(\omega))^2. \quad (4.1)$$

Der komplexe Brechungsindex ist im optischen Spektralgebiet durch atomare und molekulare Schwingungsvorgänge bestimmt, im Spektralbereich der dielektrischen Spektroskopie herrschen Relaxationsprozesse von beweglichen (Elektronen, Ionen) und gebundenen Ladungsträgern (molekulare Dipole) vor. Die Relaxation von induzierten Dipolen erfolgt dabei auf einer Zeitskala von $\sim 10^{-12}$ s, während die Orientierungsrelaxation von permanenten Dipolen im Bereich von $t > 10^{-12}$ s liegt. Dieser Prozess ist durch die molekulare Dynamik bestimmt. Man erhält dadurch zusätzlich Informationen über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, die für die molekulare Dynamik verantwortlich sind.

Der große, experimentell zugängliche Frequenzbereich ermöglicht in unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern die Untersuchung aktueller Fragestellungen bezüglich der auftretenden Relaxationsmechanismen wie z.B. das Skalierungsverhalten der α -Relaxation und langsamen β -Relaxation, Überprüfung der Vorhersagen der Modenkopplungstheorie im Bereich schneller Relaxationprozesse oder die Untersuchung des sogenannten „Bosonenpeaks“ [SLB 98], [Lu 99].

Im folgenden sollen einige Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie skizziert werden, die für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen relevant sind.

4.1 Statik

4.1.1 Grundlegende Begriffe der Elektrostatik

Für die dielektrische Verschiebung \vec{D} in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke \vec{E} ergibt sich, sofern nichtlineare Terme vernachlässigbar sind und unter der Annahme eines isotropen Systems:

$$\vec{D} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \vec{E} \quad , \quad (4.6)$$

wobei ε^* die dielektrische Funktion des Materials und ε_0 die dielektrische Permeabilität des Vakuums darstellt. Subtrahiert man von \vec{D} den Anteil, der durch die dielektrische Verschiebung $\vec{D}_0 = \varepsilon_0 \vec{E}$ des Vakuums herrührt, so erhält man den Betrag, der lediglich durch die Polarisation \vec{P} der dem Feld ausgesetzten Materie entsteht:

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 \vec{E} = \chi^* \varepsilon_0 \vec{E} \quad (4.7)$$

mit

$$\chi^* = (\varepsilon^* - 1). \quad (4.8)$$

χ^* ist dabei die komplexe dielektrische Suszeptibilität des Materials unter dem Einfluss des äußeren elektrischen Feldes.

4.1.2 Mikroskopische Ursachen der dielektrischen Verschiebung und Polarisation

Die makroskopisch beobachtete Polarisation setzt sich additiv aus den Dipolmomenten \vec{p} der im Volumen V befindlichen Moleküle oder Partikel zusammen.

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i = \frac{N}{V} \langle \vec{p} \rangle. \quad (4.11)$$

Moleküle oder Partikel besitzen ein Dipolmoment, wenn die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammenfallen. Der einfachste Fall besteht in zwei Ladungen $+q$ und $-q$ im Abstand d voneinander: $\vec{p} = qd$.

Für eine beliebige Ladungsverteilung gilt:

$$\vec{p} = \int_V \rho(\vec{r}) dV \quad (4.12)$$

wobei $\rho(\vec{r})$ die Ladungsdichte ist.

4.1.2.1 Induzierte Dipolmomente

Mikroskopische Dipolmomente können entweder permanent oder induziert sein. Im letzteren Fall wird durch ein lokales elektrisches Feld eine ausgeglichene Ladungsverteilung verzerrt. Es entsteht ein Dipol:

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E}_{\text{lokal}} \quad (4.13)$$

$\vec{\alpha}$ ist dabei die Polarisierbarkeit, welche ein Maß für die Verschiebbarkeit von positiver relativ zu negativer Ladung darstellt. Moleküle lassen sich im allgemeinen nicht isotrop polarisieren, weshalb $\vec{\alpha}$ ein Tensor ist. Bei hohen Feldstärken spielen Terme höherer Ordnung in E eine Rolle, was im Bereich der nichtlinearen Optik ausgenutzt wird [BS 80].

Induzierte Polarisierbarkeit kann verschiedene Ursachen haben. Die Elektronenpolarisation entsteht durch eine Verschiebung der Elektronenhülle relativ zum Atomkern. Da die Masse der Elektronen klein ist im Vergleich zum Kern, baut sich das dadurch verursachte Dipolmoment sehr schnell wieder ab, $t \sim 10^{-12}$ s.

Eine andere Ursache ist die Ionenpolarisation, wo positiv und negativ geladene Ionen durch Anlegen eines elektrischen Feldes gegeneinander verschoben werden.

4.1.2.2 Permanente Dipolmomente

Neben der Verschiebungspolarisation erfolgt bei polaren Molekülen mit permanenten Dipolmomenten zusätzlich eine Orientierungspolarisation durch die Ausrichtung der Dipole im äußeren Feld. Permanente Dipole μ sind im allgemeinen um mehrere Größenordnungen stärker als induzierte Dipole p .

Während die Verschiebungspolarisation P_{ind} nicht oder nur wenig von der Temperatur abhängt und wegen der geringen Trägheit der ausgelenkten Elektronen dem Feld bis zu hohen Frequenzen ($\sim 10^{13}$ Hz) folgt, wird die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation $\vec{P}_{\text{or}} = \frac{1}{V} \sum_1^N \vec{\mu} = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle$ durch die molekulare Dynamik bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisationsamplitude erklärt sich durch die Konkurrenz zwischen der Stellenergie der Dipole im elektrischen Feld $W_{\text{or}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ und der thermische Energie kT , die eine Gleichverteilung aller Orientierungen anstrebt. Da die möglichen Orientierungszustände der Dipole in thermischen Gleichgewicht gemäß einer Boltzmann – Verteilung besetzt sind, lässt sich das Ensemblemittel $\langle \vec{\mu} \rangle$ der Dipole berechnen:

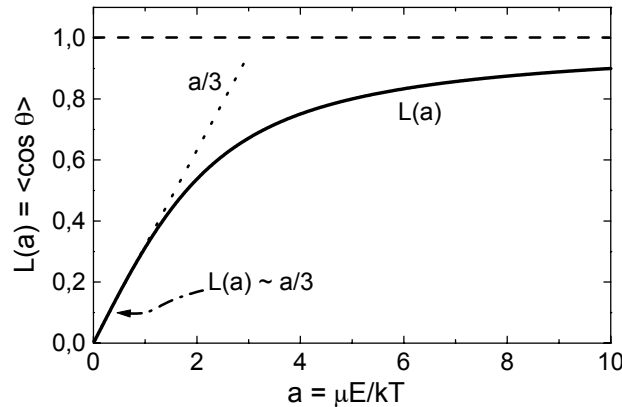


Abbildung 4.1 Die Langevin – Funktion $L(a) = \langle \cos \theta \rangle$ zeigt die Abhängigkeit der Dipolorientierung von der Stärke des elektrischen Feldes ($a = \mu E / kT$).

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int \vec{\mu} \cdot \exp\left(\frac{\vec{\mu} \vec{E}}{kT}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\vec{\mu} \vec{E}}{kT}\right) d\Omega} \quad (4.14)$$

Durch Variablensubstitution kann man Gleichung 4.15 umschreiben. Ist θ der Winkel zwischen dem Dipol und dem äußeren Feld, ergibt sich mit den Substitutionen $x = (\mu E \cos \theta / kT)$ und $a = (\mu E / kT)$ die in Abbildung 4.1 dargestellte Langevin – Funktion :

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^a x \exp(x) dx}{\int_0^a \exp(x) dx} = \frac{1}{a} \frac{|x \exp(x) - \exp(x)|_{-a}^a}{|\exp(x)|_{-a}^a} = \frac{\exp(a) + \exp(-a)}{\exp(a) - \exp(-a)} - \frac{1}{a} = L(a). \quad (4.15)$$

Die Stellenergie eines Dipols in einem elektrischen Feld der Größe 10^5 V/m und einem typischen Dipolmoment von 1 Debye ($\sim 3 \cdot 10^{-30}$ Asm) beträgt $\mu E \sim 3 \cdot 10^{-25}$ J. Dies ist klein im Vergleich zur thermischen Energie bei Raumtemperatur ($kT \sim 5 \cdot 10^{-21}$ J) . Die Langevin – Funktion kann also durch das erste Glied ihrer Potenzreihenentwicklung angenähert werden, es ergibt sich dann ein einfacher Zusammenhang zwischen $\langle \mu \rangle$ und E:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\vec{\mu}^2}{3kT} \vec{E} \quad (4.16)$$

4.1.2.3 Das lokale elektrische Feld E_{loc}

Die Dichteabhängigkeit der Polarisierbarkeit [MSS 35] bzw. unterschiedliche Werte für Substanzen in gasförmiger oder flüssiger Phase führten zur Betrachtung des lokalen elektrischen Feldes \vec{E}_{loc} im Dielektrikum. Dieses unterscheidet sich am Ort \vec{r} vom äußeren Feld durch die Beiträge von Dipolen in der Umgebung von \vec{r} .

In einer unpolaren Substanz, die keine permanenten Dipole enthält, wird die Polarisierbarkeit α an einem Ort durch die Polarisierbarkeit der Umgebung beeinflusst. Der Beitrag der Umgebung zum lokalen Feld ist proportional zur Polarisation der Moleküle:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + a \cdot (\vec{P}/\epsilon_0). \quad (4.17)$$

Für das Innere eines kugelförmigen Hohlraumes in einem Dielektrikum wird als Koeffizient $a = 1/3$ [Lo *80] erhalten. Dies entspricht der Lorentz – Gleichung:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{1}{3} \cdot \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E}. \quad (4.18)$$

Das lokale elektrische Feld wurde von Clausius und Mossotti [BB 73] in der nach ihnen benannten Formel berücksichtigt, die für unpolare Materialien gilt:

$$\frac{\epsilon_{st} - 1}{\epsilon_{st} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \cdot \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha. \quad (4.19)$$

Hierin sind M die Molmasse und ρ die Dichte des Systems. N_A bezeichnet die Avogadro – Konstante.

Debye leitete eine Gleichung für polare Substanzen her, indem er den Faktor $\mu^2/3kT$ im Ergebnis der Langevin – Näherung (Gleichung 4.17) als Orientierungspolarisation α_{or} deutete:

$$\frac{\epsilon_{st} - 1}{\epsilon_{st} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \cdot \frac{N_A}{\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\bar{\mu}^2}{3kT} \right). \quad (4.20)$$

Neben der Verstärkung des lokalen Feldes am Ort \vec{r} eines Dipols $\bar{\mu}$ durch die Polarisation der Umgebung wird bei permanenten Dipolen die Dipol – Dipol – Wechselwirkung entscheidend. Onsager [Ons 36] berücksichtigte diese Wechselwirkung als Verstärkung der Umgebungspolarisation durch den Dipol selbst. Die resultierende Verstärkung des lokalen Feldes wird Reaktionsfeld genannt. Dieses ist immer parallel

zum betrachteten Dipol. Wegen der beträchtlichen Stärke des Reaktionsfeldes (Größenordnung $\sim 10^9$ V/m) wird das Molekül am Ort \vec{r} zusätzlich polarisiert:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc}(\vec{r}), \quad (4.21)$$

so dass sich der Gesamtdipol des Moleküls zu

$$\vec{m} = \vec{\mu} + \vec{p} \quad (4.22)$$

ergibt.

Durch Anwendung der Debyeschen Ableitungen auf diesen Dipol \vec{m} und unter Berücksichtigung des lokalen Feldes E_{loc} ergibt sich die Onsager – Gleichung:

$$\bar{\mu}^2 = \frac{9kTM}{N_A \rho} \cdot \frac{(\epsilon_{st} - \epsilon_{\infty})(2\epsilon_{st} + \epsilon_{\infty})}{\epsilon_{st}(\epsilon_{\infty} + 2)^2}. \quad (4.23)$$

Dabei ist ρ die Dichte des Systems und M die Molmasse.

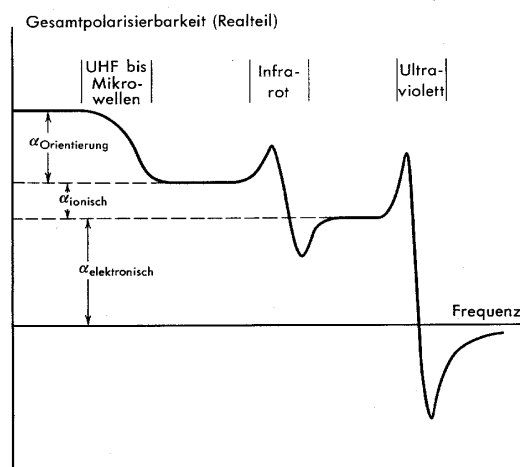


Abbildung 4.2 Schematische Frequenzabhängigkeit der verschiedenen Beiträge zur Polarisierbarkeit (nach [Ki 93]).

Hat man Systeme mit starker Dipol – Dipol – Wechselwirkung, muss zusätzlich zum Reaktionsfeld noch die Korrelation zwischen den Dipolen, etwa durch Wasserstoffbrückenbindungen, sterische Hinderung und desgleichen mitberücksichtigt werden. Dies wird im Kirkwood – Fröhlich Ansatz gemacht [Fr 87]. Die auftretenden Wechselwirkungen werden darin im sogenannten Kirkwoodschen Korrelationsfaktor $g = 1 + \langle \cos \theta_{ij} \rangle$ berücksichtigt, der über die Orientierungswinkel θ des i – ten Dipols zu seinen nächsten Nachbarn (μ_i) mittelt:

$$g \cdot \bar{\mu}^2 = \frac{9kTM}{N_A \rho} \cdot \frac{(\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)(2\epsilon_{st} + \epsilon_\infty)}{\epsilon_{st}(\epsilon_\infty + 2)^2} . \quad (4.24)$$

Die Kenntnis des molekularen Dipolmomentes erlaubt dann die Berechnung dieses Faktors aus der dielektrischen Funktion, und man kann Rückschlüsse auf die Orientierungsnahordnung der Dipole ziehen.

$g < 0$ bedeutet eine langreichweitige Wechselwirkung (wobei die Dipole antiparallel angeordnet sind), $g > 0$ eine kurzreichweitige Wechselwirkung mit paralleler Ausrichtung der Dipole [Fr 87].

4.2. Dynamik

In Kapitel 4.1 werden Begriffe der Elektrostatik behandelt, zeitliche Änderungen wurden dabei vernachlässigt. Dies führt zu der Beschreibung der dynamischen Eigenschaften von kondensierter Materie in einem zeitabhängigen E – Feld, welches durch die folgende Form berücksichtigt werden kann:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}(t = 0) \cdot \exp[-(i\omega t)] . \quad (4.25)$$

Wird das thermische Gleichgewicht durch das Anschalten eines elektrischen Feldes gestört, so relaxieren die Dipole zeitverzögert in ihre neue Gleichgewichtslage. Dadurch kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen einem angelegten Feld (Gleichung 4.26) $\vec{E}(t)$ und der dielektrischen Verschiebung $\vec{D}(t)$, die das elektrische Feld in der Materie beschreibt (vergl. Gleichung 4.6):

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \vec{E}(t) , \quad (4.26)$$

wobei $\epsilon^*(\omega) := \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ als komplexe Dielektrizitätskonstante definiert wird, die in Real- und Imaginärteil aufgespalten werden kann [BB 78].

Die Reaktion der Dipole auf ein äußeres Feld wird dabei von den dynamischen Eigenschaften eines Systems bestimmt. Die resultierende „Antwortfunktion“ [BB 78] auf eine äußere Störung kann sehr unterschiedlich aussehen. Die Polarisation durch ein Feld $\vec{E}(t)$ lässt sich in allgemeiner Form folgendermaßen darstellen:

$$\vec{P}(t) = \vec{D}(t) - \epsilon_0 \cdot \vec{E}(t) = (\epsilon_{st} - 1) \cdot \epsilon_0 \cdot \int_{-\infty}^t E(t') f_A(t-t') dt' , \quad (4.27)$$

mit $\int_0^\infty f_A(t) dt = 1$ mit $f_A(t) = \text{Antwortfunktion} . \quad (4.28)$

Für $\omega \rightarrow 0$ erhält man die Polarisation in einem konstanten elektrischen Feld (vergleiche Gleichung 4.7).

4.2.1 Dielektrische Relaxation

In der dielektrischen Spektroskopie wird die Relaxation der Polarisation aus dem thermodynamischen Nichtgleichgewicht beobachtet. Die Dynamik dieser energiedissipierenden Relaxation ist identisch der Dynamik der Polarisationsfluktuationen, die auch im Gleichgewicht stattfinden. Dies ist die Aussage des Fluktuationen – Dissipations – Theorems. Fluktuationen werden mit Hilfe der Korrelation einer Größe zur Zeit τ mit ihrem Wert zur Zeit $\tau + t$ beschrieben (vergl. Kapitel 3). Diese Autokorrelationsfunktion ist für ein stationäres System unabhängig von der Wahl der Zeit τ . Die normierte Autokorrelationsfunktion der Polarisation ist:

$$\Phi(t) = \frac{\langle \vec{P}(0)\vec{P}(t) \rangle}{\langle \vec{P}(0)\vec{P}(0) \rangle}. \quad (4.29)$$

4.2.1.1 Die Antwortfunktionen

Die zeitabhängige Antwort der Polarisation auf eine Änderung des Feldes kann mittels der Relaxationsfunktion $\Phi(t)$ oder der Stufenantwortfunktion $\Psi(t)$ beschrieben werden, welche sich durch eine Relaxationszeit τ bzw. eine Relaxationszeitenverteilung $g(\tau)$ charakterisieren lässt.

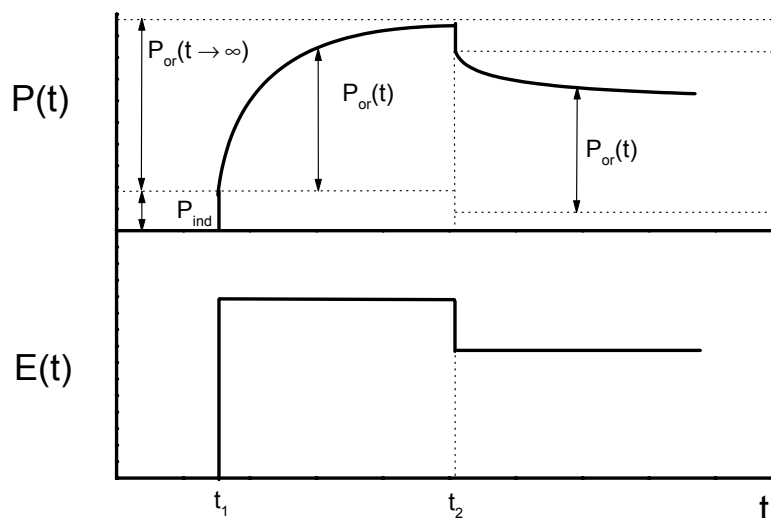


Abbildung 4.3
(nach [KK 95]).

Polarisationsrelaxation auf die Änderung eines angelegten, elektrischen Feldes

Nach dem Einschalten eines elektrischen Feldes zum Zeitpunkt t_1 (siehe Abbildung 4.3) folgt die elektronische Verschiebungspolarisation dem Feld quasi instantan. Dagegen baut sich die Orientierungspolarisation langsam entsprechend der Stufenantwortfunktion $\Psi(t)$ auf. Die Relaxationsfunktion $\Phi(t)=1-\Psi(t)$ beschreibt die Differenz zwischen der aktuellen Polarisation $\vec{P}(t)$ und ihrem asymptotischen Grenzwert $\vec{P}(t \rightarrow \infty)$:

$$\begin{aligned}\vec{P}_{or}(t) &= \Psi(t-t_1)\vec{P}(t \rightarrow \infty) \\ &= [1-\Phi(t-t_1)]\vec{P}(t \rightarrow \infty), \\ &= \varepsilon_0(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)\Psi(t-t_1)\vec{E}\end{aligned}\quad (4.30)$$

Darin bezeichnen ε_{st} und ε_∞ den Realteil der dielektrischen Funktion für Zeiten $t \gg \tau$ bzw. $t \ll \tau$. Für Zeiten $t < t_1$ ist $\Psi(t) = 0$.

Aus der vorausgesetzten Linearität folgt Superponierbarkeit mehrerer Stufenantwortfunktionen, falls das System weitere Störungen ΔE_i zu den Zeiten $t_i > t_1$ ($i > 1$) erfährt:

$$\vec{P}_{or}(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)\Psi(t-t_1)\vec{E} + \sum_{i>1} \varepsilon_0(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)\Psi(t-t_i)\Delta\vec{E}_i. \quad (4.31)$$

Der Übergang zu einem beliebigen zeitlichen Verlauf des äußeren Feldes $\vec{E}(t)$ ergibt sich, in dem man \vec{P} über infinitesimale Störungen $\partial\vec{E}(t) = \frac{dE}{dt}\partial t$ integriert:

$$\vec{P}_{or}(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \Psi(t-t') \frac{dE}{dt'}(t') dt'. \quad (4.32)$$

Die Polarisation kann für jeden beliebigen Zeitpunkt innerhalb der linearen Antworttheorie beschrieben werden durch:

$$\vec{P}_{or}(t) = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^t \varphi(t-t') E(t') dt', \quad (4.33)$$

mit $\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty := \Delta\varepsilon$ (=Relaxationsstärke). $\varphi(t)$ wird dabei als Impulsantwortfunktion bezeichnet und entspricht der zeitlichen Ableitung der Stufenantwortfunktion, $\varphi(t)=d\Psi(t)/dt$.

In Gleichung 4.33 entfällt der Beitrag der Stammfunktionen, da für $t' = t$ die Stufenantwortfunktion $\Psi(0)$ gleich Null ist und für $t' = -\infty$ gilt: $\vec{E}(-\infty)=0$. Für den Spezialfall harmonischer Wechselfelder (Gleichung 4.25) lässt sich das verbleibende Integral mit den Substitutionen $\vec{E}(t') = \vec{E}(t) \cdot \exp[-(i\omega(t-t'))]$ und $(t-t') \rightarrow t$ vereinfachen.

Für die Gesamtpolarisation unter Berücksichtigung der induzierten Polarisation ergibt sich:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)\vec{E}(t) + \varepsilon_0\Delta\varepsilon\vec{E}(t) \int_{-\infty}^t \exp(-i\omega t)\varphi(t)dt \quad (4.34)$$

Mit Gleichung 4.7 folgt daraus:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} = \int_0^\infty \exp(i\omega t)\varphi(t)dt \quad (4.35)$$

Diese Beziehung ist eine halbseitige Fouriertransformation, welche auch als Laplace – Transformation bezeichnet wird. Sie stellt den Zusammenhang zwischen der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon^*(\omega)$ und der Impulsantwortfunktion $\varphi(t)$ her:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} = L_{i\omega}(\varphi(t)) \quad (4.36)$$

Diese Beziehung stellt eine spezielle Formulierung des Fluktuations – Dissipations – Theorems dar, da sie die statischen Fluktuationen der makroskopischen Polarisation mit der im System dissipierten Energie unter Einwirkung eines äußeren Feldes (proportional zum Imaginärteil von $\varepsilon^*(\omega)$) verknüpft.

Sowohl Real- als auch Imaginärteil von ε^* sind durch die Polarisations – Autokorrelationsfunktion bestimmt, daher ist ihr Informationsgehalt identisch. Sie lassen sich mittels der Kramers – Kronig – Relationen ineinander umrechnen [BB 78]:

$$\varepsilon'(\omega_0) = \varepsilon_\infty + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega\varepsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (4.37)$$

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = \frac{2}{\pi} \omega_0 \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (4.38)$$

4.2.1.2 Relaxationsfunktionen

4.2.1.2.1 Exponentielle Relaxation

Der einfachste Ansatz für eine Relaxationsfunktion basiert auf der Annahme, dass die zeitliche Abnahme der Polarisation nach Abschalten eines äußeren Feldes proportional zu ihrem aktuellen Betrag sei:

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \vec{P}(t). \quad (4.39)$$

Als Lösung ergibt sich für die Polarisation wie für die Relaxationsfunktion ein exponentielles Zerfallsgesetz, welches durch eine Relaxationszeit τ charakterisiert ist:

$$\Phi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]. \quad (4.40)$$

Durch Einsetzen dieser Relaxationsfunktion in Gleichung 4.35 erhält man in der Frequenzdomäne die Debye – Funktion:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau}. \quad (4.41)$$

Die Aufspaltung in Real- und Imaginärteil ergibt:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(\omega\tau)^2} \quad (4.42)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}. \quad (4.43)$$

In Abbildung 4.4 ist die Debye – Funktion in der Frequenzdomäne dargestellt. Die Frequenz ν_{\max} des Maximums erhält man aus $\frac{d\varepsilon'(\omega)}{d\omega} = 0$ zu $\nu_{\max} = (2\pi\tau)^{-1}$. Die Halb-

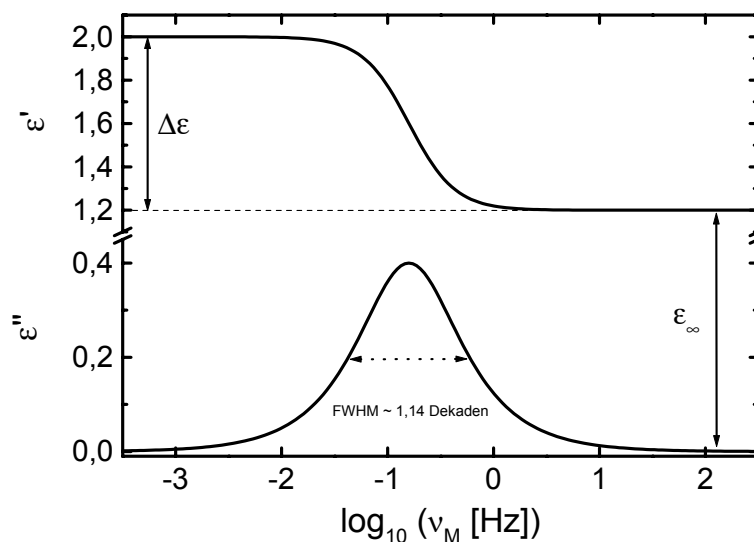


Abbildung 4.4

Die Debye – Relaxation in der Frequenzdomäne (FWHM = Halbwertsbreite)

wertsbreite (Breite der $\epsilon''(\omega)$ – Kurve auf halber Maximumhöhe, „FWHM=Full Width at Half Maximum“) einer Debye – Funktion ist bezogen auf die logarithmische Frequenzachse konstant und beträgt ungefähr 1,14 Dekaden.

Im Unterschied zu diesem phänomenologischen Ansatz wird im Debye – Modell die exponentielle Korrelationsfunktion aus der Untersuchung der Rotationsdiffusion eines einzelnen starren, drehbaren Dipols in einer verdünnten Lösung abgeleitet [De 29]. Debye ging dabei von einer gestörten Orientierungsverteilungsfunktion $\psi(\theta,t)$ der Dipole aus, die nur wenig von einer isotropen Orientierungsverteilungsfunktion ψ_0 abweicht. Zwei Effekte tragen zu der zeitlichen Variation von $\psi(\theta,t)$ bei:

1. Die Wechselwirkung des Dipols mit dem elektrischen Feld erzeugt ein Drehmoment $\vec{\Gamma}_{el}$ in Richtung des Feldvektors des angelegten elektrischen Feldes. Das Drehmoment ergibt sich mit dem elektrischen Potential $U_{el} = -\vec{\mu}\vec{E}$ zu:

$$\Gamma_{el} = -\frac{\partial U_{el}}{\partial \theta} = -\mu E \sin \theta . \quad (4.44)$$

2. Die Brownsche Molekularbewegung stört die Orientierungsverteilungsfunktion und bewirkt eine Rotationsdiffusion. Die Zeitskala dieses diffusiven Prozesses wird durch die Rotationsdiffusionskonstante D_r bestimmt. Sie kann durch die mittlere quadratische Verschiebung der Moleküllängsachse $\vec{u}(t)$ während kleiner Zeitspannen dt angegeben werden:

$$D_r = \frac{d}{4dt} \left\langle [\vec{u}(t) - \vec{u}(0)]^2 \right\rangle_{t=0} . \quad (4.45)$$

Damit lässt sich eine Bewegungsgleichung für die Orientierungsverteilungsfunktion aufstellen, welche durch die Entwicklung in Legendre – Polynome in entkoppelte Differentialgleichungen zerfällt, deren Lösungen Autokorrelationsfunktionen vom Typ des exponentiellen Zerfalls ergeben [Wi 78]:

$$\langle P_l(\cos \theta(t)) P_l(\cos \theta(0)) \rangle = \exp[-l(l+1)D_r t] . \quad (4.46)$$

Das Modell der Rotationsdiffusion führt also zu einer Debye – Relaxationsfunktion, sofern sich die experimentell beobachtete Größe x durch einen einzigen Term der Legendre – Entwicklung beschreiben lässt ($x \propto P_l(\cos \theta)$).

Die Beobachtungsgröße in der dielektrischen Spektroskopie ist die Komponente des Dipols parallel zum äußeren Feld. Mit $l=1$ ergibt sich eine Relaxationszeit von:

$$\tau_{DK} = \frac{1}{2D_r}. \quad (4.47)$$

In der NMR – Spektroskopie oder der Lichtstreuung werden Größen beobachtet, die proportional zum 2. Legendre – Polynom sind, das heißt die dort beobachtete Relaxationszeit ist $\tau_2 = \frac{1}{6D_r}$. Die Autokorrelationsfunktion zerfällt theoretisch um den Faktor drei schneller als in dielektrischen Messungen. Dieser Faktor sollte bei dem Vergleich der Relaxationszeiten berücksichtigt werden, wenn die Experimente mit dem Rotationsdiffusionsmodell interpretiert werden.

4.2.1.2.2 Nichtexponentielle – Relaxationen

In vielen Systemen werden Relaxationen beobachtet, deren Dipolautokorrelationsfunktion $\Phi(t)$ anfangs schneller, für längere Zeiten aber in zunehmendem Maße langsamer abnimmt als im Falle eines exponentiellen Verhaltens [WW 70]. In der Frequenzdomäne führt eine nichtexponentielle Korrelationsfunktion zu deutlichen Verbreiterungen gegenüber einer Debyefunktion. 1941 wurde die Cole-Cole Funktion [CC 41] zur Beschreibung symmetrisch verbreiteter Verlustkurven vorgeschlagen, welche einen zusätzlichen Parameter α in Gleichung 4. 41 einführt:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (4.48)$$

Für $\alpha = 1$ geht die Cole – Cole Funktion in die Debyefunktion über. Für $\alpha < 1$ führt sie dagegen zu einer symmetrischen Verbreiterung der Verlustkurven.

Später wurde von Davidson und Cole [DC 51] der zusätzliche Parameter β eingeführt:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau)^\beta}, \quad 0 \leq \beta \leq 1. \quad (4.49)$$

Diese Funktion beschreibt für $\beta < 1$ eine asymmetrische Verbreiterung der Relaxationskurven. Durch Kombination der Gleichungen 4.48 und 4.49 ergibt sich die von Havriliak und Negami [HN 67] vorgeschlagene Funktion:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1, \quad 0 \leq \alpha\beta \leq 1. \quad (4.50)$$

Die Aufspaltung in Real- und Imaginärteil lautet:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \frac{\cos(\beta\phi)}{\left(1 + 2(\omega\tau_{HN})^{\alpha} \cos\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right) + (\omega\tau_{HN})^{2\alpha}\right)^{\frac{\beta}{2}}}, \quad (4.51)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\sin(\beta\phi)}{\left(1 + 2(\omega\tau_{HN})^{\alpha} \cos\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right) + (\omega\tau_{HN})^{2\alpha}\right)^{\frac{\beta}{2}}}, \quad (4.52)$$

$$\text{mit } \phi = \arctan \frac{(\omega\tau_{HN})^{\alpha} \sin\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau_{HN})^{\alpha} \cos\left(\pi\frac{\alpha}{2}\right)}. \quad (4.53)$$

Durch die beiden Parameter wird die symmetrische und asymmetrische Verbreiterung der Verlustkurven im Falle einer nichtexponentiellen Relaxation beschrieben (vergl. Abbildung 4.5).

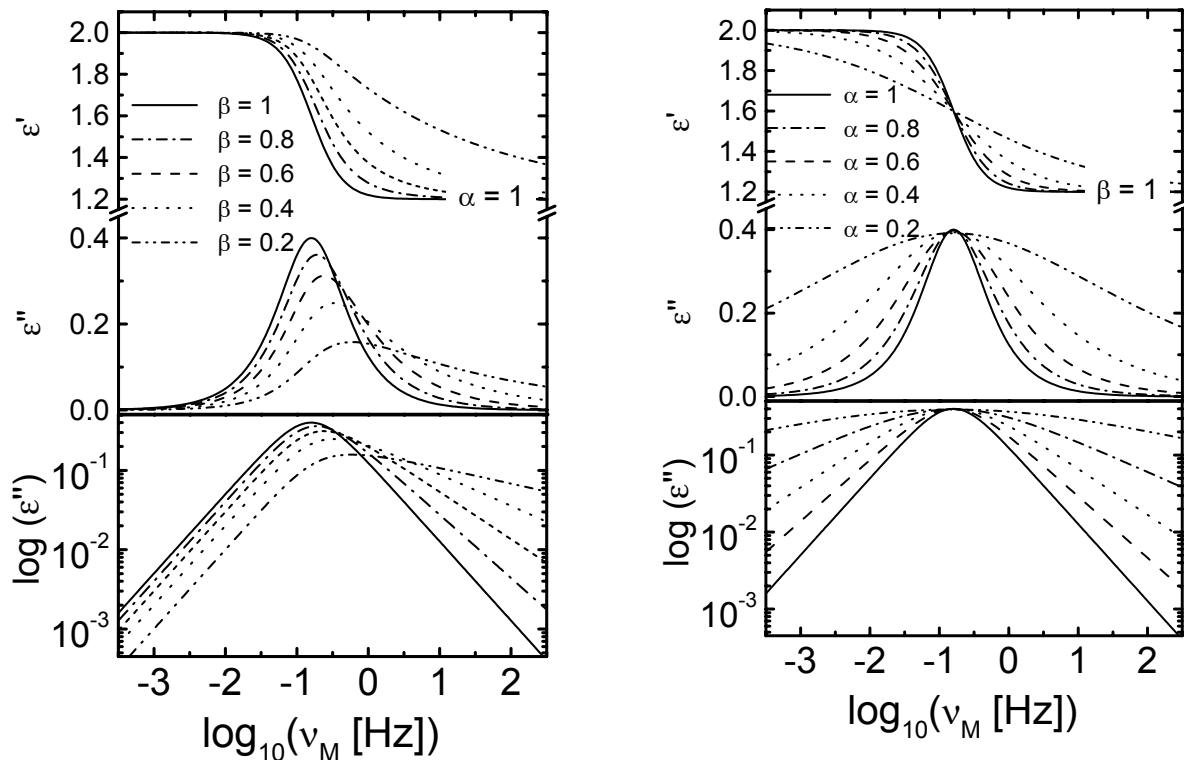


Abbildung 4.5 Havriliak – Negami – Relaxationsfunktion in Real- und Imaginärteil für ein festes $\beta = 1$ (rechts) und ein festes $\alpha = 1$ (links) bei einem τ_{HN} von 1s.

Trägt man den dielektrischen Verlust in einer doppeltlogarithmischen Darstellung auf, beschreibt der Parameter α die Steigung der Niederfrequenzflanke ($\omega \ll \tau_{HN}^{-1}$) und das Produkt $\alpha\beta$ die Steigung der Hochfrequenzflanke ($\omega \gg \tau_{HN}^{-1}$).

Die Havriliak – Negami Funktion ist eine empirische Erweiterung der Debye – Funktion, ihr liegt kein theoretisches Modell zugrunde. Im Unterschied zur Debye – Relaxation stimmt $1/(2\pi\tau_{HN})$ nicht mehr mit der Maximumlage des dielektrischen Verlustes überein. Aus der Forderung $\frac{d\varepsilon''(\omega)}{d\omega} = 0$ für das Maximum erhält man als Zusammenhang zwischen den HN – Parametern und der Frequenz am Verlustmaximum ν_{max} :

$$\nu_{max} = \frac{1}{2\pi\tau_{HN}} \left[\frac{\sin\left(\frac{\alpha\pi/2}{\beta+1}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\beta\pi/2}{\beta+1}\right)} \right]^{\frac{1}{\alpha}} . \quad (4.54)$$

Nicht – Exponentielle Relaxationen können mathematisch auch als Superposition von Debye – Relaxationen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten beschrieben werden:

$$\varepsilon^*(\omega) = \int \frac{g(\tau)}{1+i\omega\tau} d\tau . \quad (4.55)$$

Die Relaxationszeitenverteilung für den Fall einer Havriliak – Negami – Funktion kann analytisch angegeben werden und lautet [BB 78]:

$$g_{HN}(\tau) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_{HN}} \right)^{\alpha\beta} \frac{\sin(\beta\theta)}{\left(\left(\frac{\tau}{\tau_{HN}} \right)^{2\alpha} + 2 \left(\frac{\tau}{\tau_{HN}} \right)^{\alpha} \cos(\pi\alpha) + 1 \right)^{\frac{\beta}{2}}} , \quad (4.56)$$

mit $\theta \in [0, \pi]$ und

$$\theta = \arctan \frac{\sin(\pi\alpha)}{\left(\frac{\tau}{\tau_{HN}} \right)^{\alpha} + \cos(\pi\frac{\alpha}{2})} . \quad (4.57)$$

Für den Vergleich von experimentellen Daten verschiedener Methoden ist es wichtig, die möglichen Mittelwerte der Korrelationszeitenverteilungen zu betrachten. Es existieren verschiedene Mittelwerte, je nach dem ob man den Fitparameter aus der HN – Funktion, die Maximumlage der experimentellen Kurven oder zum Beispiel den Mittelwert aus der Auftragung auf einer logarithmischen Zeitskala nimmt. Es entstehen also somit mehrere mittlere Korrelationszeiten, die zur Charakterisierung des Verlust-

spektrums herangezogen werden können (mit: $\tau_{\text{HN}} \geq \tau_{\text{max}} \geq \langle \log \tau \rangle$). Die Maximumslage des dielektrischen Verlustspektrums ist klar definiert. In dieser Arbeit werden diese Werte zur Berechnung der Korrelationszeit aus den dielektrischen Verlustspektren benutzt. In einem späteren Kapitel wird diesbezüglich noch ein Vergleich von τ_{HN} und τ_{max} gezeigt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Die untersuchten Glasbildner

5.1.1 Polyalkohole

Die Polyalkohole, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind zum Teil (Glycerin, Sorbitol) schon sehr gut bezüglich ihrer Glasdynamik ober- und unterhalb von T_G charakterisiert. Über Xylitol und Threitol findet man in der Literatur hingegen nur sehr wenige Artikel, die sich mit der Glasdynamik der reinen Substanz beschäftigen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich unter anderem mit der Charakterisierung von Xylitol und Threitol hinsichtlich der Glasdynamik mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden. Ein Vergleich dieser homologen Reihe von Polyalkoholen ist bisher in der Literatur nicht bekannt. Somit sollte eine vergleichende Darstellung der charakteristischen Glasdynamiken Aufschluss über a) Struktur – Eigenschafts – Beziehungen geben und b) Ergebnisse über den Bewegungsmechanismus des JG – Prozesses liefern.

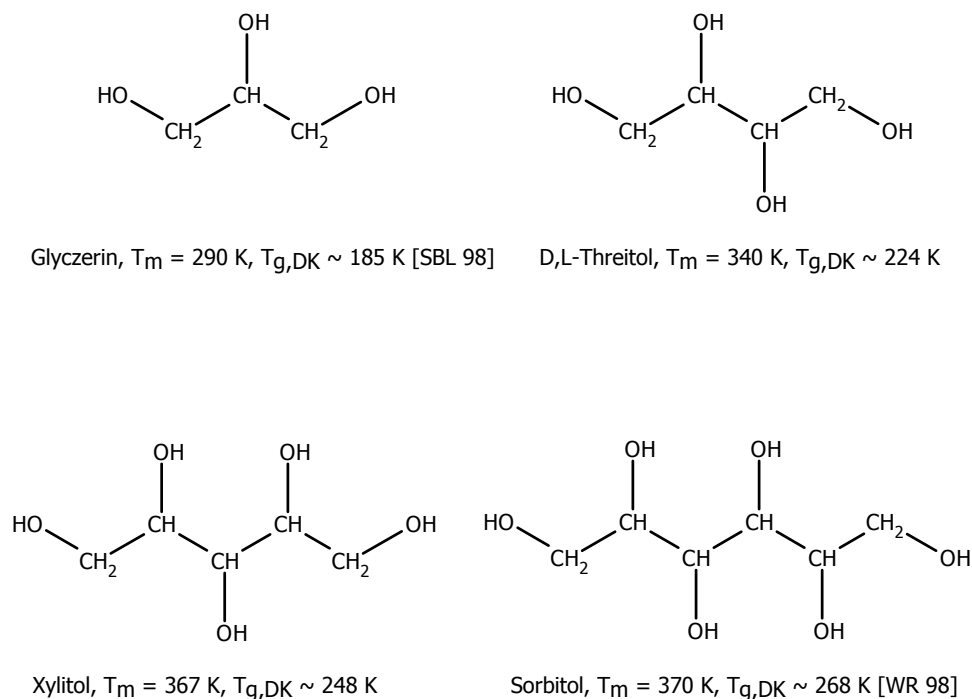


Abbildung 5.1 Strukturformeln, Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte der untersuchten Polyalkohole. Die allgemeine Strukturformel dieser homologen Reihe lautet $C_N H_{N+2} (OH)_N$.

5.1.1.1 Glyzerin

Glyzerin ist ein niedermolekularer Netzwerkglasbildner, bei Raumtemperatur sehr viskos und lässt sich ausgezeichnet unterkühlen, da es nicht kristallisiert. Die Glasübergangstemperatur liegt bei ca. 185 K [SLB 98], der Schmelzpunkt T_m bei 293 K [HCP 79].

Die erwähnten Eigenschaften und die einfache Struktur von Glyzerin mögen ein Grund sein, warum in der Vergangenheit sehr umfangreiche Untersuchungen an diesem Glasbildner durchgeführt wurden:

Methoden	Zitate
Licht- und Neutronenstreuung	[WHC 94], [RSK 94], [WPC 95]
Dielektrische Spektroskopie	[DC 51], [LM 63], [JW 72], [DWN 90], [SKH 93], [LPD 96], [SLB 98], [ABB 99]
DSC	[Bi 86], [Di 90 ₁]
NMR	[BPP 48], [FM 64], [NP 69], [DM 71], [FM 72], [KZ 73], [WJ 79], [KC 82], [KPT 84], [DFH 90], [Di 90 ₂], [Sch 91], [FPD 91], [SFS 92], [WCR 96], [Cha 97], [MES 98], [BH 98], [BKB 99], [Vog 00], [RQW 01]
Mössbauer – Spektroskopie	[SEQ 76], [ESQ 77]

Tabelle 5.1 Eine Auswahl an Methoden und Zitaten, die die Glasdynamik von Glyzerin zum Thema haben

Es ist ein sehr gut charakterisiertes Molekül (siehe Tabelle 5.1), welches sich ausgezeichnet zur Untersuchung der molekularen Dynamik in der unterkühlten Flüssigkeit und unterhalb T_G eignet.

In dieser Arbeit wurden verschieden deuterierte Spezies von Glyzerin untersucht: Glyzerin – OD₃ und Glyzerin – CD₅ (vergl. Abbildung 5.2). Damit ist es möglich, die unterschiedlichen Dynamiken der OD – Gruppen bzw. der Kohlenstoffkette zu verfolgen.

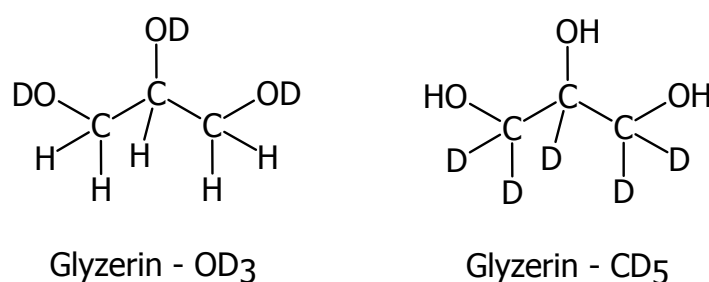


Abbildung 5.2 Die unterschiedlich deuterierten Glyzerine.

Das kohlenstoffdeuterierte Derivat wurde über die Firma Deutero mit einem Reinheits- und Deuterierungsgrad von 99 Prozent bezogen, das sauerstoffdeuterierte Glycerin wurde auf folgendem Weg synthetisiert:

Es erfolgte eine H – D – Austauschreaktion, welche komplett unter Argon als Schutzgas durchgeführt wurde. Zur rein protonierten Substanz wurde deuteriertes Wasser in fünffachem molarem Überschuss pro OH – Gruppe gegeben. Das Gemisch wurde bis zur klaren Lösung erhitzt, im Anschluss das Wasser abdestilliert. Als Rückstand verblieb die deuterierte Substanz mit einem abgeschätzten Deuterierungsgrad an den OH(D) – Gruppen von etwa 90 Prozent. Die Reaktion wurde zwei Mal durchgeführt. Ein Austausch der Kohlenstoffprotonen mit Deuterium kann unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden, dies kann nur unter katalytischen Bedingungen erfolgen. Das so deuterierte Glycerin wurde dann im Hochvakuum bei 10^{-5} mbar 48 Stunden getrocknet.

Anschließend erfolgte das Abfüllen der Probe in ein NMR Proberöhrchen (\varnothing 6 mm, Länge 2 cm, Inhalt \sim 0,3 ml) in einer Glovebox mit anschließendem Abschmelzen unter Vakuum. Es wurde immer darauf geachtet, dass die Probe nach der Präparation nicht mit Luftfeuchtigkeit oder Wasser in Berührung kam.

5.1.1.1 Threitol

Diese Substanz ist bezüglich ihrer Glasdynamik bisher wenig untersucht. Eine Ausnahme ist die Hochfrequenzdynamik bezüglich des Bosonenpeaks [YHM 00], wo ebenfalls eine Abhängigkeit der Eigenschaften dieses schnellen dynamischen Prozesses von der Molekülgröße gefunden wird.

Die Glasübergangstemperatur liegt bei 224 K ($\tau_{DK} \sim 10^2$ s), der Schmelzpunkt der Substanz bei 340 K [HCP 79]. Für die Deuteronen – NMR wurde ein OD – deuteriertes Derivat benutzt (siehe Abbildung 5.3), die Synthese und Probenpräparation erfolgte auf gleiche Weise wie bei Glycerin.

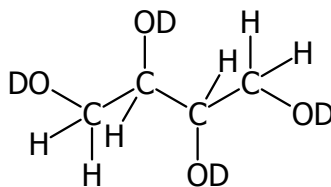


Abbildung 5.3 Threitol – OD₄

Das verwendete Threitol besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Das bedeutet es kann in verschiedenen Konformeren vorliegen. In dieser Arbeit wurde das Konformerengemisch verwendet, da dieses keine Neigung zur Kristallisation gezeigt hat. Reines L – sowie D – Threitol neigten zur Kristallisation, was die hier durchgeführten Untersuchungen unmöglich macht.

5.1.1.2 Xylitol

Xylitol ist ebenfalls ein leicht unterkühlbares, nicht kristallisierendes Polyol. Die Glasübergangstemperatur, mit der dielektrischen Spektroskopie bestimmt, liegt bei 248 K, der Schmelzpunkt bei 368 K.

Über Xylitol ist hinsichtlich der Glasdynamik wenig bekannt. DSC Untersuchungen [OPR 90] ergaben ein T_G von 254 K und einen Überschuss der Wärmekapazität bei T_G (ΔC_p) von $231 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. In [NRW 92] wird diskutiert, dass Xylitol keinen langsamen JG – Prozess zeigt. Dies konnte im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden

Für die ^2H – NMR – Untersuchungen wurde ebenfalls das OD – Derivat (Abbildung 5.4) benutzt.

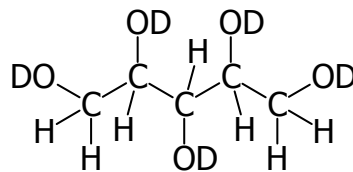


Abbildung 5.4 Xylitol – OD₅

5.1.1.3 Sorbitol

D – Sorbitol ist ein Abbauprodukt von Glucose und ein in der Nahrungsmittelindustrie viel verwendetes Produkt. Es besteht im Hinblick auf die Verwendung als Schutzsubstanz für tiefgefrorene Lebensmittel und den damit verbundenen Anwendungen ein enormes Interesse an der Dynamik im Glaszustand dieses Hexols sowohl im reinen Produkt als auch in wässriger Lösung [BL 93]. Da Sorbitol einen ausgeprägten JG – Prozess zeigt, hat es sich in den letzten Jahren als Modellsubstanz zur Untersuchung dieses Prozesses etabliert [NRW 92], [OI 98], [NSO 98], [WR 98], [WR 99], [FNM 99], [MSD 00], [FFI 00], [No 01], [Ri 01].

Die Glasübergangstemperatur liegt bei 268 K, der Schmelzpunkt bei 370 K.

Für die ^2H – NMR – Untersuchungen wurden, wie auch bei Glycerin, zwei unterschiedlich deuterierte Derivate benutzt (Abbildung 5.5). Sorbitol – OD₆ ist nur an den OH – Gruppen deuteriert, Sorbitol – CD₄ nur an den Kettenenden. Damit ist eine detaillierte Untersuchung der Reorientierungsdynamik und Bewegungsgeometrie einmal der OH – Gruppen und der Kohlenstoffkette möglich. Für die Untersuchung der Translationsdiffusion wurde ein protoniertes Derivat benutzt.

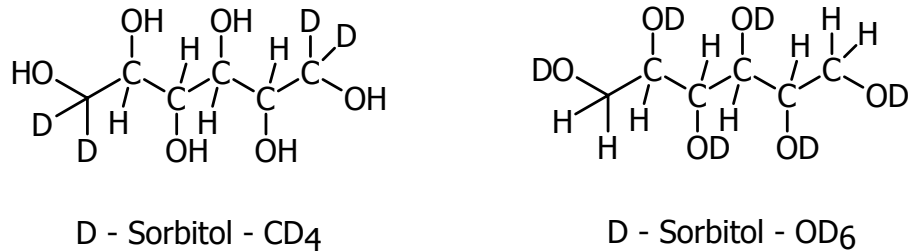


Abbildung 5.5 Die unterschiedlich deuterierten D – Sorbitole

5.1.2 Propylenkarbonat

Bisher fehlten Daten zur Selbstdiffusion in der unterkühlten Phase dieses sehr gut untersuchten Glasbildners (vergl. Abbildung 5.6). Mit der dielektrischen Spektroskopie ist die Zeitskala der dynamischen Prozesse über einen Bereich von 14 Dekaden untersucht [SLB 99], [SFR 96]. In der Nähe der kalorischen Glasübergangstemperatur $T_{G, \text{kal.}}$ (~ 160 K) ist die dielektrische Antwortfunktion des α - Prozesses wesentlich weniger gestreckt, als man es auf Basis der kinetischen Fragilität [BNA 93] erwarten würde. Verschiedene experimentelle Methoden ergeben eine große Variation von β_{KWW} [BET 90], [DLZ 94]. Im Hinblick auf Propylenkarbonat kann man sich fragen, ob für diese Substanz starke Bindungseffekte zu einem abweichenden große Kohlrauschexponenten in der Nähe von T_G führen.

Bei glasbildenden Materialien findet man oft eine Entkopplung der Translations- von der Rotationsdiffusion bei $\sim 1.2 T_G$ [CS 97]. Computersimulationen ergaben, dass dies auch in Propylenkarbonat der Fall sein sollte [QHH 99], bis jetzt fehlten aber Selbstdiffusionsdaten von Propylenkarbonat, um diesen Punkt im Detail zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Selbstdiffusionskoeffizienten mit Hilfe der statischen Feldgradienten NMR gemessen, um einen ausführlichen Vergleich mit Viskositäts- und Dielektrikdaten durchzuführen und die Entkopplung der Translationsdiffusion von der Rotationsdiffusion zu untersuchen [QSD 00].

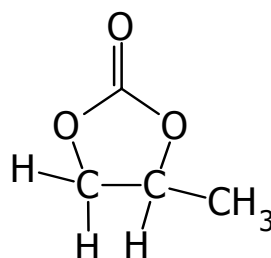


Abbildung 5.6 Chemische Struktur von Propylenkarbonat

5.1.3 2 – Methyltetrahydrofuran

Auch dieser Glasbildner ist bereits mit mehreren Methoden hinsichtlich der Glasdynamik charakterisiert [Ric 90], [WR 91], [Sti 95], [WR 99]. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 91 K, der Schmelzpunkt ergibt sich zu 137 K. Die chemische Struktur ist verwandt mit der von Propylenkarbonat (siehe Abbildung 5.7).

Auch von 2 – MTHF existieren keine experimentellen Daten über die Selbstdiffusion der unterkühlten Phase. Es wurden deshalb in dieser Arbeit die Selbstdiffusionskoeffizienten dieses Glasbildners mit Hilfe der statischen Feldgradienten NMR gemessen und mit den entsprechenden dielektrischen Zeitkonstanten [Sti 95] verglichen, um Aussagen über die Translationsdiffusionsentkopplung machen zu können.

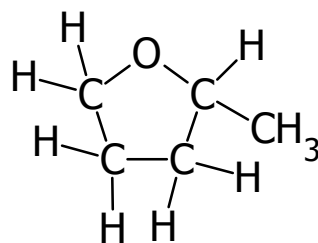


Abbildung 5.7 Chemische Struktur von 2 – Methyltetrahydrofuran

5.2 NMR – Spektrometer

Die in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer sind durchweg Selbstbaugeräte, die auf die entsprechenden Larmorfrequenzen abgestimmt sind.

Für die Deuteronenmessungen wurde ein Spektrometer mit einem Kryomagneten der Firma Oxford benutzt. Die maximale Magnetfeldstärke beträgt 8,5 Tesla, allerdings wurde aus technischen Gründen die Messungen bei einer geringeren Feldstärke durchgeführt. Diese betrug 6,2 Tesla, was einer Deuteronen – Larmorfrequenz ω_L^D von $2\pi \cdot 40,24$ MHz entspricht. Die für die Experimente benutzten Pulslängen betragen für einen 180° - Puls (π - Puls) typischerweise zwischen 4,2 und 7 μ s, je nach Güte der Spektrometereinstellung. Der Aufbau dieses Spektrometers ist schon mehrfach beschrieben worden und für Details sei hier auf die entsprechenden Arbeiten verwiesen [Sch 91], [Hi 93].

Die Temperaturregelung erfolgte über einen handelsüblichen Kryostaten der Firma Oxford, der es erlaubt, im Bereich von 4 bis 500 K zu messen. Die Temperaturstabilität über mehrere Tage ist hierbei besser als 0,2 K, die Regelung erfolgte über ein ITC 4 Temperaturregler der Firma Oxford. Das Auslesen der Temperatur erfolgte über einen IR 1000 Widerstand.

Die Bestimmung der Translationsdiffusionskoeffizienten erfolgte mit einem statischen Feldgradienten NMR Spektrometer. Die Besonderheit dieses Gerätes liegt darin, dass durch eine sogenannte Antihelmholtzanordnung der Spulen im Zentrum des Magneten eine sehr große Inhomogenität des Magnetfeldes erzeugt wird. Dadurch wird der maximale Feldgradient von etwa 200 Tesla/m erreicht, allerdings im Nullfeld. Durch Verschiebung des Probenkopfes in vertikaler Position (z – Richtung des Laborsystems) wird bei einem Feld von 2,1 Tesla immer noch ein Gradient von (172 ± 4) Tesla/m erreicht (siehe Abbildung 5.8). Durch weiteres Verschieben des Probenkopfes erreicht man eine Position mit gleicher Feldstärke, aber einem geringeren Gradienten von (45 ± 1) Tesla/m. Diese Feldstärke entspricht einer Protonen – Larmorfrequenz von 90 MHz. Alle Messungen wurden bei dieser Feldstärke und den beiden Gradientenstärken durchgeführt. Ein Nachteil SFG – NMR ist, dass die Probe nicht über das ganze Probenvolumen angeregt wird. Dies hat eine geringe Signalintensität zur Folge, wodurch sich die Messzeit verlängert. Es gilt: Je größer der Gradient, desto kleiner die Anregungsschicht. Unter der Annahme, dass das Anregungsspektrum ungefähr gleich der reziproken Pulslänge (L_p) ist, kann man die Anregungsschicht über folgende Beziehung abschätzen:

$$\Delta s = \frac{2 \pi}{\gamma_l g L_p} \quad (5.1)$$

Hierbei ist Δs die Anregungsschicht. Bei den verwendeten Gradienten und einer typischen π - Pulslänge von $0,8 \mu\text{s}$ ergeben sich Schichtdicken bei Protonenmessungen ($\gamma_l = 2,7652 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$) von $0,165 \text{ mm}$ bei großem Gradienten (172 T/m) und $0,630 \text{ mm}$ bei kleinem Gradienten (45 T/m).

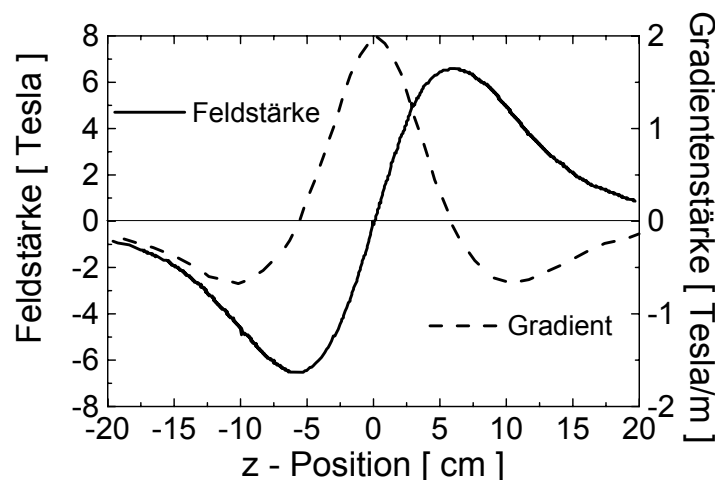


Abbildung 5.8 Feldstärke- und Gradientenstärkeverlauf des statischen Feldgradientenmagneten in Abhängigkeit der Probenkopfposition

Der verwendete Kryomagnet wurde von der Firma Magnex bezogen. Zur weiteren, detaillierten Beschreibung dieses Spektrometers sei hier auf die Arbeit von I. Chang [Cha 97] und [Gei 98] verwiesen.

Zur Temperaturerzeugung wurde ebenfalls ein Kryostat der Firma Magnex verwendet. Der Temperaturbereich erstreckt sich hier von 4 – 500 K. Allerdings ist es aufgrund technischer Gegebenheiten nur möglich, Messungen bis 480 K durchzuführen. Die Langzeitstabilität in diesem Kryostaten ist kleiner als 0,3 K. Die Regelung der Temperatur erfolgte über einen Controller der Firma LakeShore (DRC- 91 CA).

5.3 *Dielektrikspektrometer*

Die Messungen der dielektrischen Spektren wurden am Max – Planck – Institut für Polymerforschung von Herrn Dr. Marian Paluch durchgeführt. Das verwendete Spektrometer im Bereich von 10^{-2} Hz bis 10^6 Hz war ein Frequenzganganalysator der Firma Novocontrol GmbH (Solartron SI-1260), welches in [Wag 00] ausführlich beschrieben ist. Desweiteren wurde im Bereich von 10^6 bis 10^9 Hz ein Impedanzanalysator der Firma Hewlett – Packard (HP 4191) eingesetzt.

Die Temperaturregelung erfolgte über eine Stickstoffgasheizung, deren Temperaturstabilität kleiner als 0,1 K ist. Eine ausführliche Beschreibung des Dielektrikmesssystems ist in [Wag 00] zu finden.

6 Strukturelle Relaxation (α -Prozess)

Die beiden Polyalkohole Glycerin und Sorbitol sind bereits oft mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie untersucht worden. Dabei hat es sich gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der strukturellen Relaxation in der unterkühlten Phase völlig unterschiedlich ist. Die Fragilität von Glycerin ist verglichen mit der von Sorbitol sehr viel niedriger. Sorbitol verhält sich eher wie viele andere van – der – Waals – Glasbildner. Dies ist aber aufgrund der vielen Hydroxylgruppen anzuzweifeln. Wie im vorigen Kapitel bereits erwähnt sind die Strukturbausteine in diesen beiden Glasbildnern die gleichen. Aus diesem Grund wurde ein systematischer Vergleich hinsichtlich der Dynamik des Glasprozesses für vier glasbildende Polyalkohole mit $N = 3 - 6$ durchgeführt. Man könnte hierbei noch die beiden ersten Glieder dieser Reihe berücksichtigen, allerdings zeigen Methanol ($N=1$) und Ethylenglykol ($N=2$) eine sehr große Kristallisationsneigung und sind daher für solche Untersuchungen nicht geeignet.

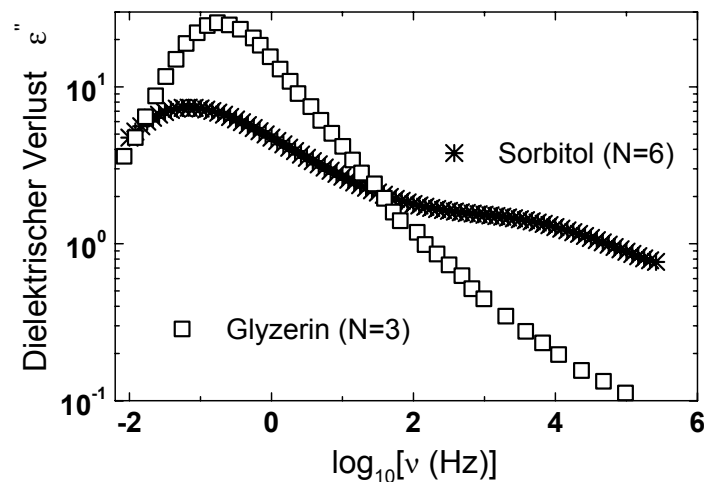


Abbildung 6.1 Dielektrischer Verlust ε'' (ν) von Glycerin [SLB 98] und Sorbitol [WR 98] als Funktion der Frequenz. Die Temperaturen sind für Glycerin $T=195$ K (T_G+10 K) und für Sorbitol $T=274$ K (T_G+6 K).

Aufgrund der bisher aus der Literatur bekannten experimentellen Ergebnisse sollen folgende Fragen bezüglich der Glasdynamik für die Polyalkohole geklärt werden:

1. Ändert sich die Fragilität, das heißt also die Temperaturabhängigkeit der α -Relaxation, kontinuierlich oder gibt es einen sprunghaften Übergang innerhalb dieser Reihe?
2. Ergeben sich unterschiedliche Verteilungsbreiten für eine Korrelationszeitenverteilung oder sind diese in allen untersuchten Glasbildnern gleich?

3. Ist Sorbitol der einzige Glasbildner innerhalb dieser Reihe, der einen Johari – Goldstein – Prozess zeigt?
4. Ist die Aufteilung der Glasbildner in Klassen bezüglich der sekundären Relaxation in „Typ A“ und „Typ B“ sinnvoll oder kann man jede beliebige Zwischenstufe anhand der Molekülgröße einstellen?
5. Können Hinweise über die Ursache des JG – Prozesses aus dieser Reihe von Glasbildnern gezogen werden?

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse sowie die Auswertungen der Messungen für die verschiedenen untersuchten Glasbildner präsentiert. Zunächst konzentriere ich mich auf die strukturelle Relaxation in dem Temperaturbereich oberhalb T_G . Es sollen in diesem Kapitel in erster Linie die Fragen 1. und 2. beantwortet werden. In Kapitel 7 wird versucht, Antworten auf die Fragen 3. bis 5. zu geben.

6.1 Glyzerin

6.1.1 ^2H – NMR – Spektroskopie

In der Vergangenheit wurde Glyzerin mit der ^2H – NMR – Spektroskopie eingehend studiert [Di 90₂], [DFS 90], [SFH 91], [Sch 91], [BH 98], [VR 00]. Diese Untersuchungen führten zu den Ergebnissen, dass die Dynamik oberhalb T_G bezüglich der OH – und der CH – Dynamik keinen quantitativen Unterschied zeigt. Der Bewegungstyp wurde als isotrope Rotation über kleine, aber endliche Rotationsschritte beschrieben [DFS 90]. Die Relaxationszeitmessungen konnten unter der Annahme des Modells der isotropen Rotationsdiffusion beschrieben werden. Schnauss zeigte, dass der Verteilungsparameter β_{CD} der Cole – Davidson – Spektraldichten für die beiden unterschiedlich deuterierten Glyzerine gleich ist [SFH 91]. Die Schlussfolgerung daraus war, dass intramolekulare Bewegungsprozesse keinen merklichen Einfluss auf die Spin – Gitter – Relaxationszeit haben. Beide Molekülgruppen führen im wesentlichen die gleiche Reorientierungsbewegung aus. Später konnte durch präzise Stimulierte Echo – Messungen an Glyzerin – D₅ [BH 98] der Bewegungsprozess bei 204 K durch eine isotrope Reorientierung beschrieben werden. Es wurde gezeigt, dass eine Simulation mit 97 Prozent Kleinwinkelsprüngen der Größe von 2° und 3 Prozent 30° Großwinkelsprüngen die Daten am besten beschreibt. Diese experimentellen Befunde wurden unter Annahme eines Netzwerkes aus OH – Brückenbindungen interpretiert. Die CH – Einheiten können nur dann reorientieren, wenn zuvor eine HO \cdots H – Brücke gebrochen wurde.

Da die Messungen in dieser Arbeit bei einer anderen Larmorfrequenz durchgeführt wurden wie in den Arbeiten von Diehl und Schnauss, musste das sauerstoffdeuterierte Glycerin nochmals vermessen werden, um die Messungen miteinander vergleichen zu können. Die Messdaten des kohlenstoffdeuterierten Glycerins sind aus [Döb 97]. Unterhalb T_G wurden Festkörper – Echo - Spektren aufgenommen, wo für Glycerin – OD₃ noch keine Daten vorlagen.

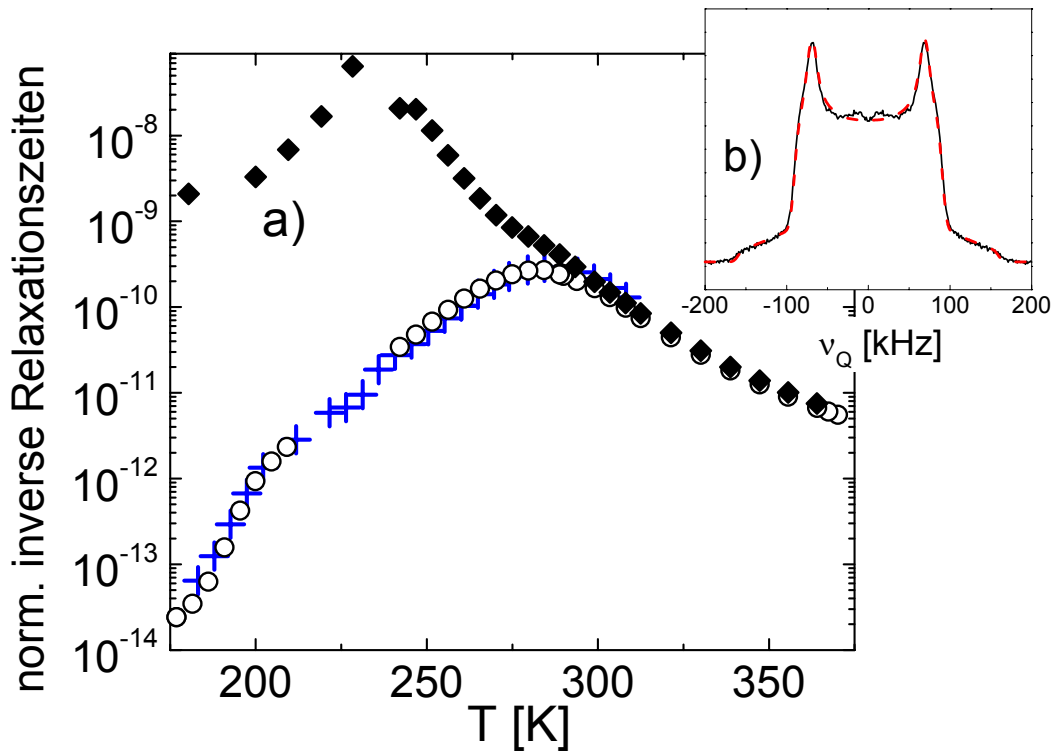


Abbildung 6.2 a) Auf die Quadrupolkopplungskonstante ($e^2qQ/h = 214,1$ kHz) normierte inverse, mittlere Spinrelaxationszeiten T_1 und T_2 von Glycerin. Die Symbole bedeuten: (○) $1/\langle T_1 \rangle$ Glycerin – OD₃, (+), $1/\langle T_1 \rangle$ Glycerin – CD₅, (◆) $1/\langle T_2 \rangle$ Glycerin – OD₃.

b) Experimentelles Solid – Echo – Spektrum (—) von Glycerin – OD₃ bei $T=89$ K. Der Echoabstand betrug $50 \mu\text{s}$. Die rote, gestrichelte Linie (---) entspricht einer Anpassung des Spektrums mit folgenden Parametern: $\eta=0,135$, $e^2qQ/h = 214,1$ kHz und einer Dipolverbreiterung von $9,56$ kHz (vergl. auch Kapitel 6.5.2).

Aus den Messungen der Spin – Gitter – Relaxationszeiten erkennt man, dass für beide Glycerine gleiche Ergebnisse erhalten werden. Die $\langle T_1 \rangle$ - Auswertung erfolgte mit der durch eine Cole – Davidson – Spektraldichte erweiterten BPP – Theorie. Für Glycerin ergeben sich β_{CD} Parameter von $0,458$ (Gly – CD₅) und $0,439$ (Gly – OD₃). Dies ist im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmend; es können also für beide Glycerine oberhalb T_G keine Unterschiede in der Reorientierungsdynamik festgestellt werden, in Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen [SFH 91].

In Abbildung 6.3 sind die so erhaltenen Korrelationszeiten des α - Prozesses für Glycerin gezeigt. Zusätzlich sind die parametrisierten Daten aus dielektrischen Messungen [SLB 98], die Korrelationszeiten aus stimulierten Echomessungen, sowie die Korrelationszeiten aus Diffusionsmessungen [Cha 97] enthalten.

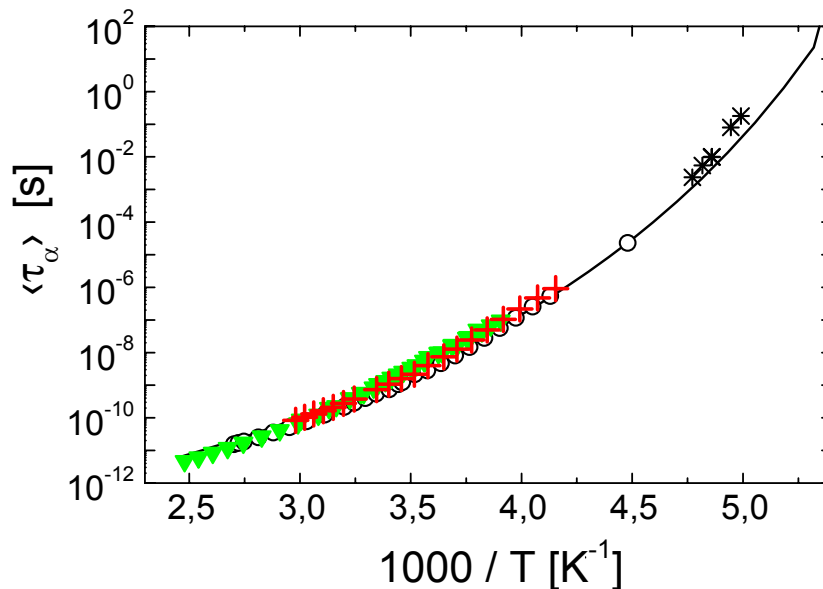


Abbildung 6.3 Mittlere Korrelationszeiten des α - Prozesses von Glycerin. (O) T_1 - Auswertung Glycerin - OD₃, (+) T_1 - Auswertung Glycerin - CD₅, (v) Korrelationszeiten aus Diffusionsdaten [Cha 97], (*) $F_{\text{SIN}}^{\text{tp} \rightarrow 0}$ Glycerin - OD₃, (—) Dielektrikdaten [SLB 98] mit den VFT - Parametern $\ln(\tau_{\text{DK}, 0}) = -33,4$; $B = 2160$ K; $T_0 = 131$ K.

Die mittleren Korrelationszeiten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeiten sehr gut überein. Aus den VFT - Parametern ergibt sich nach Gleichung 2.6 eine Fragilität von $m = 57$.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Korrelationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie und der NMR Spektroskopie im Bereich von Millisekunden nicht übereinstimmen [Cha 97], [DHS 97], [Hin 98]. Dies wird ebenfalls für Glycerin bestätigt. Unter der Annahme eines Austausches von Korrelationszeiten der einzelnen Moleküle untereinander können diese Befunde erklärt werden, steht also in keinem Widerspruch zu der Grundannahme einer isotropen Rotationsdiffusion (vergl. Gl. 4.46)

Praktisch alle experimentellen Methoden zur Untersuchung molekularer Reorientierung messen Rotationskorrelationsfunktionen, die mit einer charakteristischen Zeitkonstanten, der Korrelationszeit, zerfallen. Die Korrelationsfunktion $F_{\text{SIN}}^{\text{tp} \rightarrow 0 \text{ TM}}$ zerfällt auf $1/e$, falls die Moleküle sich um bestimmte Winkel reorientiert haben. Diese liegen für eine $L=2$ - Methode zwischen 42° und 57° [Hin 98]. Auf der anderen Seite kann die Sprungkorrelationsfunktion erheblich davon abweichen [And 72]. Im folgenden wird für die Rotationsbewegungen der strukturellen Relaxation ein isotroper Sprungprozess mit konstanten Sprungwinkeln φ zugrunde gelegt. Es müssen mehrere elementare Rotations Sprünge um n° stattfinden, bis die Information über eine anfängli-

che Orientierung vollständig verschwunden ist. Das bedeutet, dass der elementare Bewegungsschritt auf kürzerer Zeitskala stattfindet als der Korrelationsverlust selbst. Die Sprungkorrelationszeit τ_j und die Rotationskorrelationszeit τ_c sind dann über [And 72]

$$\frac{\tau_j}{\tau_c} = \frac{3}{2} \sin^2 \varphi \quad (6.1)$$

miteinander verknüpft. Es wird deutlich, dass für kleine Sprungwinkel φ eine starke Trennung der Zeitskalen von τ_c und τ_j vorliegt. Im Limit unendlich kleiner Sprungwinkel erhält man das Rotationsdiffusionsmodell, und die Sprungwinkelkorrelationszeit ist nicht länger definiert.

Die stimulierten Echomethoden sind eine Möglichkeit, beide Korrelationszeiten in Abhängigkeit der gewählten Evolutionszeiten t_p zu messen. Im Limit $t_p \rightarrow 0$ erhält man die Rotationskorrelationszeit, während für sehr große t_p die elementare Sprungkorrelationszeit erhalten wird.

Die Ergebnisse der stimulierten Echomessungen $F_{\text{SIN}}^{t_p \rightarrow 0 \text{TM}}$ sind in Abbildung 6.4 gezeigt. Nicht nur die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Rotationskorrelationszeiten sondern auch die auffällige Nichtexponentialität der korrespondierenden Rotationskorrelationsfunktion ist ein Charakteristikum von unterkühlten Flüssigkeiten in der Nähe von T_G . In Glyzerin – OD₃ findet man ein β von ungefähr 0,5 für die Rotationskorrelationsfunktion (siehe Abbildung 6.4). Dies ist übereinstimmend mit den Ergebnissen für Glyzerin – CD₅ [BH 98]. Auch in anderen niedermolekularen Glasbildnern findet man ähnliche Werte für die Nichtexponentialität der Rotationskorrelationsfunktion [Hin 98], [Gei 93]. Die Temperaturabhängigkeit für den Streckungsparameter ist im Inset der Abbildung 6.4 gezeigt. Mit abnehmender Temperatur zerfällt die Rotationskorrelationsfunktion immer stärker nichtexponentiell.

Durch Anwendung t_p – abhängiger stimulierter Echomessungen der Kosinuskorrelationsfunktion $F_{\text{COS}}(t_p, t_m)$ ist es möglich, die geometrischen Aspekte der molekularen Reorientierung zu untersuchen [DFS 90], [FGS 92], [Hin 98], [BH 98], [BDH 01].

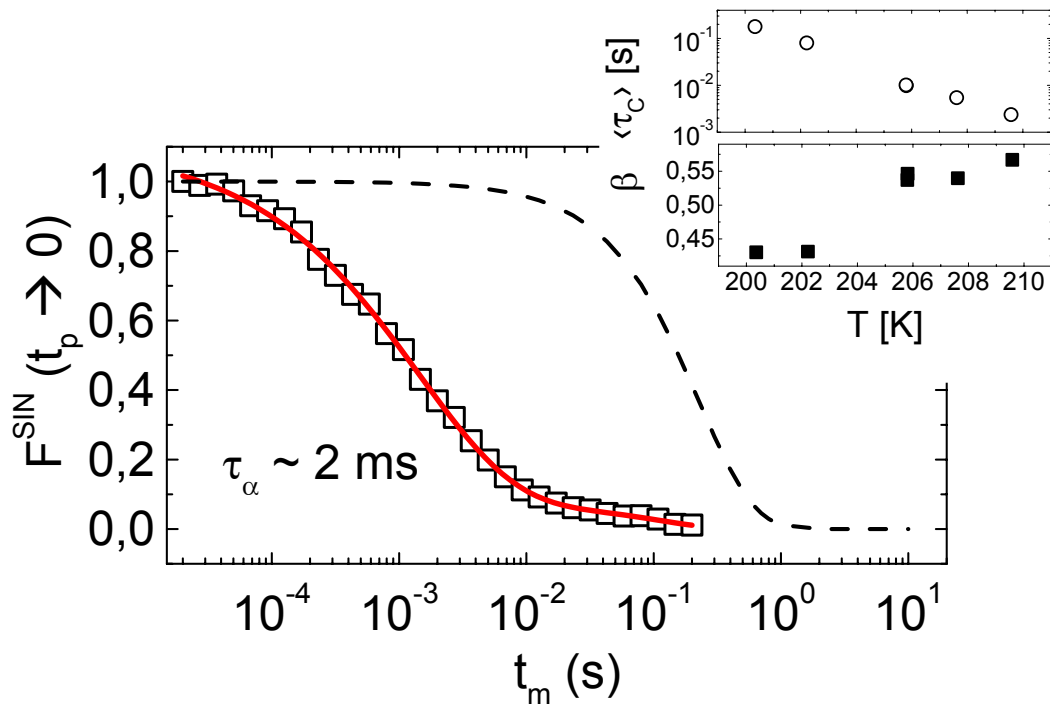


Abbildung 6.4 Rotationskorrelationsfunktion (\square) $F^{\text{SIN}}(t_p \rightarrow 0)$ von Glyzerin – OD₃. Die Temperatur der Messung betrug 209,58 K. Zusätzlich eingetragen ist der Zerfall der longitudinalen Magnetisierung (---), welcher von der Rotationskorrelationsfunktion gut separiert ist. Die rote gestrichelte Linie zeigt einen Fit mit folgender Gleichung: $\exp((-1) \cdot ((t_m)/\tau_c)^\beta) \cdot \exp((-1) \cdot (t_m/T_{1q}))$ (vergl. auch Gl. 3.56). Der Inset zeigt die erhaltenen mittleren Rotationskorrelationszeiten τ_c des α -Prozesses sowie den Fitparameter β .

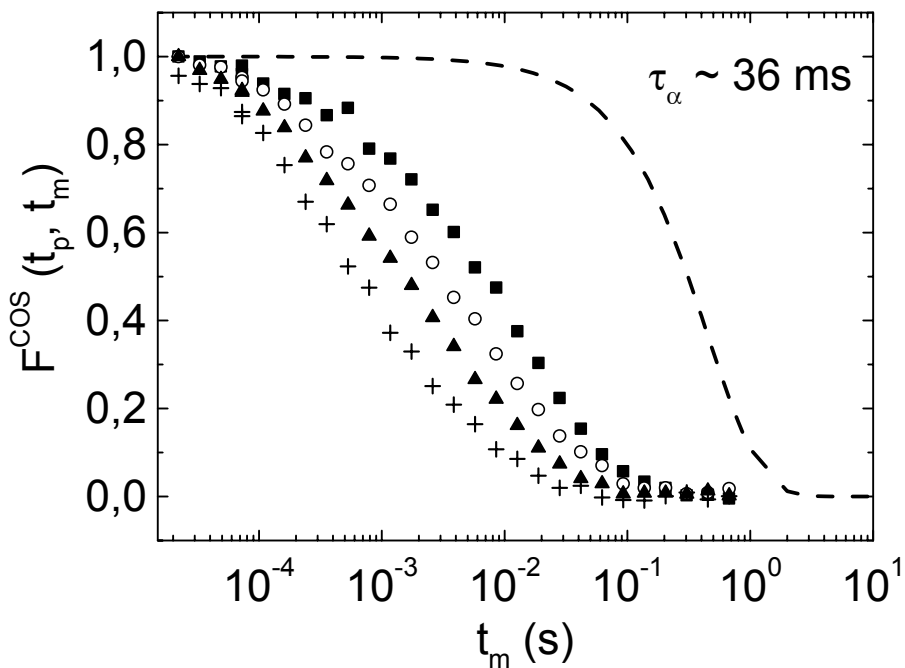


Abbildung 6.5 Normierte Rotationskorrelationsfunktion $F^{\text{COS}}(t_p, t_m)$ bei $T=202,75 \text{ K}$ für Glyzerin – OD₃. $t_p=2\mu\text{s}$ (\blacksquare), $10\mu\text{s}$ (\circ), $20 \mu\text{s}$ (\blacktriangle) und $40 \mu\text{s}$ ($+$). Der Zerfall der longitudinalen Magnetisierung (---) ist gut separiert vom Zerfall der Korrelationsfunktion.

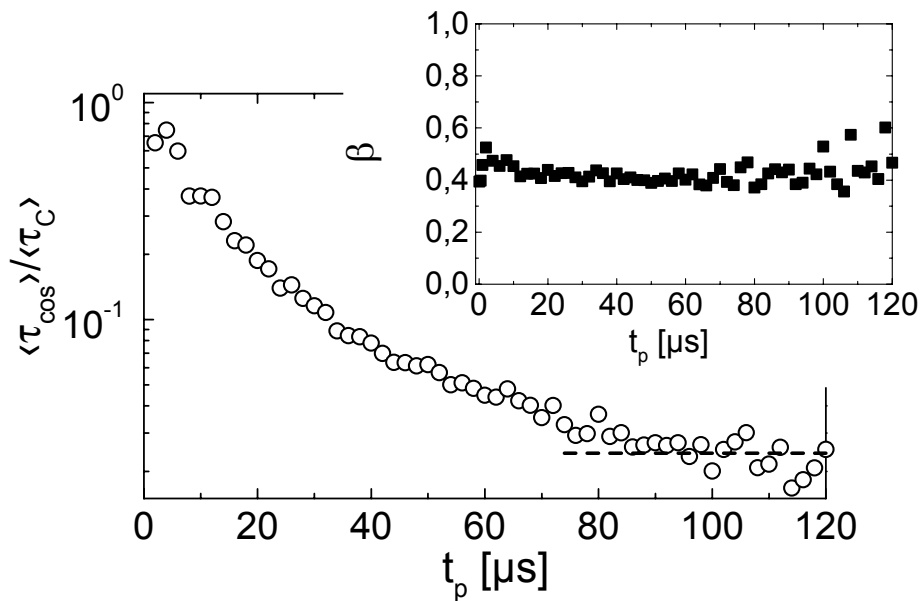


Abbildung 6.6 Rotationskorrelationsfunktion $F_{\text{COS}}(t_p, t_m)$ von (O) Glyzerin – OD₃ (T=203 K). Die Rotationskorrelationszeit τ_C ist 36 ms. Die gestrichelte Linie ergibt sich aus Gl. 6.4 mit 94 Prozent 2° Sprüngen und 6 Prozent 30° Sprüngen. Dies entspricht einem mittleren Sprungwinkel von 3,7°. Der Inset zeigt den Fitparameter β .

Da solche Messungen sehr zeitaufwändig und nur in einem sehr engen Temperaturbereich, wo die Korrelationszeiten des α - Prozesses im Millisekundenbereich liegen, durchzuführen sind, sind sie hier nur für $T = 202,75$ K durchgeführt worden. Bei dieser Temperatur beträgt die mittlere Rotationskorrelationszeit 35 ms. Das mittlere T_1 liegt bei 0,452 s und $\beta_{\text{KWW}}^{T_1} = 0,98$.

Mit Hilfe von Gleichung 6.1 kann man unter Annahme einer bimodalen Sprungwinkelverteilung [Hin 98] einen mittleren Sprungwinkel berechnen. Nimmt man eine Rotationssprungrate $R_j = \tau_j^{-1}$, welche unabhängig vom Sprungwinkel ist, erhält man den mittleren Sprungwinkel nach Anderson wie folgt [And 72]. Für einen einzelnen Sprungwinkel ist die Rotationskorrelationsfunktion gegeben durch:

$$\Phi_L(t) = \exp\{-R_j t [1 + P_L(\cos \varphi)]\} = \exp[-R_C t], \quad (6.2)$$

wobei P_L das Legendre – Polynom der Ordnung L angibt. Jeder Rotationssprung kann nun mit einem zufällig gewählten Winkel aus einer gegebenen bimodalen Sprungwinkelverteilung mit den Winkeln φ_1 und φ_2 , gewichtet mit den Wahrscheinlichkeiten p_1 und $p_2 = 1 - p_1$, auftreten. Die resultierende Rotationskorrelationsfunktion kann dann geschrieben werden als:

$$\Phi_L(t) = \exp\{-R_j t [p_1 [1 + P_L(\cos \varphi_1)] + p_2 [1 + P_L(\cos \varphi_2)]]\} \quad (6.3)$$

In dieser Arbeit wird der mittlere Rotationssprungwinkel $\bar{\varphi}$ experimentell aus dem

Verhältnis der Sprungwinkelkorrelationszeit und der Rotationskorrelationszeit τ_j/τ_C bestimmt. Für $L=2$ kann dieser Sprungwinkel nach

$$\frac{\tau_j}{\tau_C} = \frac{3}{2} \sin^2 \bar{\varphi} = \frac{3}{2} [p_1 \sin^2 \varphi_1 + p_2 \sin^2 \varphi_2] \quad (6.4)$$

berechnet werden.

In Anlehnung an [BH 98] wird eine bimodale Sprungwinkelverteilung von 2° und 30° Sprüngen angenommen. Im Falle von Glyzerin – OD_3 ergibt sich eine Verteilung von 94 Prozent 2° und 6 Prozent 30° Sprüngen. Dies ergibt einen mittleren Sprungwinkel von $\sim 3,7^\circ$.

6.2 Threitol

6.2.1 Dielektrische Spektroskopie

Um zunächst einen Überblick über die Zeitskala der strukturellen Relaxation in diesem Glasbildner zu bekommen, wurde Threitol mit der dielektrischen Spektroskopie charakterisiert. In Abbildung 6.7 sind der Realteil $\epsilon'(\nu)$ und der dielektrische Verlust $\epsilon''(\nu)$ gegen die Frequenz für einen Temperaturbereich zwischen 360,15 K und 143,15 K gezeigt [DPS 01].

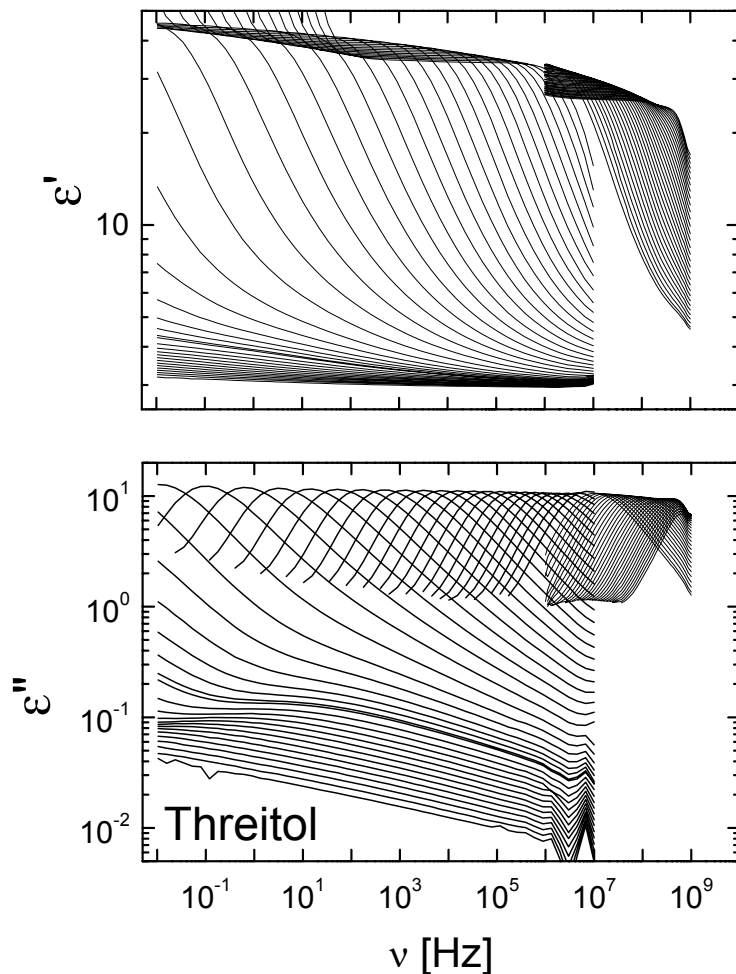


Abbildung 6.7 Realteil $\epsilon'(\nu)$ und dielektrischer Verlust $\epsilon''(\nu)$ von Threitol als Funktion der Frequenz im Bereich $143\text{ K} < T < 360\text{ K}$. Die Kurven sind dargestellt in Schritten von 3 K für $209\text{ K} < T < 293\text{ K}$ und 5 K für $143\text{ K} < T < 208\text{ K}$. Diese Messungen erfolgten mit dem Frequenzganganalysator. Im Bereich $298\text{ K} < T < 360\text{ K}$ wurden die Messungen mit dem Impedanzanalysator durchgeführt. Sie erfolgten in Schritten von 2 K.

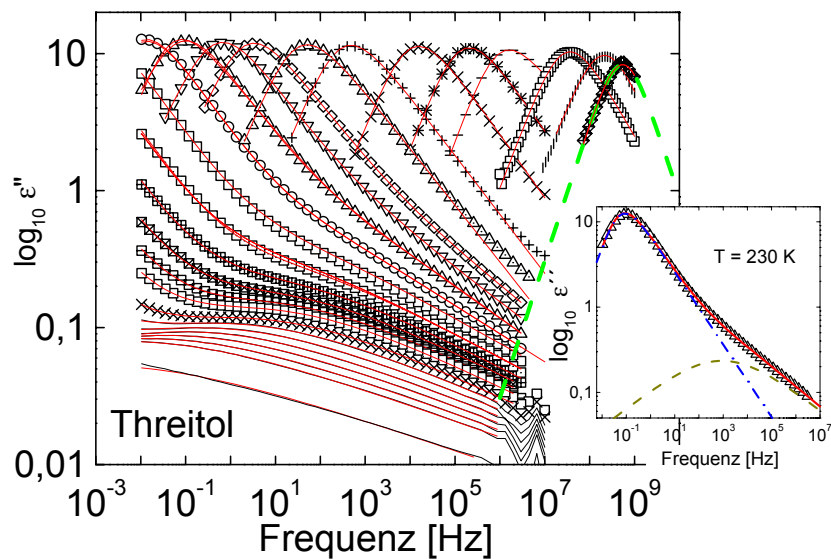


Abbildung 6.8 Gefittete dielektrische Verlustkurven von Threitol . Die durchgezogenen Linien zeigen den Fit aus einer Summe einer Havriliak – Negami (HN) – Anpassung und einer Cole – Cole (CC) – Anpassung (Gleichungen 4.48 und 4.52). Für $T=350$ K ist eine Debye – Anpassung gezeigt (---).

Im Inset ist für $T=230$ K ($T_G + 6$ K) der Fit noch ein Mal hervorgehoben. Gesamtfit (—), HN – Anpassung (---) und CC – Anpassung (---). Die Parameter für diesen Fit sind : $\tau_{HN}=2,43$ s, $\Delta\epsilon_{HN}=29,46$, $\alpha_{HN}=0,79$, $\beta_{HN}=0,69$, $\tau_{CC}=1,24 \cdot 10^{-3}$ s, $\Delta\epsilon_{CC}=0,75$, $\alpha_{CC}=0,79$.

Threitol hat aufgrund der polaren OH – Gruppen eine große Gesamtintensität. Oberhalb der Glasübergangstemperatur, die bei Threitol bei etwa 224 K liegt ($\sim 10^{-3}$ Hz im dielektrischen Verlustspektrum), ist im Hochfrequenzbereich noch zusätzliche Intensität erkennbar. Diese besitzt oberhalb T_G keine Peakstruktur, unterhalb T_G ist eine solche aber zu erkennen. Dieser Punkt wird in Kapitel 7 noch eingehender diskutiert. Zur Auswertung der Daten wurden die Kurven mit einer Summe aus Havriliak – Negami – Funktion für die strukturelle Relaxation und einer Cole – Cole – Funktion (siehe Gleichungen 4.48 und 4.52) für den Hochfrequenzanteil angepasst.

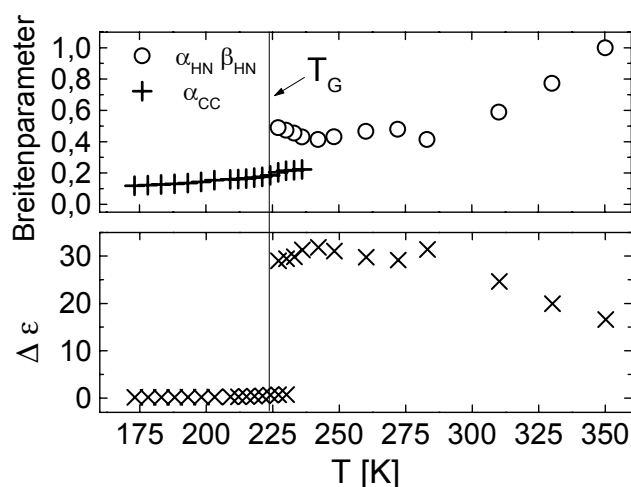


Abbildung 6.9 Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ und Breitenparameter der HN – Anpassung für Threitol in Abhängigkeit der Temperatur. Die Linie kennzeichnet $T_G=224$ K.

Im Temperaturbereich oberhalb 350K sind die Breitenparameter der HN – Anpassung eins, das bedeutet es liegt eine exponentielle Relaxation zugrunde. Mit abnehmender Temperatur verbreitern sich die Verlustkurven, was auf eine Zunahme einer Relaxationszeitenverteilung hindeutet. In Abbildung 6.9 ist die Temperaturabhängigkeit der Breitenparameter sowie der Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ gezeigt. Mit abnehmender Temperatur wird die Steigung der Hochfrequenzflanke des Peaks der strukturellen Relaxation flacher. Die Relaxationsstärke nimmt bis knapp oberhalb T_G zu. Dieses Verhalten ist typisch für unterkühlte, niedermolekulare Flüssigkeiten [LSB 00], [Sti 95].

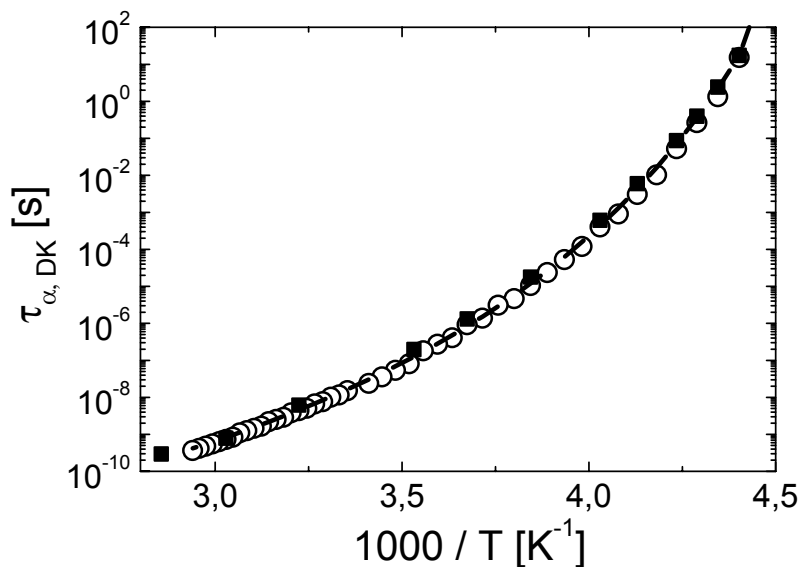


Abbildung 6.10 Vergleich der Korrelationszeiten τ_α wie sie aus den Fits erhalten werden (■) und den errechneten aus den Maximumlagen (○) der dielektrischen Verlustspektren für Threitol. Die gestrichelte Linie zeigt eine VFT – Anpassung der Daten aus den Maximumlagen mit den Parametern $\tau_{0, DK} = 1,27 \cdot 10^{-14}$ s, $B = 1677$ K und $T_0 = 179$ K.

Um Korrelationszeiten zu erhalten, wurden die Maximumlagen des α - Peaks herangezogen. Diese Vorgehensweise ist in Kapitel 4 bereits diskutiert. Ein Vergleich der so erhaltenen Korrelationszeiten mit den aus den Fits erhaltenen zeigt Abbildung 6.10. Im Rahmen der Messfehler ist kein Unterschied erkennbar, so dass im weiteren Verlauf immer die Maximumlagen der dielektrischen Verlustspektren zur Korrelationszeitenberechnung verwendet werden.

Mit den Parametern der VFT – Anpassung ergibt sich eine Fragilität von $m = 79$.

6.2.2 ^2H – NMR – Spektroskopie

In dieser Arbeit wurde ein sauerstoffdeutrieres Derivat von Threitol zur Charakterisierung mit der ^2H – NMR – Spektroskopie benutzt (vergl. Kapitel 5). Zunächst soll auch hier der Bereich der strukturellen Relaxation betrachtet und die erhaltenen Zeitskalen aus der NMR – Spektroskopie mit der aus der Dielektrik verglichen werden.

In Abbildung 6.11 sind typische Zerfallskurven, wie sie für die Inversion Recovery Methode und die Solid Echo Methode für verschiedene Temperaturen erhalten wurden, dargestellt. Oberhalb T_G zerfallen die Kurven monoexponentiell, bei Annäherung an T_G ergibt sich ein gestreckt exponentieller Zerfall der Kurven. Die Auswertung erfolgte mit der KWW – Funktion (Gl. 3.43). Mit Hilfe der Gamma – Funktion (Gl. 3.44) wurde der Fitparameter T_1^{KWW} in ein mittleres $\langle T_1 \rangle$ umgerechnet.

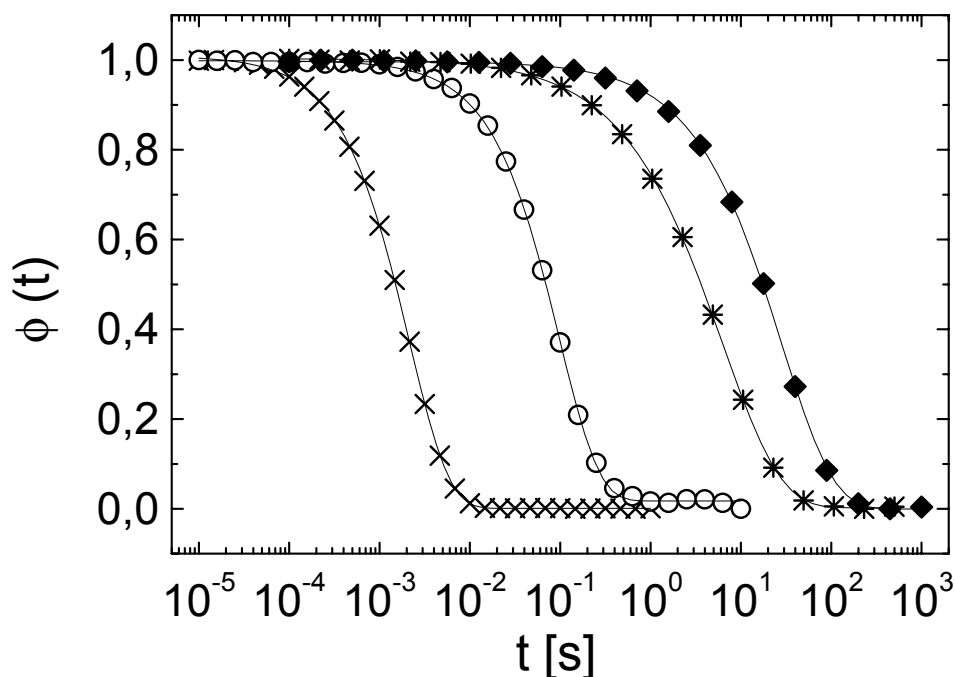


Abbildung 6.11 Magnetisierungskurven für Threitol – OD_4 . Die Temperaturen sind: (×) 312 K, $T_1^{\text{KWW}}=2,15$ ms, $\beta_{\text{KWW}}=0,99$; (○) 242 K, $T_1^{\text{KWW}}=98,3$ ms, $\beta_{\text{KWW}}=0,99$; (*) 209 K, $T_1^{\text{KWW}}=6,22$ s, $\beta_{\text{KWW}}=0,66$; (■) 161 K, $T_1^{\text{KWW}}=28,44$ s, $\beta_{\text{KWW}}=0,76$.

In Abbildung 6.12 sind die mittleren, inversen Spinrelaxationszeiten T_1 und T_2 dargestellt.

Die Spinrelaxationszeiten zeigen einen temperaturabhängigen Verlauf, wie er in vielen anderen, niedermolekularen Glasbildnern gefunden wird [BDH 01]. Ein Maximum der inversen Spin – Gitter – Relaxationszeit ist zu erwarten, wo die Korrelationszeiten der molekularen Bewegung und die inverse Larmorfrequenz ungefähr gleich sind (vergl. Kapitel 3). Auch die Temperaturabhängigkeit der Spin – Spin – Relaxationszeiten zeigt den erwarteten Verlauf. Im Hochtemperaturbereich oberhalb des $1/\langle T_1 \rangle$ Maximums sind die beiden Spinrelaxationszeiten gleich, unterhalb des Maximums separiert sich $1/\langle T_2 \rangle$ ab, wird schneller bis zum „ T_2 – Messloch“ und erreicht unterhalb von T_G einen Wert von ~ 5 kHz .

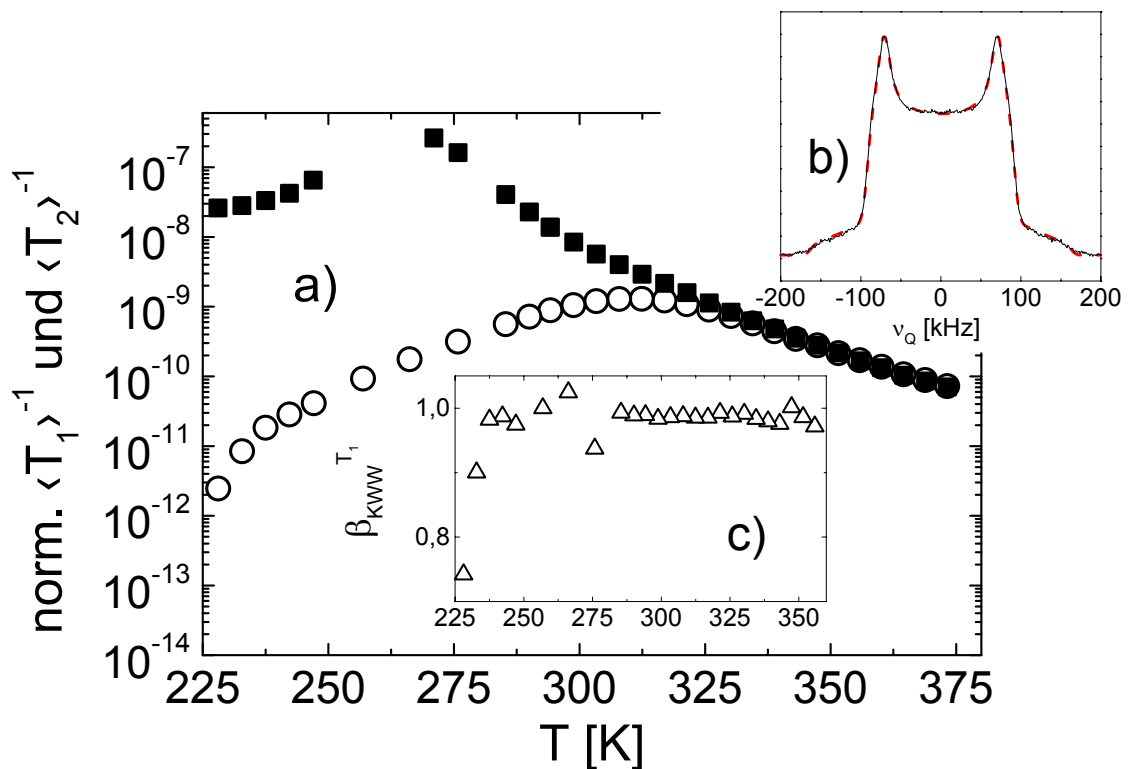


Abbildung 6.12 a) Auf die Quadrupolkopplungskonstante ($e^2qQ/h = 217,7$ kHz) normierte, inverse, mittlere Spinrelaxationszeiten T_1 und T_2 von Threitol. Die Symbole bedeuten: (○) $1/\langle T_1 \rangle$ Threitol – OD₄, (◆) $1/\langle T_2 \rangle$ Threitol – OD₄.

b) Experimentelles Solid – Echo Spektrum (—) von Threitol – OD₄ bei $T=89$ K. Der Echoabstand betrug $40 \mu\text{s}$. Die rote, gestrichelte Linie entspricht einer Anpassung des Spektroms mit folgenden Parametern: $\eta=0,129$, $e^2qQ/h = 217,7$ kHz und einer Dipolverbreiterung von $9,93$ kHz (vergl. auch Kapitel 6.5.2).

c) Temperaturabhängiger Verlauf des β_{KWW} – Parameters für Threitol – OD₄ oberhalb T_G .

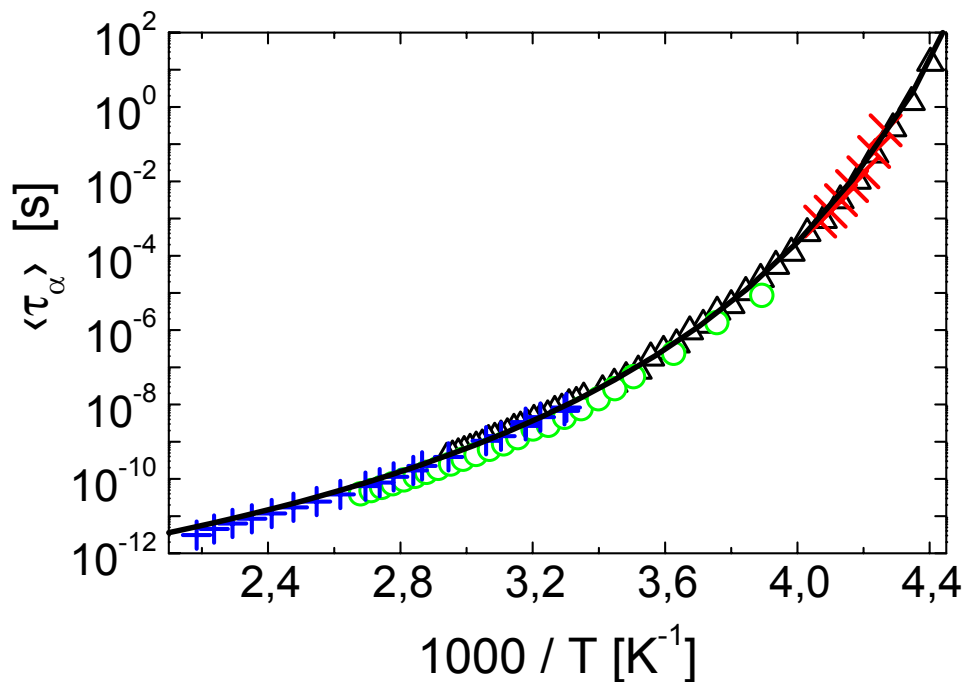


Abbildung 6.13 Mittlere Korrelationszeiten des α - Prozesses von Threitol. (○) T_1 - Auswertung Threitol - OD₄, (+) τ_α aus Diffusionsdaten von Threitol, (×) $F_{\text{SIN}}^{\text{tp} \rightarrow 0}$ Threitol - OD₄, (-) VFT - Anpassung mit den Parametern $\ln(\tau_{\text{DK}, 0}) = -32,0$; $B = 1677$ K; $T_0 = 179$ K.

Aus den T_1 - Daten wurden die mittleren Korrelationszeiten berechnet. Es ergibt sich für Threitol - OD₄ ein β_{CD} - Parameter von 0,36, der aus dem T_1^{-1} - Maximum bestimmt wurde. In Abbildung 6.13 sind diese Korrelationszeiten mit denen aus der dielektrischen Spektroskopie verglichen. Zusätzlich sind die Rotationskorrelationszeiten, wie sie aus stimulierten Echomessungen erhalten werden, gezeigt. Ebenso mit eingetragen sind die Korrelationszeiten aus den Diffusionsmessungen, deren Auswertung im weiteren Verlauf noch gezeigt wird.

In Abbildung 6.14 sind die Spin - Alignment Messungen zur Bestimmung der Rotationskorrelationszeiten gezeigt. Hier findet man ebenfalls den typischen Verlauf, wie er bereits für Glycerin diskutiert wurde.

Auffällig ist, dass sich die Rotationskorrelationszeiten der stimulierten Echomessungen nicht von den dielektrischen Korrelationszeiten unterscheiden, wie es für Glycerin oder Toluol [DHS 97] der Fall ist. Sie sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

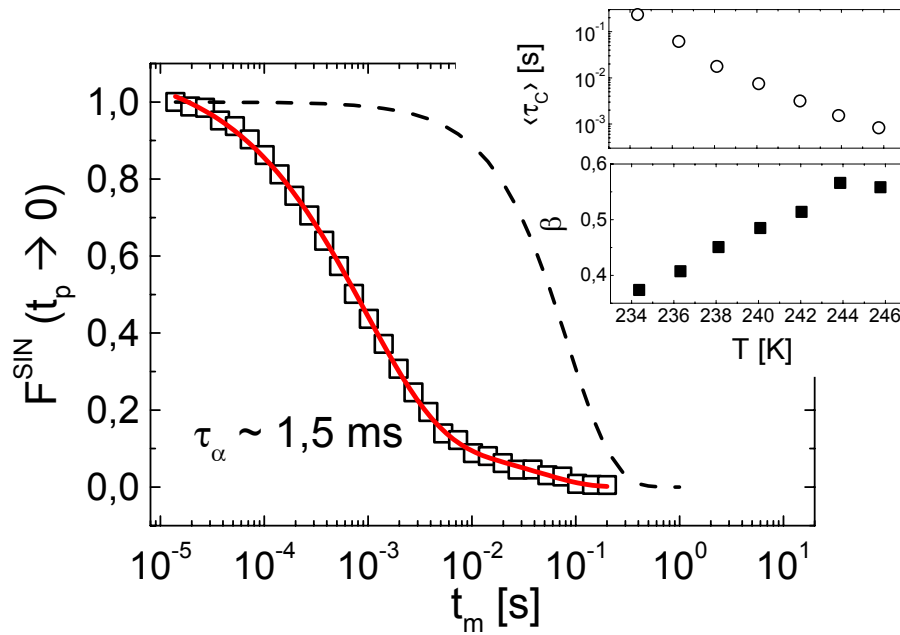


Abbildung 6.14 Rotationskorrelationsfunktion (\square) $F_{\text{SIN}}^{t_p \rightarrow 0^{\text{TM}}}$ von Threitol – OD_4 bei $T= 243,81$ K. Zusätzlich eingetragen ist der Zerfall der longitudinalen Magnetisierung (---), welcher von der Rotationskorrelationsfunktion gut separiert ist. Die rote Linie zeigt den Fit, wie in Abb. 6.4 beschrieben. Der Inset zeigt die erhaltenen mittleren Rotationskorrelationszeiten sowie den Breitenparameter β .

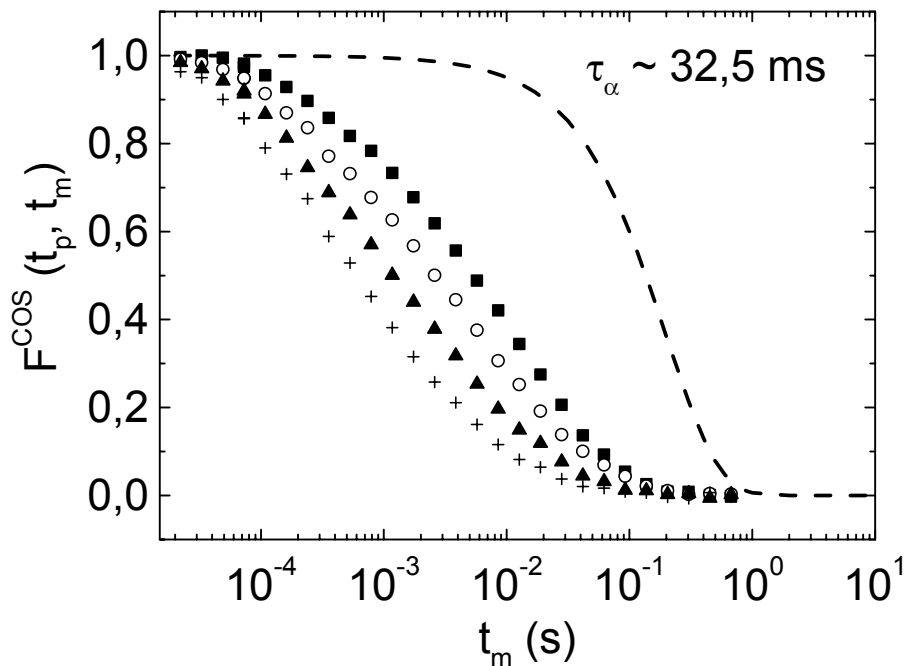


Abbildung 6.15 Normierte Rotationskorrelationsfunktion $F^{\text{COS}}(t_p, t_m)$ bei $T=236,2$ K für Threitol – OD_4 . $t_p=2\mu\text{s}$ (\blacksquare), $10\mu\text{s}$ (\circ), $20\mu\text{s}$ (\blacktriangle) und $40\mu\text{s}$ ($+$). Der Zerfall der longitudinalen Magnetisierung (---) ist gut separiert vom Zerfall der Korrelationsfunktion.

Um die Rotationsgeometrie der unterkühlten Phase weiter zu untersuchen, wurden t_p – abhängige stimulierte Echomessungen bei $T = 236,2$ K durchgeführt (siehe Abbildung 6.15). Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Abbildung 6.16.

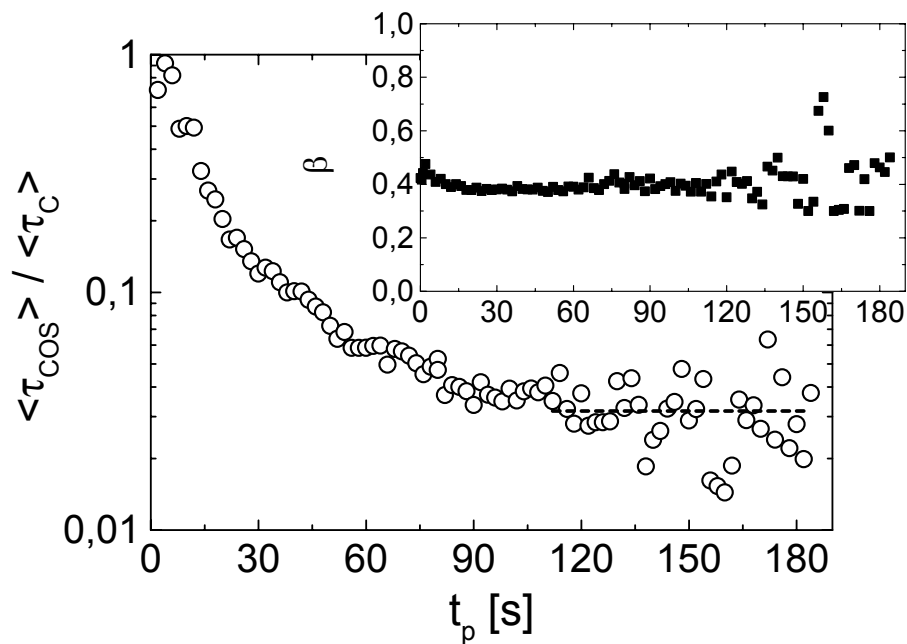


Abbildung 6.16 Rotationskorrelationsfunktion $F_{\cos}(t_p, t_m)$ von (●) Threitol – OD₄ ($T=236,2$ K) Die Rotationskorrelationszeit betrug 32,5 ms. Der Inset zeigt den Fitparameter β . Die gestrichelte Linie ergibt sich aus Gl. 6.4 mit 92 Prozent 2° Sprüngen und 8 Prozent 30° Sprüngen. Dies entspricht einem mittleren Sprungwinkel von $\sim 4,2^\circ$.

Die Auswertung erfolgte wie in Kapitel 6.1.2 für Glycerin gezeigt. Es ergibt sich danach ein mittlerer Sprungwinkel von $\sim 4,2^\circ$ mit einer Verteilung 92 Prozent 2° und 8 Prozent 30° Sprüngen.

6.2.3 Translationsdiffusion : 1H – SFG – NMR – Spektroskopie

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf die Reorientierungsdynamik der strukturellen Relaxation oberhalb T_G . Im Bereich des α - Prozesses ist die Kenntnis der Selbstdiffusionskonstanten als Ausdruck der translatorischen Dynamik für das Verständnis der molekularen Bewegung von großer Bedeutung [FGS 92], [CS 97], [DSH 98]. Es hat sich in vielen Substanzen gezeigt, dass eine Entkopplung der Transportgrößen Viskosität und Translationsdiffusion im Bereich von $\sim 1.2 T_G$ auftritt und für die Selbstdiffusionskoeffizienten die Stokes – Einstein – Beziehung (Gl. 2.18) nicht mehr gültig ist [FGS 92], [Cha 97]. Die Diffusion wird schneller, als es nach dieser Beziehung vorhergesagt wird. Nach Gl. 2.18 sollte die Größe $D_t \cdot \eta \cdot T^{-1}$ eine Konstante sein. Dies ist in vielen niedermolekularen Glasbildnern nicht der Fall. Vergleicht man Gl. 2.19 mit Gl. 4.50, dann gilt für die Korrelationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie $\tau_{DK} \sim \eta/T$. Die Viskosität und die Korrelationszeiten der molekularen Bewegung sollten die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen, was im Rahmen der Messgenauigkeit für viele Glasbildner auch gefunden wird [CS 97]. Die Translationsdiffusionskoeffizienten zeigen eine davon abweichende Temperaturabhängigkeit. Nach Gleichung 2.20 sollten D_t und $D_r \sim T/\eta$ sein. Bei etwa $1.2 \cdot T_G$ kommt es in unterkühlten Flüssigkeiten zu einem Abkoppeln der Translationsdiffusion von der Rotationsdiffusion. Die Translationsdiffusionskoeffizienten werden schneller und die Stokes – Einstein – Beziehung verliert ihre Gültigkeit. In der Literatur wird dies als „translational enhancement“ [Sil 99] bezeichnet. Dieses experimentelle Phänomen kann bis heute nicht endgültig erklärt werden, so dass weitere experimentelle Daten von glasbildenden Flüssigkeiten gesammelt werden müssen, um eine einheitliche, theoretische Grundlage schaffen zu können.

Im Fall von Glycerin wurde bis zur Messgrenze bei $1.3 T_G$ keine solche Entkopplung gefunden. Man mag sich hierbei fragen, ob die Entkopplung zum Beispiel mit der Fragilität zusammenhängt. Um diese Frage zu klären, wurden in den untersuchten Polyalkoholen die Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der statischen Feldgradienten – NMR gemessen und mit den Daten aus der dielektrischen Spektroskopie bzw. mit der Viskosität verglichen.

Es soll hier noch einmal auf die Details der Messungen und der Auswertung eingegangen werden. Im niedrig – viskosen Bereich, das heißt bei Diffusionskoeffizienten größer als $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ und einem $T_2 \sim 5 \text{ ms}$ war die Messung mit einem Hahn – Echo ausreichend. Bei kürzer werdendem T_2 und langsamerer Diffusion war das Stimulierte Echo mit drei 90°_x – Pulsen die Methode der Wahl. Mit dieser Pulsfolge konnte die Diffusion bis zu etwa $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ verfolgt werden, unterhalb dieser Grenze wird im allgemeinen die Spin – Spin – Relaxation zu kurz, um noch ein detektierbares Signal zu erhalten. Das Stimulierte Echo zerfällt dann nicht mehr aufgrund von Diffusion sondern aufgrund von T_1 und T_2 . Um Diffusionskoeffizienten kleiner als $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ mit der statischen Feldgradienten – NMR (SFG – NMR) zu erhalten muss man auf spez-

ielle Multipulsfolgen [WHH 68], [Ma 71], [REV 73], [CDH 97], [Cha 97] zurückgreifen, die es erlauben, extrem langsame Diffusionskoeffizienten bis zu $\sim 10^{-16}$ m²/s zu bestimmen [CHD 96].

Die Signalintensität für ein Hahn – Echo ist durch Gleichung 3.72 gegeben. Die Dämpfung des Echos wird nur durch T₂ und den Diffusionszerfall bestimmt. Da der Echoabstand τ in der dritten Potenz eingeht, sollte dies eine Gerade ergeben, wenn

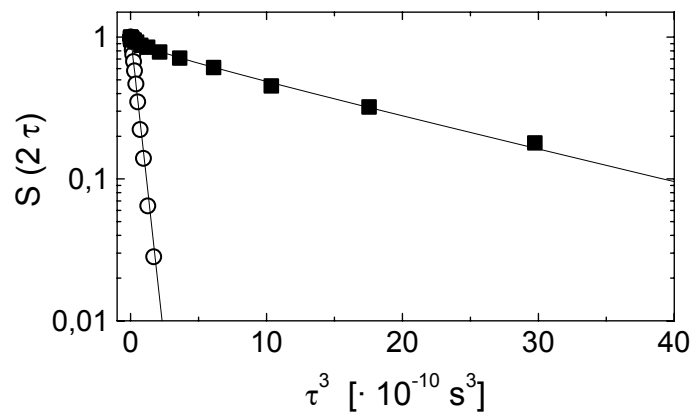


Abbildung 6.17 Normierte Signalintensität für zwei Hahn-Echo-Sequenzen in Threitol. Die Gradientenstärke betrug 172 T/m. T=360 K (○): $D_t = (1,42 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$ m²/s; T=310 K (■): $D_t = (3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-13}$ m²/s.

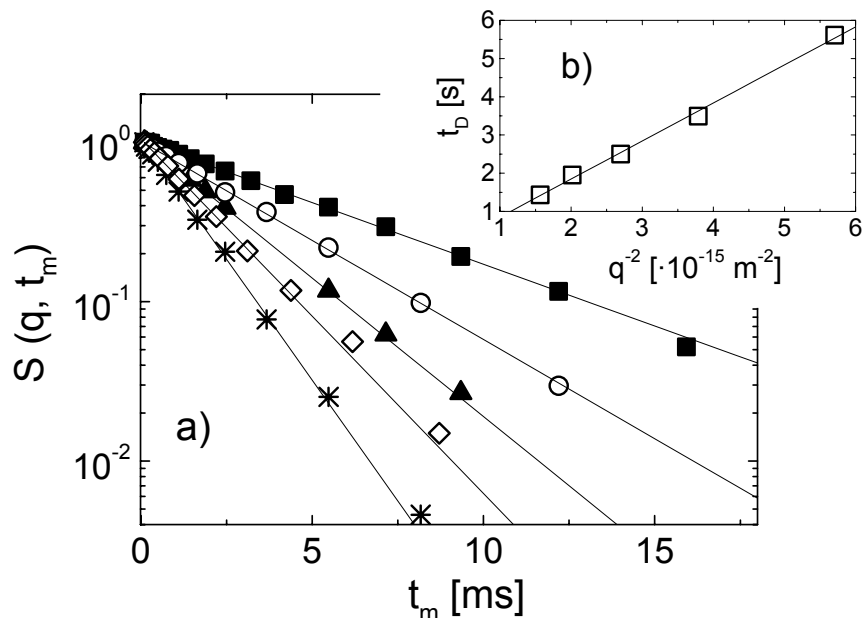


Abbildung 6.18 a) Normierte Signalintensität für Stimulierte Echosequenzen an Threitol. Die Gradientenstärke betrug 45 T/m, die Temperatur 326,2 K. Die q Werte sind (vergl. Kapitel 3.7) (■) $1,32 \cdot 10^{-3}$ Å⁻³; (○) $1,63 \cdot 10^{-3}$ Å⁻¹, (▲) $1,93 \cdot 10^{-3}$ Å⁻¹, (◇) $2,23 \cdot 10^{-3}$ Å⁻¹, (✱) $2,53 \cdot 10^{-3}$ Å⁻¹. Der hieraus erhaltene Diffusionskoeffizient $D_t = 1,01 \cdot 10^{-12}$ m²/s.

b) Zeitkonstante des diffusiven Zerfall der Magnetisierung gegen q^{-2} . Die lineare Abhängigkeit zeigt an, dass es sich um eine freie, isotrope Diffusion handelt. Der hieraus erhaltene Diffusionskoeffizient ist $D_t = (1,01 \pm 0,03) \cdot 10^{-12}$ m²/s.

die Signalintensität $S(2\tau)$ gegen τ^3 aufgetragen wird. Dies ist in Abbildung 6.17 für Threitol bei zwei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die durchgezogenen Linien stellen dabei Fits dar, aus denen der Diffusionskoeffizient ermittelt wurde.

Die Signalintensitäten für eine Stimulierte Echosequenz sind quadratisch vom Echoabstand bzw. linear von der Diffusionszeit t abhängig. Die Messungen wurden bei festem Echoabstand und dadurch bei festem Streuvektor q (vergl. Kapitel 3.7) gemacht, in Abbildung 6.18 ist diese lineare Abhängigkeit gezeigt.

Um nun die q^2 Abhängigkeit für eine freie, isotrope Diffusion zu demonstrieren, ist in Abbildung 6.18 b die Zeitkonstante des diffusiven Zerfalls gegen q^2 aufgetragen. Ersetzt man in Gleichung 3.81 den Term im Exponenten $(-q^2Dt)$ durch $(-t/t_D)$ und trägt diese Zeitkonstante gegen q^2 auf, erhält man aus der Steigung den Diffusionskoeffizienten nach folgender Beziehung:

$$t_D = \frac{1}{D} \cdot q^{-2}. \quad (6.5)$$

Die mit den verschiedenen Messungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten im Bereich von $282 \text{ K} < T < 457 \text{ K}$ werden in Abbildung 6.19 gezeigt. Zum Vergleich sind auch die Korrelationszeiten $\tau_{\alpha,DK}$ aus der dielektrischen Spektroskopie dargestellt.

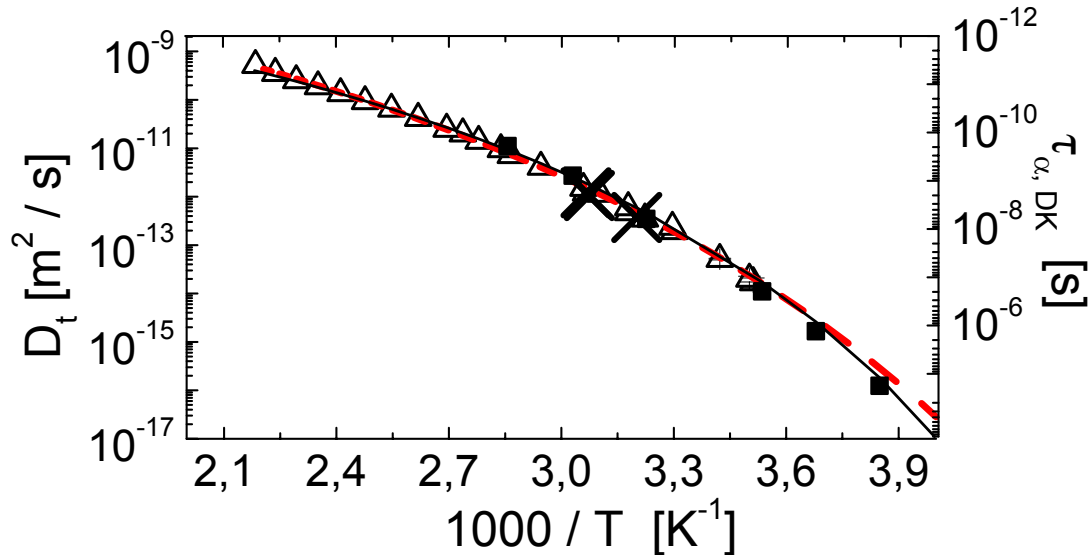


Abbildung 6.19 Selbstdiffusionskoeffizienten D_t von protoniertem Threitol (Δ) und Threitol – OD_4 (\times). Die geschlossenen Quadrate (\blacksquare) sind die Korrelationszeiten der strukturellen Relaxation aus der dielektrischen Spektroskopie. Weiterhin sind die VFT – Anpassung der Dielektrikdaten aus Abb. 6.13 (—) und eine VFT – Anpassung (---) der Diffusionsdaten mit den Parametern $D_{t,0} = 7,09 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$; $B = -2181$ und $T_0 = 159$ gezeigt.

Aus den Selbstdiffusionskoeffizienten und den Korrelationszeiten erhält man nach Gl. 2.2 für den Temperaturbereich oberhalb 330 K eine Aktivierungsenergie von 48,7 bzw. 45,5 kJ/mol.

Es ist in dieser Darstellung schwer zu erkennen, ob es in Threitol zu einer Entkopplung der Rotations- von der Translationsdiffusion kommt. Aus den VFT – Anpassungen könnte man schließen, dass im Bereich von 274 K ($\sim 1,2 \cdot T_G$) eine Entkopplung stattfindet. Viskositätsdaten wurden in der Literatur nicht gefunden. Somit kann hier kein Vergleich zwischen Viskosität und Selbstdiffusion erfolgen.

In Abbildung 6.20 ist als Vergleich von dielektrischer Spektroskopie und Translationsdiffusion das Produkt $D_t \cdot \tau_{DK}$ aufgetragen. Für die Produktbildung wurden die entsprechenden τ_{DK} mit der VFT – Gleichung berechnet.

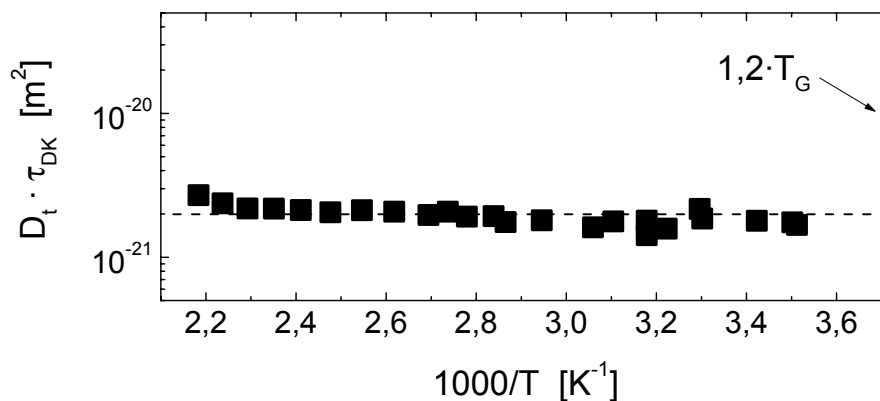


Abbildung 6.20 Produkt $D_t \cdot \tau_{DK}$ gegen die inverse Temperatur.

Nach der Stokes – Einstein – Debye – Beziehung erwartet man, dass das Produkt $D_t \cdot \tau_{DK}$ eine Konstante ergibt, die nur vom Radius der Moleküle abhängt ($2r_D^3/9r_s$). r_D ist dabei der Debyeradius, r_s der Stokesradius. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist das der Fall. Dies ist in Einklang mit Ergebnissen, wie sie für Glycerin erhalten werden [CS 97]. Für Salol oder PDE erhält man die gleichen Ergebnisse wie für Glycerin, für Toluol [HS 96] oder ortho – Terphenyl [CS 97] dagegen findet man eine Entkopplung der Translationsdiffusion von den Korrelationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie. Im Anhang sind Translationsdiffusionsmessungen für Propylenkarbonat und 2 – Methyltetrahydrofuran gezeigt und mit der dielektrischen Spektroskopie verglichen. Auch hier findet man bei $\sim 1,2 \cdot T_G$ eine Entkopplung der Translationsdiffusion von den Korrelationszeiten der dielektrischen Spektroskopie.

Der hydrodynamische Radius ergibt sich für Threitol nach $r_H = (r_D^3/r_s)^{1/2}$ zu 0,94 Å. Dies ist wesentlich kleiner als der berechnete van – der – Waals – Radius (r_{vdW}) nach [Edw 70] von 2,97 Å. Mit dem errechneten Wert von 0,94 Å aus dem Vergleich der Translationsdiffusion mit den Korrelationszeiten der dielektrischen Spektroskopie wurden nach $\tau_C = 2r_H^2/9D_t$ die Korrelationszeiten aus den Diffusionsmessungen berechnet. Diese sind in Abbildung 6.13 gezeigt. Setzt man r_{vdW} ein, ergeben sich längere Korrelationszeiten.

6.3 *Xylitol*6.3.1 *Dielektrische Spektroskopie*

Xylitol wurde, wie auch Threitol, in dieser Arbeit zunächst mit der dielektrischen Spektroskopie charakterisiert. In Abbildung 6.21 sind der Realteil $\varepsilon'(\nu)$ und der dielektrische Verlust $\varepsilon''(\nu)$ gegen die Frequenz für einen Temperaturbereich zwischen 393,15 K und 173,15 K gezeigt [DPS 01].

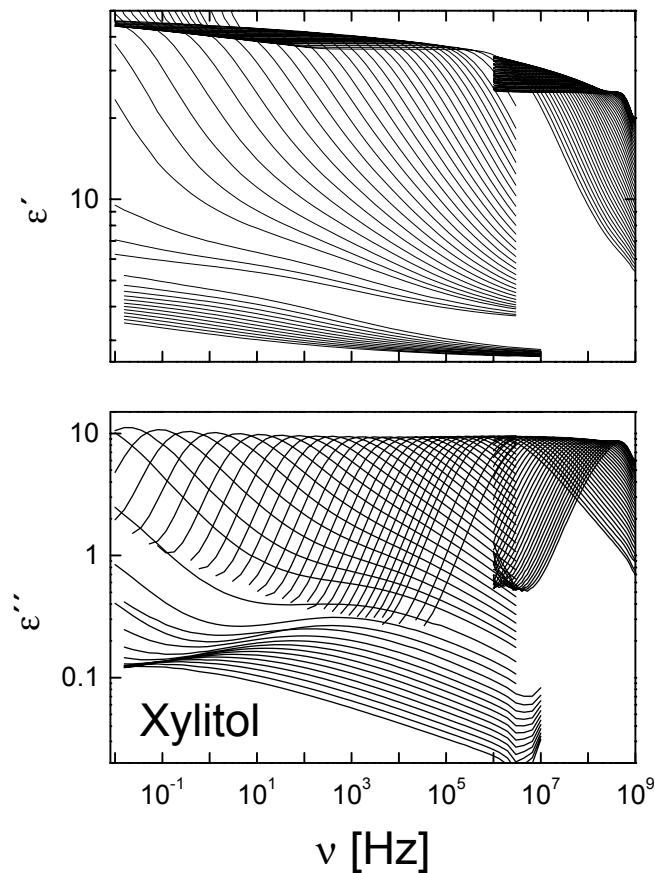


Abbildung 6.21 Realteil $\varepsilon'(\nu)$ und dielektrischer Verlust $\varepsilon''(\nu)$ von Xylitol als Funktion der Frequenz im Bereich $173\text{ K} < T < 393\text{ K}$. Die Kurven sind dargestellt in Schritten von 4 K für $312\text{ K} < T < 298\text{ K}$, von 2 K für $298\text{ K} < T < 248\text{ K}$ und von 5 K für $248\text{ K} < T < 173\text{ K}$. Diese Messungen erfolgten mit dem Frequenzganganalysator. Im Bereich $298\text{ K} < T < 393\text{ K}$ wurden die Messungen mit dem Impedanzanalysator durchgeführt. Sie erfolgten in Schritten von 2 K.

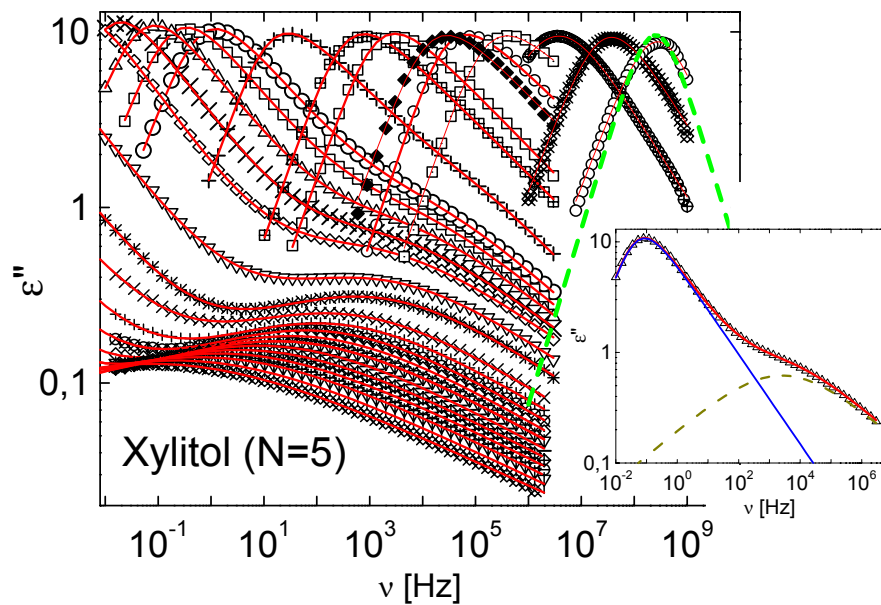


Abbildung 6.22 Gefittete dielektrische Verlustkurven von Xylitol . Die durchgezogenen Linien zeigen den Fit aus einer Summe einer Havriliak – Negami (HN) – Anpassung und einer Cole – Cole (CC) – Anpassung (Gleichungen 4.52 und 4.54). Zusätzlich ist für $T=350$ K eine Debye – Relaxation gezeigt (---). Im Inset ist für $T=252$ K ($T_G + 4$ K) der Fit noch ein Mal hervorgehoben. Gesamtfit (—), HN – Anpassung (—) und CC – Anpassung (---). Die Parameter für diesen Fit sind : $\tau_{HN}=3,61$ s, $\Delta\epsilon_{HN}=29,64$, $\alpha_{HN}=0,76$, $\beta_{HN}=0,53$, $\tau_{CC}=6,31 \cdot 10^{-5}$ s, $\Delta\epsilon_{CC}=1,26$, $\alpha_{CC}=0,77$.

Xylitol hat aufgrund der polaren OH – Gruppen ebenso wie die anderen in dieser Arbeit untersuchten Polyalkohole eine große Gesamtintensität. Oberhalb der Glasübergangstemperatur, die bei Xylitol bei etwa 248 K liegt ($\sim 10^{-3}$ Hz im dielektrischen Verlustspektrum), ist im Hochfrequenzbereich noch zusätzliche Intensität erkennbar. Diese besitzt bereits oberhalb T_G eine Peakstruktur. Dieser wichtige Punkt wird in Kapitel 7 noch eingehender diskutiert. Die Auswertung erfolgte wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben

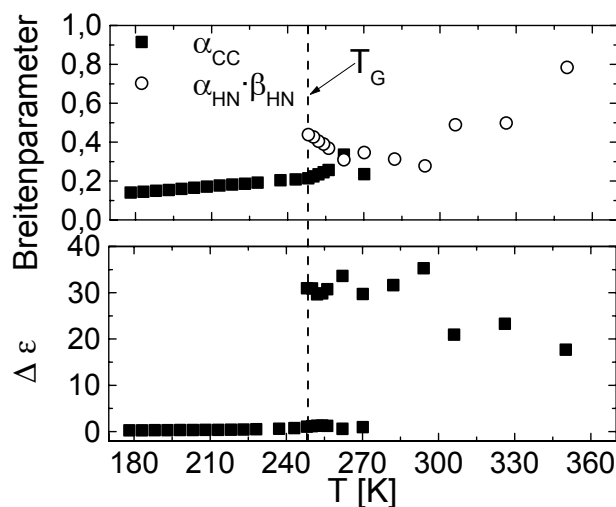


Abbildung 6.23 Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ und Breitenparameter der HN – Anpassung für Xylitol in Abhängigkeit der Temperatur. Die Linie kennzeichnet $T_G=248$ K.

Der temperaturabhängige Verlauf der Parameter der HN – Anpassung zeigt qualitativ die gleichen Abhängigkeiten wie in Threitol. Die Verteilungsparameter sind bei 350 K im Gegensatz zu Threitol nicht 1. Dies liegt daran, dass der Schmelzpunkt von Xylitol bei $T=368$ K liegt und man sich hier schon in der unterkühlten Phase befindet. Es liegt also eine Verteilung von Relaxationszeiten vor, was auch in Abbildung 6.22 deutlich wird durch das gegenüber einer Debye – Anpassung verbreiterte dielektrische Verlustspektrum bei $T=350$ K.

Abbildung 6.24 zeigt einen Vergleich der Korrelationszeiten, berechnet aus dem Verlustmaximum von $\epsilon''(\nu)$ und den Korrelationszeiten aus den Fits. Auch hier ist im Rahmen der Messgenauigkeit eine Übereinstimmung beider Werte zu erkennen.

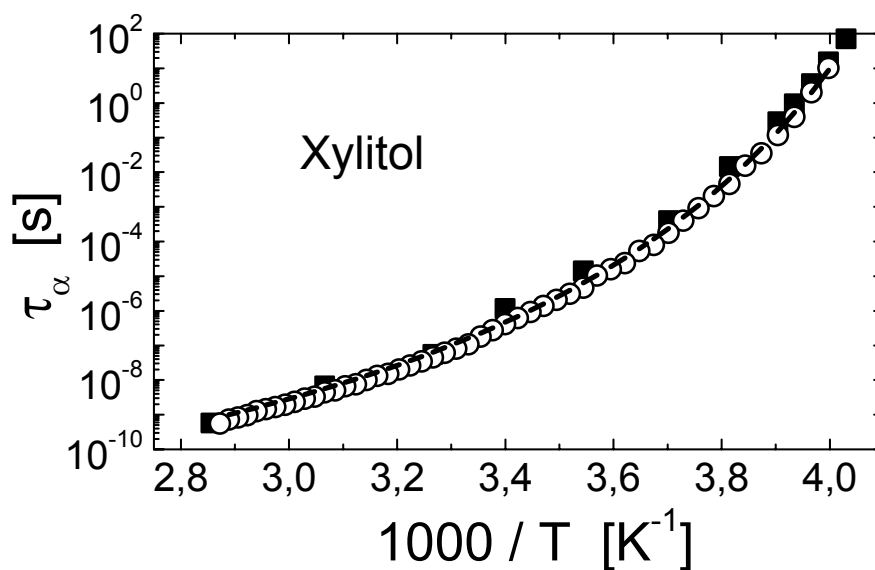


Abbildung 6.24 Vergleich der Korrelationszeiten τ_α , wie sie aus den Fits erhalten werden (■), und den errechneten aus den Maximumlagen (○) der dielektrischen Verlustspektren für Xylitol. Die gestrichelte Linie zeigt eine VFT – Anpassung der Daten aus den Maximumlagen mit den Parametern $\tau_{0,DK}=2,55 \cdot 10^{-14}$ s, $B=1431$ K und $T_0=207$ K.

Mit den Parametern der VFT – Anpassung an die Korrelationszeiten des Verlustmaximums ergibt sich eine Fragilität m von 94.

6.3.2 ^2H – NMR – Spektroskopie

Die Datenqualität der T_1 und T_2 – Messungen mit der Inversion Recovery und der Solid – Echo Methode entspricht der, wie sie bereits in Kapitel 6.1.2 für Threitol gezeigt ist. Die mittleren, inversen Spinrelaxationszeiten sowie der $\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$ Parameter und das Festkörperechospektrum bei 89 K sind in Abbildung 6.25 gezeigt. Die Spinrelaxationszeiten zeigen, wie in den anderen Glasbildnern, den erwarteten temperaturabhängigen Verlauf. Dies gilt auch für den Fitparameter $\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$.

Die Auswertung der mittleren Spin – Gitter – Relaxationszeiten ergab für Xylitol – OD₅ einen Verteilungsparameter β_{CD} von 0,275.

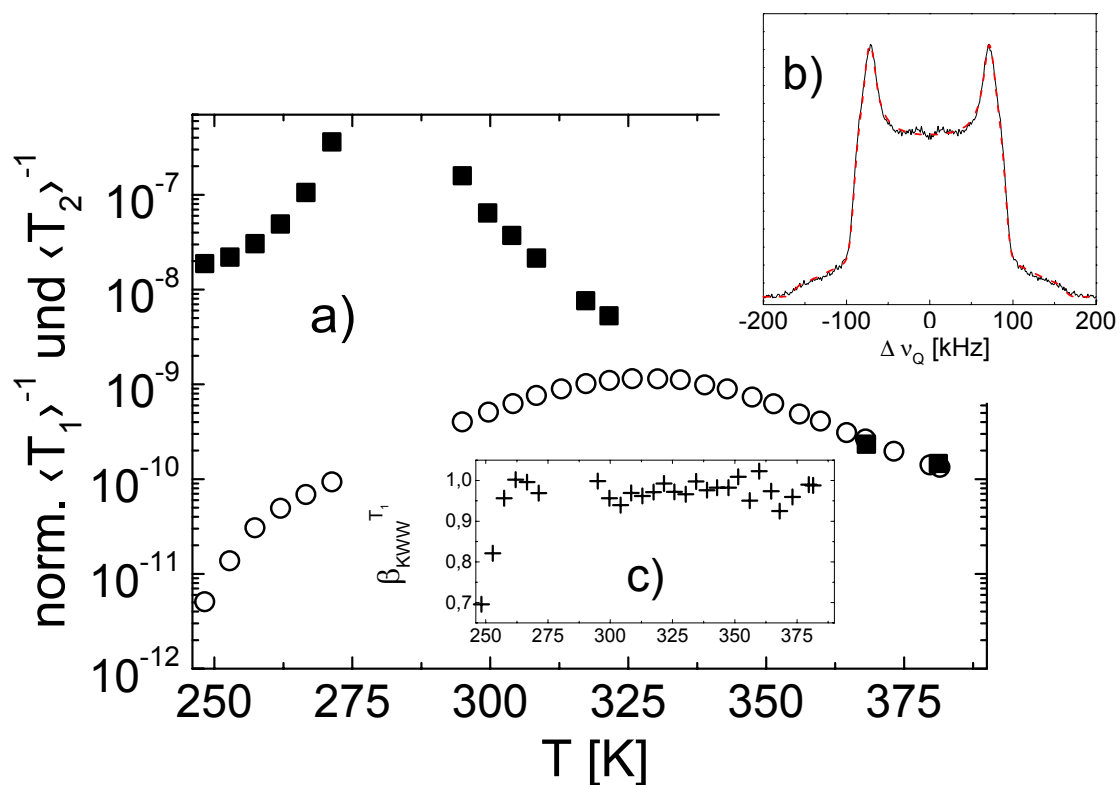


Abbildung 6.25 a) Auf die Quadrupolkopplungskonstante ($e^2qQ/h = 218,8$ kHz) normierte, inverse, mittlere Spinrelaxationszeiten T_1 und T_2 von Xylitol. Die Symbole bedeuten: (\circ) $1/\langle T_1 \rangle$ Xylitol – OD₅, (\blacklozenge) $1/\langle T_2 \rangle$ Xylitol – OD₅.

b) Experimentelles Solid – Echo Spektrum (—) von Xylitol – OD₅ bei $T=89$ K. Der Echoabstand betrug $40 \mu\text{s}$. Die gestrichelte Linie (---) entspricht einer Anpassung des Spektrums mit folgenden Parametern: $\eta=0,121$, $e^2qQ/h = 218,8$ kHz und einer Dipolbreite von $8,95$ kHz (vergl. auch Kapitel 6.5.2).

c) Temperaturabhängiger Verlauf des β_{KWW} – Parameters für Xylitol – OD₅ oberhalb T_G .

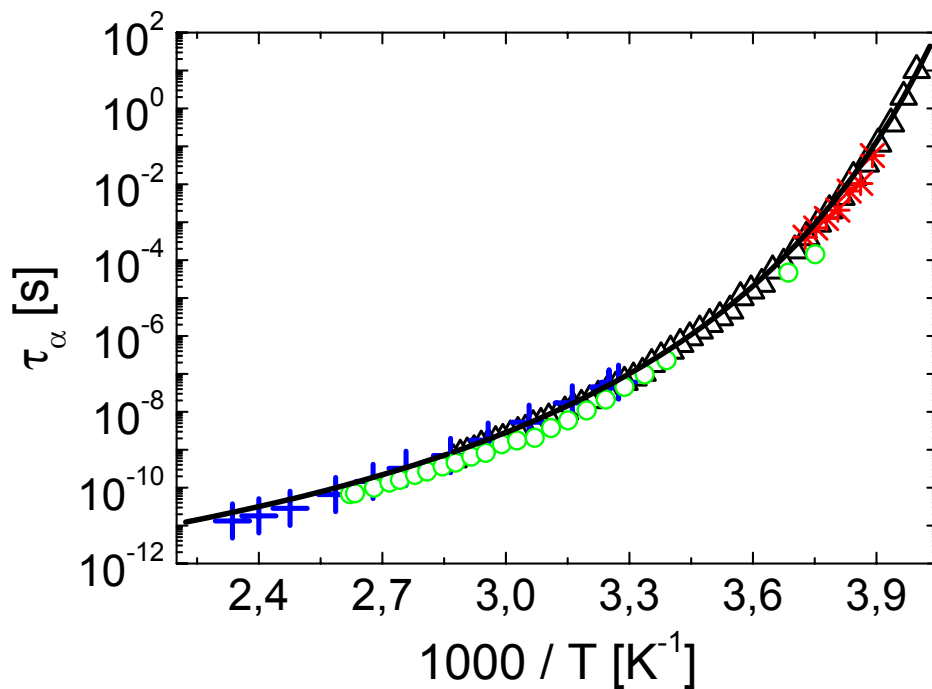


Abbildung 6.26 Mittlere Korrelationszeiten des α - Prozesses von Xylitol. (\circ) T_1 – Auswertung Xylitol – OD₅, (+) τ_α aus Diffusionsdaten von Xylitol, ($*$) $F_{\text{SIN}}^{\text{tp} \rightarrow 0}$ Xylitol – OD₅, (—) VFT – Anpassung mit den Parametern $\ln(\tau_{\text{DK}, 0}) = -32,0$; $B = 1677$ K; $T_0 = 179$ K.

In Abbildung 6.26 sind die Korrelationszeiten mit denen aus der dielektrischen Spektroskopie verglichen. Zusätzlich sind die Rotationskorrelationszeiten, wie sie aus stimulierten Echomessungen erhalten werden, gezeigt. Ebenso mit eingetragen sind die Korrelationszeiten aus den Diffusionsmessungen, deren Auswertung im weiteren Verlauf noch gezeigt wird.

In Abbildung 6.27 sind die Spin – Alignment – Messungen zur Bestimmung der Rotationskorrelationszeiten gezeigt. Es ergeben sich für Xylitol qualitativ keine Unterschiede zu den anderen Glasbildnern.

Auffällig ist auch hier, dass sich die Rotationskorrelationszeiten der stimulierten Echomessungen nicht von den dielektrischen Korrelationszeiten unterscheiden, wie es jedoch für Glycerin oder Toluol [DHS 97] der Fall ist. Um die Rotationsgeometrie der unterkühlten Phase weiter zu untersuchen, wurden t_p – abhängige stimulierte Echomessungen bei $T = 256,3$ K durchgeführt (siehe Abbildung 6.28). Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Abbildung 6.29.

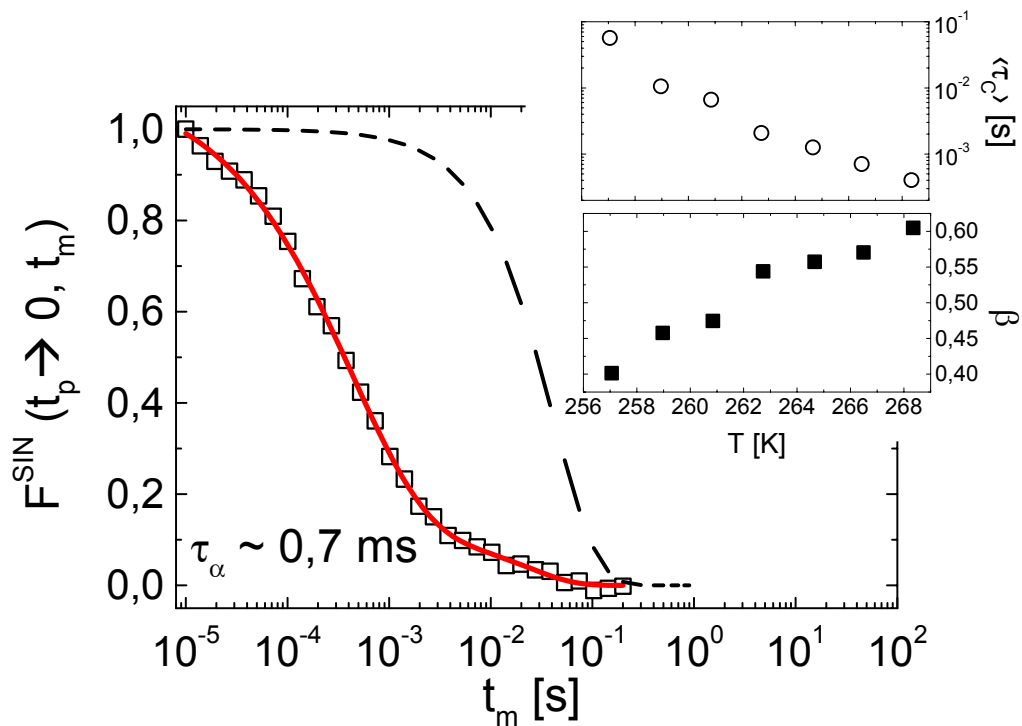


Abbildung 6.27 Rotationskorrelationsfunktion (\square) $F_{\text{SIN}}^{t_p \rightarrow 0, t_m}$ von Xylitol – OD₅ bei T= 266,49 K. Zusätzlich eingetragen ist der Zerfall der longitudinalen Magnetisierung (---), welcher von der Rotationskorrelationsfunktion gut separiert ist. Die rote Linie zeigt den Fit, wie in Abb. 6.4 beschrieben. Der Inset zeigt die erhaltenen mittleren Rotationskorrelationszeiten sowie den Breitenparameter β .

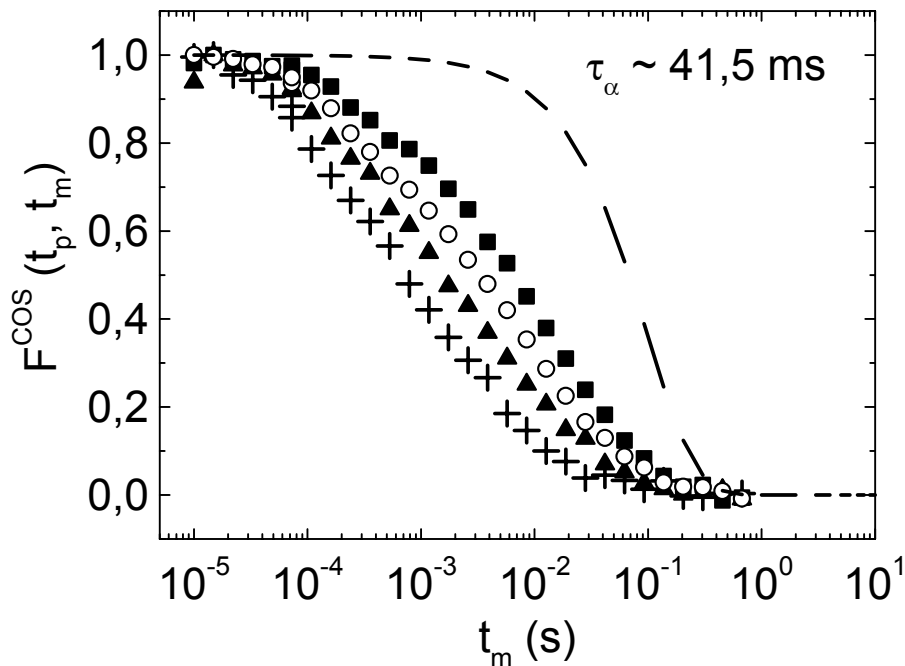


Abbildung 6.28 Normierte Rotationskorrelationsfunktion $F^{\text{COS}}(t_p, t_m)$ bei T=256,3 K für Xylitol – OD₅. $t_p=2\mu\text{s}$ (■), $10\mu\text{s}$ (○), $20\mu\text{s}$ (▲) und $40\mu\text{s}$ (+). Der Zerfall der longitudinalen Magnetisierung (---) ist gut separiert vom Zerfall der Korrelationsfunktion.

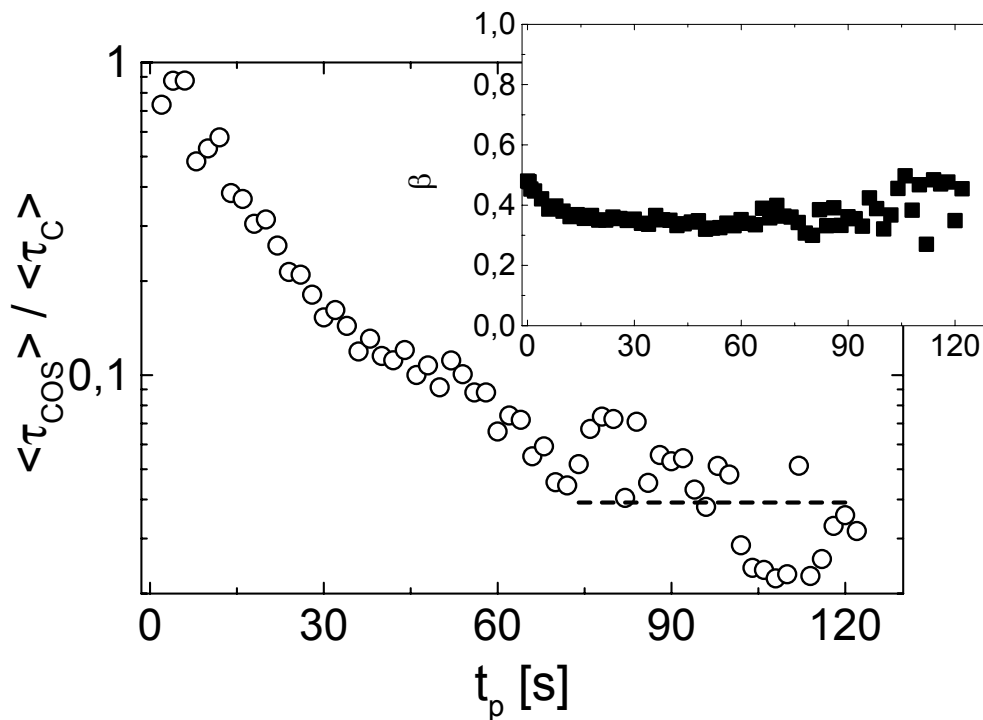


Abbildung 6.29 Rotationskorrelationsfunktion $F_{\text{COS}}(t_p, t_m)$ von (●) Xylitol – OD₅ (T=256,3 K) Die Rotationskorrelationszeit betrug 41,6 ms. Der Inset zeigt den Fitparameter β . Die gestrichelte Linie ergibt sich aus Gl. 6.4 mit 90 Prozent 2° Sprüngen und 10 Prozent 30° Sprüngen. Dies entspricht einem mittleren Sprungwinkel von $\sim 5,1^\circ$.

Die Auswertung erfolgte wie in Kapitel 6.1.2 für Glycerin gezeigt. Es ergibt sich danach ein mittlerer Sprungwinkel von $\sim 5,1^\circ$ mit einer Verteilung 90 Prozent 2° und 10 Prozent 30° Sprüngen.

6.3.3 Translationsdiffusion : ^1H – SFG – NMR – Spektroskopie

Bei Xylitol wurden die Translationsdiffusionskoeffizienten auf gleiche Art und Weise bestimmt wie in Threitol. Die Datenqualität der Hahn – Echo und stimulierten Echo Messungen entsprechen der von Threitol.

In Abbildung 6.30 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten im Bereich von $304,5\text{ K} < T < 428\text{ K}$ sowie die Korrelationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie zum Vergleich dargestellt.

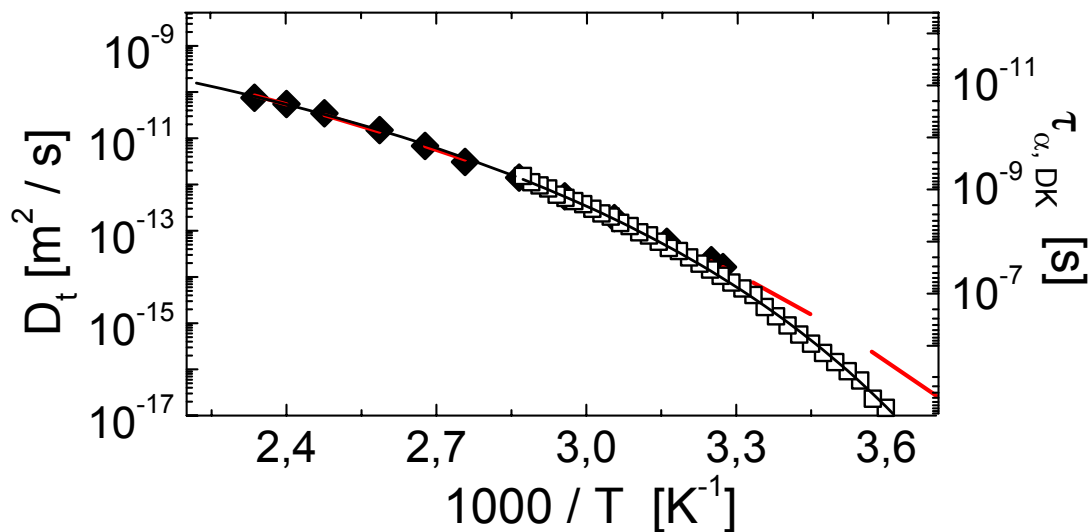


Abbildung 6.30 Selbstdiffusionskoeffizienten D_t von protoniertem Xylitol (\blacklozenge). Die offenen Quadrate (\square) sind die Korrelationszeiten der strukturellen Relaxation aus der dielektrischen Spektroskopie. Weiterhin sind die VFT – Anpassung der Dielektrikdaten (—) (siehe Abb. 6.26) und eine VFT – Anpassung (---) der Diffusionsdaten mit den Parametern $D_{t,0}=9,23 \cdot 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s}$; $B=-2383$ und $T_0=172$ gezeigt.

Aus den Selbstdiffusionskoeffizienten erhält man nach Gl. 2.2 für den Temperaturbereich oberhalb 380 K eine Aktivierungsenergie von $53,7\text{ kJ/mol}$.

Es ist in dieser Darstellung schwer zu erkennen, ob es in Xylitol zu einer Entkopplung der Rotations- von der Translationsdiffusion kommt. Aus den VFT – Anpassungen könnte man schließen, dass im Bereich von 317 K ($\sim 1,3 \cdot T_G$) eine Entkopplung stattfindet. Viskositätsdaten wurden in der Literatur nicht gefunden. Somit kann hier kein Vergleich zwischen Viskosität und Selbstdiffusion erfolgen und eine Aussage über eine Entkopplung der Transportgrößen getroffen werden.

In Abbildung 6.31 ist als Vergleich von dielektrischer Spektroskopie und Translationsdiffusion das Produkt $D_t \cdot \tau_{DK}$ aufgetragen. Für die Produktbildung wurden die entsprechenden τ_{DK} mit der VFT – Gleichung berechnet.

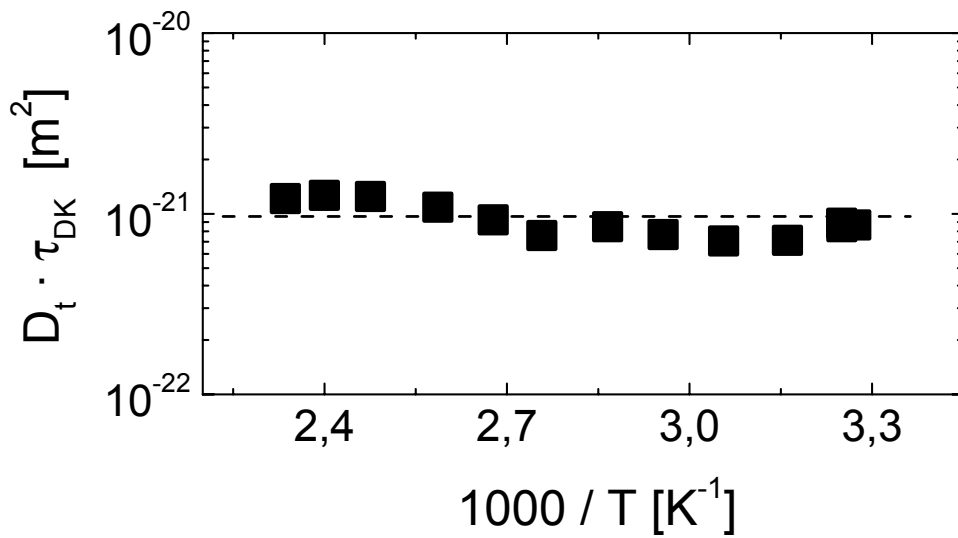


Abbildung 6.31 Produkt $D_t \cdot \tau_{DK}$ gegen die inverse Temperatur für Xylitol.

Im Rahmen der Messgenauigkeit ist die proportionale Beziehung nach der SEB (Gl. 2.18) zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten und den dielektrischen Relaxationszeiten ($2r_D^3/9r_s$) gegeben. Der hydrodynamische Radius ergibt sich für Xylitol nach $r_H=(r_D^3/r_s)^{1/2}$ zu 0,67 Å. Dies ist wesentlich kleiner als der berechnete van – der – Waals Radius nach [Edw 70] von 3,18 Å. Mit dem errechneten Wert von 0,67 Å aus dem Vergleich der Translationsdiffusion und den Korrelationszeiten der dielektrischen Spektroskopie wurden nach $\tau_C=2r_H^2/9D_t$ die Korrelationszeiten aus den Diffusionsmessungen berechnet. Diese sind in Abbildung 6.26 gezeigt.

6.4 Sorbitol

6.4.1 ^2H – NMR – Spektroskopie

Für die NMR Untersuchungen lagen zwei unterschiedlich deuterierte Sorbitol – Derivate vor (vergl. Kapitel 5). Qualitativ unterscheiden sich die erhaltenen Messkurven nicht von denen in Abbildung 6.11. In den folgenden Abbildungen 6.32 und 6.33 sind die Spinrelaxationszeiten für beide Derivate gezeigt. Deren Temperaturabhängigkeit sowie die des $\beta_{\text{KWW}}^{\text{T}_1}$ – Parameters in beiden Glasbildnern unterscheiden sich qualitativ nicht von den anderen, bisher gezeigten Substanzen. Für Sorbitol – CD_4 sind in Abbildung 6.32 zusätzlich Spin – Gitter – Relaxationsdaten für eine teilkristalline Phase, wie sie während einer Messreihe aufgetreten ist, gezeigt. Die Messkurven wurden in diesem Fall mit einer Summe aus zwei KWW – Funktionen angepasst. Für die langen T_1 – Daten erkennt man die Unterschiede zum T_1 in der unterkühlten Flüssigkeit. Bei der Phase mit dem langen T_1 handelt es sich vermutlich um eine Mischphase aus kristallinen und amorphen Anteilen. Der β_{KWW} – Parameter zeigt einen nahezu konstanten Wert von 0,5, was auf eine starke Relaxationszeitenverteilung hindeutet. Den gleichen qualitativen, temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationszeiten in der unterkühlten Flüssigkeit sowie des $\beta_{\text{KWW}}^{\text{T}_1}$ – Fitparameters findet man auch für Sorbitol – OD_6 . Um die Relaxationszeiten der verschiedenen deuterierten Sorbitole zu vergleichen, ist es vorteilhaft, diese auf die Quadrupolkopplungskonstante zu normieren (vergl. Kapitel 6.1.1). Dies ist in Abbildung 6.34 gezeigt.

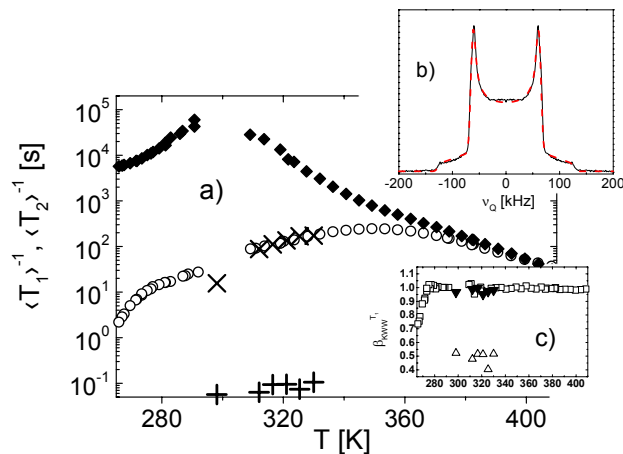


Abbildung 6.32 a) Mittlere inverse Spinrelaxationszeiten $\langle T_1 \rangle^{-1}$ und $\langle T_2 \rangle^{-1}$ von Sorbitol – D₄. Die Symbole bedeuten: (○) $\langle T_1 \rangle^{-1}$, (◆) $\langle T_2 \rangle^{-1}$. (+) langes $\langle T_1 \rangle^{-1}$ und (×) kurzes $\langle T_1 \rangle^{-1}$ der teilkristallinen Phase.

b) Experimentelles Solid – Echo Spektrum (—) von Sorbitol – D₄ bei T=89 K. Der Echoabstand betrug 30 μ s. Die gestrichelten Linien entsprechen einer Anpassung des Spektrums mit folgenden Parametern: $\eta=0,004$, $e^2qQ/h = 169,7$ kHz und einer Dipolverbreiterung von 7,25 kHz (vergl. auch Kapitel 6.5.2).

c) Temperaturabhängiger Verlauf des $\beta_{KWW}^{T_1}$ – Parameters.

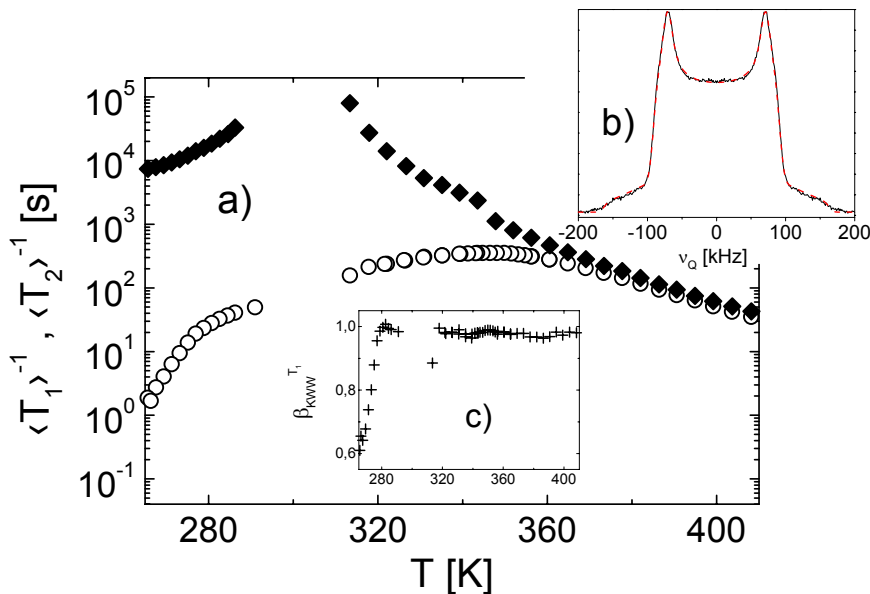


Abbildung 6.33 a) Mittlere inverse Spinrelaxationszeiten $\langle T_1 \rangle^{-1}$ und $\langle T_2 \rangle^{-1}$ von Sorbitol – OD₆. Die Symbole bedeuten: (○) $\langle T_1 \rangle^{-1}$, (◆) $\langle T_2 \rangle^{-1}$.

b) Experimentelles Solid – Echo – Spektrum (—) von Sorbitol – OD₆ bei T=89 K. Der Echoabstand betrug 40 μ s. Die gestrichelten Linien entsprechen einer Anpassung des Spektrums mit folgenden Parametern: $\eta=0,115$, $e^2qQ/h = 218,8$ kHz und einer Dipolverbreiterung von 9,1 kHz (vergl. auch Kapitel 6.5.2).

c) Temperaturabhängiger Verlauf des $\beta_{KWW}^{T_1}$ – Parameters.

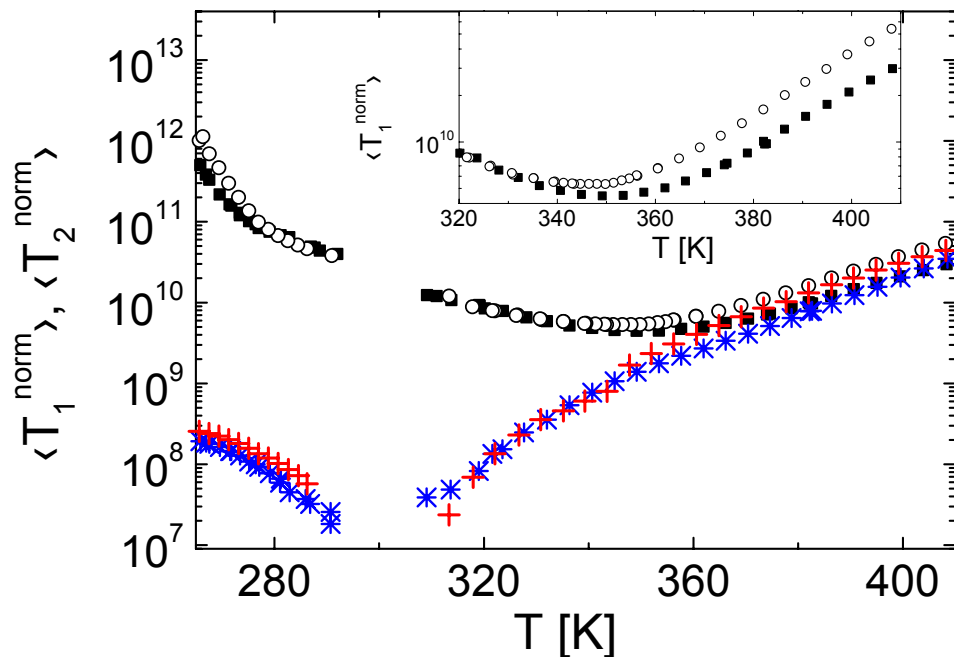


Abbildung 6.34 Auf die Quadrupolkopplungskonstante normierte, mittlere Spinrelaxationszeiten $\langle T_1^{\text{norm}} \rangle$ (○) und $\langle T_2^{\text{norm}} \rangle$ (+) von Sorbitol – OD₆ ($e^2qQ/h = 218,8$ kHz) und Sorbitol – CD₄ (■ bzw. *, $e^2qQ/h = 169,3$ kHz).

Der Inset zeigt den Bereich der T_1 – Auswertung zur Berechnung der Korrelationszeiten. Man erkennt deutlich den Unterschied der beiden Spin – Gitter – Relaxationszeiten oberhalb des T_1 – Minimums.

Die Berechnung der Korrelationszeiten erfolgte wie für die anderen Glasbildner, die in dieser Arbeit untersucht wurden (vergl. Gl. 3.39). Es ergibt sich für Sorbitol – OD₆ ein β_{CD} von 0,227 und für Sorbitol – CD₄ von 0,306.

Dies steht im Gegensatz zu Glycerin, wo für beide deuterierten Derivate im Rahmen der Messgenauigkeit die gleichen β_{CD} – Parameter gefunden wurden. Für Sorbitol kann man demzufolge annehmen, dass die mögliche, zugrundeliegende Korrelationszeitenverteilung im sauerstoffdeuterierten Derivat breiter ist. Vermutlich hängt dieser Befund damit zusammen, dass das kohlenstoffdeuterierte Sorbitol an den Kettenenden markiert ist, das sauerstoffdeuterierte aber über alle OH – Gruppen. Es ist nicht auszuschließen, dass es Unterschiede in der Dynamik zwischen den Endgruppen und der Kettenmitte gibt, die sich in einer breiteren Korrelationszeitenverteilung zeigt. ¹³C – NMR – Messungen [MSD 00] an Sorbitol zeigen genau die gleichen Unterschiede bezüglich der Spin – Gitter – Relaxationszeit unterschiedlicher Kohlenstoffpositionen. An den Enden der Kohlenstoffkette ergibt sich im T_1^{-1} – Maximum ein höherer T_1^{-1} – Wert als für die anderen Positionen [MSD 00]. Dies zeigt die qualitative Übereinstimmung der ²H – NMR und ¹³C – NMR – Messungen. Der Schluss liegt nahe, dass die Kohlenstoffe am Ende der Kette eine schnellere Reorientierungsdynamik zeigen als die in der Mitte. Da dieser Effekt offensichtlich mit zu-

nehmender Kettenlänge zunimmt, findet man in Glycerin die gleiche Dynamik an allen Positionen, in Sorbitol aber nicht.

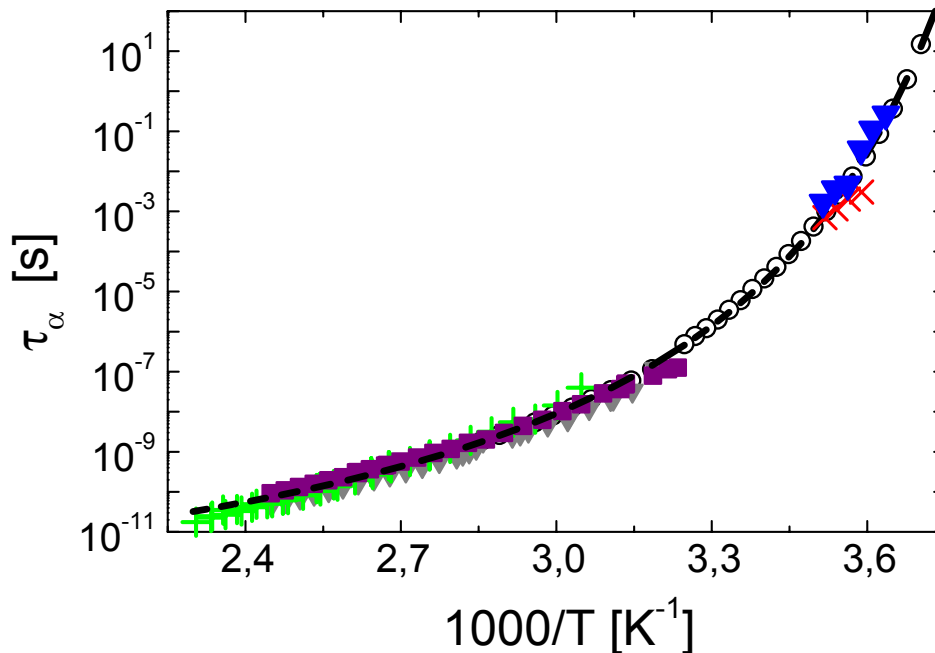


Abbildung 6.35 Mittlere Korrelationszeiten des α - Prozesses von Sorbitol. (\circ) Dielektrikdaten [Wag 00]. (\blacksquare) T_1 - Auswertung Sorbitol - CD_4 , ($+$) Korrelationszeiten aus Diffusionsmessungen, (\blacktriangledown) T_1 - Auswertung Sorbitol - OD_6 , (\blacktriangledown) $F_{SIN}^{tp \rightarrow 0}$ Sorbitol - OD_6 , (\times) $F_{SIN}^{tp \rightarrow 0}$ Sorbitol - CD_4 , (---) VFT - Fit mit den Parametern $\ln(\tau_{DK,0}) = -29,2$; $B = 1058$ K; $T_0 = 237$ K.

In Abbildung 6.35 sind die berechneten mittleren Korrelationszeiten des α - Prozesses für Sorbitol gezeigt. Zusätzlich sind die Daten aus dielektrischen Messungen [Wag 00] sowie die Korrelationszeiten aus stimulierten Echomessungen an beiden Sorbitolderivaten enthalten. Die mittleren Korrelationszeiten aus den verschiedenen Methoden stimmen im Temperaturbereich oberhalb 300 K ($1000/3,3$) im Rahmen der Messgenauigkeiten sehr gut überein. Die Spin - Alignment Messungen der unterschiedlich deuterierten Sorbitole zeigen allerdings Differenzen. Dieser Punkt wird im weiteren eingehend diskutiert. Aus den VFT - Parametern für die Korrelationszeiten der dielektrischen Spektroskopie ergibt sich nach Gleichung 2.6 eine Fragilität von $m = 128$.

In Abbildung 6.36 sind die stimulierten Echomessungen (Spin - Alignment) zur Bestimmung der Rotationskorrelationszeiten gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei gleicher Temperatur ($T = 280,7$ K) die mittleren Korrelationszeiten unterschiedlich sind. Der Streckungsparameter β ist für Sorbitol - CD_4 größer als für Sorbitol - OD_6 . Dies stützt weiter die Annahme einer breiteren Korrelationszeitenverteilung im sauerstoffdeuterierten Derivat. Um die beiden Messungen in Übereinstimmung zu bringen, ist ein Temperaturshift von ~ 4 K notwendig. Im Rahmen der Messgenauig-

keit und den unterschiedlichen Präparationsmethoden ist die Übereinstimmung sehr gut. Ein möglicher Temperatureffekt ist in der unterschiedlichen Deuterierung begründet [JBS 00]. Solche Effekte sind wohlbekannt und führen zu einer Verschiebung von Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur [PS 78]. Weiterhin ist zu erkennen, dass die longitudinale Magnetisierung von Sorbitol – CD₄ langsamer zerfällt als die von Sorbitol – OD₆, obwohl die Korrelationszeit im kohlenstoffdeuterierten Derivat schneller ist. Nach Gl. 3.35 sollte im langsamen Grenzfall $T_1 \sim \tau_C$ sein. Das Spin – Alignment Experiment detektiert den α - Prozess, während T_1 bei der hier gewählten Temperatur von 280 K ($T_G + 12$ K) schon durch den β - Prozess bestimmt wird [SFH 91]. Im Sorbitol – CD₄ wird hauptsächlich die Reorientierungsdynamik der Kettenenden gemessen, die schneller sein kann, als die Reorientierung des Gesamtmoleküls. Diese Dynamik wird aber gerade beim Sorbitol – OD₆ gemessen. Unterhalb von T_G zerfällt die longitudinale Magnetisierung auf der gleichen Zeitskala, was zu gleichen Ratenmitteln in beiden Sorbitolderivaten führt (vergl. Abb. 7.20).

Aufgrund der bereits erwähnten ¹³C – NMR Messungen und den Messergebnissen dieser Arbeit ist es sehr wahrscheinlich, dass eine zugrundegelegte Korrelationszeitenverteilung im Sorbitol – OD₆ breiter ist. Im kohlenstoffdeuterierten Sorbitol wird, wie bereits erwähnt, die Reorientierungsdynamik der Kettenenden detektiert. Diese reorientieren sich vermutlich gleich, während die Deuteronen an den Sauerstoff – Atomen sehr viel mehr Reorientierungsmöglichkeiten besitzen. Dies könnte zu einer breiteren Verteilung von Rotationskorrelationszeiten in Sorbitol – OD₆ führen.

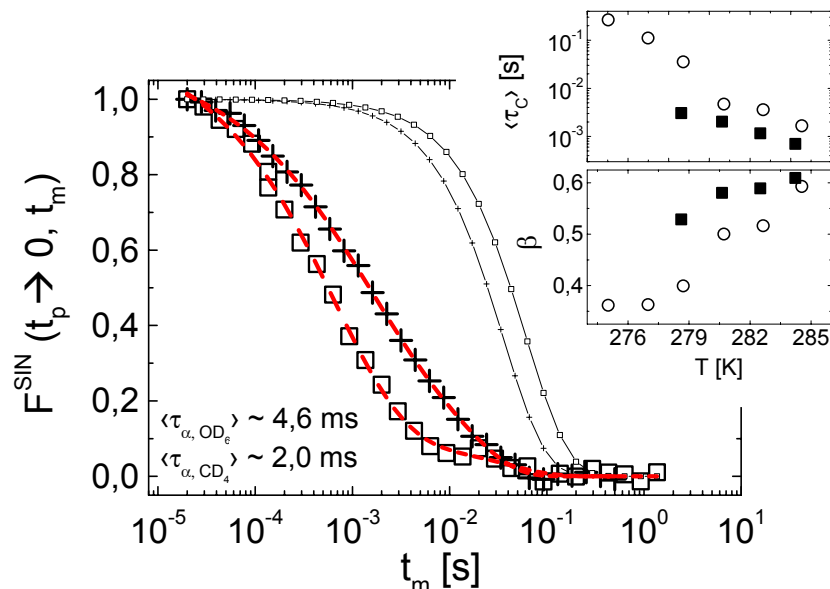


Abbildung 6.36 Rotationskorrelationsfunktion $F_{SIN}^{SIN}(t_p \rightarrow 0, t_m)$ von Sorbitol – CD₄ (□) und Sorbitol – OD₆ (+). Die Temperatur der Messungen betrug 280,7 K. Zusätzlich eingetragen ist der Zerfall der longitudinalen Magnetisierung für Sorbitol – CD₄ (-□-) und Sorbitol – OD₆ (-+-), welche von den Rotationskorrelationsfunktionen gut getrennt sind. Die roten gestrichelten Linien zeigen den Fit wie in Abb. 6.4 beschrieben. Der Inset zeigt die erhaltenen mittleren Rotationskorrelationszeiten sowie den Fitparameter β für Sorbitol – CD₄ (■) und Sorbitol – OD₆ (○).

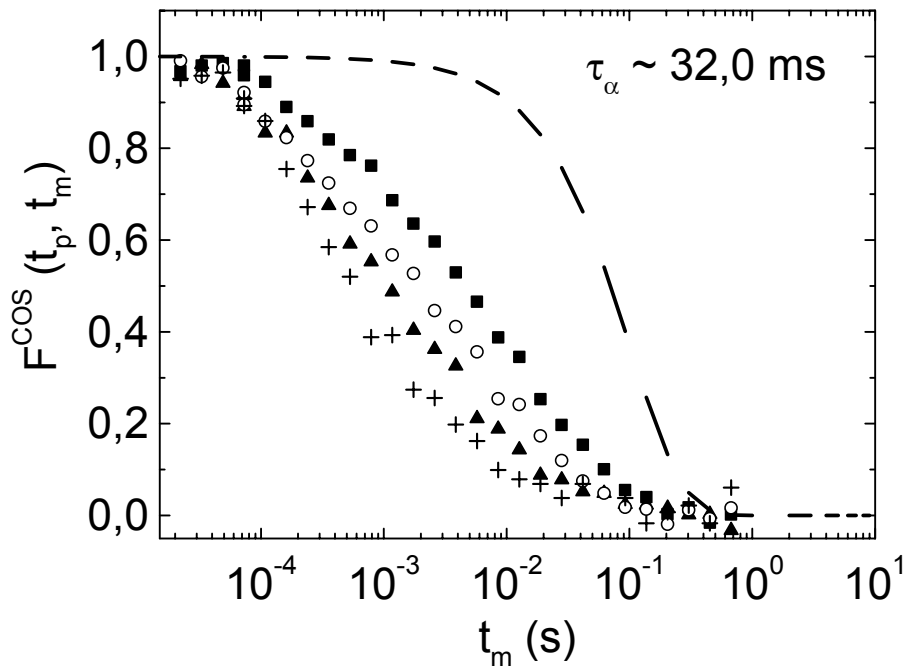


Abbildung 6.37 Normierte Rotationskorrelationsfunktion $F^{\text{COS}}(t_p, t_m)$ bei $T=274,8$ K für Sorbitol – OD_6 . $t_p=2\mu\text{s}$ (■), $10\mu\text{s}$ (○), $20\mu\text{s}$ (▲) und $40\mu\text{s}$ (+). Der Zerfall der longitudinalen Magnetisierung (---) ist gut separiert vom Zerfall der Korrelationsfunktion.

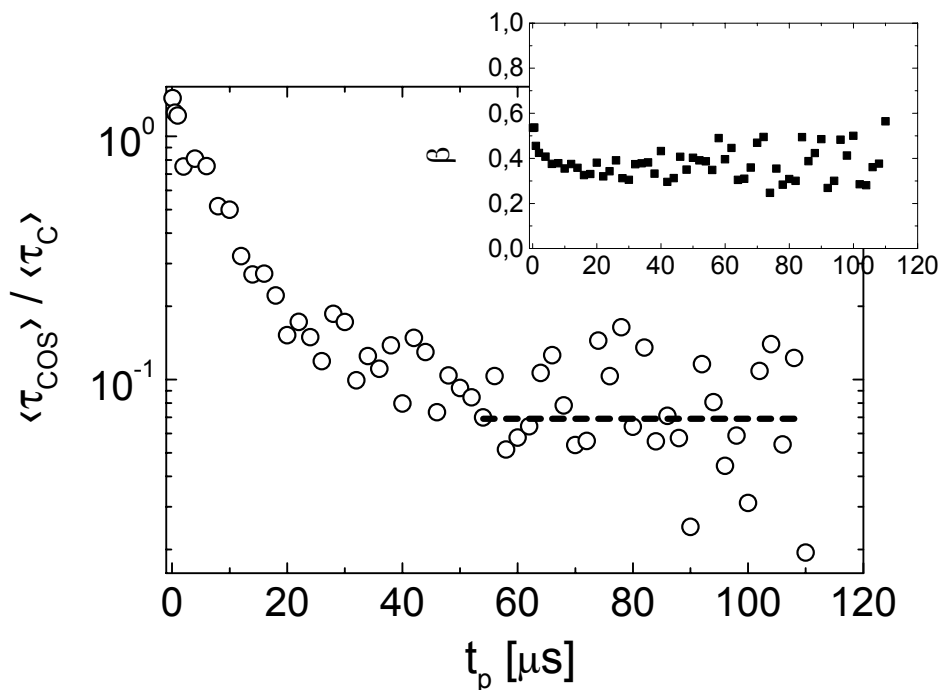


Abbildung 6.38 Rotationskorrelationsfunktion $F_{\text{COS}}(t_p, t_m)$ von Sorbitol – OD_6 (○) bei $T=274,8$ K. Die Rotationskorrelationszeit τ_{C} ist 32 ms. Die gestrichelte Linie ergibt sich aus Gl. 6.4 mit 82 Prozent 2° Sprüngen und 18 Prozent 30° Sprüngen. Dies entspricht einem mittleren Sprungwinkel von $\sim 7^\circ$. Der Inset zeigt den Fitparameter β .

Weiterhin wurden für Sorbitol – OD₆ stimulierte Echomessungen zur Bestimmung des mittleren Sprungwinkels nach dem Anderson – Modell (vergl. Gl. 6.4) [Hin 98] durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.37 und 6.38 dargestellt.

Der Zerfall der normierten Sprungwinkelkorrelationsfunktion $F^{\text{COS}}(t_p, t_m)$ erfolgt auch hier auf ein Plateau bei langen Pulsabständen. Allerdings ist aufgrund der kurzen Spin – Spin – Relaxation bei dieser Temperatur die Streuung zu langen Echoabständen sehr groß, so dass nur eine grobe Anpassung versucht werden kann. Der Endzustand lässt sich beschreiben mit einem Anteil von 82 Prozent 2° Sprüngen und 18 Prozent 30° Sprüngen, was einen mittleren Sprungwinkel von $\sim 7^\circ$ ergibt. Dies ist vergleichbar mit Glasbildnern wie Toluol, wo ähnliche Sprungwinkelanteile gefunden werden [Hin 98], [DBH 98], [VR 00].

6.4.2 Translationsdiffusion : ¹H – SFG – NMR – Spektroskopie

Um weitere Informationen bezüglich der strukturellen Relaxation insbesondere über die Translationsdynamik zu erhalten, wurden von Sorbitol ebenfalls Selbstdiffusionsmessungen durchgeführt. Die Translationsdiffusionskoeffizienten wurden auf die gleiche Art bestimmt wie in den schon besprochenen Glasbildnern. Die Datenqualität der Hahn – Echo – und Stimulierten Echo – Messungen entsprechen denen der Abbildungen 6.17 und 6.18.

Für Sorbitol sind Viskositätsdaten aus der Literatur bekannt [AS 82], [NEE 99]. In Abbildung 6.39 sind diese Daten zusammengestellt. Aus den Selbstdiffusionskoeffizienten erhält man nach Gl. 2.2 für den Temperaturbereich oberhalb 380 K eine Aktivierungsenergie von 62,9 kJ/mol.

In dieser Darstellung hat es den Anschein, als ob es keine Entkopplung der Transportgrößen gibt. Auch aus den VFT – Anpassungen kann man keine diesbezüglichen Schlüsse ziehen.

In Abbildung 6.40 ist der Vergleich der Transportgrößen und der Korrelationszeiten aus dielektrischer Spektroskopie dargestellt. Es ist die Größe $D_t \cdot \eta \cdot T^{-1}$ gegen die inverse Temperatur sowie im Inset das Produkt $D_t \cdot \tau_{\text{DK}}$ aufgetragen. Im Gegensatz zu anderen niedermolekularen Glasbildnern wie Salol [CS 97], ortho – Terphenyl [FGS 92] oder auch Toluol [HS 95] ist in Sorbitol keine Entkopplung bis $1,23 \cdot T_G$ (~ 330 K) festzustellen. Aus den Daten in den Abbildungen 6.39 und 6.40 wurden die Moleküllradien wie in Kapitel 6.2.3 angegeben, berechnet. Es ergibt sich für Sorbitol ein Debyeradius (r_{DK}), berechnet aus dem Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten und der Korrelationszeit der dielektrischen Spektroskopie, von $0,70 \text{ \AA}$. Aus dem Vergleich der Transportgrößen Viskosität und Translationsdiffusion ergibt sich ein Stokesradius (r_t) von $1,08 \text{ \AA}$. Diese Radien stehen einem berechneten van – der – Waals – Radius von $3,36 \text{ \AA}$ gegenüber. Dieser spiegelt die Molekülgröße aber vermutlich realistischer wieder als die berechneten Größen r_t und r_{DK} .

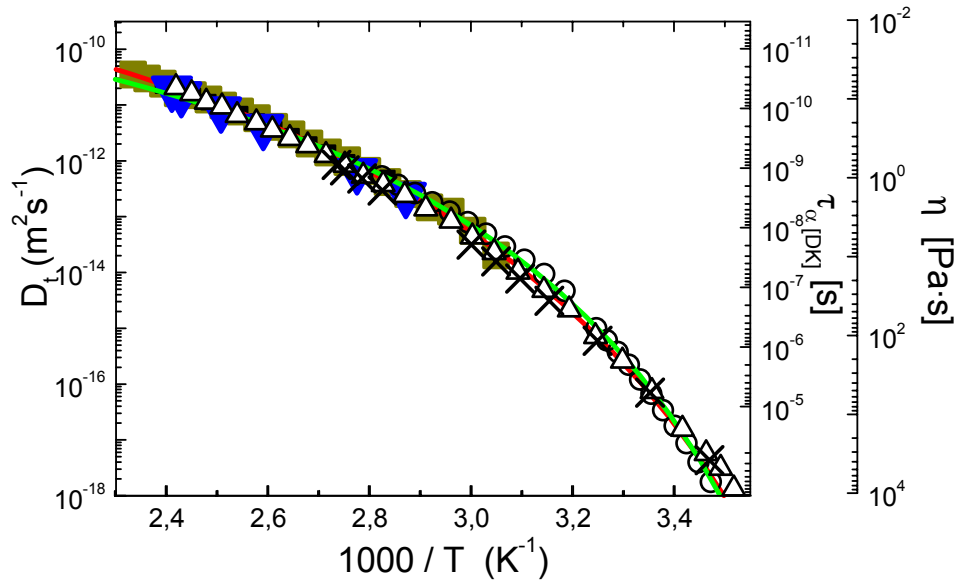


Abbildung 6.39 Selbstdiffusionskoeffizienten D_t von vollprotoniertem Sorbitol (■) und Sorbitol – OD₆ (▼). Die offenen Kreise (O) sind die Korrelationszeiten der strukturellen Relaxation aus der dielektrischen Spektroskopie [Wag 00] sowie deren VFT – Anpassung (—). Die rote Linie entspricht einer VFT – Anpassung der Diffusionsdaten mit den Parametern $D_{t,0}=5,85 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$; $B=-1511$ und $T_0=225 \text{ K}$. Die Viskositäten sind aus [ASS 82] (×) und [NEE 99] (△).

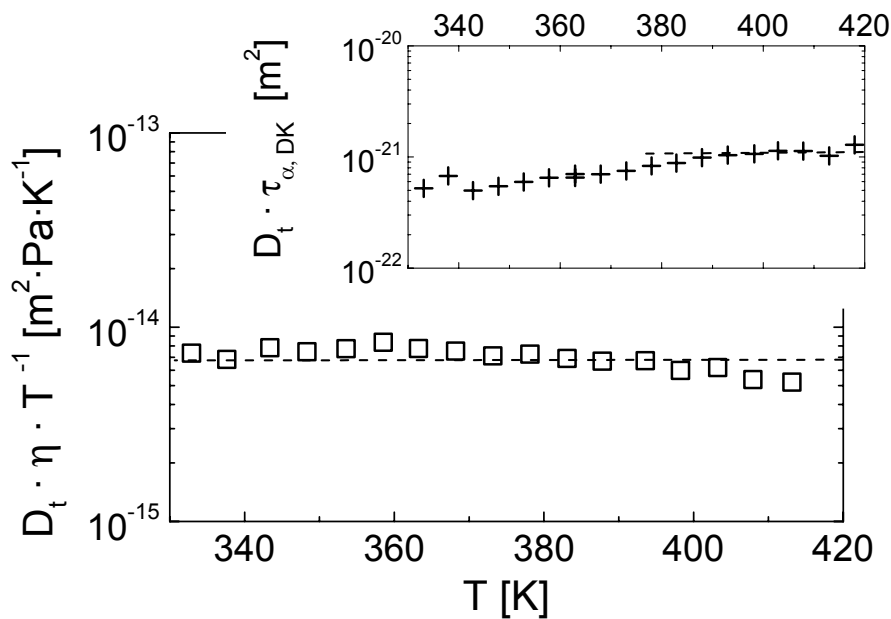


Abbildung 6.40 Das Produkt $D_t \cdot \eta \cdot T^{-1}$ gegen die Temperatur für Sorbitol. Es ist keine Entkoppelung der Transportgrößen zu erkennen.
Inset: Produkt $D_t \cdot \tau_{\text{DK}}$ gegen die Temperatur für Sorbitol.

Mit dem errechneten Wert von $0,70 \text{ \AA}$ aus dem Vergleich der Translationsdiffusion und den Korrelationszeiten der dielektrischen Spektroskopie wurden nach $\tau_c = 2r_H^2 / 9D_t$ die Korrelationszeiten aus den Diffusionsmessungen berechnet. Diese sind bereits in Abbildung 6.35 gezeigt.

6.5 Vergleichende Diskussion

6.5.1 Korrelationszeiten der α - Relaxation

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der untersuchten Polyalkohole miteinander verglichen werden.

Zunächst soll die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der α - Relaxation im Mittelpunkt stehen. Wie in Kapitel 2 gezeigt, wird mit der Fragilität m eine Quantifizierung bezüglich dieser Temperaturabhängigkeit gemacht. Eine der Fragen, die zu Beginn des Kapitels aufgeworfen wurden, war, ob sich die Fragilität in dieser homologen Reihe von Polyalkoholen sprunghaft ändert oder ob es einen kontinuierlichen Verlauf gibt. Um dies zu beantworten, ist in Abbildung 6.41 die Temperaturabhängigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Polyalkohole gezeigt. Zur besseren Übersicht ist die VFT – Parametrisierung der Korrelationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie dargestellt.

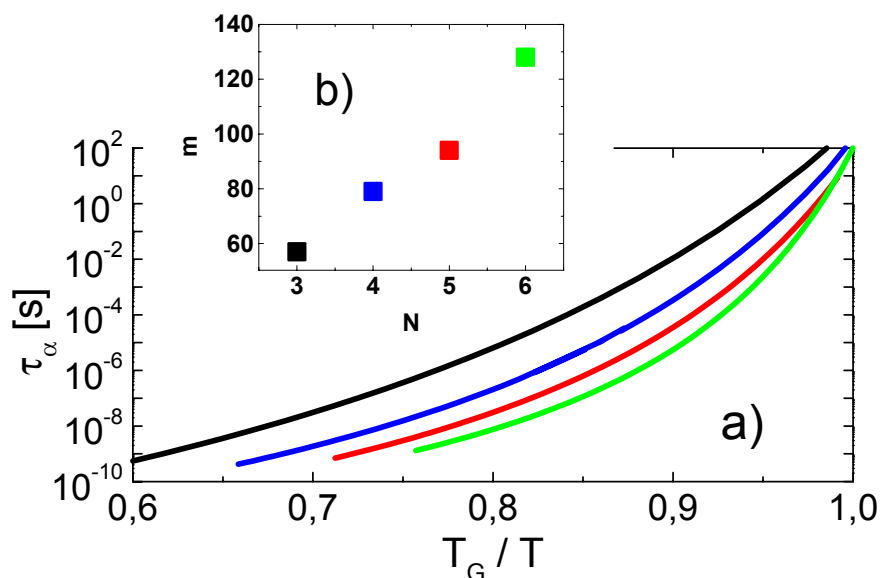


Abbildung 6.41 a) Vergleich der parametrisierten Daten der Korrelationszeiten der α - Relaxation für Glyzerin (—)[SLB 98], Threitol (—), Xylitol (—) und Sorbitol (—). Die dazugehörigen Parameter sind in Tabelle 6.1 eingetragen.

b) Der Inset zeigt die errechneten Fragilitäten m nach Gleichung 2.6 in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Polyalkohole.

Um die Daten vergleichen zu können, sind sie gegen die auf T_G normierte Temperatur aufgetragen, wobei T_G immer die Temperatur ist, bei der die Korrelationszeit ~ 100 s beträgt. Es ist deutlich die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der strukturellen Relaxation, welche sich durch den Fragilitätsparameter m quantifizieren lässt, zu erkennen (vergl. Kapitel 2 und Inset in Abbildung 6.41). In Tabelle 6.1 sind die VFT – Fitparameter für den α - Prozess gezeigt. Die Fragilität ist ein Maß für die

VFT –Parameter N	α - Prozess				
	$\ln(\tau_{DK,0})$	B	T_0	T_G	m
3	-33,4 ¹	2160 ¹	131 ¹	185	57
4	-32,0	1677	179	224	79
5	-31,3	1443	207	248	94
6	-29,5	1058	237	268	128

Tabelle 6.1 VFT – Parameter für die in Abbildung 6.41 a) gezeigten Polyalkohole.

¹ entnommen aus [SLB 98]

apparente Aktivierungsenergie bei T_G [BNA 93], [BA 94]. Je kleiner der Fragilitätsindex m , desto größer ist die scheinbare Energie für eine Reorientierung, desto weniger lokale Koordinationskonfigurationen können erreicht werden (vergl. Kapitel 2). Bringt man dies in Zusammenhang mit der Bindungsstärke der H – Brücken in den untersuchten Polyalkoholen, kann man vermuten, dass in Glycerin die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb dieser homologen Reihe vorliegen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Glycerin ein Netzwerk über $O \cdots H \cdots O$ – Brücken ausbildet [CJD 86]. Die Bindungsstärke und damit die Variation der Koordinationszahl z der Polyalkohole nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Die Fragilität von Sorbitol übersteigt die typischer Van – der – Waals Glasbildner wie Toluol [DHS 97] oder ortho – Terphenyl [BNA 93]. Die Fragilitäten von Xylitol und Threitol liegen zwischen den Werten von Sorbitol und Glycerin. Dies ist ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit. Es ist somit gelungen, innerhalb der homologen Reihe der untersuchten Polyalkohole eine Struktur – Eigenschaftsbeziehung bezüglich der Fragilität des α - Prozesses herzustellen.

Weiterhin ist es interessant, die Breitenparameter der zugrundegelegten Korrelationszeitenverteilungen der α - Relaxation aus den unterschiedlichen spektroskopischen Methoden miteinander zu vergleichen und in Abhängigkeit von der Kettenlänge N zu betrachten. Als Maß dieser Verteilungsbreite ist in Abbildung 6.42 das Produkt der beiden HN – Breitenparameter α_{HN} und β_{HN} gegen die Kettenlänge N der Polyalkohole bei $T \sim 1,03 \cdot T_G$ aufgetragen (siehe Inset). Mit fallender Temperatur nimmt die Breite des α - Peaks für alle untersuchten Substanzen im dielektrischen Verlustspektrum zu.

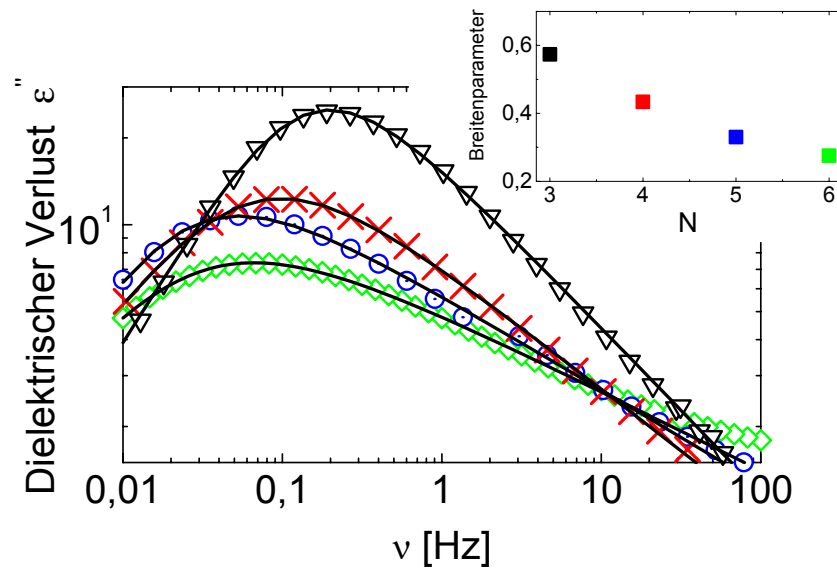


Abbildung 6.42 Anpassungen (—) des dielektrischen Verlustspektrums mit einer HN – Funktion. Im Inset ist die Abhängigkeit der Steigung an der Hochfrequenzflanke des α - Prozesses ($\alpha_{HN} \cdot \beta_{HN}$) von der Anzahl N der Strukturbausteine der Polyalkohole in der Nähe von T_G gezeigt. Die Temperaturen sind: $T=195$ K (Glyzerin, $N=3$, ∇), 230 K (Threitol, $N=4$, \times), 252 K (Xylitol, $N=5$, \odot) und 274 K (Sorbitol, $N=6$, \diamond). Die Temperaturen entsprechen $\sim 1,02 \cdot T_G$.

Die dielektrischen Verlustspektren von Glyzerin ($T=195$ K aus [SLB 98]) wurden hierfür ebenfalls mit einer HN – Verteilung ausgewertet, ebenso wie der Imaginärteil $\varepsilon''(\nu)$ der Sorbitoldaten ($T=274$ K aus [WR 98]). Mit zunehmender Anzahl der Strukturbausteine N verbreitert sich die zugrundegelegte Korrelationszeitenverteilung der strukturellen Relaxation. Der α - Peak in Glyzerin kann mit einer Cole – Davidson

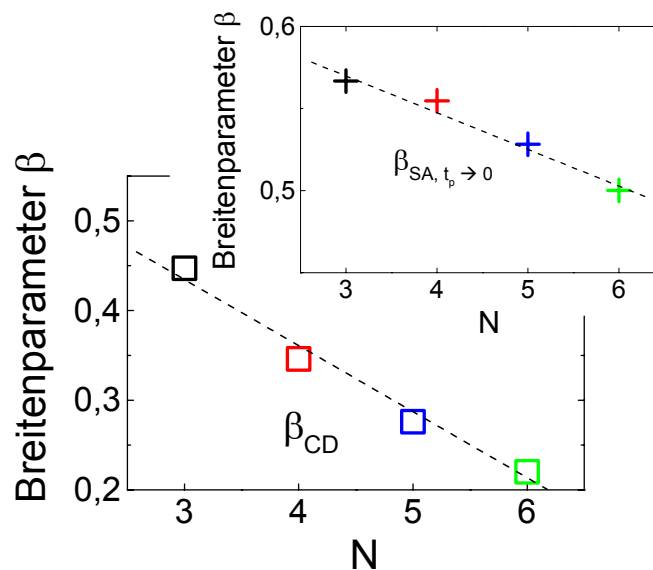


Abbildung 6.43 Abhängigkeit der Breitenparameter der Korrelationszeitenverteilung, wie sie aus den NMR Messungen erhalten werden, von der Kettenlänge N der Polyalkohole. β_{CD} wurde am $\langle T_1 \rangle$ - Minimum bestimmt, $\beta_{SA, t_p \rightarrow 0}$ bei einer mittleren Korrelationszeit von ~ 2 ms aus den Spin – Alignment Messungen.

Verteilung angepasst werden. Eine Cole – Davidson Anpassung der Verlustkurven der anderen in dieser Arbeit untersuchten Glasbildner führt dagegen zu einer schlechteren Datenparametrisierung im Vergleich zu der hier verwendeten HN – Anpassung. Das Produkt $\alpha_{HN} \cdot \beta_{HN}$, welches nach Kapitel 4 die Steigung der Hochfrequenzflanke im dielektrischen Verlustspektrum angibt, ist von der Anzahl der Strukturbausteine abhängig. Man erkennt in Abb. 6.42 deutlich, dass mit zunehmender Anzahl der OH – Gruppen die Steigung flacher wird, das heißt die Korrelationszeitenverteilungen werden breiter.

Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der ^2H – NMR – Spektroskopie. In Abbildung 6.43 sind die Verteilungsparameter β_{CD} und der Streckungsparameter β_{SA} aus den Spin – Alignment $F^{SIN}(t_p \rightarrow 0, t_m)$ Messungen der OH(D) – deuterierten Polyalkohole gezeigt. Auch hier ist ersichtlich, dass die zugrunde gelegte Korrelationszeitenverteilung mit zunehmender Kettenlänge breiter wird.

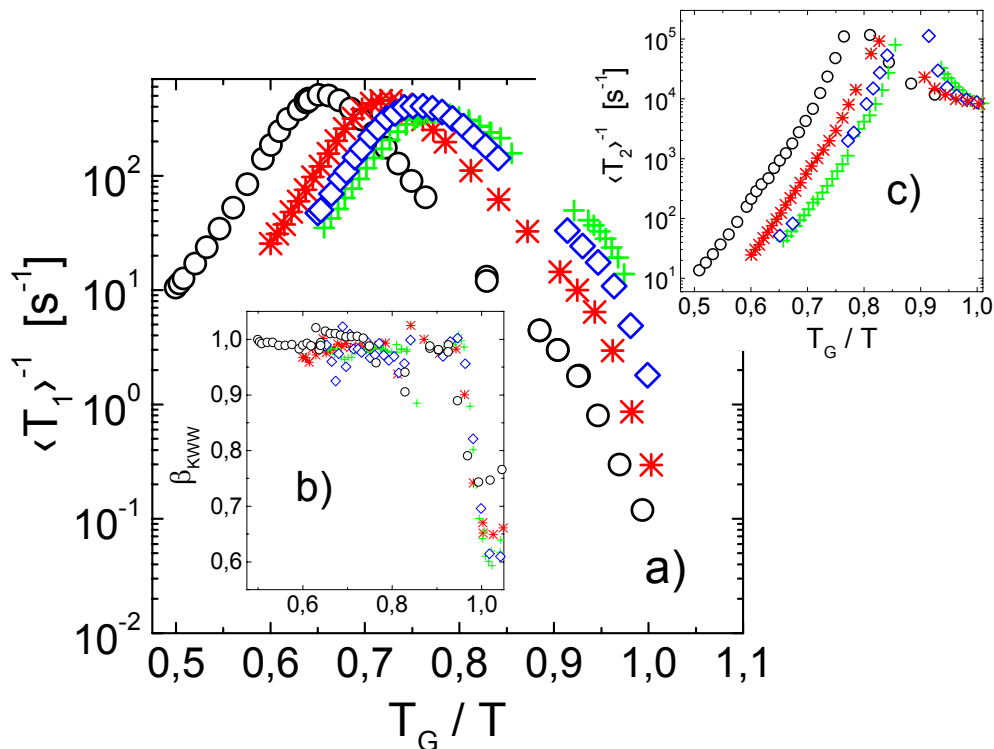


Abbildung 6.44 **a)** Temperaturabhängiger Verlauf der mittleren, inversen Spin – Gitter – Relaxationszeiten $1/\langle T_1 \rangle$ für die vier OH – deuterierten Polyalkohole Glycerin (O), Threitol (*), Xylitol (◇) und Sorbitol (+) oberhalb T_G .

b) Der Inset zeigt den Verlauf des β_{KWW} Parameters, welcher ein Maß für die Breite der Relaxationszeitenverteilung darstellt. Je kleiner dieser Wert bei T_G , desto breiter ist die zugrundeliegende Verteilung.

c) Temperaturabhängiger Verlauf der mittleren, inversen Spin – Spin – Relaxationszeiten $1/\langle T_2 \rangle$ für die vier OH – deuterierten Polyalkohole Glycerin (O), Threitol (*), Xylitol (◇) und Sorbitol (+) oberhalb T_G .

Weiterhin wird die kontinuierliche Zunahme der Fragilität und eine breiter werdende Korrelationszeitenverteilung durch den Vergleich der Spin – Gitter – Relaxationszeiten gezeigt. Das $\langle T_1 \rangle^{-1}$ – Maximum wird jeweils bei relativ unterschiedlichen Temperaturen erreicht. Dies sind genau die Temperaturen, bei denen der Energietransfer des Spinsystems mit der Umgebung maximal ist. Dies ist dann der Fall, wenn die inverse Messfrequenz und die Zeit für die Reorientierung der Moleküle gleich ist.

6.5.2 ^2H – NMR – Spektren

Um die Korrelationszeiten aus den Spin – Gitter – Relaxationszeiten zu ermitteln, ist es erforderlich, die Quadrupolkopplungskonstante (e^2Qq/h , vergl. Kapitel 3.3, Gl. 3.29) des starren Festkörperspektrums der jeweiligen Substanz zu kennen (vergl. Kapitel 3.3, Gl. 3.28a). Es ist unterhalb des „ T_2 – Messlochs“ möglich, Festkörperspektren aufzunehmen. Diese können bewegungsverschmälert sein, das heißt es kommt zum Teil zu einer Mittelung der Kopplungskonstanten. Dies ist dann der Fall, wenn molekulare Dynamik im Zeitbereich der inversen Kopplungskonstante stattfindet.

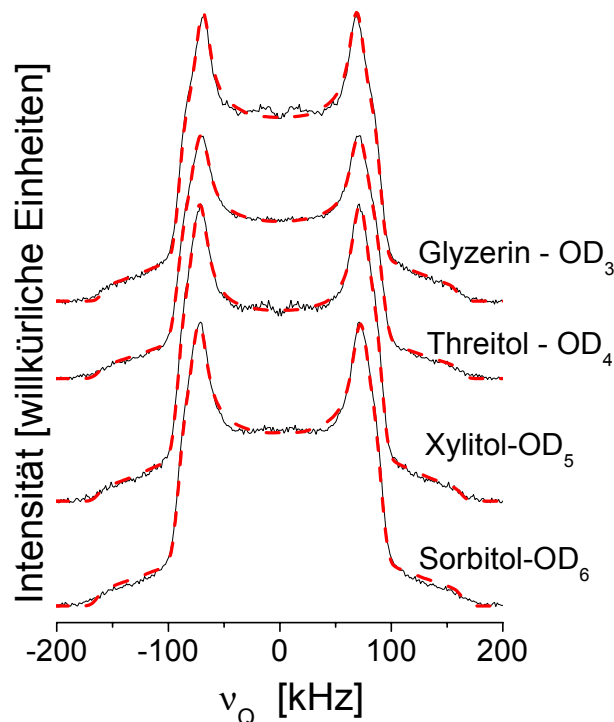


Abbildung 6.45 Experimentelle Solid – Echo Spektren (—) der OH – deuterten Polyalkohole bei $T=89$ K. Der Echoabstand betrug $40 \mu\text{s}$. Die gestrichelten Linien (---) entsprechen einer Anpassung der Spektren mit einem Least-square Fit.

det, also in der Größenordnung von etwa $1 - 100 \mu\text{s}$. So führen z.B. 180° Sprungbewegungen von Phenylringen in aromatischen Systemen oder 120° Sprüngen von Methylgruppen [SRS 94] zu charakteristischen, bewegungsverschmälerten Festkörperspektren.

spektren. Deswegen müssen Spektren bei sehr tiefen Temperaturen gemessen werden um die Bewegungen, die einen Einfluss auf das Festkörperspektrum von Deuteronen haben, ausschließen zu können. Es wurde aus diesem Grund für alle in dieser Arbeit mit der ^2H – NMR untersuchten Substanzen Solid – Echo – Spektren bei 89 K aufgenommen. Es ist aber immer noch möglich, dass relevante Bewegungen auf der Zeitskala der 1D – NMR – Spektren bei dieser Temperatur vorhanden sind [BDH 01]. Der Einfluss der Bewegungsverschmälerung auf die Kopplungskonstanten in diesem Temperaturbereich ist allerdings sehr klein, er kann auf ~ 3 Prozent abgeschätzt werden. In Abbildung 6.45 sind die Festkörperspektren für die vier Polyalkohole zum Vergleich gezeigt.

Die experimentellen Spektren wurden mit Hilfe eines Least – Square – Fits angepasst. Daraus ergaben sich der Asymmetrieparameter η , die Quadrupolkopplungskonstante e^2Qq/h (vergl. Gl. 3.8) und die Dipolverbreiterung. Diese sind in Abbildung 6.46 in Abhängigkeit von der Anzahl N der OH – Gruppen in den Polyalkoholen gezeigt.

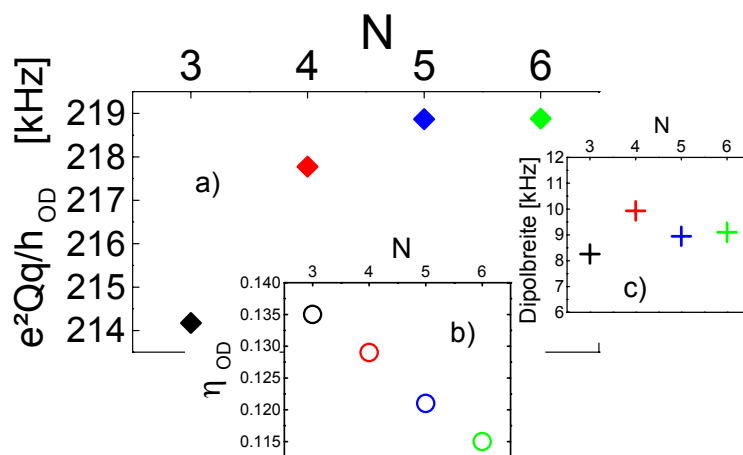


Abbildung 6.46 a) Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von der Kettenlänge der Polyalkohole. Hieraus lassen sich die OH – O – Bindungsabstände bestimmen [EYS 87].
 b) Abhängigkeit des Asymmetrieparameters η_{OD} von der Kettenlänge der Polyalkohole.
 c) Dipolverbreiterung der Spektren der Polyalkohole.

Auffällig bei den Spektren ist, dass die Dipolverbreiterung die sich aus den Fits ergeben, größere Werte liefert, als es allein durch die T_2 – Relaxation im glasigen Zustand erwartet wird. Die Spin – Spin – Relaxationszeit liegt für alle Polyalkohole bei etwa 0,3 ms ($T \leq 0,75 \cdot T_G$, vergl. auch Kapitel 7). Dies würde einer dipolaren Verbreiterung der Spektren von $\sim 0,5$ kHz entsprechen. Aus den Fits erhält man eine Dipolbreite der Spektren von etwa 9 kHz. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt liegt in der Annahme einer kontinuierlichen Verteilung von Quadrupolkopplungskonstanten der Deuterium tragenden OH – Gruppen im glasigen Zustand der Polyalkohole [EYS 87]. In [EYS 87] werden für Rhyolitgläser Verteilungen von OH...O – Bindungsabständen,

wie sie aus Infrarotspektren erhalten werden [SAR 87], in eine Verteilung von Quadrupolkopplungskonstanten umgerechnet. Die Art der Verteilung wird nicht näher erläutert. Die Halbwertsbreite dieser Verteilung ist etwa 60 – 70 kHz. Damit ließen sich die gemessenen ^2H – Spektren sehr gut berechnen. Dies könnte auch eine Möglichkeit sein, die verbreiterten Spektren in den Polyalkoholen zu erklären.

N	e^2Qq/h [kHz]	Dipolbreite [kHz]	η
3	214,1	8,3	0,135
4	217,7	9,9	0,129
5	218,8	8,9	0,121
6	218,8	9,1	0,115

Tabelle 6.2 Relevante Fitparameter der Spektren aus Abbildung 6.45.

In der Vergangenheit gab es eine Reihe von Studien, die die Abhängigkeit der Stärke der quadrupolaren Kopplung des Deuteriums von der Bindungslänge der $\text{O}\cdots\text{H}(\text{D})$ Bindung hatten [Chi 64], [BH 66], [SC 69], [LKP 79], [EYS 87]. Aus diesen Untersuchungen wurden empirische Beziehungen für die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von der dritten Potenz des Bindungsabstandes (d_{OD}) angegeben, z.B. e^2Qq/h (kHz) = $442,7$ (kHz) – 4882 (kHz·Å³) · d_{OD}^{-3} (Å⁻³) [PS 78] oder e^2Qq/h (kHz) = $311,0$ (kHz) – $223,8$ (kHz·Å³) · $(R_{\text{OD}}-1,433)^{-3}$ (Å⁻³) [SC 69]. Je größer die Kopplungskonstante, desto länger ist die Wasserstoffbrückenbindung. Danach variiert der mittlere OH – Bindungsabstand in den H – Brücken im Falle der Polyalkohole im glasigen Zustand von 275 pm bei Glycerin über 278 pm bei Threitol bis 280 pm bei Xylitol und Sorbitol. Hierbei ist allerdings keine Verteilung von Kopplungskonstanten berücksichtigt. Die unterschiedlichen Längen der H – Brücken könnte auch den linearen Zusammenhang des Asymmetrieparameters η von der Kettenlänge erklären. Je kleiner der Bindungsabstand, desto mehr wird die Ladungsverteilung innerhalb der Bindung verzerrt. Dies führt zu einem Ansteigen von η mit abnehmender Anzahl der OH – Gruppen (vergl. Abbildung 6.46 b). Allerdings sind die experimentell bestimmten Bindungslängen nur grobe Abschätzungen. Da die Längen in Sorbitol und Xylitol nach dieser Berechnung gleich sind, sollte auch der Asymmetrieparameter gleich sein. Dies ist nicht der Fall, das heißt, dass noch andere Einflüsse auf η eine Rolle spielen. Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens ist im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden.

Aus den Untersuchungen von Spektren oberhalb T_G können Informationen über die elementare Bewegungsgeometrie des α - Prozesses erhalten werden [Vog 00]. Unterhalb von T_G , wo in vielen Glasbildnern Sekundärrelaxationen für die molekulare Dynamik bestimmend sind, konnte ein wesentlicher Einfluss auf die 1D – Festkörperspektren bereits nachgewiesen werden [VR 00]. Durch Random – Walk – Simulationen wurde der Einfluss von Kleinwinkelsprüngen bzw. eingeschränkter Reorientierungen auf die Linienform der 1D – Spektren im Bereich der inversen Kopplungs-

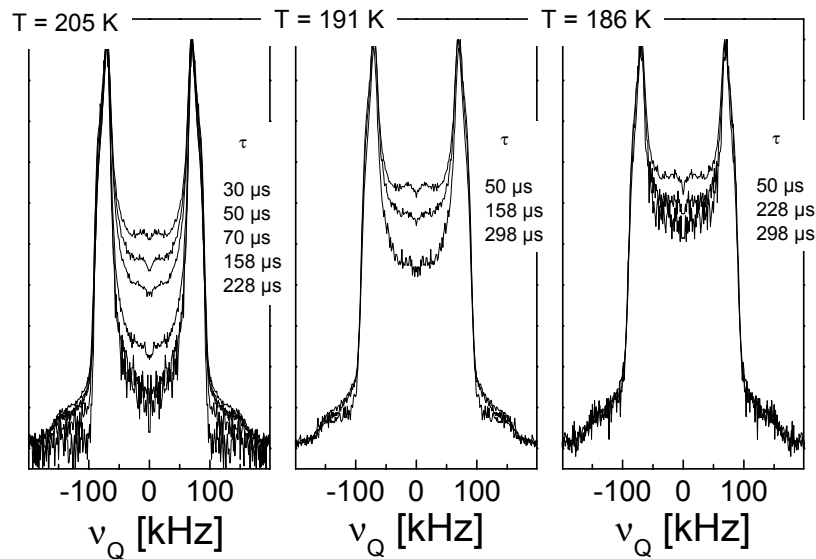


Abbildung 6.47 Vom Solid – Echo – Pulsabstand τ_1 abhängige Spektren oberhalb T_G in Glycerin – OD_3 . Die mittlere Korrelationszeit τ_α (vergl. Abb. 6.3) bei den angegebenen Temperaturen beträgt ~ 8 ms ($T=205$ K), ~ 4 s ($T=191$ K) und ~ 100 s ($T=186$ K).

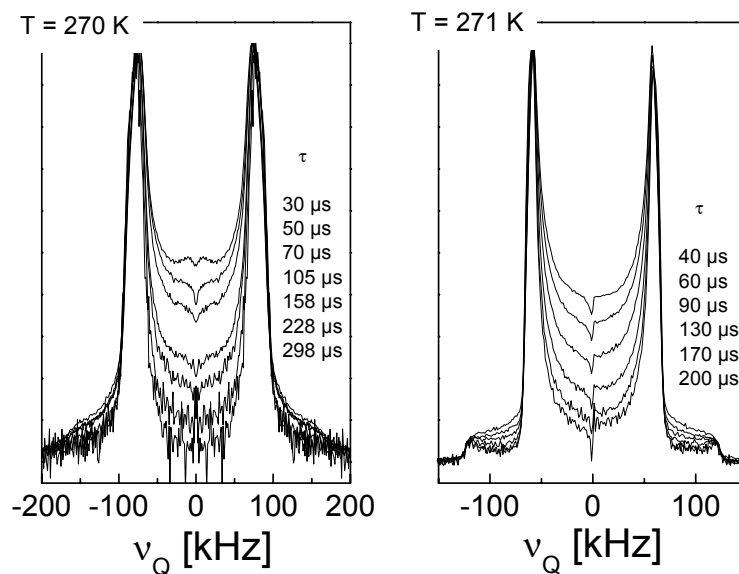


Abbildung 6.48 Vom Solid – Echo – Pulsabstand τ_1 abhängige Spektren oberhalb T_G in Sorbitol – OD_6 (links) und Sorbitol – CD_4 . Die mittlere Korrelationszeit τ_α (vergl. Abb. 6.35) bei der angegebenen Temperatur beträgt ~ 5 s ($T=270$ K).

konstante und schneller gezeigt [VR 00₂], [VR 01]. Neben dem zeitlichen Aspekt wirkt der Echoabstand τ_1 der Solid – Echo – Pulsfolge wie ein geometrischer Filter. Bei großem Pulsabstand haben bereits kleine Änderungen der molekularen Orientierung Auswirkungen auf die Linienform der 1D – Spektren. Es kommt zu einem Einbruch der Intensität in der Mitte des Spektrums, falls Kleinwinkelsprünge den dominierenden Anteil an der Sprunggeometrie haben.

An dieser Stelle soll zunächst dieser Einfluss auf die Spektren oberhalb T_G betrachtet werden. Da aus stimulierten Echomessungen bekannt ist, dass es sich bei der strukturellen Relaxation um eine schrittweise Reorientierung handelt, sollte dies in den 1D – Spektren zu langen Pulsabständen erkennbar sein [VR 01]. In Abbildung 6.47 und 6.48 sind Festkörperechospektren für Glycerin – OD₃ und beide deuterierte Sorbitol-derivate bei verschiedenen Temperaturen und Pulsabständen dargestellt.

Allerdings konnten aus technischen Gründen keine Spektren zu Pulsabständen $< 30 \mu\text{s}$ aufgenommen werden. Bei kurzen Pulsabständen findet man ein nahezu statisches Festkörperspektrum. Mit längerem Pulsabstand ändert sich die Linienform. Dies ist in allen hier dargestellten 1D – Spektren zu beobachten.

In Glycerin – OD₃ ist bei T_G ($\sim 185 \text{ K}$) noch ein Einfluss einer kleinwinkeligen Sprungbewegung zu erkennen. Das Spektrum mit einem Pulsabstand von $298 \mu\text{s}$ hat in der Mitte deutlich weniger Intensität als das Spektrum mit $\tau_1=50 \mu\text{s}$. Dies deutet auf einen Anteil von Molekülen hin, die im Zeitfenster der 1D – Spektren eine Kleinwinkelbewegung ausführen. Ob dies der Elementarsprung des α - Prozesses ist oder ein Einfluss eines möglichen langsamen β - Prozesses, ist hier nicht zu klären. In Sorbitol ist der Einfluss der variierten Pulsabstände auf die Linienform der Spektren in

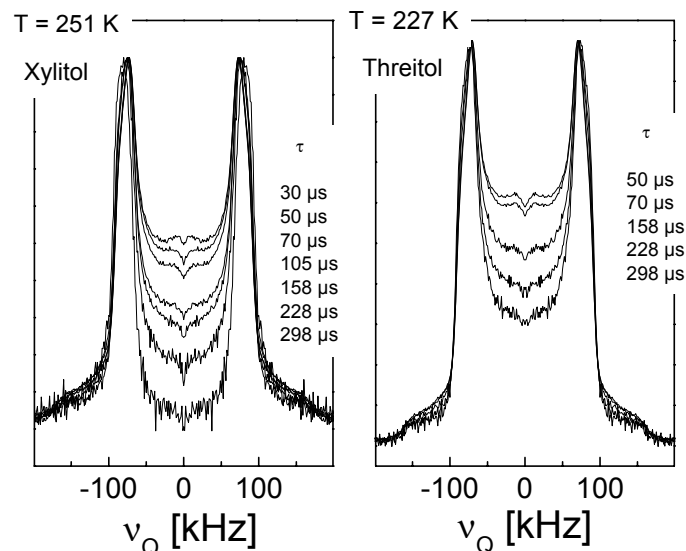


Abbildung 6.49 Vom Solid – Echo Pulsabstand τ_1 abhängige Spektren oberhalb T_G in Xylitol – OD₅ (links) und Threitol – OD₄. Die mittleren Korrelationszeiten (vergl. Abb. 6.13 und 6.26) bei den angegebenen Temperaturen betragen $\sim 20 \text{ s}$ (Threitol, $T=227 \text{ K}$) und $\sim 5 \text{ s}$ (Xylitol, $T=251 \text{ K}$).

der Nähe von T_G (~ 268 K) deutlich ausgeprägt. Welchen Ursprung dieser Effekt hat, ist hier nicht zu klären. Es können aus der Untersuchung der Spektren an dieser Stelle keine Informationen über den elementaren Sprungprozess der strukturellen Relaxation in Sorbitol und Glycerin gewonnen werden.

Für Threitol und Xylitol sind die vom Solid – Echo – Pulsabstand abhängigen Spektren knapp oberhalb T_G in Abbildung 6.49 dargestellt. Auch hier kann keine relevante Information für den elementaren Sprungprozess der α - Relaxation gewonnen werden.

6.5.3 Sprunggeometrie

Die Resultate der Stimulierten Echomessungen werden in diesem Kapitel im Zusammenhang vergleichend dargestellt und diskutiert.

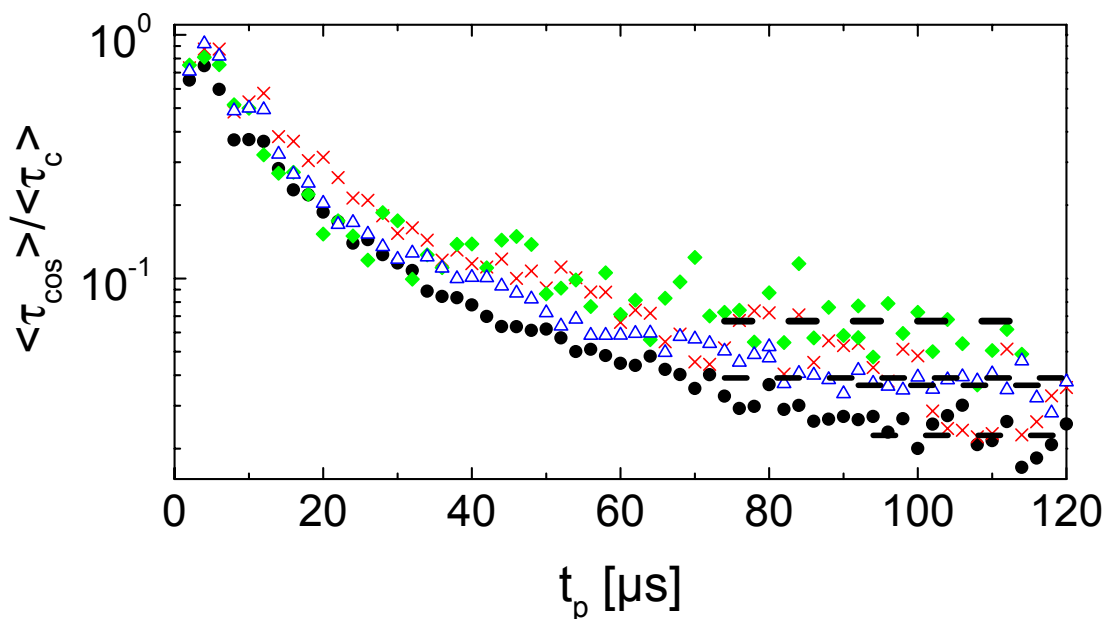


Abbildung 6.50 Zerfall der Sprungwinkelrotationskorrelationsfunktionen für Sorbitol – OD₆ (◆), Xylitol – OD₅ (×), Threitol – OD₃ (△) und Glycerin – OD₃ (●). Die gestrichelten Linien entsprechen dem berechneten Sinusquadrat der Sprungwinkel nach dem Anderson – Modell.

In Abbildung 6.50 ist die $\langle \tau(t_p) \rangle$ - Abhängigkeit für die vier Polyalkohole gezeigt. Messungen an Glycerin – D₅ bei $T = 203,6$ K wurden durch eine isotrope Reorientierung von 98 Prozent 2° - und 2 Prozent 30° - Sprüngen [BH 98] interpretiert. Ohne eine weitere Auswertung erkennt man in Abbildung 6.50, dass diese angenommene bimodale Verteilung von Sprungwinkeln mit zunehmender Kettenlänge der Polyalkohole sich ändern muss, da der Plateauwert für lange t_p größer wird. Die gestrichelten

Linien stellen dabei die Abschätzungen des mittleren Sprungwinkels dar, wie sie aus dem Modell nach Anderson [And 72], [Hin 98], [BH 98], [BDH 01] gemacht wurden. Dabei ist die Zerfallszeit der stimulierten Echokurven $\langle \tau_{\text{COS}} \rangle \sim \sin^2(\varphi)$ (vergl. Gl. 6.4). Aus der Darstellung 6.50 kann daraus der Endwert bestimmt werden, falls ein konstantes Plateau zu langen t_p erreicht wird. Da dies nicht eindeutig der Fall ist, wie in Abb. 6.50 zu erkennen ist, kann eine solche Abschätzung nur als grobes Maß dienen. Es kann vermutet werden, dass mit zunehmender Kettenlänge der Sprungwinkel zunimmt. Insbesondere die Xylitol und Sorbitoldaten sind zu langen t_p stark fehlerbehaftet, was die Auswertung erschwert. In Tabelle 6.3 sind die so abgeschätzten Werte der mittleren Sprungwinkel und ihre Anteile aufgelistet. Die Winkel $\varphi_1 = 2^\circ$ und $\varphi_2 = 30^\circ$ wurden entsprechend den Ergebnissen bei Glycerin [BH 98] festgehalten.

N	Anteil	φ_1	Anteil	φ_2	$\langle \varphi \rangle$
3	94 %	2°	6 %	30°	$3,7^\circ$
4	92 %	2°	8 %	30°	$4,2^\circ$
5	90 %	2°	10 %	30°	$4,8^\circ$
6	82 %	2°	18 %	30°	$7,0^\circ$

Tabelle 6.3 Abschätzte Sprungwinkelanteile und mittlerer Sprungwinkel für die vier in dieser Arbeit untersuchten Polyalkohole.

Die stimulierten Echo – Messungen der sauerstoffdeutierten Derivate der Polyalkohole haben gezeigt, dass mit dem Modell eines isotropen Sprungprozesses um kleine, endliche Rotationsschritte (vergl. Kapitel 6.1) der Zerfall der t_p – abhängigen Messkurven beschrieben werden kann. Der Einfluss eines sekundären Prozesses, wie er in allen untersuchten Polyalkoholen auftritt, ist grundsätzlich nicht auszuschließen. In Sorbitol und Xylitol hat dieser β - Prozess vermutlich einen sehr starken Einfluss auf den Zerfall der stimulierten Echokurven, da er in diesen Substanzen schon oberhalb T_G stark ausgeprägt ist. Eine einfache Beschreibung der stimulierten Echodaten ist aus diesem Grund nicht möglich. Die Abschätzungen zeigen, dass die mittleren Sprungwinkel mit zunehmender Kettenlänge und Größe der Moleküle zunehmen.

6.5.4 Translationsdiffusion

An dieser Stelle werden nur die Produkte $D_t \cdot \eta \cdot T^{-1}$ und $D_t \cdot \tau_{DK}$ zum Vergleich gezeigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.51 zusammengefasst dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in diesem Vergleich im betrachteten Temperaturbereich keine Entkopplung der verschiedenen Transportgrößen bei den Polyalkoholen stattfindet. Zusätzlich ist das Produkt $D_t \cdot \eta \cdot T^{-1}$ für den Glasbildner Propylenkarbonat gezeigt [QSS 00]. Für die-

sen Glasbildner ist eine Entkopplung zu erkennen. Leider lagen keine Viskositätsmessungen für Threitol und Xylitol vor, um einen Vergleich mit den Diffusionsmessungen durchzuführen. In [Cha 97] wird gefunden, dass der Vergleich der Translationsdiffusion mit der dielektrischen Relaxation für Glyzerin eine Gültigkeit der Stokes – Einstein – Debye Beziehung bis $\sim 1,3 \cdot T_G$ zeigt, das heißt es findet keine Entkopplung im untersuchten Temperaturbereich für Glyzerin statt. Dies wird auch für die anderen Polyalkohole in dieser Arbeit gefunden; ebenso für andere Glasbildner wie Salol oder PDE [CS 97]. Eine Entkopplung der Korrelationszeit aus der dielektrischen Spektroskopie und der Selbstdiffusion ist in ortho – Terphenyl und Toluol [HS 96] zu finden. Neuere Resultate für Propylenkarbonat und 2 – MTHF (vergl. Anhang A und B dieser Arbeit) zeigen ebenfalls für diese dynamischen Größen eine Entkopplung.

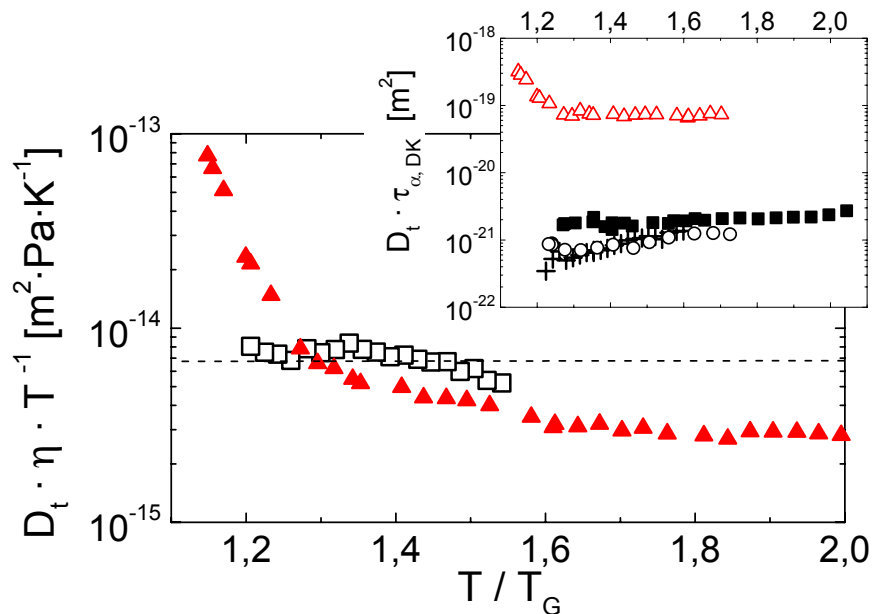


Abbildung 6.51 Produkt $D_t \cdot \eta \cdot T^{-1}$ für Sorbitol (\square) und Propylenkarbonat (\blacktriangle) als Vergleich der Transportgrößen Diffusion und Viskosität. Im Inset ist der Vergleich mit Korrelationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie gezeigt. Die Symbole bedeuten: ($+$) Sorbitol, (\circ) Xylitol, (\blacksquare) Threitol und (\triangle) Propylenkarbonat.

Der Vergleich der Translationsdiffusion mit der Viskosität zeigt allerdings eine Entkopplung für alle in [CS 97] präsentierten Glasbildner mit Ausnahme von Glyzerin. Eine Entkopplung wird auch für Sorbitol in dieser Arbeit im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet. Für die beiden anderen Polyalkohole ist aufgrund dieser Ergebnisse ebenfalls keine Entkopplung für den untersuchten Temperaturbereich zu erwarten. Das Phänomen der Entkopplung scheint in dieser homologen Reihe der Polyalkohole bei $T \geq 1,2 \cdot T_G$ nicht aufzutreten.

In Tabelle 6.4 sind die abgeschätzten hydrodynamischen Radien, wie sie aus den Vergleichen berechnet wurden, zusammengestellt. Die Diskrepanz der Werte ist zum einen auf die Wahl der Randbedingung (in diesem Fall die *no slip boundary condition*, vergl. Kapitel 3) zurückzuführen. Auf der anderen Seite werden die Moleküle länger, was zu einer Abweichung von der idealen Kugelgestalt zur Folge hat. Allerdings wird mit zunehmenden N auch die innere Flexibilität, das heißt Rotationen um C-O – oder C-C Einfachbindungen größer. Eine Kugelgestalt ist im Debye Modell der isotropen Rotationsdiffusion aber explizit vorausgesetzt. Daraus können sich unter anderem die gezeigten Abweichungen ergeben. Diese Abweichungen werden größer mit zunehmendem N. Mit den jeweiligen Radien r_{DK} aus dem Vergleich der Translationsdiffusion mit den Korrelationszeiten der dielektrischen Spektroskopie wurden die Kor-

N	T_G	r_{vdw} [Å]	r_t [Å]	r_{DK} [Å]	r_{NMR} [Å]
3	185	2,73 ⁴	1,6 ⁴	0,8 ⁴	0,96 ⁵
4	224	2,97	-	0,94	-
5	248	3,18	-	0,67	-
6	268	3,36	1,08	0,70	1,19 (1,34)

Tabelle 6.4 Van – der – Waals Radien nach [Edw 70] sowie hydrodynamische Radien aus dem Vergleich der Transportgrößen und der dielektrischen Spektroskopie.

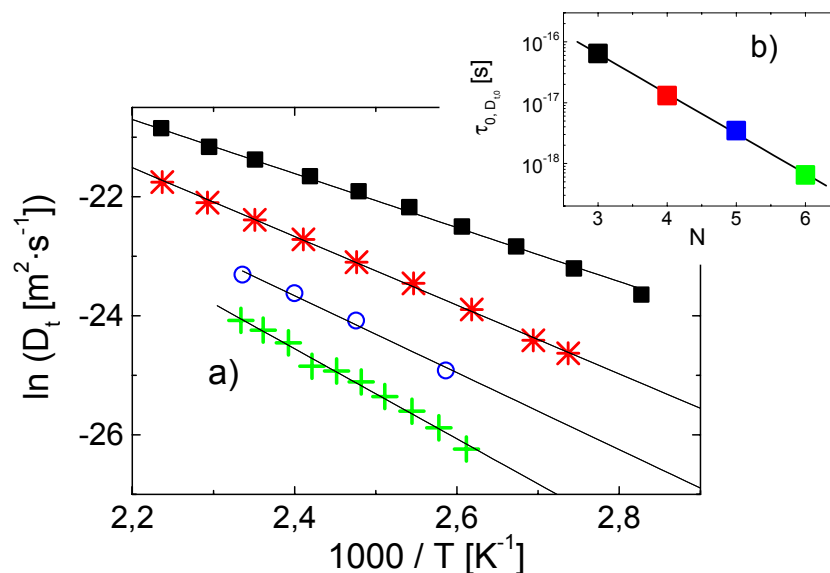


Abbildung 6.52 a) Selbstdiffusionskoeffizienten oberhalb T_m von Glyzerin (■), Threitol (*), Xylitol (○) und Sorbitol (+). b) Häufigkeitsfaktoren $D_{t,0}$ umgerechnet in $\tau_{0,Dt,0}$ mit den hydrodynamischen Radien r_{DK} aus Tabelle 6.4

⁴ Werte aus [Cha 97]

⁵ Wert aus [Sch 91]

relationszeiten aus den Selbstdiffusionskoeffizienten berechnet.

Unter Annahme thermisch aktivierter Prozesse erhält man aus den Diffusionsmessungen Aktivierungsenergien für die flüssige Phase oberhalb des Schmelzpunktes (vergl. Abb. 6.52).

Die Diffusionsdaten können mit Hilfe von Gleichung 2.2 parametrisiert werden, es ergeben sich dadurch die in Tabelle 6.5 gezeigten Aktivierungsenergien für die Polyalkohole:

N	$D_{t,0}$ [m^2/s]	$\tau_{0, Dt}$ [s]	E_A [kJ/mol]	E_A / N [kJ/OH - Gruppe]
3	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$6,43 \cdot 10^{-17}$	37,7	12,57
4	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-17}$	45,8	11,45
5	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-18}$	53,7	10,75
6	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$6,47 \cdot 10^{-19}$	62,7	10,45

Tabelle 6.5 Häufigkeitsfaktoren und Aktivierungsenergien E_A der Polyalkohole

$D_{t,0}$ wurden mit Hilfe von $\tau_{0, Dt} = 2r_H^2 / 9D_{t,0}$ umgerechnet. In Kapitel 7 werden diese mit den Häufigkeitsfaktoren der JG - β - Relaxation verglichen.

Die Aktivierungsenergien sind plausibel unter der Annahme, dass für eine translative Bewegung eines Moleküls alle Wasserstoffbrücken gebrochen werden müssen. Die Zahl der Wasserstoffbrücken pro Molekül nimmt mit zunehmender Anzahl der OH – Gruppen in den Substanzen zu. Eine Abschätzung der Bindungsstärke pro OH – Gruppe lässt weiterhin vermuten, dass diese ebenfalls mit zunehmendem N zunimmt. Dies wurde schon in der Diskussion der Festkörperspektren vermutet.

6.6 Fazit

Die dargestellten Ergebnisse für den Bereich der strukturellen Relaxation oberhalb T_G können wie folgt zusammengefasst werden:

Mit zunehmender Anzahl der Strukturbausteine

- nimmt die Aktivierungsenergie pro Wasserstoffbrücke kontinuierlich ab
- nimmt die Fragilität m als Ausdruck der apparenten Aktivierungsenergie am Glasübergangspunkt kontinuierlich zu
- nehmen die mittleren Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen kontinuierlich zu
- nehmen die Breiten der zugrundegelegten Korrelationszeitenverteilungen kontinuierlich zu.

Für alle in dieser Arbeit untersuchten Polyalkohole wurde keine Entkopplung der Translationsdiffusion von der Viskosität bis $\sim 1.2 \cdot T_G$ gefunden.

Über die Zunahme des mittleren Sprungwinkels können keine eindeutigen Aussagen gemacht werden, da in Xylitol und Sorbitol bereits oberhalb T_G der langsame JG - β - Prozess einen starken Einfluss auf die Reorientierungsdynamik hat. Der elementare Sprungprozess der α - Relaxation konnte auch für die beiden anderen Polyalkohole nicht klar definiert werden, da auch hier Einflüsse einer Sekundärrelaxation oberhalb T_G vorhanden sind. Allerdings ist eine Zunahme des mittleren Sprungwinkels plausibel, da die Bindungsenergien mit zunehmender Kettenlänge abnehmen und es dadurch es zu einer größeren Fluktuationsamplitude kommen könnte.

7 ***Sekundärrelaxation***

In Kapitel 6 wurden die Zusammenhänge zwischen den dynamischen Eigenschaften der strukturellen Relaxation und der chemischen Struktur der untersuchten Polyalkohole untersucht. Die Fragilität als Ausdruck der scheinbaren Aktivierungsenergie bei T_G zeigt eine kontinuierliche Zunahme mit zunehmender Kettenlänge. Die Untersuchung der Sprunggeometrie hat gezeigt, dass keine einfache Aussage über die Sprungamplitude möglich ist, da man oberhalb T_G experimentell nicht unterscheiden kann, von welchen Beiträgen der Zerfall der stimulierten Echokurven bestimmt wird. Da in allen untersuchten Polyalkoholen eine Sekundärrelaxation auftritt, sei es als Excess – Wing oder als ausgeprägter Peak im dielektrischen Verlustspektrum, stehen diese Phänomene im Mittelpunkt des folgenden Kapitels. Es soll experimentell herausgearbeitet werden, wie die Dynamik der Sekundärrelaxation unterhalb T_G zu beschreiben ist. Mit einem einfachen Sprungmodell wird gezeigt, wie es möglich ist, aus dielektrischen Spektren Sprunggeometrien abzuschätzen [DPS 01]. Diese Ergebnisse werden mit Resultaten aus ^2H – NMR – Messungen verglichen. Insbesondere soll die Dynamik der Wasserstoffbrücken in den Polyalkoholen beschrieben und ihr Zusammenhang mit dem langsamen Johari – Goldstein – β - Prozess beleuchtet werden. Im folgenden werden, wie in Kapitel 6, die Ergebnisse der Messungen der einzelnen Glasbildner gezeigt. Es wird ein einfaches Sprungmodell zur Interpretation der dielektrischen Verlustspektren beschrieben und anschließend in einer vergleichenden Diskussion versucht, den Ursprung der Sekundärrelaxation in den Polyalkoholen zu bestimmen.

7.1 *Glyzerin*

Glyzerin wurde in der Vergangenheit als Typ A – Glasbildner klassifiziert [KBB 99], da er keinen Peak im Hochfrequenzanteil des dielektrischen Verlustspektrums zeigt sondern einen sogenannten Excess – Wing (vergl. Abb. 6.1).

Unklar ist der Zusammenhang des JG – Prozesses mit dem Excess – Wing. Dielektrische Untersuchungen an Glyzerin können so interpretiert werden, als sei der Excess – Wing der Hochfrequenzausläufer eines JG – Prozesses [SBL 00], [NLL 01]. Auf der anderen Seite gibt es auch andere Interpretationen des Excess – Wings, der danach nicht mit einer JG – β – Relaxation in Verbindung gebracht wird [HKF 94], [KBB 99].

7.1.1 ^2H – NMR – Spektroskopie

7.1.1.1 Spin – Gitter – Relaxationszeiten

Aus ^2H – NMR Untersuchungen ist bekannt, dass in der Nähe von T_G die Spin – Gitter – Relaxationszeit durch die Spektraldichte von Sekundärprozessen, die schneller als die strukturelle Relaxation sind, bestimmt wird [Sch 91], [Hin 93], [BDH 01]. Je größer die Fluktuationen sind, desto kürzer ist T_1 . Es bestimmt nicht mehr der α – Prozess die Größe der Relaxationszeiten, sondern ein zusätzlicher sekundärer Prozess [SFH 91]. Dies zeigt sich unter anderem daran, dass der temperaturabhängige Verlauf der Spin – Gitter – Relaxationszeiten einem Arrhenius – Gesetz folgt. Dies wurde für viele niedermolekulare Glasbildner gefunden [BDH 01]. In Abbildung 7.1 sind die Spin – Gitter – Relaxationszeiten für Glycerin – CD_5 und Glycerin – OD_3 unterhalb T_G gezeigt.

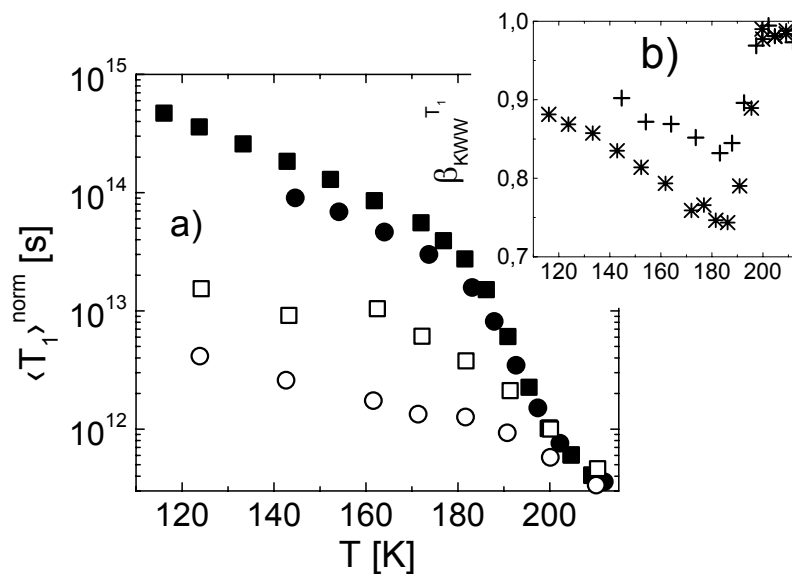


Abbildung 7.1 a) Auf die Kopplungskonstante K_Q normierte Spin – Gitter – Relaxationszeiten für Glycerin. Die Symbole bedeuten: (■) $\langle T_1 \rangle$ (Zeitmittel), (□) $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ (Ratenmittel) Glycerin – OD_3 , (●) $\langle T_1 \rangle$, (○) $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ Glycerin – CD_5 .
 b) $\beta_{\text{kww}}^{T_1}$ Parameter für Glycerin – CD_5 (+) und Glycerin – OD_3 (*)

Um den Einfluss der unterschiedlichen Quadrupolkopplungskonstanten zu eliminieren, sind die Spin – Gitter – Relaxationszeiten auf die jeweilige Kopplungskonstante normiert: $T_1 \cdot K_Q \sim 1/J(\omega_L)$ (vergl. Gl. 3.29).

Es ist in Abbildung 7.1 zu erkennen, dass das Zeitmittel $\langle T_1 \rangle$ der beiden Glycerin Derivate unterschiedlich ist. Dies ist in Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen [SFS 92]. Der Zeitmittelwert der Spin – Gitter – Relaxationszeit ist in Glycerin – D_5 länger als im Glycerin – OD_3 . Das könnte bedeuten, dass die Spekt-

raldichte bei ω_L im sauerstoffdeutierten Derivat kleiner ist als im kohlenstoffdeutierten. Eine kleinere Spektraldichte führt zu einem längerem T_1 mit der Annahme, dass die Sekundärrelaxation die Spektraldichte bestimmt, und dass man sich unterhalb des $T_{1,\beta}$ – Maximums befindet. Unter dieser Voraussetzung deutet die Beobachtung eines kürzerern T_1 in Glycerin – D_5 auf eine schnellere Reorientierung der C – D Bindungen hin. Die Relaxationszeit wird aber nicht allein durch die Zeitskala der Reorientierung bestimmt sondern auch durch deren Amplitude. Aus den T_1 Messungen kann daher keine Aussage über Zeitskala oder Amplitude gemacht werden, da beide Anteile nicht getrennt werden können. Man muss hierfür zum Beispiel Messungen bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen durchführen.

Eine nähere Betrachtung des $\beta_{KWW}^{T_1}$ – Parameters zeigt, dass der Breitenparameter in Glycerin – OD_3 kleiner ist als in Glycerin – CD_5 (D_5 : 0,83 bei $T=183,7$ K und D_3 : =0,74 bei $T=186,3$ K). Unterhalb von T_G zerfallen die Magnetisierungskurven nichtexponentiell. Ohne Spindiffusion wäre diese Nichtexponentialität noch stärker ausgeprägt (vergl. Kapitel 3.3.2) Dieser Einfluss von Spindiffusion ist von unterschiedlichen Deuteronkonzentrationen abhängig [HDS 95]. Eine höhere Konzentration von Deuteronen hat einen exponentielleren Zerfall der Magnetisierungskurven zur Folge hat . Diese Beobachtung ist auch in Glycerin feststellbar.

Unterhalb von T_G ist es möglich, den Einfluss der Spindiffusion zu eliminieren, in dem ein anderer Mittelwert als das Zeitmittel gemessen wird. Das Ratenmittel der Spin – Gitter – Relaxationszeit stellt hierbei die Spin – Gitter – Relaxationszeit ohne den Einfluss von Spindiffusion dar [GH 93], [DS 95]. Man bestimmt dazu die Anfangssteigung der gesamten Magnetisierungskurve.

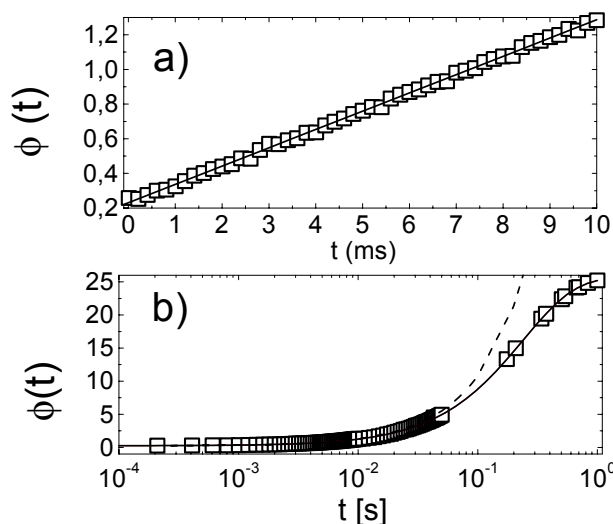


Abbildung 7.2 a) Rohdaten für die Bestimmung des Ratenmittels $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ für Glycerin – OD_3 . Es ergibt sich ein $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ von 0,24 s.
 b) Verlauf der gesamten Magnetisierungskurve aus a). (---) linearer Fit, (—) KWW – Fit.

In dieser Arbeit wurden sämtliche Messungen der Anfangssteigung in einem Bereich von 1 bis 3 Millisekunden bestimmt. Abbildung 7.2 zeigt ein Beispiel einer solchen Messung an Glycerin – OD₃ bei 209,8 K. Die Auswertung erfolgte mit Gleichung 3.46.

Es ist gut zu erkennen, dass im Bereich von 1 bis 10 ms ein linearer Zusammenhang gefunden wird. Auf diese Art und Weise wurden für alle deuterierten Glasbildner das Ratenmittel bestimmt.

Die Ratenmittel, welche die Relaxationszeiten ohne Einfluss der Spindiffusion darstellen, sind ebenfalls in Abbildung 7.1 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ratenmittel von Glycerin – D₅ und Glycerin – OD₃ noch größere Unterschiede zeigen als die Zeitemittel der Spin – Gitter – Relaxationszeiten. Unter der Annahme, dass die Zeitskala für beide Dynamiken gleich ist, können die auftretenden Unterschiede mit einer kleineren Fluktuationsamplitude an den Hydroxyldeuteronen von Glycerin interpretiert werden. Diese Interpretation stützt auch die Annahme eines starken Netzwerkcharakters in Glycerin aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Annahme wurde bereits für die Ergebnisse bezüglich der Fragilität oberhalb T_G benutzt. Da ein Glas auf der experimentellen Zeitskala starr ist, aber immer noch als Flüssigkeit betrachtet werden kann, kann man annehmen, dass die Netzwerkconfiguration der Moleküle unterhalb von T_G die gleiche ist wie oberhalb. Das heißt, dass die Fluktuationsamplitude der Reorientierung der C – D Einheiten größer ist als die der O – D Einheiten. Aufgrund der Ratenmittelmessungen kann man die Unterschiede in den Spin – Gitter – Relaxationszeiten $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ nicht auf den Einfluss von Spindiffusion zurückführen. Die Annahme, dass die molekulare Dynamik, die für die Spin – Gitter – Relaxationen relevant sind, nicht durch eine vollständige Reorientierung der Moleküle bestimmt wird, sondern eine kleinamplitudige, eingeschränkte Bewegung einmal der O – D Einheiten mit einer kleineren Reorientierungsamplitude und der C – D Einheiten mit einer größeren Bewegungsamplitude scheint gerechtfertigt. Bei gleicher Zeitskala der Reorientierungen können damit qualitativ die unterschiedlichen Spin – Gitter – Relaxationszeiten der beiden Glycerinderivate erklärt werden.

7.1.1.2 Festkörperechospektren

Um weitere Informationen über den Bewegungsmechanismus des JG - β - Prozesses zu bekommen, wurden unterhalb T_G eine Serie von Solid – Echo – Spektren für Glycerin – OD₃ aufgenommen. Neuere ²H – NMR – Untersuchungen zeigten den Einfluss von kleinamplitudigen, eingeschränkten Bewegungen auf die Linienform von Solid – Echo – Spektren [VR 00₁]. Liegt eine solche Bewegung im Zeitfenster der 1D – NMR Spektren ($\sim 1 \mu\text{s}$ bis $\sim 10 \text{ms}$), dann macht sich durch Verlängerung des Pulsabstandes diese durch einen Intensitätsverlust in der Mitte der Spektren bemerkbar [VR

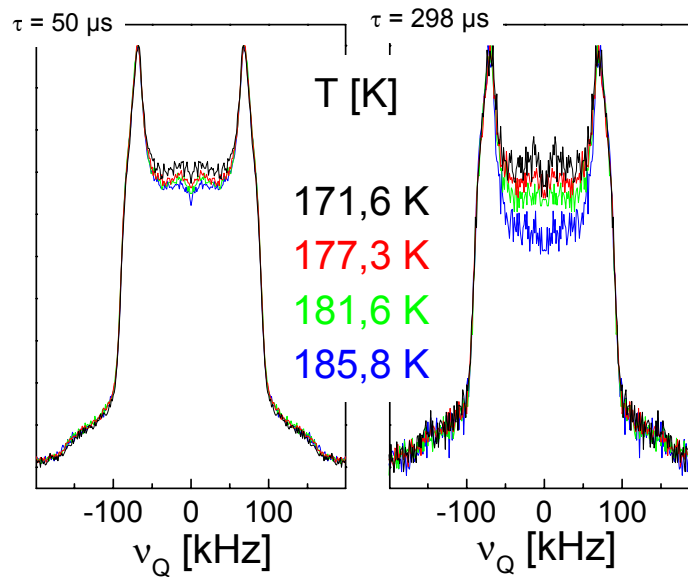


Abbildung 7.3 Solid – Echo – Spektren für den jeweils kürzesten und längsten verwendeten Pulsabstand bei Glyzerin für verschiedene Temperaturen ($T_G \sim 185$ K).

01]. In Abbildung 7.3 sind zunächst die Spektren für verschiedene Temperaturen unterhalb T_G für den kürzesten und längsten verwendeten Pulsabstand gezeigt. Es ist zu erkennen, dass unterhalb T_G mit abnehmender Temperatur beim Pulsabstand von $50 \mu\text{s}$ kaum noch Änderungen der Intensität in der Mitte stattfinden. Bei einem Pulsabstand von $298 \mu\text{s}$ findet man dagegen noch Änderungen zu tieferen Temperaturen hin. Das bedeutet, es ist noch Bewegung auf der Zeitskala des 1D – Spektrums vorhanden, die von einer kleinamplitudigen Bewegung herrühren kann.

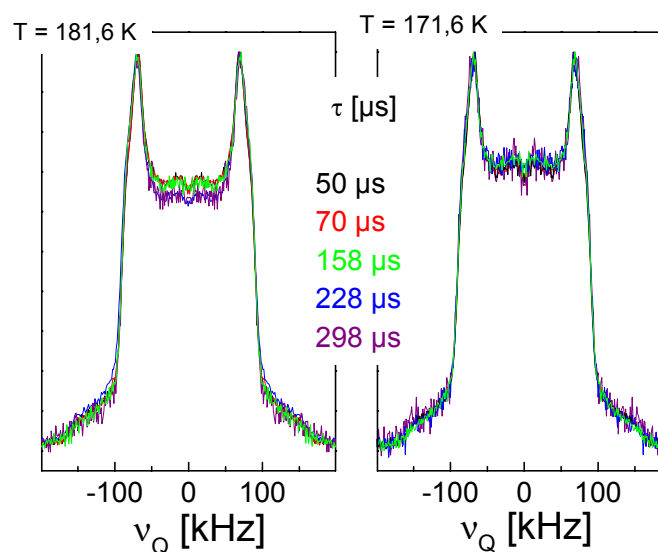


Abbildung 7.4 Solid – Echo – Spektren für zwei verschiedene Temperaturen unterhalb T_G bei verschiedenen Pulsabständen.

In Abbildung 7.4 sind für zwei Temperaturen unterhalb T_G die τ - abhängigen Spektren für verschiedene Pulsabstände gezeigt.

Hierbei erkennt man keine wesentlichen Änderungen bei allen Pulsabständen. Bei 181,6 K ist für den längsten Pulsabstand die Intensität etwas abgesenkt, dies liegt aber im Bereich des Messfehlers. Bei $T = 171,6$ K ist keine Änderung zu langen Pulsabständen mehr feststellbar. Das heißt, alle Bewegungen, die für eine Linienformänderung verantwortlich sein könnten, sind auf der Zeitskala der 1D - NMR Spektren eingefroren, beziehungsweise die Amplitude des Bewegungsprozesses ist zu klein.

7.2 Threitol

7.2.1 Dielektrische Spektroskopie

In Kapitel 6.2, Abbildung 6.8 wurden die dielektrischen Spektren für diesen Glasbildner gezeigt und die Auswertung des Verlustanteils $\epsilon''(\omega)$ diskutiert. An dieser Stelle werden die Spektren unterhalb T_G gezeigt.

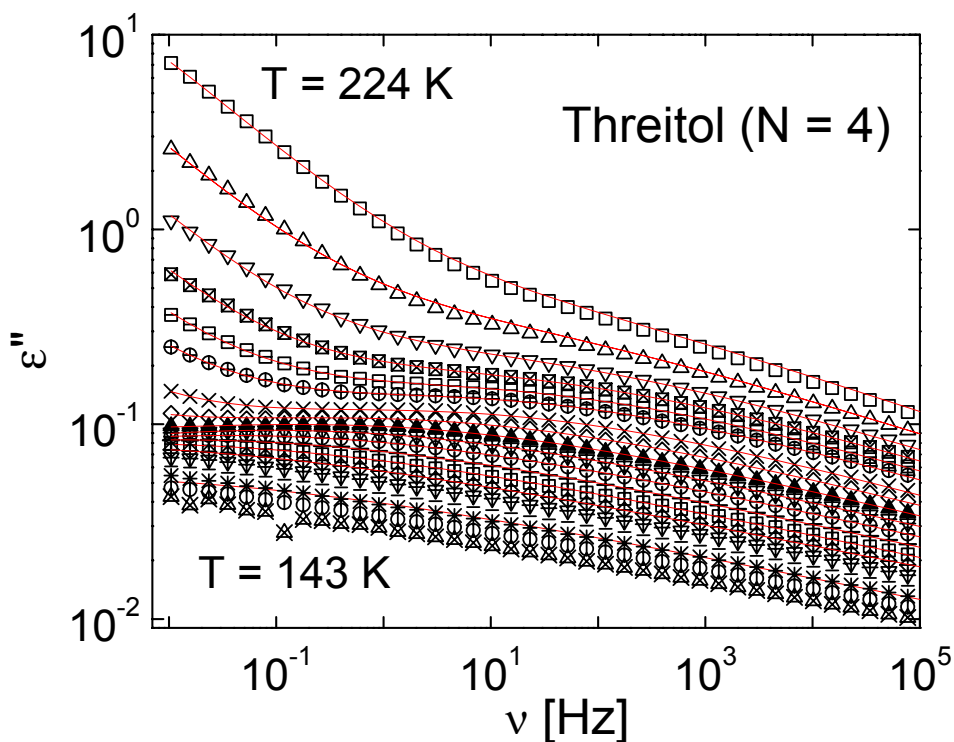


Abbildung 7.5 Dielektrische Verlustkurven bei T_G (~ 224 K) und darunter bis $T = 143$ K (vergl. auch Abbildung 6.8).

Es ist gut zu erkennen, wie bei T_G ein Wing Szenario, ähnlich wie in Glycerin [SBL 00], im Spektrum bei hohen Frequenzen zu erkennen ist. Durch weitere Abkühlung entwickelt sich dieser Wing in einen Peak, der als Johari – Goldstein – Prozess zu identifizieren ist. Er zeigt die genannten Eigenschaften eines solchen Sekundärprozesses, wie sie in Kapitel 7.1 beschrieben werden. In Abbildung 7.6 sind die ermittelten Zeitkonstanten dieses Prozesses im Bereich $163\text{ K} \leq T \leq 221\text{ K}$ aufgetragen. Die durchgezogene Linie stellt eine Arrhenius-Anpassung mit den Parametern $\tau_\beta = 1,54 \cdot 10^{-12}\text{ s}$ und einer Aktivierungsenergie $E_A \sim 44\text{ kJ/mol}$ dar. Abbildung 7.6 b) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ dieses sekundären Prozesses, welcher mit sinkender Temperatur abnimmt.

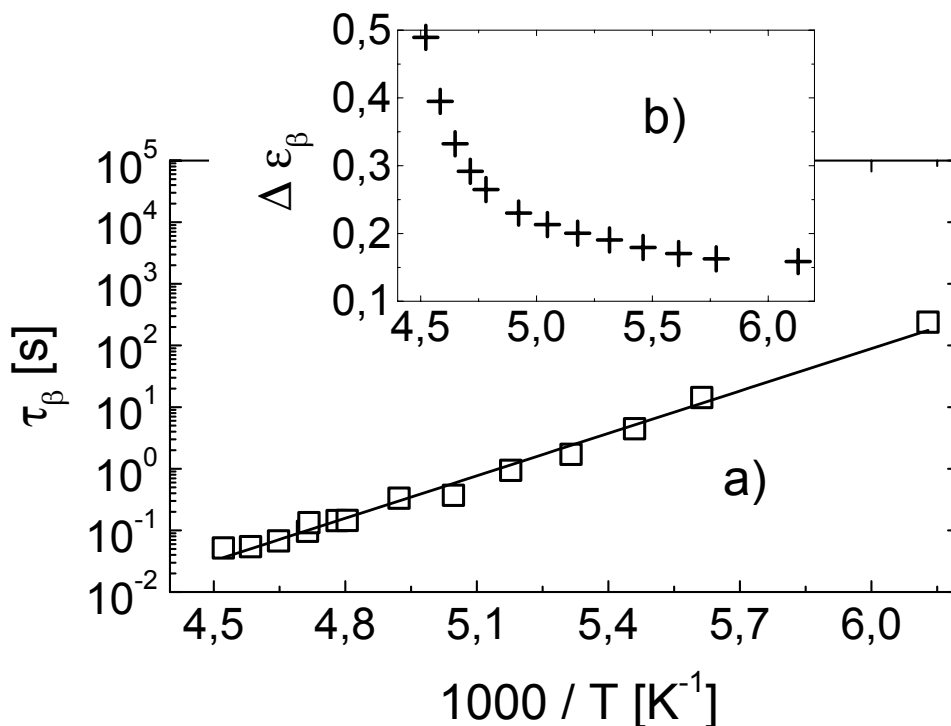


Abbildung 7.6 a) Zeitkonstanten des Johari – Goldstein – Prozesses in Threitol unterhalb T_G . Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung mit einem Arrhenius Gesetz mit den Parametern $\tau_\beta = 1,54 \cdot 10^{-12}\text{ s}$ und $E_A \sim 44\text{ kJ/mol}$.

b) Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon_\beta$ des Johari – Goldstein – Prozesses.

Man kann sich nun fragen, zu welchem Typ von Glasbildnern [KBB 99] Threitol zuzurechnen ist. Ist es ein Typ A Glasbildner mit einem Wing oder ein Typ B Glasbildner mit Johari – Goldstein – Prozess? Da beide Prozesse auftreten, ist eine Beantwortung dieser Frage nicht möglich. Von diesem Standpunkt aus betrachtet macht eine Einteilung in Typen von Glasbildnern, wie sie in der Literatur postuliert wurde, keinen Sinn.

Darüber hinaus könnte man aber auch eine Überlagerung von einem Wing und einem β - Peak als Erklärung heranziehen. Dies würde genauso zu einer kleineren Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_\beta$ bei $T \sim T_G$ führen.

Wie aus Abbildung 7.6 b) zu erkennen, nimmt die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ des Johari – Goldstein – Prozesses mit abnehmender Temperatur ab. Ausgehend von einem Sprungmodell mit zufälligen Rotationssprüngen auf dem Rand eines Konus mit einem halben Konusöffnungswinkel Φ (vergl. Abbildung 7.7), kann Φ aus den Relaxationsstärken $\Delta\epsilon$ des α - und β - Peak ermittelt werden. Innerhalb dieses Modells werden jegliche Wechselwirkungen zwischen den Dipolen vernachlässigt.

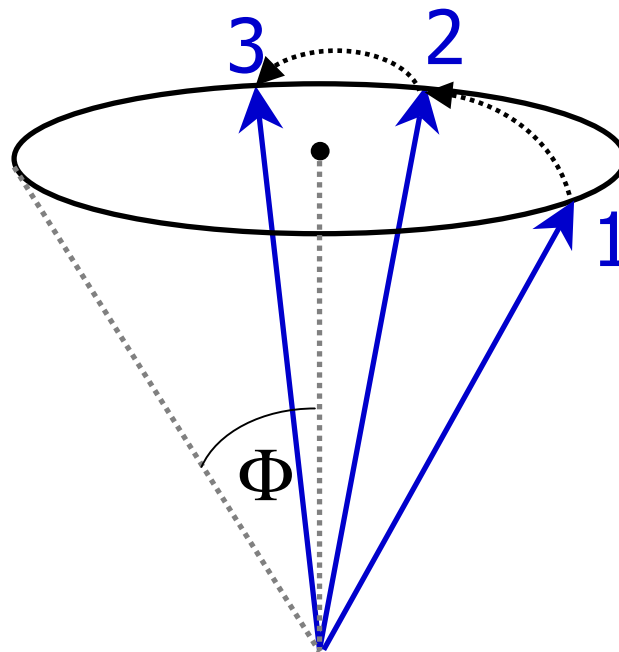


Abbildung 7.7 Konussprungmodell mit zufälligen Sprüngen auf dem Rand des Konus. Der halbe Konusöffnungswinkel Φ ist dabei proportional zu $\text{ASIN} [(\Delta\epsilon_\beta/\Delta\epsilon_\alpha)^{1/2}]$.

Die Werte für die Relaxationsstärken stellen dabei die Flächen unter den jeweiligen Peaks dar, wobei unterhalb von T_G ein konstanter Wert für $\Delta\epsilon_\alpha$ angenommen wurde. Im Fall von Threitol wurde dieser Wert auf 30 festgesetzt. Dies stellt einen Mittelwert aus den Flächen unter dem α - Peak oberhalb T_G dar. Mit diesem einfachen Sprung-szenario ist es möglich, die temperaturabhängigen halben Konusöffnungswinkel für den Johari – Goldstein Prozess nach

$$\sin^2 \Phi = \frac{\Delta\epsilon_\beta}{\Delta\epsilon_\alpha} \quad (7.1)$$

zu berechnen. Dieser empirische Zusammenhang ergibt sich aus aktuellen Computersimulationen [HD 01]. Diese Simulationen wurden mit einem Random Jump Szenario

[Hin 98] durchgeführt. Ausgehend von einer zufällig gewählten Anfangsorientierung wird nach einer Wartezeit w_i eine neue, wiederum zufällig gewählte Orientierung auf dem Rand des Konus eingenommen (vergl. Abb. 7.7). Die Wartezeiten werden dabei zufällig aus einer exponentiellen Wartezeitenverteilung gewürfelt. In dieser Analyse wird angenommen, dass der Ursprung des α - Peaks in einer isotropen Bewegung liegt, welche die maximal mögliche Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ bestimmt. Die räumliche Beschränkung des β - Prozesses auf Gebiete mit Kleinwinkelbewegung führt dazu, dass gilt: $\Delta\varepsilon_\beta \ll \Delta\varepsilon_\alpha$. Je kleiner die Amplitude der Fluktuationen (Φ), desto kleiner ist $\Delta\varepsilon_\beta$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.8 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass mit abnehmender Temperatur der Sprungwinkel kleiner wird und im Glas einen konstanten Wert von $\sim 4^\circ$ anzunehmen scheint. Ähnliche Ergebnisse werden aus ^2H - NMR Messungen an Toluol erhalten [VR 01]. Unterhalb von T_G wird ein Sprungwinkel von $< 10^\circ$ für Toluol gefunden, der nahezu temperaturunabhängig ist. Da die Amplitude des Johari – Goldstein – Prozesses in Toluol [KBB 99] größer ist als in Threitol, ist ein größerer Sprungwinkel durchaus plausibel.

Mit diesem einfachen Sprungmodell ist eine Möglichkeit gegeben, aus dielektrischen Messungen nicht nur die Zeitskala zu bestimmen, sondern auch in erster Näherung einen Sprungwinkel für eine eingeschränkte Reorientierung zu bestimmen.

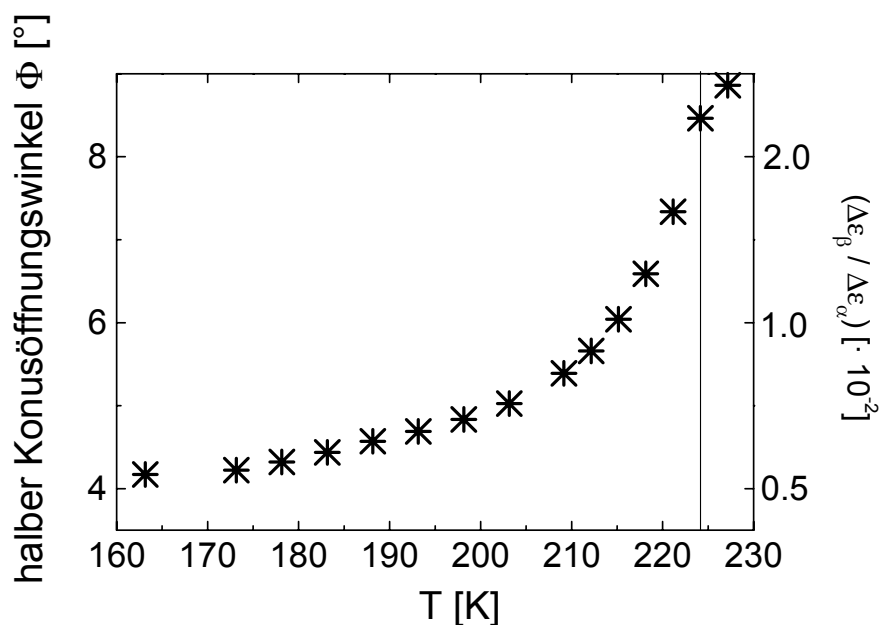


Abbildung 7.8 Halber Konusöffnungswinkel, wie er aus dem einfachen Sprungmodell mit den Daten aus der dielektrischen Spektroskopie für Threitol erhalten wird.

7.2.2 ^2H – NMR – Spektroskopie

7.2.2.1 Spin – Gitter – Relaxationszeiten

Für Threitol wurden ebenfalls wie für Glycerin in der Nähe von T_G und darunter die Anfangssteigungen der Magnetisierungskurven aufgenommen. Die Werte für das Ratenmittel werden in Abbildung 7.9 mit dem Zeitmittel verglichen. Da leider kein C – D deuteriertes Derivat vorlag, konnte auch kein Vergleich zwischen der O – D und C – D Dynamik gemacht werden. Es zeigt sich auch in Threitol das schon aus anderen Glasbildnern bekannte Verhalten für die verschiedenen Mittelwerte unterhalb T_G . Das Ratenmittel ist kürzer als das Zeitmittel. Diese Unterschiede werden größer mit abnehmender Temperatur. Spindiffusion sorgt für einen scheinbar exponentielleren Zerfall der Magnetisierungskurven, dies macht sich dann in einem Ansteigen des $\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$ – Parameters bemerkbar. Das Minimum dieses Streckungsparameters liegt im Fall von Threitol bei 0,65 bei $T = 223$ K.

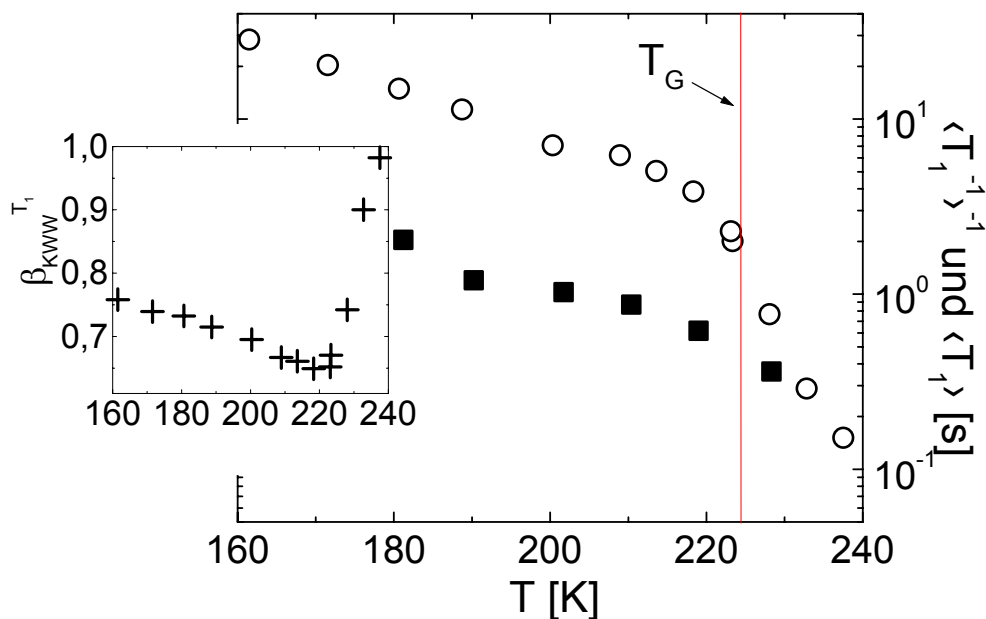


Abbildung 7.9 Raten- (■) und Zeitmittel (○) der Spin – Gitter – Relaxation in Threitol – OD_4 . Der Inset zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des $\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$ – Parameters in der Nähe und unterhalb T_G .

7.2.2.2 Festkörperspektren

In Abbildung 7.10 sind für Threitol die Festkörperspektren für drei verschiedene Temperaturen für jeweils den längsten und kürzesten verwendeten Pulsabstand zu sehen. Es ist zu erkennen, dass für den kürzesten Pulsabstand von $50 \mu\text{s}$ kaum Änderungen in der Linienform der Spektren zu sehen ist. Beim längsten Pulsabstand sind dagegen deutliche Linienformänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen. Dies ist kompatibel mit den Ergebnissen aus der dielektrischen Spektroskopie. Bei $222,1 \text{ K}$ ist die Korrelationszeit des detektierten Sekundärprozesses im Bereich von einigen Millisekunden (vergl. Abb. 7.6), vergleichbar mit der Zeitskala der 1D – NMR Festkörperspektren. Der Sprungwinkel (vergl. Abb. 7.8) für die beschriebene eingeschränkte Reorientierung liegt in einer Größenordnung von etwa 10° . Diese experimentellen Befunde führen zu Linienformänderungen im 1D – Spektrum [VR 01] bei Verlängerung des Pulsabstandes der Solid – Echo Pulsfolge. Mit abnehmender Temperatur verlängert sich die Zeitkonstante des Sekundärprozesses, ebenso wird der Sprungwinkel kleiner. Diese beiden Effekte bewirken, dass der Sekundärprozess aus dem Zeitfenster der 1D – NMR Spektren wandert. Dies wird bei $201,9 \text{ K}$ deutlich, wo für alle Pulsabstände keine wesentlichen Linienformänderungen mehr detektierbar sind.

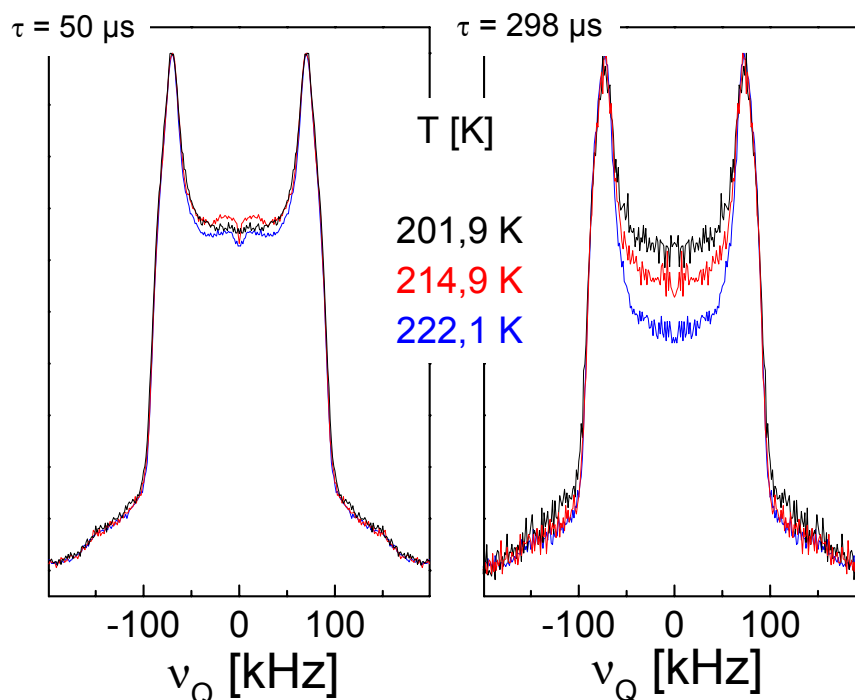


Abbildung 7.10 Solid – Echo Spektren für den jeweils kürzesten und längsten Pulsabstand bei verschiedenen Temperaturen ($T_G \sim 224 \text{ K}$) für Threitol – OD_4 .

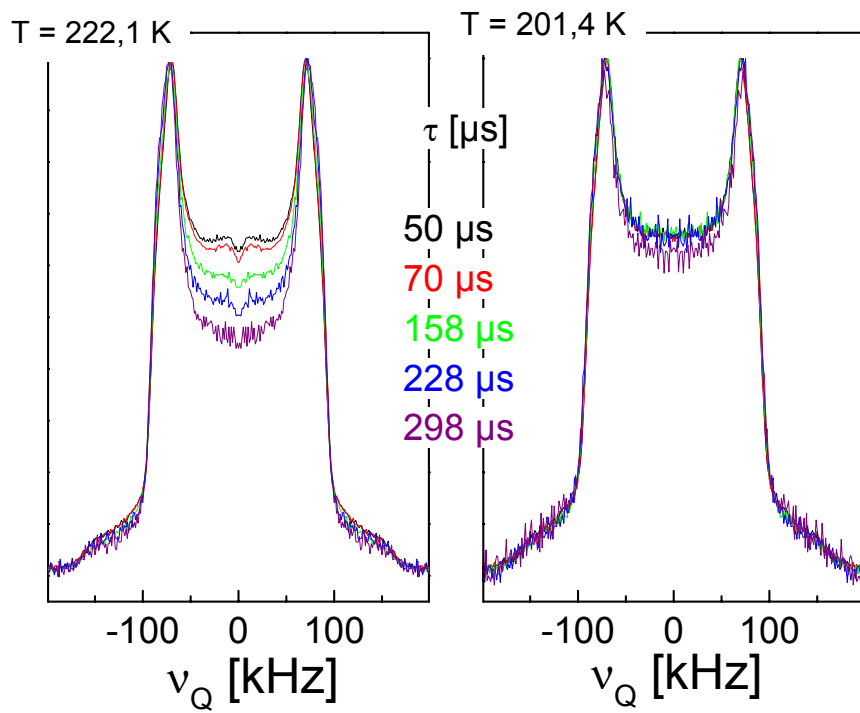


Abbildung 7.11 Solid – Echo Spektren für zwei verschiedene Temperaturen unterhalb T_G bei verschiedenen Pulsabständen für Threitol – OD_4 .

7.3 Xylitol

7.3.1 Dielektrische Spektroskopie

In Abbildung 7.12 werden die dielektrischen Verlustspektren für Xylitol unterhalb von T_G gezeigt.

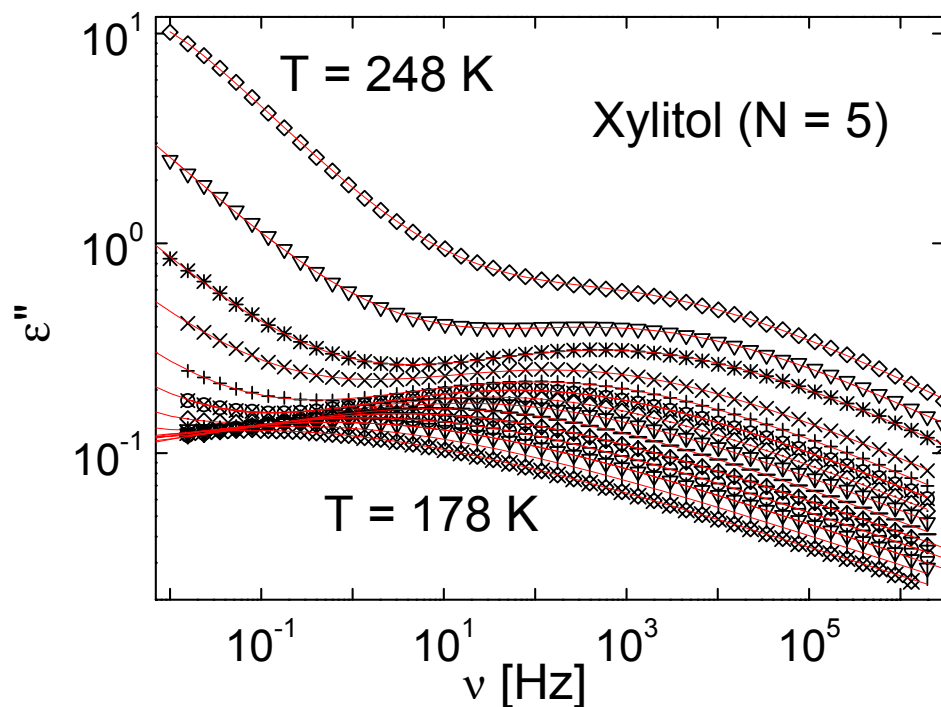


Abbildung 7.12 Dielektrische Verlustkurven bei T_G (~ 248 K) und darunter bis $T=178$ K (vergl. auch Abbildung 6.8).

In Xylitol ist deutlich ein Peak im dielektrischen Verlustspektrum bereits oberhalb T_G zu erkennen und zeigt ebenfalls wie in Threitol die beschriebenen Eigenschaften eines Johari – Goldstein Prozesses. In Abbildung 7.13 sind die ermittelten Zeitkonstanten dieses Prozesses im Bereich $178 \text{ K} \leq T \leq 243 \text{ K}$ aufgetragen. Die durchgezogene Linie stellt eine Arrhenius – Anpassung mit den Parametern $\tau_{\beta,0} = 1,89 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ und einer Aktivierungsenergie $E_A \sim 54,5 \text{ kJ/mol}$ dar. Der Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ dieses sekundären Prozesses, welcher mit sinkender Temperatur abnimmt.

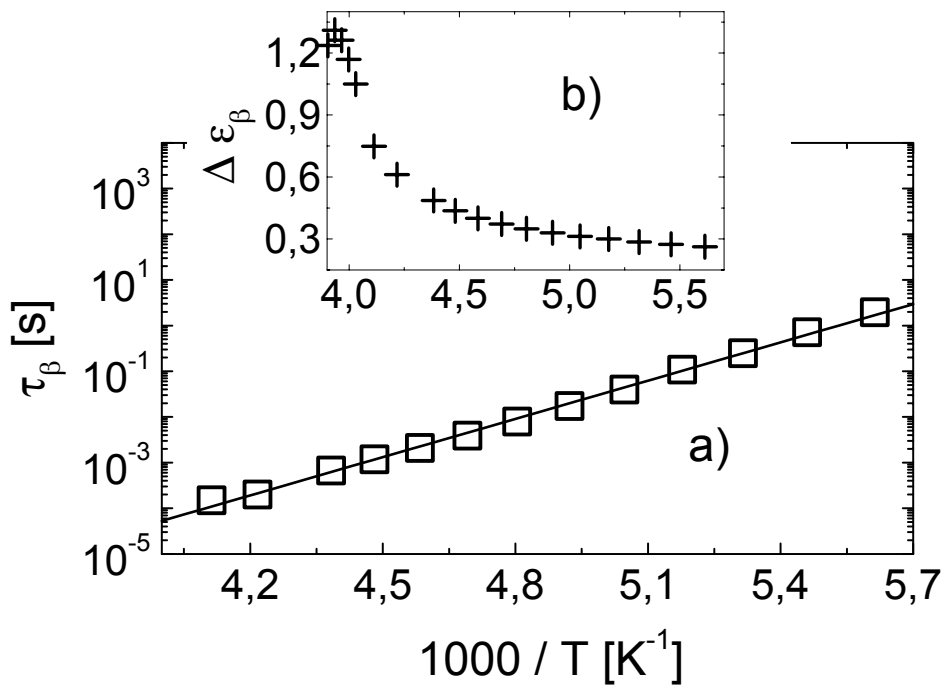


Abbildung 7.13 a) Zeitkonstanten des Johari – Goldstein – Prozesses in Xylitol unterhalb T_G . Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung mit einem Arrhenius Gesetz mit den Parametern $\tau_{\beta,0}=1,89 \cdot 10^{-16}$ s und $E_A \sim 54,5$ kJ/mol.
 b) Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_\beta$ des Johari – Goldstein – Prozesses.

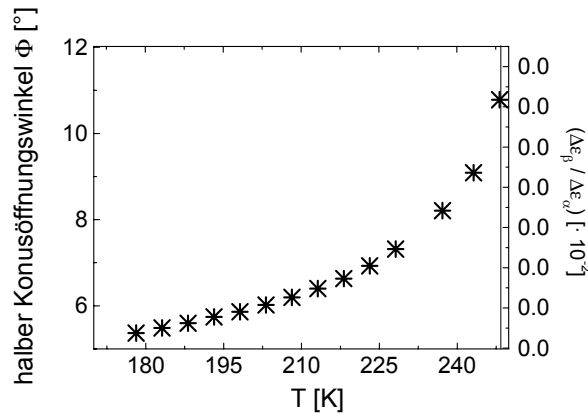


Abbildung 7.14 Halber Konusöffnungswinkel, wie er aus dem einfachen Sprungmodell mit den Daten aus der dielektrischen Spektroskopie für Xylitol erhalten wird.

Auch hier sind mit Hilfe des vorgestellten Sprungmodells die Reorientierungswinkel des β - Prozesses berechnet worden. In Abbildung 7.14 sind die Ergebnisse dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Reorientierungswinkel mit abnehmender Temperatur abnimmt, dabei aber nicht erkennbar auf einen konstanten Wert abfällt.

7.3.2 ^2H – NMR – Spektroskopie

7.3.2.1 Spin – Gitter – Relaxationszeiten

Für Xylitol wurden ebenfalls in der Nähe von T_G und darunter die Anfangssteigungen der Magnetisierungskurven aufgenommen. Die Werte für das Ratenmittel werden in Abbildung 7.15 mit dem Zeitmittel verglichen. Da auch hier kein C – D deuteriertes Derivat vorlag, konnte kein Vergleich zwischen der O – D und C – D Dynamik gemacht werden. Es zeigt sich auch in Xylitol das schon aus anderen Glasbildnern bekannte Verhalten für die verschiedenen Mittelwerte unterhalb T_G . Das Minimum des Streckungsparameters $\beta_{\text{kww}}^{T_1}$ liegt im Fall von Xylitol bei 0,61 bei $T = 237,8$ K.

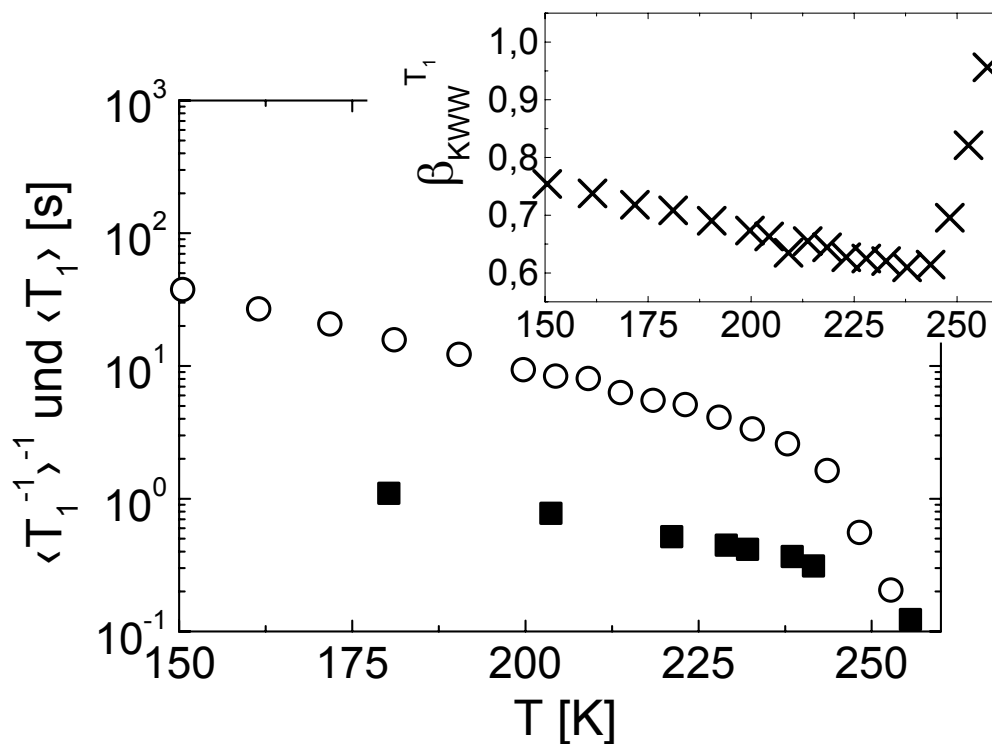


Abbildung 7.15 Raten- (■) und Zeitmittel (O) der Spin – Gitter – Relaxation in Xylitol – OD₅. Der Inset zeigt den Temperaturabhängigen Verlauf des $\beta_{\text{kww}}^{T_1}$ – Parameters in der Nähe und unterhalb T_G .

7.3.2.2 Festkörperspektren

In Abbildung 7.16 sind für Xylitol die Festkörperspektren für zwei verschiedene Temperaturen für den jeweils längsten und kürzesten verwendeten Pulsabstand zu sehen. Es ist zu erkennen, dass für den kürzesten Pulsabstand von $50 \mu\text{s}$ Änderungen in der Linienform der Spektren zu sehen ist. Beim längsten Pulsabstand sind diese Linienformänderungen deutlich ausgeprägt. Dies ist kompatibel mit den Ergebnissen aus der dielektrischen Spektroskopie. Bei $245,8 \text{ K}$ ist die Korrelationszeit des detektierten Sekundärprozesses im Bereich von einigen Mikrosekunden (vergl. Abb. 7.13). Dies ist vergleichbar mit der Zeitskala der 1D – NMR Festkörperspektren. Der Sprungwinkel (vergl. Abb. 7.14) für die beschriebene eingeschränkte Reorientierung liegt in einer Größenordnung von etwa 12° . Diese experimentellen Befunde führen zu Linienformänderungen im 1D – Spektrum [VR 01] bei Verlängerung des Pulsabstandes der Solid – Echo Pulsfolge. Der α - Prozess liegt hier schon im Bereich von einigen hundert Sekunden, das bedeutet, dieser ist auf der Zeitskala des 1D – Experiments nicht mehr zu „sehen“, da er bereits aus dem Zeitfenster gewandert ist. Mit abnehmender Temperatur werden die Zeitkonstanten des Sekundärprozesses länger, ebenso werden die Sprungwinkel kleiner. Diese beiden Effekte bewirken, dass auch der Sekundärprozess im Xylitol aus dem Zeitfenster der 1D – NMR – Spektren wandert. Bei $T = 227,1 \text{ K}$ werden für alle Pulsabstände immer noch deutliche Linienformänderungen beobachtet. Der Sekundärprozess liegt hier im Millisekundenbereich, der Sprungwinkel bei $\sim 5^\circ$.

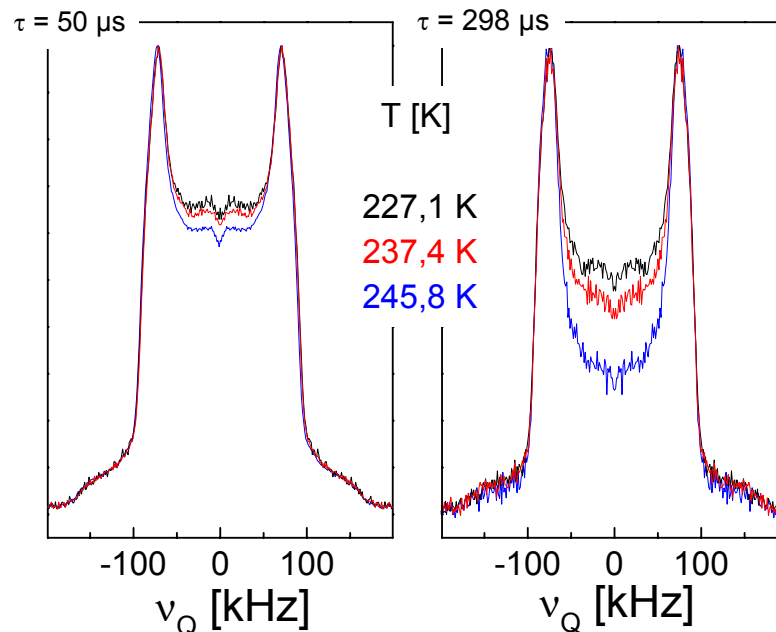


Abbildung 7.16 Solid – Echo – Spektren für den jeweils kürzesten und längsten Pulsabstand bei verschiedenen Temperaturen ($T_G \sim 248 \text{ K}$) für Xylitol – OD₅.

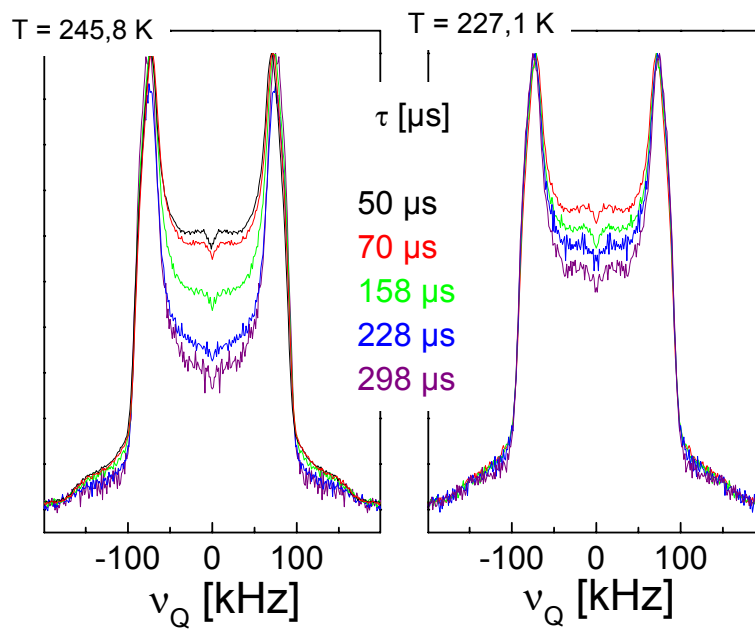


Abbildung 7.17 Solid – Echo – Spektren für zwei verschiedene Temperaturen unterhalb T_G bei verschiedenen Pulsabständen für Xylitol – OD₅.

7.4 Sorbitol

7.4.1 Dielektrische Spektroskopie

Sorbitol wurde in der Vergangenheit ausführlich mit der dielektrischen Spektroskopie untersucht [AS 82], [NS 91], [NRW 92], [NU 93], [GM 95], [WR 98], [Ols 98], [WR 99], [FNM 99], [Ric 01]. In dieser Arbeit werden Daten aus [WR 98] benutzt, und mit den Resultaten der ^2H – NMR Spektroskopie verglichen.

Es sollen an dieser Stelle nur die Zeitkonstanten des Johari – Goldstein – Prozesses, sowie die Resultate, die man für das beschriebene Sprungmodell aus den dielektrischen Verlustspektren erhält, gezeigt werden. Dies ist in den Abbildungen 7.18 und 7.19 dargestellt. Diese Daten wurden, wie in Kapitel 6 bereits beschrieben, durch eine Summe aus einer HN– und CC– Anpassung der dielektrischen Verlustkurven erhalten.

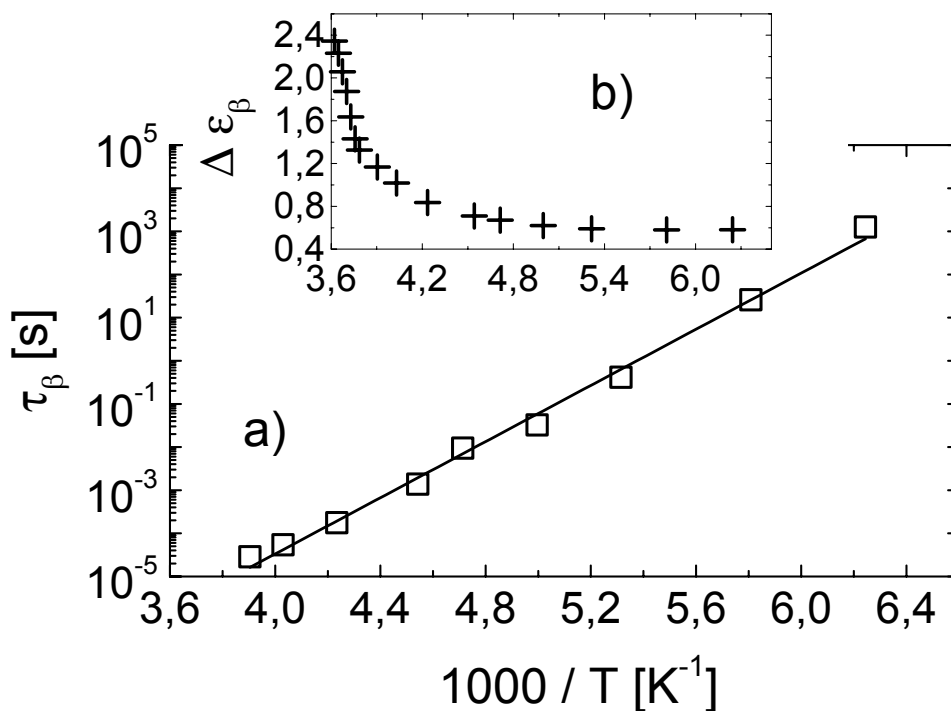


Abbildung 7.18 a) Zeitkonstanten des Johari – Goldstein – Prozesses in Sorbitol unterhalb von T_G . Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung mit einem Arrhenius Gesetz mit den Parametern $\tau_\beta = 3,17 \cdot 10^{-18}$ s und $E_A = 62,3$ kJ/mol.

b) Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke $\Delta \epsilon_\beta$ des Johari – Goldstein – Prozesses.

Es ist zu erkennen, dass der halbe Konusöffnungswinkel mit abnehmender Temperatur abnimmt und auf einen konstanten Wert von $\sim 9^\circ$ abfällt.

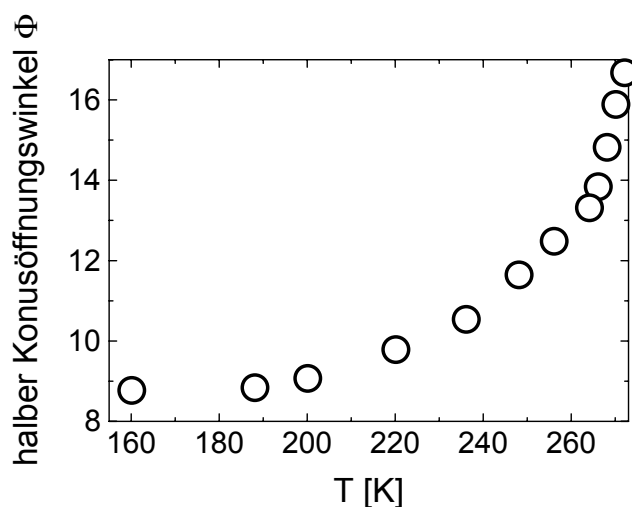


Abbildung 7.19 Halber Konusöffnungswinkel, wie er aus dem einfachen Sprungmodell mit den Daten aus der dielektrischen Spektroskopie [Wag 00] für Sorbitol erhalten wird.

7.4.2 ^2H – NMR – Spektroskopie

7.4.2.1 Spin – Gitter – Relaxationszeiten

Für Sorbitol wurden ebenfalls in der Nähe von T_G und darunter die Anfangssteigungen der Magnetisierungskurven aufgenommen. Die Werte für das Ratenmittel werden in Abbildung 7.18 mit dem Zeitmittel verglichen. Es konnte sowohl ein C – D – als auch ein O – D – Derivat vermessen werden. Es zeigt sich auch in Sorbitol das schon aus anderen Glasbildnern bekannte Verhalten für die verschiedenen Mittelwerte unterhalb T_G . Das Ratenmittel ist kürzer als das Zeitmittel. Die Unterschiede im Zeitmittel sind nicht so groß wie in Glycerin. Sorbitol – CD_4 zeigt hier das längere $\langle T_1 \rangle$ als OD_6 . Dies ist kompatibel mit den schon in Kapitel 7.1 gemachten Ausführungen, wonach die Deuteronenkonzentration bestimmend ist für den Zerfall der Magnetisierung. Im kohlenstoffdeutერიerten Sorbitol sind weniger Deuteronen, was zu einer weniger effektiven Mittelung durch Spindiffusion führt. Das bedeutet, die Magnetisierungskurven zerfallen nichtexponentieller. Dies macht sich allerdings im Sorbitol nicht wesentlich bemerkbar, da nur ein kleiner Unterschied der Deuteronenkonzentration vorhanden ist. Das ^2H zu ^1H Verhältnis ist für Sorbitol – CD_4 4 zu 14, für Sorbitol – OD_6 6 zu 14. Das Minimum des $\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$ Verteilungsparameters liegt im Fall von Sorbitol – CD_4 bei 0,61 bei $T = 254$ K und bei Sorbitol – OD_6 bei 0,6 bei 262 K. Es ist allerdings anzumerken, dass die Temperaturabhängigkeit der beiden Sorbitolderivate unterschiedlich ist. Die Kurven können durch einen Temperaturshift um 3,5 K überein-

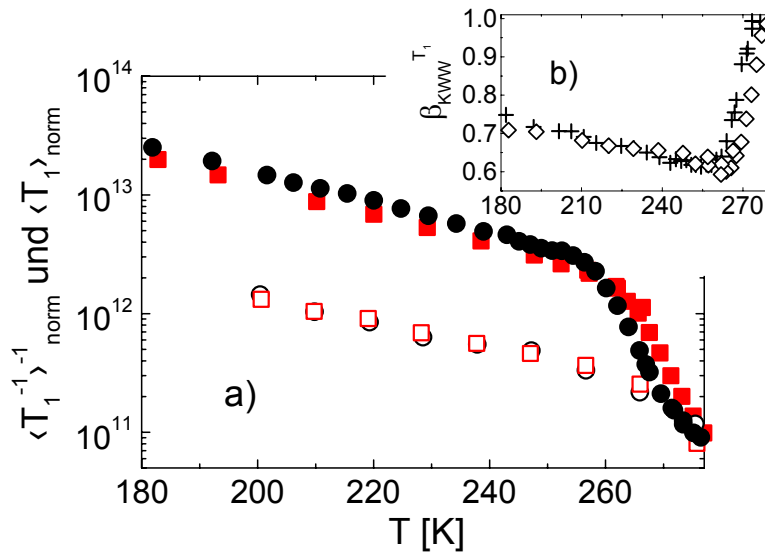


Abbildung 7.20 a) Normierte Spin – Gitter – Relaxationszeiten für Sorbitol. Die Symbole bedeuten: (■) $\langle T_1 \rangle$, (□) $\langle T_1^{-1} \rangle$ Sorbitol – OD₆, (●) $\langle T_1 \rangle$, (○) $\langle T_1^{-1} \rangle$ Sorbitol – CD₄.
 b) $\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$ – Parameter für Sorbitol – CD₄ (+) und Sorbitol – OD₆ (◇).

andergelegt werden. Dies ist insbesondere bei der Temperaturabhängigkeit des $\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$ – Parameters zu sehen. Dieser Unterschied kann damit zusammenhängen, dass es aufgrund der unterschiedlichen Synthesen der beiden Derivate zu Verunreinigungen gekommen ist, die die Glasübergangstemperatur leicht verschieben. Da dieser Effekt eine Verschiebung zu niedrigerem T_G zur Folge hat, ist das kohlenstoffdeuterierte Derivat vermutlich mehr verunreinigt als das sauerstoffdeuterierte. Eine andere Erklärung ist die unterschiedliche Deuterierung und die unterschiedliche Deuteronenkonzentration in beiden Derivaten. Dies könnte zu einem Isotopeneffekt führen, bei dem sich ebenfalls die Glasübergangstemperatur verschieben kann. Das OD₆ – Derivat ist schwerer und würde somit ein höheres T_G besitzen als das D₄ – Derivat. Dieser Sachverhalt wurde bereits in Kapitel 6 diskutiert.

Im Gegensatz zu Glycerin zeigen die Ratenmittel der Spin – Gitter – Relaxation keine quantitativen und qualitativen Unterschiede. Dies deutet darauf hin, dass sich die über die ganze Kette gemittelte O – D – Dynamik nicht von der über die Endgruppen gemittelte C – D – Dynamik unterscheidet. Das kann auch mit einer gleichartigen Bewegung aller Molekülteile interpretiert werden und würde dann bedeuten, dass der Netzwerkcharakter von Sorbitol auch im Glas sehr viel weniger ausgeprägt ist als in Glycerin. Dieser Befund stützt die Interpretation, wie sie schon für die strukturelle Relaxation gemacht wurde. Es kommt mit zunehmender Kettenlänge der Moleküle zu einer Abnahme des Netzwerkcharakters. Dies scheint sich auch unterhalb T_G zu manifestieren.

7.4.2.2 Festkörperechospektren

In Abbildung 7.21a sind für beide Sorbitolderivate die Festkörperechospektren für vier bzw. fünf verschiedene Temperaturen für jeweils den längsten und kürzesten verwendeten Pulsabstand zu sehen. Es ist zu erkennen, dass für den kürzesten Pulsabstand von 50 μs im Fall des sauerstoffdeuterierten Derivats noch Änderungen in der Linienform der Spektren zu sehen ist. Beim längsten Pulsabstand sind deutliche Linienformänderungen zu erkennen, die sich auch bei der niedrigsten Temperatur noch zeigen. Im kohlenstoffdeuterierten Sorbitol sind die Linienformänderungen bei einem Pulsabstand von 40 μs nicht so stark ausgeprägt. Auch beim längsten Pulsabstand von 200 μs erkennt man zu tiefen Temperaturen hin, dass die Linienformänderung in der Mitte des Spektrums abnimmt. Diese Unterschiede sind auffällig, wurden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter ausgewertet. Dies ist ein Befund, der in Zukunft noch eingehender studiert werden sollte.

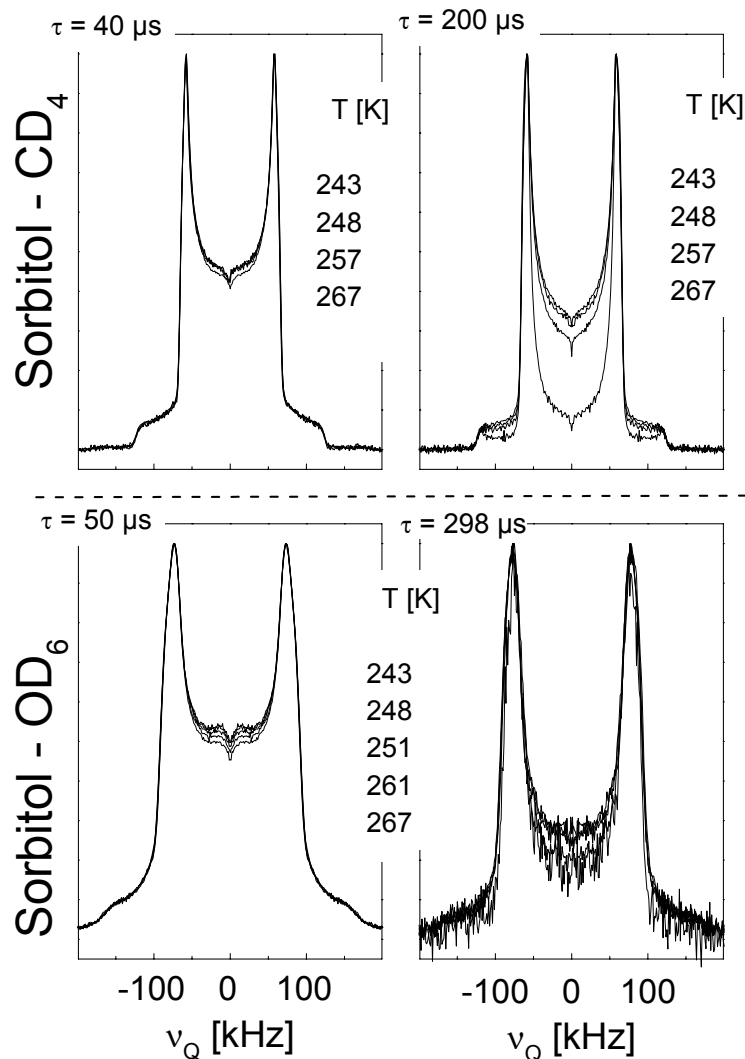


Abbildung 7.21 a Solid – Echo – Spektren für den jeweils kürzesten und längsten Pulsabstand bei verschiedenen Temperaturen ($T_G \sim 268 \text{ K}$) für Sorbitol.

Die Zeitskala des Johari – Goldstein – Prozesses liegt im Zeitfenster der 1D – NMR Spektren. Daher sind Linienformänderungen bei unterschiedlichen Pulsabständen der Solid – Echo – Pulsfolge über den gesamten untersuchten Temperaturbereich zu erwarten. Dies ist vergleichbar mit Ergebnissen aus ^2H – NMR – Untersuchungen an Toluol [VR 01], wo mit Random – Walk – Simulationen und entsprechenden Experimenten eine eingeschränkte Reorientierung als Bewegungsprozess für den Johari – Goldstein – Prozess beschrieben wird.

In Abbildung 7.21b sind die 1D – Spektren bei zwei Temperaturen für verschiedene Pulsabstände verglichen.

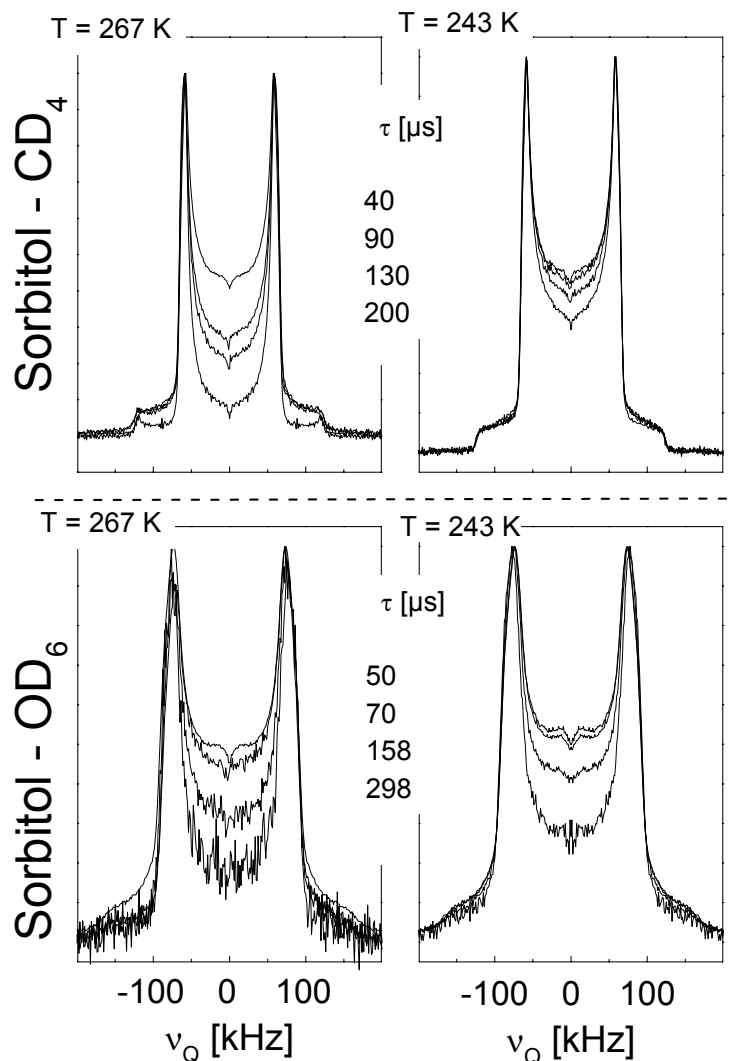


Abbildung 7.21 b Solid – Echo Spektren für den verschiedene Pulsabstände bei $T = 267\text{ K}$ und $T = 243\text{ K}$ ($T_G \sim 268\text{ K}$) für Sorbitol.

Es ist deutlich zu erkennen, wie sich die Linienform bei $T = 267\text{ K}$ ändert. Dieser Effekt scheint für das kohlenstoffdeuterierte Derivat ausgeprägter zu sein als für das sauerstoffdeuterierte Sorbitol. Bei $T = 243\text{ K}$ kehrt sich dieser Befund um. Es scheint so zu sein, dass die Beweglichkeit der C – D – Bindungen stärker abnimmt als die der

O – D – Bindungen. Dies wäre ein überraschendes Ergebnis, da aufgrund der Ratenmittel geschlossen wurde, dass die Reorientierungsbewegung der beiden Molekülteile gleich ist. Um diese Diskrepanz aufzuklären, müssten die Ergebnisse der Linienformmessungen, die man noch durch stimulierte Echomessungen (vergl. Abb. 6.4-6) ergänzen könnte, mit konkreten Bewegungsmodellen verglichen werden. Dies war im zeitlichen Rahmen dieser Dissertation nicht mehr möglich.

7.5 Vergleichende Diskussion

In diesem Abschnitt werden die zuvor vorgestellten Ergebnisse zusammengeführt und mit Resultaten aus der Literatur verglichen. Insbesondere sollen die Gemeinsamkeiten hinsichtlich des Sekundärprozesses, der in allen in dieser Arbeit untersuchten Glasbildnern vorhanden ist, herausgestellt werden.

7.5.1 Zeitkonstanten und Sprunggeometrie des Sekundärprozesses aus der dielektrischen Spektroskopie

Wie in den vorhergehenden Abschnitten bereits dargestellt wurde, ergeben sich aus der dielektrischen Spektroskopie durch eine Anpassung der dielektrischen Verlustkurven mit einer Summe aus HN – und CC – Funktion die Zeitkonstanten für den Sekundärprozess.

In Tabelle 7.1 sind die Aktivierungsenergie sowie der präexponentielle Faktor aus den Anpassungen mit Gl. 2.2 dargestellt. Weiterhin ist der Faktor $E_A/(R \cdot T_G)$ enthalten. Kudlik et al. [KBB 99] konnten zeigen, dass in vielen Glasbildnern, die einen Johari – Goldstein – Prozess zeigen, dieser Wert bei $\sim 24 \pm 3$ liegt. Ein Vergleich der Werte für die Häufigkeitsfaktoren aus Tabelle 6.3 und Tabelle 7.1 zeigt, dass für die langkettigen Polyalkohole dieser Untersuchung die Zeitskalen vergleichbar sind. Für $N = 3$ und 4 zeigen sich dagegen deutliche Unterschiede.

N	$\tau_{\beta,0}$ [s]	τ_{β,T_G} [s]	E_A [kJ/mol]	$E_A / (R \cdot T_G)$
3	$5,30 \cdot 10^{-10}$	$7,76 \cdot 10^{-1}$	33,4	21,7
4	$1,54 \cdot 10^{-12}$	$2,90 \cdot 10^{-2}$	43,9	23,6
5	$1,34 \cdot 10^{-17}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	54,5	26,4
6	$3,17 \cdot 10^{-18}$	$4,51 \cdot 10^{-6}$	62,3	28,0

Tabelle 7.1 Aktivierungsenergien E_A , präexponentielle Faktoren $\tau_{\beta,0}$ und Zeitkonstanten bei T_G (τ_{β,T_G}) der Sekundärprozesse der untersuchten Polyalkohole. Die Werte für Glycerin sind lineare Extrapolationen aus den Werten der anderen Glasbildner.

In Abbildung 7.22 sind die Zeitkonstanten der Sekundärrelaxationen für die Polyalkohole dargestellt. Zusätzlich eingetragen sind die Zeitkonstanten, die sich aus den extrapolierten Werten τ_{β,T_G} des β - Prozesses für $N = 4 - 6$ für Glycerin ergeben. Für die Extrapolation wurden die Zeitkonstanten des JG - β - Prozesses bei T_G der Polyalkohole gegen die Anzahl der Strukturbausteine aufgetragen und durch lineare Regression der Wert für Glycerin berechnet. Die Regressionsgerade aus Abb. 7.22 b) lautet:

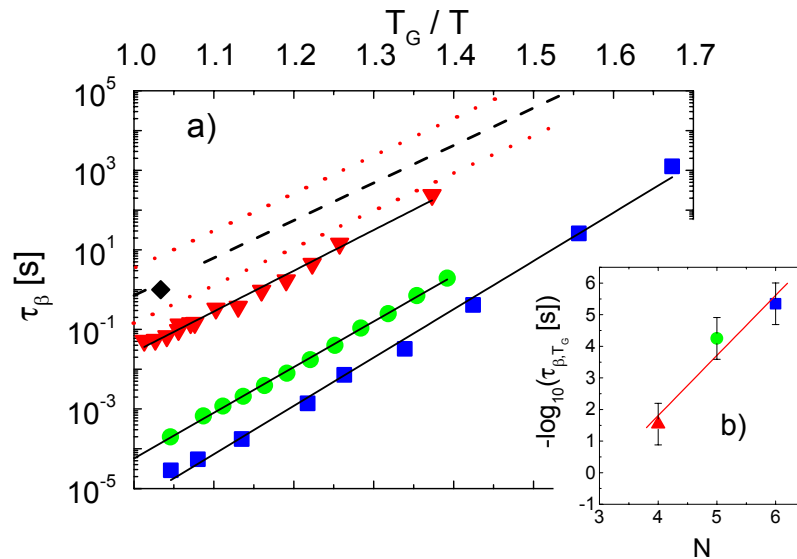


Abbildung 7.22 a) Zeitkonstanten der Sekundärrelaxation in den untersuchten Polyalkoholen. Die Symbole bedeuten: Glycerin (◆) [SBL 00], Threitol (▼), Xylitol (●) und Sorbitol (■). Die Linien sind die Anpassungen mit Gl. 2.2. Die gestrichelte schwarze Linie bei Glycerin zeigt den Verlauf mit den aus den anderen Polyalkoholen extrapolierten Werten für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor. Die roten gepunkteten Linien zeigen eine Fehlerabschätzung der Extrapolation der τ_{β,T_G} – Werte aus b).
 b) Extrapolation der τ_{β,T_G} – Werte um den Wert für Glycerin ($N=3$) abzuschätzen.

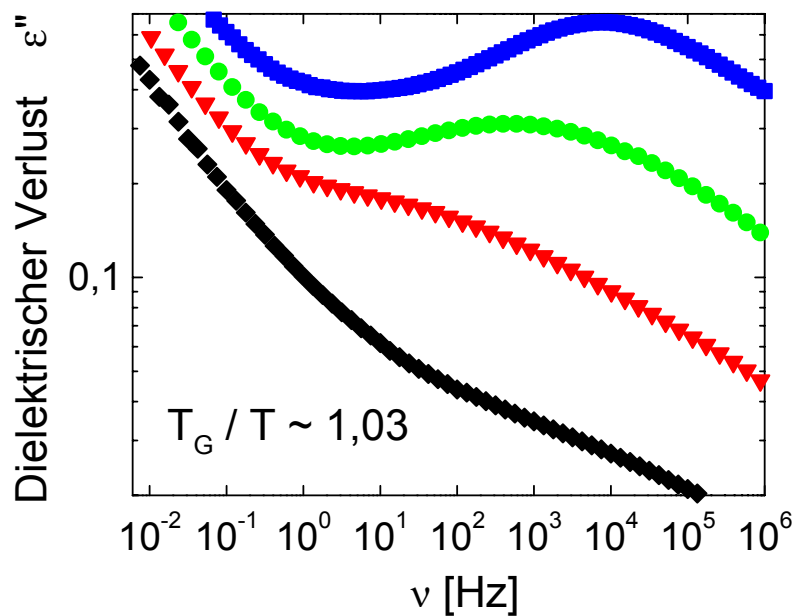


Abbildung 7.23 Dielektrischer Verlust $\epsilon''(\nu)$ der untersuchten Polyalkohole unterhalb T_G . Die Symbole bedeuten: Glycerin (◆) [SBL 00], Threitol (▼), Xylitol (●) und Sorbitol (■).

$-\log(\tau_{\beta, T_G}[s]) = 1,90 \cdot N - 5,81$ mit einer Standardabweichung von 0,66. Diese ist in Abbildung 7.22 als rote gepunktete Linie miteingetragen, um eine Fehlerabschätzung zu geben.

Der Punkt für Glycerin entspricht einer Abschätzung wie sie aus den Daten aus [SBL 00] erhalten wird. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit der hier dargestellten Zeitskala. Dies ist ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit.

Die Werte, wie sie für Sorbitol erhalten werden, stimmen gut mit Literaturwerten überein [FNM 99]. In Abbildung 7.23 sind die dielektrischen Verlustspektren unterhalb von T_G bei $T_G/T \sim 1,03$ aufgetragen. Sie verändern sich mit zunehmender Kettenlänge vom Wing Szenario in Glycerin bis zu einem deutlichen β - Peak in Sorbitol. Die mit Hilfe des einfachen Sprungmodells extrahierten Konusöffnungswinkel (vergl. Kapitel 7.2.1) zeigen auch einen systematischen Zusammenhang mit der Kettenlänge der Polyalkohole. Je länger der Alkohol desto stärker sind die Amplituden bzw. desto größer ist Φ . Sorbitol zeigt die größten Sprungwinkel, Threitol die kleinsten. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 7.24 gezeigt.

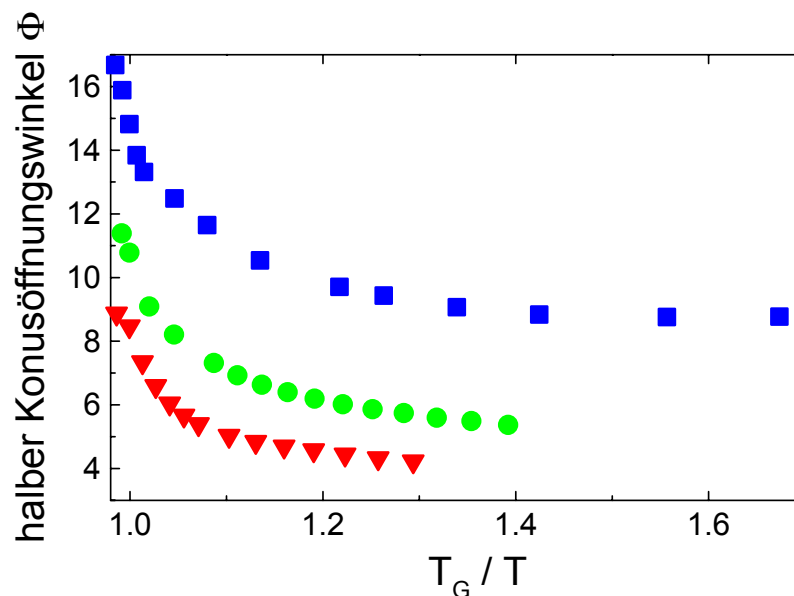


Abbildung 7.24 Halber Konusöffnungswinkel, wie er aus dem vorgestellten Modell für die untersuchten Polyalkohole in der Nähe und unterhalb T_g erhalten wird. Die Symbole bedeuten: Threitol (\blacktriangledown), Xylitol (\bullet) und Sorbitol (\blacksquare).

7.5.2 Vergleich der Ergebnisse der ^2H – NMR – Spektroskopie unterhalb T_G

Zunächst will ich mich auf den Vergleich der Ratenmittel der unterschiedlich deuterierten Polyalkohole konzentrieren. Da ein Vergleich verschieden deuterierter Moleküle nur für Glycerin und Sorbitol durchgeführt werden konnte, sollen diese beiden Glasbildner hier im Vordergrund stehen. In Abbildung 7.25 sind die auf die Quadrupolkopplungskonstante normierten Ratenmittel gegen die auf T_G normierte Temperatur dargestellt.

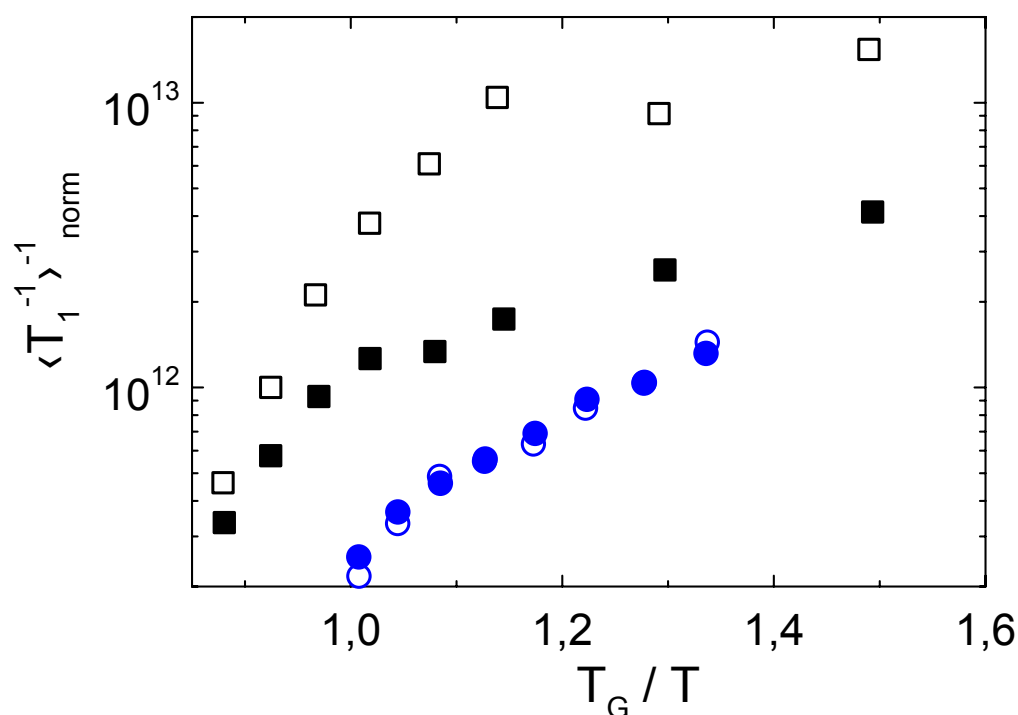


Abbildung 7.25 Auf die Kopplungskonstante normierte Ratenmittel $\langle T_1^{-1} \rangle_{\text{norm}}$ unterhalb T_G für (■) Glyzerin – CD_5 , (□) Glyzerin – OD_3 , (●) Sorbitol – CD_4 und (○) Sorbitol – OD_6 .

Dadurch ist ein direkter Vergleich der C – D – und O – D – Dynamik möglich. Sowohl die Zeitskala als auch die Reorientierungsgeometrie tragen zur Spin – Gitter – Relaxation bei. Nimmt man an, dass die molekulare Dynamik langsamer als die inverse Larmorfrequenz von $\sim 4 \cdot 10^{-9}$ s ist, dann kann der Beitrag von beiden Einflüssen wie folgt überlegt werden. Je kleiner die Fluktuationsamplitude ist, desto länger wird T_1 . Nimmt man zum Beispiel einen Zweiplatzrotationssprungprozess an, dann führen Kleinwinkelsprünge zwischen den beiden Positionen zu einem langen T_1 [HS 96]. In Glyzerin ist das Ratenmittel z. B. um fast eine Dekade länger als in Sorbitol. Eine Verlangsamung der Dynamik führt ebenso zu einem längeren T_1 . Dies macht deutlich,

dass man für eine quantitative Analyse sehr viel mehr Information über die molekulare Dynamik haben muss. Durch den Vergleich der Relaxationsdaten für die vier an verschiedenen Positionen deuterierten Verbindungen ist es aber möglich, interessante Einzelheiten der Dynamik ohne weitere Kenntnis der molekularen Bewegungsdetails zu erhalten. In diesem Zusammenhang muss man noch erwähnen, dass die Spin – Gitter – Relaxation unterhalb T_G nicht mehr durch die strukturelle Relaxation bestimmt wird.

Aus Abbildung 7.25 ist ersichtlich, dass in Sorbitol beide deuterierten Derivate die gleiche Spin – Gitter – Relaxationszeit zeigen. Dies kann als gesamt molekularer Beitrag zu dem relaxationsrelevanten Prozess interpretiert werden. Glycerin zeigt dagegen in beiden Derivaten eine signifikant längere Relaxationszeit als in Sorbitol. Durch Annahme von schnellerer Dynamik und/oder kleinerer Fluktuationsamplitude für den Sekundärprozess als in Sorbitol kann das erklärt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen, wie sie in der dielektrischen Spektroskopie gemacht werden (siehe Kapitel 7.5.1) [SBL 00], [NLL 01]. Die Relaxationszeiten unterscheiden sich für die beiden Glycerine. Im kohlenstoffdeuterierten Derivat sind sie kürzer als im sauerstoffdeuterierten. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit ^2H – NMR – Untersuchungen, bei denen der Einfluss von Spindiffusion nicht berücksichtigt werden konnte [FPT 91]. Unter der Annahme, dass die Zeitskala der molekularen Dynamik an allen Positionen die gleiche ist, können die Differenzen durch unterschiedliche Fluktuationsamplituden erklärt werden. Die Hydroxyldeuteronen besitzen demnach eine kleinere Fluktuationsamplitude als die restlichen Kohlenstoffdeuteronen. Diese Interpretation unterstützt die Sichtweise eines starken Netzwerkcharakters in Glycerin. In Sorbitol ist dieser Netzwerkcharakter sehr viel weniger ausgeprägt. Hier tragen alle Molekülteile gleichermaßen zu der relevanten Dynamik bei, die für die Sekundärrelaxation verantwortlich ist. Obwohl für Threitol als auch für Xylitol keine kohlenstoffdeuterierten Derivate vorlagen, kann man aufgrund der bisherigen Ergebnisse schließen, dass eine ähnliche Tendenz auch hier vorhanden ist.

In der folgenden Abbildung 7.26 sind die Ratenmittel aller sauerstoffdeuterierten Glasbildner, die in dieser Arbeit untersucht wurden, zum Vergleich dargestellt. Es ist ein eindeutiger Trend erkennbar: Je kürzer die Kettenlänge, desto länger ist die Spin – Gitter – Relaxationszeit. Dies stützt die zuvor gemachte Annahme, dass mit zunehmender Anzahl der Strukturbausteine der Netzwerkcharakter weniger ausgeprägt ist. Diese Annahme ist kompatibel zu den Resultaten aus den dielektrischen Messungen. Je länger die Kohlenstoffkette, desto größer ist die Fluktuationsamplitude der Dipolmomente, desto größer ist der Beitrag im dielektrischen Verlustspektrum zur Sekundärrelaxation. Da die Dipolmomente hauptsächlich durch die OH– Bindungen zustande kommen, kann man annehmen, dass diese Dynamik die in der dielektrischen Spektroskopie gesehene Sekundärrelaxation in den Polyalkoholen bestimmt. Für die NMR bedeutet dies, je größer die Fluktuationen der O – D Bindungen, desto kürzer ist die resultierende Spin – Gitter – Relaxationszeit T_1 .

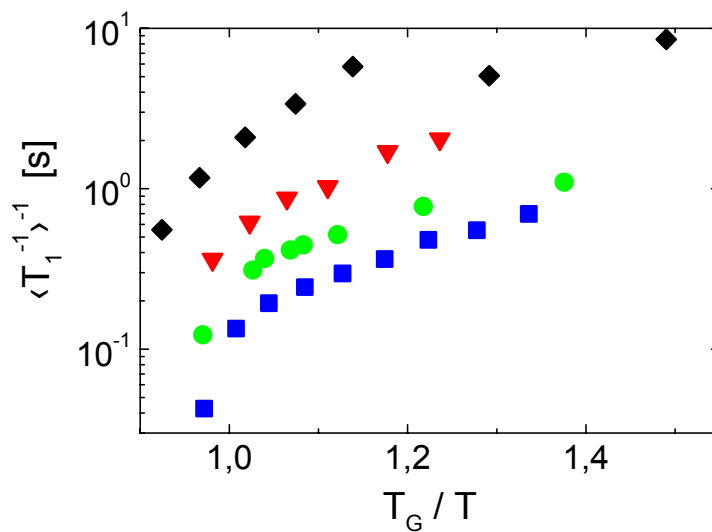


Abbildung 7.26 Ratenmittel $\langle T_1^{-1} \rangle$ der untersuchten Polyalkohole unterhalb T_G . Die Symbole bedeuten: Glyzerin (◆), Threitol (▼), Xylitol (●) und Sorbitol (■).

Im weiteren sollen hier die ^2H – NMR – Festkörperspektren unterhalb T_G verglichen werden. Dieser Vergleich beschränkt sich auf die sauerstoffdeutერიerten Polyalkohole. In Abbildung 7.27 sind für $T = 0,9 \cdot T_G$ die Spektren für verschiedene Pulsabstände gezeigt.

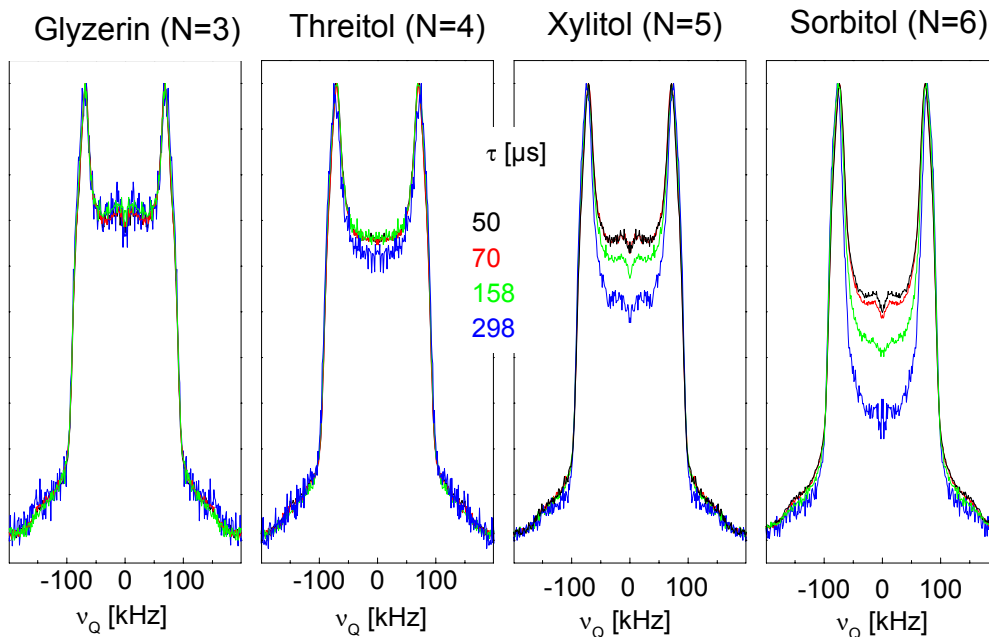


Abbildung 7.27 Vom Pulsabstand τ abhängige Solid – Echo 1D – NMR Spektren für die sauerstoffdeutერიerten Polyalkohole bei $0,9 \cdot T_G$.

Es ist gut zu erkennen, wie die Linienformänderungen bei gleicher relativer Temperatur von Glycerin zu Sorbitol stark zunehmen. Dies kann verstanden werden mit der Betrachtung der Zeitskala und einer Zunahme der Kleinwinkelfluktuationsamplituden mit zunehmendem N wie es aus Abbildung 7.24 zu erkennen ist. Für Xylitol und Sorbitol liegt die molekulare Dynamik mitten im Zeitfenster der 1D – NMR – Spektren. Die Sprungwinkel der eingeschränkten Bewegung, die als Fluktuationsamplitude der O – D – Bindungen interpretiert werden können ist so groß, dass es auch bei relativ tiefen Temperaturen und langen Pulsabständen noch zu Linienformänderungen im 1D – Spektrum kommt. Dieser Effekt nimmt mit kürzer werdender Kettenlänge der Moleküle ab. Der Netzwerkcharakter nimmt zu und die Fluktuationsamplituden werden kleiner, so dass die Pulsabstandsabhängigkeit der Linienform kleiner wird.

Man kann die Resultate der dielektrischen Spektroskopie und der ^2H – NMR – Spektroskopie unterhalb T_G wie folgt zusammenfassen:

- Das Aussehen des Sekundärprozesses ändert sich in der homologen Reihe der Polyalkohole graduell von einem „Wing Szenario“ zu einem Johari – Goldstein - β - Prozess. Es kann durch den Vergleich dieser homologen Reihe vermutet werden, dass beide Prozesse die gleichen molekularen Ursachen besitzen und der Wing als Hochfrequenzflanke des JG - β - Prozesses interpretiert werden kann [NLL 01], [DPS 01].
- Der Hochfrequenzanteil im dielektrischen Verlustspektrum kann mit Hilfe eines einfachen Sprungmodells von Kleinwinkelsprüngen auf einem Konusrand beschrieben werden.
- Der Netzwerkcharakter auch unterhalb von T_G nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Moleküle ab.
- Der Vergleich unterschiedlich deuterierter Derivate von Glycerin zeigt die Beiträge intramolekularer Freiheitsgrade an der Spin – Gitter – Relaxationszeit.
- In Sorbitol tragen im Mittel sowohl die O – D Gruppen als auch die C – D Endgruppen gleichartig zur Spin – Gitter – Relaxationszeit bei.
- Durch den Vergleich der Zeitskalen der Johari – Goldstein - β - Prozesse der Polyalkohole wurde eine Zeitskala eines solchen Prozesses für Glycerin extrapoliert, die mit Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie bei physikalischer Alterung [SBL 00] im Rahmen der Messfehler übereinstimmt.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine homologe Reihe von Polyalkoholen systematisch hinsichtlich ihrer Glaseigenschaften ober- und unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G untersucht. Die Substanzen dieser Reihe besitzen die allgemeine Summenformel $C_NH_{N+2}(OH)_N$ mit $N = 3$ bis 6. Durch Anwendung zweier sich ergänzender spektroskopischer Methoden, der breitbandigen dielektrischen Spektroskopie und der 2H – NMR Spektroskopie wurden Details der Zeitskalen und der Bewegungsgeometrie der auftretenden Glasprozesse untersucht. Ein wichtiger Punkt ist, dass es sich um reine Substanzen handelt und nicht um binäre Mischungen, bei denen die Wechselwirkung unterschiedlicher Moleküle zu weiteren Schwierigkeiten in der Interpretation der Messdaten führen kann.

Oberhalb von T_G wurde mit zunehmendem N eine systematische Zunahme der Fragilität gefunden, welche ein Maß für die scheinbare Aktivierungsenergie bei T_G darstellt. Dies kann als eine Abnahme des Netzwerkcharakters, der durch Wasserstoffbrückenbindungen bedingt ist, bei zunehmender Kettenlänge interpretiert werden.

Daten aus stimulierten Echomessungen der 2H – NMR – Spektroskopie können in diesem Bild abnehmender Bindungsstärken von OH - Brücken durch eine Zunahme des mittleren Sprungwinkels mit der Kettenlänge gedeutet werden. Diese Winkel ergeben sich aus einer Modellierung der experimentellen Daten mittels isotropen Reorientierungssprungmodellen mit angenommener bimodaler Verteilung der auftretenden Sprungwinkel.

Durch den systematischen Vergleich konnte eine klare Abhängigkeit zwischen der Temperaturabhängigkeit der Zeitskalen der strukturellen Relaxation und der Anzahl der Strukturbausteine herausgearbeitet werden. Es zeigte sich, dass nicht nur die Fragilität, sondern auch die Verteilungsbreiten von zugrundegelegten Korrelationszeitenverteilungen sowie die Aktivierungsenergien, wie sie aus Diffusionsmessungen erhalten wurden, kontinuierlich mit zunehmender Anzahl N zunehmen. Diese Befunde können erklärt werden, wenn man ein Wasserstoffbrückennetzwerk zugrunde legt, in dem die Bindungsstärken mit zunehmender Anzahl der Strukturbausteine schwächer werden. Durch das im Mittel schwächer werden der Bindungen pro OH – Gruppe ergibt sich eine größere Variation der Koordinationszahl z der einzelnen Moleküle, was eine größere Anzahl von lokalen Konfigurationen zur Folge hat.

Unterhalb T_G wurde der Einfluss der Anzahl der Strukturbausteine auf das Auftreten der Sekundärrelaxation untersucht. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem N die Sekundärrelaxation sich von einem „Wing Szenario“ zu einem ausgeprägten JG – Prozess entwickelt, der als ausgeprägtes Maximum im dielektrischen Verlustspektrum auftritt. Dies ist besonders gut bei dem Glasbildner Threitol ($N=4$) zu beobachten,

wo oberhalb T_G ein Wing Szenario vermutet werden kann. Unterhalb von T_G entwickelt sich dieses aber in einen Peak, welcher die typischen Anzeichen eines JG – Prozesses zeigt: das Arrheniusverhalten der Korrelationszeiten, die große Breite der Korrelationszeitenverteilung und eine Abnahme der Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon_\beta$ mit sinkender Temperatur. Aufgrund eines Sprungmodells, welches eine eingeschränkte Reorientierung auf einem Konusrand beschreibt, konnten mit Hilfe der parametrisierten dielektrischen Verlustspektren Sprungwinkel erhalten werden, die mit denen aus ^2H – NMR spektroskopischen Untersuchungen vergleichbar sind. Die Untersuchung der 1D – Solid-Echo Spektren stützt diese Annahme. Hier ergeben sich ähnliche Resultate, wie sie für andere niedermolekulare Glasbildner wie Toluol gefunden werden. Somit kann auf der Basis des Modells einer eingeschränkten Reorientierung ein Bewegungsmechanismus, wie er in der Literatur ausführlich diskutiert wird, auch für die homologe Reihe der hier untersuchten Polyalkohole verwendet werden.

Aufgrund eines Vergleichs unterschiedlich deuterierter Derivate von Glycerin (N=3) und Sorbitol (N=6) wurde zudem gefolgert, dass auch unterhalb T_G der Netzwerkcharakter mit zunehmender Kettenlänge abnimmt.

Obwohl im dielektrischen Verlustspektrum von Glycerin nur ein Excess – Wing sichtbar ist, kann aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten systematischen Untersuchung dieser Sekundärprozess als der Hochfrequenzanteil einer JG – Relaxation interpretiert werden. Durch den Vergleich der Zeitskalen der Johari – Goldstein - β - Prozesse der Polyalkohole mit $N = 4 - 6$ wurde eine Zeitskala eines solchen Prozesses für Glycerin extrapoliert, die mit Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie bei physikalischer Alterung [SBL 00] im Rahmen der Messfehler übereinstimmt. Damit erscheint eine Einteilung in verschiedene Typen von Glasbildnern nicht gerechtfertigt. Gerade für Threitol hat es sich gezeigt, dass auf denselben Glasbildner beide Einteilungskriterien zutreffen können.

Die hier erzielten Befunde zeigen, dass es einen kontinuierlichen Übergang von Wing Szenario zu einem JG – Prozess gibt. Der JG - β - Prozess kann als ein universeller Glasprozess interpretiert werden, der in verschiedenen Glasbildnern in unterschiedlicher Ausprägung auftritt.

Anhang

A Diffusionsmessungen an Propylenkarbonat

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Diffusionsmessungen an Propylenkarbonat durchgeführt. Dieser Glasbildner zeigt einige Besonderheiten in bezug auf die Nichtexponentialität der dielektrischen Antwortfunktion bei T_G [BNA 93], [QSD 00]. Da für Propylenkarbonat noch keine Diffusionsdaten in der unterkühlten Flüssigkeit vorlagen, wurden diese mit Hilfe der SFG – NMR Spektroskopie gemessen [QSD 00].

In Abbildung A.1 sind normierte Signalintensitäten für Hahn – Echo – Sequenzen bei zwei Temperaturen zu sehen um die Güte der Messungen zu demonstrieren (vergl. auch Kapitel 3.7 und 6.2).

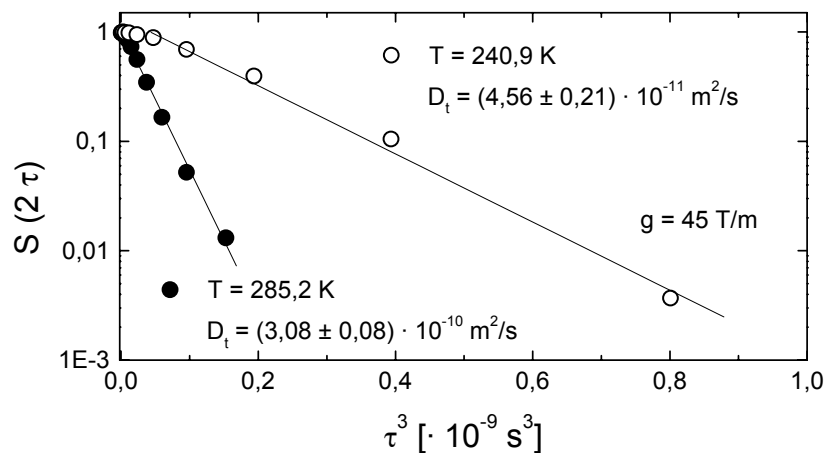


Abbildung A.1 Normierte Signalintensität für zwei Hahnechosequenzen an Propylenkarbonat. Die Gradientenstärke betrug 45 T/m.

Die Signalintensitäten für eine Stimulierte Echosequenz sind quadratisch vom Echoabstand bzw. linear von der Diffusionszeit t abhängig. Die Messungen wurden immer bei festem Echoabstand und dadurch bei festem q (vergl. Kapitel 3.7) gemacht, in Abbildung A.2 ist diese lineare Abhängigkeit gezeigt.

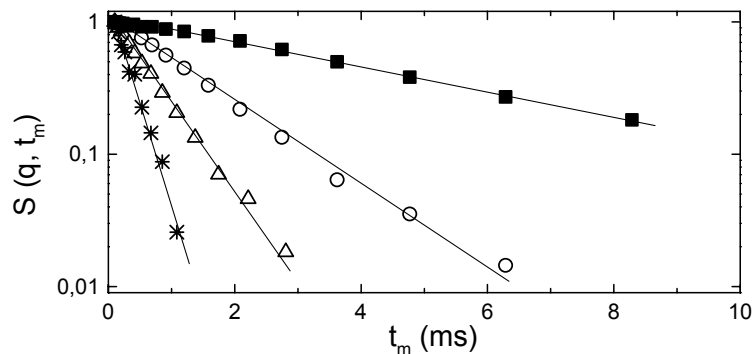


Abbildung A.2 Normierte Signalintensität für eine Stimulierte Echosequenz an Propylenkarbonat. Die Gradientenstärke betrug 45 T/m, die Temperatur 240,9 K. Die q Werte sind (vergl. Kapitel 3.7) (■) $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$; (○) $3,37 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, (△) $4,82 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, (*) $7,22 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Der hieraus erhaltene Diffusionskoeffizient $D_t = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

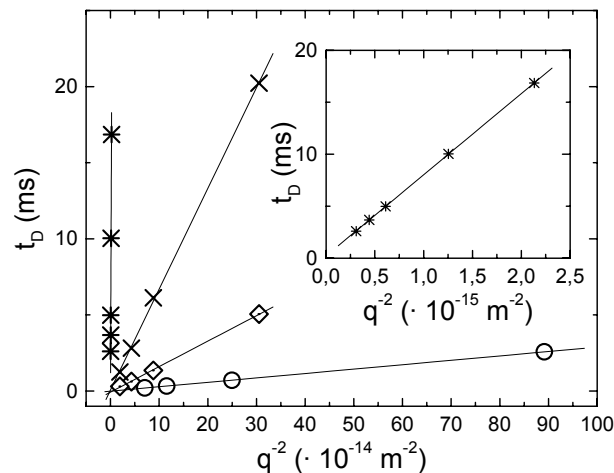


Abbildung A.3 Auftragung der Zeitkonstanten des diffusiven Zerfalls der Signalintensitäten des Stimulierten Echos für vier verschiedene Temperaturen. Hierbei wird die q^2 Abhängigkeit für freie, isotrope Diffusion gezeigt. Die Symbole stehen für folgende Temperaturen: (\circ) 285,1 K mit $D_t=3,45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $g=45 \text{ T/m}$; (\diamond) 240,9 K mit $D_t=5,96 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $g=45 \text{ T/m}$; (\times) 218,1 K mit $D_t=1,51 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $g=45 \text{ T/m}$; ($*$) 188,9 K mit $D_t=1,28 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $g=176 \text{ T/m}$. Der Inset verdeutlicht noch einmal das lineare Verhalten bei $T=188,9 \text{ K}$.

Um nun die q^2 Abhängigkeit für eine freie, isotrope Diffusion zu demonstrieren (Gl. 6.5), ist in Abbildung A.3 die Zeitkonstante des diffusiven Zerfalls gegen q^{-2} für vier verschiedene Temperaturen aufgetragen. Es ist über den gesamten gemessenen Temperaturbereich diese q^{-2} – Abhängigkeit ersichtlich.

Die mit den verschiedenen Messungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten im Bereich von $179 \text{ K} < T < 320 \text{ K}$ werden in Abbildung A.4 gezeigt. Aufgetragen sind die Diffusionskoeffizienten gegen die inverse Temperatur sowie zum Vergleich die Korrelationszeiten τ_{DK} aus der dielektrischen Spektroskopie [SFR 96] und Viskositätsdaten [BH 85].

Die Zeitkonstanten der drei Messmethoden folgen der gleichen Temperaturabhängigkeit bis $\sim 250 \text{ K}$. Bei weiterer Abkühlung erkennt man die Abkopplung des Translationsdiffusionskoeffizienten. Diese „Entkopplung“ wird noch deutlicher, wenn man sich die Auftragung des Produktes $D_t \cdot \eta / T$ gegen die Temperatur ansieht (Abb. A5). Es ist zu erkennen, dass bei der niedrigsten erreichbaren Temperatur eine Entkopplung von mehr als einer Dekade erreicht wird. Dieser Wert ist größer als alle bisher mit der Technik der SFG – NMR gemessenen Entkopplungen [CS 96] von niedermolekularen Glasbildnern.

Im Hochtemperaturbereich können die Viskositäten, die Translationsdiffusionskoeffizienten sowie die Korrelationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie mittels Gl. 2.20 miteinander verknüpft werden. Aus Gl. 2.19 kann dann ein hydrodynamischer Radius berechnet werden. Aus Abbildung A.5 kann dieser im Fall von Propylenkarbonat auf $2,6 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit dem ab-

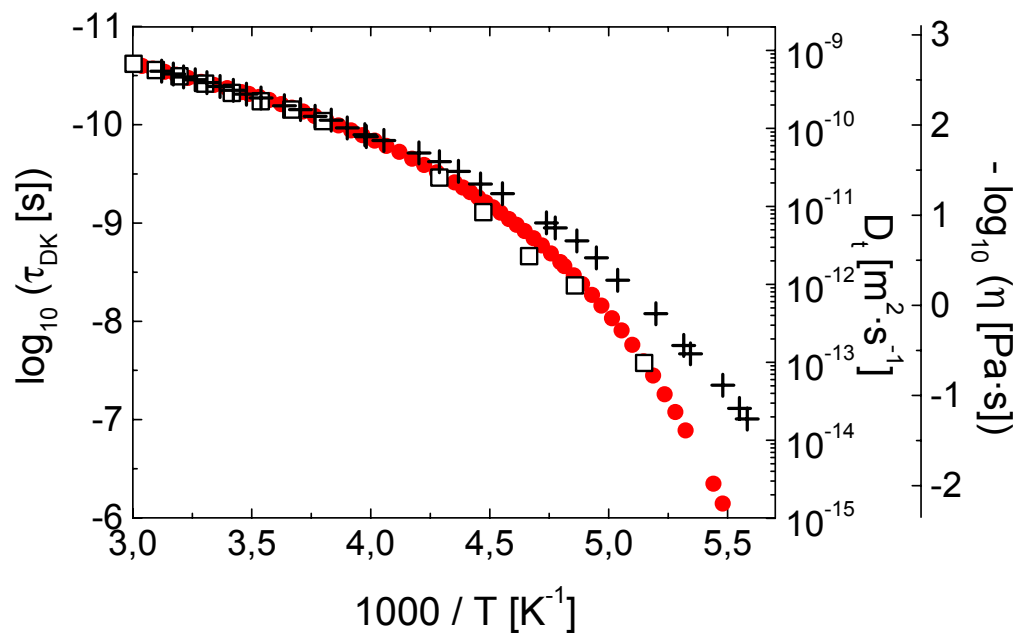


Abbildung A.4 Selbstdiffusionskoeffizienten von Propylenkarbonat (+) gegen die inverse Temperatur im Bereich $179 < T < 320$ K. Als Vergleich sind die Daten der Korrelationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie (●) [SFR 96] und Viskositätsdaten (□) [BH 85] gezeigt. Die Daten sind so skaliert, dass sie im Hochtemperaturbereich maximal überlappen.

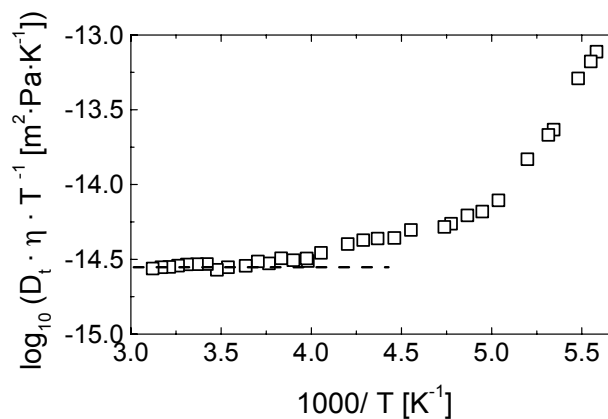


Abbildung A.5 Das Produkt $D_t \cdot \eta \cdot T^{-1}$ (□) als Maß der Entkopplung der Translationsdiffusion in Propylenkarbonat. Die erhaltene Entkopplung von mehr als einer Dekade ist die größte bis jetzt mit der SFG – NMR gemessene [QSD 00].

geschätzten van-der-Waals Radius von 2.7 \AA nach [Edw 70]. Dies ist etwas ungewöhnlich, da in v.d.W. Glasbildnern sonst immer der Debye – Radius r_{DK} kleiner ist als der v.d.W. – Radius r_{vdW} [CS 97]. Propylenkarbonat kann also in guter Näherung als kugelförmig angesehen werden.

B Diffusionsmessungen an 2 –Methyltetrahydrofuran

Wie bei Propylenkarbonat lagen auch für 2 – MTHF bis jetzt noch keine Selbstdiffusionsdaten in der unterkühlten Flüssigkeit vor. Durch die niedrige Glasübergangstemperatur von 91 K konnten in einem sehr großen Temperaturbereich ($107 \text{ K} < T < 308 \text{ K}$) die Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt werden. Diese sind in Abbildung B.1 gezeigt. Da keine Viskositätsdaten vorlagen, kann hier nur ein Vergleich mit der dielektrischen Spektroskopie gemacht werden. Diese Daten sind ebenfalls in Abbildung B.1 eingetragen. Auch hier erkennt man die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Daten. In den Abbildungen B.2 und B.3 sind die Rohdaten, mit denen die Auswertung durchgeführt wurden bzw. die q^2 Abhängigkeit für ausgewählte Temperaturen gezeigt.

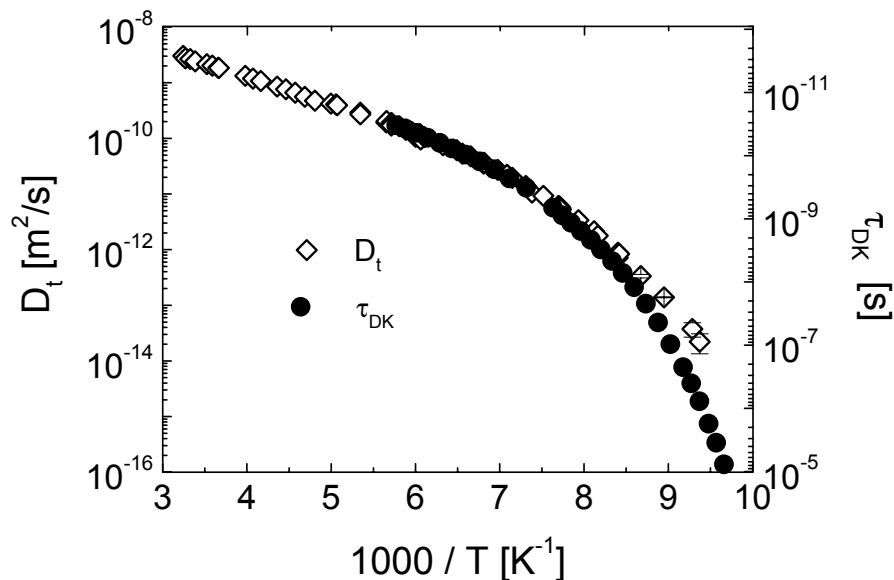


Abbildung B.1 Selbstdiffusionskoeffizienten (\diamond) von 2 – MTHF im Bereich $107 < T < 308 \text{ K}$. Die Fehlerbalken sind für die letzten drei Punkte eingetragen und zeigen die Messgenauigkeit an. Korrelationszeiten (\bullet) aus der dielektrischen Spektroskopie (aus [St 95]) sind zum Vergleich mit eingetragen.

Aus Abbildung B.1 erkennt man, dass in 2-MTHF eine Entkopplung um mindestens eine Dekade bei $1000/T = 9.5$ ($\sim 1.2 \cdot T_G$) auftritt. Dies ist vergleichbar mit anderen untersuchten Glasbildnern [CS 96]. Aus dem Vergleich der Korrelationszeiten mit der Selbstdiffusion ergibt sich ein hydrodynamischer Radius von 2 \AA .

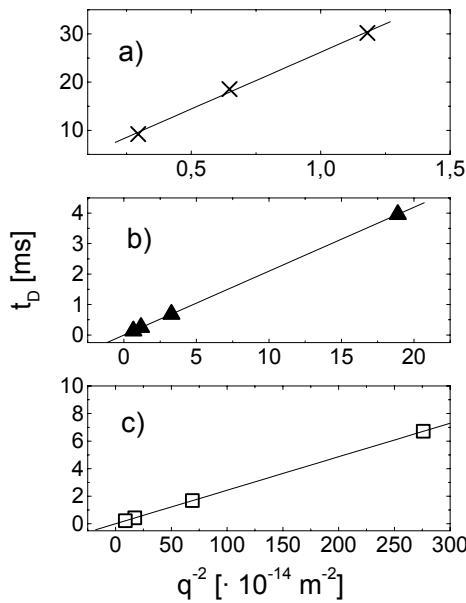


Abbildung B.2 q^2 Abhängigkeit von t_b für drei verschiedene Temperaturen.
a) $T=115$ K, $g=172$ T/m, $D_t=(4,25\pm 0,2)\cdot 10^{-13}$ m²/s;
b) $T=151$ K, $g=45$ T/m, $D_t=(4,77\pm 0,01)\cdot 10^{-11}$ m²/s;
c) $T=198$ K, $g=45$ T/m, $D_t=(4,11\pm 0,01)\cdot 10^{-10}$ m²/s;

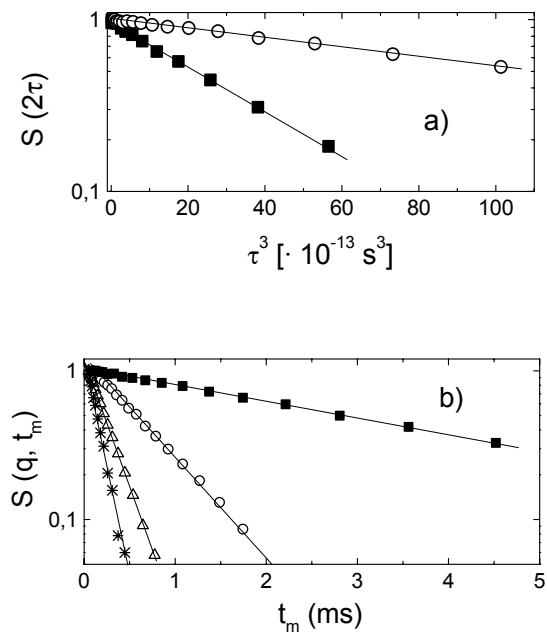


Abbildung B.3 **a)** Normierte Signalintensität für ein Hahn-Echo bei zwei Temperaturen:
 (○) $T=306$ K, $D_t=(3,15\pm 0,1)\cdot 10^{-9}$ m²/s;
 (■) $T=218$ K, $D_t=(6,60\pm 0,02)\cdot 10^{-10}$ m²/s;
b) Normierte Signalintensität für die Stimulierte Echosequenz bei $T=151$ K für vier q – Werte. Der Selbstdiffusionskoeffizient ergibt sich hierbei zu $(4,72\pm 0,05)\cdot 10^{-11}$ m²/s. Der Gradient betrug 45 T/m.

Der Vergleich der Translationsdiffusion mit den Korrelationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie zeigt ebenso wie bei Propylenkarbonat eine Entkopplung der Rotation von der Translation. In Abbildung B.4 ist der Sachverhalt dargestellt.

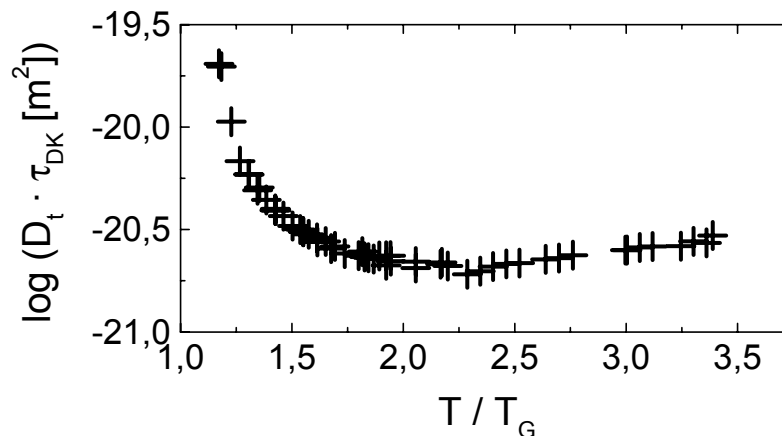


Abbildung B.4 Das Produkt $D_t \cdot \tau_{DK}$ als Vergleich zwischen den Korrelationszeiten der dielektrischen Spektroskopie [Sti 97] und der Selbstdiffusion für 2 – MTHF.

C Irreduzible Tensoroperatoren, Zeitliche Entwicklung der Dichtematrix

$$\begin{aligned}
 T_{10} &= I_z & T_{20} &= \frac{3I_z^2 - \vec{I}^2}{\sqrt{6}} \\
 T_{11} &= -\frac{I_x + iI_y}{\sqrt{2}} & T_{2\pm 1} &= \frac{T_{10}T_{1\pm 1} + T_{1\pm 1}T_{10}}{\sqrt{2}} \\
 T_{1-1} &= +\frac{I_x - iI_y}{\sqrt{2}} & T_{2\pm 2} &= (T_{1\pm 1})^2
 \end{aligned}$$

Tabelle C.1 Die irreduziblen sphärischen Tensoroperatoren [SRS 94]

$$\begin{aligned}
 \hat{e} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\
 \hat{T}_{1-1} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} & \hat{T}_{10} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} & \hat{T}_{1+1} &= \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 \hat{T}_{2-1} &= \sqrt{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} & \hat{T}_{20} &= \sqrt{\frac{1}{6}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \hat{T}_{2+1} &= \sqrt{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 \hat{T}_{2+2} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \hat{T}_{2-2} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Tabelle C.2 Matrizenrepräsentation des Basissatzes der irreduziblen sphärischen Tensoroperatoren zur Dichtematrix von Spin-1-Teilchen [SRS 94]

ρ	$\exp(-i\chi I_x)\rho \exp(i\chi I_x)$	$\exp(-i\chi I_y)\rho \exp(i\chi I_y)$
I_z	$I_z \cos \chi - I_y \sin \chi$	$I_z \cos \chi + I_x \sin \chi$
$I_z \quad I_x$	I_x	$I_x \cos \chi - I_z \sin \chi$
	$I_x \quad I_y \cos \chi + I_z \sin \chi$	I_y
$I_z \quad I_x$	$T_{20} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \chi - 1)$	$T_{20} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \chi - 1)$
I_y		
T_{20}	$-i\sqrt{\frac{3}{8}}(T_{21} + T_{2-1}) \sin(2\chi)$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}(T_{21} - T_{2-1}) \sin(2\chi)$
T_{20}	$-\sqrt{\frac{3}{8}}(T_{22} + T_{2-2}) \sin^2 \chi$	$+\sqrt{\frac{3}{8}}(T_{22} + T_{2-2}) \sin^2 \chi$
	$-i\sqrt{\frac{3}{2}}T_{20} \sin(2\chi)$	$(T_{21} + T_{2-1}) \cos \chi$
	$+(T_{21} + T_{2-1}) \cos(2\chi)$	$-(T_{22} + T_{2-2}) \sin \chi$
$T_{21} + T_{2-1}$	$-i\frac{1}{2}(T_{22} + T_{2-2}) \sin(2\chi)$	
	$(T_{21} - T_{2-1}) \cos \chi$	$\sqrt{\frac{3}{2}}T_{20} \sin(2\chi)$
	$-i(T_{22} - T_{2-2}) \sin \chi$	$+(T_{21} - T_{2-1}) \cos(2\chi)$
$T_{21} - T_{2-1}$		$-\frac{1}{2}(T_{22} + T_{2-2}) \sin(2\chi)$
	$-\sqrt{\frac{3}{2}}T_{20} \sin^2 \chi$	$\sqrt{\frac{3}{2}}T_{20} \sin^2 \chi$
$T_{22} + T_{2-2}$	$-i\frac{1}{2}(T_{21} + T_{2-1}) \sin(2\chi)$	$+i\frac{1}{2}(T_{21} - T_{2-1}) \sin(2\chi)$
	$+\frac{1}{2}(T_{22} + T_{2-2})(\cos^2 \chi + 1)$	$+\frac{1}{2}(T_{22} + T_{2-2})(\cos^2 \chi + 1)$
	$(T_{22} - T_{2-2}) \cos \chi$	$(T_{22} - T_{2-2}) \cos \chi$
	$-i(T_{21} - T_{2-1}) \sin \chi$	$+(T_{21} + T_{2-1}) \sin \chi$
$T_{22} - T_{2-2}$		

Tabelle C.3

Der Einfluß von HF Pulsen auf die sphärischen Tensoroperatoren [SRS 94]

ρ	$\exp\left(-i\sqrt{\frac{2}{3}}T_{20}\omega_Q t\right)\rho\exp\left(i\sqrt{\frac{2}{3}}T_{20}\omega_Q t\right)$
I_z	I_z
$I_z T_{20}$	$I_z T_{20}$
	$I_z T_{20} \quad T_{22} \pm T_{2-2}$
$I_x T_{20}$	$I_x \cos(\omega_Q t) + i(T_{21} + T_{2-1}) \sin(\omega_Q t)$
$T_{22} \pm T_{2-2}$	$(T_{21} + T_{2-1}) \cos(\omega_Q t) + iI_x \sin(\omega_Q t)$
I_x	$I_y \cos(\omega_Q t) + (T_{21} - T_{2-1}) \sin(\omega_Q t)$
$I_x T_{21} + T_{2-1}$	$(T_{21} - T_{2-1}) \cos(\omega_Q t) - I_y \sin(\omega_Q t)$
I_y	
$T_{21} - T_{2-1}$	

Tabelle C.4 Zeitliche Entwicklung der irreduziblen spärlichen Tensoroperatoren unter Quadrupolwechselwirkung [SRS 94]

*D Tabellen der Messergebnisse*D.1 SorbitolD.1.A ²H – NMR – Spektroskopie, Spin – Gitter – Relaxation T₁D.1.A.1 Sorbitol – CD₄, Zeitmittel <T₁>

Temperatur [K]	T ₁ [s]	$\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$	<T ₁ > [s]
181,87	19,76914	0,74854	23,57582
192,15	14,59991	0,71701	18,07282
201,61	10,95938	0,70597	13,76173
206,18	9,48321	0,7058	11,91079
210,8	8,30581	0,6911	10,64451
215,44	7,33259	0,6751	9,62075
220,03	6,3521	0,66724	8,43646
224,73	5,41454	0,66745	7,18887
229,43	4,66658	0,66185	6,25146
234,26	3,93868	0,65022	5,3793
238,95	3,31011	0,63795	4,61932
242,98	3,00835	0,62321	4,3157
245,08	2,70431	0,63294	3,80866
247,03	2,51493	0,6279	3,57555
248,93	2,35516	0,63031	3,33322
250,8	2,19117	0,61793	3,17617
252,48	2,18912	0,61777	3,1742
254,41	1,97416	0,61318	2,88909
256,37	1,75309	0,61873	2,53712
258,27	1,4702	0,61753	2,1328
260,13	1,09056	0,63162	1,53968
262,06	0,78492	0,63976	1,09181
263,97	0,55575	0,67992	0,7239
265,85	0,37777	0,73502	0,45749
266,94	0,29505	0,75478	0,34948
267,58	0,26307	0,78762	0,30146
269,56	0,18635	0,8807	0,19847
271,44	0,14309	0,90897	0,14975
271,79	0,13838	0,92146	0,14379
273,4	0,10924	0,99359	0,10954

273,4	0,11586	0,97335	0,11724
275,18	0,09329	1,02052	0,09251
276,44	0,08449	0,99155	0,0848
277,01	0,07692	1,02086	0,07627
279,09	0,06912	1,0157	0,06868
281	0,06127	0,99052	0,06152
281,19	0,06197	1,00306	0,06189
282,88	0,05884	0,91845	0,06124
287,71	0,04372	1	0,04372
288,69	0,04001	1	0,04001
319,05	0,00839	0,97473	0,00848
323,61	0,00708	0,97078	0,00717
328,09	0,00597	0,99463	0,00598
332,03	0,00537	0,99842	0,00537
336,33	0,00475	1,00038	0,00475
340,66	0,0044	0,98794	0,00442
344,93	0,00416	0,99338	0,00417
349,15	0,00409	1,00415	0,00408
353,42	0,00409	0,99071	0,00411
357,64	0,00433	1,01201	0,00431
361,94	0,00459	0,99448	0,0046
366,14	0,00507	0,9889	0,00509
370,43	0,00577	1,00299	0,00576
374,05	0,00645	0,988	0,00648
374,6	0,00663	0,99508	0,00664
378,74	0,00771	0,99245	0,00773
382,28	0,00881	0,9926	0,00884
382,64	0,00888	0,99833	0,00889

D.1.A.2 Sorbitol – OD₆, Zeitmittel $\langle T_1 \rangle$

Temperatur [K]	T_1 [s]	$\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$	$\langle T_1 \rangle$ [s]
403,63	0,02344	0,98261	0,02362
399,15	0,01926	0,97287	0,01949
394,86	0,01557	0,98281	0,01569
390,55	0,01276	0,96829	0,01294
386,38	0,01046	0,9635	0,01063
382,01	0,00844	0,9672	0,00857

377,65	0,00688	0,96743	0,00698
373,32	0,00575	0,97839	0,0058
369,07	0,00482	0,97843	0,00487
364,82	0,00409	0,97692	0,00413
360,48	0,00354	0,98385	0,00356
356,18	0,00319	0,97624	0,00322
354,68	0,00305	0,98272	0,00307
353,15	0,00296	0,9867	0,00298
351,47	0,00287	0,9885	0,00288
349,81	0,00281	0,98925	0,00282
348,08	0,00281	0,98758	0,00283
346,44	0,00281	0,98171	0,00283
344,71	0,00281	0,98217	0,00283
343,42	0,0028	0,97904	0,00283
341,27	0,00285	0,97958	0,00288
339,46	0,0029	0,97655	0,00293
335,2	0,00305	0,97753	0,00308
330,93	0,00324	0,9903	0,00325
330,73	0,0033	0,97677	0,00333
326,43	0,00368	0,981	0,00371
326,16	0,00364	0,98266	0,00367
322,09	0,00414	0,97786	0,00418
321,58	0,00417	0,98136	0,0042
317,79	0,00467	0,99494	0,00468
313,37	0,006	0,88521	0,00637
290,96	0,02004	0,98405	0,02018
286,25	0,02441	0,9905	0,02451
284,48	0,02713	0,99432	0,0272
282,58	0,03081	1,00723	0,03072
280,72	0,03557	0,99758	0,03561
278,84	0,04233	0,98593	0,04259
276,96	0,05109	0,95555	0,05214
275,11	0,06782	0,87948	0,07229
273,17	0,09371	0,80126	0,10605
271,27	0,1311	0,73806	0,15821
269,39	0,18842	0,67761	0,24628
267,56	0,26414	0,64165	0,36618
266,34	0,43894	0,65473	0,59494
265,63	0,36211	0,61026	0,53311
263,77	0,44691	0,60092	0,67107

262,04	0,59786	0,61943	0,86404
261,84	0,58397	0,59291	0,8925
257,18	0,79601	0,61696	1,15607
256,94	0,87876	0,63881	1,22443
256,91	5,51949	0,46734	12,60633
252,34	0,96292	0,62068	1,38822
247,72	1,20028	0,64858	1,64391
243,03	1,28534	0,63517	1,80281
238,53	1,59896	0,65585	2,16318
238,38	1,41899	0,65127	1,93454
233,77	1,55309	0,66796	2,06038
229,26	2,09287	0,66039	2,81031
229,14	1,69695	0,67042	2,24258
227,73	2,19313	0,65982	2,94767
220,05	2,7371	0,66809	3,63038
219,81	1,97498	0,69963	2,50124
218,48	2,83747	0,68073	3,69154
210,48	2,26498	0,73083	2,75659
210,19	3,56562	0,68178	4,63165
201,32	2,66806	0,75891	3,14632
193,17	6,19395	0,70444	7,79363
187,76	6,37826	0,70424	8,02768
182,81	8,38887	0,70861	10,49731

D.1.A.3 Sorbitol – CD₄, Ratenmittel $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$

Temperatur [K]	$\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]	$\Delta \langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]
200,44	1,35254	0,22681
209,82	0,97095	0,12401
219,32	0,79269	0,1361
228,52	0,59348	0,03936
237,89	0,51594	0,04564
247,22	0,45641	0,02995
256,62	0,31204	0,01354
265,92	0,20394	0,01929
275,5	0,11033	0,0082

D.1.A.4 Sorbitol – OD₆, Ratenmittel $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$

Temperatur [K]	$\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]	$\Delta \langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]
200,61	0,69641	0,02071
209,75	0,5512	0,01448
219,07	0,48024	0,0085
228,22	0,36443	0,00479
237,79	0,29632	0,00575
247,05	0,24366	0,00255
256,59	0,19334	0,00309
265,97	0,13431	0,00137
275,77	0,0426	0,00189

D.1.B ²H – NMR – Spektroskopie, Spin – Spin – Relaxation T₂D.1.B.1 Sorbitol – CD₄ $\langle T_2 \rangle$

Temperatur [K]	T ₂ [s]	$\beta_{\text{KWW}}^{T_2}$	$\langle T_2 \rangle$ [s]
408,49	0,02274	1	0,02274
403,97	0,01802	1	0,01802
399,56	0,01441	1	0,01441
395,15	0,01156	1	0,01156
390,76	0,0094	1	0,0094
386,45	0,00764	1	0,00764
382,64	0,00656	1	0,00656
382,18	0,00625	1	0,00625
378,74	0,00541	1	0,00541
374,6	0,0043	1	0,0043
370,43	0,00351	1	0,00351
366,14	0,0029	1	0,0029
361,94	0,00235	1	0,00235
357,64	0,00189	1	0,00189
353,42	0,00155	1	0,00155
349,15	0,00122	1	0,00122
344,93	9,38252E-4	1	9,38252E-4
340,66	6,75552E-4	1	6,75552E-4
336,33	4,70035E-4	1	4,70035E-4
332,03	3,20291E-4	1	3,20291E-4

327,65	2,35908E-4	1,13204	2,25569E-4
323,52	1,47567E-4	1,16839	1,39806E-4
321,6	1,22165E-4	0,99009	1,22687E-4
319	7,78482E-5	1,09643	7,51976E-5
313,64	4,43076E-5	1	4,43076E-5
309,07	3,53796E-5	1	3,53796E-5
290,74	1,49068E-5	0,81724	1,66396E-5
290,74	2,36889E-5	1,03374	2,33723E-5
286,82	2,9357E-5	1	2,9357E-5
285,96	3,2234E-5	0,90424	3,38295E-5
282,9	3,81557E-5	0,86461	4,10807E-5
281,24	6,11457E-5	1,02965	6,0422E-5
281,07	5,30714E-5	0,95983	5,40491E-5
279,12	7,24344E-5	1,06472	7,06819E-5
277,11	8,82307E-5	1,11642	8,47286E-5
276,42	9,48954E-5	1,12469	9,09183E-5
275,18	1,02852E-4	1,12078	9,86484E-5
273,42	1,23828E-4	1,1758	1,17111E-4
271,76	1,4315E-4	1,26226	1,33036E-4
271,54	1,42492E-4	1,26073	1,3246E-4
269,59	1,61947E-4	1,32167	1,49086E-4
267,58	1,79134E-4	1,39367	1,63384E-4
266,96	1,85127E-4	1,39534	1,68818E-4
265,87	1,93012E-4	1,43331	1,75294E-4
264,04	1,96608E-4	1,36811	1,7987E-4
262,11	2,05156E-4	1,3427	1,88309E-4
260,18	2,12099E-4	1,36328	1,94159E-4
258,32	2,21878E-4	1,41477	2,01898E-4
256,44	2,27402E-4	1,41844	2,06844E-4
254,46	2,27146E-4	1,39724	2,07091E-4
252,51	2,34211E-4	1,42465	2,12899E-4
250,75	2,31914E-4	1,41379	2,11052E-4
249	2,29762E-4	1,39636	2,09496E-4
247,1	2,30644E-4	1,41114	2,09957E-4
245,13	2,3204E-4	1,43349	2,10735E-4
243,1	2,37086E-4	1,44765	2,15019E-4
234,11	2,55389E-4	1,50797	2,30405E-4
229,36	2,55405E-4	1,52079	2,30192E-4
224,78	2,59261E-4	1,52161	2,33653E-4
219,98	2,59219E-4	1,52874	2,33491E-4

215,46	2,64301E-4	1,5701	2,37395E-4
210,83	2,65193E-4	1,56851	2,38221E-4
206,16	2,6818E-4	1,59077	2,40573E-4
201,63	2,72975E-4	1,59718	2,44782E-4
192,2	2,75418E-4	1,57968	2,47232E-4
181,87	2,82277E-4	1,61723	2,52839E-4

D.1.B.2 Sorbitol – OD₆ <T₂>

Temperatur [K]	T ₂ [s]	$\beta_{\text{KWW}} T^2$	<T ₂ > [s]
408,2	0,02336	1	0,02336
403,68	0,01953	1	0,01953
399,17	0,01616	1	0,01616
394,88	0,01334	1	0,01334
390,55	0,01064	1	0,01064
386,38	0,0088	1	0,0088
381,99	0,00697	1	0,00697
377,7	0,00543	1	0,00543
373,39	0,00442	0,95386	0,00451
369,12	0,00347	0,96079	0,00353
364,85	0,00272	0,97281	0,00275
360,58	0,00213	0,98517	0,00214
356,21	0,00163	1	0,00163
351,95	0,00124	1	0,00124
347,78	8,93433E-4	1	8,93433E-4
343,52	4,22764E-4	1	4,22764E-4
339,26	3,19284E-4	1	3,19284E-4
335,15	2,41598E-4	1	2,41598E-4
330,83	1,88236E-4	1	1,88236E-4
326,67	1,21881E-4	1	1,21881E-4
322,07	7,12536E-5	1	7,12536E-5
317,92	3,65224E-5	1	3,65224E-5
313,35	1,2508E-5	1	1,2508E-5
286,25	3,0245E-5	1	3,0245E-5
284,58	3,82765E-5	1	3,82765E-5
282,65	4,53671E-5	1	4,53671E-5
280,72	5,41298E-5	1	5,41298E-5
278,84	6,30823E-5	1	6,30823E-5

276,96	7,14412E-5	1	7,14412E-5
275,08	8,34999E-5	1	8,34999E-5
273,17	9,54822E-5	1	9,54822E-5
271,27	1,07164E-4	1,01226	1,06622E-4
269,39	1,197E-4	1,037	1,17957E-4
267,51	1,29675E-4	1,06266	1,26626E-4
265,65	1,39591E-4	1,09695	1,34817E-4
263,74	1,47543E-4	1,08463	1,4304E-4
261,86	1,57221E-4	1,10192	1,51618E-4
256,71	1,91767E-4	1,26072	1,78266E-4
252,19	1,96334E-4	1,28241	1,81839E-4
247,45	2,01143E-4	1,3123	1,85424E-4
242,8	2,06895E-4	1,34497	1,89847E-4
238,11	2,11167E-4	1,35096	1,93613E-4
233,42	2,16106E-4	1,37708	1,9749E-4
228,82	2,19717E-4	1,40121	2,00228E-4
219,51	2,30408E-4	1,4597	2,08725E-4
210,31	2,41825E-4	1,504	2,18236E-4
201,15	2,57277E-4	1,59581	2,30724E-4

D.1.C ^2H – NMR – Spektroskopie, Rotationskorrelationszeiten τ_α D.1.C.1 Sorbitol – OD₆ $\langle\tau_\alpha\rangle$ aus F_2^{SIN} ($t_p \rightarrow 0$, t_m)

Temperatur [K]	τ [s]	β	$\langle\tau_\alpha\rangle$ [s]
284,55	0,00109	0,59281	0,00166
282,65	0,0019	0,51645	0,00358
280,72	0,00234	0,50013	0,00468
278,72	0,01058	0,39925	0,03534
276,99	0,02484	0,3629	0,11059
275,03	0,05864	0,36164	0,26407

D.1.C.2 Sorbitol – CD₄ $\langle\tau_\alpha\rangle$ aus F_2^{SIN} ($t_p \rightarrow 0$, t_m)

Temperatur [K]	τ [s]	β	$\langle\tau_\alpha\rangle$ [s]
284,23	4,74382E-4	0,6093	6,99792E-4
282,51	7,5301E-4	0,5892	0,00116
280,63	0,00129	0,58042	0,00204
278,62	0,00168	0,52859	0,00306

D.1.D ¹H – NMR – Spektroskopie, TranslationsdiffusionsmessungenD.1.D.1 Sorbitol – H₁₄

Temperatur [K]	$D_t^{\text{Stim.Echo}}$ [m ² ·s ⁻¹]	$D_t^{\text{Hahn.Echo}}$ [m ² ·s ⁻¹]
428,50	3,5123E-11	
423,50	2,98105E-11	
418,09	2,41082E-11	2,209E-11
413,00	1,62635E-11	1,864E-11
407,89	1,50038E-11	1,451E-11
402,89	1,25007E-11	1,1237E-11
398,23	9,76842E-12	8,8068E-12
393,00	7,63735E-12	6,8722E-12
387,94	5,78058E-12	5,0698E-12
382,90	4,05013E-12	3,6967E-12
377,98	2,96515E-12	2,7642E-12
373,01	2,0317E-12	1,9633E-12
367,99	1,40773E-12	1,397E-12
362,93	1,02082E-12	9,4103E-13
357,79	6,61713E-13	7,4679E-13
352,80	4,16033E-13	4,9404E-13
347,82	2,52287E-13	
342,81	1,46837E-13	
337,93	1,2256E-13	
333,10	5,59306E-14	
328,07	2,011E-14	

D.1.D.2 Sorbitol – OD₆

Temperatur [K]	$D_t^{\text{Hahn.Echo}} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
348,4	2,4293E-13
360,43	6,47792E-13
386,13	4,02377E-12
398,95	8,26244E-12
411,79	1,5549E-11
414,99	1,9567E-11

D.2 Xylitol

D.2.A Dielektrische Spektroskopie

D.2.A.1 HN – Auswertung

Temperatur [K]	$\Delta \epsilon_{HN}$	α_{HN}	β_{HN}	τ_{HN} [s]	$\Delta \epsilon_{CC}$	α_{CC}	τ_{CC} [s]
350,15	17,67109	0,7841	1	5,76943E-10			
326,15	23,26183	0,7846	0,63481	6,73186E-9			
306,15	20,90755	0,59495	0,82196	5,44947E-8			
294,15	35,26314	0,86814	0,31977	1,16849E-6			
282,15	31,62252	0,81125	0,38536	1,40033E-5			
270,15	29,71981	0,82943	0,41732	3,95073E-4			
262,15	33,6112	0,85584	0,36136	0,0144			
256,15	30,756	0,80829	0,4557	0,28644			
254,15	29,83485	0,7827	0,49816	0,93891			
252,15	29,6426	0,76368	0,52995	3,60638	1,26161	0,23488	6,31374E-5
250,15	30,92505	0,8	0,53296	15,17408	1,16911	0,22354	1,16021E-4
248,15	30,94472	0,8	0,5483	70,10758	1,04959	0,21369	1,74618E-4
243,15	32	0,8	0,49061	4086,97078	0,74844	0,20784	1,4921E-4
237,15					0,61148	0,20392	1,99197E-4
228,15					0,48654	0,1915	6,68666E-4
223,15					0,43625	0,18593	0,00118
218,15					0,40011	0,18131	0,00208
213,15					0,37253	0,17656	0,00389
208,15					0,34924	0,17095	0,00792
203,15					0,32995	0,16552	0,01734
198,15					0,31274	0,15982	0,03971
193,15					0,30022	0,15381	0,10824
188,15					0,28525	0,14994	0,24848
183,15					0,27441	0,14493	0,7095
178,15					0,26257	0,14065	1,9525

D.2.A.2. Maximumslagen der dielektrischen Verlustspektren $\epsilon''(\nu)$

Temperatur [K]	f_{Max} [Hz]	$\tau_{\alpha, \text{Max}}$ [s]	$\tau_{\beta, \text{Max}}$ [s]
178,15	0,0215	--	7,402
183,15	0,1602	--	0,9935
188,15	0,14469	--	1,1
193,15	1,3863	--	0,1148
198,15	1,7485	--	0,09102
203,15	14,047	--	0,01133
208,15	21,922	--	0,00726
213,15	65,766	--	0,00242
213,15	58,513	--	0,00272
218,15	144,69	--	0,0011
223,15	170,69	--	9,324E-4
228,15	312,86	--	5,087E-4
233,15	514,56	--	3,093E-4
238,15	778,64	--	2,044E-4
243,15	802,6	--	1,983E-4
250,15	0,01568	10,14825	
252,15	0,0794	2,00455	--
254,15	0,40195	0,39596	--
256,15	1,3566	0,11732	--
258,15	4,5784	0,03476	--
260,15	10,301	0,01545	--
262,15	34,767	0,00458	--
264,15	78,226	0,00203	--
266,15	176,01	9,04238E-4	--
268,15	396,02	4,01886E-4	--
270,15	891,05	1,78615E-4	--
272,15	2004,9	7,9383E-5	--
274,15	3007,3	5,29229E-5	--
276,15	6766,4	2,35214E-5	--
278,15	10150	1,56803E-5	--
280,15	15224	1,04542E-5	--
282,15	34255	4,64618E-6	--
284,15	51382	3,09748E-6	--
286,15	77073	2,06499E-6	--
288,15	115610	1,37665E-6	--
290,15	173420	9,17743E-7	--

292,15	260120	6,11852E-7	--
294,15	390180	4,07901E-7	--
296,15	585280	2,7193E-7	--
298,15	877910	1,81288E-7	--
300,15	1,5E6	1,06103E-7	--
302,15	2E6	7,95775E-8	--
304,15	2,6E6	6,12134E-8	--
306,15	3,5E6	4,54728E-8	--
308,15	4,6E6	3,45989E-8	--
310,15	6E6	2,65258E-8	--
312,15	7,9E6	2,01462E-8	--
314,15	1,05E7	1,51576E-8	--
316,15	1,2E7	1,32629E-8	--
318,15	1,58E7	1,00731E-8	--
320,15	2,09E7	7,61507E-9	--
322,15	2,4E7	6,63146E-9	--
324,15	3,16E7	5,03655E-9	--
326,15	3,63E7	4,38443E-9	--
328,15	4,79E7	3,32265E-9	--
330,15	5,5E7	2,89373E-9	--
332,15	6,78E7	2,34742E-9	--
334,15	8,32E7	1,91292E-9	--
336,15	9,55E7	1,66654E-9	--
338,15	1,096E8	1,45214E-9	--
340,15	1,259E8	1,26414E-9	--
342,15	1,66E8	9,58765E-10	--
344,15	1,905E8	8,35459E-10	--
346,15	2,188E8	7,27399E-10	--
348,15	2,884E8	5,51855E-10	--

D.2.B ^2H – NMR – Spektroskopie, Spin – Gitter – Relaxation T_1 D.1.B.1 Xylitol – OD₅, Zeitmittel $\langle T_1 \rangle$

Temperatur [K]	T_1 [s]	$\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$	$\langle T_1 \rangle$ [s]
381,5	0,02105	0,98785	0,02116
379,71	0,0199	0,98993	0,01999
373,17	0,01409	0,95962	0,01435
368,03	0,01026	0,92477	0,01064
364,61	0,00901	0,97379	0,00912
359,82	0,00697	1,02282	0,00691
356,04	0,00569	0,95046	0,00582
351,37	0,00455	1,00907	0,00453
347,47	0,00382	0,98234	0,00385
342,95	0,00313	0,9821	0,00315
338,87	0,00283	0,97616	0,00286
334,45	0,00252	0,99768	0,00252
330,34	0,00243	0,96643	0,00247
325,74	0,00243	0,97189	0,00246
321,58	0,00256	0,99258	0,00257
317,35	0,00274	0,97154	0,00277
312,88	0,0031	0,96203	0,00315
308,38	0,00365	0,96925	0,0037
304,13	0,00439	0,93958	0,00452
299,68	0,00543	0,9566	0,00554
294,95	0,00702	0,99849	0,00702
271,29	0,02981	0,96896	0,03023
266,59	0,04104	0,99594	0,04111
261,99	0,05735	1,00199	0,0573
257,36	0,09042	0,95627	0,09225
252,78	0,18446	0,82116	0,20523
248,24	0,43709	0,69585	0,55644
243,57	1,116	0,61462	1,62845
237,84	1,76007	0,60979	2,59376
232,76	2,32252	0,62048	3,34963
227,95	2,87109	0,62499	4,10466
223,08	3,59253	0,62722	5,11421
218,43	3,99035	0,64442	5,50483
213,72	4,65954	0,65518	6,31079

209,07	5,73679	0,63498	8,04921
204,37	6,27157	0,66318	8,38354
199,7	7,12396	0,67353	9,36947
190,43	9,53818	0,69043	12,23551
181,07	12,6044	0,70854	15,77381
171,78	16,78343	0,71807	20,74797
161,5	22,31245	0,73772	26,93648
150,51	31,77638	0,75433	37,65628

D.2.B.2 Xylitol – OD₅, Ratenmittel $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$

Temperatur [K]	$\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]	$\Delta \langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]
255,6	0,1228	5,80223E-4
241,59	0,3113	0,00265
238,53	0,36702	0,00564
232,09	0,41494	0,00439
229,01	0,44666	0,00376
221,14	0,51736	0,01075
203,69	0,77578	0,0194
180,29	1,09876	0,04094

D.2.C ²H – NMR – Spektroskopie, Spin – Spin – Relaxation T₂D.2.C.1 Xylitol – OD₅ $\langle T_2 \rangle$

Temperatur [K]	T ₂ [s]	$\beta_{\text{KWW}}^{T_2}$	$\langle T_2 \rangle$ [s]
381,21	0,01932	1	0,01932
368,17	0,01211	1	0,01211
321,53	5,45355E-4	1,05407	5,34113E-4
317,3	3,72502E-4	1,01059	3,70868E-4
308,38	1,34733E-4	1,06153	1,31616E-4
303,89	7,86434E-5	1,09634	7,59678E-5
299,53	4,61938E-5	1,15166	4,39443E-5
294,95	1,73165E-5	0,94441	1,77725E-5
271,29	4,58483E-6	0,54928	7,82115E-6

266,59	2,15761E-5	0,71703	2,67078E-5
261,96	5,42507E-5	0,89131	5,73888E-5
257,36	9,40591E-5	1,03927	9,26114E-5
252,8	1,36179E-4	1,1864	1,28481E-4
248,24	1,61076E-4	1,23238	1,50521E-4
243,62	1,82568E-4	1,22869	1,70727E-4
237,42	2,48364E-4	1,52151	2,23834E-4
232,63	2,55663E-4	1,52267	2,30392E-4
227,81	2,652E-4	1,59196	2,37883E-4
223,1	2,65551E-4	1,5141	2,39458E-4
221,92	2,70641E-4	1,58218	2,42907E-4
218,43	2,73056E-4	1,56541	2,45333E-4
209,04	2,81702E-4	1,57839	2,52893E-4
190,46	2,96991E-4	1,693	2,65064E-4
181,07	2,94341E-4	1,53741	2,64961E-4
171,75	3,00288E-4	1,55624	2,69963E-4
150,53	3,14151E-4	1,58533	2,81904E-4

D.2.D ^2H – NMR – Spektroskopie, Rotationskorrelationszeiten τ_α D.2.D.1 Xylitol – OD₅ $\langle\tau_\alpha\rangle$ aus F_2^{SIN} ($t_p \rightarrow 0$, t_m)

Temperatur [K]	τ [s]	β	$\langle\tau_\alpha\rangle$ [s]
268,35	2,70243E-4	0,60474	4,02485E-4
266,49	4,36788E-4	0,57036	7,04402E-4
264,66	7,54484E-4	0,55725	0,00126
262,73	0,0012	0,54385	0,00208
260,85	0,00299	0,4744	0,00662
258,97	0,00441	0,45764	0,01053
257,06	0,01728	0,40123	0,05694

D.2.E ^1H – NMR – Spektroskopie, Translationsdiffusionsmessungen

D.2.E.1 Xylitol – H_{12}

Temperatur [K]	$D_t^{\text{Stim.Echo}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
304,51	2,05037E-14
305,5	1,64196E-14
307,64	2,19087E-14
307,68	2,30671E-14
316,36	5,77104E-14
327,22	1,87819E-13
338,22	5,55007E-13
362,68	3,07018E-12
373,51	6,82402E-12
386,64	1,50849E-11
403,92	3,48237E-11
416,69	5,51391E-11
428,13	7,53474E-11

D.3 Threitol

D.3.A Dielektrische Spektroskopie

D.3.A.1 HN – Auswertung

Temperatur [K]	$\Delta \epsilon_{HN}$	α_{HN}	β_{HN}	τ_{HN} [s]	$\Delta \epsilon_{CC}$	α_{CC}	τ_{CC} [s]
350,15	16,60542	1	1	2,94368E-10	--	--	--
330,15	19,9477	0,81614	0,94741	7,86456E-10	--	--	--
310,15	24,63706	0,8559	0,68743	6,14483E-9	--	--	--
283,15	31,40153	0,88558	0,46711	1,95932E-7	--	--	--
272,15	29,16032	0,84044	0,56988	1,30982E-6	--	--	--
260,15	29,76876	0,80905	0,57613	1,7724E-5	--	--	--
248,15	31,06104	0,78386	0,55035	6,08477E-4	--	--	--
242,15	31,83386	0,7743	0,5353	0,00594	--	--	--
236,15	31,31047	0,75185	0,57265	0,08677			
233,15	29,8463	0,71104	0,63919	0,39512			
230,15	29,45557	0,68873	0,68781	2,4249			
227,15	29	0,7	0,7	17,43964			
224,15	31	0,7	0,7	213,65612	0,65	0,81531	0,01628
221,15					0,48938	0,82415	0,02191
218,15					0,39497	0,8298	0,02339
215,15					0,33227	0,83571	0,02516
212,15					0,29176	0,8381	0,02641
209,15					0,26479	0,84041	0,03197
203,15					0,23019	0,84618	0,06266
198,15					0,21308	0,85682	0,18715
193,15					0,20052	0,86377	0,56285
188,15					0,19056	0,86886	1,69417
183,15					0,1795	0,87289	4,43063
178,15					0,17036	0,87718	13,5264
173,15					0,1627	0,8811	44,23343

D.3.A.2. Maximumslagen der α - Relaxation in den dielektrischen Verlustspektren $\varepsilon''(\nu)$

Temperatur [K]	f_{Max} [Hz]	$\tau_{\alpha, \text{Max}}$ [s]
227,15	0,01046	15,2214
230,15	0,11909	1,33643
233,15	0,60293	0,26397
236,15	3,05245	0,05214
239,15	15,45194	0,0103
242,15	52,18195	0,00305
245,15	176,01001	9,04238E-4
248,15	396,02012	4,01886E-4
251,15	1336,60533	1,19074E-4
254,15	3007,29822	5,29229E-5
257,15	6766,38904	2,35214E-5
260,15	15224,01935	1,04542E-5
263,15	34255,01016	4,64618E-6
266,15	51382,07288	3,09748E-6
269,15	115610,31714	1,37665E-6
272,15	173419,94773	9,17743E-7
275,15	390180,32094	4,07901E-7
278,15	585279,09054	2,7193E-7
281,15	877912,17892	1,81288E-7
284,15	1,9753E6	8,05725E-8
287,15	2,963E6	5,37141E-8
290,15	4,4444E6	3,58102E-8
293,15	6,66671E6	2,38731E-8
298,15	1,05E7	1,51576E-8
300,15	1,38E7	1,1533E-8
302,15	1,58E7	1,00731E-8
304,15	2,09E7	7,61507E-9
306,15	2,4E7	6,63146E-9
308,15	3,16E7	5,03655E-9
310,15	3,63E7	4,38443E-9
312,15	4,16999E7	3,81667E-9
314,15	5,49999E7	2,89373E-9
316,15	6,30999E7	2,52227E-9
318,15	7,24001E7	2,19827E-9
320,15	9,55002E7	1,66654E-9

322,15	1,096E8	1,45214E-9
324,15	1,259E8	1,26414E-9
326,15	1,445E8	1,10142E-9
328,15	1,905E8	8,35459E-10
330,15	2,188E8	7,27399E-10
332,15	2,512E8	6,33579E-10
334,15	2,884E8	5,51855E-10
336,15	3,311E8	4,80685E-10
338,15	3,802E8	4,18608E-10
340,15	4,365E8	3,64616E-10

D.3.B ^2H – NMR – Spektroskopie, Spin – Gitter – Relaxation T_1 D.3.B.1 Threitol – OD₄, Zeitmittel $\langle T_1 \rangle$

Temperatur [K]	T_1 [s]	$\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$	$\langle T_1 \rangle$ [s]
373,22	0,0373	0,9674	0,03785
368,83	0,03051	0,96695	0,03097
364,51	0,02492	0,95887	0,02539
360,16	0,02015	0,98319	0,0203
355,8	0,01601	0,9716	0,01621
351,56	0,01295	0,98618	0,01303
347,37	0,01026	1,00149	0,01025
343,08	0,00795	0,97576	0,00804
338,8	0,00621	0,97949	0,00627
334,49	0,00482	0,98316	0,00486
330,17	0,00383	0,99134	0,00384
325,79	0,00308	0,98713	0,0031
321,36	0,00259	0,99266	0,0026
316,93	0,00228	0,98521	0,00229
312,41	0,00215	0,98534	0,00216
307,92	0,00217	0,98762	0,00218
303,35	0,00233	0,9861	0,00234
298,79	0,00264	0,98351	0,00266
294,21	0,00317	0,9892	0,00318
290,02	0,00389	0,98876	0,00391
285,32	0,00502	0,99297	0,00504

275,8	0,00819	0,93717	0,00844
266,19	0,0168	1,0247	0,01663
256,91	0,03062	1	0,03062
247,1	0,06641	0,97444	0,06717
242,26	0,09827	0,98727	0,09881
237,52	0,15131	0,98226	0,15249
232,83	0,28901	0,90019	0,30406
228,08	0,76838	0,74207	0,923
223,35	2,0077	0,67049	2,65296
223,13	2,2866	0,65188	3,11415
218,33	3,85875	0,64913	5,27997
213,59	5,05141	0,66076	6,77895
208,94	6,2175	0,66673	8,26435
200,34	7,07532	0,69503	9,01762
188,73	11,35076	0,71479	14,09048
180,66	14,90242	0,73231	18,10509
171,56	20,33249	0,73931	24,50123
161,5	28,43493	0,75809	33,56118

D.3.B.2 Threitol – OD₄, Ratenmittel $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$

Temperatur [K]	$\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]	$\Delta \langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]
228,32	0,36194	0,01072
219	0,61729	0,00906
210,39	0,87163	0,01184
201,73	1,02732	0,01854
190,24	1,70072	0,02451
181,23	2,04037	0,03355

D.3.C ^2H – NMR – Spektroskopie, Spin – Spin – Relaxation T_2 D.3.C.1 Threitol – OD₄ $\langle T_2 \rangle$

Temperatur [K]	T_2 [s]	$\beta_{\text{KWW}} T_2^2$	$\langle T_2 \rangle$ [s]
373,3	0,03451	0,90215	0,03626
368,93	0,02815	0,89654	0,02968
364,51	0,02284	0,88596	0,02424
360,14	0,01816	0,89812	0,01913
355,89	0,01454	0,89992	0,0153
351,61	0,01144	0,91007	0,01196
347,42	0,00893	0,91368	0,00932
343,13	0,00691	0,90241	0,00726
338,87	0,00534	0,93148	0,00552
334,49	0,00404	0,9257	0,00419
330,19	0,00317	0,95062	0,00324
325,84	0,00241	0,97083	0,00244
321,41	0,00179	0,99657	0,00179
316,96	0,00137	1,02245	0,00136
312,46	0,00105	1,04613	0,00103
307,92	7,89264E-4	1,06637	7,6974E-4
303,35	5,7864E-4	1,09076	5,59909E-4
298,86	3,96504E-4	1,10383	3,82156E-4
294,18	2,53549E-4	1,13351	2,42341E-4
294,18	2,44098E-4	1,10567	2,35137E-4
290,02	1,65045E-4	1,18242	1,55855E-4
285,32	8,54551E-5	1,1266	8,18307E-5
275,82	2,21623E-5	1,15193	2,10816E-5
271,02	1,33335E-5	1,13385	1,2743E-5
247	3,43468E-5	0,84888	3,73986E-5
242,24	7,36905E-5	1,05793	7,20746E-5
237,52	1,19471E-4	1,21924	1,11932E-4
232,78	1,67383E-4	1,34316	1,53628E-4
228,03	2,00646E-4	1,41782	1,82519E-4
223,3	2,20445E-4	1,4139	2,00613E-4
218,31	2,73647E-4	1,71181	2,44047E-4
213,59	2,80844E-4	1,73014	2,50296E-4
208,92	2,86462E-4	1,74962	2,55131E-4
199,97	2,86564E-4	1,63358	2,56458E-4

D.3.D ^2H – NMR – Spektroskopie, Rotationskorrelationszeiten τ_α

D.3.D.1 Threitol – OD₄ $\langle\tau_\alpha\rangle$ aus F_2^{SIN} ($t_p \rightarrow 0$, t_m)

Temperatur [K]	τ [s]	β	$\langle\tau_\alpha\rangle$ [s]
245,77	4,98157E-4	0,55811	8,29404E-4
243,87	9,37079E-4	0,56577	0,00153
242,04	0,00165	0,51393	0,00314
240,09	0,00353	0,48482	0,00749
238,11	0,00713	0,45086	0,0176
236,31	0,01948	0,4075	0,06156
234,36	0,05789	0,37384	0,2345

D.3.E ^1H – NMR – Spektroskopie, Translationsdiffusionsmessungen

D.3.E.1 Threitol – H₁₀

Temperatur [K]	$D_t^{\text{Stim.Echo}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$D_t^{\text{Hahn.Echo}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
457,9		5,1922E-10
447,05		3,57026E-10
436,19		2,5287E-10
425,37		1,89222E-10
414,81		1,36374E-10
403,83		9,3E-11
392,69		6,51384-11E
381,94		4,20125E-11
371,18		2,50373E-11
365,35		2,01235E-11
359,79		1,41036E-11
352,27		9,48686E-12
349		7,17436E-12
339,5		4,11166E-12
326,9		1,50769E-12
322,15		1,13945E-12
314,62		6,02452E-13
310,27		3,51059E-13
303,38		2,37374E-13
302,88		1,92885E-13

292,15	5,15E-14	
285,56	2,00919E-14	
284,72	1,70097E-14	

D.4 GlycerinD.4.A ^2H – NMR – Spektroskopie, Spin – Gitter – Relaxation T_1 D.4.A.1 Glycerin – OD_3 , Zeitmittel $\langle T_1 \rangle$

Temperatur [K]	T_1 [s]	$\beta_{\text{KWW}}^{T_1}$	$\langle T_1 \rangle$ [s]
370,14	0,09529	0,99936	0,09532
367,35	0,08726	0,9952	0,08744
364,05	0,07915	0,99228	0,07941
355,58	0,05852	0,99428	0,05866
347,27	0,04206	0,99446	0,04216
338,72	0,02884	0,98895	0,02898
330,09	0,01896	0,98904	0,01905
321,33	0,01187	0,99028	0,01192
312,51	0,00706	0,98298	0,00711
308,16	0,00537	0,98936	0,00539
303,47	0,00405	0,99258	0,00406
299,06	0,00317	0,98828	0,00319
293,82	0,00265	1,02045	0,00263
290,37	0,0022	0,98134	0,00222
289,97	0,00228	0,9899	0,00229
288,91	0,00211	0,99347	0,00212
288,79	0,00219	0,98884	0,0022
284,26	0,00197	1,01434	0,00196
279,68	0,002	1,0099	0,00199
274,96	0,0022	1,00993	0,00219
270,23	0,0026	1,00723	0,00259
265,55	0,00324	1,00383	0,00323
260,92	0,00422	1,00483	0,00421
256,27	0,00571	1,00507	0,0057
251,59	0,00784	1,00192	0,00783
246,88	0,01102	0,98775	0,01108
242,14	0,01515	0,95776	0,01544
223,22	0,07939	0,90543	0,08326
209,12	0,22333	0,98788	0,2245
204,64	0,33155	0,98124	0,33428
199,9	0,56172	0,97729	0,56736
195,47	1,18043	0,88942	1,2502

190,87	2,93428	0,79021	3,35438
186,18	6,98245	0,74355	8,37351
181,53	12,72771	0,74655	15,21208
176,85	18,53614	0,76581	21,70202
171,99	26,12139	0,75902	30,80018
161,81	41,56333	0,79348	47,37052
152,29	64,02097	0,81395	71,66088
142,87	92,68708	0,83507	101,98442
133,29	132,38194	0,85749	143,24665
123,76	185,41483	0,86876	199,05893
116,09	244,59751	0,8814	260,39099

D.4.A.2 Glycerin – OD₃, Ratenmittel $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$

Temperatur [K]	$\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]	$\Delta \langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]
210,39	0,2563	0,00692
200,14	0,55446	0,01205
191,38	1,17182	0,0559
181,77	2,09168	0,21312
172,21	3,38021	0,40461
162,5	5,77843	0,95076
143,25	5,06952	0,76104
124,16	8,52651	1,66591

D.4.A.3 Glycerin – CD₅, Ratenmittel $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$

Temperatur [K]	$\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]	$\Delta \langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ [s]
210,09	0,31253	0,00468
200,12	0,53648	0,01056
190,75	0,86547	0,02399
181,67	1,17755	0,02716
171,37	1,24544	0,05926
161,62	1,62057	0,0611
142,63	2,41119	0,07904
123,88	3,85304	0,21342

D.4.B ^2H – NMR – Spektroskopie, Spin – Spin – Relaxation T_2 D.4.B.1 Glycerin – OD_3 $\langle T_2 \rangle$

Temperatur [K]	T_2 [s]	$\beta_{\text{KWW}}^{T_2}$	$\langle T_2 \rangle$ [s]
364,02	0,07386	1,00238	0,07379
355,58	0,05486	0,99967	0,05487
347,27	0,03996	1,00851	0,03982
338,7	0,0277	1,011	0,02757
330,04	0,0179	0,98217	0,01804
321,33	0,01103	0,97704	0,01114
312,49	0,00658	1,02024	0,00653
308,09	0,00498	1,03632	0,00491
303,49	0,00374	1,03732	0,00369
298,99	0,00281	1,02714	0,00278
293,32	0,00188	0,92246	0,00195
288,82	0,00135	0,96129	0,00137
284,26	0,00106	0,98722	0,00107
279,64	8,31685E-4	1,01309	8,27199E-4
274,91	6,53937E-4	1,09715	6,31533E-4
270,23	4,6901E-4	1,16624	4,44573E-4
265,53	2,99336E-4	1,15272	2,84683E-4
260,87	1,74769E-4	1,11321	1,67985E-4
256,17	9,41858E-5	1,10466	9,07553E-5
251,57	4,83567E-5	1,08314	4,69031E-5
246,85	2,73707E-5	1	2,73707E-5
242,11	2,66259E-5	1	2,66259E-5
228,3	8,63107E-6	1	8,63107E-6
219,22	3,55477E-5	1,24381	3,31463E-5
209,53	8,75516E-5	1,29947	8,08673E-5
200	1,87532E-4	1,57011	1,68441E-4
180,41	2,94693E-4	1,56926	2,64708E-4
162,22	3,24915E-4	1,64101	2,90671E-4

D.4.C ^2H – NMR – Spektroskopie, Rotationskorrelationszeiten τ_α

D.4.C.1 Glycerin – OD_3 $\langle\tau_\alpha\rangle$ aus F_2^{SIN} ($t_p \rightarrow 0$, t_m)

Temperatur [K]	τ [s]	β	$\langle\tau_\alpha\rangle$ [s]
209,58	0,00145	0,56677	0,00236
207,62	0,0031	0,53948	0,00544
205,81	0,00569	0,5462	0,00979
205,8	0,00571	0,53703	0,01009
202,22	0,02918	0,43124	0,07985
200,36	0,06494	0,43015	0,17881

D.5 PropylenkarbonatD.5.A ¹H – NMR – Spektroskopie, Translationsdiffusionsmessungen

Temperatur [K]	D _t ^{Hahn.Echo} [m ² ·s ⁻¹]	D _t ^{Stim.Echo} [m ² ·s ⁻¹]
320,40	5,42152E-10	
315,44	4,98076E-10	
311,22	4,5746E-10	
306,54	4,20267E-10	
301,99	3,861E-10	
297,04	3,4467E-10	
294,2	4,1E-10	
292,24	3,07687E-10	
287,59	2,74672E-10	
282,60	2,45265E-10	
274,97	1,9535E-10	
269,95	1,74482E-10	
265,54	1,42831E-10	
260,87	1,27573E-10	
256,34	1,01475E-10	
251,58	8,31114E-11	
251,19		7,8453E-11
246,63	7,00908E-11	
237,97		4,84002E-11
233,19		3,74293E-11
228,91		2,81111E-11
224,17		1,93653E-11
219,63		1,4552E-11
211,04		6,15009E-12
209,40		5,3E-12
206,47		3,77507E-12
205,50		3,61088E-12
202,09		2,18677E-12
198,50		1,13E-12
192,38		4,20927E-13
188,15		1,64893E-13
187,14		1,2863E-13
182,50		5,08193E-14

180,20		2,5604E-14
179,14		1,8741E-14

D.6 2 – Methyltetrahydrofuran (2 – MTHF)D.6.A ¹H – NMR – Spektroskopie, Translationsdiffusionsmessungen

Temperatur [K]	$D_t^{\text{Stim.Echo}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$D_t^{\text{Hahn.Echo}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
308,35		3,04058E-9
305,82		2,74119E-9
300,55		2,66945E-9
295,37		2,41765E-9
283,78		2,15909E-9
278,55		2,02351E-9
273,33		1,85721E-9
272,7		1,84316E-9
251,28		1,33036E-9
245,6		1,18544E-9
240,13		1,07266E-9
229,46		8,54987E-10
224,1		7,64228E-10
218,67		6,62648E-10
213,4		5,58802E-10
208,11		4,74965E-10
200,19		4,20702E-10
197,76	4,08293E-10	
197,22		3,93622E-10
187,08	2,8984E-10	
187,08		2,6977E-10
176,89	1,93774E-10	
176,78	2,05059E-10	
175	1,88966E-10	
175		1,69954E-10
172,21	1,65345E-10	
169,92	1,42502E-10	
167,77	1,2898E-10	
166,82		1,08832E-10
166,55		1,0709E-10
166,17	1,19257E-10	
165,27	1,2035E-10	
165		9,57533E-11

163,72		1,05071E-11
158,08		7,51945E-11
154,09	6,11892E-11	
152,54		5,30024E-11
150,26	4,76291E-11	
146,87		3,51454E-11
146,74	3,63569E-11	
143,34	2,70787E-11	
141,17	2,20687E-11	
141,12		2,04744E-11
141,1		2,19604E-11
139,89	1,95648E-11	
136,81	1,39799E-11	
135,47		1,06079E-11
133,03	9,27011E-12	
129,94		6,08152E-12
129,74	5,98883E-12	
129,56	5,71787E-12	
129,42		5,26557E-12
126,06	3,39536E-12	
123,18		2,13502E-12
122,5	1,77563E-12	
119,05		7,13053E-13
119,01	8,8101E-13	
118,8	8,35056E-13	
115,3	3,34001E-13	
111,75	1,38849E-13	
107,69	3,755E-14	
106,7	2,21503E-14	

Literatur

- [Abr 61] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 1961
- [AG 65] G. Adam, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 43, 139 (1965)
- [And 72] J.E. Anderson, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 6, 82 (1972)
- [And 95] P.W. Anderson, *Science* 267, 1615, (1995)
- [AS 76] C.A. Angell, W. Sichina, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 279, 53 (1976)
- [AS 82] C.A. Angell, D.L. Smith, *J. Chem. Phys.* 86, 3845 (1982)
- [ASS 82] C.A. Angell, R.C. Stell, W. Sichina, *J. Phys. Chem*, 86, 540 (1982)
- [BA 94] R. Böhmer, C.A. Angell, "Local and global relaxations in glass-forming materials", in *Disorder Effects on Relaxational Processes – Glasses, Polymers, Proteins* ed. By R. Richert and A. Blumen, Springer – Verlag, 1994
- [BB 73] C.J.F. Bötcher, P.B., *Theory of Electric Polarization*, vol. I. 1973, Amsterdam: Elsevier.
- [BB 78] C.J.F. Bötcher, P.B., *Theory of Electric Polarization*, vol. II. 1978, Amsterdam: Elsevier.
- [BCD 98] R. Böhmer, R.V. Chamberlin, G. Diezemann, B. Geil, A. Heuer, G. Hinze, S.C. Kuebler, R. Richert, B. Schiener, H. Sillescu, H.W. Spiess, U. Tracht, M. Wilhelm, *J. Non-Cryst. Solids* 235-237, 1 (1998)
- [BCH 94] F.R. Blackburn, M.T. Cicerone, G. Hieptas, P.A. Wagner, M.D. Ediger, *J. Non-Cryst. Solids* 172-174, 256 (1994)
- [BD 99] R. Böhmer, G. Diezemann, Vorlesung "Ausgewählte Kapitel der Festkörper – NMR – Spektroskopie I", Wintersemester 1999/2000, Universität Mainz
- [BDH 01] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, E. Rössler, "Dynamics of supercooled liquids and glassy solids" *Progress in NMR Spectroscopy* 39, 191 (2001)
- [Be 88] P.A. Beckmann, *Phys. Rep.* 171, 85 (1988)
- [BET 90] L. Börjesson, M. Elmroth, L.M. Torell, *Chem. Phys.* 149, 209 (1990)
- [BGS 84] U. Bengtzelius, W. Götze, A. Sjölander, *J. Phys. Chem.* 17, 5915 (1984)
- [BH 66] R. Blinc, D. Hadzi, *Nature* 212, 1307 (1966)
- [BH 85] A. Bondeau, J. Huck, *J. Phys. (France)* 46, 1717 (1985)
- [BH 98] R. Böhmer, G. Hinze, *J. Chem. Phys.* 109, 241 (1998)
- [BHP 46] F. Bloch, W.W. Hansen, M. Packard, *Phys. Rev.* 69, 127 (1946)

- [Bi 86] N.O. Birge, Phys. Rev. B, 34, 1631 (1986)
- [BK 02] R. Böhmer, F. Kremer, "Nuclear magnetic resonance compared to broad-band dielectric spectroscopy. Selected examples", in [KS 02]
- [BK 98] D. Buthiau, D. Kahyat (Eds.), "CT and MRI in Oncology", Springer – Verlag, Berlin (1998)
- [BKB 99] T. Blochowicz, A. Kudlik, S. Benkhof, J. Senker, E. Rössler, J. Chem. Phys. 110, 12011 (1999)
- [Bl 81] K. Blum, *Density matrix theory and applications*, Plenum Press, New York, 1982 (Seite 99)
- [BL 93] J.M. Blanshard, P.J. Lillford, *The glassy state of foods*, 1993, Nottingham University Press, Nottingham
- [BNA 93] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, J. Chem. Phys. 99, 4201 (1993)
- [BPP 48] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev., 73, 679 (1948)
- [BS 80] L. Bergmann, C. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band IV, *Aufbau der Materie*, Teil 1, 2. Auflage, 1980, W. de Gruyter Verlag, Berlin, New York
- [CC 41] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 9, 341 (1941)
- [CDH 97] I. Chang, G. Diezemann, G. Hinze, R. Böhmer, H. Sillescu, J. Mag. Res. 124, 165 (1997)
- [CE 96] M.T. Cicerone, M.D. Ediger, J. Chem. Phys. 104, 7210 (1996)
- [CFG 94] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel, H. Sillescu, J. Non-Cryst. Solids, 172-174, 248 (1994)
- [CG 79] M.H. Cohen G.S. Grest, Phys. Rev. B 20, 1077 (1979)
- [CG 81] M.H. Cohen G.S. Grest, Phys. Rev. B 24, 409 (1981)
- [Cha 97] I. Chang, *NMR – Methoden für Diffusionsuntersuchungen in statischen Feldgradienten*, Dissertation, Universität Mainz, 1997
- [CHD 96] I. Chang, G. Hinze, G. Diezemann, F. Fujara, H. Sillescu, Phys. Rev. Lett. 76, 2523 (1996)
- [Chi 64] T. Chiba, J. Chem. Phys. 41, 1352 (1964)
- [CP 54] H.Y. Carr, E.M. Purcell, Phys.Rev., 94, 630 (1954)
- [CS 97] I. Chang, H. Sillescu, J. Phys.Chem. B 101, 8794 (1997)
- [CT 59] M.H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959)
- [Cum 98] K. Cummings, "Ofengeformtes Glas: Geschichten, Techniken, Objekte", Verlag Paul Haupt, Bern, 1998
- [Da 87] S. Dattagupta, "Relaxation Phenomena in Condensed Matter Physics", Academic Press, Orlando, 1987

- [DBH 98] G. Diezemann, R. Böhmer, G. Hinze, H. Sillescu, J. Non – Cryst. Solids 235 – 237, 121 (1998)
- [DC 51] D. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys. 19, 1484 (1951)
- [De 29] P. Debye, "*Polare Molekeln*", Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1929
- [DFS 90] R.M. Diehl, F. Fujara, H. Sillescu, Europhys. Lett. 13, 257 (1990)
- [DHB 00] A. Döb, G. Hinze, R. Böhmer, H. Sillescu, H. Kolshorn, M. Vogel, H. Zimmermann, J. Chem. Phys. 112, 5884 (2000)
- [DHD 98] A. Döb, G. Hinze, G. Diezemann, R. Böhmer, H. Sillescu, Acta Polymer. 49, 56 (1998)
- [DHS 97] A. Döb, G. Hinze, B. Schiener, J. Hemberger, R. Böhmer, J. Chem. Phys. 107, 1740 (1997)
- [Die 90] R.M. Diehl, *²H-NMR-Untersuchungen der strukturellen Relaxation in viskosem und glasartigem Glycerin*, Dissertation, Universität Mainz, 1991
- [Die 95] G. Diezemann, J. Chem. Phys. 103, 6368 (1995)
- [Die 97] G. Diezemann, J. Chem. Phys. 107, 10112 (1997)
- [Dix 90] P.K. Dixon, Phys. Rev. B, 42, 8179 (1990)
- [DLZ 94] W.M. Du, G. Li, H.Z. Cummins, M. Fuchs, J. Toulouse, L.A. Knauss, Phys. Rev. E 49, 2192 (1994)
- [DM 70] P.W. Drake, R. Meister, J. Chem. Phys. 54, 3046 (1971)
- [DMO 99] G. Diezemann, U. Mohanty, I. Oppenheim, Phys. Rev. E 59, 2067 (1999)
- [Döb 97] A. Döb, *²H – NMR Untersuchungen von unterkühlten Flüssigkeiten in einschränkenden Geometrien*", Diplomarbeit, Universität Mainz, 1997
- [DPS 01] A. Döb, M. Paluch, H. Sillescu, G. Hinze, Phys. Rev. Lett., eingereicht
- [DS 90] G. Diezemann, W. Schirrmacher, J. Phys.: Condens Matter 2, 6681 (1990)
- [DS 95] G. Diezemann and H. Sillescu, J. Chem. Phys. 103, 6385, (1995)
- [DSH 98] G. Diezemann, H. Sillescu, G. Hinze, R. Böhmer, Phys. Rev. E 57, 4398 (1998)
- [DWN 90] Dixon P.K., Wu L., Nagel S.R., Williams B.D., Carini J.P., Phys. Rev. Lett. 65, 1108 (1990)
- [EAN 96] M.D. Ediger, C.A. Angell, S.R. Nagel, J. Chem. Phys. 100, 13200 (1996)
- [EB 87] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of of NMR in one and two dimensions*, 1987, Clarendon Press, Oxford
- [Edw 70] J.T. Edward, J. Chem. Edu. 47, 261 (1970)

- [Eil 99] W.S. Ellis, "Glass: From the First Mirror to Fiber Optics, the Story of the Substance That Changed the World", Avon Books, 1999
- [ESQ 77] M. Elwenspoek, M. Soltwisch, D. Quitmann, Mol. Phys. 35, 1221
- [EYS 87] H. Eckert, J.P. Yesinowski, E.M. Stolper, T.R. Stanton, J. Holloway, J. Non – Cryst. Solids 93, 93 (1987)
- [FDS 92] E.W. Fischer, E. Donth, W. Steffen, Phys. Rev. Lett. 68, 2344 (1992)
- [FF 94] G. Fleischer, F. Fujara, "NMR as a Generalized Incoherent Scattering Experiment" in *NMR – Basic Principles and Progress* 30, ed. By P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, 159, Springer Verlag (1994)
- [FFI 00] T. Fujima, H. Frusawa, K. Ito, R. Hayakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L 744 (2000)
- [FGH 92] M. Fuchs, W. Götze, S. Hildebrand, A. Latz, J. Phys : Cond. Matter 4, 7709 (1992)
- [FGS 92] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, G. Fleischer, Z. Phys. B – Condensed Matter 88, 195 (1992)
- [FM 64] A. Favret, R. Meister, J. Chem. Phys. 41, 1011 (1964)
- [FM 72] R.B. Fiorito, R. Meister, J. Chem. Phys. 56, 4605 (1972)
- [FNM 99] A. Faivre, G. Niquet, M. Maglione, J. Fornazero, J.F. Jal, L. David, Eur. Phys. J. B 10, 277 (1999)
- [FPT 91] F. Fujara, W. Petry, R.M. Diehl, W. Schnauss, H. Sillescu, Europhys. Lett. 14, 563 (1991)
- [FR 81] E. Fukushima, S.B.W. Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison – Wesley Publishing Company, London (1981)
- [Fr 87] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics*, 2nd Edition, 1987, Clarendon Press
- [Fu 25] G.S. Fulcher, J. Am. Chem. Soc. 8, 339 (1925)
- [GAA 01] D. Gómez, A. Alegría, A. Arbe, J. Colmenero, Macromolecules 34, 503 (2001)
- [GD 58] J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, J. Chem. Phys. 28, 373 / 807 (1958)
- [Ge 98] B. Geil, Concepts in Magnetic Resonance 10, 299 (1998)
- [Gei 93] B. Geil, „NMR – Untersuchungen zur Dynamik von ortho – Terphenyl in der unterkühlten Schmelze", Dissertation, Universität Mainz, 1993
- [GH 93] B. Geil, G. Hinze, Chem. Phys. Lett. 216, 51 (1993)
- [GHM 99] C. Griesinger, M. Henning, J.P. Marino, B. Reif, C. Richter, H. Schwalbe, „Modern Methods in Protein NMR" in *Biological Magnetic Resonance Series* 16, Plenum Press, London (1999)
- [GS 92] W. Götze, L. Sjögren, Rep. Prog. Phys. 55, 241 (1992)
- [Ha 50] E.L. Hahn, Phys. Rev. 80, 580 (1950)

- [HCP 79] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 59th Edition (1978-79), CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA
- [HDS 96] G. Hinze, G. Diezemann, H. Sillescu, J. Chem. Phys. 104, 430 (1996)
- [Hi 93] G. Hinze, *²H-NMR-Untersuchungen am Glasübergang und im Glaszustand von Toluol*, Dissertation, Universität Mainz, 1993
- [Hin 98] G. Hinze, Phys. Rev. E 57, 2010 (1998)
- [HKF 94] A. Hofmann, F. Kremer, E.W. Fischer, A. Schönhals, "The scaling of the α - and β -Relaxation in Low Molecular Weight and Polymeric Glassforming Systems" in *Disorder Effects on Relaxational Processes – Glasses, Polymers, Proteins* ed. By R. Richert and A. Blumen, Springer – Verlag, 1994
- [HN 67] S. Havriliak, S. Negami, Polymer 8, 161 (1967)
- [HS 95] D. Haarer, H.W. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. 1995, Darmstadt: Steinkopff.
- [HS 96₁] G. Heuberger, H. Sillescu, J. Chem. Phys. 100, 15255 (1996)
- [HS 96₂] G. Hinze, H. Sillescu, J. Chem. Phys. 104, 314 (1996)
- [HSB 97] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert, E.W. Fischer, J. Chem. Phys. 107, 1086 (1997)
- [HSF 95] G. Hinze, H. Sillescu, F. Fujara, Chem. Phys. Lett. 232, 154 (1995)
- [IDM 01] 4th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Hersonissos, Kreta (Griechenland), 2001
- [Jäc 81] J. Jäckle in "Topics in Current Physics, Amorphous Solids", ed. By W.A. Phillips, 24, 135 (1981)
- [JG 70] G.P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys. 74, 2034 (1970)
- [JGB 99] M. Jiménez-Ruiz, M.A. González, F.J. Bermejo, M.A. Miller, N.O. Birge, I. Cendoya, A. Alegriá, Phys. Rev. B 59, 9155 (1999)
- [JBS 00] T. Jörg, R. Böhmer, H. Sillescu, H. Zimmermann, Europhys. Lett. 49, 748 (2000)
- [JW 72] G.P. Johari, E. Whalley, Farad. Symp. Chem. Soc. 6, 23 (1972)
- [Ka 81] N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, 1981, North – Holland, Oxford
- [KBB 99] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, E. Rössler, J. Mol. Struct. 479, 201 (1999)
- [KC 82] P.L. Kuhns, M.S. Conradi, J. Chem. Phys. 77, 1771 (1982)
- [Ki 93] C. Kittel, *„Einführung in die Festkörperphysik“*, 1993, 10. Auflage, Verlag Oldenburg, München
- [Ki 97] R. Kimmich, *„NMR – Tomography, Diffusiometry, Relaxometry“*, Springer – Verlag, Berlin, 1997

- [KK 95] U. Kirst, F. Kremer, „Dielektrische Spektroskopie“, in [HS 95]
- [KPH 88] J. Kärger, H. Pfeiffer, W. Heink, Adv. Magn. Res. 12, 1 (1988)
- [KPT 84] E. Koivula, M. Punkkinen, W.H. Tanttilla, E.E. Ylinen, Phys. Rev. B 32, 4556 (1984)
- [KS 02] *Broadband Dielectric Spectroscopy*, ed. By F. Kremer and A. Schön-hals, Springer Verlag, Berlin, 2002
- [KZ 73] J.P. Kintzinger, M.D. Zeidler, Ber. Bunsen – Gesell. 77, 98 (1973)
- [La 05] P. Langevin, J. Phys. 4, 678 (1905) ; Ann. Chem. Phys. 5, 70 (1905)
- [Leu 84] E. Leutheusser, Phys. Rev. A 29, 2765 (1984)
- [LKP 79] W.J. Looyestijn, T.O. Klaasen, N.J. Poullis, Physica 96 B, 303 (1979)
- [LM 63] T.A. Litovitz, G.E. McDuffie Jr., J. Chem. Phys. 39, 729 (1963)
- [LNR 99] C. León, K.L. Ngai, C.M. Roland, J. Chem. Phys. 110, 11585 (1999)
- [Lo *80] H. A. Lorentz, Ann. Phys. 9, 641 (1880)
- [LP 80] C.P. Lindsey, G.D. Patterson, J. Chem. Phys. 73, 3348 (1980)
- [LPD 96] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Y. G. Goncharov, R. Böhmer, A. Loidl, Phys. Rev. Lett. 77, 318 (1996)
- [LSB 00] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl, Contemp. Physics 41, 15 (2000)
- [LU 72] W.T. Laughlin, D.R. Uhlmann, J. Phys. Chem. 76, 2317 (1972)
- [Lun 01] P. Lunkenheimer, “The excess wing in the dielectric loss of glass forming liquids and plastic crystals”, Vortrag, in [IDM 01]
- [Lun 99] Peter Lunkenheimer, *Dielectric spectroscopy of glassy dynamics*, Habilitationsschrift, Shaker Verlag, Aachen, 1999
- [LW 94] L.J. Lewis, G. Wahnstrom, Phys. Rev. E 50, 3865 (1994)
- [Ma 71] P. Mansfield, J. Phys. C 4, 1444 (1971)
- [MB 00] C.T.W. Moonen, P.A. Bandettini (Eds.), „Functional MRI“, Springer – Verlag, Berlin (2000)
- [MDA 63] D.W. McCall, D.C. Douglas, E.W. Anderson, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 67, 336 (1963)
- [MDO 00] U. Mohanty, G. Diezemann, I. Oppenheim, J. Phys.: Condens. Matter 12, 6431 (2000)
- [MES 98] L.G. Mendes, M. Engelsberg, I.C.L. de Souza, R.E. de Souza, Phys. Rev. B 57, 3389 (1998)
- [MEW 91] N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, “Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids”, Dover Publications, New York, 1991
- [MG 58] S. Meiboom, D. Gill, Rev. Sci. Instrum., 29, 688 (1958)

- [MSD 00] M.M. Margulies, B. Sixou, L. David, G. Vigier, R. Dolmazon, M. Albrand, *Eur. Phys. J. E* 3, 55 (2000)
- [MSS 35] A. Michels, P. Sanders, A. Schipper, *Physica* 2, 753 (1935)
- [NEE 99] A. Nakheli, A. Eljazouli, M. Elmorabit, E. Balloukis, J. Fornazero, J. Huck, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 7977 (1999)
- [NLL 01] K.L. Ngai, P. Lunkenheimer, C. Leon, U. Schneider, R. Brandt, A. Loidl, *J. Chem. Phys.* 115, 1405 (2001)
- [No 01] R. Nozaki, "Dielectric relaxation processes in water-in-sorbitol mixtures", Vortrag in [IDM 01]
- [NP 69] F. Noack, G. Preissing, *Z. Naturforsch.* 24, 143 (1969)
- [NRW 92] T.R. Noel, S.G. Ring, M.A. Whittman, *J. Phys. Chem* 96, 5662 (1992)
- [NSO 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)
- [OPR 90] P.D. Orford, R. Parker, S.G. Ring, *Carbohydr. Res.* 196, 11 (1990)
- [Pak 48] G.E. Pake, *J. Chem. Phys.* 16, 327 (1948)
- [PM 62] J.G. Powles, P. Mansfield, *Phys. Lett.*, 2, 58 (1962)
- [PS 78] N.G. Parsonage, L.A.K. Staveley, *Disorder in Crystals*, Clarendon – Press, Oxford, 1978
- [PTP 46] E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, *Phys. Rev.* 69, 37 (1946)
- [QHH 99] J. Qian, R. Hentschke, A. Heuer, *J. Chem. Phys.* 110, 4514 (1999)
- [Qi 01] Qi et al., to be published
- [QSD 00] F. Qi, K.U. Schug, S. Dupont, A. Döb, R. Böhmer, H. Sillescu, *J. Chem. Phys.* 112, 9455 (2000)
- [Ra 00] J. Rault, *J. Non-Cryst. Solids* 271, 177 (2000)
- [REV 73] W.K. Rhim, D.D. Elleman, R.W. Vaughan, *J. Chem. Phys.* 58, 1772 (1973)
- [Ric 01] R. Richert, *Europhysics Lett.* 54, 767 (2001)
- [Ric 94] R. Richert, *J. Non-Cryst. Solids* 172-174, 209 (1994)
- [Ric 90] R. Richert, *Chem. Phys. Lett.* 171, 222 (1990)
- [Rös 90] E. Rössler, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1595 (1990)
- [RQW 01] S.A. Reinsberg, X.H. Qiu, M. Wilhelm, H.W. Spiess, M.D. Ediger, *J. Chem. Phys.* 114, 7299 (2001)
- [RSK 94] E. Rössler, A.P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, *Phys. Rev. E* 49, 14967 (1994)

- [RWE 94] E. Rössler, U. Warschewske, P. Eiermann, A.P. Sokolov, D. Quitmann, J. Non-Cryst. Solids 172 – 174, 113 (1994)
- [SB 01] H. Schwalbe, Anthony Bielecki, Angew. Chem. 113, 2100, (2001)
- [SB 93] D. Simatos, G. Blond in [BL 93] 395 (1993)
- [SBL 00] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl, Phys. Rev. Lett. 84, 5560 (2000)
- [SC 69] G. Soda, T. Chiba, J. Chem. Phys. 50, 439 (1969)
- [Sch 91] W. Schnauss, *²H-NMR Relaxationsuntersuchungen an niedermolekularen organischen Glasbildnern im viskosen Bereich und im Glas*, Dissertation, Universität Mainz, 1991
- [Sch 97] H.G. Pfaender, „Schott Glaslexikon“, 5. Auflage, 1997
- [SEQ 76] M. Soltwisch, M. Elwenspoek, D. Quitmann, Mol. Phys. 34, 33
- [SFH 91] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann, H. Sillescu, Chem. Phys. Lett. 166, 381(1991)
- [SFR 96] F. Stickel, E.W. Fischer, R. Richert, J. Chem. Phys. 104, 2043 (1996)
- [SFS 92] W. Schnauss, F. Fujara, H. Sillescu, J. Chem. Phys. 97, 1378 (1992)
- [Sil 71] H. Sillescu, J. Chem. Phys., 54, 2110 (1971)
- [Sil 99] H. Sillescu, J. Non-Cryst. Solids 243, 81 (1999)
- [SKH 93] A. Schönhals, F. Kremer, A. Hofmann, E.W. Fischer, E. Schlosser, Phys. Rev. Lett. 70, 3459 (1993)
- [SI 90] C.P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, 1990, Springer Verlag, Berlin
- [SLB 98] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand, A. Loidl, J. Non-Cryst. Solids 235, 173 (1998)
- [SLB 99] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand, A. Loidl, Phys. Rev. E 59, 6924 (1999) und darin zitierte Publikationen
- [Spi 78] H.W. Spiess, “Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation” in *NMR – Basic Principles and Progress*, ed. By P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld 15, 55, Springer Verlag (1978)
- [SRS 94] K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Multidimensional solid-state NMR and polymers*, 1994, Academic Press, London
- [SS 81] H.W. Spiess, H. Sillescu, J. Magn. Reson. 42, 381 (1981]
- [SS 90] K.B. Storey, J.M. Storey, Scientific American, 62, December 1990
- [ST 65] E.O. Stejskal, J.E. Tanner, J. Chem. Phys. 42, 288 (1965)
- [Sti 95] F.J. Stickel, *Untersuchung der Dynamik in niedermolekularen Flüssigkeiten mit Dielektrischer Spektroskopie*, Dissertation, Universität Mainz, 1995
- [TH 26] G. Tammann, G. Hesse, Zeit. Anorg. Allg. Chem. 156, 245 (1926)

- [TH 84] H.J.V. Tyrell, K.R. Harris, *Diffusion in Liquids*, Butterworth & Co. Ltd., London, 1984
- [TOS 01] J. Tamraz, C. Outin, B. Soussi, M. Forjaz Secca, "MRI Principles of the Head, Skull Base and Spine – a clinical approach", Springer – Verlag, Berlin (2001)
- [UI 68] Ullmanns Enzyklopädie der Technik
- [Vog 00] M. Vogel, *²H-NMR-Untersuchung der Sekundärrelaxation in organischen Glasbildnern*, Dissertation, Universität Bayreuth, 2000
- [Vo 21] H. Vogel, Phys. Zeit., 22, 645 (1921)
- [VR 00₁] M. Vogel, E. Rössler, J. Phys. Chem. B 104, 4285 (2000)
- [VR 00₂] M. Vogel, E. Rössler, J. Mag. Res. 147, 43 (2000)
- [VR 01] M. Vogel, E. Rössler, J. Chem. Phys. 114, 5802 (2001)
- [Wag 00] H. Wagner, *Dielektrische Relaxation und Retardation lokaler Prozesse in glasbildenden Materialien*, Dissertation, Universität Mainz, 2000
- [WBS 99] J. Wiedersich, T. Blochowicz, S. Benkhof, A. Kudlik, N.V. Surovtsev, C. Tschirwitz, V.N. Novikov, E. Rössler, J. Phys.: Condens. Matter 11, 147 (1999)
- [WCR 94] J. Wuttke, I. Chang, O.G. Randl, F. Fujara, W. Petry, Phys. Rev. E 54, 5364 (1996)
- [WHC 94] J. Wuttke, J. Hernandez, G. Li, G. Coddens, H.Z. Cummings, F. Fujara, W. Petry, H. Sillescu, Phys. Rev. Lett. 72, 3052 (1994)
- [WHH 68] J.S. Waugh, L.M. Huber, U. Haeberlen, Phys. Rev. Lett. 20, 180 (1968)
- [Wi 78] G. Williams, "Time-correlation functions and molecular motion", Chem. Soc. Rev. 7, 89 (1978)
- [WJ 79] M. Wolfe, J. Jonas, J. Chem. Phys. 71, 3252 (1979)
- [WLF 55] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. 77, 3701 (1955)
- [WPC 95] J. Wuttke, W. Petry, G. Coodens, F. Fujara, Phys. Rev. E 52, 4026 (1995)
- [WR 91] A. Wagener, R. Richert, Chem. Phys. Lett. 176, 329 (1991)
- [WR 98] H. Wagner, R. Richert, J. Non-Cryst. Solids 242, 19 (1998)
- [WR 99] H. Wagner, R. Richert, J. Phys. Chem. B 103, 4071 (1999)
- [WR 00] H. Wendt, R. Richert, Phys. Rev. E 61, 1722 (2000)
- [WS 92] W. Götze, L. Sjögren, Rep. Prog. Phys. 55, 241 (1992)
- [WW 70] Williams G., Watts D.C., Trans. Faraday Soc. 66, 80 (1970)
- [YHM 00] O. Yamamuro, K. Harabe, T. Matsuo, K. Takeda, I. Tsukushi, T. Kanaya, J. Phys.: Condens. Matter 12, 5143 (2000)
- [YMR 98] L. Yu, D.S. Mishra, D.R. Riggsbee, J. Pharm. Sc. 87, 774 (1998)

- [Zal 82] R. Zallen, *Physics of Amorphous Solids*, J. Wiley & Son, New York (1982)
- [Zan 98] E.D. Zanotto, Am. J. Phys. 66, 392 (1998)
- [ZG 99] E.D. Zanotto, P.G. Gupta, Am. J. Phys. 67, 260 (1999)

Veröffentlichungen

Axel Döb, Gerald Hinze, Bernd Schiener, Joachim Hemberger and Roland Böhmer, *Dielectric relaxation in the viscous liquid state of toluene*, J. Chem. Phys. **107**, 1740 (1997).

Axel Döb, Gerald Hinze, Gregor Diezemann, Roland Böhmer and Hans Sillescu, *Spatial heterogeneity in glassy polystyrene detected by deutron NMR relaxation*, Acta polymer. **49**, 56,(1998).

Axel Döb, Gerald Hinze, Roland Böhmer, Hans Sillescu, Heinz Kolshorn, Michael Vogel and Herbert Zimmermann, *Deutron and carbon magnetic resonance studies of supercooled liquid and glassy salol*, J. Chem. Phys. **112**, 5884 (2000).

Fei Qi, Kai Uwe Schug, Samuel Dupont, Axel Döb, Roland Böhmer and Hans Sillescu, *Structural relaxation of the fragile glass-former propylene carbonate studied by nuclear magnetic resonance*, J. Chem. Phys. **112**, 9455 (2000).

Hans Sillescu, Roland Böhmer, Axel Döb, Gerald Hinze, Thomas Jörg, Fei Qi, *Intramolecular motions in simple liquids at the glass transition studied by deutron NMR*, Proceedings of 220th ACS National Meeting, Washington D.C., August 2000.

Axel Döb, Marian Paluch, Hans Sillescu, Gerald Hinze, *From strong to fragile glass formers: secondary relaxation in polyalcohols*, eingereicht bei Phys. Rev. Lett. (2001)

Axel Döb, Gerald Hinze, Roland Böhmer, Anne Dörk, Marian Paluch and Hans Sillescu, *Fragility and slow β - relaxation in some polyols studied by dielectric and NMR spectroscopy*, Manuskript in Arbeit (2002)